

James S. Clovis¹⁾, Albrecht Eckell²⁾, Rolf Huisgen, Reiner Sustmann³⁾,
Günter Wallbillich⁴⁾ und Volkmar Weberndörfer⁵⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXVIII⁶⁾

Diphenylnitrilimin und arylkonjugierte Alkene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. November 1966)

Styrol liefert ausschließlich 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (2); elektronen-liefernde oder -anziehende Kernsubstitution ändert die Eindeutigkeit der Orientierung nicht (3–6). Bei Anethol und β -Isopropyl-styrol werden beide Additionsrichtungen beschriftet (7–10). Dies gilt auch für β -Methoxy-, β -Brom- und β -Nitro-styrol; die aus der HX-Eliminierung hervorgehenden Gemische von 1.3.5- und 1.3.4-Triphenyl-pyrazol (11, 12) werden analysiert. Die Orientierung bei der Anlagerung an kernsubstituierte Stilbene verrät nur geringe elektronische Substituentenwirkung. 1.1-Diphenyl-äthylen liefert ausschließlich 1.3.5.5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin (19); auch mit *C*-Phenyl-*N*-[2.4.6-tribrom-phenyl]-nitrilimin läßt sich die zweite mögliche Additionsrichtung nicht erzwingen.

A. Styrol und kernsubstituierte Derivate

Bei der Umsetzung des Styrols mit Benz-phenylhydrazid-chlorid (1) und Triäthylamin in Benzol isolierten wir früher 88% 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (2)⁷⁾. Zur Prüfung der Einheitlichkeit der Additionsrichtung untersuchten wir das NMR-Spektrum des zu 98% anfallenden hochvak.-destillierten Addukts. Neben den Signalen der Phenylprotonen trat nur das ABM-Spektrum der Pyrazolin-Protonen auf; die Berechnung mit EXAN II⁸⁾ führte zum optimalen Satz der chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten (Tab. 4). Das Addukt der umgekehrten Additionsrichtung blieb unter der NMR-Nachweisgrenze.

Um den Einfluß von Kernsubstituenten auf die dipolarophile Aktivität des Styrols im Konkurrenzversuch ermitteln zu können, bereiteten wir die Addukte 3–6 einiger substituierter Styrole in 85–95-proz. Ausbeute. Die sorgfältige Musterung der NMR-Spektren ergab keinen Hinweis für das Auftreten eines Addukts mit 4-ständigem

1) Versuche 1962/63.

2) Versuche 1963/64.

3) Aus der Dissertat. R. Sustmann, Univ. München 1965.

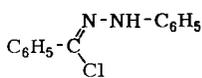
4) Versuche 1962.

5) Aus der Dissertat. V. Weberndörfer, Univ. München 1965.

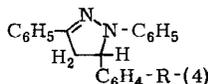
6) XXVII. Mitteil.: R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. 100, 1580 (1967), vorstehend.

7) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron [London] 17, 3 (1962).

8) S. Castellano und J. S. Waugh, J. chem. Physics 34, 295 (1961).



1

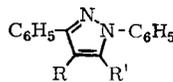
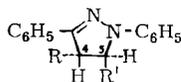


- 2: R = H 5: R = Cl
 3: R = OCH₃ 6: R = NO₂
 4: R = CH₃

Arylrest. Der Einfluß der Kernsubstituenten auf die maschinengerechneten⁸⁾ chemischen Verschiebungen und Koppelungskonstanten des ABM-Teils (Tab. 4) ist erwartungsgemäß klein.

B. β -Substituierte Styrole

Im Gegensatz zu 4-Methoxy-styrol ergab sein β -Methyl-Derivat (*Anethol*) zu 82% ein Diphenylnitrilimin-Addukt, dessen NMR-Spektrum 7 und 8 erkennen ließ. Der Substituenteneinfluß auf die chemischen Verschiebungen gestattete die Zuordnung. Im NMR-Spektrum des 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolins (CDCl₃, 60 MHz) betragen die chem. Verschiebungen der 4- und 5-ständigen Pyrazolin-Protonen 6.88 bzw. 6.24 τ , also $\Delta\tau = 0.64$. In 7 und 8 werden diese τ -Werte durch je eine Methyl- und 4-Methoxyphenyl-Gruppe verändert. Ein Arylrest verschiebt das am gleichen C-Atom befindliche Proton viel stärker nach tiefem Feld als eine Methylgruppe³⁾. Der $\Delta\tau$ -Wert der 4- und 5-Protonen sollte demnach in 7 größer, in 8 aber kleiner sein als im unsubstituierten Grundkörper. In der Tat findet man für das Hauptprodukt $\Delta\tau = 1.39$ (Tab. 1), der Struktur 7 entsprechend. Im Isomeren 8 beträgt $\Delta\tau$ nahezu null. Die quantitat. Auswertung der Signalfächen zeigte im *Anethol*-Rohaddukt ein 72:28-Verhältnis von 7 und 8 an. Die *J*-Werte von 7 und 8 — in beiden Fällen *trans*-Koppelungen — schlossen übrigens eine Stereoisomerie der Cycloaddukte von vornherein aus.



