

Hans Reimlinger, Geoffrey S. D. King und Maurits A. Peiren

## Über Reaktionen des 3(5)-Diazo-pyrazols, III<sup>1)</sup>

Aus Union Carbide European Research Associates, B - 1180 Brüssel

(Eingegangen am 7. April 1970)



Überschüssiges Diazomethan reagiert mit Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid zum gelborangefarbenen 3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (**8**). Für ein mit  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser kristallisierendes Produkt wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung liegt im Kristall als 3-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol vor.

### Reactions with 3(5)-Diazopyrazole, III<sup>1)</sup>

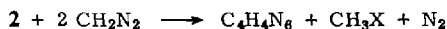
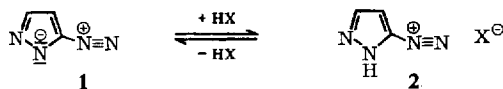
Pyrazole-3(5)-diazonium chloride reacts with an excess of diazomethane to give the orange-yellow 3(5)-(1-tetrazolyl)pyrazole (**8**). An X-ray crystal structure determination of the hydrated product has shown that it is the 3-(1-tetrazolyl)pyrazole.



Vor 10 Jahren beschrieben wir<sup>2)</sup> die Darstellung von 3(5)-Diazo-pyrazol (**1**) und dessen reversible Überführung in das entsprechende Diazoniumsalz (**2**). Das am Ringstickstoff von **2** gebundene Proton wurde bei pH 8 mit tert. Aminen entfernt. Wir versuchten nun, dieses Proton mit der Base Diazomethan zu binden.

### 3(5)-Diazo-pyrazol und überschüssiges Diazomethan

Bei Zugabe von überschüssigem Diazomethan bei Raumtemperatur zur Suspension von **2** in Äther erfolgte exotherme Stickstoffentwicklung, wobei eine klare Lösung und kurz danach ein brauner Niederschlag entstand. Aus Filtrat und Niederschlag wurden 24% eines gelborangefarbenen Produktes  $C_4H_4N_6$  isoliert, einem 1:1-Additionsprodukt aus **1** und Diazomethan entsprechend.



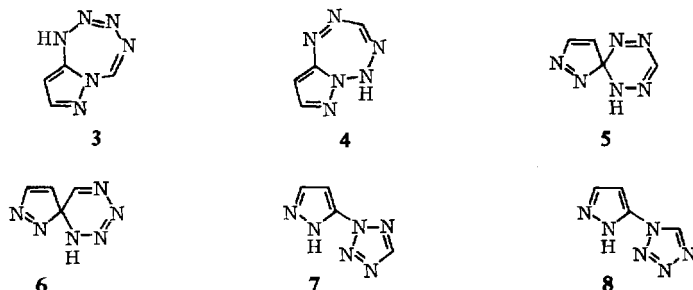
Das NMR-Spektrum der Verbindung (in  $\text{DMSO-d}_6$ ) weist ein AX-System für zwei Pyrazolprotonen ( $\tau$  1.92 und 3.17;  $J = 2.05$  Hz) sowie ein Singulett ( $\tau$  3.5) auf. Die Anwesenheit einer NH-Wasserstoffbrückenbindung verrät das IR-Spektrum des

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: H. Reimlinger und A. Van Overstraeten, Chem. Ber. 99, 3350 (1966).

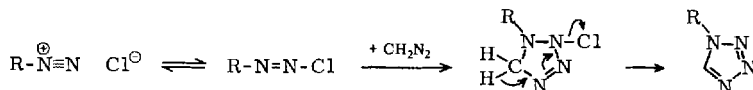
<sup>2)</sup> H. Reimlinger, A. Van Overstraeten und H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

KBr-Preßlings (breite Bande bei 3450–2380/cm), welches außerdem Banden im Bereich der C=C- und C=N-Schwingungen aufweist (1555, 1471 und 1450/cm). Das UV-Spektrum in Methanol zeigt ein Maximum bei 230 nm ( $\epsilon = 6600$ ) sowie eine breite Endabsorption von 320 bis  $\sim 500$  nm mit flachem Maximum bei  $\sim 435$  nm ( $\epsilon = 14.5$ ).

Von den sechs möglichen Strukturen (3–8) des Additionsproduktes stehen 7 und 8 am besten im Einklang mit den spektralen Eigenschaften, wobei allerdings das Auftreten der Farbe Gelborange nicht den Erfahrungen mit substituierten Tetrazolen entspricht. So ist z. B. 1-Phenyl-tetrazol farblos<sup>3)</sup>.



Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß unser Additionsprodukt die Struktur eines 3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazols (8) besitzt. Seine Entstehung ist vergleichbar mit der Reaktion von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Diazomethan<sup>4)</sup>, bei der u. a. 12% des Tetrazolyl-(1)-Derivates isoliert wurden. Wir sind geneigt, diese Reaktion — damals als nucleophiler Angriff des terminalen Diazomethan-Stickstoffs am terminalen Diazonium-Stickstoff formuliert — sowie die Bildung von 8 aus 2 als 1,3-Dipolare Cycloaddition des Diazomethans an das in Äther/Methanol (in unserem Falle Äther) im Gleichgewicht vorhandene Diazochlorid zu betrachten<sup>5)</sup>.



### Struktur des Reaktionsproduktes

Die zur Durchführung der Strukturanalyse erforderlichen Kristalle wurden schließlich aus feuchtem Methanol/Chloroform gewonnen<sup>6)</sup>. Das Produkt kristallisierte mit  $1/2$  Mol Wasser.

Die detaillierten Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung werden im Versuchsbericht wiedergegeben, die Bindungslängen und -winkel in Tab. 1 aufgeführt und die

<sup>3)</sup> M. Freund und T. Paradies, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 3120 (1901).

<sup>4)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. **65**, 40 (1953); R. Huisgen und H. J. Koch, Naturwissenschaften **41**, 16 (1954); R. Huisgen, Österr. Chemiker Ztg. **55**, 237 (1954); R. Huisgen und H. J. Koch, Liebigs Ann. Chem. **59**, 200 (1955).

<sup>5)</sup> S. a. I. Ugi, Tetrahedron [London] **19**, 1801 (1963), zum Mechanismus der Phenyl-pentazol-Bildung.

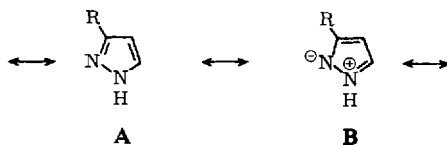
<sup>6)</sup> Es gelang nicht, zur Strukturbestimmung geeignete wasserfreie Kristalle zu züchten.

Tab. 1. Bindungslängen und -winkel (mit Standardabweichungen)

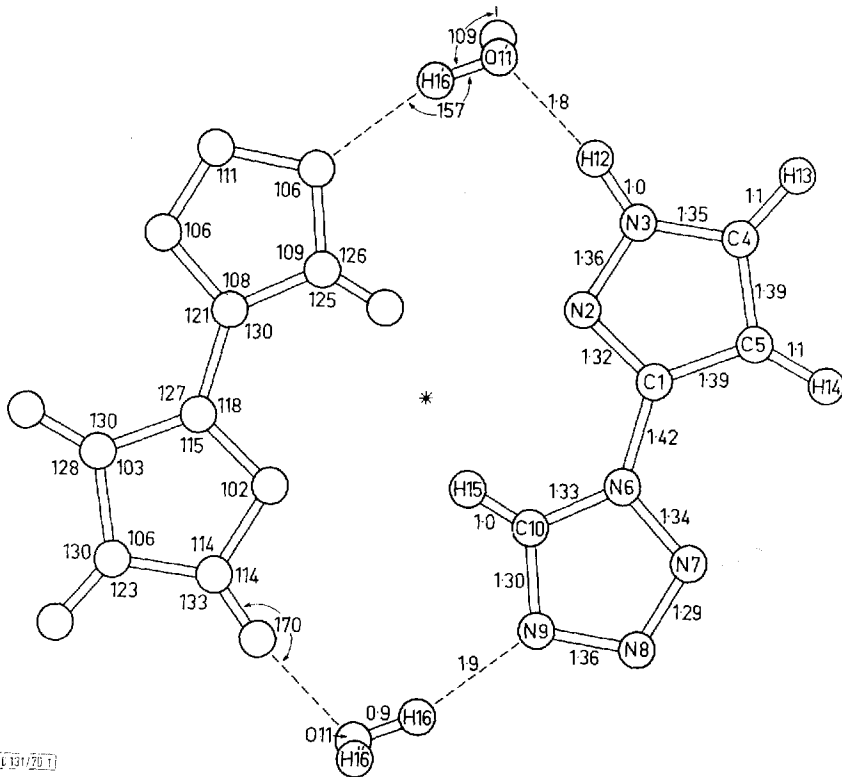
| Atome          | Bindungslängen (Å) | Atome               | Bindungswinkel (Grad) |
|----------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| C(1)–N(2)      | 1.315 (5)          | N(2)–C(1)–C(5)      | 114.9 (4)             |
| N(2)–N(3)      | 1.355 (5)          | C(1)–N(2)–N(3)      | 102.4 (4)             |
| N(3)–C(4)      | 1.346 (6)          | N(2)–N(3)–C(4)      | 113.6 (4)             |
| C(4)–C(5)      | 1.391 (7)          | N(3)–C(4)–C(5)      | 106.5 (4)             |
| C(5)–C(1)      | 1.393 (6)          | C(4)–C(5)–C(1)      | 102.7 (4)             |
| C(1)–N(6)      | 1.424 (5)          | N(2)–C(1)–N(6)      | 117.9 (4)             |
| N(6)–N(7)      | 1.340 (5)          | C(5)–C(1)–N(6)      | 127.1 (4)             |
| N(7)–N(8)      | 1.293 (6)          | C(1)–N(6)–N(7)      | 121.4 (4)             |
| N(8)–N(9)      | 1.356 (6)          | C(1)–N(6)–C(10)     | 130.1 (4)             |
| N(9)–C(10)     | 1.305 (6)          | C(10)–N(6)–N(7)     | 108.5 (4)             |
| C(10)–N(6)     | 1.331 (6)          | N(6)–N(7)–N(8)      | 106.2 (4)             |
| N(3)–H(12)     | 1.00 (6)           | N(7)–N(8)–N(9)      | 110.7 (4)             |
| C(4)–H(13)     | 1.10 (7)           | N(8)–N(9)–C(10)     | 105.7 (4)             |
| C(5)–H(14)     | 1.08 (7)           | N(9)–C(10)–N(6)     | 108.9 (4)             |
| C(10)–H(15)    | 0.97 (7)           | N(2)–N(3)–H(12)     | 114 (4)               |
| O(11)–H(16)    | 0.92 (6)           | C(4)–N(3)–H(12)     | 133 (4)               |
| H(12)···O(11') | 1.81 (6)           | N(3)–C(4)–H(13)     | 123 (4)               |
| N(9)···H(16)   | 1.93 (6)           | C(5)–C(4)–H(13)     | 130 (4)               |
| N(3)···O(11')  | 2.803 (5)          | C(4)–C(5)–H(14)     | 128 (4)               |
| N(9)···O(11)   | 2.801 (5)          | C(1)–C(5)–H(14)     | 130 (4)               |
|                |                    | N(9)–C(10)–H(15)    | 126 (4)               |
|                |                    | N(6)–C(10)–H(15)    | 125 (4)               |
|                |                    | H(16)–O(11)–H(16')  | 109 (6)               |
|                |                    | N(3)–H(12)···O(11') | 170 (6)               |
|                |                    | N(9)···H(16)–O(11)  | 157 (6)               |

Atomparameter in Tab. 2 im Versuchsteil. Abbild. 1 ist die Projektion zweier in zentrosymmetrischer Beziehung zueinander stehender Moleküle auf die beste Ebene der schweren Atome.

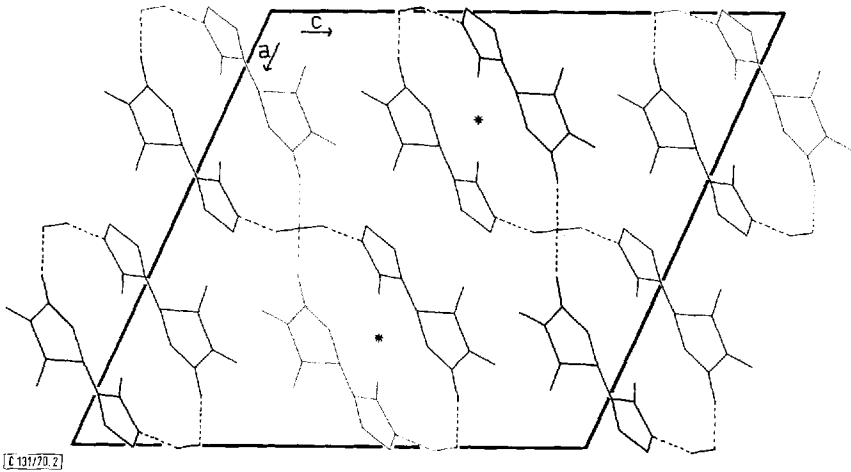
Das Molekül besteht aus einem Tetrazolring und einem Pyrazolring, verbunden über das N-1-Atom des Tetrazols und das C-3-Atom des Pyrazols. Im Kristall liegt demnach kein Tautomerengemisch, sondern ein 3-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol vor. Jeder Ring ist eben, die größte Abweichung von der Planarität beträgt 0.004 Å (H-Atome nicht berücksichtigt). Die beiden Ebenen sind um 11° gegeneinander verdreht, mit der Bindung als Drehachse. Diese Verdrehung erleichtert die Ausbildung der Wasserstoff-Brückenbindung mit dem Sauerstoff des Wassermoleküls. Die Abmessungen des Tetrazolrings sind denen im 5-Amino-2-methyl-tetrazol<sup>7)</sup> sehr ähnlich, zeigen jedoch einen größeren Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindungen. Die Abmessungen des Pyrazolrings sind im Einklang mit einer Überlagerung der beiden mesomeren Strukturen A und B.



<sup>7)</sup> J. H. Bryden, Acta crystallogr. [Copenhagen] **9**, 874 (1956).



Abbild. 1. Projektion zweier in zentrosymmetrischer Beziehung zueinander stehender 3-[Tetraazolyl-(1)]-pyrazol-Moleküle (**8**) auf die beste Ebene der schweren Atome



Abbild. 2. Projektion der Struktur auf die 010-Ebene

Der Kristall baut sich aus Ketten auf, die über die Sauerstoff-Atome des Kristallwassers miteinander verknüpft sind. Die Kettenglieder werden jeweils von einem Proton des Wassermoleküls und einem 3-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol gebildet (Abbild. 2). Die Ebenen der aufeinanderfolgenden Molekülpaare stehen im Winkel von  $106^\circ$  zueinander. Die Moleküle der Abbild. 1 sind Glieder der in Abbild. 2 dargestellten Ketten. Die Ringebenen sind so angeordnet, daß jeweils ein Tetrazol- einem Pyrazol-Ring im Abstand von  $3.4 \text{ \AA}$  gegenüberliegt.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. R. Merényi, E. R. A., Brüssel, für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von E. M. Poultier)

Die Schmp. sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Fräulein D. Graf und Herrn F. E. Goes in unserem Institut durchgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren geschah mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21. Die Aufnahme der UV-Spektren in Methanol erfolgte mit einem Cary 14-Gerät. NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Gerät A 60 (TMS als innerer Standard) aufgenommen.

3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (8): Zur Suspension von 6.0 g (46 mMol) *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid*<sup>2)</sup> (2, X = Cl) in 100 ccm Äther fügte man bei Raumtemp. 16.8 g (400 mMol) *Diazomethan* in 100 ccm Äther, wobei sofort unter Erwärmen Gasentwicklung eintrat. Es entstand eine klare Lösung und nach kurzer Zeit ein brauner Niederschlag. Nach 10 Stdn. fügte man bis zum Aufhören der Gasentwicklung Eisessig zu, filtrierte ab und dampfte das Filtrat ein. Der Niederschlag wurde mehrmals mit warmem Chloroform extrahiert, wobei in der Kälte gelborangefarbene Nadeln vom Schmp.  $175-178^\circ$  kristallisierten (1. Fraktion). Die Mutterlauge hinterließ ein dunkles Harz. Den braunen Rückstand des obigen Filtrats behandelte man mit Wasser und kristallisierte den unlöslichen Teil aus Methanol um (2. Fraktion). Die wäßrige Lösung extrahierte man kontinuierlich mit Methylchlorid, dampfte ein und erhielt eine 3. Fraktion als Rückstand. Die drei Fraktionen wurden vereinigt aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (24%), Schmp.  $177-180^\circ$ . — IR (KBr): 3450–2500 (breit); 1555, 1471, 1450 und 787/cm. — UV (Methanol): 230 ( $\epsilon$  6600) und  $\sim 435 \text{ nm}$  (14.5). — NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  1.92 und 3.17 (d; Pyrazol;  $J = 2.05 \text{ Hz}$ );  $-0.02$  (s; Tetrazol) und 3.5 (s; breit, NH) im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 1.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6$  (136.1) Ber. C 35.30 H 2.96 N 61.74 Gef. C 35.42 H 2.98 N 61.36

## Röntgenographische Strukturbestimmung

8 kristallisierte aus wäßrigem Methanol/Chloroform in Blättchen, die auf {001} liegen. Die Dimensionen der Einheitszelle wurden aus der Lage von Interferenzen höherer Ordnung mit einem Diffraktometer und  $\text{Cu}_K$ -Strahlung ( $\lambda_{\alpha 1} = 1.54050$ ,  $\lambda_{\alpha 2} = 1.54434$ ,  $\lambda_{\beta} = 1.39027 \text{ \AA}$ ) bestimmt. Die Dichte wurde durch Flotation in einem Benzol-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch gemessen. Wegen des großen Unterschiedes zwischen der gefundenen Dichte ( $1.50 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und der für Moleküle  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6$  pro Einheitszelle berechneten Werte ( $1.42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) wurde eine Elementaranalyse der Kristalle durchgeführt. Sie zeigte, daß das Produkt mit  $1/2$  Mol Wasser kristallisiert.

$2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (290.3) Ber. C 33.11 H 3.47 N 57.91 Gef. C 32.60 H 3.82 N 57.53

*Kristallographische Daten:*  $2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 290.25$ . Monoklin  $a = 15.590 \pm 0.006$ ,  $b = 5.301 \pm 0.001$ ,  $c = 16.935 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.37 \pm 0.03^\circ$ ,  $V = 1274.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_{\text{get.}} = 1.50 \pm 0.01$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 600$ .

Tab. 2. Atom-Koordinaten und Temperaturfaktoren (mit Standardabweichungen)

| Atome  | $x/a$     | $y/b$      | $z/c$     | $B$ (Å <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------|------------|-----------|-----------------------|
| C (1)  | .6930 (3) | .1938 (7)  | .5742 (2) | 2.85 (6)              |
| N (2)  | .7723 (3) | .0660 (7)  | .6022 (2) | 3.47 (6)              |
| N (3)  | .8257 (3) | .1886 (7)  | .6766 (2) | 3.81 (6)              |
| C (4)  | .7817 (4) | .3864 (9)  | .6935 (3) | 4.26 (9)              |
| C (5)  | .6922 (3) | .3964 (9)  | .6264 (3) | 3.98 (8)              |
| N (6)  | .6184 (2) | .1144 (6)  | .4955 (2) | 3.03 (6)              |
| N (7)  | .5416 (3) | .2571 (8)  | .4554 (3) | 4.16 (7)              |
| N (8)  | .4880 (3) | .1331 (8)  | .3870 (3) | 4.25 (7)              |
| N (9)  | .5290 (3) | -.0879 (7) | .3814 (3) | 4.18 (7)              |
| C (10) | .6091 (3) | -.0955 (9) | .4495 (3) | 3.94 (8)              |
| O (11) | .5000 (0) | -.4417 (8) | .2500 (0) | 3.93 (8)              |
| H (12) | .889 (4)  | .110 (11)  | .709 (4)  | 3.8                   |
| H (13) | .815 (5)  | .508 (13)  | .751 (4)  | 4.3                   |
| H (14) | .636 (4)  | .524 (13)  | .620 (4)  | 4.0                   |
| H (15) | .655 (4)  | -.232 (13) | .464 (4)  | 3.9                   |
| H (16) | .493 (4)  | -.341 (12) | .291 (4)  | 3.9                   |

*Systematische Auslöschungen:*  $hkl$  mit  $h + k = 2n + 1$ ,  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$ . Die Raumgruppe ist:  $C2/c$  oder  $Cc$ . Absorptionskoeffizient für  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung = 9.9/cm.

*Intensitätsmessungen:* Die Intensität der Reflexe bestimmte man mit einem Picker-Diffraktometer mit G. E. Goniostat. Die Messungen wurden mit Ni-gefilterter  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung nach der  $\Theta/2\Theta$ -Methode im Bereich von  $2^\circ$  ( $2\Theta$ ) auf jeder Seite der berechneten Winkellage mit einer Geschwindigkeit von  $2^\circ$  ( $2\Theta$ ) pro Min. gemessen. Der Untergrund wurde am Anfangs- und Endpunkt der Ablenkung nach 40 Sek. registriert.

Der zur Messung benutzte Kristall lag als Blättchen der ungefähren Abmessungen  $0.15 \times 0.15 \times 0.04$  mm vor. Er wurde mit der  $[010]$ -Richtung parallel zur  $\phi$ -Achse des Diffraktometers montiert, und es wurden 1157 symmetrieunabhängige Reflexe bis zum maximalen  $\sin\Theta/\lambda$ -Wert von 0.6 gemessen. Man wandelte die Intensitätswerte wie üblich in relative  $F^2$ - bzw.  $F$ -Werte ohne Berücksichtigung der Absorption um.

*Strukturanalyse:* Die Struktur bestimmte man mit Hilfe direkter Methoden. Eine Wilson-Statistik<sup>8)</sup> ergab einen mittleren Temperaturfaktor  $B$  von  $3.17$  Å<sup>2</sup> und erlaubte die Berechnung der  $E$ -Werte. Die Statistik der  $E$ -Werte (Tab. 3) zeigte, daß die Intensitätsverteilung zentrisch ist und damit die Raumgruppe  $C2/c$  vorliegt.

Tab. 3. Intensitätsstatistik

| Funktion                  | Experimentell | Theoretisch <sup>9)</sup> |            |
|---------------------------|---------------|---------------------------|------------|
|                           |               | Zentrisch                 | Azentrisch |
| $\langle E^2 \rangle$     | 1.030         | 1                         | 1          |
| $\langle E \rangle$       | 0.789         | 0.798                     | 0.886      |
| $\langle E^2 - 1 \rangle$ | 1.037         | 0.568                     | 0.736      |
| $E > 1$                   | 30.5 %        | 32.0 %                    | 36.8 %     |
| $E > 2$                   | 4.6 %         | 5.0 %                     | 1.8 %      |
| $E > 3$                   | 0.43 %        | 0.3 %                     | 0.01 %     |

<sup>8)</sup> A. J. C. Wilson, Nature [London] **150**, 152 (1942).

<sup>9)</sup> I. L. Karle, K. S. Dragonette und S. A. Brenner, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 713 (1965).

Die Vorzeichen von 300 der 353 Werte mit  $E \geq 1$  wurden nach einer Varianten<sup>10)</sup> der „Symbolischen Zusatz-Methode“<sup>11)</sup> mit einer Wahrscheinlichkeit von mindestens 0.9 bestimmt. Diese  $E$ -Werte dienten als Koeffizienten einer  $E$ -Fourier-Synthese, worin 10 Maxima zum Vorschein kamen, die einem Molekül zugeordnet werden konnten, und ein Maximum (Wasserstoff), das auf einer zweizähligen Drehachse lag.

*Strukturverfeinerung:* Eine Berechnung der Strukturfaktoren für 10 Kohlenstoff-Atome und 1 Sauerstoff-Atom ergab einen  $R$ -Wert von 0.33. Eine Verfeinerung der „Platzbesetzungsfaktoren“ der Atome ergab für 4 der 10 Atome Werte zwischen 0.91 und 0.95 und für 6 Atome Werte zwischen 1.05 und 1.16. Diese Gruppen wurden als zu C bzw. zu N gehörig angenommen.

Nach vier Verfeinerungszyklen der Atomlagen und isotropischen Atomtemperaturfaktoren betrug der  $E$ -Wert 12.2%. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte alle 4 Wasserstoff-Atome des organischen Moleküls und das Wasserstoff-Atom des Wasser-Moleküls. Weitere Verfeinerung der Parameter aller Atome, unter Wichtung der  $F$ -Werte nach der Gleichung  $W = 1/(0.5 - 0.0229 F_0 + 0.0016 F_0^2)$ , ergab einen  $R$ -Wert von 10.8%.

Die für die Rechnung<sup>12)</sup> benutzten Atomfaktoren wurden aus den „International Tables“<sup>13)</sup> entnommen<sup>14)</sup>.

<sup>10)</sup> G. Germain und M. M. Woolfson, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B24**, 91 (1968).

<sup>11)</sup> J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

<sup>12)</sup> Alle Rechnungen wurden auf einer IBM 1620 Rechenmaschine ausgeführt. Das Programm der Fourier-Summierung wurde von D. Van der Helm und G. S. D. K., die Programme für alle anderen Rechnungen wurden von G. S. D. K. geschrieben.

<sup>13)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, S. 202, Kynoch Press, Birmingham 1962.

<sup>14)</sup> Die Tab. mit beobachteten und berechneten Werten der Strukturfaktoren kann angefordert werden.