

Lutz Schrader

## Zur Photolyse 3-arylsubstituierter 3H-Pyrazole

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG,  
Krefeld-Uerdingen

(Eingegangen am 26. Oktober 1970)

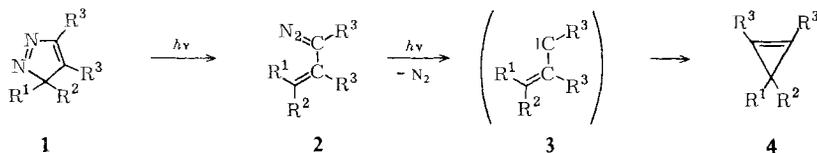
Belichtung der 3-arylsubstituierten 3H-Pyrazole **1a–d** führt über die valenzisomeren Diazo-  
verbindungen **2a–d** zu den Cyclopropenen **4a–d**, die in photochemischen Folgereaktionen  
zu den Indenen **5a–c**, **6** und **7** isomerisieren.

## Photolysis of 3-Aryl Substituted 3H-Pyrazoles

Photolysis of 3-aryl substituted 3H-pyrazoles **1a–d** proceeds via the valence isomeric diazo-  
alkenes **2a–d** to the cyclopropenes **4a–d** which in further photochemical reactions iso-  
merize to the corresponding indenenes **5a–c**, **6** and **7**.

Die Photolyse der 3H-Pyrazole **1** ergibt im allgemeinen die Cyclopropene **4**<sup>1–4)</sup>,  
für deren Bildung der folgende Mechanismus (Schema 1) diskutiert wird<sup>1)</sup>: Primär  
entsteht aus photoangeregtem **1** durch Valenzisomerisierung die Diazoverbindung **2**,  
die in einer photochemischen Folgereaktion über das Vinylcarben **3** das Cyclopropen  
**4** liefert.

Schema 1:



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
b	<i>p</i> -Tolyl	<i>p</i> -Tolyl	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
c	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
d	CH <sub>3</sub>	Naphthyl-(2)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Es sind jedoch Ausnahmen bekannt, bei denen Produkte der Struktur **4** nicht  
auftreten<sup>5,6)</sup>. Die zum Inden **5a** führende Photolyse des 3.3-Diphenyl-4.5-bis-meth-

<sup>1)</sup> G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, J. Amer. chem. Soc. **90**, 173 (1968).

<sup>2)</sup> G. Ege, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1667.

<sup>3)</sup> M. Franck-Neumann und C. Buchecker, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 15.

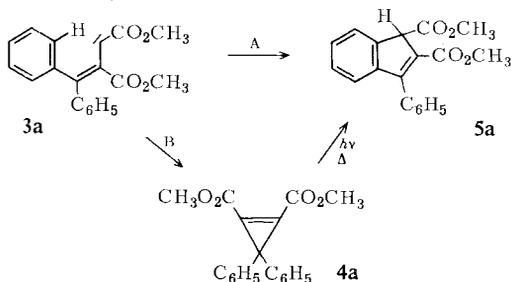
<sup>4)</sup> G. Snatzke und H. Langen, Chem. Ber. **102**, 1865 (1969).

<sup>5)</sup> A. C. Day und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 991.

<sup>6)</sup> H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. **103**, 1334 (1970).

oxycarbonyl-3*H*-pyrazols (**1a**)<sup>2)</sup> erfährt in der Literatur verschiedene Deutungen. *Warrener* und *Bremner*<sup>7)</sup> erklären die Bildung des Indens **5a** formal mit einer Einschleibungsreaktion des intermediären Vinylcarbens **3a** (Weg A in Schema 2).

Schema 2:

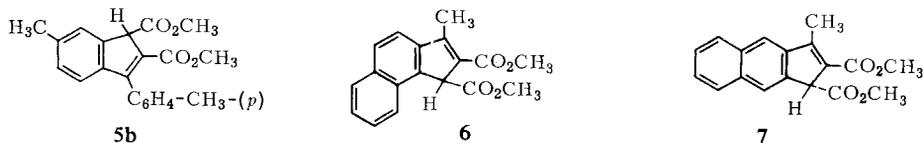


Andere Autoren<sup>4,6)</sup> nehmen dagegen in Analogie zur bekannten Phenylcyclopropen  $\rightarrow$  Inden-Isomerisierung<sup>4,8,9)</sup> an, daß auch der Bildung von **5a** aus **1a** eine derartige Umlagerung zugrunde liegt (Weg B in Schema 2). Zur Klärung dieser Fragen haben wir die Photolyse der 3*H*-Pyrazole **1a–d** untersucht.