	R	R'		R	R'
7	CH ₃	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	11	H	C ₆ H ₅
8	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(4)	CH ₃	12	C ₆ H ₅	H
9	CH(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅			
10	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂			

Oben blieb trotz elektronen-anziehender oder -liefernder Kernsubstituenten die Additionsrichtung an Styrol eindeutig. Es lag nahe, diejenige Orientierung, die den Phenylrest des Styrols in die 5-Position des Pyrazolins bringt, für die *sterisch bevorzugte* zu halten. Dieser Vorzug sollte vermindert werden, wenn man in die Styrol- β -Position einen Alkylrest einführt. Beim *Anethol*-Addukt treten 28% des 4-Aryl-pyrazolins (8) im Isomerengemisch auf, im Diphenylnitrilimin-Addukt des *trans*- β -*Isopropyl-styrols* sind es 31% 10.

β -Isopropyl-styrol lieferte 98% hochvak.-destilliertes Addukt. Auch hier ermöglichte das NMR-Spektrum (Tab. 1) nicht nur eine Strukturzuordnung aufgrund der $\Delta\tau$ -Werte, sondern auch die quantitat. Erfassung von 9 und 10. Das Rohaddukt enthielt die Isomeren im 69:31-Verhältnis.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (τ) und Koppelungskonstanten (Hz) der Pyrazolinring-Protonen in Deuteriochloroform (**13** und **14** in Benzol) bei 60 MHz mit TMS als innerem Standard

Verbindung	4-H	5-H	$J_{4,5}$	Weitere Signale
a) Addukte β -substituierter Styrole				
7	6.67	5.28	4.5	OCH ₃ 6.45, CCH ₃ 8.72
8	~5.90	~5.90	—	OCH ₃ 6.45, CCH ₃ 8.85
9	6.59	4.98	3.5	— —
10	5.65	5.85	3.3	— —
b) Addukte kernsubstituierter Stilbene				
13 }	5.58	4.93	5.2	OCH ₃ 6.77
14 }	5.63	4.95	5.2	OCH ₃ 6.77
15 }	5.39	4.82	5.0	
16 }	5.56	4.92	5.2	
17 }	5.46	4.98	5.0	OCH ₃ 6.28
18 }	5.62	4.89	5.8	OCH ₃ 6.28

Mit konjugationsfähigen Substituenten in der β -Stellung des Styrols überlagern sich naturgemäß sterische und elektronische Substituenteneffekte. Der Anlagerung des Diphenylnitrilimins an β -Methoxy-, β -Brom- und β -Nitro-styrol folgte unter den Bedingungen der Cycloaddition und/oder bei der Aufarbeitung durch Hochvak.-Destillation eine HX-Abspaltung zu 1.3.5- bzw. 1.3.4-Triphenyl-pyrazol (**11** und **12**). Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse gelang mit der quantitat. IR-Analyse. Da β -Nitro-styrol empfindlich gegenüber Basen ist, bedienten wir uns hier des 2.5-Diphenyl-tetrazol-Zerfalls⁷⁾ in siedendem Anisol als Quelle für das Diphenylnitrilimin. Die anderen Additionen wurden mit **1** + Triäthylamin in siedendem Benzol vorgenommen.

