

Hans Brockmann und Axel Zeeck*)

3.3'(5.5')-Bipyrazolyl-Derivate durch Oxydation des Diazomethan-Adduktes von Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 5. April 1967)

Durch Oxydation des Diazomethan-Adduktes von Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] (1) entsteht neben Benz[*f*]indazol-chinon-(4.9) (3a) 4.4'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (5a); das Ausbeuteverhältnis hängt weitgehend von der Art des Oxydationsmittels ab. — 5a zeigt Ring-Ketten-Tautomerie und läßt sich in beiden Molekülhälften zu einem Lacton (6c) und einem cyclischen Äther (8) reduzieren. — Alkalischmelze von 5a liefert Benzoesäure und 4.4'-Dicarboxy-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (11a), das leicht zu Bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (12) decarboxyliert.

Das Addukt 2 aus Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] (1) und Diazomethan liefert, in wäbr. Alkalihydroxid oxydiert, Benz[*f*]indazol-chinon-(4.9) (3a)¹⁾. Analog reagieren auch kompliziertere Derivate von 1, sofern sie an C-3 und C-3' unsubstituiert sind. Sind solche Verbindungen Naturstoffe, so kann ihre Strukturermittlung, wie beim Actinorhodin gezeigt²⁾, durch „Diazomethan-Abbau“ sehr erleichtert werden.

Tab. 1. Oxydation des Diazomethan-Adduktes (2) von Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] (1) in 2–4*n* Alkalihydroxid

Oxydationsmittel	Benz[<i>f</i>]indazol-chinon-(4.9) (3a) ^{a)}	Ausb. (%) Verbindung Z (5a) ^{b)}
Kaliumhexacyano-ferrat(III)	15	51
Luft	56	20
Wasserstoffperoxid	72	5

^{a)} Isoliert als 3b und 4.

^{b)} Isoliert als Methylester 5b.

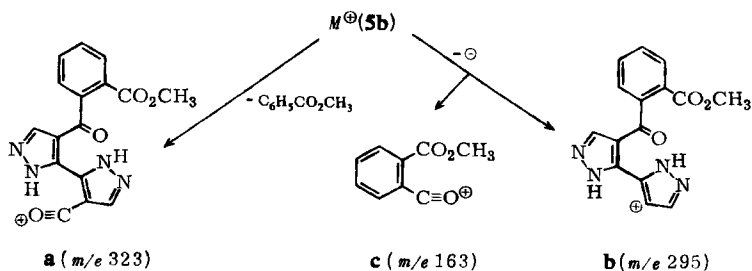
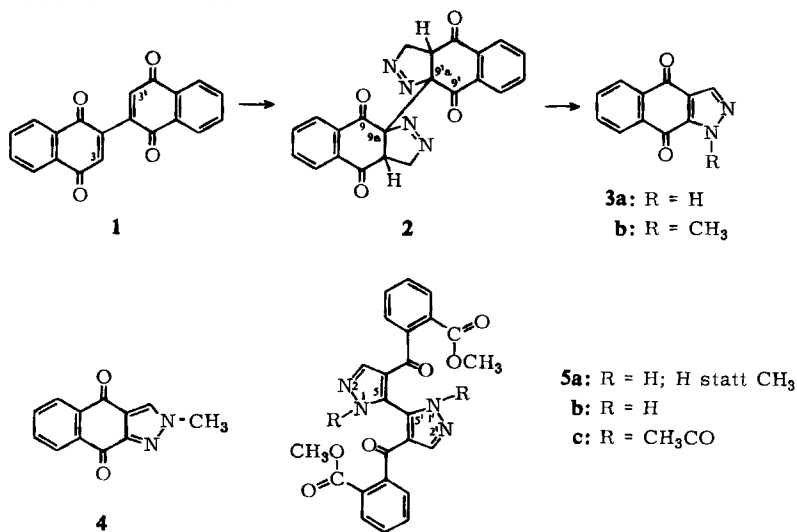
Beim Abbau von 2 hängt die 3a-Ausbeute weitgehend von der Art des Oxydationsmittels ab. Am größten war sie mit Wasserstoffperoxid (Tab. 1). Um zu sehen, welche Reaktionen bei der Oxydation von 2 mit dessen Abbau zu 3a konkurrieren, haben wir eine Verbindung Z untersucht, die bei der Luftoxydation von 2 neben 3a entsteht und

*) Aus der Dissertat. A. Zeeck, Univ. Göttingen 1966.

¹⁾ H. Brockmann, K. van der Merwe und A. Zeeck, Chem. Ber. 97, 2555 (1964).

²⁾ H. Brockmann, A. Zeeck, K. van der Merwe und W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 698, 209 (1966).

bereits als kristallisiertes Methylderivat vom Schmp. 269–270° isoliert worden war¹⁾. Auch dessen Ausbeute fanden wir abhängig von der Art des Oxydationsmittels, sie war umso höher je weniger **3a** nebenher entstand und optimal (51%) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 4*n* NaOH. Bei größerer oder kleinerer Alkalihydroxid-Konzentration nahm sie ab.



4,4'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (**5a**) und seine Derivate

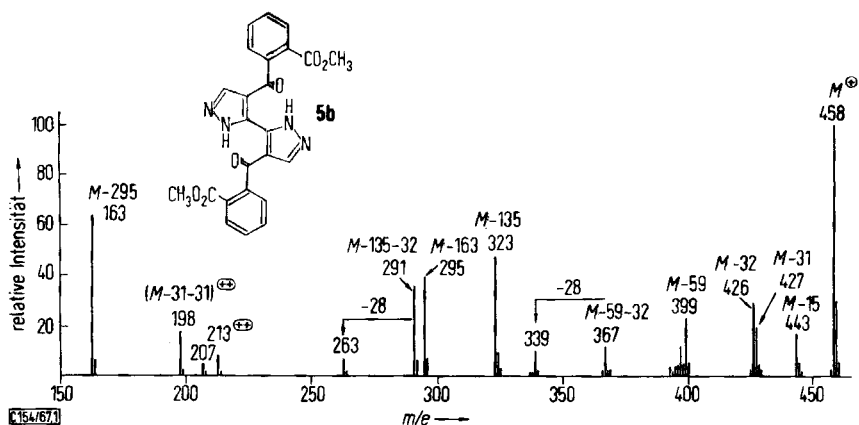
Aus dem rohen, mit Diazomethan methylierten Kaliumhexacyanoferrat(III)-Oxydationsprodukt von **2** isolierten wir das methylierte **Z** wie früher¹⁾ durch Absublimieren von **3b** und **4** und Chromatographie des Rückstandes aus Chloroform an saurem Fluoreszenz-Kieselgel³⁾. Das Methylierungsprodukt sublimiert i. Hochvak. bei 230°, ist unlöslich in wäbr. Natriumhydrogencarbonat und hat die massenspektrometrisch gesicherte Formel C₂₄H₁₈N₄O₆ mit zwei alkalisch verseifbaren Methoxylgruppen. Das bei der Verseifung entstandene kristallisierte **Z** ist eine in Dimethylsulfoxid zweibasisch titrierbare Säure C₂₂H₁₄N₄O₆, die zwei O-Atome mehr

³⁾ H. Brockmann und F. Volpers, Chem. Ber. **82**, 95 (1949). Saures Kieselgel, vermischt mit 1.5% seines Gewichtes an „Leuchtfarbe ROT N, phosphoreszierend“, Riedel-de Haën AG.

enthält als **2**. Eine Säure dieser Zusammensetzung, deren Methylester noch bei 230° beständig ist, kann aus **2** nur durch oxydative Spaltung der 9.9a- und 9'.9'a-Bindung entstehen. Danach müßte **Z** das Bipyrazolyl-Derivat **5a** sein (nach Methylierung **5b**). Die Bestätigung brachten IR-, NMR- und Massenspektren beider Verbindungen.

