

Günther Snatzke und Hans Langen

Synthese und Reaktionen von 3.3-disubstituierten Pyrazoleninen

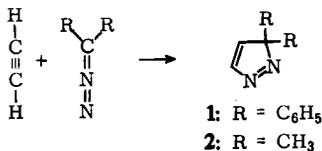
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 15. November 1968)

Durch Addition von Acetylen an Diphenyl- oder Dimethyl-diazomethan wurden erstmals nur an C-3 geminal disubstituierte Pyrazolenine (**1** und **2**) dargestellt. Säurebehandlung des Diphenylderivats **1** führt unter Umlagerung zu einem Pyrazol **3**, Photolyse zum 1.1-Diphenylcyclopropen (**4**), welches im Gaschromatographen in 3-Phenyl-inden (**5**) übergeht.

Bei der Umsetzung von Campher-3-spiro-3'- $\Delta^{1'}$ -pyrazolin-(1*R*,3*S*)¹⁾ mit BF_3 -Ätherat war eine um 2 H-Atome ärmere Verbindung erhalten worden, für die u. a. eine Pyrazolenin-Struktur erwogen wurde²⁾, wobei der Campher spiranartig mit C-3 verknüpft sein müßte. Als Kopplungskonstante $J_{4,5}$ des AB-Spektrums der beiden olefinischen Protonen des Heterocyclus wurde 1.5 Hz gefunden. Da Systeme dieser Art noch unbekannt sind, stellten wir für Vergleichszwecke zwei 3.3-disubstituierte Pyrazolenine dar.

Von den verschiedenen Synthesewegen, die zum Aufbau des Pyrazoleninsystems bekannt sind, die aber bisher immer nur zu mindestens trisubstituierten Produkten geführt hatten³⁾, wählten wir die Addition eines disubstituierten Diazomethans an Acetylen. Die Reaktion gelang nur im Autoklaven bei einem Partialdruck von etwa 20 atü Acetylen und ergab je nach Ausgangsmaterial 3.3-Diphenyl- (**1**) oder 3.3-Dimethyl-pyrazolenin (**2**), die beide ziemlich instabil sind.



1 kristallisiert in farblosen Nadeln und gibt im Massenspektrometer das erwartete Molekül-Ion, woraus durch N_2 -Abspaltung der *base peak* resultiert. Im IR-Spektrum tritt $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ bei 1565/cm auf, im UV-Spektrum fanden wir die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 354 nm ($\epsilon = 112$) und eine $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 245 nm ($\epsilon = 2951$). Für das 1.3.3-Trimethylpyrazolenin liegen die entsprechenden UV-Absorptionen bei 350 (270) und 257 nm (2250)⁴⁾; die entgegengesetzten Verschiebungen der Maxima durch die Substitution

1) G. Snatzke und J. Himmelreich, Tetrahedron [London] **23**, 4337 (1967).

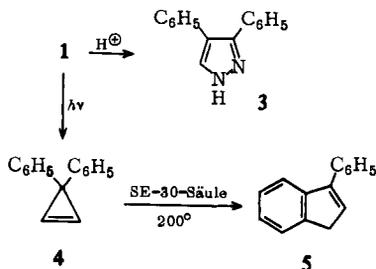
2) J. Himmelreich, Dissertat., Univ. Bonn 1969.

3) A. Weissberger (Herausg.), The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. **22**, S. 28, Wiley, New York 1967.

4) G. L. Closs, L. E. Closs und W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).

an C-5 gehorchen dabei den üblichen Regeln⁵⁾. Im NMR-Spektrum geben die 10 Aromatenprotonen ein Singulett bei τ 2.83, die olefinischen Protonen ein AB-Spektrum ($\tau = 2.52$ und 2.65) mit $J_{4,5} = 3.4$ Hz.

Durch Erwärmen in Eisessig wird **1** zu einem Isomeren umgelagert, dem nach seinen physikalischen Daten die Struktur des 3.4-Diphenyl-pyrazols (**3**) zukommt⁶⁾. Solche 1.2-Verschiebungen von an C-3 disubstituierten Pyrazoleninen zu den 3.4-Isomeren sind lange bekannt^{7,8)}. Diese Umlagerung und die physikalischen Daten von **1** beweisen dessen Struktur.



