

Heinz Paul und Axel Kausmann

Über die Reaktionen von einigen konjugiert ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Diazomethan und Diazoäthan

Aus der Sektion Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin

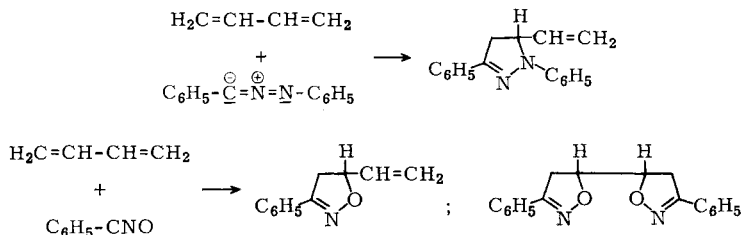
(Eingegangen am 17. Mai 1968)

Die Cycloadditionen des Diazomethans und Diazoäthans an Butadien-(1.3), 2.3-Dimethylbutadien-(1.3), Vinylacetylen und Diacetylen werden geklärt, die Konstitutionen der entstehenden Pyrazoline bzw. Pyrazole gesichert.

Die Einwirkung von Diazomethan (**2a**) sowie Diazoäthan (**2b**) auf Butadien-(1.3) (**1**) haben Müller und Roser¹⁾ untersucht. Kuhn und Henkel²⁾ konnten nur ein Monoaddukt aus diesen Komponenten erhalten, während von Auwers und Ungemach³⁾ Bedenken gegen die Formulierung des Bisadduktes aus 2 Mol Diazomethan und Butadien geäußert haben.

Wir haben diese 1.3-dipolaren Cycloadditionen neben einigen anderen wiederholt und konnten die widersprechenden Angaben klären^{4a, b)}. Bereits 1961 stellten wir sicher, daß es sich bei den 1:1-Addukten aus **2a** mit Butadien-(1.3) sowie 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) um 3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3a**) bzw. 3-Methyl-3-isopropenyl- Δ^1 -pyrazolin (**9a**) handelt^{4a)}. Diese Befunde sind in jüngster Zeit durch die exakten Untersuchungen von Crawford und Cameron⁵⁾ bestätigt worden, die sich speziell mit der Thermolyse dieser Verbindungen befaßten.

Weitere Cycloadditionen von 1.3-Dipolen an Butadien-(1.3) beschrieben Huisgen und Mitarbb.⁶⁾ mit Diphenylnitrilimin, welches in 94proz. Ausbeute nur ein Monoaddukt, das



1) E. Müller und O. Roser, J. prakt. Chem. **133**, 291 (1932).

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

3) K. v. Auwers und O. Ungemach, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1198 (1933).

4) 4a) A. Kausmann, Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1961; 4b) A. Kausmann, Dissertat., Humboldt-Univ. Berlin 1968.

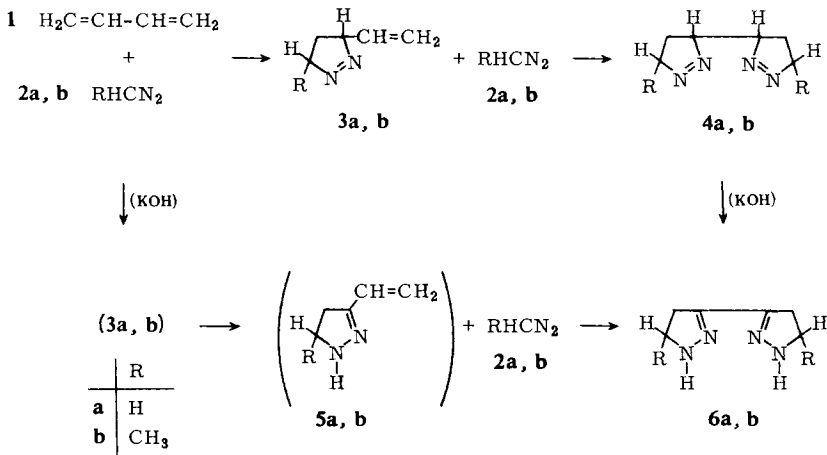
5) R. J. Crawford und D. M. Cameron, Canad. J. Chem. **45**, 691 (1967).

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

1.3-Diphenyl-5-vinyl- Δ^2 -pyrazolin bildet. Dagegen erhielten *Quilico*, *Grünanger* und *Mazzini*⁷⁾ mit Benzotriloxyd in 88proz. Ausbeute das Bisaddukt, 3,3'-Diphenyl-5,5'- $\Delta^{2,2'}$ -biisoxazolinyll, neben 3-Phenyl-5-vinyl- Δ^2 -isoxazolol, dem Monoaddukt.

