

## Synthese von Spiro-pyrazolen und ihre stereoelektronisch kontrollierten *van Alphen*-Umlagerungen zu Azaindolizinen und Indazolen

Heinz Dürr\* und René Sergio

Universität des Saarlandes, Fachbereich 14 — Organische Chemie, D-6600 Saarbrücken

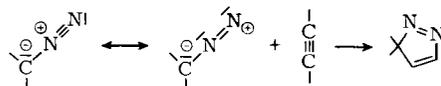
Eingegangen am 2. Oktober 1973

Bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von substituierten Diazocyclopentadienen (**1**) an mono- und disubstituierte Alkine (**2**) entstehen als Primäraddukte die Spiro-pyrazole **3**, die in bestimmten Fällen isolierbar sind. In Abhängigkeit von den Substituenten treten jedoch spontan [1,5]-sigmatrope Verschiebungen ein, die zu den Pyrazolo-pyridinen **4**, den 3*aH*-Indazolen **5** bzw. den Indazolen **6** führen. Bei der Cycloaddition mit monosubstituierten Alkinen (**2d,e**) werden Produkte isoliert, die auf orientierungsisomere Spiro-pyrazole **3** zurückgehen. Der Mechanismus der Umlagerungen wird diskutiert.

### Synthesis of Spiro-pyrazoles and their Stereoelectronically Controlled *van Alphen* Rearrangements to Azaindolizines and Indazoles

1,3-Dipolar additions of substituted diazocyclopentadienes (**1**) to mono- and disubstituted alkynes (**2**) yield as primary products the spiro-pyrazoles **3**, which can be isolated in certain cases. Depending on the substituents, spontaneous [1,5]-sigmatropic shifts occur affording pyrazolo-pyridines **4**, 3*aH*-indazoles **5**, and indazoles **6**, respectively. Cycloaddition to mono-substituted alkynes (**2d,e**) gives rise to the formation of products originating from two isomeric spiro-pyrazoles **3**. The mechanism of the rearrangements is discussed.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition hat sich in den letzten Jahren als wertvolle Methode zur Synthese zahlreicher heterocyclischer Systeme erwiesen<sup>1-3</sup>; sie wird heute als Synchronprozeß formuliert<sup>4,5</sup>). Die Addition eines disubstituierten Diazomethans an ein Alkin als Dipolarophil führt zu einem 3*H*-Pyrazol-Derivat. In der Literatur wurden bereits einige derartige Umsetzungen cyclischer Diazoverbindungen beschrieben.



So wurden aus substituierten Diazocyclopentadienen (**1**) und Acetylendicarbonester (**2a**) bzw. Propiolsäureester (**2d**) Spiro-pyrazole vom Typ **3** erhalten<sup>6,7</sup>). Ähnliche Spiro-pyrazole wurden aus Diazoanthron und Acetylendicarbonester bzw. Dehydrobenzol synthetisiert<sup>8</sup>).

<sup>1</sup>) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604, 742 (1963).

<sup>2</sup>) R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **90**, 2291 (1968).

<sup>3</sup>) R. Huisgen, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2421 (1967).

<sup>4</sup>) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.

<sup>5</sup>) P. Wieland und H. Kaufmann, *Die Woodward-Hoffmann-Regeln*, S. 46, Verlag Birkhäuser, Basel 1972.

<sup>6</sup>) J. van Alphen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **62**, 485, 491 (1943).

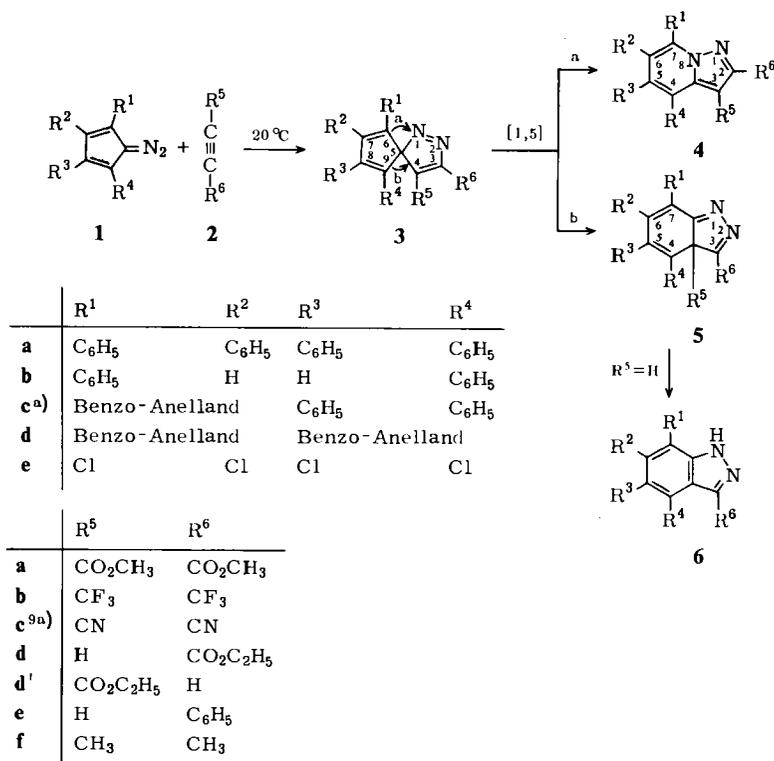
<sup>7</sup>) H. Dürr und L. Schrader, *Z. Naturforsch.* **24 B**, 536 (1969).

