

Hans Gotthardt<sup>1)</sup> und Rolf Huisgen

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXV<sup>2)</sup>

## $\Delta^2$ -Pyrazoline aus Sydnonen und Alkenen<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

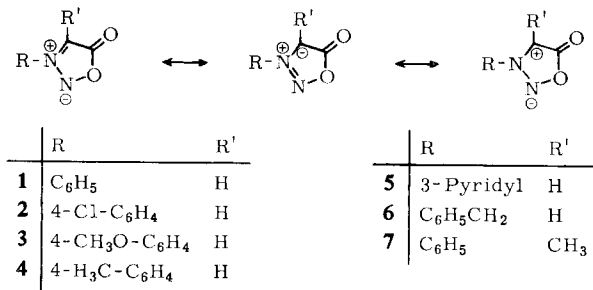
(Eingegangen am 31. August 1967)

Als aromatische Azomethin-imine gehen die Sydnone Cycloadditionen an olefinische Dipolarophile ein; die Kohlendioxid-Eliminierung ergibt neue, nichtaromatische Azomethin-imine, die durch Protonenverschiebung  $\Delta^2$ -Pyrazoline liefern. 23 Beispiele mit nichtkonjugierten oder phenylkonjugierten Alkenen zeigen die Anwendungsbreite dieser Pyrazolin-Synthese. — Die Umsetzungen der Sydnone mit der winkelgespannten Doppelbindung des Acenaphthylens führen zu 1:2-Addukten. Das intermediäre cyclische Azomethin-imin wird dabei von einer zweiten Molekel des Dipolarophils abgefangen.

Wir berichteten vor kurzem über eine neue variationsfähige Synthese von Pyrazolen, die sich auf die Cycloaddition von Sydnonen an Alkine mit nachfolgender Kohlendioxid-Abspaltung gründet<sup>2)</sup>. Nicht nur Alkine, sondern auch Alkene vermögen die Freisetzung von Kohlendioxid aus Sydnonen zu induzieren.

### A. Styrol und kernsubstituierte Derivate

Das mesoionisch-aromatische System der Sydnone reagiert bei Cycloadditionen wie ein Azomethin-imin; die nachstehenden Grenzformeln (zwei Oktett- und eine Sextettformel) deuten dies an.

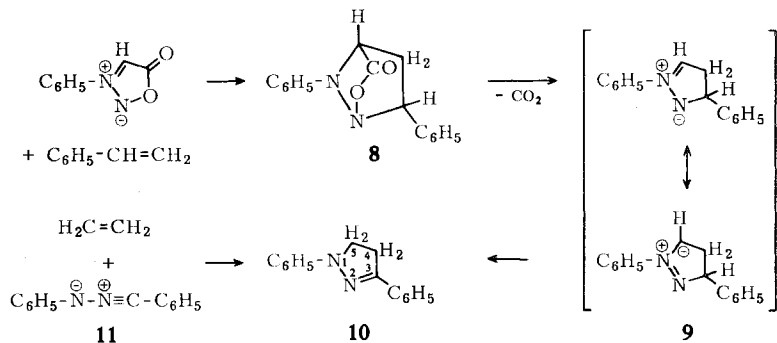


<sup>1)</sup> Aus der Dissertat. H. Gotthardt, Univ. München 1963.

<sup>2)</sup> XXXIV. Mittel.: R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968), vorstehend.

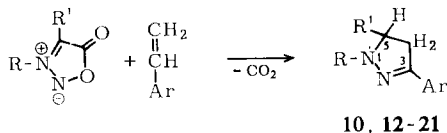
<sup>3)</sup> Vorläuf. Mittel.: R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Angew. Chem. 74, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962).

*N*-Phenyl-sydnon (**1**) vereinigte sich mit *Styrol* in siedendem Xylol zum bekannten<sup>4)</sup> 1,3-Diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (**10**) in 82proz. Ausbeute. Da **1** bei 135° völlig beständig ist, muß die Reaktion mit *Styrol* der Eliminierung von Kohlendioxid *vorausgehen*. Wie die Umsetzungen der Sydnone mit Alkinen<sup>2)</sup>, gehorchen auch die mit Alkenen der zweiten Reaktionsordnung. Das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Addukt **8** verliert Kohlendioxid unter Bildung eines neuen cyclischen Azomethin-imins **9**, das im Gegensatz zum Sydnon nicht mehr aromatisch ist. Die Verschiebung eines Protons von der 3- in die 5-Stellung führt zum stabilen Produkt **10**.



Das gleiche  $\Delta^2$ -Pyrazolin **10** entsteht auch bei der 1,3-Dipolaren Cycloaddition des Diphenylnitrilimins (**11**) an Äthylen<sup>5)</sup>. Die beiden Additionsschemata ergänzen einander.

Tab. 1.  $\Delta^2$ -Pyrazoline aus Sydnonen mit *Styrol* und dessen Derivaten in siedendem Xylol



R	R'	Ar	% Ausb.	$\Delta^2$ -Pyrazolin Schmp.	Formel
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82	153 – 154.5°	<b>10</b>
4-Cl – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	141 – 142°	<b>12</b>
4-CH <sub>3</sub> O – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	166.5 – 167.5°	<b>13</b>
4-H <sub>3</sub> C – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	136.5 – 137.5°	<b>14</b>
3-Pyridyl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	Öl	<b>15</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89	95.5 – 96.5°	<b>16</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	102 – 103°	<b>17</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-Cl – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	108 – 109°	<b>18</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> O – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84	141 – 142°	<b>19</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> O – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	138 – 139°	<b>20</b>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-H <sub>3</sub> C – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	126.5 – 127.5°	<b>21</b>

<sup>4)</sup> F. Straus und A. Berkow, Liebigs Ann. Chem. **401**, 121 (1913).