Butadien-(1.3) und Diazomethan

Wir führten die Reaktion von Butadien-(1.3) (**1**) mit Diazomethan (**2a**) im Molverhältnis 1 : 2 in Äther bei Raumtemperatur durch. In sehr vielen Versuchen konnten wir in Übereinstimmung mit *Kuhn* und *Henkel*²⁾ niemals ein „3,3'-Bipyrazolin“ erhalten, das nach den Angaben von *Müller* und *Roser*¹⁾ aus der ätherischen Reaktionslösung nach einigen Tagen in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 131° ausfallen soll. Auch nach Wochen waren die Reaktionslösungen lediglich durch ausgefallenes Polymethylen getrübt. Bei der destillativen Aufarbeitung war zunächst nur 3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3a**) zu erhalten, das bei 53–55°/13 Torr überging. Der zurückbleibende, zähflüssige Rest, zunächst für ein Verharzungsprodukt gehalten, war aber so erheblich, daß wir ihn zu destillieren versuchten. Dabei ließ sich dieser braune Rückstand bis auf einen minimalen Rest in einem Siedeintervall von 2° (Sdp._{0.15} 99–101°) überdestillieren und erwies sich als das gesuchte 3,3'-Bipyrazolinyl (**4a**), nach den IR-Daten keine NH-Bande, N=N 1552/cm in der $\Delta^{1,1'}$ -Form vorliegend. Je nach Versuchsdauer erhielten wir 3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3a**) und **4a** nebeneinander oder nur **4a**.



4a läßt sich in methanolischer Lösung durch Kaliumhydroxyd in die $\Delta^{2,2'}$ -Form **6a** umlagern, die in großen farblosen Kristallen vom Schmp. 154–155° anfällt. Ihr Acetylderivat ist mit dem aus **4a** gewonnenen identisch.

Das 3,3'- $\Delta^{2,2'}$ -Bipyrazolinyl (**6a**) ist sicher die Verbindung, die *Müller* und *Roser*¹⁾ in Händen gehabt haben, obwohl von ihnen der Schmelzpunkt 23° niedriger (mit 131°) angegeben wird. Damit ist auch sicher, daß *Kuhn* und *Henkel*²⁾ das ölige 3,3'- $\Delta^{1,1'}$ -Bipyrazolinyl (**4a**) übersehen haben, da immer mit dem Anfallen eines kristallinen Produktes gerechnet wurde.

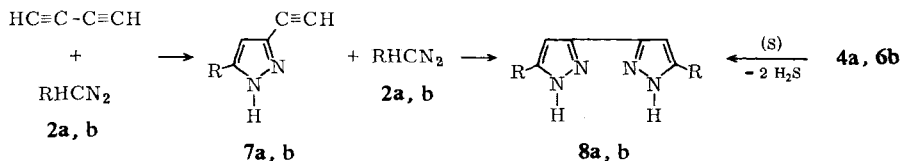
⁷⁾ A. *Quilico*, P. *Grünanger* und R. *Mazzini*, Gazz. chim. ital. **82**, 349 (1952).

Butadien-(1.3) (**1**) reagiert mit Diazomethan in Gegenwart von methanolischer Kalilauge sofort zum 3.3'- $\Delta^{2,2'}$ -Bipyrazolinyl (**6a**), das aus der ätherischen Reaktionslösung in großen Kristallen ausfällt. Nach 4 Tagen Reaktionszeit erhält man **6a** in 75proz. Ausbeute.

Die Addition verläuft in Gegenwart von Alkali zum $\Delta^{2,2'}$ -Isomeren **6a** viel schneller, als die Bildung des analogen $\Delta^{1,1'}$ -Produktes. Das primär gebildete 3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3a**) wandelt sich sehr schnell in das konjugierte 3-Vinyl- Δ^2 -pyrazolin (**5a**) um, das bei der präparativen Aufarbeitung nicht gefunden wurde, da es als konjugiertes System offensichtlich schnell mit Diazomethan zum 3.3'- $\Delta^{2,2'}$ -Bipyrazolinyl (**6a**) weiterreagiert.

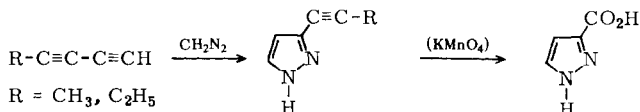
Die Konstitution des 3.3'- $\Delta^{1,1'}$ -Bipyrazolinyls (**4a**)

4a läßt sich mit Schwefel in 38proz. Ausbeute zum 3.3'-Bipyrazolyl (**8a**) dehydrieren. Dieses ist identisch mit einem Produkt, das nach *Kuhn* und *Henkel*²⁾ aus Diacetylen und Diazomethan (**2a**) über **7a** gewonnen wird. Die für diese Produkte angegebenen Anlagerungsrichtungen der beiden Moleküle Diazomethan sind sehr wahrscheinlich, aber noch nicht bewiesen.