<sup>8</sup>) J. C. Fleming und H. Shechter, *J. Org. Chem.* **34**, 3962 (1969).

In dieser Arbeit wird über weitere 1,3-dipolare Cycloadditionen substituierter Diazocyclopentadiene **1** an mono- und disubstituierte Alkine **2** sowie die Umlagerungen der Primäraddukte berichtet.

### Cycloadditionen substituierter Diazocyclopentadiene **1** an mono- und disubstituierte Alkine

Die Cycloaddition der Diazoverbindungen **1 a** – **e** wurde mit überschüssigen Alkinen **2 a** – **e** in Äther oder Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur oder unter gelindem Erwärmen vorgenommen. Bei den Cycloadditionen mit Hexafluor-2-butin (**2b**) als Alkin wurde bei  $-80^{\circ}\text{C}$  gearbeitet. Die Reaktionszeiten lagen zwischen wenigen Stunden und mehreren Tagen. Auf diese Weise wurden die Spiro-pyrazole **3db**, **dc**<sup>7,9a)</sup> bzw. **3ad'**, **cd'**, Pyrazolo-pyridine oder Azaindolizine **4ab**, **cb**, **ac**<sup>7,9a)</sup>, **cc**<sup>7,9a)</sup>, **ad'**, **ed'**, **3aH**-Indazole **5ea**, **bc**<sup>7,9a)</sup>, **ec**<sup>7,9a)</sup> und Indazole **6ad**, **cd**, **ae**, **de** erhalten<sup>9)</sup>.



<sup>a)</sup> Im Falle der Cycloaddition mit dem unsymmetrischen **1c** ist eine Vertauschung der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> mit R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> möglich. Die vorliegenden spektroskopischen Daten erlauben keine Entscheidung zugunsten einer bestimmten Formel.

Zur Strukturermittlung der Produkte **3**–**6** wurden weitgehend spektroskopische Methoden herangezogen. Für die einzelnen Verbindungstypen seien jeweils die Spektren eines Vertreters beschrieben.

<sup>9)</sup> H. Dürr und R. Sergio, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3479. — <sup>9a)</sup> Die in l.c.<sup>7)</sup> als **3** angesehenen Cycloaddukte mit **2c** stellen in Wirklichkeit **3dc**, **4ac**, **cc** und **5bc**, **ec** dar.

So zeigt das NMR-Spektrum des Spiro-pyrazols **3ad'** bei  $\tau = 1.75$  ein nicht deutlicheres scharfes Singulett, das auf ein zu N benachbartes Olefin-H ( $R^6$ ) zurückgeht. Bei  $\tau = 2.7-3.2$  liegen die Signale für die aromatischen Protonen. Die Äthoxycarbonylgruppe ergibt ein Quartuplett bei  $\tau 6.25$  und ein Triplet bei  $9.10$ . Das Protonenverhältnis beträgt  $1:20:2:3$ . Im IR-Spektrum tritt bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  die Carbonylfrequenz der Estergruppe auf. Ein Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 102.6\text{ ppm}$  läßt auf ein  $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atom schließen, dessen Verschiebung einem Spiro-C-Atom zuzuschreiben ist. Aus demselben Spektrum wurde aufgrund der Signallage ( $156.8\text{ ppm}$ ) entnommen, daß das olefinische Proton sich in unmittelbarer Nähe eines Stickstoffatoms befindet (C-3). Hierauf wird in einer weiteren Arbeit näher eingegangen<sup>10</sup>).

Weitere Möglichkeiten der Konstitutionsbestimmung für die Spiro-pyrazole **3** sind die Massenspektrometrie (Auftreten des  $\text{M}-\text{N}_2$ -Peaks)<sup>10</sup> und die Photofragmentierung<sup>11-13</sup>).

