

Hans Reimlinger

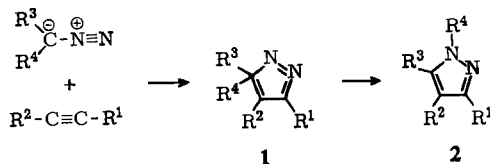
Über die Reaktion von Diazofluoren mit Acetylen

Aus Union Carbide European Research Associates, Brüssel

(Eingegangen am 30. Januar 1967)

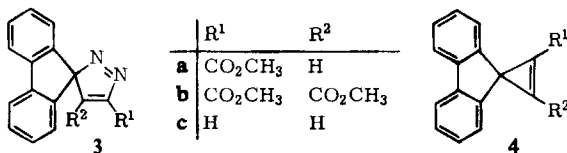
3.3-Biphenylen-5-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3a**) verliert bei Raumtemperatur langsam Stickstoff unter Bildung von 3.3-Biphenylen-1-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4a**). Eine entsprechende Zersetzung erleidet das 3.3-Biphenylen-4.5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3b**) beim Erwärmen. Diazofluoren reagiert mit Acetylen im Autoklaven unter Bildung von 2*H*-Phenanthro[9.10-*c*]pyrazol (**5**) und 9-[Pyrazolyl-(3)-methylen]-fluoren (**8**). 3.3-Biphenylen-pyrazolenin (**3c**) wird als Zwischenprodukt postuliert.

Vor einigen Jahren zeigten wir, daß die klassische Synthese des Pyrazols aus Acetylen und Diazomethan nur dann im präparativen Maßstab sehr gute Ausbeuten liefert, wenn man mit Acetylen unter Druck arbeitet. Diese Methode überführte substituierte Diazomethane in 3(5)-substituierte Pyrazole¹⁾. Die bei diesen 1.3-Dipolaren Cycloadditionen zunächst entstehenden Pyrazolenine²⁾ (**1**) unterliegen, wenn R⁴ = H, sofort der prototropen Aromatisierung zu den „tautomeren“ Pyrazolen (**2**) und sind daher bei Raumtemperatur nicht isolierbar.



Die ersten Pyrazolenine wurden von *van Alphen* isoliert³⁾. Nach Untersuchungen im Arbeitskreis von *Hüttel*⁴⁾ sowie Ergebnissen von *Kirmse* und *Horner*⁵⁾ sind Pyrazolenine mit einem Wasserstoffatom in 4-Stellung nur dann bei Raumtemperatur isolierbar, wenn sie einen Substituenten in 3-Stellung tragen, der einer zusätzlichen Aktivierung zur Sextettumlagerung bedarf.

Das von *van Alphen*³⁾ erstmalig dargestellte 3.3-Biphenylen-5-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3a**) spaltet bereits bei Raumtemperatur ohne Solvens langsam Stickstoff ab, und nach vier Monaten werden 63% 3.3-Biphenylen-1-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4a**) isoliert.



1) H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 (1959).

2) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), und zwar S. 616.

3) J. van Alphen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 485, 491 (1943).

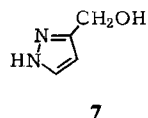
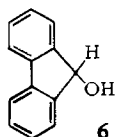
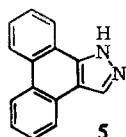
4) R. Hüttel, J. Riedl, H. Martin und K. Franke, Chem. Ber. 93, 1425 (1960).

5) W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 1 (1958).

Entsprechend entsteht beim Erwärmen von 3.3-Biphenylen-4.5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3b**) in Dichlormethan während 4 Stdn. — allerdings nur in ca. 5% Ausbeute — das entsprechende Cyclopropenderivat **4b**; die gleiche Verbindung tritt bei der Photolyse von **3b** zu 70% auf⁶). Dieses Verhalten alkoxy-carbonylsubstituierter Biphenylenpyrazolenine ist überraschend im Hinblick auf die hohe Thermostabilität der 3.3-Dimethyl-pyrazolenine⁷), die selbst bei 150° keine Veränderung erleiden.

In diesem Zusammenhang ist die Stabilität des „unsubstituierten“ Biphenylenpyrazolenins von Interesse. Die Anwendung unserer Methode zur Synthese 3(5)-substituierter Pyrazole auf Diazofluoren sollte **3c** liefern. Da Diazofluoren jedoch bei Raumtemperatur mit Acetylen nicht reagiert (der Druck im Autoklaven sollte aus Sicherheitsgründen 16 at nicht übersteigen!), wurde in Dioxan auf 40° erwärmt. Damit war die Isolierbarkeit von **3c** in Frage gestellt, einerseits im Hinblick auf die Thermostabilität von **3a** bzw. **3b** und andererseits wegen der Anwesenheit eines Wasserstoffatoms in 4-Stellung.