Das IR-Spektrum von **5b** hat Banden bei 3077/cm (cheliertes NH), 1647/cm (CO benachbart zu zwei aromatischen Ringen) und 1727/cm (CO₂CH₃ am aromatischen Ring)⁴⁻⁶. **5a** (= **Z**) hat eine breite Absorption mit mehreren kleinen Maxima zwischen 3077–2475/cm (NH, cheliertes CO₂H überlagert) sowie zwei Banden bei 1706/cm (CO₂H) und 1626/cm (Keton-CO).

Da **5b** zu wenig löslich ist, wurde das NMR-Spektrum seiner Diacetylverbindung **5c** (oder Acetyle an N-2, N-2') aufgenommen. Es zeigt an: Zwei N-Acetylc [Singulett bei $\delta = 2.80$ ppm (6)], zwei Methoxyle [Singulett bei $\delta = 3.77$ (6)] und zwei Pyrazol-CH [Singulett bei $\delta = 8.31$ (2)]. Zwei Multipletts bei $\delta = 7.60$ bzw. $\delta = 7.97$ sind den acht aromatischen Protonen zuzuordnen. Da die Acetylc, Methoxyle und Pyrazol-CH-Gruppierung beider Molekülhälften jeweils nur *ein* scharfes Signal geben, müssen ihre Wasserstoffatome gleiche Umgebung haben und beide Molekülhälften somit gleich sein.



Massenspektrum von 4.4'-Bis-[2-methoxycarbonyl-benzoyl]-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**5b**)

Im Massenspektrum (Abbild.)⁷⁾ von **5b** bestätigen die Ionen *M*-15, *M*-31 und *M*-59 das Vorliegen von Methoxycarbonylgruppen an aromatischen Ringen. Der Peak bei *m/e* 426 entsteht durch Eliminierung von Methanol aus dem Molekül-Ion, was leicht absplittbaren Wasserstoff in unmittelbarer Nähe der Methoxycarbonylgruppen erfordert⁸⁾. Diese Be-

4) W. Ried und H. Mengler, Liebigs Ann. Chem. **678**, 95 (1964).

5) V. G. Vinokurov, V. S. Troitskaya, N. D. Solokhina und I. I. Grandberg, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 498 (1963).

6) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag Darmstadt 1966.

7) Die Massenspektren verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. Spiteller.

8) G. Spiteller, Mh. Chem. **92**, 1147 (1961); G. Spiteller, Massenspektrometrische Struktur-analyse Organischer Verbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

dingung erfüllt allein Imino-Wasserstoff an N-1 und auch dann nur, wenn sich Diazomethan entsprechend Formel 2 an 1 addiert; d. h. der Peak $M-32$ kann als Bestätigung für die bisher nur aus Analogiegründen angenommene Additionsrichtung des Diazomethans gelten.

Das Ion bei m/e 367 — aus dem Molekül-Ion durch Abgabe von Methanol und Methoxycarbonyl ($M-32-59$) entstanden — verliert Kohlenmonoxid unter Bildung des Ions der Masse 339. Abspaltung von zwei Methoxy-Radikalen aus dem Molekül-Ion führt zu einem doppelt geladenen Ion ($M-31-31$) bei m/e 198 mit der Masse 396.

Die Fragmente mit der, vom Molekül-Ion abgesehen, größten Häufigkeit entstehen durch Spaltung an den Carbonylgruppen. Ablösen eines Benzoessäure-methylester-Radikals aus M^{\oplus} führt zum Ion **a** bei m/e 323 ($M-135$), Bindungsbruch zwischen Pyrazolring und Carbonylgruppe zu **b** (m/e 295) und **c** (m/e 163); eine Bestätigung, daß die Methoxycarbonylgruppe am Benzolring steht. Aus dem Ion bei m/e 291 ($M-135-32$) entsteht durch Eliminierung von Kohlenmonoxid das Fragment bei m/e 263.

H-Brücken zwischen den NH- und Carbonylgruppen von **5b** können die aromatischen Ringsysteme und Carbonyle einebnen. Der dadurch bedingte Gewinn an Mesomerie-Energie sollte das Gleichgewicht der tautomeren Pyrazolringe ganz auf die Seite der 1-H-Verbindungen verschieben. Damit steht in Einklang: 1. Die auffallend langwellige Lage des ersten UV-Maximums bei $326\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16800$; Cyclohexan/Dioxan 20:1) [Maximum von Bipyrazolyl-(3,3'(5,5')): $239\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14200$)]; nach Acetylierung der beiden NH-Gruppen liegt das längstwellige Maximum bei $257\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25200$). 2. Die niedrige Wellenzahl der NH- und CO-Bande bei $3077/\text{cm}$ bzw. $1647/\text{cm}$. Nach Acetylierung der NH-Gruppen hat die CO-Bande die gleiche Lage ($1669/\text{cm}$) wie die Ketocarbonylbande des 2-Benzoyl-benzoessäure-methylesters⁹⁾. Gegen intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Pyrazolringen spricht die charakteristische NH-Valenzschwingung, der scharfe Schmelzpunkt und die Sublimierbarkeit. Dagegen bilden sich in **5a** intermolekulare H-Brücken zwischen den Carboxygruppen; erkennbar an der breiten OH-Valenzschwingungsabsorption zwischen 3100 und $2400/\text{cm}$ (der NH-Bande überlagert), der Unlöslichkeit in organischen Solvenzien und dem Fehlen eines Schmelzpunktes (Zers. ab 335°).

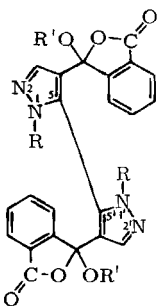
Ebenso wie *o*-Benzoyl-benzoessäure¹⁰⁾ wird **5a** leicht lactolisiert (Ring-Ketten-Tautomerie¹¹⁾). Umsetzen mit Thionylchlorid und anschließend mit Methanol lieferte eine amorphe Verbindung; dem IR-Spektrum nach **6a** (Fehlen der CO-Banden von **5b**; γ -Lactolbande bei $1789/\text{cm}$). Erwärmen mit wäbr. Alkalihydroxid verseifte zu **5a**. Die Methoxyl-Werte waren halb so groß wie berechnet; offenbar wird das schwerlösliche **6a** unvollständig verseift.

Acetanhydrid/Pyridin lactolisiert und acetyliert **5a** zu einem Tetraacetat, das nach **6b** (oder Acetyle an N-2, N-2') zu formulieren ist. Denn das IR-Spektrum hat statt der NH-, OH-, Säurecarbonyl- und Arylketon-Bande von **5a** eine Acetyl-CO-Bande bei $1748/\text{cm}$ sowie eine γ -Lactol-CO-Bande bei $1789/\text{cm}$. Durch scharfe Singulets im NMR-Spektrum geben sich zu erkennen: Zwei *O*-Acetyle [$\delta = 2.05\text{ ppm}$ (6)], zwei *N*-Acetyle [$\delta = 2.52$ (6)], zwei Pyrazol-CH [$\delta = 8.30$ (2)] und durch Signalgruppen um 7.57 ppm acht aromatische Protonen.