## Ergebnisse

Bei der Photolyse von **1a** in Benzol mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 366$  nm erhält man nach Abspaltung der berechneten Menge Stickstoff nahezu quantitativ das bekannte<sup>2)</sup> Inden **5a** und das Cyclopropen **4a**. Analog führen die Bestrahlungen von **1b** bzw. **1c** zu Gemischen der Cyclopropene **4b** bzw. **4c** und der Indene **5b** bzw. **5c**.

Die Photolyse von **1d** ergibt neben dem Cyclopropen **4d** ein Gemisch der beiden Benzindene **6** und **7**, aus dem sich **6** abtrennen läßt.



Die bei Photolyse von **1a–d** resultierenden Cyclopropen/Inden-Verhältnisse (Tab. 1) variieren stark. Aus den monoarylsubstituierten 3*H*-Pyrazolen **1c** und **1d** entstehen bevorzugt Cyclopropene, während aus den diarylsubstituierten 3*H*-Pyrazolen **1a** und **1b** vorwiegend Indene gebildet werden.

7) *R. N. Warrener* und *J. B. Bremner*, *Rev. pure appl. Chem.* **16**, 131 (1966).

8) *H. Kristinsson*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 2343; *H. Dürr*, *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 102 (1969); *Chem. Ber.* **103**, 369 (1970); *J. A. Walker* und *M. Orchin*, *Chem. Commun.* **1968**, 1239.

9) *M. A. Battiste*, *B. Halton* und *R. M. Grubbs*, *Chem. Commun.* **1967**, 907.

Tab. 1. Cyclopropen/Inden-Verhältnisse<sup>a)</sup> der Photolyse von **1a**–**d** in Benzol

<b>1</b>	% Cyclopropen	% Inden	Bestrahlungsdauer (Min.)
<b>a</b>	30	70	120
<b>b</b>	23	77	140
<b>c</b>	70	30	330
<b>d</b>	68	32	240

<sup>a)</sup> NMR-spektroskopisch bestimmt.

Der Ablauf der Photolyse 3-aryls substituierter 3H-Pyrazole wurde am Beispiel von **1c** NMR-spektroskopisch verfolgt. Das NMR-Spektrum des Produktgemisches einer 12stdg. Belichtung von **1c** zeigt im Bereich  $\tau$  7.0–8.5 außer den Signalen der Methylgruppen von **1c**, **4c** und **5c** zwei weitere Signale, die wir den Methylprotonen zweier stereoisomerer Diazoverbindungen<sup>10)</sup> **2c** zuordnen (Abbild. 1).

Tab. 2. IR- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **4a**–**d**, **5b**, **c**, **6** und **7**

	IR (cm <sup>-1</sup> )		–CH <sub>3</sub>	NMR ( $\tau$ )		aromat. Prot.
	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C=C		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\text{>CH}$	
<b>4a</b>	1725	1845	--	6.11 (6)	—	2.7–2.9 (10)
<b>4b</b>	1705 1728	1838	7.67 (6)	6.10 (6)	--	2.7–2.9 (8)
<b>4c</b> <sup>a)</sup>	1715	1840	8.19 (3)	6.12 (6)	—	2.6–2.8 (5)
<b>4d</b>	1722	1850	8.08 (3)	6.11 (6)	—	2.0–2.9 (7)
<b>5b</b>	1690 1740	—	7.61 (6)	6.31 (3) 6.38 (3)	5.21 (1)	2.5–2.9 (7)
<b>5c</b>	1708 1734	—	7.43 (3) (d, <i>J</i> = 2 Hz)	6.19 (3) 6.31 (3)	5.35 (1) (q, <i>J</i> = 2 Hz)	2.3–2.8 (4)
<b>6</b>	1680 1731	—	7.34 (3) (d, <i>J</i> = 2 Hz)	6.14 (3) 6.36 (3)	5.01 (1) (q, <i>J</i> = 2 Hz)	1.9–3.1 (6)
<b>7</b> <sup>b)</sup>	1680 1731	—	7.32 (3) (d, <i>J</i> ca. 2 Hz)	6.28 (3) 6.14 (3)	5.19 (1) (q, <i>J</i> ca. 2 Hz)	1.9–3.2 (6)

<sup>a)</sup> IR-Spektrum in CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>.