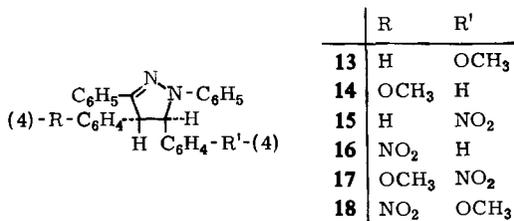
Tab. 2. Verhältnis der Additionsrichtungen des Diphenylnitrilimins an Styrol und seine β -Substitutionsprodukte

Dipolarophil	% Addukt-gemisch	Isomerenverhältnis	
		5-Aryl	4-Aryl
Styrol	98	100	2
Anethol	82	72	7 28 8
β -Isopropyl-styrol	98	69	9 31 10
β -Methoxy-styrol	65	35	11 65 12
β -Brom-styrol	88	85	11 15 12
β -Nitro-styrol	81	31	11 69 12

Unter der Annahme, daß sich die nachträgliche HX-Eliminierung zu den Pyrazolen von beiden stellungsisomeren Pyrazolinen aus mit gleicher Ausbeute vollzieht, ist das **11**:**12**-Verhältnis identisch mit dem Verhältnis der beiden Additionsrichtungen des 1.3-Dipols an das β -substituierte Styrol. Die Daten der Tab. 2 zeigen keine einfache Beziehung des Isomerenverhältnisses zum van der Waals-Radius des β -Substituenten. Insbesondere die hohe Umkehr im Fall des β -Methoxy-styrols spricht zumindest für eine elektronische Mitwirkung bei der Orientierung.

C. Kernsubstituierte Stilbene

Die prinzipielle Schwierigkeit der Trennung sterischer und elektronischer Effekte von Substituenten, die sich *am Reaktionszentrum* befinden, läßt sich an Modellen mit gleichem Raumanpruch der reagierenden Zentren umgehen. Bei der Cycloaddition an 4-substituierte Stilbene kommt nur noch die elektronische Wirkung des Substituenten — allerdings durch die größere Entfernung geschwächt — auf die Additionsrichtung zur Geltung.



Bei der Umsetzung von 4-Methoxy-, 4-Nitro- und 4-Nitro-4'-methoxy-stilben mit **1** und Triäthylamin entstanden in hoher Ausbeute Gemische der isomeren Addukte (Tab. 3). Der geringe Einfluß der Kernsubstituenten auf die chemischen Verschiebungen des 4- und 5-ständigen Pyrazolin-Wasserstoffs erschwerte die NMR-Analyse; z. T. bedurfte es der Spektren in mehreren Lösungsmitteln. Die NMR-Daten finden sich in Tab. 1. Die Konstanten $J_{4,5} = 5.0-5.8$ Hz entsprechen *trans*-Koppelungen. Es kann sich somit nicht um stereoisomere Addukte handeln.

Tab. 3. Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins an substituierte Stilbene

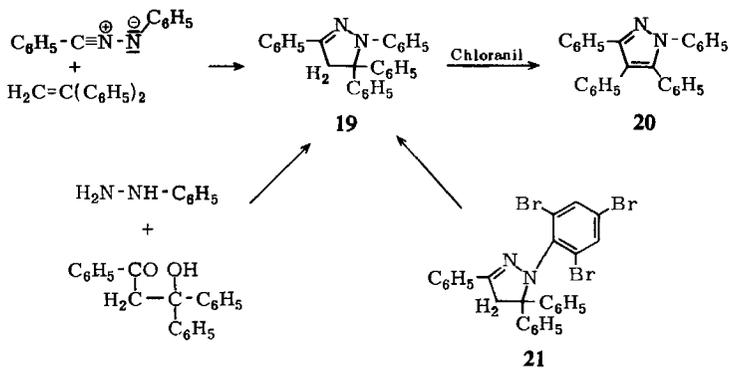
Dipolarophil	% Adduktgemisch	Formeln	Isomerenverhältnis
4-CH ₃ O-	95	13, 14	~50 : 50
4-NO ₂ -	74-100	15, 16	65 : 35
4-CH ₃ O-, 4'-NO ₂ -	84	17, 18	60 : 40

Die Isomerenverhältnisse (Tab. 3) wichen so wenig von der Gleichverteilung ab, daß sich nicht einmal der Aufwand lohnte, die Isomeren zu trennen und zuzuordnen. Polare Substituenteneffekte am Stilben-System beeinflussen somit die Orientierung kaum, selbst dann nicht, wenn man elektronen-liefernde und -anziehende Substituenten in 4- und 4'-Stellung placiert.

D. 1.1-Diphenyl-äthylen

Die Umsetzung mit **1** und Triäthylamin in siedendem Benzol ergab 77% des 1.3.5.5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolins (**19**), identisch mit einem nach *Vorländer, Osterburg und Meyer*⁹⁾ aus Diphenyl-phenacyl-carbinol mit Phenylhydrazin in Eisessig erhaltenen Präparat. Die Erwartung einer dehydrierenden Abspaltung von Benzol bei der Einwirkung von Chloranil erfüllte sich nicht. Überraschenderweise war die Dehydrierung in siedendem Trichlorbenzol mit Phenylwanderung verbunden; zu 87% isolierten wir 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol (**20**).

