

Rolf Huisgen und Hans Gotthardt¹⁾

1.3-Dipolare Cycloadditionen, XXXVII²⁾

Pyrazole aus Sydnonen und 1.1-disubstituierten Äthylenen unter Kohlenwasserstoff-Abspaltung und verwandte Reaktionen³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. September 1967)

Sydnone setzen sich mit 1.1-Diphenyl-äthylen bei 140–190° unter Benzol-Abspaltung zu 3-Phenyl-pyrazolen um. Mit α -Methyl-styrol, Isobuten und 1-Methyl-1-undecyl-äthylen als Dipolarophilen werden bei der Aromatisierung Alkylreste abgespalten. — Den Sydnon-Cycloadditionen an Stilben und 1.2-Dihydro-naphthalin folgen CO₂- und Wasserstoffabgabe, wiederum zu Pyrazolen führend. — Allylacetat liefert unter Essigsäure-Eliminierung methylierte Pyrazole.

Die Umsetzungen der Sydnone mit 1-substituierten oder 1.2-disubstituierten Äthylenen führen zu Δ^2 -Pyrazolin⁴⁾, wenn es sich bei den Substituenten um Alkyl- oder Arylreste handelt. Dagegen wird bei den Reaktionen mit α,β -ungesättigten Nitrilen und Carbonylverbindungen eine Aromatisierung zu Pyrazolen unter Abspaltung von Blausäure, Wasserstoff, Methylformiat oder Benzaldehyd (formal) beobachtet²⁾.

A. Reaktionen unter Kohlenwasserstoff-Abspaltung

Aus der Cycloaddition der Sydnone an *Styrol* gingen nach CO₂-Abgabe ausschließlich 3-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline hervor. Der Übergang zum α -substituierten *Styrol* sollte die Δ^2 -Pyrazolin-Bildung verhindern, da die 3-Position im Cycloaddukt ein quartäres Zentrum birgt.

Bei der Umsetzung des *N*-Phenyl-sydnons (**1**) mit 1.1-Diphenyl-äthylen in siedendem Xylol entstand überraschenderweise 1.3-Diphenyl-pyrazol (**3**) in 67proz. Ausbeute, identisch mit dem Produkt aus **1** und Phenylacetylen⁵⁾. Die Reaktion ließ sich auf fünf weitere Sydnone übertragen; in allen Fällen vollzog sich die Pyrazolbildung unter formaler Benzol-Abspaltung (Tab.) zu den Pyrazolen **6**–**10**.

Wie bei den früher beobachteten Eliminierungen dürfte ein Δ^4 -Pyrazolin (**4**) auftreten, das auf dem oben skizzierten Weg aus der Azomethin-imin-Zwischenstufe

¹⁾ Aus der Dissertat. H. Gotthardt, Univ. München 1963.

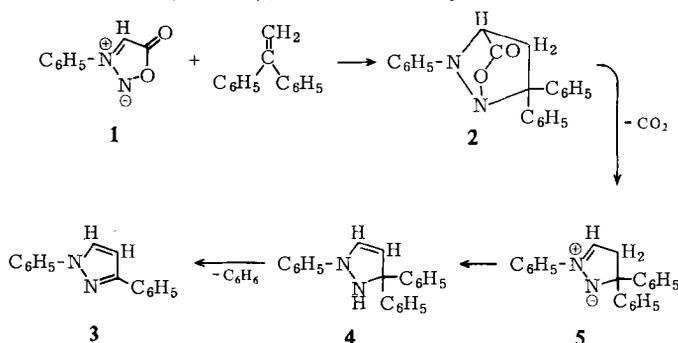
²⁾ XXXVI. Mittel.: R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 829 (1968), vorstehend.

³⁾ Vorläuf. Mitteil.: R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Angew. Chem. 74, 30 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 49 (1962).

⁴⁾ H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. 101, 552 (1968).

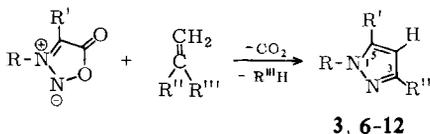
⁵⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968).