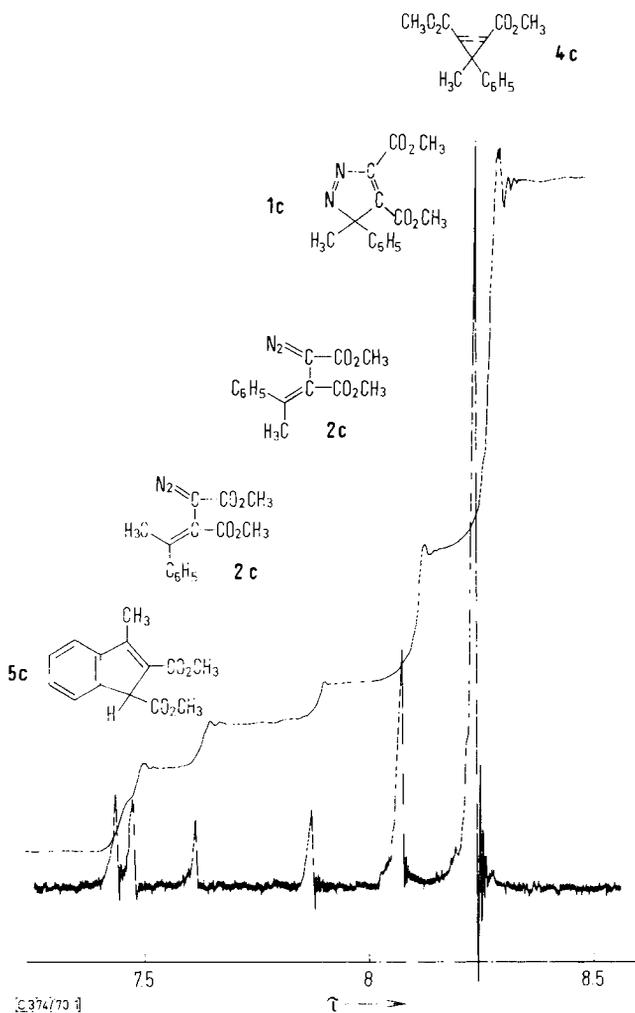
<sup>b)</sup> Aus einem ca. 1:1-Gemisch aus **6** und **7** bestimmt.

In der ersten Phase der Photolyse bilden sich die beiden stereoisomeren Diazoverbindungen **2c** und das Cyclopropen **4c**, dessen Entstehen im weiteren Verlauf von der Bildung des Indens **5c** begleitet wird. Nach vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung geht die Konzentration von **4c** zu Gunsten der von **5c** zurück (Abbild. 2).

Wird **4c** unter den Bedingungen seiner Darstellung belichtet, so erhält man nach 30 Stdn. nahezu quantitativ **5c**. Analog isomerisieren die Cyclopropene **4a**, **4b** und **4d** zu den unter diesen Bedingungen photostabilen Indenen **5a**, **b** und **d**.

<sup>10)</sup> In Übereinstimmung hiermit zeigt das IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 2090/cm, die auch bei kurzzeitigem Belichten von **1a**, **b** und **d** auftritt<sup>11)</sup>.

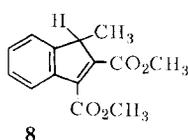
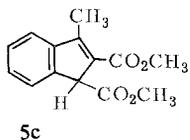
<sup>11)</sup> B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 488, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

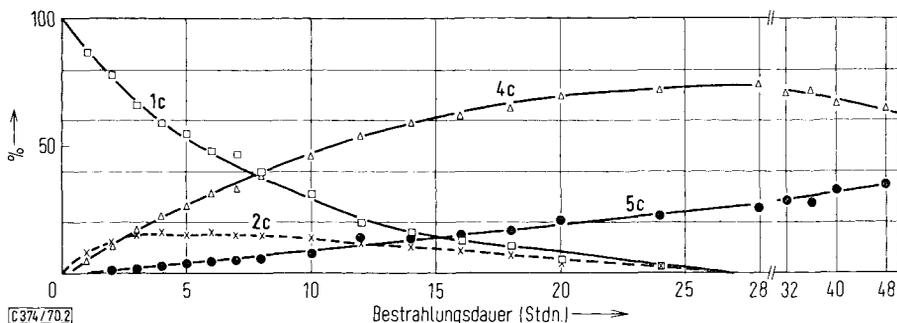


Abbild. 1. NMR-Spektrum (Ausschnitt von  $\tau = 7.0 - 8.5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}$ -Signale) nach 12stdg. Belichtung von **1c** in  $\text{CDCl}_3$

