

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey<sup>1)</sup> und Hans Gotthardt<sup>2)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXVI<sup>3)</sup>

## Pyrazole aus Sydnonen und $\alpha,\beta$ -ungesättigten Nitrilen oder Carbonylverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. September 1967)

Acrylnitril, Methacrylnitril und Crotonitril reagieren mit Sydnonen unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> und Blausäure zu substituierten Pyrazolen bzw. von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff zu 4-Cyanpyrazolen, je nach Additionsrichtung. Die vermutete  $\Delta^4$ -Pyrazolin-Zwischenstufe läßt sich in situ mit Chloranil dehydrieren. Beim Addukt des Fumarsäure-dimethylesters wird die Aromatisierung durch Eliminierung von CO<sub>2</sub> und Methylformiat erzwungen. Zimtester und Benzalacetone bilden Pyrazole unter Wasserstoffabgabe, während beim *trans*-Dibenzoyl-äthylen-Addukt eine formale Benzaldehyd-Abspaltung stattfindet.

Die Cycloadditionen der Sydnone an Alkine führen unter Kohlendioxid-Abgabe zu Pyrazolen<sup>4)</sup>. Alkene reagieren nach ähnlichem Schema; die beim CO<sub>2</sub>-Verlust entstehenden cyclischen Azomethin-imine stabilisieren sich zu  $\Delta^2$ -Pyrazolinen<sup>5)</sup>. In zahlreichen Fällen erreicht man nun auch von olefinischen Dipolarophilen aus die Stufe des Pyrazols. Die Aromatisierung wird dabei durch teilweise recht unerwartete Eliminierungen erzwungen.

### A. Acrylnitril als Dipolarophil

Wir hatten einige Reaktionen ausgeführt<sup>5)</sup>, bevor wir auf die parallel laufenden Arbeiten von Vasil'eva, Yashunskii und Shchukina<sup>6,7)</sup> aufmerksam wurden. Bei der Reaktion des Acrylnitrils mit *N*-Phenyl-, *N*-Methyl- oder *N*-Äthylsydnon gelangten die russ. Autoren zu 78% 1-Phenyl-, 65% 1-Methyl- bzw. 71% 1-Äthylpyrazol.

Wir erhielten aus *N*-Phenyl- (**1**) und *N*-Benzylsydnon (**2**) in siedendem Acrylnitril 80% 1-Phenyl- (**5**) bzw. 81% 1-Benzylpyrazol (**6**). Der Aromatisierung unter Blausäure-Eliminierung ließ sich mit einer solchen durch Dehydrierung Konkurrenz bieten. Als wir die Umsetzung von **1** mit Acrylnitril in Toluol bei 80° in Gegenwart von Chloranil vornahmen, isolierten wir 84% 1-Phenyl-3-cyanpyrazol (**9**). Die al-

<sup>1)</sup> Versuche R. Grashey, München 1960/61.

<sup>2)</sup> Aus der Dissertat. H. Gotthardt, Univ. München 1963.

<sup>3)</sup> XXXV. Mitteil.: H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. **101**, 552 (1968).

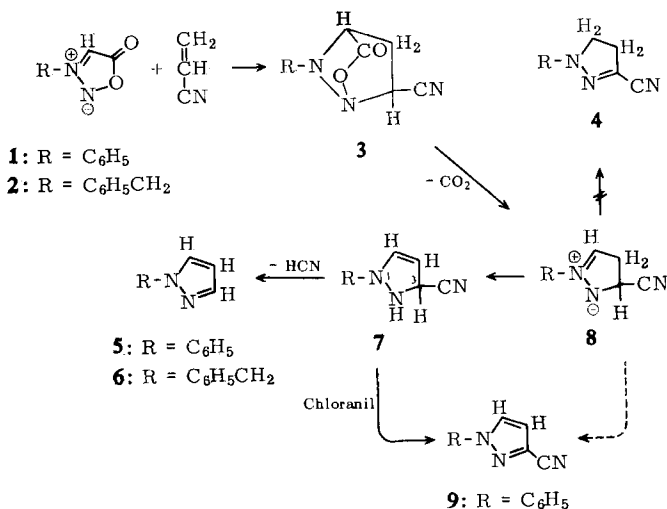
<sup>4)</sup> R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. **101**, 536 (1968).

<sup>5)</sup> Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Angew. Chem. **74**, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 49 (1962).

<sup>6)</sup> V. F. Vasil'eva, V. G. Yashunskii und M. N. Shchukina, J. gen. Chem. USSR **31**, 1501 (1961); Engl. Translation (Consult. Bureau, New York) **31**, 1390 (1961).

<sup>7)</sup> V. F. Vasil'eva, V. G. Yashunskii und M. N. Shchukina, J. gen. Chem. USSR **33**, 3706 (1963); Engl. Transl. (Consult. Bureau, New York) **33**, 3638 (1963).

kalische Hydrolyse zur bekannten 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)<sup>4)</sup> bewies die Stellung der Nitrilfunktion und gab über die Richtung der primären Cycloaddition Auskunft.