Die Photolyse höher substituierter Pyrazolenine führt zu Cyclopropenen^{9,10)} oder Indenderivaten¹⁰⁾. **1** ergab unter diesen Bedingungen nur das 1.1-Diphenyl-cyclopropen (**4**), dessen Struktur aus seinen spektroskopischen Daten folgt. Es ist durch Hochvakuumdestillation rein zu erhalten, lagert sich aber beim Versuch der Gaschromatographie (SE-30) in ein Isomeres um, das aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften als 3-Phenyl-inden (**5**) identifiziert wurde^{11,12)}. Bei der beobachteten¹⁰⁾ Indenbildung durch Photolyse geeignet substituierter Pyrazolenine könnten demnach Cyclopropene ebenfalls Zwischenprodukt sein. Die Massenspektren von **4** und **5** stimmen praktisch überein, was wahrscheinlich auf eine thermische Umlagerung im Einlaßsystem oder in der Ionenquelle zurückgeht.

Das 3.3-Dimethyl-pyrazolenin (**2**) bildet sich in wesentlich geringerer Ausbeute, gibt im IR-Spektrum wieder die N=N-Bande bei 1568 und die Doppelbande der geminalen Dimethylgruppen bei 1355 und 1375/cm. Das NMR-Spektrum zeigt ein Singulett für die 6 Methylprotonen bei $\tau = 8.65$ und ein AB-Quartett ($\tau = 2.65$ und 3.67) für die beiden olefinischen Protonen mit $J_{4,5} = 3.4$ Hz. Der Vergleich dieser vicinalen Kopplungskonstanten mit der des Dehydrierungsprodukts des Campher-spiro-pyrazolins²⁾ läßt daher eine Pyrazoleninstruktur desselben ausscheiden.

⁵⁾ Vgl. z. B. *H. H. Jaffé* und *M. Orchin*, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 177 und 181, Wiley, New York 1962.

⁶⁾ *W. Wislicenus* und *A. Ruthing*, *Liebigs Ann. Chem.* **379**, 229 (1911).

⁷⁾ *J. v. Alphen*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 485 (1943).

⁸⁾ *R. Hüttel*, *K. Franke*, *H. Martin* und *J. Riedl*, *Chem. Ber.* **93**, 1433 (1960).

⁹⁾ *G. L. Closs* und *W. Böll*, *Angew. Chem.* **75**, 640 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 399 (1963).

¹⁰⁾ *G. Ege*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1667.

¹¹⁾ *V. Bertoli* und *P. H. Plesch*, zit. nach DMS UV-Atlas organischer Verbindungen, D 4/4, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

¹²⁾ *L. Skattebøl* und *B. Boulette*, *J. org. Chemistry* **31**, 81 (1966).

Herrn Prof. Dr. S. Petersen und Herrn Dr. R. Braden, Leverkusen, danken wir auch an dieser Stelle sehr für die Möglichkeit, Autoklaven der Farbenfabriken Bayer AG zu benutzen, Herrn Dr. H.-W. Fehlhaber für die Massenspektren, Herrn Dr. H.-D. Scharf für die Bereitstellung des Gaschromatographen, und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem Cary 14 (in Methanol), die IR-Spektren mit dem Perkin-Elmer 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit), die NMR-Spektren mit dem Varian A-60 (in CCl_4 , Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem MS 9 (AEI) aufgenommen, die Analysen in unserem mikroanalytischen Labor durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzischmikroskop nach Weygand bestimmt, zur Gaschromatographie wurde das Modell 720 von F & M benutzt.

3.3-Diphenyl-pyrazolenin (1): 32 g frisch dargestelltes *Diphenyl-diazomethan*¹³⁾ wurden in 600 ccm mehrmals über P_2O_5 destilliertem Acetonitril unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst und in einen 1.3-*l*-Rührautoklaven übergeführt. Dieser wurde nach Stickstoffspülung bei Raumtemp. mit einer Mischung von *Acetylen* und Stickstoff (1:1) von 30 atü beschickt. Der nach wenigen Minuten auf 15 atü abgefallene Druck wurde durch Nachfüllen des Gasgemisches wieder auf 30 atü gebracht und auch weiterhin innerhalb der nächsten 12 Stdn. konstant gehalten. Danach stellte man den Rührer ab und ließ noch 4 Tage stehen. Nach Entgasung (unter Rühren) wurde die hellgelbe Lösung filtriert und bei 30° Badtemp. i. Vak. eingedampft. Der verbleibende kristalline Rückstand wurde mit Petroläther (30–50°) digeriert und durch rasches Erwärmen und Wiederabkühlen aus Äthanol umkristallisiert: 28.6 g (=79%) vom Schmp. 91°, auch im Kühlschrank nur wenige Tage haltbar.

UV: 245 ($\epsilon = 2951$), 354 nm (112). — IR (CCl_4): 3080, 3050, 3025, 1565/cm.

NMR: AB-Spektrum olef. H τ 2.52 und 2.65 ($J = 3.4$ Hz) (2H); arom. H 2.83, s (10 H).

MS: m/e 220 (Molekül-Ion), 192 (M — N_2 ; base peak).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (220.3) Ber. C 81.79 H 5.49 N 12.72 Gef. C 82.17 H 5.67 N 12.41

3.3-Dimethyl-pyrazolenin (2): Eine Lösung von etwa 5 g *Dimethyl-diazomethan*¹⁴⁾ in 500 ccm Äther wurde destilliert und in einen 1.3-*l*-Rührautoklaven übergeführt. Wie bei 1 beschrieben, wurde mit *Acetylen* (18 atü) und Stickstoff (10 atü) 12 Stdn. umgesetzt, die Lösung i. Vak. eingedampft und das Rohprodukt bei 0.1 Torr destilliert. Wegen der thermischen Labilität ließ sich dieses Produkt, das nach dem Dünnschichtchromatogramm (Benzol/Aceton 3:2 auf Kieselgel G) aus mindestens 4 Komponenten bestand, nicht weiter destillativ fraktionieren. Eine Reinigung von 2 gelang aber durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Gebr. Herrmann) mit Benzol, dem steigende Mengen Aceton zugesetzt wurden, obwohl dabei beträchtliche Stickstoffentbindung auftrat. Dann wurde nochmals bei 13 Torr destilliert: farblose Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren schnell unter Verfärbung zersetzt. Ausb. 0.48 g (7%).

IR (Film): 3085, 1568, 1375 und 1355/cm.

NMR: AB-Spektrum olef. H τ 2.65 und 3.67 ($J = 3.4$ Hz) (2H); CH_3 8.65, s (6 H).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ (96.1) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14 Gef. C 62.82 H 8.61 N 28.57

¹³⁾ J. B. Miller, J. org. Chemistry **24**, 560 (1959).

¹⁴⁾ A. C. Day, P. Raymond, R. M. Southan und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **C 1966**, 467.

3,4-Diphenyl-pyrazol (3): 0.5 g **1** wurden in 5 g *Eisessig* 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach wurde in 30 ccm Wasser gegossen, einige Zeit geschüttelt und filtriert. Der Rückstand gab aus Petroläther (60–90°) Nadeln oder Prismen vom Schmp. 155° (Lit.⁶): 154–155°, Ausb. 0.41 g (82%).

1,1-Diphenyl-cyclopropen (4): 3.0 g **1** wurden in 150 ccm Benzol in einer Pyrex-Apparatur mit einem Philips-Brenner HPK 125W bei 15° so lange *bestrahlt*, bis dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war (etwa 2.5 Stdn.). Danach wurde i. Vak. eingeengt und der ölige Rückstand mehrmals bei 0.01 Torr destilliert: Sdp._{0.01} 85°, Ausb. 1.95 g (74%).

IR (Film): 3090, 3070, 3048 und 3012/cm.

NMR: τ 2.66, s (2H); 2.90, s (10 H).

MS: *m/e* 192 (Molekül-Ion).

C₁₅H₁₂ (192.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.31 H 6.42

3-Phenyl-inden (5): 36.8 mg **4** wurden bei 200° an einer SE-30-Säule gaschromatographiert. Das auftretende Produkt (29.6 mg = 80%) erstarrte bei Eiskühlung und zeigte einen Schmp. von etwa 25°. UV-Spektrum in allen Einzelheiten übereinstimmend mit Literaturdaten¹¹.

NMR: arom. H τ 2.66, m (9); =CH— 3.57, t; —CH₂— 6.63, d (Lit.¹²): alle Signale sind um etwa 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben).

[527/68]