Die Strukturzuordnung gründet sich auf die spektroskopischen Daten (Tab. 2). So zeigen die relativ bandenarmen IR-Spektren von **4a - d** die für 1,2-Bis-methoxycarbonyl-cyclopropene charakteristische Absorption <sup>2,3,12)</sup> im Bereich 1838 — 1850/cm.

Den NMR-Signalen der Indene **5c**, **6** und **7** lassen sich die Kopplungen der Methylprotonen mit dem jeweiligen Methinproton entnehmen. Die relativ kleinen Konstanten von ca. 2 Hz schließen die Alternativstruktur (beispielsweise **8** statt **5c**) aus.





Abbild. 2. NMR-spektroskopische Verfolgung der Belichtung von **1c** in  $\text{CDCl}_3$  bis zum vollständigen Umsatz (Fehler ca. 3%)

Die Zuordnung der beiden isomeren Benzindene **6** und **7** ergibt sich aus den 100-MHz-Spektren. Hiernach ist das aus dem Isomerengemisch isolierte Produkt das 3-Methyl-1.2-bis-methoxycarbonyl-1*H*-benz[e]inden (**6**), während es sich bei der nur im Gemisch mit **6** erhaltenen Verbindung um das 3-Methyl-1.2-bis-methoxycarbonyl-1*H*-benz[f]inden (**7**) handelt. Der Habitus des Absorptionsbildes der aromatischen Protonen im Spektrum des reinen Isomeren schließt **7** aus, da hier die für die beiden Protonen des mittleren Ringes zu erwartenden Pseudosingulets nicht beobachtet werden, während solche im Spektrum des Isomerengemisches auftreten. Außerdem ist die relative chemische Verschiebung zwischen den beiden Signalen der Methoxycarbonylgruppen größer als bei **7**; die magnetischen Anisotropieverhältnisse können sich jedoch nur im Fall von **6** verstärkt auswirken. Weiterhin liegt das Signal des Methinprotons um ca. 0.2 ppm tiefer als das des entsprechenden Protons von **7**. Auch dieser Befund spricht für die Struktur von **6**, da nur hier das Signal des Fünfring-Protons durch den Aromaten eine Verschiebung nach tieferem Feld erfahren kann.

## Diskussion

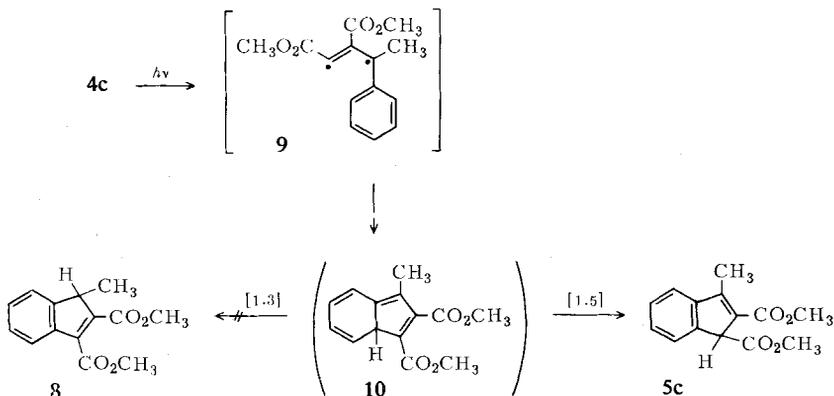
Die Ergebnisse, besonders die der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Belichtung von **1c**, lassen sich zwanglos mit dem in Schema 1 formulierten Mechanismus deuten. Danach entstehen bei der Photolyse der 3-arylsubstituierten 3*H*-Pyrazole **1a–d** primär die Diazverbindungen und aus diesen die Cyclopropene. Letztere isomerisieren in einer photochemischen Folgereaktion zu den entsprechenden Indenen **5a–c**, **6** und **7**.

