

Leonhard Birkofer und Manfred Franz

C-Nitrosierungen über Silyl-Derivate¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf²⁾

(Eingegangen am 1. Juni 1971)

3(5)-4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol (**1**) und 4-Trimethylsilyl-pyrazol (**2**) werden mit Natriumnitrit in Gegenwart von Trifluoressigsäure zu 4-Nitroso-pyrazol (**3**) nitrosiert. Ebenso bildet sich **3** aus **1** und Äthylnitrit/Trifluoressigsäure bzw. Isoamylnitrit/Ameisensäure. Mit Isoamylnitrit allein werden bei höherer Temperatur **2** zu **3**, **1** zu 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**) und **3** sowie 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**4**) zu 3(5)-Nitroso-pyrazol (**6**) und **3** umgesetzt. Die Nitrosopyrazole **3**, **5** und **6** lassen sich leicht zu den entsprechenden Nitroverbindungen oxydieren. — Die saure Hydrolyse von **5** und von 3(5)-Nitro-4-trimethylsilyl-pyrazol (**7**) führt zu **6** bzw. zu 3(5)-Nitro-pyrazol (**8**). — Trimethylsilyl-benzol und *p*-Trimethylsilyl-toluol ergeben mit Alkylnitrit/Trifluoressigsäure Nitrosobenzol bzw. *p*-Nitrosotoluol.

C-Nitrosation via Silyl Derivatives¹⁾

3(5)-4-Bis(trimethylsilyl)pyrazole (**1**) and 4-(trimethylsilyl)pyrazole (**2**) are nitrosated with sodium nitrite in the presence of trifluoroacetic acid to form 4-nitrosopyrazole (**3**). The latter compound is also obtained by treatment of **1** with ethyl nitrite/trifluoroacetic acid or isoamyl nitrite/formic acid. With isoamyl nitrite alone at elevated temperatures **2** gives **3** and **1** gives 3(5)-nitroso-4-(trimethylsilyl)pyrazole (**5**) and **3**. Under the same conditions 3(5)-(trimethylsilyl)pyrazole (**4**) yields 3(5)-nitrosopyrazole (**6**) and **3**. The nitrosopyrazoles **3**, **5** and **6** can be readily oxidized to the corresponding nitro compounds. — Acid hydrolysis of **5** and 3(5)-nitro-4-(trimethylsilyl)pyrazole (**7**) yields **6** and 3(5)-nitropyrazole (**8**), respectively. — Trimethylsilylbenzene and *p*-(trimethylsilyl)toluene react with alkyl nitrite/trifluoroacetic acid to form nitrosobenzene and *p*-nitrosotoluene, respectively.

Eine direkte Nitrosierung von Aromaten läßt sich nur bei aktivierten Systemen erreichen³⁾. In der Pyrazolreihe wurde sie bisher nur vereinzelt durchgeführt^{4–8)}. Nitro-

¹⁾ XLV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; XLIV. Mitteil.: L. Birkofer, H. Haddad und H. Zamarlik, J. organomet. Chem. **25** C, 57 (1970).

²⁾ Anschrift: 4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127/129.

³⁾ Weygand-Hilgetag, Organisch-chemische Experimentierkunst, 3. Aufl., S. 495, Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1964.

⁴⁾ L. Wolff, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2827 (1904).

⁵⁾ A. Michaelis und G. Mielecke, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4482 (1907).

⁶⁾ A. Michaelis und A. Lachwitz, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2106 (1910).

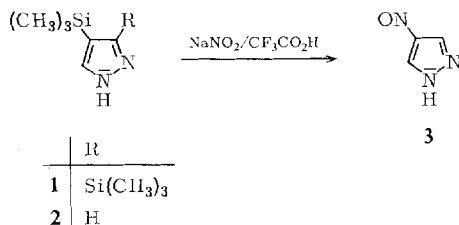
⁷⁾ A. Michaelis und W. Titius, Liebigs Ann. Chem. **397**, 159 (1913).