5 durch Protonenverschiebung entsteht. In einem Versuch, bei dem 1 mit Diphenyl-äthylen in Cyclohexan bei 150° umgesetzt wurde, wiesen wir das Benzol im Destillat als *m*-Dinitrobenzol nach; mit 20% blieb seine Menge hinter der von 3 zurück.



Die Verwendung von α -Methyl-styrol als Dipolarophil war von Methan-Abgabe begleitet. Die Reaktion mit 1 in siedendem Xylol erbrachte 37% 3; in einem gesonderten Versuch in Decalin wurden 52% Kohlendioxid, aber nur 5% Methan nachgewiesen.

Pyrazole aus Sydnonen und 1.1-disubstituierten Äthylenen unter Kohlenwasserstoff-Abspaltung

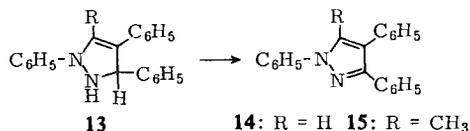


Reaktions-temp.	R	R'	R''	Pyrazol % Ausb.	Formel
a) 1.1-Diphenyl-äthylen					
140°	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	67	3
140°	3-Pyridyl	H	C ₆ H ₅	82	6
140°	C ₆ H ₅ CH ₂	H	C ₆ H ₅	44	7
140°	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	40	8
180°	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	57	9
190°	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25	10
b) α -Methyl-styrol					
135°	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	37	3
135°	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	35	8
c) Isobuten					
180°	C ₆ H ₅	H	CH ₃	52	11
d) 1-Methyl-1-undecyl-äthylen					
180°	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	54	12

Alkylierte Äthylene sind weniger aktive Dipolarophile als phenylierte. Die Umsetzung von 1 mit *Isobuten* erforderte 180° und lieferte — wiederum unter formaler Ablösung von Methan — 52% 3-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**11**). Bei der Reaktion des *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon mit 1-Methyl-1-undecyl-äthylen wurde der langkettige Alkylrest abgespalten unter Bildung des Pyrazols **12**.

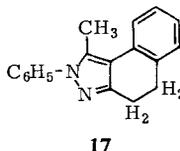
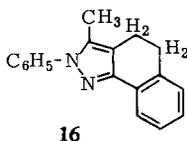
B. Einige Umsetzungen unter Wasserstoff-Abgabe

Schon bei den Reaktionen des *N*-Phenyl-sydnons (**1**) mit Acrylnitril, Zimtsäureester und Benzalacetone stabilisierte sich eine unbekannte Zwischenstufe — möglicherweise ein Δ^4 -Pyrazolin — unter Eliminierung von Wasserstoff²⁾.



Diesem Verhalten begegnete man beim *trans*-Stilben wieder, das mit **1** bzw. *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon in siedendem Xylol die Pyrazole **14** und **15** zu 35% bzw. 30% ergab. *cis*-Stilben lieferte ebenfalls **15**. Über den Wasserstoff-Akzeptor können wir keine Aussage machen. Nur 2% molekularen Wasserstoffs wurden bei der Bildung von **14** nachgewiesen. Das Auftreten von Ammoniak deutet auf tiefgreifende Redoxvorgänge.

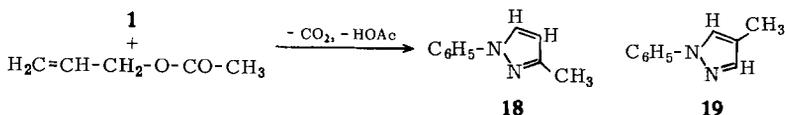
Aus Analogiegründen machen wir Δ^4 -Pyrazoline **13** für die Wasserstoff-Abgabe verantwortlich. Wir können eine Δ^2 -Pyrazolin-Zwischenstufe nicht ausschließen; die entsprechend substituierten Vertreter scheinen nicht bekannt zu sein. Allerdings wird vom isomeren 1.3.5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin⁶⁾ eine Neigung zur thermischen Wasserstoff-Abspaltung nicht beschrieben.



Während Inden mit *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon die stellungsisomeren Δ^2 -Pyrazoline erbrachte⁴⁾, isolierten wir mit 1,2-Dihydro-naphthalin — ebenfalls in siedendem Xylol umgesetzt, aber mit längerer Reaktionszeit — die kristallinen Dihydro-benzindazole **16** und **17** in 20- bzw. 16proz. Ausbeute. Neben den analytischen Daten und dem Fehlen der für 1.3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline typischen Fluoreszenz bestätigt die Lichtabsorption die Oxydationsstufe des Pyrazols (Abbild. S. 842).

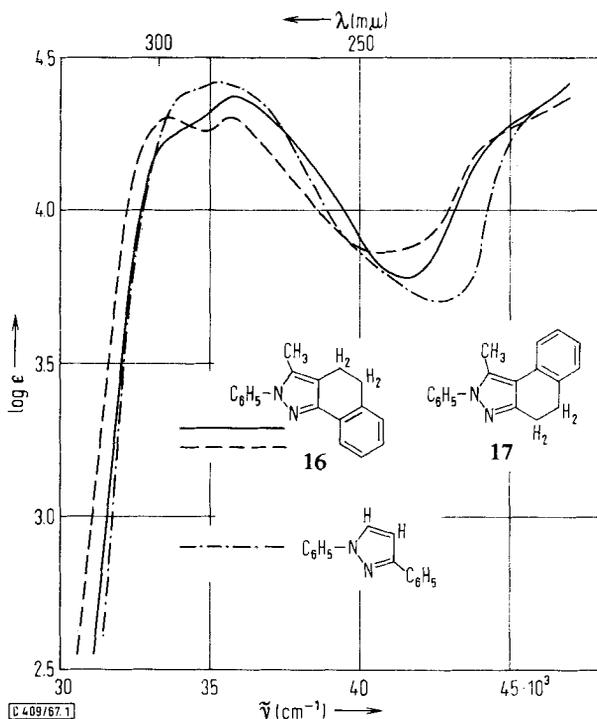
C. Allylacetat

N-Phenyl-sydnon (**1**) reagierte mit Allylacetat bei 140° unter Abspaltung von Essigsäure. Das Hochvakuumdestillat gab die Analysenwerte des Methyl-phenyl-pyrazols. Die gaschromatographische Analyse lehrte, daß 3-Methyl-1-phenyl- (**18**) und 4-Methyl-1-phenyl-pyrazol (**19**) im 72 : 28-Verhältnis vorlagen.



⁶⁾ L. Knorr und H. Laubmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1205 (1888); K. v. Auwers und H. Voss, ebenda **42**, 4411 (1909); L. C. Raiford und H. L. Davis, J. Amer. chem. Soc. **50**, 156 (1928).

Denkbare Reaktionsschemata sind so spekulativ, daß wir auf ihre Wiedergabe verzichten, bis mehr Material über diesen interessanten Eliminierungstyp vorliegt.



UV-Absorption der Pyrazole **16** und **17** sowie des 1,3-Diphenyl-pyrazols in Dioxan

D. Diskussion

Für zahlreiche, teilweise recht ungewöhnliche Eliminierungen wurden hier und in vorstehender Studie Δ^4 -Pyrazoline als Zwischenstufen postuliert. Δ^4 -Pyrazoline, die am N-2 Wasserstoff tragen, finden sich unseres Wissens noch nicht beschrieben. Von den an beiden N-Atomen substituierten Δ^4 - bzw. Δ^3 -Pyrazolinen⁷⁾ sind keine Übergänge in die Pyrazolreihe bekannt.

Aromatisierungen unter Herausbrechen von Kohlenwasserstoff-Molekülen sind — von Hochtemperatur-Reaktionen abgesehen — nicht gerade häufig. Ein klassisches Beispiel bietet die Methan-Abspaltung aus dem sog. Aceton-anil (**20**), das bei 258° fast unzersetzt siedet⁸⁾. Sowohl Säure-^{9,10)} als auch Basen-Katalyse¹¹⁾ leiten oberhalb 200° die Eliminierung ein; im ersten Fall wurde sie über freie Radikale formu-

⁷⁾ R. L. Hinman, R. D. Ellefson und R. D. Campbell, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3988 (1960); J.-L. Aubagnac, J. Elguero und R. Jacquier, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 1171.

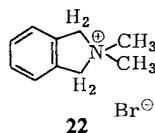
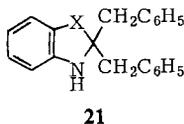
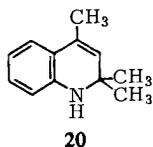
⁸⁾ G. Reddelien und A. Thurm, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **65**, 1511 (1932).

⁹⁾ C. Engler und P. Riehm, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18**, 2245 (1885).

¹⁰⁾ E. J. Zobian, W. S. Kelley und H. C. Dunathan, *J. org. Chemistry* **29**, 584 (1964).

¹¹⁾ D. Craig, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 1458 (1938); W. R. Vaughan, *Org. Syntheses, Coll. Vol. III*, 329 (1955).

liert¹⁰⁾. R. C. Elderfield und Mitarbb.¹²⁾ untersuchten die Toluol-Abspaltung aus 2.2-Dibenzyl-2.3-dihydro-benzimidazol (**21**, X = NH) bzw. -benzothiazol (**21**, X = S), die bei 180–200° zum aromatischen Ring führt. Aufgrund der Basenkatalyse nahm man eine anionische Benzyl-Ablösung an. Schon bei Raumtemperatur vollzieht sich die Bildung des *N*-Methyl-isoindols aus **22** bei der Behandlung mit Phenyllithium unter Methan-Entbindung¹³⁾.



Seltener noch sind Benzol-Abspaltungen. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß das Hydrochlorid des sog. Acetophenon-anils bei 190° unter Benzol-Freisetzung 2-Methyl-4-phenyl-chinolin liefert¹⁴⁾; hier wird also der Phenylrest leichter abgelöst als Methyl.

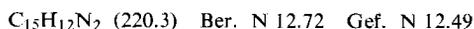
Eine mechanistische Aussage über die Benzol- und Methan-Eliminierungen aus Zwischenstufen des Typs **4** ist verfrüht. Die Fehlbeiträge an Kohlenwasserstoffen weisen auf einen Kettenmechanismus hin, bei dem der organische Rest zum Teil auf das Lösungsmittel oder andere Reaktionspartner übertragen wird. Daß die einleitende Dipolare Cycloaddition des Sydnonns geschwindigkeitsbestimmend, die Pyrazol-Bildung aber rasche Folgereaktion ist, erschwert eine Untersuchung des Chemismus der Kohlenwasserstoff-Abspaltung. Alkyl wird bevorzugt vor Phenyl abgegeben. Vom weiteren Vergleich von Abspaltungsneigungen sowie Versuchen der Übertragung von Alkyl- und Arylresten auf Solvens und Zusätze darf man sich eine Klärung erhoffen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Förderung des Forschungsprogramms zu Dank verpflichtet. Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz gilt unser Dank für die Ausführung der Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche

1.1-Diphenyl-äthylen als Dipolarophil

1.3-Diphenyl-pyrazol (**3**): Beim 40stdg. Erhitzen von 1.62 g (10.0 mMol) *N*-Phenyl-sydnon (**1**) mit 5.0 ccm (28 mMol) frisch dest. *1.1-Diphenyl-äthylen* in 10 ccm siedendem Xylol wurden nahezu 10 mMol CO₂ entbunden. Nach Entfernung des Dipolarophil-Überschusses i. Hochvak. gingen bei 150–215° (Bad)/0.001 Torr 1.84 g gelbes, kristallin erstarrendes Öl über. Aus 80proz. Methanol 1.47 g (67%) **3** in farblosen Nadeln, Schmp. 85–86° (Lit.: 84°¹⁵⁾, 85.5 bis 86°⁵⁾, in Mischprobe und IR identisch mit authent. Präparat.



¹²⁾ R. C. Elderfield und K. L. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1975 (1960); R. C. Elderfield und E. C. McClenachan, ebenda **82**, 1982 (1960).

¹³⁾ G. Wittig, H. Tenhaeff, W. Schoch und G. Koenig, Liebigs Ann. Chem. **572**, 1 (1951).

¹⁴⁾ E. Knoevenagel und O. Goos, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1929 (1922).

¹⁵⁾ L. Knorr und P. Duden, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 111 (1893).

*Nachweis der Benzol-Abspaltung*¹⁶⁾: 10.0 mMol **1** erhitzte man mit 28 mMol *Diphenyläthylen* und 15 ccm reinem Cyclohexan 48 Stdn. im Einschlußrohr auf 150–160°. Das unter Normaldruck abdestillierte Solvens wurde mit der Mischung aus 7 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure (*d* 1.52) 30 Min. auf dem Dampfbad behandelt, auf Eis gegossen und in Äther aufgenommen. Den Rückstand der organischen Phase klärte man in wäbr. Methanol mit Kohle: 338 mg (20%) *1,3-Dinitro-benzol* in blaßgelben, bei 88–89° schmelzenden Nadeln, die in Misch-Schmp. und IR mit authent. Material verglichen wurden. Eine Blindprobe zeigte die Abwesenheit von Benzol im gereinigten Cyclohexan.

3-Phenyl-1-[pyridyl-(3)]-pyrazol (6): 1.63 g (10.0 mMol) *N-[Pyridyl-(3)]-sydnon* wurden mit 44 mMol *1,1-Diphenyl-äthylen* und 8 ccm Xylol 6 Stdn. im 150°-Bad erhitzt. Das bei 160–190° (Bad)/0.005 Torr erhaltene Destillat (1.84 g) erbrachte aus Äther/Petroläther 1.81 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 79–80°; identisch in Schmp., Misch-Schmp. und IR mit dem aus Pyridyl-sydnon und Phenylacetylen dargestellten Präparat⁵⁾.

3-Phenyl-1-benzyl-pyrazol (7): Bei der 44stdg. Einwirkung von 10.0 mMol *N-Benzyl-sydnon* auf 44 mMol *1,1-Diphenyl-äthylen* im 140°-Bad entstand eine braune Lösung, die i. Vak. vom überschüss. Dipolarophil befreit wurde. Man nahm den Rückstand in 30 ccm Benzol auf und schüttelte 3 mal mit 50 vol.-proz. Schwefelsäure aus. Die Extrakte wurden mit Eis, Ammoniak und Äther behandelt. Der kristalline Ätherrückstand (1.03 g, 44%) schmolz nach Umlösen aus Methanol bei 63.5–65° (Lit.⁵⁾: 63.5–64.8°); Mischprobe und IR-Vergleich.

5-Methyl-1,3-diphenyl-pyrazol (8): 10.0 mMol *C-Methyl-N-phenyl-sydnon* kochte man mit 10.0 ccm (57 mMol) hochgereinigtem *1,1-Diphenyl-äthylen* und 10 ccm Xylol 32 Stdn. rückfließend. Bei der Destillation folgten auf den Dipolarophil bei 160° (Bad)/0.003 Torr 2.52 g zähes gelbes Öl. 1.77 g davon wurden an der Kieselgel-Säule (150 g, Akt.-St. II) mit Benzol/Essigester (95 : 5) chromatographiert. In den eingedampften Eluat-Fractionen wies man **8** mit dünnstichtchromatograph. Kontrolle nach. Die betreffenden Eluate wurden bei 150–165° (Bad)/0.01 Torr destilliert. Aus Äther/Petroläther (40–60°) kamen 297 mg (18%) farblose, bei 70–72° schmelzende Rhomboeder; nach Umlösen Schmp. 76–77.5° (Lit.⁵⁾: 76–77.5°); Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

C₁₆H₁₄N₂ (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 81.74 H 6.06 N 12.00

Eine Probe des Rohdestillats unterwarf man der *quantitat. IR-Analyse* in der 0.2 mm-Fixküvette des Perkin-Elmer-Spektrophotometers (Modell 125). In der 1.3- bis 4.2proz. CCl₄-Lösung wurde die Extinktion der **8**-Bande bei 951/cm gemessen und an Hand von Eichkurven ausgewertet. Das Destillat war 37proz. an **8**, was 40% Ausb. entspricht.

1,3,5-Triphenyl-pyrazol (9): 10.0 mMol *C,N-Diphenyl-sydnon* und 33 mMol *1,1-Diphenyl-äthylen* wurden in 5 ccm Decalin 6 Stdn. im 180°-Bad erwärmt. Bei 160–210° (Bad)/0.01 Torr destillierten 3.20 g zähes gelbes Öl. Mit Methanol daraus 1.68 g (57%) farblose Kristalle, Schmp. 136–138° (Lit.: 137–138°¹⁵⁾; 138.5–139.5°¹⁷⁾), identisch mit authent. Präparat⁵⁾.

1-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazol (10): 10.0 mMol *N-Methyl-C-phenyl-sydnon* wurden mit je 10 ccm *1,1-Diphenyl-äthylen* und Decalin 36 Stdn. rückflußgekocht; beim Erkalten schieden sich 0.27 g (1.5 mMol) nichtumgesetztes Sydnon ab. Man verdünnte das Filtrat mit 30 ccm Benzol und schüttelte das Pyrazol mehrfach mit 50 vol.-proz. Schwefelsäure aus. Daraus mit Eis/Ammoniak und Äther nach Destillation bei 140–160° (Bad)/0.01 Torr 0.50 g (25%) hellgelbes Öl. Aus Äther/Petroläther farblose Rhomben mit Schmp. 58–60°, IR-identisch mit dem Phenylacetylen-Addukt des gleichen Sydnon⁵⁾.

¹⁶⁾ Zur Methode der Benzol-Bestimmung: R. Huisgen und G. Horeld, Liebigs Ann. Chem. **562**, 137 (1949).

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

Andere 1.1-disubstituierte Äthylene als Dipolarophile

1.3-Diphenyl-pyrazol (3): Man kochte 10.0 mMol **1** und 5.10 g (43 mMol) *a*-Methyl-styrol in 10 ccm Xylol 49 Stdn. unter Rückfluß. Die Siedefraktion 140–160° (Bad)/0.002 Torr erstarrte kristallin (1.73 g) und wurde aus Petroläther umgelöst: 703 mg (32%) Nadeln, Schmp. 85–86°; Mischprobe und IR-Vergleich. Daß man aus einer Probe des Rohdestillats mit Benzoylchlorid in Pyridin *Benzanilid* erhielt, deutet auf tiefergreifende Zersetzung.

Die *quantitat.* IR-Analyse gründete sich auf einen gesonderten 10.0-mMol-Versuch, der bei 130–170°/0.001 Torr 1.94 g hellbraunen Kristallbrei gab. Mit Proben des geschmolzenen Materials verfuhr man wie oben und bestimmte die Extinktionen bei 951 und 921/cm. Der Gehalt des Destillats betrug 42%, womit sich die Ausb. zu 37% ergab.

Der *Gasanalyse* diente ein in Decalin bei 170° ausgeführter Versuch; im *Orsat-Kleine*-Apparat fand man 52% CO₂, 4.8% Methan.

5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol (8): 10.0 mMol *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon und 43 mMol *a*-Methyl-styrol wurden in 10 ccm Xylol 26 Stdn. gekocht. Aus einem Teil des bei 154–180° (Bad)/0.01 Torr erhaltenen Rohdestillats (1.89 g) isolierte man das kristalline **8** zu 20% nach Chromatographie an Kieselgel, wie oben für das Präparat aus 1.1-Diphenyl-äthylen beschrieben. Auch die *quantitat.* IR-Analyse folgte obiger Beschreibung; das Destillat enthielt 44% **8**. Die Ausb. beträgt somit 35%.