<sup>5)</sup> R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1580 (1967).

Analog brachten wir die Sydnone **2–7** mit Styrol und einige Sydnone auch mit *kernsubstituierten Styrolen* zur Reaktion (Tab. 1). Zu **67–100%** erhielt man die  $\Delta^2$ -Pyrazoline, die sich durch ihre lebhafte Fluoreszenz und ihre charakteristische UV-Absorption (Tab. 3) als 1.3-Diaryl- $\Delta^2$ -pyrazoline ausweisen. Wir prüften nicht immer die Mutterlaugen auf die Gegenwart eines stellungsisomeren  $\Delta^2$ -Pyrazolins. Von den beiden möglichen Additionsrichtungen an Styrol wird — zumindest mit starkem Vorzug — nur eine genutzt.



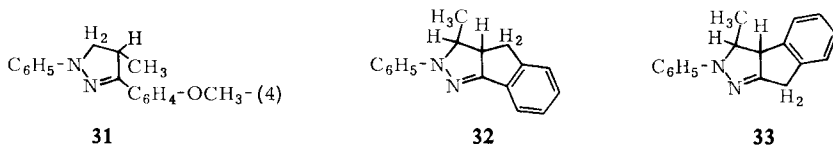
	R	
<b>22</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>27</b>
<b>23</b>	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>28</b>
<b>24</b>	4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>29</b>
<b>25</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	<b>30</b>
<b>26</b>	3-Pyridyl	

Einige der dargestellten Pyrazoline (**16**, **17**, **20**) fanden sich beschrieben. Die  $\Delta^2$ -Pyrazoline **12–14** und **16** wurden mit Chloranil zu den Pyrazolen **22–25** dehydriert; diese waren identisch mit denjenigen, die durch Abbau der strukturell gesicherten Produkte **27–30** aus Sydnonen und Phenylpropioisäure-äthylester<sup>2)</sup> gewonnen wurden. Das Dehydrierungsprodukt des 3-Phenyl-1-[pyridyl-(3)]-pyrazolins (**15**) war identisch mit dem Addukt **26** aus dem Sydnon **5** und Phenylacetylen<sup>2)</sup>.

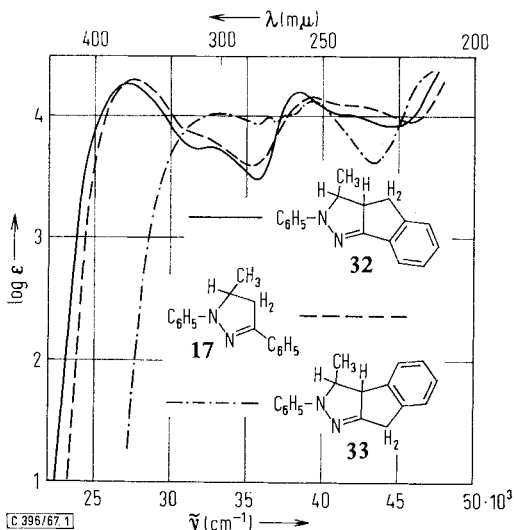
## B. Weitere arylkonjugierte Alkene

Mit dem Übergang zu  $\beta$ -substituierten Styrolen ging die Eindeutigkeit in der Richtung der Sydnon-Cycloaddition verloren. Es ist hinlänglich bekannt, wie stark sterische Faktoren neben elektronischen Substituenteneffekten die Orientierung bei 1.3-Dipolaren Cycloadditionen beeinflussen.

Das recht reaktionsträge *Anethol* ergab mit *N*-Phenyl-sydnon ein Isomerengemisch, aus welchem durch Säulenchromatographie lediglich **31** rein erhalten wurde. Die UV-spektrale Ähnlichkeit von **31** mit der methylfreien Verbindung **19** ließ keine Zweifel daran, daß sich der Methoxyphenylrest hier in 3-Stellung befindet.



Aus *Inden* und *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon (**7**) gelangte man zu **71%** eines kristallinen Hochvakuum-Destillats. Hier waren die isomeren Tetrahydro-indeno-pyrazole **32** und **33** — etwa im **6:1**-Verhältnis vorliegend — durch fraktionierte Kristallisation trennbar; dasjenige mit Arylkonjugation in 3-Position ist auch hier noch bevorzugt.



Abbild. 1. UV-Absorption der beiden Tetrahydro-indeno-pyrazole **32** und **33** sowie des Pyrazolins **17** in Dioxan bei 25°

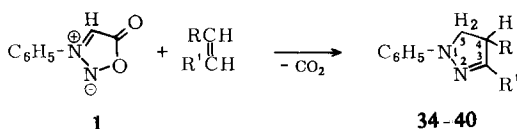
Das grünelbe  $\Delta^2$ -Pyrazolin **32** zeigte in Lösung die blaue Fluoreszenz der 1.3-Diaryl-pyrazoline; diese fehlt dem farblosen **33**, in welchem sich der disubstituierte Benzolkern nicht an der Konjugation beteiligt. Die UV-Absorption (Abbild. 1) stützt diese Zuordnung. Kurvenhabitus und Maxima stimmen bei **32** mit denen des 5-Methyl-1.3-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolins (**17**) weitgehend überein, sind lediglich ein wenig rotverschoben. Dagegen findet sich das langwellige Maximum des Isomeren **33** um 6000/cm hypsochrom verschoben.