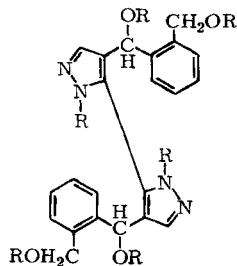
⁹⁾ W. A. Bonner, J. Amer. chem. Soc. **85**, 439 (1963).

¹⁰⁾ M. S. Newman und C. D. McCleary, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1537 (1941); M. S. Newman und C. W. Muth, ebenda **73**, 4627 (1951).

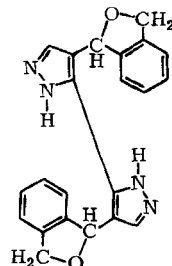
¹¹⁾ P. R. Jones, Chem. Reviews **63**, 461 (1963).



6a: R = H; R' = CH₃
b: R = R' = CH₃CO
c: R = H; H statt OR'



7a: R = H
b: R = CH₃CO



8

Wie *o*-Benzoyl-benzoesäure⁹⁾ läßt sich **5a** nach Reduktion der Carbonyle leicht lactonisieren. Erhitzen mit Zinkstaub in wäßr. Alkalihydroxid lieferte nach Ansäuern eine neutrale, erst beim Erwärmen in *2n* Alkalihydroxid lösliche Verbindung C₂₂H₁₄N₄O₄. Sie enthält zwei O-Atome weniger als **5a**, zeigt eine scharfe IR-Bande bei 1754/cm (α,β -ungesättigtes γ -Lacton) sowie eine Pyrazol-NH-Bande bei 3311/cm und ist demnach das Lacton **6c**.

Mit Lithiumalanat in Tetrahydrofuran gab **5b** ein amorphes Reduktionsprodukt C₂₂H₁₈N₄O₂, das vier O-Atome weniger und vier H-Atome mehr enthält als **5a**. Danach wird der zunächst entstandene Alkohol intramolekular zu **8** veräthert, was IR- und NMR-Spektrum bestätigen. Das Reduktionsprodukt zeigt keine IR-Carbonylbanden. Die Pyrazol-NH-Gruppen geben sich durch ein Maximum bei 3259/cm zu erkennen.

Das NMR-Spektrum, dem OH-Signale fehlen, zeigt an: Zwei Pyrazol-NH [Singulett bei $\delta = 9.86$ ppm (2)], acht aromatische Protonen und zwei Pyrazol-CH (Signale um $\delta = 7.26$), zwei Methylengruppen [$\delta = 5.18$ (4)], flankiert von einem Aromaten und einem O-Atom, sowie zwei Methingruppen [$\delta = 6.57$ (2)]. Die Signale der Methylen- und Methin-Protonen sind gegen die von Benzhydrol und Benzylalkohol um 0.60 bzw. 0.77 ppm nach niederen Feldern verschoben, was wir auf die Ringäther-Struktur und den am Methin-C-Atom stehenden Pyrazolring zurückführen. Daß die Signale beider Gruppen geringfügig aufgespalten sind, kann durch long range-Kopplung bedingt sein. Auch ist nicht auszuschließen, daß die Methylen-Protonen im unsymmetrisch substituierten Ringäther AB-Aufspaltung geben; und schließlich ist zu berücksichtigen, daß das gemessene Präparat ein Gemisch von NH-Tautomeren ist.

Mit Acetanhydrid/Perchlorsäure lassen sich die Ätherbindungen von **8** acetylieren. Dabei entsteht ein Hexaacetat C₃₄H₃₄N₄O₁₀, dessen Konstitution **7b** (oder Acetylen an N-2, N-2') durch das NMR-Spektrum bewiesen wird.

Drei Singulets bei $\delta = 1.82$ (6), 2.02 (6) und 2.68 ppm (6) lassen zwei Paare *O*-Acetylene und zwei *N*-Acetylene erkennen. Die Pyrazol-CH-Protonen geben ein Singulett bei $\delta = 7.97$ (2), das um 0.70 ppm weiter feldabwärts liegt als das CH-Signal am Stickstoff nicht acetylierter Bipyrazolyl-Derivate¹²⁾. Eine Signalgruppe bei $\delta = 7.43$ (8) ist den acht aromatischen Pro-

¹²⁾ Vgl. auch I. Elguero, A. Fruchier und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France 1966, 2075.

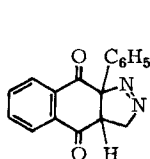
tonen zuzuordnen, ein Singulett bei $\delta = 7.74$ (2) den beiden Methinprotonen. Dieses ist gegenüber dem entsprechenden Signal von **8** um 1.17 ppm nach niedrigerem Feld verschoben (Einfluß von *O*-Acetyl; zum Vergleich: Benzhydrol- $\delta_{\text{CH}} = 5.80$; Benzhydrolacetat- $\delta_{\text{CH}} = 6.82$ ppm). Das Signal der Methylenprotonen bei $\delta = 5.23$ (4), $J_{\text{AB}} = 12.5$ Hz, liegt an gleicher Stelle wie das entsprechende Signal von **8**. Da der *o*-Substituent die freie Drehbarkeit der Methylengruppe aufhebt, sind deren Protonen nicht mehr gleichwertig und zeigen daher die angegebene Kopplung.

Oxydation des Diazomethan-Adduktes von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4)

Um zu sehen, ob auch in Diazomethan-Addukten von 2-substituierten Naphthochinonen-(1.4) die 9.9a-Bindung oxydativ so gespalten wird wie in **2**, wurden Addukt **9a** von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) sowie die Addukte **9b** und **9c**¹³⁾ von 2-Methyl- und 2-Diphenylmethyl-naphthochinon-(1.4) in 4*n* NaOH mit Kaliumhexacyanoferrat(III) umgesetzt. **9b** und **9c** gaben keine alkalilöslichen Produkte.

Die Konstitution des noch nicht beschriebenen **9a** wird durch das IR- und NMR-Spektrum bewiesen [CO-Bande bei 1689/cm. Keine NH-Bande um 3500/cm. NMR-Signalgruppe bei $\delta = 7.28 - 8.21$ ppm (9) (9 arom. Protonen). Signale mit ABX-Aufspaltung bei $\delta_{\text{A}} = 5.28$, $\delta_{\text{B}} = 4.65$ und $\delta_{\text{X}} = 3.58$ ppm; $J_{\text{AB}} = 15.0$ Hz, $J_{\text{AX}} = 9.5$ Hz, $J_{\text{BX}} = 9.0$ Hz zeigen zwei Methylenprotonen und ein Methinproton an].

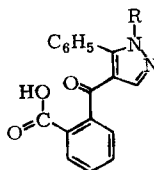
Oxydation von **9a** in 4*n* NaOH mit Kaliumhexacyanoferrat(III) oder Luft gab zu 70 bzw. 42% eine in Dimethylsulfoxid einbasisch titrierbare Säure $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, die ein O-Atom mehr enthält als **9a** und mit Diazomethan einen Methylester lieferte. Die sich bereits aus diesen Befunden für Säure und Methylester ergebenden Formeln **10a** bzw. **10b** werden durch das IR-, NMR- und Massenspektrum bestätigt.