Nach 20stdg. Reaktion bei 40° und anschließender Beseitigung überschüssigen Diazofluorens mit Trichloressigsäure wurden neben den Zersetzungsprodukten des Diazofluorens (Fluorenonazin, Fluorenon, Fluorenonol, 9,9'-Bifluorenylid, Fluorenyl-(9)-trichloracetat) als 5. und 6. Fraktion der Chromatographie zwei farblose Verbindungen isoliert. IR- und NMR-Spektren (s. Versuchsteil) der einen Substanz (2.3%) wiesen auf die Struktur des bereits bekannten 2*H*-Phenanthro[9.10-*c*]pyrazols (**5**)⁸) hin, das durch Sextettumlagerung unter Ringerweiterung aus dem Pyrazolenin entsteht. Ob diese Sextettumlagerung rein thermisch bei 40° erfolgt oder katalytisch bei Raumtemperatur durch die zur Beseitigung überschüssigen Diazofluorens zugefügte Trichloressigsäure oder während der Chromatographie an Al₂O₃, wurde nicht geprüft.



Die zweite Verbindung (23.8%) erwies sich gemäß Elementaranalyse als ein Reaktionsprodukt von 1 Mol. Diazofluoren mit 2 Moll. Acetylen. Die Spektren (s. Versuchsteil) wiesen auf die Struktur eines 9-[Pyrazolyl-(3)-methyl]-fluorens (**8**) hin. Der Strukturbeweis erfolgte durch Ozonisierung von **8** mit anschließender NaBH₄-Reduktion zu Fluorenon (**6**) und 3-Hydroxymethyl-pyrazol (**7**). Letzteres wurde als Pikrat charakterisiert⁹).

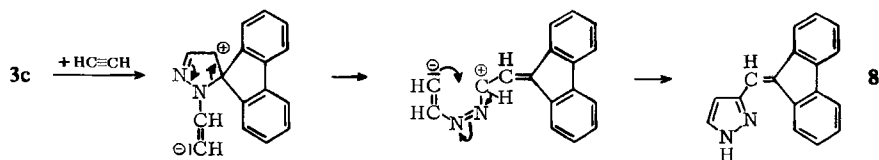
Zur Bildung von **8** können mehrere Mechanismen diskutiert werden. Der im folgenden vorgeschlagene Bildungsweg scheint uns der wahrscheinlichste.

⁶) G. Ege, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1667.

⁷) G. L. Closs und W. Böll, Angew. Chem. 75, 640 (1963).

⁸) C. Alberti, Gazz. chim. ital. 89, 1033 (1959).

⁹) R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 71, 399 (1949); R. G. Jones und M. J. Mann, ebenda 75, 4048 (1953).

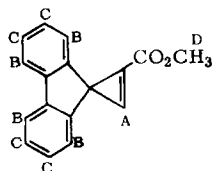


Die Addition eines Acetylen-Moleküls am Pyrazolenin-Stickstoff konkurriert mit der Sextettumlagerung. Öffnung des Pyrazoleninringes mit anschließender Cyclisierung zum Pyrazolderivat führt zum stabilen **8**.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

(Mitbearbeitet von M. A. Peiren)

3,3-Biphenylen-1-methoxycarbonyl-cyclopropen (4a): 3,3-Biphenylen-5-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3a**), dargestellt nach van Alphen³⁾, wurde 4 Monate bei Raumtemp. stehengelassen, dann rasch aus Äthanol umkristallisiert, wobei gelbe Kristalle vom Schmp. 126–132° erhalten wurden. Aus Cyclohexan Schmp. 129–133° (Zers.), Ausb. 63%.



NMR(C₆D₆)¹¹⁾: A δ 1.98 τ (1); B m 2.20 u. 2.65 τ , C m 2.8 τ (zusammen 8); D δ 6.30 τ (3)

IR (KBr): 3130 (C=CH); 1780 (–C=C–); 1710 (C=O); 1450 und 1435 (–C=C–); 1230/cm (–OCH₃). \times \times

C₁₇H₁₂O₂ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87 O 12.89 Gef. C 82.01 H 4.92 O 13.56

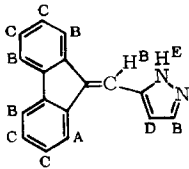
3,3-Biphenylen-1,2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen (4b): 2.0 g 3,3-Biphenylen-4,5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolenin (**3b**) wurden in 20 ccm Methylenchlorid 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abdampfen des Solvens wurde der Rückstand in Benzol gelöst und durch Zugabe von Petroläther 1.3 g Ausgangsprodukt ausgefällt. Das Filtrat dampfte man ein und löste den Rückstand in wenig Äthanol. Nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. hatten sich gelbe Kristalle abgeschieden. Aus Äthanol Schmp. 151–154° (Lit.⁶⁾: 146°, übereinstimmende Spektren). Ausb. 0.1 g. Bei Zugabe von Wasser zum alkoholischen Filtrat wurde das restliche Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Reaktion von Diazofluoren mit Acetylen: Zu 9.6 g Diazofluoren in 500 ccm Dioxan in einem 2-l-Rührautoklaven preßte man techn. Acetylen aus der Stahlflasche auf (10 at), erwärmte auf 40° (Enddruck 16 at) und rührte 17 Stdn. Die noch Diazofluoren enthaltende Lösung wurde mit einem geringen Überschuß Trichloressigsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Den Rückstand digerierte man mit Äther und fügte eine gesättigte wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung zu, bis alles gelöst war. Die Ätherphase wurde abgetrennt,