### C. Nichtkonjugierte Alkene

Fehlt die Förderung der dipolarophilen Aktivität durch Konjugation, bedarf es energischerer Reaktionsbedingungen (Tab. 2). *N*-Phenyl-sydnon (**1**) nahm Äthylen bei 180° unter 80–100 at Druck zu 50% 1-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (**34**) auf. Propylen lieferte mit **1** zu 83% ein destilliertes Produkt, aus dem 3-Methyl-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (**35**) als Hauptkomponente kristallisiert wurde. Daneben trat das 4-Methyl-Isomere **36** auf. Die Chloranil-Dehydrierung des Rohdestillats gab nämlich 94% eines Pyrazol-Gemisches, dessen gaschromatographische Analyse 86% 3-Methyl-1-phenyl- und 14% 4-Methyl-1-phenyl-pyrazol auswies.

Als zweites Beispiel eines monosubstituierten Äthylens wurde 10-Undecensäure-äthylester mit **1** bei 150° zu 90% eines öligen Pyrazolins umgesetzt; der weite Schmelzbereich der freien Säure legte ein Gemisch der beiden Additionsrichtungen nahe. *trans*-Buten-(2) und Cyclopenten dienten als Beispiele für 1.2-disubstituierte Äthylene (Tab. 2).

Die Produkte standen in der UV-Absorption dem 1-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin sehr nahe; diejenige von **39** ließ sich additiv aus den Beiträgen von **35** und Safrol zusammensetzen.

Tab. 2.  $\Delta^2$ -Pyrazoline aus *N*-Phenyl-sydnon (**1**) und nichtkonjugierten Alkenen

Reaktions-temp.	R	R'	% Ausb.	$\Delta^2$ -Pyrazolin Schmp.	Formel
180°	H	H	50	50–51°	<b>34</b>
185°	H	CH <sub>3</sub>	71	77–78°	<b>35</b>
	CH <sub>3</sub>	H	12		<b>36</b>
150°	[H, –[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> –CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]		90	Öl	<b>37</b>
185°	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	43	Öl	<b>38</b>
150°	H		72	145–146°	<b>39</b>
145°	–CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –		53	87.5–89°	<b>40</b>

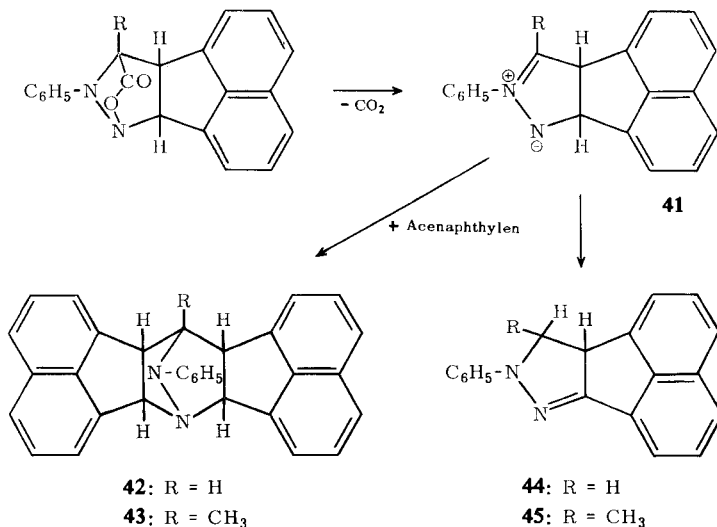
#### D. Nachweis der cyclischen Azomethin-imin-Zwischenstufe

Im Rahmen des oben postulierten Reaktionsmechanismus geht aus dem Primäraddukt aus Sydnon + Olefin unter Kohlendioxid-Eliminierung ein cyclisches Azomethin-imin – oben am Beispiel **9** formuliert – hervor. Dieses nichtaromatische Azomethin-imin sollte das Sydnon in der 1,3-dipolaren Aktivität übertreffen. Lediglich die rasche Protonenverschiebung unter Bildung eines  $\Delta^2$ -Pyrazolins verhindert, daß diese Zwischenstufe eine zweite Molekel des Dipolarophils aufnimmt.

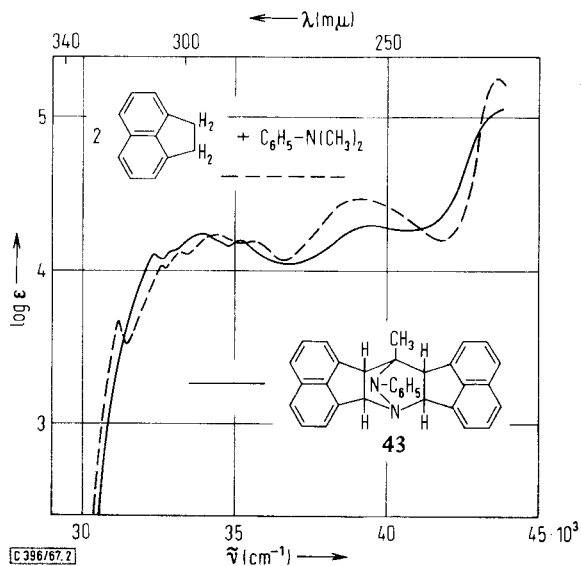
Wie kann man diese abschließende Pyrazolin-Bildung verlangsamen? Von den beiden sp<sup>2</sup>-Zentren des olefinischen Dipolarophils, die im Zuge der Cycloaddition abgesättigt werden, kehrt *eines* bei der abschließenden Protonenverschiebung wieder in den Zustand des sp<sup>2</sup>-Hybrids zurück. Geht man nun von einem *winkelgespannten* Olefin als Dipolarophil aus, dann wird die Spannung bei der 1,3-Cycloaddition gelöst. Die zum  $\Delta^2$ -Pyrazolin führende Wanderung eines Protons muß zwangsläufig gegen den Widerstand eines teilweisen Wiederaufbaus dieser Spannung stattfinden.