9a

9b: CH_3 statt C_6H_5

c: $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ statt C_6H_5



10a: R = H

b: R = H; CH_3O statt OH

c: R = CH_3CO ; CH_3O statt OH

10b zeigt IR-Banden bei 3345 (Pyrazol-NH), 1642 (CO an Pyrazol- und aromatischem Ring⁴⁻⁶⁾), 1736/cm (Ester-CO); **10a** gab intensive Absorption um 3236 (CO_2H , NH) und Banden bei 1727 (Säure-CO) sowie 1608/cm (CO an Pyrazol- und aromatischem Ring). Die im Vergleich zu **10b** um 34/cm erniedrigte Wellenzahl der Carbonylbande sowie die fehlende Absorption um 2500/cm (keine intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Carboxygruppen) spricht für Chelatbildung der Carboxygruppe mit dem Keton-CO. Im Einklang damit steht die nahezu gleiche Lage von Säure-CO- und Ester-CO-Bande; ferner schmilzt **10a** scharf und ist sublimierbar.

¹³⁾ F. M. Dean, P. G. Jones, R. B. Morton und P. Sidisunthorn, J. chem. Soc. [London] 1963, 5336.

Im NMR-Spektrum des *N*-Acetylderivates **10c** (oder Acetyl an N-2) von **10b** liegen die Signale von *N*-Acetyl- und Methoxycarbonyl bei $\delta = 2.73$ (3) und $\delta = 3.75$ ppm (3). Durch eine Signalgruppe bei $\delta = 7.45$ und 7.88 (9) und ein Singulett bei $\delta = 8.19$ (1) geben sich neun aromatische Protonen bzw. ein Pyrazol-CH zu erkennen.

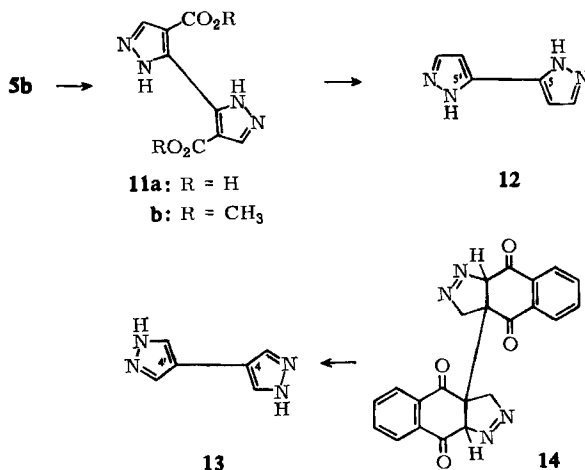
Das Massenspektrum von **10b** zeigt das Molekül-Ion und die daraus durch Ablösung von Methyl, Methoxyl und Methoxycarbonyl hervorgehenden Fragmente *M*-15, *M*-31 und *M*-59. Das Ion mit der größten Intensität entsteht durch Verlust eines Benzoesäure-methylester-Radikals. Im Gegensatz zu **5b** spaltet **10b** kein Methanol ab, was dafür spricht, daß bei **5b** das für die Eliminierung von Methanol benötigte Wasserstoffatom aus der anderen Molekülhälfte stammt. In der Umgebung der Methoxycarbonylgruppe von **10b** stehen nur aromatische Wasserstoffatome, die als Partner bei der Methanol-Abspaltung ausscheiden.

Abbau von **5b** zur Stammverbindung Bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**12**)

Die der Formel **2** zugrundeliegende Additionsrichtung des Diazomethans war bisher nicht bewiesen. Für sie sprach, daß bei der Addition an 2-substituierte Chinone-(1.4) in allen untersuchten Fällen die CH₂-Gruppe des Diazomethans an C-3 angreift. Addition an **1** in umgekehrter Richtung unter Bildung von **14** war jedoch nicht auszuschließen; wohl aber entgegengesetzte Additionsrichtung in den Molekülhälften. Denn unsere aus **2** gewonnenen Bipyrazolyl-Derivate geben für stellungs-gleiche Wasserstoffatome beider Molekülhälften nur *ein* scharfes NMR-Signal.

Da sich das Diazomethan-Addukt von **1** schnell zersetzt und überdies schwerlöslich ist, war durch NMR-Spektrometrie nicht zwischen **2** und **14** zu entscheiden. Dagegen gelang dies durch Abbau von **5a** zum Stamm-Bipyrazolyl, das, wenn **2** gilt, die Konstitution **12** hat, und, wenn **14** richtig ist, **13** sein muß.

5b ließ sich in der Alkalischmelze bei 160° in Benzoesäure und das noch nicht beschriebene sublimierbare 4.4'-Dicarboxy-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**11a**) spalten. **11a** zeigt mehrere Maxima zwischen 3130–2450/cm (NH, cheliertes CO₂H) sowie eine Bande bei 1689/cm (CO₂H). Der mit Diazomethan erhaltene Dimethylester **11b** zeigt IR-Banden bei 3077 (NH); 1712 (Schulter) und 1684/cm (CO₂CH₃).



Im Massenspektrum von **11b** gibt es Fragmente, die aus dem Molekül-Ion (m/e 250) durch Verlust von Methoxyl ($M-31$), Methanol ($M-32$), Methoxyl und Methanol ($M-31-32$) oder zwei Methanolmolekülen ($M-32-32$) entstehen. CO (28) wird nicht abgespalten, vermutlich, weil die Bruchstücke sich durch Ringschluß über diese Gruppe stabilisieren. Die Methanol-Eliminierung ist offenbar auch hier auf die räumlich begünstigte Wechselwirkung der Methoxycarbonylgruppe mit der NH-Gruppe der anderen Molekülhälfte zurückzuführen.

Bei 300° wird **11a** zum sublimierbaren Bipyrazolyl $C_6H_6N_4$ vom Schmp. 259° decarboxyliert. Es ist nicht mit dem durch eindeutige Synthese erhaltenen Bipyrazolyl-(4,4') (**13**)¹⁴⁾ identisch, sondern mit dem Reaktionsprodukt¹⁵⁾ aus Diacetylen und 2 Mol Diazomethan, dessen Konstitution als Bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (**12**) oder dem 3(5),4'-Derivat bislang nicht ganz gesichert war. Damit ist bewiesen, daß das Diazomethan-Addukt von **1** Formel **2** hat und die daraus erhaltenen Verbindungen **12**-Derivate sind.

12 zeigt im Bereich der NH-Valenzschwingungen komplexe Absorption [Banden bei 3115, 3022, 2935, 2890/cm; Schultern bei 2858, 2812, 2757, 2712, 2655/cm], was — wie beim Pyrazol¹⁶⁾ — das Vorliegen starker intermolekularer Wasserstoffbrücken beweist. Da jede Molekülhälfte Donator- und Acceptor-Gruppen enthält, ist mit weitgehender Vernetzung im Molekülverband zu rechnen und daher verständlich, daß **12** viel höher schmilzt und sublimiert als Pyrazol (Schmp. 70°). Im Elektronenspektrum von **12** (95proz. Äthanol) ist die Hauptbande (239 $m\mu$) um 18 $m\mu$ längerwellig und in ihrer Extinktion ($\epsilon = 14\,200$) vierfach größer als beim Pyrazol. Im Massenspektrum treten neben dem Molekül-Ion (m/e 134) Fragmente geringer Intensität auf, die durch aufeinanderfolgende Abspaltung von Molekülteilen der Masse 29, 26 und 27 entstehen.