⁸⁾ T. Kosuge, H. Okeda, M. Aburatani, H. Ito und Sh. Kosaka, J. pharmac. Soc. Japan **74**, 1086 (1954), C. A. **49**, 11628 d (1955).

soderivate des unsubstituierten Pyrazols sind unseres Wissens bisher noch nicht bekannt. Auch der Versuch, 4-Nitroso-pyrazol durch Reduktion von 4-Nitro-pyrazol herzustellen, schlug fehl⁹⁾.

Da Trimethylsilylgruppen Aromaten aktivieren, können elektrophile Agentien leichter angreifen; so läßt sich z. B. 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol (**1**) mit Brom ohne Katalysator leicht zu 3(5).4-Dibrom-pyrazol umsetzen¹⁰⁾. In Fortsetzung unserer Untersuchungen der Silylierung als Hilfsmittel in der organischen Synthese¹¹⁾ war von Interesse, ob sich die Trimethylsilylgruppen der von uns erstmalig synthetisierten C-Silyl-pyrazole¹⁰⁾, speziell von 3(5).4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol (**1**), 4-Trimethylsilyl-pyrazol (**2**) und 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**4**)¹²⁾, durch eine Nitrosogruppe substituieren lassen.

Die Silylpyrazole **1** und **2** mit einer Silylgruppe in der elektronenreichen 4-Stellung des Pyrazolringes reagieren mit Natriumnitrit/Trifluoressigsäure in 77- bzw. 18proz. Ausbeute zu dem noch nicht bekannten 4-Nitroso-pyrazol (**3**), das man auch durch Nitrosierung von **1** mit Äthylnitrit/Trifluoressigsäure (Ausb. 16%) oder mit Isoamylnitrit/Ameisensäure (39% Ausb.) erhält. Schon eine geringe Variation der Versuchsbedingungen (Temperatur, Zeit, Lösungsmittel, Molverhältnis) beeinflusst die Ausbeute an Nitrosoverbindung sehr stark.



Das NMR-Spektrum von **3** (DMF-d₇) zeigt ein sehr flaches, breites Resonanzsignal für N-1-H im Bereich von τ - 2.0 bis - 4.3, für die beiden identischen Protonen in 3- bzw. 5-Stellung ein scharfes Singulett bei τ 1.32.

Durch Erhitzen der Trimethylsilyl-pyrazole **1**, **2** und **4** mit Isoamylnitrit allein findet ebenfalls eine Nitrosierung statt, wobei allerdings durch Nebenreaktionen, wie Polymerisation und Oxydation die Ausbeuten gegenüber der Nitrosierung in Gegenwart von Trifluoressigsäure erheblich verringert werden. So erhält man bei Reaktionstemperaturen von 100 - 115° 9% **3** aus **2**, 36% 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**) neben 13% **3** aus **1** sowie 10% 3(5)-Nitroso-pyrazol (**6**) neben 3% **3** aus **4**. Unter den vorher genannten Bedingungen wird **4** nicht in **6** übergeführt.

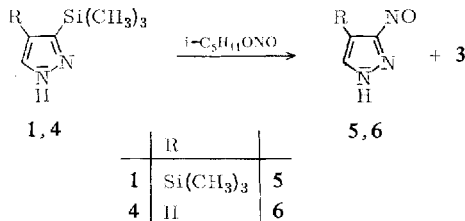
⁹⁾ R. Hüttel, F. Buchele und P. Jochum, Chem. Ber. **88**, 1577 (1955).

¹⁰⁾ L. Birkofer und M. Franz, Chem. Ber. **100**, 2681 (1967).

¹¹⁾ L. Birkofer und A. Ritter, Die Silylierung als Hilfsmittel in der organischen Synthese, Angew. Chem. **77**, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 417 (1965).

¹²⁾ **2** und **4** sind durch partielle Entsilylierung von **1** in alkalischem bzw. saurem Medium in hohen Ausbeuten zugänglich. Darüber soll in einer späteren Veröffentlichung berichtet werden.