Die Umsetzung von **7** mit *Norbornen* bei 170° ergab ein schwerflüchtiges Produkt, dessen N-Analyse dem eines 1 : 2-Addukts minus CO<sub>2</sub> nahekam, jedoch gelang die Reinigung nicht. *Acenaphthylen* erwies sich als geeignetes Modell; der 5gliedrige Ring mit Bindungswinkeln von 108° (im Mittel) enthält fünf sp<sup>2</sup>-Zentren, muß also beachtlich winkelgespannt sein.

Die Schmelze aus *N*-Phenyl-sydnon (**1**) und *Acenaphthylen* gab bei 150° Kohlendioxid frei. Leicht gelang die Abtrennung eines 1 : 2-Addukts **42** mit Zers.-P. 288–289° (49% Ausbeute) von dem zu 41% anfallenden, kondensierten  $\Delta^2$ -Pyrazolin **44**. Da **44** nicht mit *Acenaphthylen* bei 150° reagierte, kann es nicht Zwischenprodukt auf dem Wege zu **42** sein. Bei der analogen Umsetzung des *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnons (**7**) mit *Acenaphthylen* in siedendem Xylol trat das 1 : 2-Produkt noch stärker in den Vordergrund: 48% **43** (2 Stereoisomere im 70 : 1-Verhältnis) wurden neben 10% des Pyrazolins **45** isoliert.



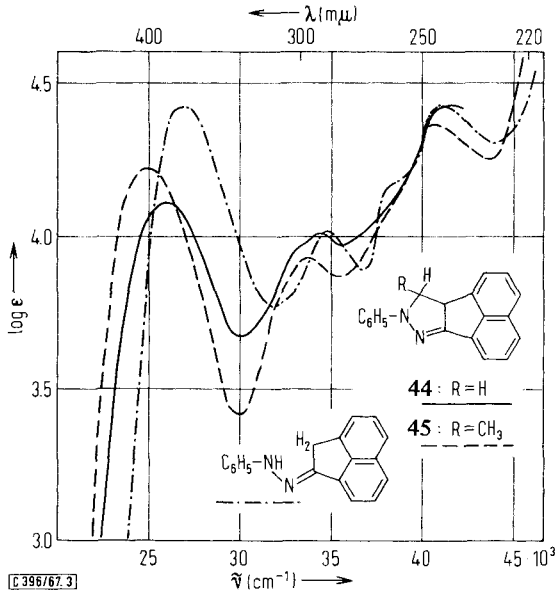
Zur konstitutionellen Sicherung der Bisaddukte **42** und **43** zogen wir neben Elementaranalyse und Molekulargewicht spektrale Befunde heran. Im IR-Spektrum fehlt die C=N-Valenzschwingung der  $\Delta^2$ -Pyrazoline. Addiert man die Molextinktionen von *N,N*-Dimethyl-anilin und 2 Acenaphthen, also der Dihydroform des Dipolarophils, dann zeigt die Summenkurve eine recht überzeugende, sogar die Feinstruktur einbeziehende Ähnlichkeit mit der UV-Absorption von **43** (Abbild. 2). Beim Austausch



Abbild. 2. UV-Absorption von **43** und Superposition der Spektren von *N,N*-Dimethylanilin + 2 Acenaphthen in Dioxan bei 25°

des Dimethylanilins gegen Phenylhydrazin stimmt die Summenfunktion weniger gut überein; offensichtlich findet sich im starren Brückenringssystem von **43** eine Konfiguration erzwungen, die nicht der des freien Phenylhydrazins entspricht<sup>6)</sup>.

Die kräftig fluoreszierenden Pyrazoline **44** und **45** fanden im Acenaphthenon-phenylhydrazon ein Modell für den UV-Spektrenvergleich (Abbild. 3). Die konfigurative Fixierung des Hydrazonsystems in den Pyrazolinen wirkt sich in einer bathochromen Verschiebung aus.



Abbild. 3. UV-Absorption der tetracyclischen Pyrazoline **44** und **45** sowie des Acenaphthenon-phenylhydrazons in Dioxan bei 25°

Der skizzierte Mechanismus der Pyrazolin-Bildung findet somit eine Bestätigung. Die Protonenverschiebung ist in **41** derart verlangsamt, daß die Abfangreaktion mit einer zweiten Molekel des Dipolarophils erfolgreich in Konkurrenz tritt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung des Arbeitsprogramms. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gilt unser Dank für die Ausführung der Mikroanalysen.

## Beschreibung der Versuche

### Umsetzungen mit Styrol und kernsubstituierten Derivaten

*1.3-Diphenyl-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin (10)*: Die Lösung von 3.0 g *N-Phenyl-sydnone*<sup>7)</sup> (**1**, 18.5 mMol) und 0.2 g Hydrochinon in 10 ccm frisch dest. *Styrol* und 10 ccm *Xylol* wurde 3 Stdn. gekocht, wobei 9.5 mMol *CO<sub>2</sub>* austraten; das Gas wurde im Nitrometer gesammelt, sein Volumen

<sup>6)</sup> Zur Strukturanalyse von Hydrazin und Derivaten: *W. H. Beamer*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2979 (1948); *R. L. Collin* und *W. N. Lipscomb*, *Acta crystallogr.* [London] **4**, 10 (1951); *Y. Tomita*, *C. H. Koo* und *I. Nitta*, ebenda **11**, 774 (1958).