3-Methyl-1-phenyl-pyrazol (11): 2.00 g (12.3 mMol) **1** erhitze man mit ca. 5 g *Isobuten* und 10 ccm *p*-Cymol 3.5 Tage im Einschlußrohr auf 180°. Bei 125–150° (Bad)/11 Torr gingen 1.53 g hellgelbes Öl über, dessen Refraktionierung bei 130–145°/11 Torr 1.02 g (52%) **11** erbrachte; das blaßgelbe Öl erstarrte kristallin und war IR-identisch mit einem authent. Präparat²⁾.

3.5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol (12): 10.0 mMol *C*-Methyl-*N*-phenyl-sydnon setzte man mit 7.0 g (35.6 mMol) *1*-Methyl-1-undecyl-äthylen in 10 ccm *p*-Cymol 20 Stdn. im 180°-Bad um. Die mit 20 ccm Benzol verdünnte hellbraune Lösung wurde 3mal mit 20 ccm 50 vol.-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt; wie oben setzte man daraus das Pyrazol frei. Bei 80–90°/0.01 Torr destillierten 0.92 g (54%) **12** als blaßgelbes Öl, IR-identisch mit einem aus Methacrylnitril und dem gleichen Sydnon erhaltenen Präparat²⁾.

Darstellung des 1-Methyl-1-undecyl-äthylens: Zu einer aus 31.6 g (201 mMol) *Brombenzol* und 2.8 g (405 mg-Atom) *Lithium* in 200 ccm Äther bereiteten *Phenyllithium*-Lösung fügte man nach Verdünnen mit 500 ccm Äther und 250 ccm trockenem Tetrahydrofuran portionsweise 71 g (199 mMol) *Methyl-triphenyl-phosphoniumbromid* unter Stickstoff-Dusche zu und rührte 3 Stdn. bei Raumtemp. Der Ylid-Lösung ließ man langsam 39.6 g (200 mMol) *Methyl-undecyl-keton* in 50 ccm Tetrahydrofuran zufließen und kochte 20 Stdn. unter Rückfluß. Die eingeeigte Lösung wurde mit Wasser/Petroläther (40–60°) aufgearbeitet. Bei 123–124°/15 Torr gingen 30.8 g (78%) des Olefins über, das nach erneuter Destillation gaschromatographisch rein war. n_D^{20} 1.4415.

C₁₄H₂₈ (196.4) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.97 H 14.48

Reaktionen mit Stilben und 1.2-Dihydro-naphthalin

1.3.4-Triphenyl-pyrazol (14): Beim 14täg. Rückflußkochen von 10.0 mMol **1** und 3.60 g (20.0 mMol) *trans*-Stilben in 20 ccm Xylol wurden 7.0 mMol Gas freigesetzt; *Ammoniak*-Geruch. Nach Entfernung des überschüss. Stilbens i. Hochvak. trieb man oberhalb 200°/0.0006 Torr 1.03 g (35%) als kristallin erstarrendes, hellgelbes Öl über, Schmp. 91–93°. Aus Methanol farblose Prismen mit Schmp. 95.5–97° (Lit.⁵⁾: 98–99°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich bewiesen die Identität mit dem Produkt aus **1** und Tolan.

C₂₁H₁₆N₂ (296.4) Ber. C 85.11 H 5.44 N 9.45 Gef. C 85.50 H 5.97 N 9.11

Zur *Gasanalyse* reagierten 5.00 mMol **1** mit 10 mMol *trans*-Stilben in 10 ccm Decalin 20 Stdn. im 170°-Bad. Die entwickelten 3.30 mMol Gas enthielten 77% CO₂, 2.4% Wasserstoff und 20% Stickstoff (unverbrennbares Restgas).

5-Methyl-1.3.4-triphenyl-pyrazol (15)

a) Man ließ 10.0 mMol *C-Methyl-N-phenyl-sydnon* auf 20 mMol *trans*-Stilben in 20 ccm siedendem Xylol 120 Stdn. einwirken; 7.0 mMol Gas. Bei 170–190° (Bad)/0.005 Torr destillierten 945 mg (30%) durchkristallisierendes Öl; aus Methanol Schmp. 146.5–148° (Lit.⁵⁾: 147–148°. Mischprobe und IR-Vergleich mit authent. Präparat.

C₂₂H₁₈N₂ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03 Gef. C 85.45 H 6.01 N 8.93

b) Ein Versuch mit 10.0 g (55 mMol) *cis*-Stilben in 10 ccm Xylol entwickelte bei 108stdg. Kochen 6.0 mMol Gas. Wie oben isolierte man 843 mg (27%) Destillat mit Schmp. 135 bis 143.5°; aus Aceton/Methanol Schmp. 146–147°.

3-Methyl-2-phenyl-4.5-dihydro-2H-benz[e]indazol (16) und *1-Methyl-2-phenyl-4.5-dihydro-2H-benz[e]indazol (17)*: 10.0 mMol *C-Methyl-N-phenyl-sydnon* kochte man 72 Stdn. mit 3.25 g (25.0 mMol) *1.2-Dihydro-naphthalin* in 20 ccm Xylol. Aus 1.55 g zähem gelbem Öl, das bei 160–170° (Bad)/0.02 Torr übergang, kristallisierten aus Methanol 669 mg (26%) Isomerengemisch mit Schmp. 78–97°. Kristallinat und Mutterlaugen-Rückstand wurden zusammen aus Tetrachlorkohlenstoff an Aluminiumoxid (Merck neutral, Akt.-St. 1, 1-m-Säule) chromatographiert. Die ersten 400 ccm Eluat enthielten 267 mg braunes Öl, das verworfen wurde. Der Eindampfdruckstand der nächsten 250 ccm Eluat kam aus Methanol in farblosen derben Nadeln mit Schmp. 112–114°, 425 mg (16%); Rein-Schmp. 117–118°.

UV-Maxima (Dioxan): 33.60·10³/cm (log ε 4.30), 35.69 (4.30), 47.20 (4.38). IR (KBr): Aromat. CH-Wagging 689, 703, 732, 768, 778; weitere starke Banden 1370, 1484, 1503, 1600/cm.

C₁₈H₁₆N₂ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.20 N 10.76 Gef. C 82.70 H 6.44 N 10.59

Die nächsten 300 ccm CCl₄-Eluat erbrachten 508 mg (19%) des zweiten Isomeren mit Schmp. 122–123° (Methanol). Die Mischprobe der beiden schmolz bei 88–94°.

UV-Maxima (Dioxan): 35.75·10³/cm (log ε 4.38), 47.20 (4.44).

Gef. C 82.77 H 5.92 N 10.51

Bei beiden Isomeren war der *Knorr*sche Pyrazolin-Test¹⁸⁾ negativ. Die Zuordnung zu **16** und **17** ist ungewiß.

Allylacetat als Dipolarophil

3-Methyl-1-phenyl-pyrazol (18) und *4-Methyl-1-phenyl-pyrazol (19)*: Aus 10.0 mMol **1** und 5 ccm *Allylacetat* entstand bei 11 stdg. Erhitzen im Rohr auf 140° eine gelbbraune Lösung mit starkem Essigsäure-Geruch. Bei 120–130°/0.01 Torr ging eine blaßgelbe Flüssigkeit über, der bei 175–185°/0.05 Torr ein zähes Öl folgte. Die erste Fraktion wurde redestilliert und gab die Analysenwerte für **18** + **19**.

C₁₀H₁₀N₂ (158.2) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71 Gef. C 75.93 H 6.50 N 17.11

Das Produkt eines zweiten gleichen Versuchs lieferte bei 100–220° (Bad)/0.01 Torr 1.24 g Destillat, das gaschromatographisch untersucht wurde. Die Retentionszeiten wurden mit denen authent. Präparate⁴⁾ verglichen. Danach traten **18** und **19** im 72 : 28-Verhältnis auf.

Das Gemisch **18** + **19** gab bei der *Oxydation* mit *Kaliumpermanganat* in 50proz. Pyridin bei 100° ein bei 196–200° schmelzendes Carbonsäure-Gemisch. Beim Umlösen aus Wasser reicherte sich die *1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)* mit Schmp. 217–220° in der Spitzenfraktion an.

¹⁸⁾ L. Knorr, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 100 (1893).