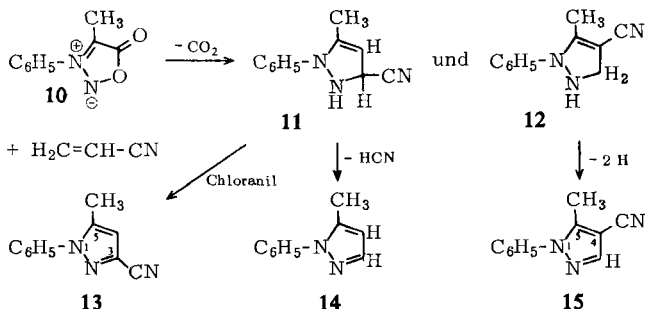
Welche Stufe geht in die Chloranil-Dehydrierung ein? Das  $\Delta^4$ -Pyrazolin **7** bietet günstige strukturelle Voraussetzungen, aber auch die Azomethin-imin-Zwischenstufe **8** ist möglich. Diese Zwischenstufe wurde in der vorangegangenen Arbeit<sup>3)</sup> als für die  $\Delta^2$ -Pyrazolin-Bildung verantwortlich nachgewiesen; in einem geeigneten System konnte der neue 1.3-Dipol gemäß **8** durch Cycloaddition abgefangen werden.

Würde sich die Zwischenstufe **8** in der gewohnten Weise<sup>3)</sup> zum  $\Delta^2$ -Pyrazolin **4** isomerisieren, wäre eine HCN-Abspaltung nicht mehr möglich oder nötig. Aus noch nicht bekannten Gründen scheint das cyclische Azomethin-imin **8** eine zu **7** führende Protonenverschiebung (von der 4- in die 2-Stellung) vor der üblichen von der 3- in die 5-Position zu bevorzugen. Das  $\Delta^4$ -Pyrazolin kann leicht eine  $\beta$ -Eliminierung von Blausäure zu **5** bzw. **6** erleiden.

Die russischen Autoren<sup>7)</sup> nehmen übrigens das  $\Delta^2$ -Pyrazolin **4** als Zwischenstufe der Pyrazol-Bildung an. Sie verweisen auf eine Beobachtung von v. Auwers und Ungemach<sup>8)</sup>, die bei der Destillation des Produkts aus Zimtnitril und Diazomethan 1-Phenyl-pyrazol erhielten. Auch hier scheint uns die Natur der Zwischenstufen unsicher. Gegen das 3-Cyan- $\Delta^2$ -pyrazolin **4** als Zwischenstufe spricht u. a. der gleichartige Ablauf mit Methacrylnitril (S. 831); hier ist ein  $\Delta^2$ -Pyrazolin nicht mehr denkbar.

Bei der Einwirkung von Acrylnitril auf *C-Methyl-N-phenyl-sydnon* (**10**) erhielten die russischen Forscher<sup>7)</sup> 20% 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**14**) und nach alkal. Hydrolyse der Mutterlauge 32% 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4). Bei der Trennung des Produkts durch fraktionierte Kristallisation gelangten wir zu 45% **14** und 16% 5-Methyl-1-phenyl-4-cyan-pyrazol (**15**). Die Konstitution ergab sich aus der Hydrolyse des Nitrils zur bekannten 4-Carbonsäure.

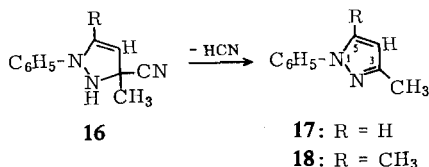
<sup>8)</sup> K. v. Auwers und O. Ungemach, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1198 (1933).



Eine Komplikation bietet hier das Beschreiten zweier Additionsrichtungen. Schon bei Cycloadditionen an Phenylacetylen und Propiolsäure-methylester<sup>4)</sup> fanden wir für *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon (**10**) die Orientierung, die den Substituenten in die Pyrazol-3-Stellung bringt, weniger streng erfüllt als für *N*-Phenyl-sydnon (**1**). Macht man nun — nicht ohne Willkür — die  $\Delta^4$ -Pyrazoline **11** und **12** für die Produktbildung verantwortlich, dann stabilisiert sich **11** durch HCN-Abgabe, während sich **12** unter Wasserstoff-Abspaltung aromatisiert. Als H-Akzeptoren kommen das Sydnon, die intermediären Azomethin-imine gemäß **8** oder auch die  $\Delta^4$ -Pyrazoline **11** und **12** in Betracht. Daß das 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**14**) aus einem 3-Cyan-pyrazolin **11** hervorgeht, wurde wiederum mit einem Cycloadditionsversuch in Gegenwart von Chloranil bewiesen. Das zu 42% isolierte Nitrilgemisch enthielt **13** und **15** laut gaschromatograph. Analyse im 21 : 79-Verhältnis. Dieses Verhältnis reflektiert angesichts der mäßigen Ausbeute wohl nicht dasjenige, in dem die Zwischenstufen **11** und **12** auftreten.