<sup>7)</sup> Zum Lit.-Nachweis der eingesetzten Sydnone vgl. I. c. 2).

nach Erkalten des Reaktionsgefäßes abgelesen. Man engte die blaugrün fluoreszierende Lösung bis 70°/11 Torr ein und kristallisierte aus Aceton; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 3.39 g (82%) hellgelbe, grün fluoreszierende derbe Nadeln, Schmp. 153–154.5° (Lit.<sup>4)</sup>: 152°). Misch-Schmp. und IR-Vergleich dienten der Identifizierung mit authent. Präparat<sup>5</sup>).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 81.37 H 6.59 N 12.53

*3-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin (12)*: 10.0 mMol **2** kochte man in 10 ccm stabilisiertem *Styrol* und 10 ccm Xylol 30 Min. unter Rückfluß. Der Eindampfrückstand lieferte 1.85 g (72%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 141–142° (Methanol/Aceton). In Benzol blauviolette Fluoreszenz.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>2</sub> (256.8) Ber. C 70.17 H 5.10 N 10.91 Gef. C 70.64 H 5.20 N 10.53

*Dehydrierung von 12*: 200 mg (7.8 mMol) **12** kochte man mit 500 mg (2.0 mMol) *Chloranil* 4 Stdn. in 10 ccm Xylol. Die kalte, mit 40 ccm Äther verdünnte Lösung zog man mit 2*n* NaOH aus, bis der alkalische Extrakt praktisch farblos blieb. Man wusch mit Wasser, dampfte ein und isolierte 195 mg (98%) *3-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-pyrazol (22)*; farblose Schuppen aus Methanol, Schmp. 130–131°.

*Überführung von 27 in 22*: 450 mg (1.37 mMol) **27**<sup>2)</sup> wurden mit 5 ccm 20proz. *methanol. Kalilauge* 2 Stdn. gekocht, mit Wasser verdünnt und mineralsauer gemacht: 408 mg (99%) *3-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)*, Schmp. 199–202°. Die Mischung mit gleichem Gewicht *Bariumhydroxid* wurde unter 11 Torr trocken destilliert: 42% **22** mit Schmp. 130–131°, identisch mit obigem Präparat.

*3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin (13)*: 10.0 mMol **3** wurden wie oben mit *Styrol* und Xylol 7 Stdn. gekocht. Aus Aceton kamen 2.04 g (81%) blaßgrün schillernde Blättchen, Schmp. 166.5–167.5°. Blauviolette Fluoreszenz in Lösung.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.76 H 6.57 N 11.19

#### *3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol (23)*

a) **13** dehydrierte man, wie oben beschrieben, mit *Chloranil* und isolierte nach Hochvak.-Destillation 95% farblose Nadeln, Schmp. 108–109° (Methanol).

b) Bei der alkal. Hydrolyse von 500 mg **28** erhielt man 455 mg *3-Phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4)*, Schmp. 207–209°. Die thermische Decarboxylierung mit *Bariumhydroxid* erbrachte 83% **23** mit Schmp. 108–109°, identisch mit obigem Präparat.

*3-Phenyl-1-[4-tolyl]-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin (14)*: 10.0 mMol **4** ergaben nach 1 Stde. in *Styrol* und Xylol nach üblicher Aufarbeitung 2.35 g (100%) gelbgrün fluoreszierende Blättchen, Schmp. 136.5–137.5° (Aceton/Methanol); blaue Fluoreszenz in Benzol.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.85 Gef. C 81.74 H 6.69 N 11.61

Die *Dehydrierung von 14*, wie oben mit *Chloranil* vorgenommen, führte zu 97% *3-Phenyl-1-[4-tolyl]-pyrazol (24)*, Schmp. 111–112.5° (Methanol), identisch mit dem früher aus **29** erhaltenen Präparat<sup>2)</sup>.

*3-Phenyl-1-[pyridyl-(3)]-Δ<sup>2</sup>-pyrazolin (15)*: Die übliche Umsetzung von 10.0 mMol **5** mit *Styrol* ergab nach Destillation bei 150–200° (Bad)/0.04 Torr 1.76 g (79%) zähes, gelbes Öl, das zur Analyse erneut destilliert wurde.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub> (223.3) Ber. C 75.31 H 5.87 N 18.82 Gef. C 75.40 H 5.43 N 18.78

Die *Chloranil-Dehydrierung von 15* lieferte das bekannte *3-Phenyl-1-[pyridyl-(3)]-pyrazol (26)*<sup>2)</sup>.



*3-Phenyl-1-benzyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (16)*: 10.0 mMol **6** wurden mit 40 mMol *Styrol* und 0.8 g Hydrochinon in 20 ccm Xylol 48 Stdn. im 125°-Bad erhitzt, dann noch 24 Stdn. rückfließend gekocht; 9.7 mMol  $CO_2$ . Nach Einengen i. Vak. nahm man in 20 ccm Benzol auf und ließ in 200 ccm eiskaltes, gerührtes Methanol einfließen: 0.5 g Polystyrol schieden sich ab. Aus dem Eindampfrückstand des Filtrats gingen bei 155°(Bad)/0.001 Torr 2.104 g (89%) farbloses, bei 92.5–95° schmelzendes **16** über. Aus Methanol farblose Schuppen, Schmp. 95.5 bis 96.5°, identisch mit einem Präparat aus Benzoyläthylen und Benzylhydrazin<sup>2)</sup>.

