

Hans Reimlinger und André Van Overstraeten

## Über Reaktionen des 3(5)-Diazo-pyrazols, II<sup>1)</sup>

Aus Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 28. April 1966)

Mit Hilfe der Sandmeyer-Reaktion wurden aus 3(5)-Diazo-pyrazol in alkoholischer Lösung die noch unbekanntenen 3(5)-Halogen-pyrazole dargestellt. Das Fluorderivat wurde in sehr geringer Ausbeute beim trockenen Erhitzen des Diazonium-tetrafluoroborats mit Natriumkaliumfluorid erhalten. — Die Kupplungsreaktion von 3(5)-Diazo-pyrazol mit verschiedenen Phenolen zeigte, daß ausschließlich Naphthole intramolekular zu den entsprechenden Pyrazolo-triazin-Derivaten zu kondensieren vermögen.

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Darstellung des Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorids und dessen reversible Überführung in das 3(5)-Diazo-pyrazol (**1**)<sup>1)</sup>. Neben der Darstellung von 3(5)-Jod-pyrazol aus Jodwasserstoffsäure und **1** wurde ein Naphtho-pyrazolo-triazin beschrieben, das bei der Kupplungsreaktion mit  $\beta$ -Naphthol entstand. Im folgenden berichten wir über die Synthese der noch unbekanntenen 3(5)-Halogen-pyrazole und die Darstellung einiger Kupplungsprodukte von **1**. Nach Abschluß unserer experimentellen Arbeiten wurde eine bequemere Synthese des 3(5)-Amino-pyrazols beschrieben<sup>2)</sup>.

### 1. 3(5)-Halogen-pyrazole

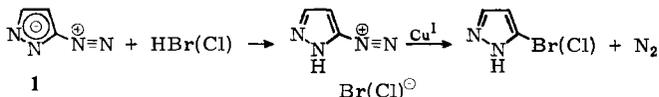
Die 4-Halogen- sowie die 3,4-(5,4)-Dihalogen-pyrazole sind mit Ausnahme der Fluorverbindungen bekannte Substanzen. Pyrazol-3(5)-diazoniumsalze sollten den Weg zu den noch unbekanntenen 3(5)-Halogen-pyrazolen eröffnen. Das Pyrazol-3(5)-diazoniumjodid zerfällt bei Raumtemperatur unter Bildung der Jodverbindung<sup>1)</sup>. Aus **1** wird mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure das Diazoniumsalz zurückgebildet<sup>1)</sup>.

Bei der Darstellung des 3(5)-Chlor- bzw. 3(5)-Brom-pyrazols unter den Bedingungen der Sandmeyer-Reaktion bilden die Pyrazolderivate relativ stabile Kupferkomplexe, die mit überschüssigem Ammoniak zerstört werden. Bei Anwendung eines Überschusses an Cu(I)-Salzen betragen die Ausbeuten an 3(5)-Chlor-pyrazol oder 3(5)-Brom-pyrazol nur 3 bzw. 8%, und zwar wegen der relativ hohen Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoniumsalzes und **1** in wäßriger Lösung. Beim Versuch, aus **1** oder Diazoniumsalz das 3(5)-Hydroxy-pyrazol durch „Phenolverkochung“ darzustellen, zersetzen sich diese Verbindungen bereits bei Raumtemperatur zu stickstoffhaltigen Harzen. In absol. Methanol sind die Diazoniumsalze etwas stabiler; sie lösen sich

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Reimlinger, A. Van Overstraeten und H. G. Viehe, Chem. Ber. **94**, 1036 (1961).

<sup>2)</sup> H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, Angew. Chem. **76**, 920 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 748 (1964).

bei Raumtemperatur und die Stickstoffentbindung erfolgt erst oberhalb 25° mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Ausbeute bei der Sandmeyer-Reaktion zur Darstellung von 3(5)-Chlor-pyrazol beträgt 32%, wenn absol. Methanol als Solvens verwendet wird. Um ein Minimum an Wasser zu verwenden, kann man auch konz. Säuren einsetzen. Die Ausbeute an Brom-pyrazol beträgt in konz. Bromwasserstoffsäure 27%. In beiden Fällen wurde etwas Pyrazol (10 bzw. 5%) gebildet.