## B. Methacrylnitril, Crotonitril

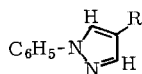
*Vasil'eva* und Mitarbb.<sup>6,7)</sup> setzten *N*-Phenyl- und *N*-Methyl-sydnon mit *Methacrylnitril* zu 56% 3-Methyl-1-phenyl- (**17**) bzw. 57% 1.3-Dimethyl-pyrazol um. Wir arbeiteten das Produkt aus **1** bzw. **10** und siedendem *Methacrylnitril* durch Destillation auf und isolierten 96% **17** bzw. 88% 3.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol (**18**).



Der Ablauf entspricht also völlig dem mit **1** und Acrylnitril beobachteten. Die Umsetzung des *Methacrylnitrils* mit *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon (**10**) ist sogar richtungsspezifischer als die des *Acrylnitrils*. Das quartäre C-Atom in 3-Stellung macht die Bildung eines  $\Delta^2$ -Pyrazolins unmöglich. Wenn überhaupt ein Pyrazolin in die HCN-Abspaltung eintritt, muß es die  $\Delta^4$ -Form **16** sein<sup>9)</sup>.

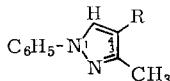
<sup>9)</sup> Die Bezeichnungen  $\Delta^3$ - und  $\Delta^4$ -Pyrazoline ermangeln der Eindeutigkeit. Die Numerierung wird hier und im folgenden derjenigen des bei der Aromatisierung entstehenden Pyrazols angepaßt.

Als Produkt der Reaktion von *N*-Phenyl-sydnon (**1**) mit *Crotonitril* erhielten die russischen Autoren<sup>6)</sup> 22% 4-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**19**). Wir isolierten 44% **19** und daneben 33% 3-Methyl-1-phenyl-4-cyan-pyrazol (**21**); die Ausbeuten wurden durch quantitat. IR-Analyse des Hochvak.-Destillats ermittelt. Das Pyrazol **19** gab bei der Oxydation die bekannte Carbonsäure **20**. Die alkal. Verseifung des Nitrils **21** führte zur 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (**22**), strukturell gesichert durch die Decarboxylierung zu **17**.



**19**: R = CH<sub>3</sub>

**20**: R = CO<sub>2</sub>H



**21**: R = CN

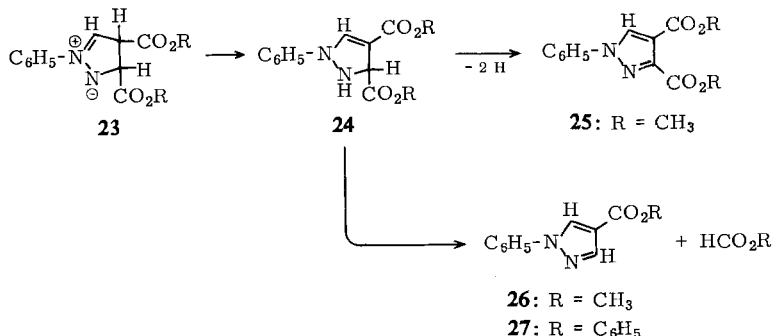
**22**: R = CO<sub>2</sub>H

Es kommen also beide Additionsrichtungen des ungesättigten Nitrils zum Zug. Den  $\Delta^4$ -Pyrazolinen **11** und **12** entsprechende Zwischenstufen erleiden auch hier HCN- bzw. H<sub>2</sub>-Eliminierung.

### C. Fumarsäureester

In einer schönen Untersuchung klärten *Vasil'eva*, *Yashunskii* und *Shchukina*<sup>10)</sup> die Produkte der Einwirkung von *Acrylsäure-methylester* auf **1**. Nebeneinander traten 1-Phenyl- $\Delta^2$ -pyrazolin-carbonester-(3) und 1-Phenyl-pyrazol-carbonester-(4) auf; beide Additionsrichtungen wurden besprochen. Aus *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-sydnon wurde nur  $\Delta^2$ -Pyrazolin-carbonester-(3) erhalten<sup>11)</sup>.

Ein völlig neuer Weg der Aromatisierung begegnete uns bei der Umsetzung des *N*-Phenyl-sydnons mit *Fumarsäure-dimethylester*<sup>5)</sup>. Die Reaktion in Xylol bei 110° ergab unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung 60% 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (**26**). Es wurde also Ameisensäure-methylester, der sich IR-analytisch nachweisen ließ, eliminiert. *Maleinsäure-dimethylester* erbrachte 35% des gleichen Esters **26**.