Die Interpretation der Indenbildung bei der Photolyse von **1a–d** ist jedoch problematisch. So ist der Abbild. 2 nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß das Inden **5c** nicht zu einem geringen Teil auch durch Insertion des Vinylcarbens **3c** (Weg A in Schema 2) gebildet wird. Hiermit nicht zu vereinbaren ist aber das Ergebnis der Photolyse des 3.3-Diphenyl-3*H*-pyrazols<sup>4)</sup>, die ausschließlich 3.3-Diphenyl-cyclopropen liefert. Die Ursache hierfür dürfte darin liegen, daß das Reaktionsprodukt im Unterschied zu **4** oberhalb 280 nm keine Absorption besitzt<sup>13)</sup>. Der Reaktionsfolge  $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$  (Weg B in Schema 2) wird daher gegenüber der Insertion  $3 \rightarrow 5$  der Vorzug gegeben.

<sup>12)</sup> H. Dürr und L. Schrader, *Angew. Chem.* **81**, 426 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 446 (1969).

<sup>13)</sup> G. Snatzke, Privatmitteilung.

Die Bildung der Indene aus den Cyclopropenen, z. B. **5c** aus **4c**, kann prinzipiell in einem mehrstufigen Prozeß über das Biradikal<sup>9)</sup> **9** oder synchron über das Isoinden **10** erfolgen, dessen Aromatisierung ausschließlich zu **5c** führt. Diese Selektion steht im Einklang mit den Auswahlregeln für sigmatrope Reaktionen<sup>14)</sup>, denen zufolge die thermische Bildung von **5c** als suprafaciale [1.5]-H-Verschiebung erlaubt ist. Die Bildung von **8** hingegen ist thermisch als antarafaciale [1.3]- bzw. [1.7]-Wanderung bei kleinen und mittelgroßen Ringen sterisch nicht möglich<sup>14)</sup>.



Herrn Direktor Dr. *H. Schnell* danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. *D. Wendisch* für die Aufnahme und Interpretation der 100-MHz-Spektren.

### Beschreibung der Versuche

Die Belichtungen wurden mit dem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W bei 15–20° in Apparaturen mit wassergekühltem Lampenschacht aus Filterglas (GWV, Wertheim; durchlässig für  $\lambda > 366$  nm) unter Rühren durchgeführt. Belichtungen unter gleichen Bedingungen erfolgten in dem photochemischen Reaktor PR-20 der Firma SEM Brückl, München, bei 15°.

NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 A (in  $\text{CDCl}_3$ , TMS als innerer Standard, TMS  $\tau$  10), IR-Spektren (KBr, wenn nicht anders erwähnt) mit dem Perkin-Elmer 521 und UV-Spektren ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) mit dem Hitachi-Perkin-Elmer 124 aufgenommen. Die Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgte NMR-spektroskopisch aus den Rohgemischen. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### Photolysen in Benzol

**Bestrahlung von 3,3-Diphenyl-4,5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1a):** Eine Lösung von 5.0 g **1a**<sup>15)</sup> in 220 ccm absol. Benzol wurde 2 Stdn. belichtet. Eindampfen i. Vak. lieferte 4.71 g eines 3 : 7-Gemisches von 3,3-Diphenyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4a**) und 3-Phenyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-inden (**5a**). Fraktionierte Kristallisation aus Methanol und Äther bei –15° ergab **5a**. Aus den Mutterlaugen schied sich ein Gemisch aus **4a** und **5a** ab, das durch Auslesen getrennt wurde.

<sup>14)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 781 (1969).

<sup>15)</sup> J. v. Alphen, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **62**, 485 (1943).

**4a:** 1.01 g hellgelbe Kristalle, Schmp. 80–81° (Äther).

$C_{19}H_{16}O_4$  (308.3) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 73.6 H 5.15

UV:  $\lambda_{\max}$  219 nm ( $\epsilon$  18400), 240 (sh) (8270), 290 (sh) (2760), Endabsorption bis ca. 400 nm,  $\epsilon_{366} = 350$ .

**5a:** 2.60 g farblose Kristalle, Schmp. 92–93° (Methanol) (Lit.<sup>2</sup>): 93–94°.

*Bestrahlung von 3,3-Di-p-tolyl-4,5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1b):* 5.0 g **1b** in 200 ccm absol. Benzol wurden 140 Min. belichtet. Entfernen des Benzols i. Vak. ergab 4.70 g eines 23 : 77-Gemisches von 3,3-Di-p-tolyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4b**) und 6-Methyl-3-p-tolyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-inden (**5b**). Kristallisation aus Äther bei  $-15^\circ$  ergab ein Gemisch aus **4b** und **5b**, aus dem **4b** durch Auslesen abgetrennt wurde. Einengen des Filtrats lieferte weiteres **5b**.