Zum Reaktionsverlauf

Addukt **2** gehört in die Reihe der „blockierten“ Pyrazolinderivate, die sich durch Spaltung und Umlagerung stabilisieren können^{13,17,18)}. Bei **2** gibt es für derartige Reaktionen formal drei Möglichkeiten: 1. Spaltung in 2 Moll. Benz[*f*]indazol-chinon-(4,9) (**3a**), 2. Bindungsbruch zwischen C-9 und C-9a sowie C-9' und C-9'a unter Bildung eines Bipyrazolyl-Derivates, 3. Stickstoff-Eliminierung unter Entstehung von Bis-[3-methyl-naphthochinon-(1,4)-yl-(2)]. Alle drei Reaktionen lassen sich realisieren: Weg 1 und 2 durch Oxydation in alkalischem Medium, Weg 3 thermisch*).

Für den oxydativen Abbau **2** → **3a** in wäßr. Alkali haben wir folgenden Mechanismus angenommen¹⁾: 1. Übergang von **2** in Dianion **18**, 2. Einelektronen-Übergang von **18** zum Oxydationsmittel unter Bildung von Radikal-Anion **19**, 3. Zerfall von **19** in **15** und Radikal-

*) Vgl. Dissertat. A. Zecek, Univ. Göttingen 1966.

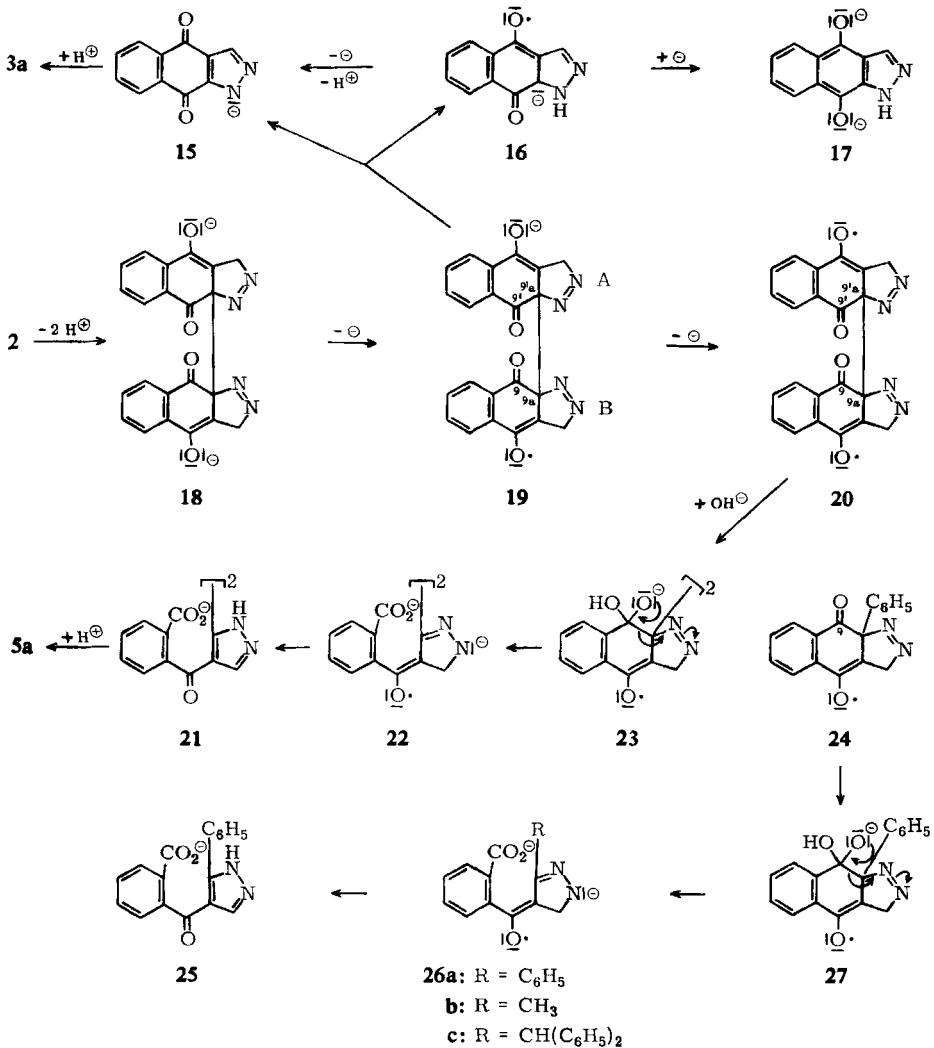
14) S. Trofimenko, J. org. Chemistry **29**, 3046 (1964).

15) R. Kuhn und K. Henkel, Liebigs Ann. Chem. **549**, 279 (1941).

16) D. M. W. Anderson, J. L. Duncan, F. J. C. Rossotti, J. chem. Soc. [London] **1961**, 140.

17) F. M. Dean, P. G. Jones und P. Sidisunthorn, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5186.

18) W. C. Howell, M. Ktenas und J. M. MacDonald, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1719.



Anion **16**, das für die zwischendurch auftretende Grünfärbung der Reaktionslösung verantwortlich ist¹⁹⁾ und durch Einelektronen-Übergang zu **15** oxydiert wird.

Für den Zerfall von **19** in **15** und **16** gibt es zwei Möglichkeiten: 1. Entkopplung der 9a.9'a-Bindung, wobei Molekülhälfte B von **19** zu **15** und A zu **16** wird. 2. Fragmentierung²⁰⁾ von **19**, wobei B das Radikal-Anion **19** nucleofug verläßt und **15** aus A entsteht. Da die negativ geladene Hälfte von **19** Polarisierung der 9a.9'a-Bindung

¹⁹⁾ Ein ähnlich tieffarbiges, als Semichinon-Anion identifiziertes Zwischenprodukt tritt bei der Reduktion von *N*-methyltem Pyrazolo[4.5-*f*]indazol-chinon-(4.8) auf; vgl. *K. H. Schulmeyer*, Dissertat., Univ. Göttingen 1965.

²⁰⁾ *C. A. Grob* und *W. Baumann*, *Helv. chim. Acta* **38**, 595 (1955); *C. A. Grob*, *Experientia* [Basel] **13**, 126 (1957); *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967).

erwarten läßt, dürfte die Fragmentierung bevorzugt sein. Gibt **19** ein weiteres Elektron ab, bevor es in **15** und **16** übergeht, so entsteht **20**, das bei Entkopplung der 9a,9'a-Bindung in 2 Moll. **3a** zerfallen würde.

Auch die Oxydation von **9a** wird über dessen Anion verlaufen und zunächst **24** liefern, bei dem Fragmentierung analog **19** → **15** + **16** ausgeschlossen ist. Als Wege zur Stabilisierung verbleiben Pyrazolbildung oder Stickstoff-Eliminierung. Im Gegensatz zu **9b** und **9c**¹³⁾ entsteht aus **9a** überwiegend ein Pyrazol-Derivat (**10a**). Dafür erscheint uns folgender Reaktionsweg plausibel: 1. Anlagerung eines Hydroxyl-Ions an C-9 in **24** zu **27**, 2. Ladungsverschiebung (Fragmentierungsschema) zu **26a**, dessen Stabilisierung der Phenylrest begünstigt²¹⁾, 3. Weiterer Einelektronen-Übergang von **26a** zum Oxydationsmittel unter Bildung von **25**. Dieses wäre demnach durch oxydative Hydrolyse²²⁾ aus **9a** entstanden, was dadurch erleichtert wird, daß die Phenylgruppe **26a** stabilisiert. Da ein derartiger Effekt bei **26b** und **26c** fehlt, ist bei **9b** und **9c** die Stickstoff-Eliminierung bevorzugt.