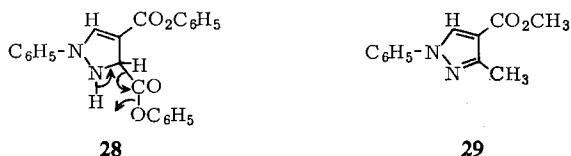
Dem Azomethin-imin **23**, das bei der CO<sub>2</sub>-Abgabe aus dem Primäraddukt entsteht, ist anscheinend auch hier der Weg zum  $\Delta^2$ -Pyrazolin versperrt. Das  $\Delta^4$ -Pyrazolin **24**

<sup>10)</sup> V. F. Vasil'eva, V. G. Yashunskii und M. N. Shchukina, J. gen. Chem. USSR **32**, 1446 (1962); Engl. Transl. (Consult. Bureau, New York) **32**, 1434 (1962).

<sup>11)</sup> V. F. Vasil'eva und V. G. Yashunskii, J. gen. Chem. USSR **32**, 2888 (1962); Engl. Transl. (Consult. Bureau, New York) **32**, 2845 (1962).

ist eine plausible Zwischenstufe für die Aromatisierung unter Formiat-Abspaltung. Die Chloranil-Dehydrierung in situ bewährte sich auch hier. 45% 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (**25**) waren das Resultat; **25** ist als Addukt von **1** an Acetylendicarbonsäureester bekannt<sup>4)</sup>.

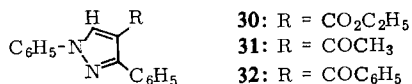
Der Mechanismus der Formiat-Ablösung aus **24** ist unklar. Wir unterwarfen *Fumarsäure-diphenylester* der Reaktion mit **1** in siedendem Xylol und isolierten neben **27** anstelle des Ameisensäure-phenylesters 72% Phenol und 97% Kohlenoxid. Zwar ist ein Zerfall des Phenyl-formiats in diese Produkte bekannt<sup>12)</sup>, jedoch ist ein vollständiger Ablauf unter unseren Bedingungen unwahrscheinlich. Eine Fragmentierung des  $\Delta^4$ -Pyrazolins über den cyclischen Übergangszustand **28** ist denkbar.



Die Umsetzung von **1** mit *Mesaconsäure-dimethylester* erforderte 170°. Zu 51% fiel der Ester **29** an, dessen Konstitution durch Überführung in 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**17**) geklärt wurde. Der anscheinend eindeutigen Orientierung folgte wiederum die Methylformiat-Abspaltung.

#### D. Zimtsäureester und einige $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone

Aus der Umsetzung von **1** mit *Zimtsäure-äthylester* bei 160° isolierten wir als einziges Reinprodukt 28% 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (**30**), also das Ergebnis einer Wasserstoff-Abgabe. Ähnliches gilt für die Reaktion mit *Benzalaceton*, die 55% **31** lieferte, identisch mit dem Produkt aus Phenyl-acetyl-acetylen und **14**).



Einfache und polycyclische Sydnone reagieren mit *Benzochinon* nach *Hammick* und *Voaden*<sup>13)</sup> unter Bildung von Pyrazolo-chinonen; der Wasserstoff wird dabei vom überschüssigen Chinon übernommen. Dies war das erste Beispiel einer Cycloaddition an Sydnone.

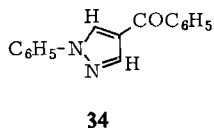
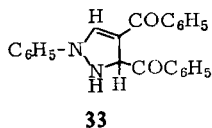
*Dibenzoylmethan* in siedendem Xylol scheint mit **1** in der Enolform zu reagieren. Das Produkt der Wasser-Abspaltung, 1.3-Diphenyl-4-benzoyl-pyrazol (**32**), faßte man allerdings nur zu 11%. Kürzlich wurde gezeigt, daß sich die Sydnon-Addukte der Vinyläther unter Alkohol-Eliminierung aromatisieren<sup>14)</sup>.

Recht merkwürdig ist die Abspaltung, die das Primäraddukt aus *trans-Dibenzoyl-äthylen* und **1** erleidet. Wir erhielten 1-Phenyl-4-benzoyl-äthylen (**34**) in 75proz. Ausbeute. Formal hat **33** Benzaldehyd verloren; wir konnten aber weder den Aldehyd noch Kohlenoxid als Reaktionsprodukt nachweisen.

<sup>12)</sup> R. Seifert, J. prakt. Chem. [2] **31**, 462 (1885). Nach V. Auger, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **139**, 798 (1904), ist die Zersetzung am Sdp. 173° noch langsam.

<sup>13)</sup> D. L. Hammick und D. J. Voaden, Chem. and Ind. **1956**, 739; J. chem. Soc. [London] **1965**, 5871.

<sup>14)</sup> V. F. Vasil'eva und V. G. Yashunskii, J. gen. Chem. USSR **34**, 2059 (1964); Engl. Transl. (Consult. Bureau, New York) **34**, 2072 (1964).



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Förderung mit Sachbeihilfen. Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, München, ausgeführt.

## Beschreibung der Versuche

### Reaktionen mit Acrylnitril

*1-Phenyl-pyrazol (5)*: 1.62 g (10.0 mMol) *N-Phenyl-sydnone (1)* wurden mit 10 ccm *Acrylnitril* unter Zusatz von 0.2 g Hydrochinon 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei  $CO_2$  und *Blausäure* entwichen. Bei 115–120°(Bad)/11 Torr gingen 1.15 g (80%) **5** als blaßgelbes Öl über, IR-identisch mit einem Präparat aus **1** und Acetylen<sup>4)</sup>.

$C_9H_8N_2$  (144.2) Ber. N 19.43 Gef. N 19.73

*1-Phenyl-3-cyan-pyrazol (9)*: 10.0 mMol **1** wurden mit 2.60 g (10.6 mMol) *Chloranil* in 20 ccm *Acrylnitril* und 20 ccm Toluol 15 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Einengen i. Vak. nahm man in Äther auf, schüttelte mit 2*n* NaOH aus und wusch mit Wasser. Bei 135°(Bad)/0.001 Torr destillierten 1.42 g (84% roh) rasch erstarrendes gelbes Öl; Schmp. 70.5–71° (Äther/Petroläther).

$C_{10}H_7N_3$  (169.2) Ber. C 70.99 H 4.17 N 24.84 Gef. C 71.42 H 4.36 N 25.25

Zur *Nitril-Hydrolyse* kochte man **9** mit 40proz. *methanol*. *Kalilauge* 4 Stdn., arbeitete mit verd. Säure und Äther auf, entzog dem Äther die sauren Anteile mit 2*n*  $Na_2CO_3$  und säuerte die wäbr. Phase an: 40% *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)*; aus Wasser verfilzte Nadeln mit Schmp. 143–144°, in Mischprobe und IR identisch mit dem Präparat unabhängiger Synthese<sup>4)</sup>.

*1-Benzyl-pyrazol (6)*: Man erhitzte 1.76 g (10.0 mMol) *N-Benzyl-sydnone (2)* mit 2.12 g (40 mMol) *Acrylnitril* und etwas Hydrochinon in 20 ccm Xylol 20 Stdn. im 120°-Bad. Die Destillation bei 135–145°/11 Torr lieferte 1.27 g (81%) farbloses Öl, das nach Redestillation analysiert wurde;  $n_D^{20}$  1.5595. IR (Film): Aromat. CH-Wagging 693 sowie sehr breit bei 713, 752/cm.

$C_{10}H_{10}N_2$  (158.2) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.94 H 6.31 N 17.28

*5-Methyl-1-phenyl-pyrazol (14)* und *5-Methyl-1-phenyl-4-cyan-pyrazol (15)*: 1.76 g (10.0 mMol) *C-Methyl-N-phenyl-sydnone (10)* reagierten mit 1.06 g (20 mMol) *Acrylnitril* (mit 1% Hydrochinon stabilisiert) bei 24stdg. Erhitzen in 20 ccm siedendem Xylol unter Abspaltung von  $CO_2$  und *Blausäure*. Bei 100–120°(Bad)/0.001 Torr gingen 1.02 g hellgelbes Öl über; bis 160°/0.001 Torr folgten 0.56 g dunkles Öl, das verworfen wurde. Der erste Anteil ergab bei der Fraktionierung bis 120°(Bad)/12 Torr 705 mg (45%) blaßgelbes Öl, dessen IR-Spektrum mit dem eines authent. Präparats von **14**<sup>15)</sup> übereinstimmte. IR (Film): aromat. CH-Wagging 694, 708, 763 (sehr breit); starke Banden bei 924, 1016, 1063, 1120, 1209, 1390, 1450, 1502, 1548 und 1601/cm.

$C_{10}H_{10}N_2$  (158.2) Ber. C 75.92 H 6.37 Gef. C 75.41 H 6.86

<sup>15)</sup> *K. v. Auwers* und *H. Broche*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3880 (1922).

Bis 170°(Bad)/12 Torr folgten 0.30 g (16%) hellgelbes viskoses Öl, das bei Tiefkühlung erstarrte. Aus Äther/Petroläther (40–60°) **15** in farblosen, bei 46.5–48° schmelzenden Nadeln. IR (KBr): C≡N 2216, arom. CH-Wagging 689, 702, 761; weitere starke Banden bei 956, 1401, 1500, 1552, 1596/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (183.2) Ber. C 72.11 H 4.95 N 22.94 Gef. C 71.59 H 5.00 N 22.53

Die Nitril-Verseifung mit methanol. Kalilauge führte in 94proz. Ausb. zu 5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4), Schmp. 70–71°, durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Material<sup>16)</sup> identifiziert.

5-Methyl-1-phenyl-3-cyan-pyrazol (**13**) und 5-Methyl-1-phenyl-4-cyan-pyrazol (**15**): 20.0 mMol **10** und 20.0 mMol Chloranil kochte man in 15 ccm Acrylnitril und 30 ccm Toluol 2 Stdn. rückfließend, wobei 19.5 mMol Gas austraten. Die eingeeengte Reaktionslösung wurde mit 50 ccm Äther versetzt, mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt, gewaschen und eingedampft. Bei 180–190°(Bad)/11 Torr gingen 1.53 g (42%) hellgelbes Öl über.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (183.2) Ber. C 72.11 H 4.95 N 22.94 Gef. C 71.73 H 5.11 N 22.96

Die gaschromatograph. Analyse erfolgte an einer 3-m-Säule Siliconöl XE-60 bei 230° mit 2.0 at H<sub>2</sub>. Die Retentionszeiten von **13** und **15** betragen 21.2 bzw. 14.8 Min.; die von **13** stimmte mit der eines authent. Präparats überein. Das Flächenverhältnis betrug 10 : 37.

#### Versuche mit Methacrylnitril und Crotonitril

3-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**17**): 10.0 mMol **1** und 150 mg Hydrochinon erhitzte man in 15 ccm Methacrylnitril 50 Stdn. im 100°-Bad; CO<sub>2</sub> und Blausäure-Entwicklung. Das bei 140°(Bad)/11 Torr übergehende blaßgelbe Öl (1.53 g) kristallisierte im Kühlschrankschrank durch. Ein Teil des Destillats wurde aus Petroläther (40–60°) unter Zusatz von Aluminiumoxid umgelöst zu langen farblosen Nadeln, Schmp. 35–36° (Lit.<sup>15)</sup>; 37°). IR (KBr): Arom. CH-Wagging 683, 698, 755/cm.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (158.2) Ber. N 17.71 Gef. N 17.55

Die Gehaltsbestimmung des Rohdestillats erfolgte mittels *quantitat.* IR-Analyse: 3proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, 0.2-mm-Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Perkin-Elmer-Infrarotspektrophotometers; Meßbanden bei 900, 944 und 1040/cm. Der Extinktionsvergleich mit Lösungen der Reinsubstanz zeigte 99% **17** im Rohdestillat an, was 96% Ausb. entspricht.

Oxydation von **17**: 250 mg wurden mit 600 mg Kaliumpermanganat in 10 ccm 50proz. wäbr. Pyridin 2 Stdn. bei 100° behandelt. Ansäuern und Reduktion des Mangandioxids mit Natriumhydrogensulfid erbrachte 93 mg (31%) 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) in farblosen Nadeln mit Schmp. 144.5–145.5° (Lit.<sup>4)</sup>; 145–146°).

3.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol (**18**): Man kochte die gelbbraune Lösung aus 10.0 mMol **10** und 15 ccm Methacrylnitril (stabilisiert mit Hydrochinon) 20 Stdn., engte unter 11 Torr ein und destillierte bei 90–100°(Bad)/0.1 Torr 1.52 g (88%) blaßgelbes Öl, IR-identisch mit einem aus α-Acetyl-acetessigester und Phenylhydrazin bereiteten Präparat<sup>17)</sup>. IR (Film): Arom. CH-Wagging 682, 698, 758, 783/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (172.2) Ber. C 76.71 H 7.02 N 16.27 Gef. C 76.38 H 7.10 N 15.89

<sup>16)</sup> L. Claisen, C. Niegemann und F. Thomas, Liebigs Ann. Chem. **295**, 301 (1897).

<sup>17)</sup> L. Knorr, Ber. deutsch. chem. Ges. **20**, 1096 (1887).

*4-Methyl-1-phenyl-pyrazol* (**19**) und *3-Methyl-1-phenyl-4-cyan-pyrazol* (**21**): 70stdg. Einwirkung von 20.0 mMol **1** auf 5.0 ccm (61 mMol) *Crotonitril* in 10 ccm siedendem Xylol gab eine hellbraune Lösung: Bei 90–150°(Bad)/0.01 Torr gingen 2.64 g blaßgelbes, teilweise kristallisierendes Öl über. Aus Methanol 620 mg des *Nitrils* **21** in farblosen Nadeln mit Schmp. 93–95°. IR (KBr): C≡N 2240/cm.

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub> (183.2) Ber. C 72.11 H 4.95 N 22.94 Gef. C 72.63 H 5.21 N 23.21

Den Mutterlaugen-Rückstand kochte man zur Verseifung von restlichem **21** mit 30proz. methanol. Kalilauge und arbeitete mit Wasser/Äther auf. Der bei 140°/11 Torr destillierte Neutralanteil kristallisierte aus tiefgekühltem Petroläther (40–60°): Farbloses **19**, Schmp. 41.5–42.5°.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (158.2) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.85 H 6.23 N 17.93

*Quantitat. IR-Analyse von 19 und 21*: Das bei 130–220°(Bad)/11 Torr destillierte ölige Produkt (1.43 g) eines Versuchs mit 10.0 mMol **1** wurde in Tetrachloräthylen-Lösung mit den Extinktionen künstlicher Mischungen verglichen. Meßbanden: 1016 und 1043/cm für **19** und 2240/cm für **21**. Das Rohdestillat erwies sich als 92proz.; die auf **1** bezogenen Ausbb. betragen 44% **19** und 33% **21**.

*Oxydation von 19*: Reaktion mit KMnO<sub>4</sub> in wäbr. Pyridin und Aufarbeitung wie oben lieferte 47% *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* (**20**), farblose Nadeln mit Schmp. 218–220° (Lit.: 221–222°<sup>18</sup>), 218–220°<sup>4</sup>).

*Überführung von 21 in 17*: Die Hydrolyse von 170 mg *Nitril* **21** mit 30proz. methanol. Kalilauge ergab 176 mg (94%) *3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* (**22**), Schmp. 193–195°. Die trockene Destillation der Mischung mit *Bariumhydroxid* unter 11 Torr brachte 72% *3-Methyl-1-phenyl-pyrazol*, IR-identisch mit **17**.

### Reaktionen mit Fumarsäureester

*1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester* (**26**): 20.0 mMol **1** erhitze man mit 11.6 g (80 mMol) *Fumarsäure-dimethylester* in 20 ccm Xylol 51 Stdn. im 110°-Bad. Nach Erkalten wurde vom Dimethylfumarat abgesaugt, die hellbraune Lösung eingeengt und bis 160°(Bad)/11 Torr vom überschüss. Dipolarophil befreit. Bei 110–140°(Bad)/0.01 Torr gingen 2.44 g (60%) blaßgelbes Kristallisat über, Schmp. 123–125°. Aus Methanol farblose Nadeln mit Schmp. 130–131° (Lit.: 128–129°<sup>18</sup>), 130.4–131°<sup>4</sup>), identisch mit einem aus **1** und Methylpropiolat erhaltenen Präparat<sup>4</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (202.2) Ber. C 65.33 H 4.98 N 13.86 Gef. C 65.28 H 5.16 N 13.91

In einem Versuch mit 5.0 mMol **1** und 10.5 mMol *Dimethylfumarat* in 10 ccm Mesitylen (20 Stdn. 150°) wurde die Gasausbeute bestimmt: 4.27 mMol CO<sub>2</sub>, kein CO.

Zum Nachweis des *Methylformiats* erhitze man 20 mMol **1** mit 35 mMol *Dimethylfumarat* 18 Stdn. in 10 ccm siedendem CCl<sub>4</sub>. Das freigesetzte Gas wurde durch 2 ccm eiskaltes CCl<sub>4</sub> geleitet. Das IR-Spektrum dieser Lösung bestätigte das Auftreten von *Ameisensäure-methylester* (IR-Vergleich).

Die *Hydrolyse* des Esters **26** mit methanol. Kalilauge gab 98% **20** mit Schmp. und Misch-Schmp. 219–220°.

In einem weiteren Versuch kochte man 10.0 mMol **1** mit 80 mMol *Maleinsäure-dimethylester* 5 Stdn. in 10 ccm Xylol. Die Aufarbeitung wie oben erbrachte 35% **26**.

<sup>18</sup> W. Wislicenus und W. Bindemann, Liebigs Ann. Chem. **316**, 18 (1901).



*1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (25)*: Beim 2stdg. Rückflußkochen von 10.0 mMol **1**, 69 mMol *Fumarsäure-dimethylester* und 10.0 mMol *Chloranil* in 30 ccm Xylol wurden 9.5 mMol  $CO_2$  freigesetzt. Man verdünnte mit Äther, schüttelte mit 2*n* NaOH aus, bis der Extrakt nicht mehr violett gefärbt war, und wusch mit Wasser. Bei 170–180° (Bad)/0.01 Torr gingen 1.06 g **25** über, Schmp. 92–96°. Aus Methanol farblose Quadern mit Schmp. 99–101° (Lit.: 97–98°<sup>19</sup>), 99–100°<sup>4)</sup>), in Mischprobe und IR identisch mit einem authent. Präparat<sup>4)</sup>.

*1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-phenylester (27)*: 10.0 mMol **1** und 2.68 g *Fumarsäure-diphenylester*<sup>20)</sup> (10.0 mMol) kochte man 24 Stdn. in 10 ccm Xylol. Aus der i. Vak. eingeeengten Lösung destillierten bis 140°(Bad)/11 Torr 673 mg (72%) *Phenol*; Identifizierung durch Eisen(III)-chlorid-Reaktion und IR-Vergleich. Bei 150–200°(Bad)/0.01 Torr folgte ein hellgelbes Öl, das aus Methanol 642 mg (24%) **27** in farblosen Nadeln mit Schmp. 111–112° gab.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$  (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 Gef. C 72.74 H 4.73

*Hydrolyse von 27*: 100 mg wurden mit *methanol. Kalilauge* verseift; 70 mg *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (20)* mit Schmp. 219–220°.

*Gasanalyse*: Aus 5.0 mMol **1** und 7.5 mMol *Fumarsäure-diphenylester* in 10 ccm *p*-Cymol bei 160° wurden 9.83 mMol Gas freigesetzt, die im Orsat-Kleine-Apparat analysiert wurden: 4.92 mMol (98%) *Kohlendioxid* und 4.87 mMol (97%) *Kohlenoxid*.

*3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester (29)*: 10.0 mMol **1** erhitzte man in 10.0 ccm (71 mMol) *Mesaconsäure-dimethylester* 6 Stdn. auf 170–180°. Man engte bis 90° (Bad)/0.3 Torr ein und destillierte bei 120–150°(Bad)/0.007 Torr 1.11 g (51%) blaßgelbes Öl, das zu bei 68–70° schmelzenden Nadeln erstarrte; Schmp. 72–73° (Methanol). IR (KBr): C=O 1708; arom. CH-Wagging 683, 747, 770; starke Banden bei 1107, 1270 und 1562/cm.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$  (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.65 H 5.54 N 12.67

Mit siedender *methanol. Natronlauge* wurde der *Ester 29* verseift: 98% *3-Methyl-1-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (22)*, Schmp. 192–194°; identisch mit dem oben aus **21** erhaltenen Präparat. IR (KBr): OH 2620, C=O 1690, C–O 1285; arom. CH-Wagging 687, 720 und Doppelbande 763, 767/cm. Die trockene Destillation des *Bariumsalzes* gab 17.

### Umsetzungen mit Zimtsäureester und $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen

*1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (30)*: Man erhitzte 10.0 mMol **1** in 10 ccm *Zimtsäure-äthylester* 24 Stdn. im 160°-Bad. Überschüss. Dipolarophil wurde i. Vak. entfernt; 2.06 g teilweise kristallisierendes Öl gingen bei 165–215°(Bad)/0.02 Torr über. Aus Methanol kamen farblose Nadeln mit Schmp. 93.5–94.5° (Lit.<sup>4)</sup>: 93–94°), in Schmp. und IR identisch mit einem Präparat aus **1** und *Phenylpropionsäure-äthylester*. Die Gehaltsbestimmung des Rohdestillats wurde durch *IR-Analyse* vorgenommen; 1.4- bis 3-proz. Lösung in  $C_2Cl_4$ , Meßbanden bei 1278 und 1450/cm; Ausb. 28%. IR (KBr): C=O 1722, arom. CH-Wagging 684, 695, 757/cm.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$  (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.74 H 4.92 N 9.62

*1.3-Diphenyl-4-acetyl-pyrazol (31)*: Aus 10.0 mMol **1** und 5.0 g (34 mMol) *Benzalacetone* wurden in 48 Stdn. bei 150–160° 9.8 mMol  $CO_2$  entbunden. Aus dem bei 160–210°(Bad)/0.001 Torr erhaltenen zähen Destillat kristallisierten beim Anreiben mit Methanol 1.45 g

<sup>19)</sup> L. Balbiano, Gazz. chim. ital. **28**, 1, 382 (1898).

<sup>20)</sup> R. Anschütz und Q. Wirtz, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 1947 (1885).

(55% roh), Schmp. 67–82°. Wiederholtes Umlösen aus Methanol gab farblose Nadeln mit Schmp. 103–104.5° (Lit.<sup>4)</sup>: 102.5–104°), in Mischprobe und IR mit authent. Material identisch.

*1,3-Diphenyl-4-benzoyl-pyrazol (32)*: Nach 48stdg. Erhitzen von 10.0 mMol **1** und 4.48 g (20 mMol) *Dibenzoylmethan* in 10 ccm siedendem Xylol erreichte die CO<sub>2</sub>-Ausb. 98%. Überschüss. Dipolarophil wurde bis 190° (Bad)/0.01 Torr abgezogen, der dunkelbraune, harzige Rückstand in Methanol aufgenommen: 366 mg (11%) farblose Nadeln, Schmp. 140–141° (Aceton/Methanol). IR-Vergleich und Misch-Schmp. bewiesen die Identität mit dem aus Phenyl-benzoyl-acetylen erhaltenen Präparat<sup>4</sup>.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 N 8.64 Gef. C 81.66 H 5.31 N 8.70

*1-Phenyl-4-benzoyl-pyrazol (34)*: Man erhitzte 10.0 mMol **1** und 4.0 g (16.9 mMol) *trans-Dibenzoyläthylen* in 10 ccm Mesitylen 90 Min. auf 150° und entfernte unter 11 Torr das Solvens. Das bei 180–190°/0.01 Torr erhaltene kristalline Destillat wurde aus Methanol umgelöst zu 1.86 g (75%) farblosen Nadeln, Schmp. 123–124.5° (Lit.<sup>21</sup>: 122–123°). IR (KBr): C=O 1638; arom. CH-Wagging 682, 690, 695, 741, 753/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (248.3) Ber. C 77.40 H 4.87 N 11.28 Gef. C 77.70 H 5.14 N 11.32

Im abdestillierten Solvens ließ sich mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* kein Benzaldehyd nachweisen; entsprechendes gilt für einen Versuch mit Hydrochinon-Zusatz. Ein weiterer Versuch zeigte die *Abwesenheit von Kohlenoxid*: Aus 5.00 mMol **1** wurden 4.53 mMol Gas entwickelt, die sich als reines CO<sub>2</sub> erwiesen.

<sup>21</sup>) L. Balbiano, Gazz. chim. ital. **19**, 134 (1889).