Das Pyrazolo-pyridin **4ad'** weist im NMR-Spektrum bei  $\tau = 2.00$  ein Singulett des aromatischen 2-H auf, das bei etwas höherem Feld als bei **3ad'** liegt. Diese Lage stimmt mit dem 2-H des unsubstituierten Pyrazolo-pyridins  $\tau = 2.02$  überein<sup>14</sup>. Das Multipllett der aromatischen Protonen liegt wieder bei  $2.5-3.2$ ; die Signale der Äthylgruppe treten bei  $5.58$  (Quartuplett) und bei  $8.60$  (Triplet), also bei tieferem Feld als in **3ad'**, auf. Weitere spektroskopische Daten für Pyrazolo-pyridine oder Azaindolizine sind in der Tab. zusammengestellt.

Spektroskopische Daten der substituierten Pyrazolo[1,5-*a*]pyridine **4**

Pyrazolo-pyridin	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ $\tau$ (ppm)
	C=O	=C-H
<b>4ad'</b>	1745	2.00
<b>4ed'</b>	1730	1.90
	$\text{CF}_3$	$^{19}\text{F-NMR}$ ( $\delta$ in ppm) <sup>a)</sup> $\text{CF}_3$
<b>4ab</b>	1365	51.3; 61.3 (q, $^5J = 9.6\text{ Hz}$ )
<b>4cb</b>	1380	54.0; 60.8 (q, $^5J = 9.5\text{ Hz}$ )
<b>4db</b>	1370	54.6; 61.0 (q, $^5J = 9.4\text{ Hz}$ )
	CN	
<b>4ac</b>	2230	

a) Bezogen auf  $\text{CFCl}_3$  als inneren Standard.

<sup>10</sup>) H. Dürr, H. Kober, R. Sergio, und V. Formacek, Chem. Ber. **107**, 2037 (1974), nachstehend.

<sup>11</sup>) G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn und V. Dev, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 173 (1968).

<sup>12</sup>) H. Dürr und L. Schrader, Chem. Ber. **103**, 1334 (1970).

<sup>13</sup>) H. Dürr, R. Sergio und W. Gombler, Angew. Chem. **84**, 215 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 224 (1972).

<sup>14</sup>) R. J. Pugmire, M. J. Robins, D. M. Grant und R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1887 (1971); P. J. Black, M. L. Heffermann, L. J. Jackman, Q. N. Porter und G. R. Underwood, Aust. J. Chem. **17**, 1128 (1964); vgl. auch W. Flitsch und M. Krämer, Liebigs Ann. Chem. **735**, 35 (1970); C. W. Rees und M. Yelland, Chem. Commun. **1969**, 377; V. Bockelheide und N. A. Feodoruk, J. Org. Chem. **33**, 2062 (1968).

Die 3*aH*-Indazole **5** wurden nur im Falle von **5ea**, **bc** und **ec** erhalten. Eine eindeutige Strukturzuordnung war auch hier nur mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie möglich. **5ea** zeigt die C=O-Valenzschwingung bei 1760 cm<sup>-1</sup> (<sup>13</sup>C-NMR s.l.c.<sup>10)</sup>).

Die Indazole **6** enthalten NH, das im NMR-Spektrum von **6ad** als breites Singulett bei  $\tau = 0.50$  auftritt und mit D<sub>2</sub>O deuterierbar ist. Im IR-Spektrum tritt bei 3200 cm<sup>-1</sup> die NH-Valenzschwingung auf.

Zur weiteren Charakterisierung der Reaktionsprodukte **3** und **4** wurden einige Umwandlungen vorgenommen. Durch Kochen von **3aa**<sup>7)</sup> in Eisessig wird **6aa** gebildet, das analoge Spektren wie der Äthylester **6ad** aufweist.

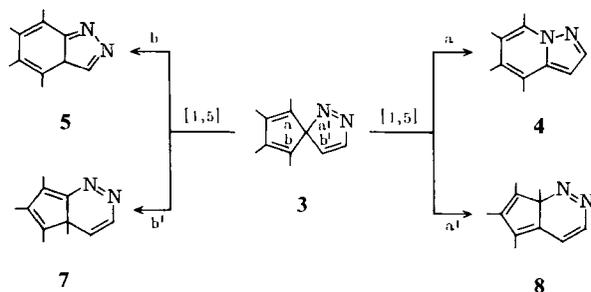
Die katalytische Hydrierung des Pyrazolo-pyridins **4db** mit PtO<sub>2</sub>- oder Pd-Katalysatoren verlief negativ. Mit LiAlH<sub>4</sub>/Dioxan bei 100°C wurden die beiden Trifluormethylgruppen von **4db** zu Methylgruppen (**4df**) reduziert. Diese Reaktionen weisen auf die Stabilität der Pyrazolo-pyridine **4** und der Indazole **6** hin.