Gilt für **9a** → **10a** der angenommene Mechanismus, so sollte die Oxydation von **18** zu **5a** analog verlaufen; hier in beiden Molekülhälften und in Konkurrenz zum Abbau **18** → **15** bzw. **3a**. Daß mit Wasserstoffperoxid überwiegend **3a**, mit Kaliumhexacyanoferrat(III) dagegen **5a** als Hauptprodukt entsteht, müßte durch verschiedenen Wirkungsmechanismus der Oxydantien erklärt werden, etwa durch die Annahme, daß 1. bei Oxydation mit Wasserstoffperoxid das aus **18** entstehende Radikal-Ion **19** so schnell zu **15** abgebaut wird, daß nur in geringem Ausmaß **20** und daraus **5a** entsteht, und 2. **20** wenigstens in einer Molekülhälfte hydrolysiert wird, bevor es in 2 Moll. **3a** zerfällt.

Das mit Wasserstoffperoxid nur in geringer Ausbeute anfallende **5a** könnte mit Kaliumhexacyanoferrat(III) dann zum Hauptprodukt werden, wenn dieses Oxydant **18** vorwiegend in **20** überführt. Kaliumhexacyanoferrat(III), ein typisches Einelektronen-Oxydationsmittel²³⁾, oxydiert Ketone in alkalischem Medium nur, wenn Enolisierung möglich ist. Die Reaktion läuft über charge transfer-Komplexe, freie Radikale sind nicht immer nachweisbar^{24,25)}. Es erscheint plausibel, daß wegen des hohen Oxydationspotentials in 4*n* Alkalihydroxid beide elektronenreichen Zentren von **18** (die nicht konjugiert sind) zugleich angegriffen werden und im charge transfer-Komplex die Lebensdauer von **20** so verlängert ist, daß die Hydrolyse wenigstens in einer Molekülhälfte zum Zuge kommt. Neben **20** entstehendes **19**, bei dem Weiteroxydation zu **20** und Fragmentierung zu **3a** Konkurrenzreaktionen sind, würde dann das neben **5a** in geringer Ausbeute entstehende **3a** liefern.

Für die Bildung eines charge transfer-Komplexes spricht die bei Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(III) auftretende blutrote Farbe der Lösung, die nach kurzer Zeit wieder gelb wird. Daß Kaliumhexacyanoferrat(III) anders mit **2** reagiert als Wasserstoffperoxid, zeigen auch folgende Befunde. Das in wäßr. Alkalihydroxid gelbrote **17** (Leukoverbindung von **3a**) wird durch Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid über das grüne **16** zu **15** oxydiert. Ebenso

²¹⁾ Eine ähnliche Radikalstufe wird bei der Oxydation von Pyrazolidinon-(3)-Derivaten durchlaufen; s. *W. E. Lee*, *J. org. Chemistry* **30**, 2571 (1965).

²²⁾ *M. M. Shemyakin* und *L. A. Shchukina*, *Quart. Rev.* **10**, 261 (1956).

²³⁾ *B. S. Thyagarajan*, *Chem. Reviews* **58**, 439 (1958).

²⁴⁾ *P. T. Speakman* und *W. A. Waters*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 40.

²⁵⁾ *W. A. Waters*, *Angew. Chem.* **77**, 868 (1965).

tritt beim Umsetzen von **2** mit den gleichen Oxydationsmitteln eine grüne, von uns als **16** angesehene Zwischenstufe auf. Mit Kaliumhexacyanoferrat(III) dagegen geben **2** und **17** keine grünen Zwischenprodukte.

Die unter Luftabschluß gehaltene, anfangs gelbbraune Lösung von **2** in 4*n* Alkalihydroxid wird im Verlauf einiger Stdn. dunkelbraun und dann tief rotbraun. Nach 6 Stdn. gaben derartige Lösungen mit Luftsauerstoff, Wasserstoffperoxid oder Kaliumcyanoferrat(III) **3a** sowie **5a** je in etwa 40proz. Ausbeute. Längere Alkalieinwirkung änderte die Ausbeuten nicht mehr.

Zwei Deutungen sind möglich: 1. **2** wird ohne Spaltung von C—C-Bindungen durch Enolisierung und durch Isomerisierung in den Heteroringen in zwei verschiedene Anionen verwandelt, von denen jedes nur in einer Richtung oxydiert werden kann. 2. Die 9.9a- und 9'.9'a-Bindungen bzw. die 9a.9'a-Bindung werden auch ohne Oxydation langsam gespalten. **5a** und **3a** sind schließlich in reduzierter Form vorgebildet und entstehen bei Zugabe des Oxydationsmittels. Zu erklären bliebe in beiden Fällen, warum die Oxydationsprodukte in gleicher Menge anfallen, es sei denn, dies wird als Zufall angesehen²⁶⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Spektroskopische Daten wurden wie folgt erhalten: IR-Spektren (KBr-Preßlinge), Perkin-Elmer Modell 21; Elektronenspektren, Zeiss PMQ II; NMR-Spektren, Varian 60 MHz, Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard; Atlas CH-4 Massenspektrometer, direkter Einlaß, TO4-Ionenquelle⁷⁾.

4,4'-Bis-[2-methoxycarbonyl-benzoyl]-bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (5b): Zu einer Suspension von 500 mg *Bis-[naphthochinon-(1,4)-yl-(2)] (1)* in 200 ccm Chloroform gab man einen dreifachen Überschuß an äther. *Diazomethan* und schüttelte nach 10 Min. die blaßgelbe Lösung mit 2 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* in 200 ccm 4*n* NaOH (auf 10° gekühlt). Der beim Neutralisieren mit 2*n* HCl aus der wäßr. Phase ausgefallene Niederschlag wurde trocken in 150 ccm Chloroform suspendiert und mit überschüss. äther. *Diazomethan* methyliert. Aus dem Verdampfungsrückstand (569 mg) der nach 60 Min. klar gewordenen Lösung wurden **3a** und **4** bei 0.01 Torr/150° absublimiert (insgesamt 15%) und nach chromatographischer Trennung mit authent. Proben identifiziert.

Den Sublimationsrückstand (447 mg) chromatographierte man aus Chloroform an einer 30 × 3.2-cm-Säule aus saurem Fluoreszenz-Kieselgel³⁾. Das aus der Hauptzone eluierte **5b** (372 mg) kristallisierte aus Chloroform/Methanol (5 : 3) in farblosen Säulen vom Schmp. 269—270° und sublimierte unzersetzt bei 230—240°/0.01 Torr. Es löst sich mäßig in Chloroform oder Dioxan und sehr schwer in Äthanol, Benzol oder Cyclohexan.

UV (Cyclohexan/Dioxan, 20:1): λ_{\max} 326 m μ ($\epsilon = 16800$), 254 (11300).

$C_{24}H_{18}N_4O_6$ (458.4) Ber. C 62.88 H 3.95 N 12.22 2CH₃O 13.5
Gef. *) C 62.95 H 4.02 N 12.30 CH₃O 13.3

*) Sublimiertes Präparat.