**4b:** 0.62 g gelbe Kristalle, Schmp. 130–131° (Äther).

$C_{21}H_{20}O_4$  (336.4) Ber. C 74.98 H 5.99 Gef. C 74.75 H 5.97

UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{\max}$  224 nm ( $\epsilon$  22800), 247 (sh) (8000), 295 (sh) (1330), Endabsorption bis ca. 420 nm,  $\epsilon_{366} = 550$ .

**5b:** 3.15 g farblose Kristalle, Schmp. 120–121° (Methanol).

$C_{21}H_{20}O_4$  (336.4) Ber. C 74.98 H 5.99 Gef. C 75.2 H 5.95

UV:  $\lambda_{\max}$  237 nm ( $\epsilon$  18300), 298 (16850).

*Bestrahlung von 3-Methyl-3-phenyl-4,5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1c):* 5.5stdg. Belichten von 5.0 g **1c** in 220 ccm absol. Benzol lieferte wie oben 4.63 g eines 7 : 3-Gemisches von 3-Methyl-3-phenyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4c**) und 3-Methyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-inden (**5c**), aus dem durch fraktionierte Kristallisation (Methanol) 2.41 g **4c** sowie 0.21 g **5c** erhalten wurden.

**4c:** Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 29–30°.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.65 H 5.70

UV:  $\lambda_{\max}$  215 nm ( $\epsilon$  12300), 240 (sh) (7100), 295 (sh) (1100), Endabsorption bis ca. 380 nm,  $\epsilon_{366} = 100$ .

**5c:** Farblose Kristalle, Schmp. 74–75°.

$C_{14}H_{14}O_4$  (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.35 H 5.74

UV:  $\lambda_{\max}$  229 nm ( $\epsilon$  15790), 235 (14500), 286 (16450).

*Bestrahlung von 3-Methyl-3-[naphthyl-(2)]-4,5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1d):* 5.0 g **1d** in 220 ccm absol. Benzol ergaben nach 4 Stdn. 4.75 g eines 68 : 32-Gemisches von 3-Methyl-3-[naphthyl-(2)]-1,2-bis-methoxycarbonyl-cyclopropen (**4d**) und 3-Methyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-1H-benz[e]inden (**6**) bzw. 3-Methyl-1,2-bis-methoxycarbonyl-1H-benz[f]inden (**7**). Aus Äther fielen bei  $-15^\circ$  0.88 g der isomeren Benzindene **6** und **7**, von denen **6** (0.28 g) durch fraktionierte Kristallisation (Methanol) erhalten wurde. Die Mutterlauge der Inden-Fraktion ergab nach mehrfachem Kristallisieren lediglich ein ca. 1 : 1-Gemisch an **6** und **7** vom Schmp. 132–137°. — Nach Einengen des ätherischen Filtrats und Zusatz von Methanol fielen bei  $-15^\circ$  2.48 g **4d** aus.

**4d:** Gelbliche Kristalle, Schmp. 65°.

$C_{18}H_{16}O_4$  (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 72.9 H 5.50

UV:  $\lambda_{\max}$  225 nm ( $\epsilon$  78200), 255 (sh) (11500), 300 (sh) (2840), Endabsorption bis ca. 410 nm,  $\epsilon_{366} = 500$ .

**6:** Farblose Kristalle, Schmp. 157–158°.

$C_{18}H_{16}O_4$  (296.3) Ber. C 72.96 H 5.44 Gef. C 73.0 H 5.40

UV:  $\lambda_{max}$  214 nm ( $\epsilon$  48 800), 266 (41 600), 276 (51 200), 331 (11 300).

*Verfolgung der Photolyse von 1c:* Lösungen von je 200 mg **1c** in 0.5 ccm  $CDCl_3$  wurden unter gleichen Bedingungen bei 15° in NMR-Proberöhrchen bestrahlt. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben entnommen und die Produktverteilung NMR-spektroskopisch bestimmt (Abbild. 2).