Müller und *Roser* glaubten zwar durch den Permanganatabbau des „3.3'-Bipyrazolins“ die 2,2'-Dihydroxy-adipinsäure erhalten zu haben, die die Anlagerungsrichtung der beiden Diazomethanmoleküle an **1** genau festlegen würde. Diese Befunde waren aber nicht sehr stichhaltig, da 1932 zum Zeitpunkt ihrer Veröffentlichung die 2,2'-Dihydroxy-adipinsäure nur recht mangelhaft beschrieben war⁸⁾. Sie ist erst 1956 von *Posternak* und *Susz*⁹⁾ ausführlich charakterisiert worden. Auch *von Auwers* und *Ungemach*³⁾ zweifelten diese Beweisführung an.

Erst in neuerer Zeit haben sich *Sokolow*, *Porfirewa* und *Petrow*¹⁰⁾ mit der Anlagerungsrichtung von Diazomethan an Pentadiin-(1.3) und Hexadiin-(1.3) beschäftigt. Sie führen einen Konstitutionsbeweis nur für die Monoaddukte, indem sie die erhaltenen Pyrazole mit Kaliumpermanganat zur Carbonsäure oxydierten, die sich durch Vergleich mit authentischem Material als Pyrazol-carbonsäure-(3) erwies.



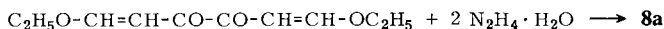
Das zweite Molekül Diazomethan lagert sich ebenfalls in normaler β -Addition an **1** oder an Diacetylen an. Dies ergibt sich schließlich durch den Vergleich mit dem

⁸⁾ *K. Pankoke*, Liebigs Ann. Chem. **441**, 188 (1925).

⁹⁾ *Th. Posternak* und *J. Ph. Susz*, Helv. chim. Acta **39**, 2032 (1956).

¹⁰⁾ *L. B. Sokolow*, *I. I. Porfirewa* und *A. A. Petrow*, J. allg. Chem. (russ.) **1** (3), 610 (1965); C. A. **63**, 1782 (1965).

3,3'-Bipyrazolyl, das *Effenberger*¹¹⁾ aus 1,4-Bis-äthoxymethylen-butandion-(2,3) und Hydrazinhydrat dargestellt hat, denn die drei 3,3'-Bipyrazole (**8a**) verschiedener Genese sind nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch.



Es ist also doch möglich, daß *Müller* und *Roser*¹⁾ durch den oxydativen Abbau von **6a** die 2,2'-Dihydroxy-adipinsäure erhalten haben, denn die von ihnen formulierte Anlagerungsrichtung des zweiten Moleküls Diazomethan an **1** hat sich als richtig erwiesen.

Butadien-(1.3) und Diazoäthan

1 reagiert mit Diazoäthan ganz analog zum 5-Methyl-3-vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3b**) und zum 5,5'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{1,1'}$ -bipyrazolinyl (**4b**). Die Umsetzung erfolgt schneller als mit Diazomethan. In ätherischer Lösung im Molverhältnis Kohlenwasserstoff/Diazoäthan 1 : 2 erhält man je nach der Versuchsdauer **3b** neben **4b** oder nur das Bipyrazolinyl **4b**. *Müller* und *Roser*¹⁾ geben für ihr „5,5'-Dimethyl-3,3'-bipyrazolin“ den Schmp. 65° an. Obwohl der von uns gefundene Schmp. 13° höher liegt, werden jene Autoren das gleiche Produkt in Händen gehabt haben. **4b** läßt sich ebenfalls in methanolischer Lösung durch Kaliumhydroxid zu 82% in das farblose 5,5'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{2,2'}$ -bipyrazolinyl (**6b**) überführen.

Führt man die Reaktion zwischen **1** und **2b** direkt in Gegenwart von methanolischer Kalilauge aus, so gelangt man in einer Stufe zu **6b**. Die Reaktion verläuft ebenfalls bedeutend schneller, da **3b** sofort in sein Δ^2 -Isomeres mit einem die Cycloaddition förderndem konjugierten System umgewandelt wird. Nach 12 Stdn. Reaktionszeit wird **6b** in 84proz. Ausbeute erhalten. **4b** und **6b** bilden ein identisches Acetylderivat vom Schmp. 222°. Die Dehydrierung von **6b** mit Schwefel führt mit 34proz. Ausbeute zum 5,5'-Dimethyl-3,3'-bipyrazolyl (**8b**).