⁹⁾ D. *Vorländer, J. Osterburg und O. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1136 (1923).



Die hier und in der vorangeh. Mittel,⁶⁾ beobachteten Orientierungsphänomene weisen darauf hin, daß der Nitrilimin-Kohlenstoff empfindlicher auf den Raumanspruch eines dipolarophilen Zentrums reagiert als der Nitrilimin-Stickstoff. Diejenige Additionsrichtung an substituierte Äthylene wird bevorzugt oder ausschließlich beschritten, bei der das höher substituierte Zentrum des Dipolarophils an den Nitrilimin-Stickstoff gebunden wird. Der Formel des Diphenylnitrilimins ist diese unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber sterischer Behinderung nicht ohne weiteres anzusehen.

Wir belasteten daher das *N*-Phenyl des Diphenylnitrilimins zusätzlich mit drei Bromatomen. Der aus Benzoesäure-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazid]-chlorid mit Triäthylamin freigesetzte 1.3-Dipol lieferte 36% eines kristallinen 1.1-Diphenyläthylen-Addukts. Dessen Entbromung mit Wasserstoff/Nickel ergab **19**. Die Orientierung bei der Bildung von **21** ist also die gleiche, die auch vom Diphenylnitrilimin selbst beschritten wurde. Auch die massive Häufung dicker Substituenten in 1- und 5-Position des Pyrazolins **21** vermag die Addition nicht „umzustimmen“.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gebührt unser Dank für die Förderung der Arbeit. Herrn *H. Huber* danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* ausgeführt.

Beschreibung der Versuche

Styrol und kernsubstituierte Derivate

1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (2): In die siedende Lösung von 2.31 g (10 mMol) *Benzophenylhydrazid-chlorid* (**1**) und 3.12 g (30 mMol) *Styrol* in 25 ccm absol. Benzol tropfte man in 10 Min. 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* ein. Nach 2 Stdn. filtrierte man 1.32 g (96%) *Triäthylammoniumchlorid* ab. Bei 190–210°(Bad)/0.02 Torr gingen 2.92 g (98%) zu Kristallen vom Schmp. 124–127° erstarrendes **2** über. Umlösen aus Methanol gab grün fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 136–137.5° (Lit.⁷⁾: 137–138°).

Auch die Verstärkung des NMR-Spektrums im Bereich der Pyrazolin-Protonen ergab keinen Hinweis auf das Vorliegen eines strukturisomeren Styrol-Addukts. Nachweisgrenze: <5%.

1.3-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (3): In 15 Min. tropften wir in die Lösung von 4.62 g (20.0 mMol) **1**, 5.37 g (40.0 mMol) *4-Methoxy-styrol* und wenig Hydrochinon in 60 ccm absol. Benzol bei 80° 10.0 ccm (71 mMol) *Triäthylamin* ein. Nach 4 Stdn. bei 80° saugte man von 2.82 g (103%) *Triäthylammoniumchlorid* ab und entfernte Lösungsmittel und überschüssiges Dipolarophil i. Vak. Aus Methylenchlorid/Methanol 6.27 g (95%) gelbe Nadelchen mit Schmp. 124–125.5°. NMR (CDCl₃): OCH₃ 6.33 τ .

C₂₂H₂₀N₂O (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53 Gef. C 80.75 H 6.22 N 8.34

Tab. 4. Chemische Verschiebungen (τ) und Koppelungskonstanten (Hz) der Pyrazolin-Protonen in 1.3-Diphenyl-5-aryl- Δ^2 -pyrazolinen; CDCl₃, 60 MHz. ABM-Teil mit EXAN II⁸⁾ berechnet

Formel	4-H (<i>cis</i>)	4-H (<i>trans</i>)	5-H	J_{gem}	J_{cis}	J_{trans}
2	6.94	6.25	4.81	-16.2	12.1	7.7
3	6.97	6.32	4.87	-16.7	12.2	7.3
4	6.93	6.28	4.82	-17.3	12.4	7.3
5	7.00	6.28	4.85	-17.2	12.4	7.2
6	7.04	6.26	4.80	-17.3	12.5	7.1

1.3-Diphenyl-5-[4-tolyl]- Δ^2 -pyrazolin (4): Die entsprechende Umsetzung von 20.0 mMol **1** mit *4-Methyl-styrol* vollzog sich ebenfalls unter quantitat. Abscheidung von *Triäthylammoniumchlorid*. Bei 170–220°(Bad)/0.001 Torr gingen 6.24 g (100%) gelbes, grünlich fluoreszierendes Harz über. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 5.89 g (94%) hellgrün gelbe Nadeln mit Schmp. 130.5–132.5°; Rein-Schmp. 133–134°. NMR (CDCl₃): C-CH₃ 7.72 τ .