## Diskussion der Ergebnisse

### Umlagerungen

An die 1,3-dipolare Cycloaddition der Diazocyclopentadiene **1** mit Alkinen **2** zu Spiro-pyrazolen **3** können sich eine Reihe von Umlagerungen anschließen, die sich z. T. bereits bei Raumtemperatur vollziehen. Diese unkatalysierten thermischen Reaktionen sind wohl als [1,5]-sigmatrope Umlagerungen anzusprechen<sup>4)</sup>. Die ursprünglich von *van Alphen* gefundene Umlagerung von 3*H*-Pyrazolen zu Pyrazolen<sup>6)</sup> legte falsche Strukturformeln zugrunde<sup>15a)</sup>. Auch in diesem Falle handelt es sich um [1,5]-sigmatrope Verschiebungen, im Gegensatz zu der ursprünglich von *van Alphen*<sup>6)</sup> gegebenen Deutung, die jedoch hier als elektrophil katalysierte Reaktionen anzusehen sind.

Im Prinzip sind nun bei **3** folgende sigmatrope Umlagerungen möglich:

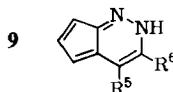


Die Heterocyclen **7** bzw. **8** sollten durch eine [1,5]-sigmatrope suprafaciale Verschiebung der Bindung *b'* bzw. *a'* entstehen; solche Verschiebungen sind thermisch orbitalsymmetrie-erlaubt<sup>4,5)</sup>.

**7** und **8** enthalten eine Azogruppierung. Sie sollten daher im Massenspektrum und photochemisch N<sub>2</sub> abspalten. Da die isolierten Verbindungen **4–6** photochemisch und im Massenspektrometer keinen Stickstoff eliminieren, scheiden **7** und **8** als Folge-

15) 15a) R. Baumes, J. Elguero, R. Jacquier und G. Tarrago, Tetrahedron Lett. 1973, 3781. —  
15b) D. J. Cram und R. D. Partos, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1273 (1963).

produkte der 6,9-disubstituierten Spiro-pyrazole **3** aus. Eine sigmatrope Verschiebung **3**  $\rightarrow$  **7** ist jedoch bei den Spiro-pyrazolen mit freier 6,9-Stellung möglich. Hierbei entsteht dann aus **7** das Pyridazin-Derivat **9**<sup>6,15b</sup>). Die Bildung von **9**,  $R^5 = R^6 = CO_2CH_3$ , wurde von *Cram* und *Partos*<sup>15b</sup>) als 1,4-dipolare Cycloaddition<sup>16</sup>) gedeutet; vermutlich liegt eine Isomerisierung **3**  $\rightarrow$  **7**  $\rightarrow$  **9** vor. Wahrscheinlich werden die Heterocyclen **4–6** in [1,5]-sigmatropen Umlagerungen nach Weg a oder b gebildet.



Daß die Spiro-pyrazole **3** hier tatsächlich als Zwischenstufen auftreten, konnte an **3db** bewiesen werden, aus dem sich beim Erhitzen auf 100°C in 5 Minuten das Pyrazolo-pyridin **4db** bildet. Damit kann die Spiro-pyrazol-Zwischenstufe bei der Bildung der Pyrazolo-pyridine als gesichert gelten. Als treibende Kraft dieser Umlagerung ist die Aromatisierung zu Pyrazolen **4** anzusehen. Die Pyrazolo-pyridine mit 10 $\pi$ -Elektronen zeichnen sich durch ihre hohe Stabilität und ihre chemische Trägheit aus. Eine Reihe analoger 1,5-sigmatroper C–N-Verschiebungen wurde schon früher bei 3-*H*-Pyrazolen beobachtet<sup>17–19</sup>). Im Gegensatz dazu sind 3,3-Dimethyl- und 3,3-Diphenyl-3-*H*-pyrazol recht stabil<sup>6,11</sup>).

Weniger günstig ist die [1,5]-sigmatrope Verschiebung nach Weg b zu den nicht-aromatischen 3a-*H*-Indazolen (**3**  $\rightarrow$  **5**), **5** wird jedoch offenbar durch Substituenten mit starker Acceptorfunktion stabilisiert (vgl. **5ec**, **5ea**).