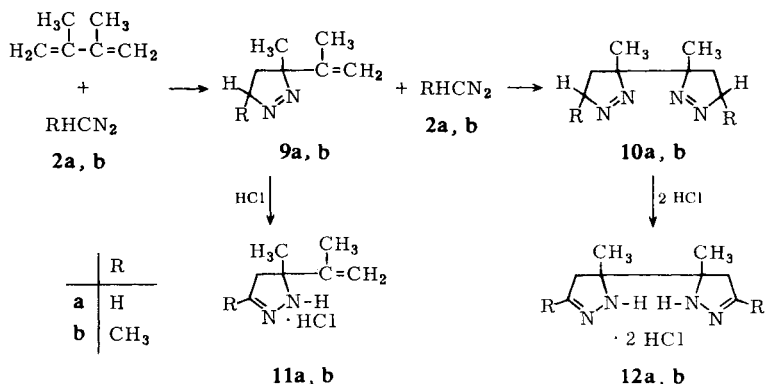
8b ließ sich auch durch Umsetzung von Diacetylen mit Diazoäthan darstellen. Daneben haben wir ein Monoaddukt, das 5-Methyl-3-äthinylnyl-pyrazol (**7b**) erhalten. Die beiden Bipyrazole **8b** verschiedener Herkunft sind nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch.

2,3-Dimethyl-butadien-(1.3) und Diazomethan sowie -äthan

In den früheren Versuchen⁴⁾ hatten wir aus 2,3-Dimethyl-butadien-(1.3) und Diazomethan (**2a**) nur 3-Methyl-3-isopropenyl- Δ^1 -pyrazolin (**9a**) erhalten können, obwohl *Quilico*, *Grünanger* und *Mazzini*⁷⁾ bei der Addition von Benzonitriloxid ein Bisaddukt isolieren konnten. Inzwischen hat man die Erfahrung gemacht, daß bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition gelegentlich mit sehr langen Reaktionszeiten zu rechnen ist.

So werden erst nach 80 Tagen Reaktionszeit aus Dimethylbutadien und Diazomethan in leidlichen Ausbeuten (39%) ein Bisaddukt, das 3,3'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{1,1'}$ -bipyrazolinyl (**10a**) neben 29% **9a** erhalten.

¹¹⁾ *F. Effenberger*, Chem. Ber. **98**, 2260 (1965). Wir danken Herrn Prof. Dr. *Effenberger* für eine Probe seines 3,3'-Bipyrazolyls.



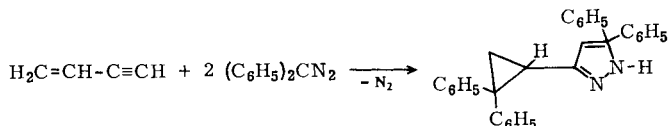
Im 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) ist das konjugierte System durch die beiden Methylgruppen gestört. Es reagiert deshalb merklich langsamer mit Diazomethan als Butadien. Aus einem vergleichbaren Ansatz von Butadien mit Diazomethan erhält man 72% des Bisadduktes **4a** schon nach 20 Tagen Reaktionszeit.

Diazoäthan (**2b**) reagiert mit Dimethylbutadien ganz ähnlich, jedoch schneller und mit besserer Ausbeute zum 3,5-Dimethyl-3-isopropenyl- Δ^1 -pyrazolin (**9b**) und zum 3,5,3',5'-Tetramethyl-3,3'- $\Delta^{1,1'}$ -bipyrazolinyl (**10b**). Die Δ^1 -Pyrazoline **9a, b** und **10a, b** sind mit Chlorwasserstoff leicht in die isomeren Δ^5 -Pyrazolin-hydrochloride **11a, b** und **12a, b** überführbar.

Bei dem hier beschriebenen **9b** und **10b** dürfte es sich um *cis-trans*-Isomerenmische handeln. Sie sind durch unterschiedliche Stellung der Substituenten an C-3 und C-5 bedingt. (Dies wurde nicht geprüft; ähnlich gelagerte Fälle sind jedoch bekannt^{12,13}.)

Vinylacetylen und Diazomethan

Nach den beschriebenen Ergebnissen sollte man erwarten, das auch Vinylacetylen mit Diazomethan zu einem Bisaddukt reagieren würde. Nach *Troshenko* und *Petrow*¹⁴) wird aber nur ein Monoaddukt, das 3-Äthynyl- Δ^2 -pyrazolin gebildet, während *Bettinetti*, *Desimoni* und *Grünanger*¹⁵) mit Diphenyldiazomethan das 5,5-Diphenyl-3-[2,2-diphenyl-cyclopropyl]-pyrazol erhalten, das nur aus dem Bisaddukt durch Ringverengung nach Stickstoffeliminierung aus dem Pyrazolinring entstehen kann.



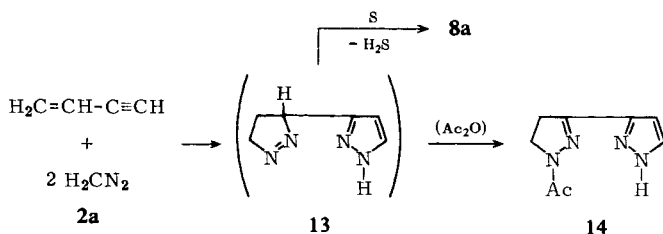
¹²) D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje und K. C. K. Wong, *Canad. J. Chem.* **43**, 1407 (1965).