1,1'-Diacetyl-4,4'-bis-[2-methoxycarbonyl-benzoyl]-bipyrazolyl-(5,5') (5c) (oder 2,2'-Diacetyl-Derivat): 113 mg **5b** kochte man mit 15 ccm *Acetylchlorid* 60 Min. unter Rückfluß, verdampfte i. Vak. und nahm den öligen Rückstand in 10 ccm 70proz. Essigsäure auf. Den nach Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser ausgefallenen Niederschlag (90 mg) löste

²⁶⁾ Ein Versuch zur Erklärung dieser Befunde findet sich bei *A. Zecek*, Dissertat., Univ. Göttingen 1966.

man in wenig Chloroform und fällte **5c** fraktioniert mit Petroläther. Farbloses Pulver vom Schmp. 270° (Zers. zum Ausgangsprodukt), das sich gut in Benzol, Chloroform, Äther oder Cyclohexan, mäßig in Petroläther, löst. Beim Erwärmen in organischen Solvenzien wird **5c** leicht verseift.

UV (Cyclohexan/Dioxan, 20 : 1): λ_{\max} 257 m μ ($\epsilon = 25200$), 217 (37700).

$C_{28}H_{22}N_4O_8$ (542.5) Ber. C 61.99 H 4.09 N 10.33 2 CH₃CO 15.9

Gef.*) C 61.84 H 4.08 N 10.25 CH₃CO 15.5

* 5 Stdn. bei 30° getrocknet.

4.4'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**5a**): 200 mg **5b** löste man unter Erwärmen in 50 ccm 2*n* NaOH, neutralisierte mit 2*n* HCl, nahm das ausgefallene, getrocknete **5a** (176 mg) in 60 ccm heißem Eisessig/Acetanhydrid (1 : 1) auf und versetzte mit 36 ccm Wasser. **5a** kristallisierte in farblosen Rhomben (Zers.-P. 335°). Ausb. 155 mg. Sehr schwer löslich in Benzol oder Chloroform.

$C_{22}H_{14}N_4O_6$ (430.4) Ber. C 61.39 H 3.28 N 13.02 Äquiv.-Gew. 215.2

Gef.*) C 61.43 H 3.38 N 13.10 Äquiv.-Gew. 216 ± 2**)

* 8 Stdn. bei 130° i. Hochvak. getrocknet.

** Potentiometrische Titration in Dimethylsulfoxid/Wasser (4:1) mit 0.1*n* methanol. NaOH-Lösung.

4.4'-Bis-[3-methoxy-phthalidyl-(3)]-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**6a**) (Rohprodukt): 30 mg **5a** versetzte man mit 10 ccm Thionylchlorid (2 Tropfen Pyridin enthaltend), filtrierte nach 20 Stdn. von wenig Ungelöstem ab und verdampfte i. Vak. Der ölige Rückstand wurde mit 10 ccm mit Harnstoff gesättigtem Methanol übergossen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel; nach 72 Stdn. verdünnte man mit 100 ccm Wasser und filtrierte. Dieses Rohprodukt (21 mg, oberhalb 350° Zers.) war in allen organischen Solvenzien unlöslich.

$C_{24}H_{18}N_4O_6$ (458.4) Ber. Cl 0.0 N 12.22 2 OCH₃ 13.5

Gef.*) Cl 1.6 N 12.80 OCH₃ 6.8

* 2 Stdn. bei 100° getrocknet.

Eine Probe, in 2*n* NaOH heiß gelöst, lieferte nach Ansäuern einen farblosen Niederschlag, der in Schmp. und IR-Spektrum mit **5a** übereinstimmte.

1.1'-Diacetyl-4.4'-bis-[3-acetoxy-phthalidyl-(3)]-bipyrazolyl-(5.5') (**6b**) (oder Acetyle an N-2, N-2'): 125 mg **5a**, 15 ccm Acetanhydrid und 15 ccm Pyridin hielt man 6 Stdn. auf siedendem Wasserbad, brachte die klare Reaktionslösung i. Vak. zur Trockne, nahm den öligen Rückstand in 30 ccm 70proz. Essigsäure auf und fällte **6b** durch Verdünnen mit 200 ccm Wasser. Ausb. 112 mg. Aus Benzol/Ligroin farblose Säulen (58 mg) vom Schmp. 227–228° (Zers.). **6b** löst sich leicht in Benzol oder Chloroform und mäßig in Äthanol.

$C_{30}H_{22}N_4O_{10}$ (598.5) Ber. C 60.20 H 3.71 N 9.36 4 CH₃CO 28.8

Gef.*) C 60.54 H 3.86 N 9.52 CH₃CO 28.3

* 4 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

Ligroin fällte aus der Mutterlauge weitere 43 mg Acetat, das im IR-Spektrum mit **6b** übereinstimmte, sich im NMR-Spektrum jedoch deutlich unterschied. Gef. CH₃CO 26.6.

4.4'-Bis-[phthalidyl-(3)]-bipyrazolyl-(3.3'(5.5')) (**6c**): 60 mg **5b** verseifte man in warmer 4*n* NaOH, gab in die klare Lösung 1 g Zinkstaub, hielt 60 Min. auf siedendem Wasserbad und schüttelte das mit 4*n* HCl angesäuerte Filtrat mehrmals mit Chloroform aus. Das nach Verdampfen des Chloroforms hinterbleibende **6c** (35 mg) kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 294–296° (Zers.). Es ist in Chloroform oder Methanol mäßig löslich und geht beim Kochen mit wäßr. Alkalihydroxid langsam in Lösung.

$C_{22}H_{14}N_4O_4$ (398.4) Ber. C 66.33 H 3.54 N 14.07

Gef.*) C 66.14 H 3.76 N 13.98

* 6 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet.

4,4'-Bis-[*phthalanyl*-(1)]-bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (8): 200 mg **5b** gab man anteilig in 60 ccm absol. Tetrahydrofuran (0.5 g *Lithiumalanat* enthaltend), kochte unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stdn. unter Rückfluß und beließ 12 Stdn. bei Raumtemp. Die mit wenig Methanol versetzte Reaktionslösung wurde i. Vak. auf 10 ccm eingengt, mit 5 ccm 2*n* H₂SO₄ angesäuert und mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach Verdampfen der vereinigten Auszüge (mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet) hinterbleibende ölige **8** war nach zweimaligem Umfällen aus Äthanol/Wasser ein farbloses, in allen organischen Solvenzien gut lösliches Pulver.

C₂₂H₁₈N₄O₂ (370.4) Ber. C 71.33 H 4.90 N 15.12 Gef.*) C 70.62 H 4.94 N 15.05

*) 6 Stdn. bei 90° i. Hochvak. getrocknet.

4,4'-Bis-[*α*-acetoxy-2-acetoxymethyl-benzyl]-1,1'-diacetyl-bipyrazolyl-(5,5') (7b) (oder Acetyl an N-2, N-2'): Eine Lösung von 110 mg **8** in 20 ccm *Acetanhydrid* (1 Tropfen *Perchlorsäure* enthaltend) erhitzte man 30 Min. auf siedendem Wasserbad und versetzte mit Eiswasser. Das ausgefallene Rohprodukt (149 mg) gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol (unter Zugabe von Aktivkohle) farblose Blättchen vom Schmp. 212–214° (42 mg), die bei 200°/0.01 Torr sublimierten. **7b** ist in Benzol oder Chloroform gut, in Äthanol oder Cyclohexan mäßig löslich.

C₃₄H₃₄N₄O₁₀ (658.7) Ber. C 62.00 H 5.20 N 8.51 6 CH₃CO 39.3

Gef.*) C 62.20 H 5.33 N 8.57 CH₃CO 38.4

*) Sublimiertes Präparat.