$C_{16}H_{16}N_2$  (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.85 Gef. C 81.58 H 7.06 N 11.67

Die Dehydrierung von **16** zu **25** wurde schon früher beschrieben.

*5-Methyl-1.3-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (17)*: Wie für **16** angegeben, setzte man 10.0 mMol **7** mit *Styrol* um und befreite vom Polystyrol. Das bei 160–220° (Bad)/0.006 Torr destillierte **17** (1.86 g, 79%) erstarrte kristallin, Schmp. 88–93.5°. Aus Methanol grüngelbe Blättchen mit Schmp. 102–103° (Lit.<sup>8)</sup>: 104–105°), identisch mit einem aus Crotonoylbenzol und Phenylhydrazin bereiteten Präparat<sup>8)</sup>.

$C_{16}H_{16}N_2$  (236.3) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.85 Gef. C 82.01 H 6.93 N 11.91

*5-Methyl-1-phenyl-3-[4-chlor-phenyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (18)*: Aus 10.0 mMol **7** und 3.0 ccm *4-Chlor-styrol* in 10 ccm siedendem Xylol in 2 Stdn.; 1.81 g (67%) hellgelbe, grün fluoreszierende Tafeln mit Schmp. 108–109° (Aceton/Methanol).

$C_{16}H_{15}ClN_2$  (270.8) Ber. C 70.97 H 5.58 N 10.35 Gef. C 71.25 H 5.35 N 10.02

*1-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (19)*: Aus 10.0 mMol **1**, 0.5 g Hydrochinon und 40.0 mMol *4-Methoxy-styrol* in 20 ccm Xylol bei 6stdg. Kochen. Aus dem Eindampfrückstand isolierte man mit Methanol 2.13 g (84%) hellgelbgrüne Blättchen, Schmp. 141 bis 142°.

$C_{16}H_{16}N_2O$  (252.3) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 76.02 H 6.34 N 11.04

*5-Methyl-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (20)*: Wie vorstehend aus 10.0 mMol **7** und *4-Methoxy-styrol* 89% gelbgrün fluoreszierende Tafeln, aus Äthanol Schmp. 138–139° (Lit.<sup>8)</sup>: 137–138°).

$C_{17}H_{18}N_2O$  (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 77.10 H 6.77 N 10.34

*5-Methyl-1-phenyl-3-[4-tolyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (21)*: Aus **7** und *4-Methyl-styrol* (stabilisiert mit Hydrochinon) 88% lichtgrüne Schuppen, Schmp. 126.5–127.5° (Aceton/Methanol).

$C_{17}H_{18}N_2$  (250.3) Ber. C 81.56 H 7.25 N 11.19 Gef. C 81.39 H 7.25 N 11.21

## Reaktionen mit Anethol und Inden

### *4-Methyl-1-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (31)*

a) 10.0 mMol **1** erhitzte man in 10 ccm *Anethol* 48 Stdn. im 150°-Bad; 9.8 mMol  $CO_2$ . Bei 160–190° (Bad)/0.001 Torr gingen 2.55 g zähes, gelbes Öl über; mit Äther/Petroläther bzw. Methanol erhielt man daraus in mehreren Fraktionen 1.12 g (42%) Kristalle, die sich durch ihren Schmp. 102–116° als Isomerengemisch verrieten.

$C_{17}H_{18}N_2O$  (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 77.29 H 6.62 N 10.73

b) Das Hochvak.-Destillat eines zweiten Versuchs (10 mMol, 17 Stdn. bei 170°) wurde an Aluminiumoxid (1-m-Säule) aus Benzol chromatographiert. Eine rasch wandernde gelbe Zone gab aus Methanol **31** in grüngelb fluoreszierenden Nadeln, Schmp. 131.5–133°. Die folgenden Benzoleluate lieferten nur Isomerengemische. UV-Spektrum in Tab. 3.

<sup>8)</sup> K. v. Auwers und E. Lämmerhirt, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1000 (1921).

Tab. 3. UV-Absorptionsmaxima von  $\Delta^2$ -Pyrazolinen in Dioxan bei 25°

Formel	$\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}/\text{cm}$ (log $\epsilon$ )
12	27.70 (4.30), 38.20 (4.07), 47.65 (4.05)
13	27.30 (4.22), 39.95 (4.16)
14	27.60 (4.26), 39.90 (4.12)
17	27.58 (4.30), 39.21 (4.15)
18	27.03 (4.24), 38.87 (4.14), 40.49 (4.14)
19	28.30 (4.32), 39.92 (4.14), 47.34 (4.34)
20	28.09 (4.28), 39.88 (4.08), 47.21 (4.21)
21	27.75 (4.36), 41.00 (4.17), 47.70 (4.20)
31	28.40 (4.25), 32.82 (4.08), 40.17 (4.10), 47.36 (4.31)
32	27.21 (4.26), 32.52 (3.74), 38.46 (4.20), 47.85 (4.39)
33	33.45 (4.01), 36.50 (4.00), 39.40 (4.12), 47.25 (4.38)
34	35.35 (4.13), 40.75 (3.77), 47.05 (4.04)
37	36.17 (4.16), 47.33 (4.10)
38	37.03 (4.20), 47.00 (4.04)
39	36.50 (4.29), 40.92 (3.95), 47.48 (4.33)
40	35.48 (4.06), 39.66 (3.95), 47.50 (4.05)
44	25.95 (4.11), 34.35 (4.01), 41.00 (4.42)
45	25.00 (4.22), 33.89 (3.90), 40.58 (4.37), 45.98 (4.65)
Acenaphthenon- phenylhydrazon	27.00 (4.42), 34.70 (4.02), 41.00 (4.43), 46.93 (4.58)