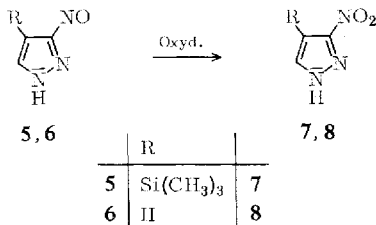
Das NMR-Spektrum (CDCl_3) von **5** zeigt das N-1-H-Signal bei τ -2.9 bis -3.2 , das C-3(5)-H-Signal bei τ 2.28 und das Resonanzsignal der Trimethylsilylgruppe bei τ 9.73. Der endgültige Strukturbeweis wird durch Entsilylierung zum 3(5)-Nitrosopyrazol (**6**) erbracht.



Die Struktur **6** wird NMR-spektroskopisch (DMF-d_7) bewiesen. Als chemische Verschiebungen findet man bei τ -3.7 bis -4.9 das N-1-H-Signal als sehr flache Bande sowie zwei scharfe Dubletts für die gekoppelten benachbarten Protonen in 3(5)- und 4-Stellung bei τ 2.01 und τ 4.03 mit einer Kopplungskonstanten $J = 2.8$ Hz.

3 und **6** sind kristalline, hellgelbe Substanzen, die sich in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln mit blauer Farbe, in wäßrigem Alkalihydroxid mit violetter bzw. grüner Farbe lösen. **5** ist in kristallinem Zustand hellblau, löst sich mit blauer Farbe in polaren Lösungsmitteln, ist dagegen in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln unlöslich.

Die Nitrosopyrazole **3**, **5** und **6** lassen sich leicht zu den entsprechenden Nitroverbindungen oxydieren. Hierfür eignen sich konz. Salpetersäure, Kaliumdichromat/Schwefelsäure oder Wasserstoffperoxid/Eisessig. Auch Isoamylnitrit kann oxydierend wirken, was bei der Nitrosierung in Abwesenheit von Säure zu beachten ist. Während bei den nicht silylierten Nitrosopyrazolen **3** und **6** konz. Salpetersäure gute Ausbeuten an entsprechender Nitroverbindung liefert, führt man die Oxydation von **5** besser mit Kaliumdichromat/Schwefelsäure bei Raumtemperatur oder mit Wasserstoffperoxid/Eisessig bei 90° durch, um partielle Entsilylierung zu vermeiden.



So kann die Oxydation von **3** zu 4-Nitro-pyrazol als weiterer Strukturbeweis herangezogen werden; außerdem sind die Oxydationsprodukte 3(5)-Nitro-4-trimethylsilylpyrazol (**7**) und 3(5)-Nitro-pyrazol (**8**) auch von präparativem Interesse, da selbst bei Blockierung der reaktiveren 4-Stellung des Pyrazolringes die Einführung einer Nitrogruppe in die 3- oder 5-Stellung nur bei wenigen Pyrazolen unter speziellen Reaktions-

bedingungen möglich ist¹³). Obwohl sich auch auf kernsynthetischem Wege 3- oder 5-Nitro-pyrazole darstellen lassen, sind bisher nur wenige derartige Verbindungen mit freier NH-Gruppe bekannt¹⁴⁻¹⁸).

Das NMR-Spektrum (DMF-d₇) bestätigt die Struktur des 3(5)-Nitro-pyrazols (**8**). Es zeigt das Resonanzsignal für N-1-H bei τ -1.6 bis -2.1 sowie zwei dublettierte Signale für die einander benachbarten Protonen in 3(5)- und in 4-Stellung bei τ 2.26 und bei τ 3.09 mit einer Kopplungskonstanten $J = 2.8$ Hz.

Bei **7** sprechen die chemischen Verschiebungen im NMR-Spektrum (DMF-d₇) (τ N-1-H -3.8 bis -4.4, τ C-3(5)-H 2.03 s, τ (CH₃)₃Si 9.68 s) zwar für ein C-Trimethylsilyl-nitro-pyrazol, die eindeutige Zuordnung ist aber wie beim 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**) erst nach Entsilylierung möglich, wobei in diesem Falle **8** entsteht.