#### Substituenteneffekte

Die 1,3-dipolare Cycloaddition **1** + **2**  $\rightarrow$  **3** wird durch starke Elektronenacceptoren im Alkin begünstigt, wie dies allgemein für 1,3-dipolare Cycloadditionen gilt<sup>1–3</sup>). Die von *Huisgen*<sup>20</sup>) gemessene fallende Aktivität des Dipolarophils in der Reihe Acetylendicarbonsäureester (**2a**), Propiolsäureester (**2d**) und Phenylacetylen (**2e**) tritt bei der von uns untersuchten Cycloaddition in steigenden Reaktionszeiten zutage. Nach *Sustmann*<sup>21</sup>) sollten jedoch auch Elektronendonatoren im Alkin **2** die Cycloaddition beschleunigen. Dies trifft auch in unserem Falle zu, wie wir kürzlich zeigen konnten<sup>22</sup>). Die Deutung der Aktivitäts-Abstufung bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition basiert, wie in hervorragender Weise in l.c.<sup>20</sup>) dargestellt, auf der Anwendung der störungstheoretischen HMO-Theorie<sup>21</sup>). Wesentlich ist dabei die HOMO-LUMO- bzw. die LUMO-HOMO-Wechselwirkung von 1,3-Dipol und Dipolarophil. Elektronenacceptoren im Dipolarophil vermindern die Energiedifferenz der beiden Terme und wirken so fördernd auf die 1,3-dipolare Cycloaddition.

<sup>16</sup>) *R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig* und *E. Brunn*, Chem. Ber. **100**, 1094 (1967).

<sup>17</sup>) *O. Tsuge, I. Shinkai* und *M. Koga*, J. Org. Chem. **36**, 745 (1971); *O. Diels* und *H. König*, Chem. Ber. **71**, 1179 (1939).

<sup>18</sup>) *R. Scott Pyron* und *W. M. Jones*, J. Org. Chem. **32**, 4048 (1967).

<sup>19</sup>) *M. Franck-Neumann* und *C. Buchecker*, Tetrahedron Lett. **1972**, 937; vgl. auch: *G. Wittig* und *J. J. Hutchinson*, Liebigs. Ann. Chem. **741**, 89 (1970).

<sup>20</sup>) *K. Bast, M. Christl, R. Huisgen* und *W. Mack*, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973), s. dort auch frühere Arbeiten.

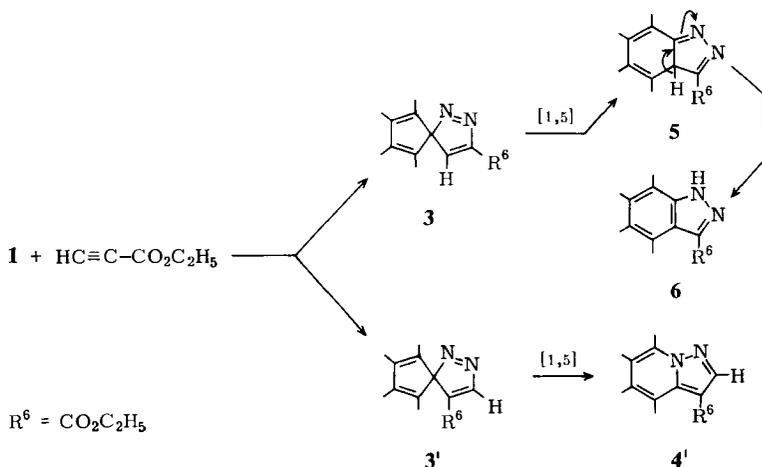
<sup>21</sup>) *R. Sustmann*, Tetrahedron Lett. **1971**, 2717; *R. Sustmann* und *H. Trill*, Angew. Chem. **84**, 887 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 838 (1972).

<sup>22</sup>) *H. Dürr* und *W. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Weniger klar ist der Substituenteneinfluß auf den *Verlauf der sigmatropen Umlagerungen*. Wie unsere Ergebnisse zeigen, stabilisieren zwei Benzo-Reste im Cyclopentadien-Ring in **3db**, **3dc** eindeutig die Spiro-pyrazol-Form. Die  $C_6H_5$ - wie die  $CO_2R$ -Gruppen im Dipolarophil ergeben nur geringe Aktivität des Alkins bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition. Die energischen Reaktionsbedingungen führen deshalb in diesen Fällen sofort zu den Umlagerungsprodukten **4–6**. Stärkere Acceptor-Substituenten wie die  $CF_3$ - und die  $CN$ -Gruppe erleichtern zwar die Cycloaddition, aber ebenso die Umlagerung **3**  $\rightarrow$  **4**, **5**, **6** (Hammett-Konstanten:  $\sigma_p CO_2R = 0.45$ ,  $CF_3 = 0.55$ ,  $CN = 0.66$ ). Optimal ist daher Acetylendicarbonsäureester als Dipolarophil, der in seiner Aktivität zwischen beiden Extremen steht.