3-Methyl-2-phenyl-2.3.3a.4-tetrahydro-indeno[1.2-c]pyrazol (32) und 3-Methyl-2-phenyl-2.3.3a.8-tetrahydro-indeno[2.1-c]pyrazol (33): Beim 5stdg. Kochen von 10.0 mMol 7 mit 4.64 g (40 mMol) *Inden* in 20 ccm Xylol wurden 9.7 mMol  $\text{CO}_2$  entbunden. Bei 160–170° (Bad)/0.001 Torr destillierten 1.77 g (71%) zähes, blaßbrotes Öl, das mit Methanol durchkristallisierte, Schmp. 127–132°. Umlösen aus Methanol gab 32 in grün schillernden Blättchen mit Schmp. 136–137.5°; blaue Fluoreszenz in Benzol.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (248.3) Ber. C 82.22 H 6.50 N 11.28 Gef. C 82.22 H 6.55 N 11.25

Bei der fraktionierten Kristallisation des Mutterlaugen-Anteils gelangte man zum Stellungsisomeren 33; aus Methanol farblose derbe Nadeln mit Schmp. 146–147°.

Gef. C 82.29 H 6.75 N 11.85

#### Umsetzungen mit nichtkonjugierten Alkenen

1-Phenyl-*A*2-pyrazolin (34): 2.43 g (15.0 mMol) 1 in 15 ccm Dimethylformamid wurden im Schüttelautoklaven unter 80–100 at Äthylen-Druck auf 180–190° erhitzt. Bei 120–140° (Bad)/11 Torr gingen 1.10 g (50%) blaßgelbes, kristallin erstarrendes Öl über, das nach erneuter Destillation bei 50–51° schmolz (Lit.<sup>9)</sup>: 51–52°); in Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit aus Acrolein und Phenylhydrazin dargestelltem 34<sup>9)</sup>.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$  (146.2) Ber. C 73.94 H 6.90 N 19.16 Gef. C 73.94 H 7.19 N 18.83

<sup>9)</sup> E. Fischer und O. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. **239**, 194 (1887).

*3-Methyl-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (35)* und *4-Methyl-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (36)*: 2.00 g (12.3 mMol) **1** erhitzte man mit ca. 2 g *Propylen* und 10 ccm *Xylol* im Einschlußrohr 50 Stdn. auf 185°. Das bei 85–130° (Bad)/0.01 Torr übergehende blaßgelbe Öl (1.64 g, 83%) erstarrte fast völlig und wurde aus *Petroläther* (40–60°) zu den derben gelbstichigen Nadeln von **35** umgelöst, Schmp. 77–78° (Lit.<sup>10</sup>: 76–77°).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 74.96 H 7.55 N 17.49 Gef. C 75.10 H 7.75 N 17.37

Das *Isomere 36* ließ sich nicht direkt aus der Mutterlauge abscheiden. 511 mg des obigen Rohdestillats dehydrierte man mit 800 mg *Chloranil* 5 Stdn. in 10 ccm siedendem *Xylol*. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 475 mg (94%) *3-Methyl-* und *4-Methyl-1-phenyl-pyrazol*. Die bei der Gaschromatographie beobachteten Retentionszeiten entsprachen denen authent. Präparate. Wenn man für die beiden Stellungsisomeren gleichen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit voraussetzt, darf man das Ergebnis der Planimetrie, 85.6 : 14.4, als Isomerenverhältnis betrachten.

*9-[1-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolyl-(3 und 4)]-nonansäure-äthylester (37)*: Bei der 10stdg. Reaktion von 10.0 mMol **1** mit 10 ccm *10-Undecensäure-äthylester* im 150°-Bad wurden 9.8 mMol CO<sub>2</sub> freigesetzt. Bei 180–185° (Bad)/0.005 Torr gingen 2.96 g (90%) blaßgelbes, zähes Öl über, das nach wiederholter Destillation  $n_D^{20}$  1.5351 konstant zeigte.

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (330.5) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48 Gef. C 72.32 H 8.90 N 8.60

Die *alkal. Hydrolyse* von 703 mg Roh-Ester ergab 552 mg (86%) der freien *Carbonsäure* in hellbraunen Kristallen vom Schmp. 68–78° (nach Sintern ~60°). Umlösen brachte kein einheitliches Produkt. Bei der Äquivalent-Titration verbrauchten 212.8 mg 7.145 ccm 0.1 n NaOH, 298 entsprechend (Ber. 302.5 für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

*3,4-Dimethyl-1-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin (38)*: 13.5 mMol **1** und ca. 3 g *trans-Buten-(2)* erhitzte man mit 10 ccm *p-Cymol* 70 Stdn. im Rohr auf 180–190°. Bei 150–180° (Bad)/11 Torr destillierten 1.01 g (43%) blaßgelbes Öl, das nach Redestillation  $n_D^{20}$  1.5848 zeigte. Das IR-Spektrum verriet noch eine Verunreinigung durch **1**.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 76.15 H 7.07 N 16.15

*1-Phenyl-3-[3,4-methylenedioxy-benzyl]- $\Delta^2$ -pyrazolin (39)*: Aus 10.0 mMol **1** und 10 ccm *Safrol* in 6 Stdn. bei 150°, 9.7 mMol CO<sub>2</sub>. Nach Einengen bis 160° (Bad)/11 Torr löste man den braunen Rückstand aus Methanol um zu 2.01 g (72%) hellbraunen, bei 133–138° schmelzenden Nadeln. Rein-Schmp. 145–146° (Aceton/Methanol). Die Stellung des Methylenedioxybenzyl-Restes wurde aus Analogiegründen angenommen.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.97 H 5.82 N 9.67