¹³) D. E. McGreer, N. W. K. Chiu und M. G. Vinje, *Canad. J. Chem.* **43**, 1398 (1965).

¹⁴) A. T. Troshenko und A. A. Petrow, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **119**, 292 (1958); *C. A.* **52**, 11015 (1958).

¹⁵) G. F. Bettinetti, G. Desimoni und P. Grünanger, *Gazz. chim. ital.* **94**, 91 (1964).

Wir konnten aus Vinylacetylen und Diazomethan im Molverhältnis 1 : 2 ein 3-[Pyrazolanyl-(3)]-pyrazol (**13**) zwar nicht rein isolieren, es gelang aber, aus dem Rohprodukt mit Acetanhydrid das Acetylderivat **14** von **13** zu erhalten, dem die Δ^2 -Form zukommen muß.



Ferner ließ sich das zähflüssige Rohprodukt mit Schwefel in 39proz. Ausbeute zum 3,3'-Bipyrazolyl (**8a**) dehydrieren. Damit ist die doppelte Cycloaddition von Diazomethan auch an Vinylacetylen gelungen und gleichzeitig für das Addukt die Anlagerungsrichtung der Diazomethanmolekel festgestellt worden.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir unserer spektroskopischen Abteilung unter Frau Dr. *Irmgart Wendel*, für die Anfertigung der Analysen unserer analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. *Alfred Stanienda*.

Beschreibung der Versuche

Die ätherischen Diazoalkanlösungen wurden nach *Eistert*¹⁶⁾ aus den umkristallisierten Nitrosoalkylharnstoffen dargestellt und vor den Umsetzungen mindestens $11\frac{1}{2}$ Stdn. über reichlich festem KOH getrocknet. Die Reaktionen verliefen bei Raumtemperatur im Dunkeln. — Die Schmelzpunkte, im Apparat nach Thiele bestimmt, sind nicht korrigiert. — Die IR-Spektren wurden mit dem UR 10-Gerät (*Zeiß*, Jena) bei Flüssigkeiten ohne Lösungsmittel, sonst mit Hilfe der KBr-Technik aufgenommen.

3-Vinyl- Δ^1 -pyrazolin (3a) und 3,3'- $\Delta^1,1'$ -Bipyrazolanyl (4a): 11.6 g (18 ccm, 215 mMol) Butadien-(1.3) (**1**) werden mit 800 ccm ätherischer Diazomethan-Lösung aus 70 g Nitroso-methylharnstoff versetzt und nach 5 Tagen filtriert, der noch gelb gefärbte Äther vorsichtig abdestilliert und i. Vak. destilliert. **3a** ist eine farblose Flüssigkeit, die sich nach einiger Zeit gelb färbt, Sdp.₁₃ 53–55°, Ausb. 2.0 g (10%); keine ν NH, ν N=N 1550/cm. n_{20}^D 1.4680.

$C_5H_8N_2$ (96.1) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14 Gef. C 62.15 H 8.30 N 29.75

Aus dem zähflüssigen braunen Rückstand gehen beim Sdp._{0.15} 99–101° 17.6 g (59%) farbloses, öliges 3,3'- $\Delta^1,1'$ -Bipyrazolanyl (**4a**) über; keine ν NH, ν N=N 1552/cm. n_{20}^D 1.5090.

$C_6H_{10}N_4$ (138.2) Ber. C 52.15 H 7.30 N 40.55 Gef. C 51.91 H 7.17 N 40.95

Aus dem gleichen Ansatz wie oben wurde nach 20 Tagen Reaktionsdauer nur **4a** vom Sdp._{0.08} 92–93° in einer Ausb. von 20.7 g (72%) isoliert.

Acetylderivat von 4a: **4a** bildet mit überschüss. Acetanhydrid unter geringer Erwärmung nach mehreren Stdn. das Acetylderivat. Aus Äthanol lange, farblose Nadeln vom Schmp. 262–263°.

$C_{10}H_{14}N_4O_2$ (222.2) Ber. C 54.04 H 6.35 N 25.21 Gef. C 54.18 H 6.08 N 25.30

¹⁶⁾ *B. Eistert* in *W. Foerst*, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 2. Aufl., S. 397, Verlag Chemie Berlin 1944.

3,3'- $\Delta^{2,2}$ '-Bipyrazolinyl (**6a**)

a) Aus **4a**: 6.9 g (50 mMol) **4a** in 10 ccm Methanol werden mit 1 ccm 25proz. methanol. KOH versetzt. Die Lösung erwärmt sich dabei stark und wird kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle (**6a**); aus absol. Äthanol Schmp. 155–156°, Ausb. 5.0 g (72%); ν_{NH} 3260/cm, keine $\nu_{\text{N}=\text{N}}$.

b) Aus **1** und Diazomethan in Gegenwart von methanol. KOH: Zu 500 ccm ätherischer Diazomethan-Lösung (aus 35 g Nitrosomethylharnstoff) werden 6.1 g (9.4 ccm, 112 mMol) **1**, 50 ccm Methanol und 2 ccm 25proz. methanol. KOH gegeben. Nach 4 Tagen werden die abgeschiedenen, farblosen Kristalle von **6a** abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 6.7 g (43%), Schmp. 154–155.5° nach Umlösen aus absol. Äthanol. Aus der Lösung lassen sich nach dem Einengen weitere 4.9 g (32%) **6a** isolieren. Aus absol. Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 153–156°. Gesamtausb. 11.6 g (75%).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4$ (138.2) Ber. C 52.15 H 7.30 N 40.55
 Gef. (a) C 52.10 H 7.35 N 40.70
 Gef. (b) C 52.06 H 7.28 N 40.60

Acetylderivat von **6a**: Aus **6a** bildet sich mit überschüss. Acetanhydrid unter starker Erwärmung sofort das Acetylderivat vom Schmp. 262–264°, nach Mischprobe und IR-Spektrum identisch mit dem Acetylderivat aus **4a**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (222.2) Ber. C 54.04 H 6.35 N 25.21 Gef. C 54.10 H 6.10 N 25.04

3,3'-Bipyrazolyl (**8a**) durch Dehydrierung von **4a**: 6.0 g (44 mMol) **4a** werden mit 2.78 g (87 mMol) Schwefel im kleinen Rundkolben mit Kühler im Metallbad langsam erhitzt. Bei 120° (Badtemperatur) setzt H_2S -Entwicklung ein. Im Verlauf von 2 Stdn. wird die Temperatur auf 250° gesteigert, wobei sich im Kühler farblose Kristalle absetzen; diese zerfließen aber zu einem Öl, das in den Kolben zurücktropft. Nach insgesamt 3 Stdn. wird die schwarze, teerige Masse in einen Mörser gegossen, wobei sie sofort erstarrt. Das gepulverte Produkt wird i. Vak. (10–14 Torr) bei 200–300° Badtemperatur sublimiert. Rohausb. an **8a** 2.3 g (38%) gelbliche Kristalle, zweimal aus 80proz. Essigsäure feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 258°.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ (134.1) Ber. C 53.72 H 4.51 N 41.77 Gef. C 53.62 H 4.65 N 41.61

5-Methyl-3-vinyl- Δ^1 -pyrazolin (**3b**) und 5,5'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{1,1}$ '-bipyrazolinyl (**4b**): Die Mischung von 5.74 g (8.9 ccm, 106 mMol) **1** mit 750 ccm ätherischer Diazoäthan-Lösung (aus 50 g Nitrosoäthylharnstoff) wird nach 3 Tagen filtriert, der Äther vorsichtig abdestilliert und der farblose, teilweise kristalline Rückstand i. Vak. destilliert. Zunächst gehen 1.35 g (13%) **3b** als farbloses Öl vom Sdp.₂₄ 80–82° über; keine ν_{NH} , $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 1550/cm. n_{20}^D 1.4577.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$ (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43 Gef. C 65.37 H 9.27 N 25.64

Der nach der Destillation zurückbleibende kristalline Rückstand von **4b** destilliert beim Sdp._{0.2} 113–115° farblos über und erstarrt sofort kristallin. Ausb. 11.6 g (66%), Schmp. 78°; keine ν_{NH} , $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 1554/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4$ (166.2) Ber. C 57.80 H 8.49 N 33.71 Gef. C 57.61 H 8.65 N 33.90

Aus dem gleichen Ansatz wie oben wurden nach 20 Tagen Reaktionsdauer nur 16.2 g (92%) **4b** vom Schmp. 78° erhalten.

5,5'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{2,2}$ '-bipyrazolinyl (**6b**)

a) Aus **4b**: 4.15 g (25 mMol) **4b** in 10 ccm Methanol werden mit 1 ccm 25proz. methanol. KOH versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Nach einiger Zeit destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und löst die zurückbleibenden Kristalle aus wenig absol. Äthanol um. Ausb. 3.4 g (82%) **6b** vom Schmp. 144–145°, farblose Kristalle; ν_{NH} 3250/cm, keine $\nu_{\text{N}=\text{N}}$.

b) Aus **1** und Diazoäthan in Gegenwart von methanol. KOH: Aus 5.8 g (9.15 ccm, 107 mMol) **1** in 750 ccm ätherischer Diazoäthan-Lösung (aus 50 g Nitrosoäthylharnstoff), 50 ccm Methanol und 2 ccm 25proz. methanol. KOH werden nach 12 Stdn. und Entfernung der Lösungsmittel 14.9 g (84%) blaßgelbe Kristalle erhalten, die sich, aus wenig absol. Äthanol zu farblosen Kristallen vom Schmp. 144–145° umgelöst, recht schnell gelb färben; ν_{NH} 3250/cm, keine $\nu_{\text{N}=\text{N}}$.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4$ (166.2) Ber. C 57.80 H 8.49 N 33.71