C₂₂H₂₀N₂ (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.63 H 6.36 N 9.02

1.3-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (5): 4.62 g (20.0 mMol) **1** und 5.56 g (40.0 mMol) *4-Chlor-styrol* wurden analog mit 10.0 ccm (71.3 mMol) *Triäthylamin* in siedendem Benzol umgesetzt; 2.790 g (101%) *Triäthylammoniumchlorid*. Destillation bei 170–235° (Bad)/0.005 Torr lieferte 6.49 g (98%) gelbes Harz. Aus Methylenchlorid/Methanol 6.03 g (91%) elfenbeinfarbene Nadeln, Schmp. 131–132°.

C₂₁H₁₇ClN₂ (332.8) Ber. C 75.78 H 5.15 N 8.42 Gef. C 75.65 H 5.23 N 8.17

1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (6): 20.0 mMol **1** reagierten in 60 ccm absol. Benzol auf die beschriebene Weise mit 5.97 g (40.0 mMol) *4-Nitro-styrol* unter Zusatz von 10.0 ccm (71.3 mMol) *Triäthylamin* 4 Stdn.; 3.70 g (98%) *Triäthylammoniumchlorid*. Man engte i. Vak. ein bis 230°(Bad)/0.001 Torr. Der ölige Rückstand ergab aus Methylenchlorid/Äthanol 5.84 g (85%) orangerotes Pulver mit Schmp. 111–112.5°. Nach mehrfachem Umlösen schmolzen die gelborangefarbenen Spieße bei 113.5–115°.

C₂₁H₁₇N₃O₂ (343.4) Ber. C 73.45 H 4.99 N 12.24 Gef. C 73.48 H 4.97 N 12.39

β -Substituierte Styrole

4-Methyl-1.3-diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (7) und 5-Methyl-1.3-diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (8): 2.31 g (10.0 mMol) **1**, 4.44 g (30 mMol) frisch dest. *Anethol* und 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* setzte man in 30 ccm absol. Benzol 2.5 Stdn. bei 80° um. 1.26 g (92%) *Triäthylammoniumchlorid* schied sich ab. Bei 180–205° (Bad)/0.005 Torr destillierten 2.79 g (82%) gelbes Öl. 2.09 g Rohprodukt gaben beim Umlösen aus Äthanol 1.26 g (49%) grün fluoreszierende Spieße mit Schmp. 88–94°. Im bei 96–98° schmelzenden Analysenpräparat fand sich laut NMR-Spektrum **7** auf 90% angereichert.

C₂₃H₂₂N₂O (342.4) Ber. C 80.67 H 6.48 N 8.18 Gef. C 80.62 H 6.27 N 8.05

Im NMR-Spektrum des Rohdestillats wurde das Isomerenverhältnis durch Planimetrieren folgender Signale ermittelt: CH_3 d 8.72 τ für **7** und CH_3 d 8.85 τ für **8**.

4-Isopropyl-1.3.5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (9) und *5-Isopropyl-1.3.4-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (10)*: Tiffeneau¹⁰⁾ dehydratisierte *Isobutyl-phenylcarbinol* mit Oxalsäure. Ein leichter zu reinigendes Produkt erhielten wir bei der Wasserabspaltung mit 85-proz. *Phosphorsäure* bei 100° unter 12 Torr. Fraktionierung über eine Vigreux-Kolonnen mit gaschromatograph. Reinheitsprüfung ergab *trans- β -Isopropyl-styrol* mit Sdp.₁₂ 82°. NMR (ohne Solvens): α -Vinyl-H d 3.75 τ , mit $J_{\alpha\beta} = 16.3$ Hz, β -Vinyl-H q 3.93 τ mit $J = 16.3$ und 5.2 Hz; CH_3 d 8.93 τ mit $J = 7.0$ Hz. Von den erwarteten 14 Linien des tert. Isopropyl-H bei 7.66 τ sind 11 erkennbar.