¹⁰⁾ Die Elementaranalysen wurden von Fräulein D. Graf und Herrn F. E. Goes in unserem Institut nach der Ultramikro-Schnellmethode von W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961), durchgeführt.

¹¹⁾ Die Spektren wurden mit dem Varian A-60 Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Innerer Standard Tetramethylsilan. Für hilfreiche Diskussion der Spektren sei Herrn Dipl.-Ing. R. G. Merényi gedankt.

mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, der Äther anschließend i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Petrolätherlösung an Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert. Eluieren mit Petroläther lieferte wenig *Fluorenon* als 1. Fraktion. Mit Tetrachlorkohlenstoff wurde 9,9'-*Bifluorenyliden* (2. Fraktion), mit Benzol *Fluorenonazin* (3. Fraktion, 1,5 g), mit Methylchlorid ein 1 : 1-Komplex *Fluorenon/Fluorenonpinakol*¹²⁾ (Schmp. 150°; 4. Fraktion) erhalten. Chloroform eluierte ein viskoses Gemisch, das in wenig Chloroform gelöst wurde. Bei Zugabe eines Gemisches Petroläther/Äthylacetat fiel ein hellgelbes kristallines Produkt. Aus Benzol 2,9 g farblose Kriställchen, Schmp. 125,5–127°, von 9-[*Pyrazolyl*-(3)-*methylen*]-*fluoren* (**8**) (5. Fraktion).

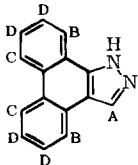


NMR(DMSO- d_6)¹¹⁾: A m 0,82 τ (1); B Bandengruppe 2,15 τ (5); C m 2,6 τ (4); D d 3,27 τ (1); E breite Bande (Wechselwirkung mit H₂O im Solvens) 6,1 τ

IR (KBr): 3390 und breit 3100–2400 (NH); 3110 (CH-Pyrazol); 3040 (CH-Biphenylen); 2940 (CH-Vinyl); 1485 (–C=C-Pyrazol); 1450 (–C=C-Biphenylen); 773/cm (NH- „Aus der Ebene“).

C₁₇H₁₂N₂ (244,3) Ber. C 83,58 H 4,95 N 11,47 Gef. C 83,28 H 4,83 N 11,34

Weiteres Eluieren mit Chloroform lieferte eine 6. Fraktion, aus Benzol/Dioxan (1 : 1) Schmp. 278–281° (Lit.⁸⁾: 282–283°), 0,25 g farblose Kristalle von 2*H*-*Phenanthro*[9.10-*c*]-*pyrazol* (**5**).



NMR(DMSO- d_6)¹¹⁾: A, B, C Bandengruppe 1,38, 1,4 u. 1,7 τ (5); D Bandengruppe 2,45 τ (4)

IR (KBr): 3390 und breit 3100–2400 (NH); 3100 (CH-Pyrazolteil); 3060 (CH-aromat.); 1450 (–C=C–); 750/cm (–NH „Aus der Ebene“).

Pikrat: Schmp. 248–251° (Lit.⁸⁾: 253–254°).

Abbau von 8 zu Fluorenon (6) und 3-Hydroxymethyl-pyrazol (7): In eine Lösung von 103 mg **8** in 25 ccm Isopropylalkohol wurde 5 Min. bei Raumtemp. Sauerstoff mit 6% *Ozon* eingeleitet. Abschließend spülte man die Lösung mit Sauerstoff und fügte 77 mg *Natriumborhydrid* zu. Die Lösung wurde 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, noch heiß filtriert, zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Äther digeriert, die äther. Lösung dekantiert und mit 2*n* H₂SO₄ gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand gab aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 153–156°. Mit *Fluorenon* keine Schmp.-Depression.

Die saure, wäbr. Lösung neutralisierte man mit Natriumcarbonat und dampfte zur Trockene ein. Der Rückstand löste sich z. T. in Äthanol. Die alkohol. Lösung wurde eingedampft. Die konz. wäbr. Lösung des Rückstandes wurde zur kochenden wäbr. Lösung von *Pikrinsäure* gegeben. Beim Abkühlen kristallisierte das *Pikrat von 7* aus, Schmp. 186–187,5° (Lit.⁹⁾: 184–185°).

¹²⁾ A. Kliegl, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1333 (1929).