Nachdem sich die Silylgruppe in Silylpyrazolen durch die Nitrosogruppe substituieren ließ, versuchten wir, auch silylierte Benzolderivate in die entsprechenden Nitrosoverbindungen zu überführen. Es gelang uns, aus Trimethylsilyl-benzol bzw. *p*-Trimethylsilyl-toluol mittels Äthylnitrit/Trifluoressigsäure bzw. Isoamylnitrit/Trifluoressigsäure in 70proz. Ausbeute Nitrosobenzol bzw. in 60proz. Ausbeute *p*-Nitroso-toluol herzustellen. Mit Natriumnitrit/Trifluoressigsäure erhält man Nitrosobenzol aus Trimethylsilyl-benzol nur zu 11%.

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir herzlich Frau Dr. *B. Hammes* und Herrn Dipl.-Chem. *R. Stilke*.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian-Protonen-Resonanz-Spektrometer A-60-A aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan ($\tau = 10$).

1. *4-Nitroso-pyrazol* (**3**): Zu einer Lösung von 4.25 g (20 mMol) *3(5)-4-Bis-trimethylsilyl-pyrazol* (**1**) in 30 ccm Trifluoressigsäure bzw. von 2.81 g (20 mMol) *4-Trimethylsilyl-pyrazol* (**2**) in 15 ccm Trifluoressigsäure werden bei 0° unter magnetischem Rühren 1.38 g (20 mMol) feingemörsertes NaNO₂ innerhalb von 15 bzw. 20 Min. in kleinen Portionen zugegeben und die rotbraun gefärbten Mischungen noch 60 Min. bei 0° intensiv weitergerührt. Nach Verdünnen mit 150 ccm Wasser und Neutralisation mit festem NaHCO₃ wird so oft mit Äther extrahiert als dieser sich noch grün färbt. Durch Ausschütteln der vereinigten Auszüge mit 3proz. Natronlauge trennt man das *4-Nitroso-pyrazol* (**3**) als Natriumsalz tiefvioletter Lösungsfarbe ab. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure (Violett→Blaugrün) filtriert man von hierbei ausfallenden braunen Nebenprodukten ab, extrahiert erschöpfend mit Äther, trocknet über Na₂SO₄ unter Zusatz von etwas NaHCO₃ und zieht den Äther i. Vak. ab. Der gelbe

¹³ C. L. Habraken, P. Cohen-Fernandes, S. Balian und K. C. van Erk, *Tetrahedron Letters* [London] **7**, 479 (1970).

¹⁴ H. Lund, *J. chem. Soc.* [London] **1933**, 686.

¹⁵ H. Lund, *J. chem. Soc.* [London] **1935**, 418.

¹⁶ *Udylite Corp.* (Erf. H. Brown), Amer. Pat. 2 550 449 (1951), C. A. **45**, 5545e (1951).

¹⁷ W. E. Parham und I. M. Aldre, *J. org. Chemistry* **25**, 1259 (1960).

¹⁸ L. I. Bagal, M. S. Pevzner, A. N. Frolov und N. I. Sheludyakova, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1970**, (2) 259, C. A. **72**, 111383h (1970).

Rückstand liefert aus Wasser unter Verwendung von Aktivkohle 1.50 g (77%) bzw. 0.34 g (18%) **3** in blaßgelben feinen Nadeln vom Schmp. 232–235° (Zers.). Beim langsamen Hochheizen von **3** findet ohne vorheriges Schmelzen allmähliche Zersetzung zu einer schwarzbraunen Festsubstanz statt.