#### Additionsrichtungen

Mit den monosubstituierten Dipolarophilen **2d**, **e** sollten die Diazocyclopentadiene **1** in zwei Additionsrichtungen reagieren<sup>23)</sup>. So kann die 1,3-dipolare Cycloaddition mit Propiolsäure-äthylester (**2d**) nach folgendem Schema verlaufen:



Nach *Huisgen*<sup>20,24)</sup> tritt bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen von **2d** stets eine gewisse Regioselektivität auf. Im vorliegenden Falle stammen die Produkte **3**, **4**, **5** und **6** von der einen Additionsrichtung, während **3'** auf die inverse Addition zurückgeht (s. o.).

Die bevorzugte Orientierung des Dipolarophils **2d** zu **3–6** steht in Übereinstimmung mit analogen Befunden<sup>20,24)</sup> und spricht — trotz der nicht quantitativen Reaktion **1** + **2d** — für eine gewisse Regioselektivität. Für die Erklärung der Regioselektivität bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition sei auf die Arbeit von *Houk*<sup>25)</sup> verwiesen. Nach *Houk* sind die Orbitale von HOMO und LUMO mit größtem Koeffizienten von 1,3-Dipol und Dipolarophil für die Regioselektivität verantwortlich.

<sup>23)</sup> R. Hüttel, K. Franke, H. Martin und J. Riedl, Chem. Ber. **53**, 1433 (1960), vgl. jedoch l. c.<sup>15a)</sup>.

<sup>24)</sup> M. Christl, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **106**, 3275 (1973).

<sup>25)</sup> K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, jr., R. W. Strozier und K. George, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7287 (1973); K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts und L. J. Luskus, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7301 (1973).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der *Vereinigung der Freunde der Universität des Saarlandes* für ein Stipendium (R. S.) und Herrn Dr. *W. Marks* für die Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Beckman-DK-1-Gerät und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen. Als Lösungsmittel diente — wenn nicht anders vermerkt —  $\text{CDCl}_3$  (15proz. Lösung) mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Zur Aufnahme der  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren diente ein Perkin-Elmer-R-10 (56.5 MHz)-Gerät. Die stets gesättigten Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  enthielten  $\text{CFCl}_3$  als inneren Standard. Bei der Säulenchromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, 0.2–0.5 mm) wurden 18-ml-Fractionen aufgefangen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*<sup>26)</sup> durchgeführt.

Die Diazocyclopentadiene **1** wurden nach bekannten Methoden<sup>27)</sup> dargestellt.

### Umsetzungen mit 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-butin (**2b**)

*4,5,6,7-Tetraphenyl-2,3-bis(trifluormethyl)pyrazolo[1,5-a]pyridin* (**4a**): 2.00 g (3.72 mmol) **1a** wurden in einem 250-ml-Rührautoklaven in 50 ml trockenem Äther gelöst, auf  $-80^\circ\text{C}$  gekühlt und 6.50 g (40 mmol) **2b** eingeleitet. Nach Verschließen wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das überschüssige Hexafluorbutin unter Rühren abgelassen und das Solvens abgezogen. Der Rückstand wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  umkristallisiert. Ausb. 2.31 g (82%) farblose Kristalle, Schmp.  $234-235^\circ\text{C}$ .

UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 275 (18760), 315 nm (11180). — IR: 1325, 1365 ( $\text{CF}_3$ ); 1640 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 3000 ( $=\text{CH}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{33}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2$  (558.5) Ber. C 71.02 H 3.63 N 5.0 Gef. C 70.8 H 3.52 N 5.0

*Fluoren-9-spiro-3'-(4',5'-bis(trifluormethyl)-3'H-pyrazol]* (**3db**): Wie vorstehend wurden 3.00 g (15.6 mmol) **1d** mit 3.90 g (31.2 mmol) **2b** umgesetzt. Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  5.05 g (91%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $82-83^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$  (354.2) Ber. C 57.62 H 2.27 N 7.9 Gef. C 57.5 H 2.19 N 8.0

*2,3-Bis(trifluormethyl)pyrazolo[1,5-f]phenanthridin* (**4db**): 1.00 g (2.82 mmol) **3db** wurden in 100 ml Toluol 1 h unter Rückfluß gekocht; das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand aus Äther/MeOH umkristallisiert: 0.96 g (96%) farblose, watteartige Kristalle, Schmp.  $146-147^\circ\text{C}$ .

UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 266 (12300), 332 nm (4170). — IR: 1370, 1430 ( $\text{CF}_3$ ); 1610 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 3010 ( $=\text{CH}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2$  (354.2) Ber. C 57.62 H 2.27 N 7.9 Gef. C 57.5 H 2.19 N 8.0

*4,5-Diphenyl-2,3-bis(trifluormethyl)pyrazolo[1,5-a]chinolin* (**4cb**): 3.00 g (10 mmol) **1c** wurden mit 6.50 g (40 mmol) **2b** umgesetzt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels blieb ein orangefarbenes Öl zurück. Nach Zusatz von Methanol fielen 4.20 g (92%) gelbliche Kristalle vom Schmp.  $178-179^\circ\text{C}$  an.

UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 294 (10820), 316 nm (6450). — IR: 1380, 1435 ( $\text{CF}_3$ ); 1550 ( $\text{C}=\text{N}$ ); 3030 ( $=\text{CH}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2$  (428.4) Ber. C 66.03 H 3.09 N 6.1 Gef. C 65.9 H 3.00 N 6.2

<sup>26)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

<sup>27)</sup> *B. Eisterl, M. Regitz, G. Heck* und *H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), X. Aufl., Bd. 4, S. 3569, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

### Umsetzungen mit Dicyanacetylen (2c)

Dicyanacetylen (**2c**) wurde nach *Blomquist* und *Winslow*<sup>28)</sup> dargestellt. Zur Umsetzung wurde es mit einer Pipette der Kühlfalle entnommen, in eiskalten absol. Äther gegeben und die Lösung möglichst schnell in die gelöste Diazoverbindung eingerührt.

*4,5,6,7-Tetraphenylpyrazolo[1,5-a]pyridin-2,3-dicarbonitril (4ac)*: 2.00 g (5 mmol) **1a** in 150 ml absol. Äther wurden unter Rühren mit einer äther. Lösung von 0.5 ml (6.4 mmol) **2c** versetzt. Nach 3 h wurde die dunkelrote Lösung vom Solvens befreit und die Lösung des resultierenden Öls in CHCl<sub>3</sub> mit Äther versetzt. Im Kühlschrank fielen gelbe Kristalle von **4ac** aus, die aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert, bei 215°C schmolzen. Ausb. 1.40 g (56%).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (472.5) Ber. C 83.88 H 4.27 N 11.85 Gef. C 83.6 H 4.24 N 11.4

*4,5,6,7-Tetrachlor-3aH-indazol-3,3a-dicarbonitril (5ec)*: 1.50 g (4.2 mmol) **1e** in 30 ml absol. Äther wurden unter Rühren mit einer Lösung von 0.7 ml (9 mmol) **2c** versetzt. Nach 5 d bei Raumtemp. wurde der Äther entfernt und der Rückstand mit Benzin versetzt: 0.90 g (45%) hellgraue Plättchen, aus CHCl<sub>3</sub>/Benzin Schmp. 140°C. — IR: 2240 cm<sup>-1</sup> (CN).

C<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (305.4) Ber. C 35.34 N 18.31 Gef. C 35.0 N 18.4

### Umsetzungen mit Propiolsäure-äthylester (2d bzw. 2d')

*6,7,8,9-Tetraphenyl-1,2-diazaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen-4-carbonsäure-äthylester (3ad)*: 3.96 g (10 mmol) **1a** in 50 ml Tetrahydrofuran wurden mit 10 ml Dimethylformamid und 7.20 g (100 mmol) **2d** versetzt. Nach 2 d Kochen unter Rückfluß wurden das Lösungsmittel und Dimethylformamid entfernt. Nach Zugabe von Methanol fielen im Kühlschrank 2.56 g eines Gemisches isomerer Verbindungen aus, die der Säulenchromatographie an 200 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 20% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/80% Benzol unterworfen wurden. Aus den Anfangsfractionen (80–100) wurden 0.61 g (12%) **3ad'** isoliert. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 198–199°C.

NMR: τ = 1.75 ppm (s), 2.7–3.2 (m), 6.25 (q), 9.10 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:20:2:3. — IR: 1745 (C=O), 3030 (=CH) cm<sup>-1</sup>. — Massenspektrum: *m/e* 494 (M<sup>+</sup>, 100%), 465 (M–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 15), 449 (M–OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 25), 421 (M–CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 16.7), 417 (M–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4.1).