4,9-Dioxo-9a-phenyl-3a,4,9,9a-tetrahydro-3H-benz[*f*]indazol (9a): 39 mg 2-Phenyl-naphthochinon-(1,4) in 10 ccm Chloroform versetzte man mit der 1,2-fachen Menge äther. *Diazomethan*, verdampfte nach 15 Min. i. Vak., nahm den öligen Rückstand in 10 ccm Äthanol auf und erhielt beim Abdunsten der Lösung **9a** in farblosen Nadeln (4 mg) vom Schmp. 93–94° (Gasentwicklung, Gelbfärbung).

3(5)-Phenyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-pyrazol (10a): Die Reaktionslösung von **9a** (wie vorstehend aus 232 mg 2-Phenyl-naphthochinon-(1,4) dargestellt) wurde mit 100 ccm 2*n* NaOH (1 g *Kaliumhexacyanoferrat*(III) enthaltend) durchgeschüttelt und die gelbrote Alkaliphase mit 2*n* HCl angesäuert. Das ausgefallene **10a** (200 mg) kristallisierte aus Äthylacetat/Ligroin (1 : 1) in derben Kristallen und sublimierte bei 200°/0.01 Torr. Schmp. 240° (Gasentwicklung). **10a** ist in wäbr. Natriumhydrogencarbonat und Äthylacetat löslich, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Cyclohexan.

C₁₇H₁₂N₂O₃ (292.3) Ber. C 69.86 H 4.11 N 9.58

Gef.*) C 70.09 H 4.22 N 9.53 Mol.-Gew.***) 293 ± 2

*) Sublimiertes Präparat.

**) Potentiometrische Titration in Dimethylsulfoxid/Wasser (4 : 1) mit 0,1*n* methanol. NaOH-Lösung.

3(5)-Phenyl-4-[2-methoxycarbonyl-benzoyl]-pyrazol (10b): Eine Suspension von 200 mg **10a** in 50 ccm Chloroform versetzte man mit überschüss. äther. *Diazomethan* und verdampfte nach 20 Min., als alles gelöst war, i. Vak. zur Trockne. Das hinterbleibende **10b** kristallisierte aus Äthanol/Wasser (1 : 1) in farblosen Säulen (105 mg) vom Schmp. 184–185° und sublimierte bei 170°/0.01 Torr. Es löst sich gut in Äthanol, mäßig in Chloroform und schwer in Benzol oder Cyclohexan.

C₁₈H₁₄N₂O₃ (306.3) Ber. C 70.61 H 4.63 N 9.15 1 CH₃O 10.1

Gef.*) C 70.66 H 4.56 N 9.10 CH₃O 10.4

*) Sublimiertes Präparat.

Acetylierung (10c): 53 mg **10b** kochte man mit 10 ccm *Acetylchlorid* 60 Min. unter Rückfluß und brachte die klare Lösung i. Vak. zur Trockne. Vom öligen Rückstand, der auch mit Petroläther nicht fest wurde, nahm man das NMR-Spektrum in Deuteriochloroform auf.

Addukt 2 in wäßr. Alkalihydroxid unter Luftabschluß: Rohes, frisch bereitetes **2** suspendierte man in wenig absol. Chloroform, versetzte mit dem gleichen Volumen Äther und trocknete das ausgefallene, nahezu farblose **2** über Calciumchlorid. Proben (160–260 mg) dieses Präparates versetzte man unter Stickstoff mit 50 ccm stickstoffhaltiger 4 n NaOH. **2** ging langsam in Lösung, die anfangs schwach gelbbraun und nach 3 bis 4 Stdn. tief rotbraun war.

Derartige Lösungen schüttelte man nach 6 bzw. 48 Stdn. unter Stickstoff mit 4 n NaOH (5 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid enthaltend; Farbumschlag von Rotbraun über Olivgrün nach Gelb) und säuerte die alkalische Phase mit 4 n HCl an. Das ausgefallene Oxydationsprodukt methylierte man in 200 ccm Chloroform mit überschüss. äther. *Diazomethan*, verdampfte zur Trockne und sublimierte aus dem Rückstand bei 150°/0.01 Torr **3a** und **4** ab, die chromatographisch getrennt und durch die IR-Spektren identifiziert wurden. Gesamtausb. 35–38%. Der bräunliche Sublimationsrückstand war laut IR-Spektrum **5b**. Ausb. 38–40%. In gleicher Weise oxydierte man die rotbraune alkalische Lösung von **2** nach 6 Stdn. unter Stickstoff mit 25 ccm 4 n NaOH (1.5 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* enthaltend; Farbumschlag über Rot nach Gelb). Nach 15 Min. wurde wie vorstehend aufgearbeitet. Gesamtausb. an **3b** und **4** 35%, an **5b** 40%.

4,4'-Dicarboxy-bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (11a): 150 mg **5b** wurden mit je 2 g NaOH und KOH verrieben und in einer Wurzschmitt-Bombe 3 Stdn. bei 160° gehalten. Die erkaltete Schmelze löste man in 150 ccm Wasser, säuerte mit 5 n HCl an und filtrierte. Aus dem getrockneten Niederschlag sublimierte bei 260°/0.01 Torr farbloses **11a** vom Schmp. 294° (Gasentwicklung). Ausb. 53%. **11a** wird von wäßr. Natriumhydrogencarbonat glatt aufgenommen, es ist in organischen Solvenzien schwerlöslich.

$C_8H_6N_4O_4$ (222.2) Ber. C 43.25 H 2.72 N 25.22 Gef.*) C 42.92 H 2.85 N 25.30

*) Sublimiertes Präparat.

Das salzsaure Filtrat wurde mehrfach mit reichlich Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten, vom Lösungsmittel befreiten Auszüge hinterließen einen farblosen Rückstand, der bei 75°/1 Torr ein kristallines Sublimat vom Schmp. 122° lieferte und durch Misch-Schmp. sowie IR- und NMR-Spektrum als *Benzoessäure* identifiziert wurde. Ausb. 70%.

4,4'-Bis-[methoxycarbonyl]-bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (11b): Eine Probe **11a** wurde (in wenig Chloroform suspendiert) mit überschüss. äther. *Diazomethan* umgesetzt. Aus dem Verdampfungsrückstand der nach 1 Stde. klar gewordenen Lösung sublimierte bei 130°/0.01 Torr **11b** ab, das aus Äthanol in farblosen Säulen vom Schmp. 229–230° kristallisierte. Es ist in Chloroform oder Benzol gut löslich.

$C_{10}H_{10}N_4O_4$ (250.2) Mol.-Gew. Gef. 250 (Massenspektrum)

Bipyrazolyl-(3,3'(5,5')) (12): 15 mg **11a** erhitzte man 5 Min. auf 300°, unter stürmischer Gasentwicklung schlug sich an den kalten Teilen des Glasrohres **12** kristallin nieder (1.5 mg). Aus dem gepulverten Schmelzkuchen sublimierten bei 190°/0.01 Torr weitere 6.5 mg **12**. Gesamtausb. 88%. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 259°. **12** ist in Chloroform sehr schwer löslich.

IR: 3115–2655 (NH); 1634, 1523, 1390, 1323, 1191, 1044, 937, 908, 844, 755/cm.

$C_6H_6N_4$ (134.2) Ber. C 53.72 H 4.51 N 41.77

Gef.*) C 53.43 H 4.44 N 41.50 Mol.-Gew. 134**)

*) Sublimiertes Präparat.

***) Aus dem Massenspektrum.