Gef. (a) C 58.14 H 8.22 N 33.43

Gef. (b) C 58.02 H 8.56 N 33.32

Acetylderivat von **4b** und **6b**: Aus **4b** erhält man nach kurzem Kochen in Acetanhydrid und Hydrolyse des Überschusses lange, farblose Nadeln, aus Wasser Schmp. 220–221°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (250.3) Ber. C 57.58 H 7.25 N 22.39 Gef. C 57.93 H 6.25 N 21.88

Nach kurzem Kochen von **6b** in Acetanhydrid fallen beim Abkühlen farblose Nadeln vom Schmp. 221.5–222° (nach Umlösen aus Wasser), nach Mischprobe und IR-Spektrum identisch mit dem Acetylderivat aus **4b**.

5.5'-Dimethyl-3.3'-bipyrazolyl (**8b**) durch Dehydrierung von **6b**: Man verfährt wie bei der Darstellung von **8a** beschrieben. Aus 4.15 g (25 mMol) **6b** werden nach der Dehydrierung mit 1.6 g (50 mMol) Schwefel bei 160–250° während insgesamt 2 Stdn. nach Sublimation des braunschwarzen Reaktionsgutes bei 12 Torr/200–300° Badtemperatur 1.4 g (34%) gelbe Kristalle von **8b** erhalten, die aus 40proz. Essigsäure farblos mit Schmp. 286–288° kommen.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$ (162.2) Ber. C 59.24 H 6.21 N 34.55 Gef. C 58.98 H 6.03 N 34.76

5.5'-Dimethyl-3.3'-bipyrazolyl (**8b**) und 5-Methyl-3-äthynyl-pyrazol (**7b**) aus Diacetylen: Zu 400 ccm einer mit Kältemischung gekühlten ätherischen Diazoäthan-Lösung (aus 39 g Nitrosoäthylharnstoff) werden 5.0 g (6.7 ccm, 100 mMol) Diacetylen gegeben. Die Reaktionslösung bleibt solange (etwa 1 Stde.) im Eisbad, bis die ersten farblosen Nadelchen fallen. Wenn die Mischung nach einigen Stdn. entfärbt ist, wird die überstehende Lösung dekantiert und 4.6 g (29%) farbloses **8b** isoliert, das aus 40proz. Essigsäure umgelöst wird, Schmp. 288°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$ (162.2) Ber. C 59.24 H 6.21 N 34.55 Gef. C 59.19 H 5.92 N 34.99

Nach Entfernung des Äthers von der dekantierten Lösung bleibt **7b** zurück, das bei 14 Torr von 132–133° als farbloses Öl übergeht, dann aber sofort kristallin erstarrt. Ausb. 3.6 g (34%) vom Schmp. 82°.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2$ (106.1) Ber. C 67.90 H 5.70 N 26.40 Gef. C 67.63 H 5.92 N 26.52

Bei einem ähnlichen Ansatz von 92 mMol Diacetylen mit 750 ccm ätherischer Diazoäthan-Lösung (aus 50 g Nitrosoäthylharnstoff) konnten nach 24 Stdn. 10.2 g (68%) **8b** neben 3.1 g eines bräunlichen Öles erhalten werden, das weder destillierbar war, noch zur Kristallisation gebracht werden konnte.

3-Methyl-3-isopropenyl- Δ^1 -pyrazolin (**9a**) und 3.3'-Dimethyl-3.3'- $\Delta^{1,1'}$ -bipyrazolinyll (**10a**): 16.4 g (200 mMol) 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in 800 ccm ätherischer Diazomethan-Lösung (aus 70 g Nitrosomethylharnstoff) werden im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt, filtriert und wie beschrieben aufgearbeitet. Aus dem flüssigen Rückstand siedet bei 19 Torr von 68–70° farbloses **9a** ab; keine ν_{NH} , $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 1550/cm. n_{D}^{20} 1.4690.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2$ (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 67.52 H 9.77 N 22.70

Der Rückstand besteht aus **10a**, das bei 0.1 Torr von 104—105° als farbloses Öl übergeht und nach einiger Zeit kristallisiert; keine νNH , $\nu\text{N}=\text{N}$ 1550/cm. n_{20}^D 1.4999.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4$ (166.2) Ber. C 57.80 H 8.49 N 33.71 Gef. C 57.84 H 8.56 N 33.88

Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

	3 Tage	20 Tage	80 Tage	Sdp./Torr
9a	15.8%	23.4%	29.4%	68—70°/19; 74°/25
10a	—	3.6%	39.0%	104—105°/0.1; 160°/21

3-Methyl-3-isopropenyl- Δ^5 -pyrazolin-hydrochlorid (11a): Aus der ätherischen Lösung von **9a** fällt mit ätherischer *HCl* das farblose *Hydrochlorid 11a*, das mit Äther säurefrei gewaschen wird, Schmp. 142—144°.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{]Cl}$ (160.6) Ber. C 52.34 H 8.16 N 17.43 Gef. C 52.48 H 8.17 N 17.50