*Photoisomerisierung von 4a–d:* Lösungen von 0.5 mMol **4a–d** in 0.5 ccm  $CDCl_3$  wurden 12 Stdn. unter gleichen Bedingungen bestrahlt und die Produktverteilung NMR-spektroskopisch bestimmt.

Eingesetzte Verbindung	% Produkt	
	4	5
<b>4a</b>	89	11
<b>4b</b>	55	45
<b>4c</b>	85	15
<b>4d</b>	68	32

#### Darstellung der Ausgangsprodukte

*Methyl-[naphthyl-(2)]-keton-hydrizon:* 40.0 g *Hydrazin-monohydrat* und 28.0 g *Methyl-[naphthyl-(2)]-keton* wurden 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (ca. 110°). Nach Zusatz von 50 ccm Äthanol erhielt man 23.0 g (76%) blaßgelbe, derbe Kristalle, Schmp. 115–117° (Äthanol).

$C_{12}H_{12}N_2$  (184.3) Ber. C 78.23 H 6.57 N 15.21 Gef. C 78.25 H 6.56 N 15.25

*Methyl-[naphthyl-(2)]-diazomethan:* 13.0 g *Methyl-[naphthyl-(2)]-keton-hydrizon* wurden mit 150 ccm absol. Äther, 20.0 g gelbem  $HgO$ , 5 g wasserfreiem  $Na_2SO_4$  und 2 ccm konz. methanol.  $KOH$  2 Stdn. gerührt. Aus der filtrierten dunkelroten Lösung schieden sich bei –60° 10.2 g (80%) rote, glänzende Blättchen ab. Zers.-P. 77–78° (Äther).

$C_{12}H_{10}N_2$  (182.3) Ber. C 79.09 H 5.53 N 15.38 Gef. C 78.9 H 5.57 N 15.35

IR: 2025/cm (Diazo).

*Triphenylphosphazin:* Schmp. 129–131° (Acetonitril).

$C_{30}H_{25}N_2P$  (444.5) Ber. C 80.94 H 5.67 Gef. C 80.75 H 5.66

*Darstellung der 3H-Pyrazole 1b–d:* **1b–d** wurden analog **1a**<sup>15)</sup> dargestellt und aus Äthanol bei 50° umkristallisiert<sup>16)</sup>.

*3,3-Di-p-tolyl-4,5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1b):* Gelbe Kristalle, Schmp. 113–114° (56%).

$C_{21}H_{20}N_2O_4$  (364.4) Ber. C 69.21 H 5.53 N 7.69 Gef. C 69.15 H 5.53 N 7.66

IR: 1732/cm ( $CO_2CH_3$ ).

NMR:  $\tau$  7.69 (6, s, Ph–CH<sub>3</sub>); 6.24 (3, s,  $CO_2CH_3$ ); 6.01 (3, s,  $CO_2CH_3$ ); 2.8–2.9 (8, m, arom. Prot.).

UV:  $\lambda_{max}$  220 nm (sh) ( $\epsilon$  17 100), 311 (2900), Endabsorption bis ca. 390 nm,  $\epsilon_{366}$  = 545.

<sup>16)</sup> R. Hüttel, K. Franke, H. Martin und J. Riedl, Chem. Ber. **93**, 1433 (1960).

*3-Methyl-3-phenyl-4.5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1c)*: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 83–84° (53 %).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.6 H 5.13 N 10.45

IR: 1722, 1748/cm (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

NMR: τ 8.02 (3, s, CH<sub>3</sub>); 6.20 (3, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.01 (3, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.5–2.9 (5, m, arom. Prot.).

UV: λ<sub>max</sub> 209 nm (sh) (ε 18 100), 251 (sh) (4800), 372 (120).

*3-Methyl-3-[naphthyl-(2)]-4.5-bis-methoxycarbonyl-3H-pyrazol (1d)*: Gelbe Nadeln, Schmp. 96–97° (56 %).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (324.3) Ber. C 66.66 H 4.97 N 8.46 Gef. C 67.0 H 4.97 N 8.65

IR: 1720, 1745/cm (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

NMR: τ 7.92 (3, s, CH<sub>3</sub>); 6.22 (3, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 6.02 (3, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.0–3.0 (7, m, arom. Prot.).

UV: λ<sub>max</sub> 225 nm (ε 89 000), 256 (12 900), 265 (12 900), 274 (11 700), 285 (7 750), 300 (sh) (2 100), 370 (sh) (230).

[374/70]