*1-Phenyl-3,4-trimethylen- $\Delta^2$ -pyrazolin (40)*: 40stdg. Erhitzen von 10.0 mMol **1** mit 10 ccm *Cyclopenten* im Rohr auf 145° ergab 995 mg (53%) eines bei 150–200° (Bad)/0.01 Torr übergehenden, kristallin erstarrenden Öls; Schmp. 86–88°. Aus Methanol lichtgrüne Nadeln, Schmp. 87.5–89°.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (186.3) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.36 H 7.70 N 15.34

### Acenaphthylen als Dipolarophil

*7,14-Phenylimino-6b.7.7a.13b.14.14a-hexahydro-diacenaphtho[1,2-b:1',2'-e]pyridin (42)* und *8-Phenyl-9.9a-dihydro-8H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol (44)*: Aus 10.0 mMol **1** und 9.12 g (60 mMol) *Acenaphthylen* traten im 150°-Bad in 30 Min. 9.9 mMol CO<sub>2</sub> aus. Überschüss. Dipolarophil wurde bis 140° (Bad)/0.01 Torr entfernt. Beim Digerieren des Rückstandes mit warmem Aceton blieben 2.07 g (49%) **42** mit Zers.-P. 268–274° ungelöst. Die aus Chloroform/Methanol umkristallisierten farblosen Nadeln zeigten Zers.-P. 288–289°.

<sup>10</sup>) M. Maire, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 272 (1908).

UV-Maxima in Dioxan:  $\tilde{\nu} \cdot 10^{-3}/\text{cm}$  (log  $\epsilon$ ): 32.50 (4.12), 33.05 (4.13), 34.00 (4.27), 35.33 (4.10), 40.00 (4.35), 43.70 (4.84). Mol.-Gew. osmotrisch, 10.14 mg in 5.0 ccm Benzol: 422.

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{N}_2$  (422.5) Ber. C 88.12 H 5.25 N 6.63 Gef. C 87.28 H 4.98 N 6.89

Der grün fluoreszierende Acetonextrakt des Primärprodukts wurde eingeeengt und mit Methanol versetzt: 1.12 g (41%) **44** in grün schillernden, goldgelben Blättchen, Schmp. 144.5–145° (Aceton/Methanol).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (270.3) Ber. C 84.42 H 5.22 N 10.37 Gef. C 84.48 H 5.31 N 10.19

Beim 4stdg. Erhitzen von 0.2 g **44** mit 1.0 g *Acenaphthylen* trat kein aceton-schwerlösliches Material auf.

14-Methyl-7,14-phenylimino-6b,7,7a,13b,14,14a-hexahydro-diacenaphtho [1,2-b:1',2'-e] pyridin (**43**) und 9-Methyl-8-phenyl-9,9a-dihydro-8H-acenaphtho[1,2-c]pyrazol (**45**): 10.0 mMol **7** wurden mit 20.0 mMol *Acenaphthylen* in 20 ccm Xylol 18 Stdn. rückflußgekocht. Den nach Einengen bis 140°/0.01 Torr verbleibenden Rückstand löste man in viel heißem Aceton; beim Erkalten schieden sich 2.03 g (47%) **43a** in farblosen Nadelchen ab, Zers.-P. 270–271° (Chloroform/Äthanol).

UV-Maxima in Dioxan: 32.40 (4.12), 33.00 (4.13), 33.88 (4.26), 35.25 (4.21), 39.60 (4.32), 44.0 (5.09). IR (KBr): Aromatische CH-Wagging 692, 755, 779; starke Banden bei 818, 827, 1491 und 1600/cm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (436.5) Ber. C 88.04 H 5.54 N 6.42

Gef. C 87.59 H 5.66 N 6.47 Mol.-Gew. 432 (osmometr. in Benzol)

Der Mutterlaugen-Rückstand wurde aus Benzol an 50 g Aluminiumoxid (Akt.-St. 1) chromatographiert. Das Eluat einer gelbgrünen Zone enthielt einen in Aceton schwerlöslichen Anteil. Umlösen aus Chloroform/Äthanol gab 32 mg (0.7%) mit Zers.-P. 239.5–241.5°. Die UV- und IR-Spektren sind ähnlich, aber nicht identisch mit denen von **43a**. Wir vermuten daher in **43b** ein Stereoisomeres; *syn*- und *anti*-Angliederung der *peri*-Naphthalinringe an das 1,7-Diaza-bicyclo[2.2.1]heptan-System sind möglich.

UV-Maxima in Dioxan: 31.70 (3.74, Schulter), 32.70 (4.12), 33.20 (4.19), 34.15 (4.29), 35.40 (4.21, Schulter), 44.00 (5.18). IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 677, 689, 744, 749, 777, 798; Doppelbande bei 829, 831; 1493, 1600/cm.

Gef. C 87.65 H 5.40 N 6.48

Die eingeeengte Aceton-Mutterlauge gab auf Äthanol-Zusatz 285 mg (10%) **45** mit Schmp. 122–127°. Nach häufigem Umlösen, zuletzt aus Acetonitril, schmolzen die gelben, in Lösung grün fluoreszierenden Nadeln bei 137–138°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (284.3) Ber. C 84.48 H 5.67 N 9.85 Gef. C 84.96 H 5.88 N 9.97

*Acenaphthenon-phenylhydrazon* (Abbild. 3)<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> C. Graebe und J. Jequier, Liebigs Ann. Chem. **290**, 195 (1896).