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (494.6) Ber. C 82.57 H 5.31 N 5.6 Gef. C 82.3 H 5.24 N 5.4

Die Fractionen 140–155 lieferten 1.50 g (30%) *4,5,6,7-Tetraphenylpyrazolo[1,5-a]pyridin-3-carbonsäure-äthylester (4ad')*, der nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol bei 188°C schmolz. — IR: 1745 (C=O), 3010 (=CH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ = 2.00 ppm (s), 2.5–3.2 (m), 5.58 (q), 8.60 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:20:2:3.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (494.6) Ber. C 82.57 H 5.31 N 5.6 Gef. C 82.3 H 5.23 N 5.4

Mit Chloroform wurde schließlich ein farbloses Produkt eluiert, das nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol 0.45 g (9%) farblose Kristalle von *4,5,6,7-Tetraphenyl-3-indazolcarbonsäure-äthylester (6ad)* vom Schmp. 236–237°C ergab. — IR: 1745 (C=O), 3010 (=CH), 3200 (NH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ = 0.50 ppm (br.s., verschwindet mit D<sub>2</sub>O), 2.8–3.2 (m), 6.20 (q), 9.00 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:20:2:3.

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (494.6) Ber. C 82.57 H 5.31 N 5.6 Gef. C 82.3 H 5.23 N 5.4

*2,3-Diphenylinden-1-spiro-3'-(3'H-pyrazol)-4'-carbonsäure-äthylester (3cd')*: 2.95 g (10 mmol) **1c** wurden in 25 ml Tetrahydrofuran mit 7.20 g (100 mmol) **2d** 4 Wochen bei Raumtemp. im Dunkeln stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen. Beim Aufbewahren fielen 1.70 g gelbliche Kristalle aus. Da es sich um ein Gemisch aus zwei Komponenten handelte (DC-Prüfung), wurde es der präparati-

<sup>28)</sup> A. T. *Blomquist* und E. C. *Winslow*, J. Org. Chem. **1945**, 149.

ven DC an PSC-Fertigplatten (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 20×20 cm, Merck) unterworfen. Aus der Zone mit dem größten *R<sub>F</sub>*-Wert konnten 0.60 g (15%) **3cd'** isoliert werden. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol beigefarbene Kristalle vom Schmp. 142–143°C. — IR: 1740 (C=O), 3010 (=CH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ 1.65 ppm (s), 2.6–3.2 (m), 6.25 (q), 9.10 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:14:2:3.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (392.3) Ber. C 79.57 H 5.14 N 7.14 Gef. C 79.9 H 5.10 N 7.0

Die zweite Zone lieferte 1.10 g (28%) 4,5-Diphenylbenz[*g*]indazol-3-carbonsäure-äthylester (**6cd**), der aus CHCl<sub>3</sub>/Methanol bei 244–246°C schmolz. — IR: 1745 (C=O), 3050 (=CH), 3210 (NH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ = 0.20 ppm (br.s), 2.7–3.2 (m), 6.20 (q), 9.00 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:14:2:3.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (392.3) Ber. C 79.57 H 5.14 N 7.14 Gef. C 79.4 H 5.11 N 6.9

4,5,6,7-Tetrachlorpyrazolo[1,5-*a*]pyridin-3-carbonsäure-äthylester (**4ed'**): 4.60 g (20 mmol) **1e** wurden in 25 ml Tetrahydrofuran mit 14.3 g (250 mmol) **2d** 3 h gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwarzer Rückstand. Nach Aufnehmen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol fielen 1.83 g (30%) **4ed'** in farblosen Kristallen vom Schmp. 135–136°C aus.

IR: 1730 (C=O), 2920 (=CH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ = 1.90 ppm (s), 5.40 (q), 8.50 (t, *J* = 7.0 Hz) im Verhältnis 1:2:3.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (380.0) Ber. C 36.68 H 1.84 N 8.5 Gef. C 36.6 H 1.87 N 8.7

#### Umsetzungen mit Phenylacetylen (**2e**)

3-Phenyldibenz[*e,g*]indazol (**6de**): Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß von 3.00 g (15 mmol) **1d** in 50 ml Tetrahydrofuran mit 10 ml Dimethylformamid und 10.2 g (0.1 mmol) **2e** wurden das Lösungsmittel und Dimethylformamid abgezogen. Der Rückstand wurde in einem Gemisch aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol aufgenommen. Daraus fielen 2.50 g (54%) farblose Kristalle vom Schmp. 252–253°C an. — IR: 3010 (=CH), 3200 (NH) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (294.3) Ber. C 85.69 H 4.79 N 9.5 Gef. C 85.3 H 4.17 N 10.2

3,4,5,6,7-Pentaphenylindazol (**6ae**): 3.00 g (7.6 mmol) **1a** in 50 ml Tetrahydrofuran wurden mit 10 ml Dimethylformamid und 10.2 g (0.1 mmol) **2e** bei 85°C 24 h unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, und die Reaktionsprodukte wurden mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> und Eindampfen wurde der Rückstand an 200 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol als Elutionsmittel säulenchromatographiert. