

Hans Reimlinger und Robert Merényi

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

Aus Union Carbide European Research Associates, B-1180 Brüssel

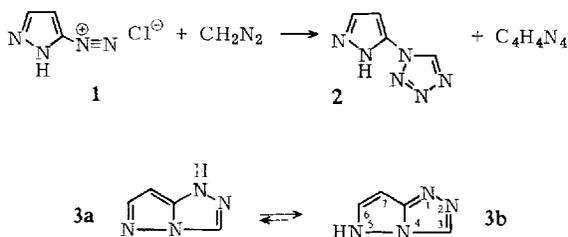
(Eingegangen am 9. Juni 1970)

3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (**2**) und Pyrazolo[5.1-*c*]triazol (**3**) entstehen bei äquimolarer Umsetzung von Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (**1**) mit Diazomethan. Bei zweifachem Überschuß an Diazomethan isoliert man neben **2** die isomeren *N*-Methyl-Derivate **10** und **11**. Die Strukturen wurden auf Grund spektroskopischer Daten zugeordnet. Die Addition von Propiolsäureester an Diazo-cyclopentadien führt zu einem blauen 2(1)*H*-Cyclopenta[*c*]pyridazin, das mit Azulen isoelektronisch ist. **1** reagiert mit Na-Azid zum noch unbekanntem 3(5)-Azido-pyrazol.

### Reactions of 3(5)-Diazopyrazole, IV<sup>1)</sup>

3(5)-(1-Tetrazolyl)pyrazole (**2**) and pyrazolo[5,1-*c*]triazole (**3**) are obtained by the reaction of pyrazole-3(5)-diazonium chloride (**1**) with an equimolar amount of diazomethane. With a twofold excess of diazomethane the two isomeric *N*-methyl derivatives **10** and **11** are isolated in addition to **2**. The structures are based on spectroscopic data. The addition of methyl propiolate to diazocyclopentadiene leads to a blue 2(1)*H*-cyclopenta[*c*]pyridazine isoelectronic with azulene. **1** reacts with Na-azide to give the hitherto unknown 3(5)-azido-pyrazole.

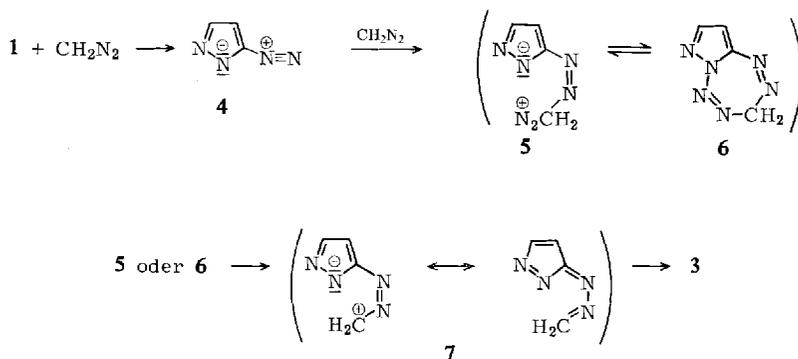
In der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (**1**) mit überschüssigem Diazomethan das gelborangefarbene 3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (**2**) bildet. Bei sorgfältiger Aufarbeitung fanden wir nun, daß bei äquimolarer Umsetzung neben 13% **2** eine farblose Verbindung C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (~1%) entstand. Sie ist kein Folgeprodukt von **2**, da dieses, wie der Versuch zeigte, unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Aus ihren spektralen Daten leiteten wir die Struktur eines Pyrazolo[5.1-*c*]triazols (**3**) ab.



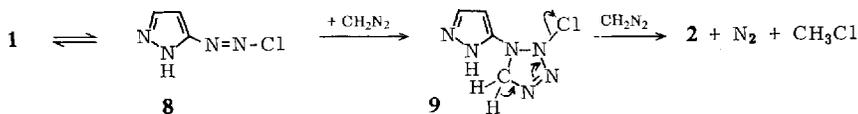
<sup>1)</sup> III. Mitteil.: H. Reimlinger, G. S. D. King und M. A. Peiren, Chem. Ber. 103, 2821 (1970).

Im NMR-Spektrum (in DMSO- $d_6$ ) von **3** treten ein breites NH-Signal ( $\tau -2.9$ ), sowie die Signale der beiden Protonen im Pyrazol-Teil auf (Dublett,  $\tau 2.22$  und  $J = 2.3$  Hz und Doppel-Dublett,  $\tau 4.20$  mit  $J = 2.3$  Hz und  $0.7$  Hz), von denen 7-H eine Fernkopplung mit dem Proton im Triazol-Teil (Dublett,  $\tau 1.03$  und  $J = 0.7$  Hz) aufweist. Eine analoge Fernkopplung beobachteten wir bereits bei einem kondensierten Pyrazol ähnlicher Struktur<sup>2)</sup>. Die Kopplungskonstante der Pyrazolprotonen (2.3 Hz) liegt näher beim Wert der 4,5-Kopplung als dem einer 3,4-Kopplung<sup>3)</sup>, was auf das Überwiegen von **3b** im Tautomeren-Gemisch hinweist. Die breite IR-Absorption bei 3450–2380/cm deutet auf NH-Brücken hin. C=C- bzw. C=N-Absorptionen treten bei 1602, 1533 und 1464/cm auf.

Diazomethan scheint mit **1** auf zwei Wegen zu reagieren, die entweder zu **2** oder zu **3** führen. Wahrscheinlich wird die Bildung des instabilen 3(5)-Diazo-pyrazols (**4**) bevorzugt. Dieses unterliegt undefinierten Zersetzungsreaktionen<sup>4)</sup>. Ein Teil reagiert jedoch mit weiterem Diazomethan, was zur Bildung von **3** führen kann. Ob dabei **7**, entstanden aus **5** oder **6**, frei auftritt, sei vorläufig dahingestellt.



Die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Diazomethan mit **4** — aus **1** und äquimolaren Mengen Triäthylamin dargestellt — nur sehr wenig ( $\sim 0.5\%$ ) **2** entstand<sup>5)</sup>, führte zur Annahme, daß es auf anderem Wege gebildet wird<sup>1)</sup>. Wir vermuten eine 1,3-Dipolare Cycloaddition des Diazomethans an die NN-Doppelbindung des mit **1** im Gleichgewicht stehenden Diazochlorids **8** zum 5H-Tetrazolin-Derivat **9**, das sich durch HCl-Eliminierung unter Verbrauch eines Mols Diazomethan stabilisiert und in **2** übergeht<sup>1)</sup>.



**1** reagierte mit zweifachem Überschuß an Diazomethan zu 17% **2**. Außerdem entstanden zwei isomere, gelbe N-Methyl-Derivate (**10** und **11**). Ihre NMR-Spektren zeigen, daß das Isomere mit dem niedrigeren Schmp. ( $47-50^\circ$ ) die Struktur **10** besitzt.

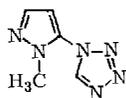
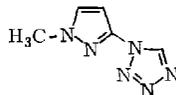
2) H. Reimlinger, M. A. Peiren und R. Merényi, Chem. Ber. **103**, 3252 (1970).

3) 3a) J. K. Williams, J. org. Chemistry **29**, 1377 (1964); 3b) J. Elguero und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1966**, 1242.

4) H. Reimlinger, A. Van Overstraeten und H. G. Viehe, Chem. Ber. **94**, 1036 (1961).

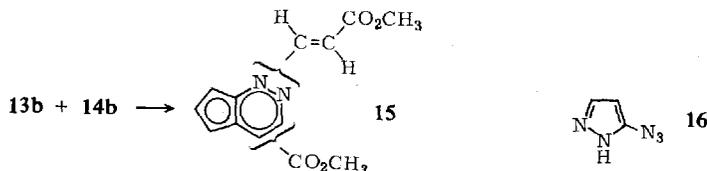
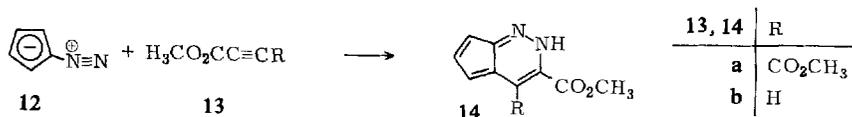
5) Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erstreckte sich allerdings nicht auf **3**.

Die Kopplungskonstante der Pyrazolprotonen von 2.1 Hz ist charakteristisch für eine 3,4-Kopplung im Pyrazol<sup>3b)</sup>. Das NMR-Spektrum des Produktes vom Schmp. 149–152° steht mit **11** im Einklang (4,5-Kopplung mit 2.4 Hz<sup>3b)</sup>). Auch die chemische Verschiebung der 3- bzw. 5-Protonen in DMSO-d<sub>6</sub> unterstützt unsere Zuordnung. Sie wird im Falle von **10**, dem 1-Methyl-pyrazol entsprechend<sup>3b)</sup>, bei höherem Feld ( $\tau$  2.21) gefunden als bei **11** ( $\tau$  1.90).

**10****11**

Während die Ausbeuten an **10** und **11** bei der „direkten“ Synthese nur 1% bzw. 0.3% betragen, wurden beide zusammen aus **2** und Diazomethan mit 60% Ausbeute bereitet. Die chromatographische Trennung lieferte **11** und **10** im 4:1-Verhältnis.

Wir haben vergeblich versucht, die Reaktion von **4** mit Diazomethan auf das Diazo-cyclopentadien (**12**) zu übertragen, dessen Reaktionsweise als „potentieller 1,4-Dipol“ bereits beschrieben wurde<sup>6)</sup>. Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**13a**) addiert sich an **12**, wobei das kastanienbraune 2*H*-Cyclopenta[*c*]pyridazin **14a** entsteht<sup>6)</sup>. Unabhängig machten wir ungefähr gleichzeitig dieselbe Beobachtung. Mit Propiolsäure-methylester (**13b**) isolierten wir neben undefinierten Produkten 0.6% eines tiefblauen 2:1-Additionsproduktes **15**.



Das NMR-Spektrum ist im Cyclopentadienyl-Teil dem des isoelektronischen Azulensystems sehr ähnlich<sup>7)</sup>. Die *trans*-Konfiguration der Vinylprotonen geht aus der Kopplungskonstanten ( $\sim 14$  Hz) hervor. Laut Spektrum liegt nur eines der 4 möglichen Isomeren (mit 2,3-, 1,3-, 2,4- oder 1,4-Substitution) vor. Eine Zuordnung ist nicht möglich.

Bei der Umsetzung von **1** mit Na-Azid in wässriger Lösung isolierten wir zu 52% 3(5)-Azido-pyrazol (**16**) mit IR-Azidbande im KBr-Preßling bei 2130/cm (in Chloroform bei 2125/cm). Es unterliegt nicht der 1,5-Dipolaren Cyclisierung<sup>8)</sup>, sondern erleidet bei 90° Zersetzung in Stickstoff und undefinierte Produkte.

<sup>6)</sup> D. J. Cram und R. D. Partos, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1273 (1963).

<sup>7)</sup> S. S. Danyluk und W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **82**, 997 (1960); A. G. Anderson Jr., W. F. Harrison und R. G. Anderson, ebenda **85**, 3448 (1963).

<sup>8)</sup> H. Reimlinger, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).

## Beschreibung der Versuche

(Mitarbeitet von *M. A. Peiren, F. Billiau* und *A. Van Overstraeten*)

Die Schmp. sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Fräulein *D. Graf* und Herrn *F. E. Goes* in unserem Institut ausgeführt. Die Registrierung der IR-Spektren geschah mit einem Perkin-Elmer-Gerät PE 21. Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgezeichnet.

*3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (2)* und *Pyrazolo[5.1-c]triazol (3)*: Zur Suspension von 18.0 g (0.14 Mol) *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (1)* in 300 ccm Äther fügte man bei Raumtemp. 6.0 g (0.14 Mol) *Diazomethan* in 250 ccm Äther, wobei unter Erwärmung sofort Gasentwicklung eintrat und eine klare Lösung entstand. Nach kurzer Zeit bildete sich ein brauner Niederschlag, der nach 3 Tagen abfiltriert und mehrmals mit warmem Chloroform ausgezogen wurde. Beim Abkühlen kristallisierten gelborangefarbene Nadeln, Zers.-P. 175 bis 178° (1. Frakt.). Das Filtrat dampfte man ein, fügte Wasser zu und kristallisierte den unlöslichen Teil aus Methanol um (2. Frakt.). Die wäbr. Lösung extrahierte man kontinuierlich mit Äther, wobei eine 3. Frakt. erhalten wurde. Die 3 Fraktionen wurden vereinigt aus Methanol umkristallisiert: 2.5 g (13%) **2**, Zers.-P. 180°, identifiziert durch IR-Vergleich. Den unlöslichen Teil des Chloroformauszuges extrahierte man mit Wasser und die wäbr. Lösung danach mit Äther: 0.15 g (~1%) **3** vom Schmp. 173–178° (Benzol).

IR (KBr): 3450–2380/cm (breit), 1602, 1533 und 1464/cm.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  2.22 und 4.20 (d bzw. dd; Pyrazol;  $J = 2.3$  Hz und  $J = -2.3$  Hz und 0.7 Hz), 1.03 (d; Triazol;  $J = 0.7$  Hz),  $-2.90$  (s; breit, NH).

$C_4H_4N_4$  (108.1) Ber. C 44.44 H 3.73 N 51.83 Gef. C 44.19 H 3.72 N 52.02

*3(5)-[Tetrazolyl-(1)]-pyrazol (2)*, *1-Methyl-5-[tetrazolyl-(1)]-pyrazol (10)* und *1-Methyl-3-[tetrazolyl-(1)]-pyrazol (11)*: Zur Suspension von 13.0 g (0.10 Mol) *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (1)* in 200 ccm Äther gab man bei Raumtemp. unter Kühlung 12.0 g (0.30 Mol) *Diazomethan* in 500 ccm Äther. Nach 3 Stdn. beseitigte man überschüssiges Diazomethan mit Essigsäure, wobei sich der braune Niederschlag in ein Öl umwandelte, das man in Wasser löste. Die wäbr. Lösung extrahierte man kontinuierlich mit Äther (1. Frakt. von **2**). Das Filtrat des Reaktionsgemisches dampfte man ein, fügte Wasser zu und kristallisierte den unlöslichen Teil aus Methanol um (2. Frakt. von **2**). Den löslichen Teil extrahierte man kontinuierlich mit Äther, dampfte ein, löste in Benzol und chromatographierte auf Aluminiumoxid (neutral). Mit Benzol als Laufmittel wurden 3 Fraktionen erhalten.

*Frakt. A*: 0.15 g (1%) **10**, Schmp. 47–50° (CCl<sub>4</sub>).

IR (KBr): Keine NH-Absorption.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$   $-0.07$  (s; Tetrazol), 2.21 und 3.12 (d; Pyrazol), 6.17 (t; Methyl).

$C_5H_6N_6$  (150.2) Ber. C 39.99 H 4.03 N 55.98 Gef. C 39.90 H 4.03 N 55.93

*Fraktion B*: 250 mg, Schmp. 50–120° (Mischfraktion von A und C).

*Fraktion C*: 0.05 g (0.3%) **11**, Schmp. 149–152° (CCl<sub>4</sub>).

IR (KBr): Keine NH-Absorption.

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  0.10 (s; Tetrazol), 1.90 und 3.15 (d; Pyrazol), 5.97 (s; Methyl).

$C_5H_6N_6$  (150.2) Ber. C 39.99 H 4.03 N 55.98 Gef. C 39.82 H 4.15 N 55.67

**2** aus *3(5)-Diazo-pyrazol (4)*: Zur Suspension von 6.5 g (50 mMol) *Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (1)* in 50 ccm Chloroform gab man 5.0 g (50 mMol) *Triäthylamin*. Zu der klaren gelben Lösung fügte man 4.2 g (100 mMol) *Diazomethan* in 200 ccm Äther, wobei sofort

ein gelber Niederschlag entstand, der sich nach einigen Min. braun färbte und nach 30 Min. in ein Öl übergang. Man beseitigte den Überschuß an Diazomethan mit Essigsäure, trennte das Öl ab und dampfte die äther. Lösung ein. Rückstand und Öl wurden in Wasser aufgenommen und die wäbr. Lösung kontinuierlich mit Äther extrahiert. Den Ätherrückstand löste man in Dioxan und chromatographierte auf Aluminiumoxid (neutral). Mit Äther wurden 0.35 g **2** eluiert, identifiziert durch IR-Vergleich.

**10** und **11** aus **2** und Diazomethan: Zu 0.65 g (4.8 mMol) **2** in 50 ccm Methanol gab man einen Überschuß an Diazomethan in Äther. Nach 10 Stdn. beseitigte man überschüss. Diazomethan mit Essigsäure, dampfte ein und kristallisierte aus  $\text{CCl}_4$  um. Die Trennung der Isomeren **10** und **11**, wie oben beschrieben, ergab 0.32 g **11** und 0.08 g **10**, identifiziert durch IR-Vergleich.

3(4)-Methoxycarbonyl-2(1)-[ $\beta$ -methoxycarbonyl-vinyl]-2(1)H-cyclopenta[c]pyridazin (**15**): Zu 9.6 g (0.10 Mol) Diazo-cyclopentadien (**12**) in 200 ccm Äther gab man 8.4 g (0.10 Mol) Propiolsäure-methylester (**13b**). Nach 10 Tagen war der Triphenylphosphin-Test auf Diazo-cyclopentadien negativ. Die äther. Lösung dampfte man ein und kristallisierte aus Benzol um: Schmp. 137°, durch IR-Vergleich identifiziert als *p*-Toluolsulfonamid<sup>9)</sup>. Die Benzolfiltrate chromatographierte man über Silicagel; Laufmittel Benzol. 1. Frakt.: *N,N*-Diäthyl-*p*-toluolsulfonamid<sup>9)</sup>, Schmp. 59° (IR-Vergleich). 2. Frakt.: 0.15 g (0.6%) **15**; Schmp. 151 bis 154° (Äthanol).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\tau$  1.60 und 3.15 (d; Vinyl;  $J \approx 14$  Hz), 1.70 (s; Pyridazinring), 2.37 und 3.3 (t und m [1:2]; Fünfring; Aufspaltung des Triplets 3.8 Hz), 6.07 und 6.22 (s; Methyl).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (260.2) Ber. C 59.99 H 4.65 N 10.77 Gef. C 59.96 H 4.73 N 10.55

3(5)-Azido-pyrazol (**16**): Zu 2.5 g (30 mMol) Natriumazid in 15 ccm Wasser gab man 0.2 ccm konz. Schwefelsäure und danach unter Eiskühlung in kleinen Portionen 4.0 g (30 mMol) Pyrazol-3(5)-diazoniumchlorid (**1**). Nach 3 Stdn. bei 0–5° filtrierte man ab und kristallisierte aus wenig Wasser um: 2.2 g (52%), Schmp. 55–57°. Lange farbl. Nadeln, die sich an der Luft braun färbten.

IR (KBr): 3450–2380 (NH) und 2130/cm ( $\text{N}_3$ ); ( $\text{CHCl}_3$ ): 2125/cm ( $\text{N}_3$ ).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_5$  (109.1) Ber. C 33.03 H 2.77 N 64.20 Gef. C 32.58 H 2.88 N 63.83

<sup>9)</sup> Auf eine Verunreinigung des Diazo-cyclopentadiens (aus dessen Darstellung) zurückzuführen.