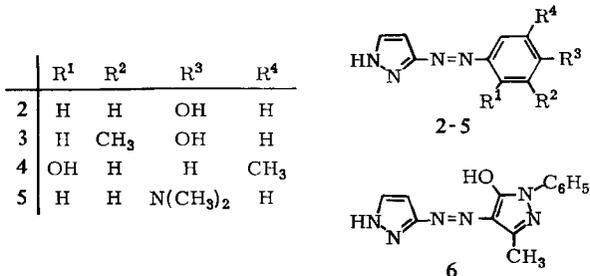
Da das 3(5)-Fluor-pyrazol nicht direkt aus **1** mit Fluorwasserstoffsäure dargestellt werden konnte, versuchten wir, die Verbindung nach dem Schiemannschen Verfahren durch thermische Spaltung des Diazonium-tetrafluorborats zu gewinnen. Dieses wurde beim Diazotieren einer Lösung von 3(5)-Amino-pyrazol in Tetrafluorbor-säure mit Isoamylnitrit bei tiefer Temperatur analysenrein ausgefällt. Es zersetzte sich in festem Zustand erst oberhalb 180°, in Lösung bereits beim Siedepunkt des Dioxans, jedoch unter Bildung von 38% Pyrazol neben harzigen Produkten. Das 3(5)-Fluor-pyrazol konnte bis jetzt nur zu 0.3% beim trockenen Erhitzen des Diazoniumfluorborats mit Natriumkaliumfluorid erhalten werden. Die Schmelzpunkte der 3(5)-Halogen-pyrazole (Tab. 1) liegen etwa 25–30° tiefer als die der 4-Isomeren.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der 3(5)-Halogen-pyrazole

Verbindung	Schmp.	Sdp./Torr
3(5)-Fluor-pyrazol	—	77–78°/12
3(5)-Chlor-pyrazol	40°	76–77°/0.5
3(5)-Brom-pyrazol	70°	70–72°/10–1
3(5)-Jod-pyrazol	72–73°	—

## 2. Kupplungsreaktionen des 3(5)-Diazo-pyrazols

Da sich das Diazoniumsalz in Wasser ziemlich rasch zersetzt, wurde es in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und sofort mit einer kalten Lösung des Phenols in 40-proz. Natronlauge versetzt. Die Azokupplung kann auch im nichtwäßrigen Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Kupplungsreaktion kann entweder zwischen Diazo-pyrazol und Phenol oder zwischen Diazonium-Kation und Phenolat-Anion stattfinden. Die hohe Kupplungsgeschwindigkeit macht die kinetische Untersuchung schwierig.



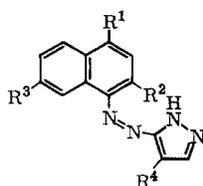
Tab. 2. Kupplungsprodukte des 3(5)-Diazo-pyrazols

Kupplungskomponente	Produkt	Farbe	Schmp.
Phenol	<b>2</b>	dunkelbraun	231–232°
<i>o</i> -Kresol	<b>3</b>	schmutzig-gelb	95° (Zers.)
<i>p</i> -Kresol	<b>4</b>	schmutzig-gelb	180°
Dimethylanilin	<b>5</b>	rot	202°
3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)	<b>6</b>	rot	226°
$\alpha$ -Naphthol	<b>7</b>	schokoladenbraun	194–196° (Zers.)
$\beta$ -Naphthol	<b>11</b>	rot	192–194° <sup>1)</sup>
2,7-Dihydroxy-naphthalin	<b>12</b>	gelb	345–347°
1,6-Dihydroxy-naphthalin	<b>8</b>	orange	260° (Zers.)
1,6-Dihydroxy-naphthalin	<b>15</b>	schwarz-braun	ca. 230° (Zers.)
1,6-Dihydroxy-naphthalin	<b>17</b>	schwarz	230° (Zers.)

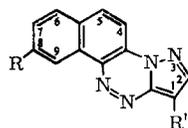
Bei Zugabe eines Moläquiv. Anilin zum Diazoniumsalz entsteht nicht **1** und das Anilinsalz, sondern die Diazo-aminoverbindung.

Im Falle des  $\beta$ -Naphthols schließt sich an die Azokupplung sofort die Kondensation zum Naphtho-pyrazolo-triazin **11** an, und zwar bereits unterhalb 0°. Eine analoge Cyclisierung beobachtete *Bamberger*<sup>3)</sup> beim Indazol-azo- $\beta$ -naphthol. Hier bedarf es allerdings des Erwärmens der Azoverbindung — am besten im hydroxylhaltigen Solvens — um den Übergang in das hellere pentacyclische Produkt zu bewirken. Die Nucleophilie des Ringstickstoffs im Diazo-indazol scheint vergleichbar mit derjenigen des 3(5)-Diazo-4-phenyl-pyrazols, welches mit  $\beta$ -Naphthol ebenfalls das nicht cyclisierte „normale“ Kupplungsprodukt **9** liefert. Die bislang unbekannte Diazoverbindung ist im Gegensatz zu **1** im Dunkeln stabil und wird aus dem Diazoniumsalz mit Natriumhydrogencarbonat dargestellt.

Der Übergang Diazoniumsalz-Diazoverbindung ist mit der charakteristischen Verschiebung der N-Dreifachbindungsabsorption im IR-Spektrum von 2245 nach 2140/cm verbunden.



7-10



11-13

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
<b>7</b>	OH	H	H	H
<b>8</b>	OH	H	OH	H
<b>9</b>	H	OH	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>10</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

	R	R'
<b>11</b>	H	H
<b>12</b>	OH	H
<b>13</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<sup>3)</sup> *E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges.* **32**, 1797 (1899).

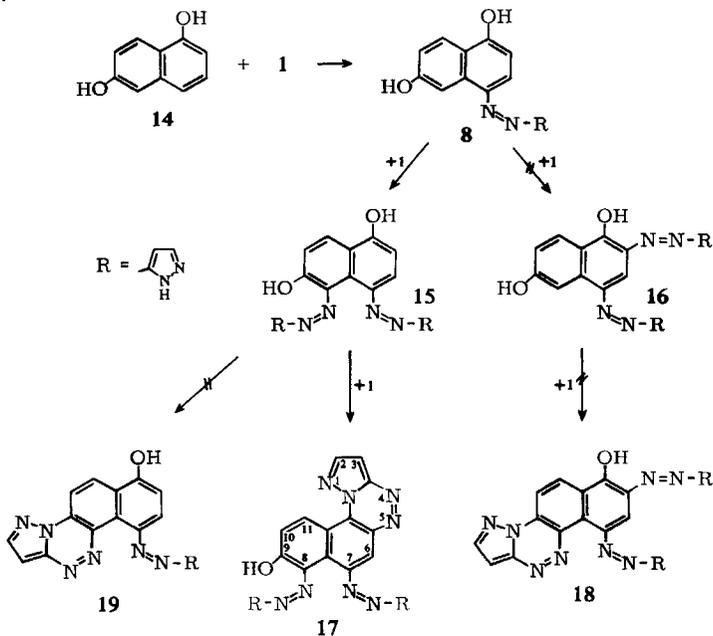
Die Überführung von **9** in das Pyrazolo-triazin **13** erfolgt durch Erwärmen in Hexanol oder mit Diazomethan über den Methyläther **10**, dessen Methoxygruppe erwartungsgemäß schon bei Raumtemperatur substituiert wird.

Der Angriff des Pyrazolstickstoffes in  $\beta$ -Stellung des Naphthalinteiles verlangt die *cis*-Azogruppierung. Eine Mesomerie mit dem Pyrazolrest setzt den Doppelbindungscharakter der Azogruppe herab und erniedrigt damit die Energieschwelle der Isomerisierung.

Findet diese intramolekulare Substitution generell bei Kupplungsprodukten der Phenole mit Diazo-pyrazolen statt oder bleibt sie auf das  $\beta$ -Naphthol-System beschränkt?

Phenol und *o*-Kresol kuppeln mit **1** in *p*-Stellung zur Hydroxylgruppe zu **2** bzw. **3** (Tab. 2). Bei der Reduktion von **2** mit Natriumhyposulfid entsteht *p*-Amino-phenol. Aus *p*-Kresol wird das *o*-Azo-pyrazolderivat **4** gebildet. Auch beim Rückflußkochen in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin (Sdp.  $\sim 243^\circ$ ) oder Octanol wird eine Cyclisierung nicht erzielt. Dasselbe beobachtet man beim Kupplungsprodukt **6** mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5).  $\alpha$ -Naphthol kuppelt in *p*-Stellung zu **7**. Die Reduktion des Kupplungsproduktes führt zu 4-Amino-1-naphthol. 2,7-Dihydroxy-naphthalin bildet mit **1** sofort das Hydroxy-naphtho-pyrazolo-triazin **12**. Ein zweiter Azorest kann — wohl aus sterischen Gründen — nicht eingeführt werden.

Zur Synthese des 1-Hydroxy-2-pyrazolazo-naphthalin-Systems wählten wir das 1,6-Dihydroxy-naphthalin (**14**) als Ausgangsprodukt, da *p*-substituierte Hydroxy-naphthaline schwer zugänglich sind. Unter verschiedenen Bedingungen erhält man die Mono-, Bis- und Tris-azo-Verbindungen. Die Azokupplung unter schwach sauren Bedingungen liefert die thermostabile Mono-azoverbindung **8**. Das Ausbleiben der cyclischen Kondensation beim Erhitzen im Solvens schließt eine Kupplung in 5-Stellung aus.



Den stärkeren Einfluß der Hydroxylgruppe in 1-Stellung des 1,6-Dihydroxy-naphthalins auf den Ort der Substitution konnte schon *O. Fischer*<sup>4)</sup> aufzeigen. Mit Benzoldiazoniumchlorid wurde das 4-Azoderivat erhalten.

Im alkalischen Medium erhält man die ebenfalls thermostabile Bis-azoverbindung **15**. Diese kuppelt mit einem weiteren Mol **1** in Pyridin/Natronlauge zur Tris-azoverbindung, die bereits bei Raumtemperatur intramolekular zum Naphtho-pyrazolo-*as*-triazinderivat **17** kondensiert. **17** wird auch bei der Reaktion eines Überschusses an **1** mit **14** erhalten.

Die Kupplungsprodukte sind intensiv farbige, schwerlösliche Verbindungen, die nur mikrokristallin erhalten werden und schwierig zu reinigen sind. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit können zur Strukturaufklärung der Bis- und Tris-azoverbindungen keine NMR-Spektren herangezogen werden; UV- und IR-Spektren liefern keine eindeutige Aussage. Der Verlust von Wasser bei der cyclisierenden Kondensation macht sich im Ergebnis der Elementaranalyse jedoch stark bemerkbar.

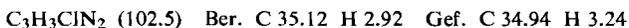
Auf Grund folgender Überlegungen scheint uns die Zuordnung der Struktur **15** für das Bis-azoprodukt und der Struktur **17** für das Tris-azoprodukt möglich. Die für die Bis-azoverbindung zur Diskussion stehenden Strukturen (**15** und **16**) lassen eine geringe Thermostabilität voraussehen. Sowohl **15** als auch **16** sollte spontan oder zumindest beim Erhitzen in die entsprechenden Naphtho-pyrazolo-*as*-triazinderivate übergehen.

Auf Grund der Tatsache, daß **12** nicht mit überschüssigem Diazo-pyrazol zu kuppeln vermag, nehmen wir an, daß analog bei **15** eine Cyclokondensation zu **19** aus sterischen Gründen erschwert ist, so daß **15** isoliert werden kann. Erst die Einführung des Pyrazolazo-Restes in 2-Stellung führt zum *as*-Triazinderivat. Es ist nicht einzusehen, weshalb bei der Einführung des Pyrazolazo-Restes in 5-Stellung von **16** dessen Thermostabilität aufgehoben werden sollte. Aus **16** kann nur **18** entstehen, dessen Bildung jedoch nach den Erfahrungen mit **12** fragwürdig erscheint.

## Beschreibung der Versuche<sup>5)</sup>

(Mitbearbeitet von *F. Billiau*, *M. A. Peiren* und *W. Lingier*)

*3(5)-Chlor-pyrazol*: Zur Suspension des *Pyrazol-diazoniumchlorids* aus 20 g 3(5)-Amino-pyrazol<sup>1)</sup> in 150 ccm mit HCl gesättigtem absol. Methanol gab man 50 g *Kupfer(I)-chlorid* bei  $-10^{\circ}$  unter Rühren. Nach 10stdg. Rühren bei  $0^{\circ}$  wurde die Lösung i. Vak. auf dem Wasserbad eingedampft, der schwarze Rückstand mit konz. *Ammoniak* digeriert und anschließend mit Äther kontinuierlich extrahiert. Der Ätherrückstand wurde i. Vak. destilliert. 1. Fraktion: *Pyrazol* (Ausb. 10%); 2. Fraktion: *3(5)-Chlor-pyrazol*; Sdp.<sub>0,5</sub>  $76-77^{\circ}$ ; Ausb. 32%. Schmp.  $40^{\circ}$ .

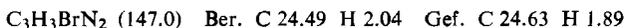


*3(5)-Brom-pyrazol*: Zur Lösung des *Diazoniumbromids* aus 18 g 3(5)-Amino-pyrazol<sup>1)</sup> in 150 ccm konz. Bromwasserstoffsäure gab man bei  $0^{\circ}$  unter Rühren 80 g *Kupfer(I)-bromid*. Nach 3stdg. Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt, i. Vak. auf dem Wasserbad eingedampft, der feste Rückstand mit konz. *Ammoniak* digeriert und anschließend mit Äther

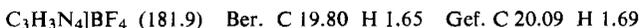
<sup>4)</sup> *O. Fischer* und *C. Bauer*, J. prakt. Chem. [2] **94**, 1 (1917).

<sup>5)</sup> Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *D. Graf* und Herrn *F. E. Goes* in unserem Institut ausgeführt.

kontinuierlich extrahiert. Den Ätherrückstand destillierte man i. Vak. 1. Fraktion: *Pyrazol* (Ausb. 5%); 2. Fraktion: *3(5)-Brom-pyrazol*; Sdp.<sub>0,1</sub> 70–72°; Ausb. 27%. Schmp. 70°.

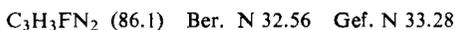


*Pyrazol-3(5)-diazonium-tetrafluorborat*: 15 g *3(5)-Amino-pyrazol*<sup>1)</sup> wurden zu 150 ccm *Tetrafluoroborsäure* (d 1.22) gegeben und bei –10 bis –20° 60 ccm *Isoamylnitrit* zugefügt, wobei sofort ein Niederschlag farbloser Nadeln entstand. Zers.-P. (unter Explosion) ca. 190°.

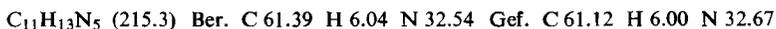


*3(5)-Fluor-pyrazol*: Ein Gemisch aus Schichten von *Natriumkaliumfluorid* und *Pyrazol-3(5)-diazonium-tetrafluorborat* wurde langsam lokal erwärmt. Die flüssigen Produkte der explosiven Zersetzung wurden in Äther aufgenommen und die äther. Lösung mit einer wäßr. Hydrogencarbonatlösung neutralisiert. Der Rückstand der Ätherlösung wurde i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 77–78°. Fluortest<sup>6)</sup> positiv. Ausb. 0.3%.

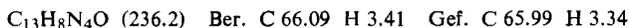
IR (ohne Solvens): Im Bereich der C–F-Streckfrequenz 2 starke Banden bei 9.52 und 9.91  $\mu$ .



*[4-Dimethylamino-benzol]-(1 azo 3(5))-pyrazol (5)*: Zu einer Lösung von 3.5 g *Dimethylanilin* in 2 n HCl gab man eine gesättigte Lösung von 4.0 g *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid*<sup>1)</sup> bei 0° unter Rühren, wobei sich die Lösung zuerst gelb färbte und nach kurzer Zeit ein roter Niederschlag entstand. Schmp. 202° aus kochendem Wasser; Ausb. 73%.

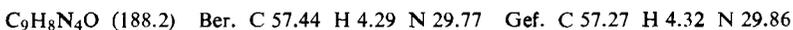


*8-Hydroxy-naphtho[2'.1'-e]pyrazolo[5.1-c]-as-triazin (12)*: 7.0 g *2,7-Dihydroxy-naphthalin* wurden in 100 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und zerstoßenes Eis sowie 9.6 g *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid* zugegeben, wobei die Temp. auf 5–10° gehalten wurde. Die Lösung färbte sich sofort rot und nach einigen Min. entstand ein roter Niederschlag. Aus Essigsäure 7.5 g, Schmp. 345–347°; 43%.



*Weitere Kupplungsreaktionen*: Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden alle unter den gleichen Bedingungen durchgeführt: 3 g Diazoniumsalz wurden in 10 ccm Wasser gelöst und bei 0° ungefähr die äquivalente Menge einer Lösung der Kupplungskomponente in 10 ccm 2 n KOH und 10 ccm Wasser unter Rühren zugefügt. Nach 30 Min. filtrierte man den Niederschlag ab, wusch neutral und kristallisierte um. Die Ausbeuten an Kupplungsprodukten wurden nicht bestimmt.

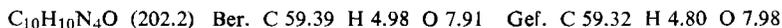
*[4-Hydroxy-benzol]-(1 azo 3(5))-pyrazol (2)*: Durch Kupplung von *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid* mit *Phenol*. Aus Methanol/Wasser (1 : 1) braune Kristalle, nach dem Zerkleinern gelb. Schmp. 231–232°.



*[4-Hydroxy-3-methyl-benzol]-(1 azo 3(5))-pyrazol (3)*: Durch Kupplung von *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid* mit *o-Kresol*. Aus Methanol/Wasser (1 : 1) schmutziggelbe Kristalle, Schmp. 95° (Zers.).



*[2-Hydroxy-5-methyl-benzol]-(1 azo 3(5))-pyrazol (4)*: Durch Kupplung von *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid* und *p-Kresol*. Aus Methanol und Methanol/Wasser (4 : 1) schmutziggelbe Kristalle, Schmp. 180°.



<sup>6)</sup> s. F. Feigl, *Qualitative Analysis by Spot Tests*, S. 202, Elsevier Publishing Co. Inc., New York 1947.

[5-Hydroxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazol]-{4 azo 3(5)}-pyrazol (6): Aus 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid. Da bei der Reaktion kein Niederschlag entstand, wurde die rote Lösung mit Methyläthylketon extrahiert. Aus dieser Lösung schied sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag ab, der abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand in Aceton gelöst. Durch Zugabe von Wasser wurde das Rohprodukt ausgefällt, i. Vak. sublimiert (Sdp.<sub>10</sub><sup>-3</sup> 190°) und aus Methanol umkristallisiert. Rote Kristalle, Schmp. 226°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O (268.3) Ber. C 58.20 H 4.51 Gef. C 58.72 H 4.75

[4-Hydroxy-naphthalin]-{1 azo 3(5)}-pyrazol (7): Aus  $\alpha$ -Naphthol und Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid. Aus Methanol/Wasser (2:1) schokoladenbraune Nadeln, Schmp. 194–196° (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O (238.2) Ber. C 65.53 H 4.23 Gef. C 65.36 H 4.18

[1.6-Dihydroxy-naphthalin]-{4 azo 3(5)}-pyrazol (8): Die wäbr. Lösung von Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (aus 4.3 g 3(5)-Amino-pyrazol<sup>1)</sup>) gab man zu einer Lösung von 8.0 g 1.6-Dihydroxy-naphthalin in 300 ccm Äthanol und 25 ccm 10-proz. Salzsäure bei 0° unter Rühren. Dabei entstand ein orangefarbener Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde in Äthanol gelöst und durch Zugabe von Wasser das reine Produkt ausgefällt. Schmp. 260° (Zers.).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (254.2) Ber. C 61.41 H 3.96 Gef. C 61.44 H 4.29

4.5-Bis-[pyrazol-3(5)-azo]-1.6-dihydroxy-naphthalin (15): Die wäbr. Lösung von Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (aus 4.3 g 3(5)-Amino-pyrazol<sup>1)</sup>) gab man zu einer Lösung von 4.0 g 1.6-Dihydroxy-naphthalin in 100 ccm Pyridin bei 0° unter Rühren. Bei Zugabe von Wasser entstand ein dunkelroter Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt löste sich teilweise in Pyridin. Aus dieser Lösung wurde durch Zugabe von Wasser ein schwarzes Pulver ausgefällt, welches sich bei ungefähr 230° zersetzte.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (348.3) Ber. C 55.17 H 3.47 Gef. C 55.31 H 3.55

7.8-Bis-[pyrazol-3(5)-azo]-9-hydroxy-naphtho[1'.2'-e]pyrazolo[5.1-c]-as-triazin (17): Die wäbr. Lösung von Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (aus 4.3 g 3(5)-Amino-pyrazol<sup>1)</sup>) gab man zu einer Lösung von 2.0 g 1.6-Dihydroxy-naphthalin in 50 ccm Pyridin und 100 ccm 2 n NaOH bei 0° unter Rühren. Die dabei entstandene violette Lösung wurde mit HCl neutralisiert, wobei ein dunkelroter Niederschlag entstand. Dieser wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, in viel Pyridin gelöst und mit wenig Wasser gefällt. Zers.-P. 230°.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>12</sub>O (424.4) Ber. C 53.73 H 2.85 Gef. C 53.92 H 3.39

**Reduktionen einiger Kupplungsprodukte:** Die Reduktion wurde mit Natriumhypodisulfit entsprechend l. c.<sup>7)</sup> durchgeführt. Im Falle von 2 wurde *p*-Amino-phenol-hydrochlorid, im Falle von 7 das Hydrochlorid des 4-Amino-1-hydroxy-naphthalins erhalten, welches auf bekanntem Wege zum 1.4-Naphthochinon oxydiert wurde.

3(5)-Diazo-4-phenyl-pyrazol: 3.0 g 3(5)-Amino-4-phenyl-pyrazol<sup>8)</sup> wurden in 75 ccm absol. Methanol gelöst und die Lösung mit HCl gesättigt, wobei das Hydrochlorid ausfiel. Das Solvens wurde dekantiert und 25 ccm frisches Methanol zugegeben. Zur Suspension gab man tropfenweise bei 0° 3.5 g Isoamylnitrit. Nach Zugabe von 200 ccm Äther fiel das gelbe Diazoniumsalz aus. Ausb. 2.0g. Explodiert beim Erhitzen auf ungefähr 165°. Zum Diazoniumsalz gab man einen geringen Überschub an gesätt. wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung,

<sup>7)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. 11, S. 35.

<sup>8)</sup> L. Cook (to Smith Kline & French Laboratories), Amer. Pat. Nr. 3017326 (1962), C. A. 57, 4674c (1962).

wobei das Salz zuerst in Lösung ging und anschließend das 3(5)-Diazo-4-phenyl-pyrazol als gelber Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, getrocknet und aus Petroläther und Cyclohexan umkristallisiert wurde. Schmp. 97–99.5° (Zers.). Die Verbindung explodiert beim Erwärmen auf ~130°. Ausb. 80%.

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (170.2) Ber. C 63.52 H 3.55 N 32.93 Gef. C 63.74 H 3.76 N 32.57

[2-Hydroxy-naphthalin]-⟨1 azo 3(5)⟩-[4-phenyl-pyrazol] (9): 3(5)-Diazo-4-phenyl-pyrazol wurde in Wasser suspendiert und die Lösung von β-Naphthol in 2 n KOH zugefügt. Der entstandene rote Niederschlag wurde abfiltriert und aus Dioxan/Wasser (3:1) umkristallisiert. Anschließend wurde nochmals aus viel Äthanol umkristallisiert; rote Nadeln, Schmp. 219 bis 220.5°.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (314.3) Ber. C 72.60 H 4.49 N 17.83 Gef. C 72.35 H 4.42 N 17.89

1-Phenyl-naphtho[2'.1'-e]pyrazolo[5.1-c]-as-triazin (13)

a) 146 mg 9 wurden in 16 ccm n-Hexanol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten orangerote Nadeln aus. Schmp. 212.5–213.5°, Ausb. 92%.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (296.3) Ber. C 77.01 H 4.08 N 18.91 Gef. C 76.58 H 4.21 N 19.13

b) 1.0 g 9 wurden in 100 ccm Äther suspendiert und eine äther. Lösung von 0.2 g Diazo-methan zugefügt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemperatur wurde die rote Lösung eingedampft und der Rückstand in Dioxan gelöst und mit Wasser ausgefällt. Aus Äthanol Schmp. 210 bis 213°. Die Dioxan/Wasser-Lösung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und die Lösung an neutralem Aluminiumoxid mit Benzol chromatographiert. Der nach Eindampfen der Benzollösung erhaltene Rückstand war identisch mit dem aus Äthanol umkristallisierten obigen Produkt. Gesamtausb. 50%.

[177/66]