2.31 g (10.0 mMol) **1** setzte man in 20 ccm siedendem absol. Benzol mit 7.31 g (50.0 mMol) *trans- β -Isopropyl-styrol* und 5.0 ccm *Triäthylamin* 10 Stdn. um; 1.33 g (97%) *Triäthylammoniumchlorid*. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Dipolarophils führte die Hochvak.-Destillation bei 170–200°/0.001 Torr zu 3.33 g (98%) gelben zähen Öls. 3.095 g Rohprodukt ergaben nach zweimaligem Umlösen aus Äthanol 2.998 g (95%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 129–130° nach Sintern.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (340.5) Ber. C 84.66 H 7.11 N 8.23 Gef. C 84.52 H 6.97 N 8.57

Das Isomerenverhältnis bestimmte man aus den NMR-Signalen der Pyrazolin-Protonen (Tab. 1) beider Isomeren. Die vicinale Koppelung mit dem tert. Isopropyl-Proton stimmt praktisch mit $J_{4,5}$ überein, so daß das betreffende Pyrazolin-H als Triplett in **9** bzw. **10** erscheint. Die beiden Methylgruppen des Isopropyls sind wegen des benachbarten Asymmetriezentrums anisochron; für **9** d 8.84 und 9.26 τ , für **10** d 8.95 und 9.21 τ .

1.3.5-Triphenyl-pyrazol (11) und 1.3.4-Triphenyl-pyrazol (12)

a) 2.31 g (10.0 mMol) **1**, 4.02 g (30 mMol) *cis- β -Methoxy-styrol* und 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* wurden 7 Stdn. bei 80° in 25 ccm absol. Benzol umgesetzt; 1.18 g (86%) *Triäthylammoniumchlorid*. Destillation bei 165–205°(Bad)/0.005 Torr ergab 1.93 g (65%) rotes, zähes Öl. 1.38 g Rohprodukt wurden aus Äthanol zu 0.733 g (35%) mit Schmp. 90–112° umkristallisiert. Weiteres Umlösen führte zu Kristallen vom Schmp. 120–124°, vornehmlich aus **11** bestehend.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (296.3) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 84.92 H 5.45 N 9.91

Das Isomerenverhältnis wurde durch quantit. IR-Analyse des hochvak.-destillierten Rohprodukts in 2.5-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bestimmt; 0.184-mm-Fixküvette des Perkin-Elmer-Geräts, Modell 21, mit CCl_4 im Vergleichsstrahlengang. Mit Hilfe künstlicher Gemische wurde das Spektrum des Gemisches simuliert, wobei für **12** eine Bande bei 1348/cm und für **11** zwei Banden bei 1360 und 1455/cm ausgewertet wurden. Das Verhältnis betrug **11** : **12** = 35 : 65. Das Vergleichspräparat von **11** (Schmp. 138.5–139.5°) stammte aus der Anlagerung des Diphenylnitrilamins an Phenylacetylen⁷⁾; das bei 98–99° schmelzende **12** wurde aus *N*-Phenyl-sydnon und Tolan durch Cycloaddition¹¹⁾ erhalten.

Das aus Phenylacetylen und Natriummethylat in Methanol bereitete *β -Methoxy-styrol*¹²⁾ ist das *cis*-Isomere, wie das NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz) mit $J = 7.1$ Hz für die Vinylprotonen lehrt.

b) Eine Lösung von 1.15 g (5.0 mMol) **1**, 2.75 g (15.0 mMol) *β -Brom-styrol* (80% *trans* + 20% *cis*; vermutlich reagiert ersteres rascher) und 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* in 15 ccm absol. Benzol erwärmte man 3 Stdn. auf 80°; 1.48 g Triäthylammoniumhalogenid schieden

¹⁰⁾ M. Tiffeneau, Ann. Chimie [8] **10**, 322 (1907).

¹¹⁾ Dissertat. H. Gotthardt, Univ. München 1963, S. 89.

¹²⁾ C. Moureu, Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 526 (1904).

sich ab, 92% der Summe von je 5.0 mMol *Triäthylammoniumchlorid* und *Triäthylammoniumbromid* entsprechend. Destillation des Rückstandes bei 180–190°(Bad)/0.001 Torr führte zu 1.30 g (88%) gelben Öls. Aus Methanol erhielt man 86% farblose Nadelchen vom Schmp. 128–130°; nach weiterem Umlösen erreichte man den Schmp. 136–137.5° von **11** (Lit.⁷⁾: 138.5–139.5°; keine Schmp.-Depression.

C₂₁H₁₆N₂ (296.3) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 84.89 H 5.40 N 9.35

Die quantitat. IR-Analyse des Rohproduktes zeigte 15% **12** neben 85% **11** an.

c) Eine Lösung von 2.22 g (10.0 mMol) *2.5-Diphenyl-tetrazol*⁷⁾ und 7.46 g (50.0 mMol) *trans-2-Nitro-1-phenyl-äthyl*en in 15 ccm Anisol erhitzte man 4 Stdn. auf 160°. Das nach Entfernen des Lösungsmittels bei 160–190°(Bad)/0.001 Torr übergehende rote Öl (2.41 g, 81%) wurde an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. I) mit Benzol und anschließend mit Benzol/Essigester (80:20) chromatographiert. Aus der ersten Fraktion erhielt man 1.25 g (42%) farblose Prismen mit Schmp. 95–96.5°, identisch mit **12**. Aus weiteren Fraktionen ließen sich 0.210 g (7%) farblose Kristalle vom Schmp. 120–122° (Sintern ab 117°) isolieren, deren IR-Spektrum weitgehend mit dem von **11** übereinstimmte. Eine quantitat. IR-Analyse des Rohprodukts in Tetrachlorkohlenstoff ergab **11**:**12** = 31:69.

Kernsubstituierte Stilbene

1.3.4-Triphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin (**13**) und *1.3.5-Triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin* (**14**): In 30 ccm absol. Benzol setzte man 2.31 g (10.0 mMol) **1** mit 6.75 g (32 mMol) *4-Methoxy-stilben*¹³⁾ unter Zusatz von 5.0 ccm (36 mMol) *Triäthylamin* 13 Stdn. bei 80° um. Man filtrierte noch in der Wärme von 1.35 g (98%) *Triäthylammoniumchlorid*. Bei 130–160° (Bad)/0.005 Torr (Reste bis 190°) destillierte überschüssiges 4-Methoxy-stilben, während 3.85 g (95%) Adduktgemisch bei 230–245°(Bad)/0.001 Torr als gelbbraunes Glas übergangen. 3.53 g Rohprodukt ergaben aus Chloroform/Äthanol 3.23 g (87%) grün fluoreszierende, kleine Spieße vom Schmp. 136–138.5° (Sintern ab 132°). Schmp. des Analysenpräparates 138–140°.

C₂₈H₂₄N₂O (404.5) Ber. C 83.14 H 5.98 N 6.93 Gef. C 83.40 H 5.77 N 7.00

In CDCl₃ fallen die NMR-Signale des AB-Spektrums zusammen. Erst das Spektrum des Rohdestillats in Benzol lehrte, daß zwei Isomere in annähernd gleicher Menge (±10%) vorlagen. Vgl. Tab. 1 und 3.

1.3.4-Triphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-Δ²-pyrazolin (**15**) und *1.3.5-Triphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-Δ²-pyrazolin* (**16**): 0.580 g (2.5 mMol) **1** setzte man mit 1.68 g (7.5 mMol) *4-Nitro-stilben*¹⁴⁾ und 1.25 g (12.5 mMol) *Triäthylamin* 14 Stdn. in 15 ccm siedendem absol. Benzol um. Nach Abfiltrieren von 0.309 g (90%) *Triäthylammoniumchlorid* und Einengen trennte man das überschüssige 4-Nitro-stilben bei 160–180°(Bad)/0.001 Torr ab. Als Rückstand blieben 1.11 g (105%) eines braunen Glases, in dem laut NMR-Spektrum die beiden Pyrazoline im Verhältnis 65:35 (±3%) auftraten.

1.043 g des in Äthanol unter Zusatz von Chloroform gelösten Rohprodukts ergaben 0.727 g (74%) brauner Kristalle vom Schmp. 189–192°. Schmp. des Analysenpräparates 198–201°, Sintern ab 195°.

C₂₇H₂₁N₃O₂ (419.5) Ber. C 77.31 H 5.05 N 10.02 Gef. C 76.92 H 4.82 N 9.98

1.3-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-5-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin (**18**) und *1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-4-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin* (**17**): 0.300 g (1.30 mMol) **1** und 1.33 g

¹³⁾ A. Orekhoff und M. Tiffeneau, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1410 (1925).

¹⁴⁾ P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1107 (1911).

(5.2 mMol) *4-Nitro-4'-methoxy-stilben*¹⁵⁾ wurden in 10 ccm Benzol mit 1.0 ccm (7.1 mMol) *Triäthylamin* 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht; 166 mg (93%) *Triäthylammoniumchlorid*. Lösungsmittel und überschüssiges *4-Nitro-4'-methoxy-stilben* wurden i. Vak. bis 190° (Bad)/0.001 Torr abgetrennt. Der Rückstand wurde mit freier Flamme i. Hochvak. destilliert. Ausb. 490 mg (84%). Aus Chloroform/Äthanol orangefarbene Kristalle mit Schmp. 152 bis 155°. NMR-Daten in Tab. 1, Verhältnis $\pm 5\%$.

$C_{28}H_{23}N_3O_3$ (449.5) Ber. C 74.81 H 5.16 N 9.35 Gef. C 75.27 H 5.26 N 9.20

Diphenyläthylen

1.3.5.5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin (**19**): 692 mg (3.0 mMol) **1** wurden in 5.0 ccm absol. Benzol mit 3.0 ccm (17 mMol) *1.1-Diphenyl-äthylen* durch Zugabe von 1.5 ccm (10.7 mMol) *Triäthylamin* auf siedendem Wasserbad 5 Stdn. umgesetzt (395 mg, 96% *Triäthylammoniumchlorid*). Lösungsmittel sowie überschüss. Dipolarophil wurden bis 190°(Bad)/0.001 Torr abgezogen. Umlösen des Rückstandes aus Äthanol/Methylenchlorid ergab 861 mg (77%) gelbe Prismen mit Schmp. 228–230°.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374.5) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48 Gef. C 86.66 H 6.15 N 7.65

Das nach *Vorländer et al.*⁹⁾ dargestellte Präparat von **19** schmolz bei 228–230° (Lit.⁹⁾: 222–223°) und war nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit obigem identisch. Beide Proben gaben mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine tiefgrüne (himmelblaue⁹⁾) Farbe.

1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol (**20**): 749 mg (2.00 mMol) **19** und 0.65 g (2.65 mMol) *Chloranil* kochte man in 8 ccm Trichlorbenzol (techn.) 48 Stdn. unter Rückfluß. Aufarbeitung durch Ausziehen mit 4-proz. Kalilauge, Waschen mit Wasser, Trocknen und Abdestillieren des Solvens. Bei 140–240°(Bad)/0.001 Torr wurde ein gelbes Öl übergetrieben, das aus Äthanol/Methylenchlorid 645 mg (87%) farblose Kristalle gab, die nach Umlösen aus Petroläther (80–110°) bei 216–218° (Lit.⁷⁾: 215–217°) schmolzen. Misch-Schmp. und IR-Vergleich zeigten die Identität mit **20**.

Auch beim Erhitzen von **19** mit Schwefel wurde **20** in größerer Menge isoliert.

3.5.5-Triphenyl-1-[2.4.6-tribrom-phenyl]- Δ^2 -pyrazolin (**21**): 4.00 g (7.8 mMol) *Benzoessäure-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazid]-bromid*¹⁶⁾ wurden in 12.0 g (68 mMol) *1.1-Diphenyl-äthylen* gelöst und tropfenweise mit 1.5 ccm (10.7 mMol) *Triäthylamin* versetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion erwärmte man 5 Stdn. auf siedendem Wasserbad und saugte von 1.51 g (107%) *Triäthylammoniumbromid* ab. Einengen und Anreiben des schwarzbraunen Rückstandes mit Aceton führte zu 1.72 g (36%) fast farblosen Kristallen vom Zers.-P. 243–246°. Nach Umlösen aus Benzol Zers.-P. 247–248°.

$C_{27}H_{19}Br_3N_2$ (611.2) Ber. C 53.05 H 3.13 N 4.58 Gef. C 52.99 H 3.24 N 4.53

Entbromung von 21: In 10 ccm Methanol vorhydriertes Raney-Nickel nahm nach Zugabe von ca. 0.2 g Kaliumhydroxid und 430 mg (0.70 mMol) **21** innerhalb von 3 Stdn. 128% der ber. *Wasserstoff*-Menge auf. Man filtrierte, wusch mit siedendem Äthanol und arbeitete mit Benzol/2*n* HCl auf. Nach Anreiben des Rückstandes der organ. Phase mit Benzol kristallisierten 140 mg (53%) schwach fluoreszierende gelbe Kristalle mit Schmp. 220–225°. 4mal aus Benzol: Schmp. der gelben Nadelchen 226–227.5°. IR-Spektrum und Misch-Schmp. sicherten die Identität mit **19**.

¹⁵⁾ P. Pfeiffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 1777 (1915).

¹⁶⁾ J. E. Humphries, E. Bloom und R. Evans, J. chem. Soc. [London] **123**, 1766 (1923).