$C_3H_3N_3O$ (97.1) Ber. C 37.12 H 3.11 N 43.29 Gef. C 36.97 H 3.24 N 43.32

Zur Rückgewinnung von nicht umgesetztem **1** bzw. **2** wird die mit Natronlauge extrahierte Ätherlösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingengt. Hierauf nimmt man den Rückstand in 100 ccm Pentan auf, extrahiert mehrmals mit je 50 ccm verd. Salzsäure, entfärbt die vereinigten salzsauren Extrakte mit Aktivkohle und neutralisiert mit festem $NaHCO_3$. Die hierbei ausfallenden Silylpyrazole erhält man nach Aufnehmen in 150 ccm Pentan, erneuter Behandlung mit Aktivkohle, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels rein: 0.85 g (20%) **1** bzw. 1.50 g (53%) **2**.

2. 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**): Zu einer unter Argon siedenden Lösung von 4.25 g (20 mMol) **1** in 20 ccm absol. Methylcyclohexan werden 2.34 g (25 g (13%) **3** isolieren. Aus der mit Natronlauge extrahierten Lösung erhält man nach Aufarbeitung wie unter 1., mit der Variante, daß vor der Extraktion mit verd. Salzsäure der entstandene Isoamylalkohol i. Vak. (90° Badtemp.) möglichst quantitativ entfernt wird, 1.50 g (35%) nicht umgesetztes **1**.

$C_6H_{11}N_3OSi$ (169.3) Ber. C 42.58 H 6.55 N 24.83 Gef. C 42.76 H 6.79 N 24.98

Rohes **5** kann auch leicht nach Lösen in Äther/Pentan (1:1) durch Filtration über eine Kieselgel-Säule (E. Merck, 0.05–0.2 mm) gereinigt werden. -- Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung lassen sich nach der unter 1. angegebenen Methode 0.25 g (13%) **3** isolieren. Aus der mit Natronlauge extrahierten Lösung erhält man nach Aufarbeitung wie unter 1., mit der Variante, daß vor der Extraktion mit verd. Salzsäure der entstandene Isoamylalkohol i. Vak. (90° Badtemp.) möglichst quantitativ entfernt wird, 1.50 g (35%) nicht umgesetztes **1**.

3. 3(5)-Nitroso-pyrazol (**6**)

a) Aus 3(5)-Trimethylsilyl-pyrazol (**4**): 7.01 g (50 mMol) **4** werden mit 11.72 g (100 mMol) frisch dest. Isoamylnitrit unter Argon 60 Min. auf 100° erhitzt. Zu der auf 0° abgekühlten dunkelgrünen Lösung gibt man 200 ccm Pentan und arbeitet nach Abfiltrieren von Nebenprodukten analog 1. auf. Zur Trennung nimmt man das hierbei anfallende Isomergemisch **6** und **3** in Äther auf, engt vorsichtig auf ca. 50 ccm ein, versetzt mit dem gleichen Vol. $CHCl_3$ und chromatographiert über eine mit Kieselgel (E. Merck, 0.05–0.2 mm) gefüllte Säule mit $CHCl_3$ /Äther (1:1) als Laufmittel. Zuerst wird **6** und nachfolgend **3** eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. resultieren 0.48 g (10%) **6** als lindgrüne Substanz, die bei längerem Stehenlassen eine ockergelbe Farbe annimmt. Feine hellgelbe Kristalle aus einer konz. ätherischen Lösung oder aus Benzol (unter Sauerstoffausschluß) vom Schmp. 159–162° (Zers.). Beim langsamen Hochheizen von **6** findet ohne vorheriges Schmelzen allmähliche Zersetzung statt.

$C_3H_3N_3O$ (97.1) Ber. C 37.12 H 3.11 N 43.29 Gef. C 37.64 H 3.26 N 43.69

¹⁹⁾ Bei der Nitrosierung mit Isoamylnitrit allein sind alle angegebenen Reaktionszeiten nur als Richtwerte zu verstehen. Wichtig für einen möglichst einheitlichen Reaktionsverlauf ist ein Abbrechen der Umsetzung, solange die Mischung noch tiefgrün gefärbt ist, bevor eine Braunfärbung und die Entwicklung nitroser Gase verstärkte Oxydations- und andere Nebenreaktionen anzeigen.