3,3'-Dimethyl-3,3'- $\Delta^{5,5'}$ -bipyrazolinyldihydrochlorid (12a): Aus der ätherischen Lösung von **10a** fällt mit ätherischer *HCl* das farblose stark hygroskopische **12a**, das kurz auf Ton abgepreßt und mit Äther säurefrei gewaschen wird, Schmp. 93°.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{]Cl}_2$ (239.2) Ber. C 40.18 H 6.74 Gef. C 40.30 H 6.50

3,5-Dimethyl-3-isopropenyl- Δ^1 -pyrazolin (9b) und 3,5,3',5'-Tetramethyl-3,3'- $\Delta^{1,1'}$ -bipyrazolinyll (10b): 16.4 g (200 mMol) *2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)* in 800 ccm ätherischer *Diazoäthan*-Lösung (aus 78 g *Nitrosoäthylharnstoff*) werden im Dunkeln aufbewahrt und wie beschrieben aufgearbeitet. **9b** destilliert als farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 76° ab; keine νNH , $\nu\text{N}=\text{N}$ 1550/cm. n_{20}^D 1.4599.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$ (138.2) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.43 H 10.20 N 20.22

Der ölige Rückstand (**10b**) destilliert anschließend beim Sdp._{0.15} 98—105° und kristallisiert nach einiger Zeit im Kühlschrank; keine νNH , $\nu\text{N}=\text{N}$ 1550/cm. n_{20}^D 1.4816.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (194.3) Ber. C 61.82 H 9.34 N 28.84 Gef. C 62.02 H 9.21 N 28.85

Ausbeute in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

	7 Tage	20 Tage	Sdp./Torr
9b	50.4%	37.4%	76°/20
10b	11.3%	23.2%	98—105°/0.15

3,5-Dimethyl-3-isopropenyl- Δ^5 -pyrazolin-hydrochlorid (11b): Aus der ätherischen Lösung von **9b** fällt mit ätherischer *HCl* das farblose *Hydrochlorid 11b* aus, das mit Äther säurefrei gewaschen wird, Schmp. 173—175°.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{]Cl}$ (174.7) Ber. C 55.02 H 8.65 Gef. C 54.94 H 8.25

3,5,3',5'-Tetramethyl-3,3'- $\Delta^{5,5'}$ -bipyrazolinyldihydrochlorid (12b): Aus der ätherischen Lösung von **10b** wird mit ätherischer *HCl* das farblose, stark hygroskopische *Hydrochlorid 12b* erhalten, das mit Äther säurefrei gewaschen wird, Schmp. 140—142°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{]Cl}_2$ (267.2) Ber. C 44.95 H 7.54 Gef. C 44.75 H 7.34

3,3'-Bipyrazolyl (8a) aus Vinylacetylen: Von der Mischung aus 5.1 g (7.3 ccm, 97 mMol) *Vinylacetylen* mit 500 ccm ätherischer *Diazomethan*-Lösung (aus 35 g *Nitrosomethylharnstoff*) wird nach viertägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur im Dunkeln der Äther vorsichtig

abdestilliert. Es bleiben 11.4 g eines bräunlichen Öles zurück, aus dem sich kein reines 3-Pyrazoliny-pyrazol (**13**) isolieren ließ und das i.Vak. auf dem Wasserbad in eine zähe Masse übergeht. 9.2 g davon werden in 20 ccm Äthanol gelöst, mit 2.18 g (68 mMol) Schwefel versetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i.Vak. entfernt. Das Gemisch wird im Metallbad langsam erhitzt; ab 120° entwickelt sich stürmisch H₂S. Die Badtemperatur wird langsam auf 250° gesteigert, und nach einer Stde. wird das teerige Reaktionsprodukt in einem Mörser zerstoßen und danach bei 250–300°/12 Torr sublimiert. **8a** fällt in einer Rohausb. von 3.6 g (39%) gelblichen Kristallen an, die aus 80proz. Essigsäure farblose Nadelchen von Schmp. 254–256° bilden.

C₆H₆N₄ (134.1) Ber. C 53.72 H 4.51 N 41.77 Gef. C 53.88 H 4.86 N 42.22

Acetylderivat (14) des 3-[Pyrazoliny-(3)]-pyrazols (13): Das ölige Reaktionsprodukt aus Vinylacetylen und Diazomethan wird mit überschüss. Acetanhydrid kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fällt **14** in gelblichen Nadeln, aus Äthanol farblos, Schmp. 212–216°.

C₈H₁₀N₄O (177.2) Ber. C 54.23 H 5.12 Gef. C 54.12 H 5.20

[201/68]