Außerdem erhält man 0.12 g (3%) **3** und 3.70 g (53%) unverändertes **4**. Nach 2. und 3. erhaltenes **3** ist dünnschichtchromatographisch [R_F 0.33, Laufmittel: Äther/ CHCl_3 (1:1), Polygram Sil G-Fertigplatten (Macherey-Nagel u. Co. — Düren)] mit dem nach 1. dargestellten **3** identisch.

b) Aus 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**): Eine Mischung von 0.846 g (5 mMol) **5** und 5 ccm konz. Schwefelsäure wird 15 Min. auf 100° erhitzt, in 100 ccm Wasser gegeben, etwa nicht umgesetztes **5** abfiltriert und das klare Filtrat mehrmals mit Äther extrahiert, bis der letzte Extrakt nicht mehr grün gefärbt ist. Nach Behandlung der Ätherlösung mit NaHCO_3 und Trocknen über Na_2SO_4 erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 0.440 g (91%) lindgrünes **6**. **6** ist außer im Schmp. auch dünnschichtchromatographisch [R_F 0.48, Laufmittel: Äther/ CHCl_3 (1:1), Polygram Sil G-Fertigplatten (Macherey-Nagel u. Co. — Düren)] mit dem nach 3a) dargestellten **6** identisch.

4. 4-Nitro-pyrazol aus 4-Nitroso-pyrazol (**3**): 0.485 g (5 mMol) **3** werden mit 10 ccm konz. Salpetersäure (d 1.39) auf 60° erhitzt, bis nach etwa 15 Min. die Entwicklung nitroser Gase nachläßt. Dann erhitzt man noch 5 Min. auf 120° und stumpft die abgekühlte Lösung mit festem NaHCO_3 auf pH 5–6 ab. Nach Extraktion mit Äther, Trocknen, Entfärbung mit Aktivkohle und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 0.410 g (73%) 4-Nitro-pyrazol vom Schmp. $163\text{--}164^\circ$ zurück. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe²⁰⁾ ist nicht erniedrigt.

5. 3(5)-Nitro-4-trimethylsilyl-pyrazol (**7**)

a) Zu einer 90° heißen Lösung von 0.846 g (5 mMol) **5** in 30 ccm Eisessig fügt man 2 ccm 30proz. Wasserstoffperoxid, hält noch 60 Min. bei 90° und gibt dann die hellrot gefärbte Mischung in 150 ccm Wasser, wobei sich **7** quantitativ als voluminöse farblose, feinkristalline Substanz abscheidet. Nach Waschen mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung und Wasser wird aus Aceton oder Chloroform evtl. unter Aufkochen mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.880 g (95%) verfilzte farblose Nadeln vom Schmp. $262\text{--}263^\circ$.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{Si}$ (185.3) Ber. C 38.90 H 5.99 N 22.68 Gef. C 39.16 H 5.91 N 22.68

b) 1.692 g (10 mMol) **5** werden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 10 ccm „Beckmannsche Mischung“ (60 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 80 g konz. Schwefelsäure, 270 g Wasser) zu der tiefblauen Lösung während 30 Min. unter Rühren und Kühlen bei $10\text{--}20^\circ$ zugetropft, wobei sich die Mischung sofort tiefviolett färbt. Nach Verdünnen mit 200 ccm Wasser wird das ausgefallene **7** mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Ausb. 1.65 g (89%); farblose Nadeln (CHCl_3) vom Schmp. $262\text{--}263^\circ$. Der Misch-Schmp. mit nach 5a) hergestelltem **7** war nicht erniedrigt.

6. 3(5)-Nitro-pyrazol (**8**)

a) Aus 3(5)-Nitroso-pyrazol (**6**): 0.140 g (1.44 mMol) **6** erhitzt man mit 10 ccm konz. Salpetersäure (d 1.39) zunächst 30 Min. auf 100° , dann 5 Min. auf 120° , verdünnt die hellrote Lösung mit 50 ccm Wasser und arbeitet wie bei 4-Nitro-pyrazol auf. Ausb. 0.150 g (92%) farblose verfilzte Nadeln aus Petroläther/Chloroform (1:1) vom Schmp. $174\text{--}175^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$ (113.1) Ber. C 31.87 H 2.67 N 37.16 Gef. C 31.98 H 2.74 N 36.95

b) Aus 3(5)-Nitroso-4-trimethylsilyl-pyrazol (**5**): Die Umsetzung von 0.846 g (5 mMol) **5** mit 10 ccm konz. Salpetersäure (d 1.39) bei 100° und einer Reaktionszeit von 90 Min. ergibt nach Aufarbeitung analog der Gewinnung von 4-Nitro-pyrazol 0.470 g (83%) **8** vom Schmp. $174\text{--}175^\circ$. Der Misch-Schmp. mit **8** nach 6a) war nicht erniedrigt.

²⁰⁾ E. Buchner und M. Fritsch, Liebigs Ann. Chem. **273**, 265 (1893), geben Schmp. 162° an.

c) *Aus 3(5)-Nitro-4-trimethylsilyl-pyrazol (7)*: Eine Mischung von 0.556 g (3 mMol) **7** und 5 ccm konz. Schwefelsäure wird 30 Min. auf 100° erhitzt, mit 50 ccm Wasser versetzt, etwa nicht umgesetztes **7** abfiltriert und das Filtrat wie unter 4-Nitro-pyrazol aufgearbeitet. Ausb. 0.324 g (96%) **8** vom Schmp. 174–175°. Der Misch-Schmp. mit **8** nach 6a) war nicht erniedrigt.

7. Nitrosobenzol: Zu einer Lösung von 3.76 g (25 mMol) *Trimethylsilyl-benzol* und 7.51 g (100 mMol) *Äthylnitrit* läßt man unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad 11.40 g (100 mMol) *Trifluoressigsäure* in 15 Min. bei 2–12° zutropfen. Die rotbraune Lösung wird mit 100 ccm Äther versetzt, mehrmals mit Wasser, 3proz. Natronlauge und wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Äthers bei 200 Torr/30° Badtemp. wird das zurückbleibende braune Öl, in Pentan gelöst, über eine Säule mit Kieselgel (E. Merck, 0.05–0.2 mm) geschickt. Hierbei läßt sich etwa nicht umgesetztes Trimethylsilyl-benzol abtrennen. Darauf eluiert man mit Pentan/Chloroform (1:1), wobei nach Abdampfen des Lösungsmittels (140 Torr/35° Badtemp.) 1.87 g (70%) als farblose Kristalle vom Schmp. 68° anfallen. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat²¹⁾ ist nicht erniedrigt.

8. p-Nitroso-toluol²²⁾: Zu einer Mischung von 16.43 g (100 mMol) *p-Trimethylsilyl-toluol* und 11.72 g (100 mMol) *Isoamylnitrit* werden unter Rühren und Kühlen im Eisbad 11.40 g (100 mMol) *Trifluoressigsäure* innerhalb von 20 Min. bei 0° zutropft. Nach Neutralisation mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, Extraktion mit Äther und Aufarbeitung wie unter **7**. (wobei ausschließlich Pentan als Laufmittel verwendet wird) erhält man 7.30 g (60%) vom Schmp. 48°. Der Misch-Schmp. mit authent. Material²³⁾ ist nicht erniedrigt. 5.46 g (33%) *p*-Nitroso-toluol, n_D^{25} 1.4890²⁴⁾, werden zurückgewonnen.

²¹⁾ E. Bamberger und L. Storch, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 472 (1893), geben Schmp. 67.5 bis 68° an.

²²⁾ Diplomarbeit R. Stilke, Univ. Düsseldorf 1971.

²³⁾ E. Bamberger, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 247 (1895), gibt Schmp. 48.5° an.

²⁴⁾ H. Freiser, M. V. Eagle und J. Speier, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2821 (1953), geben n_D^{25} 1.4890 an.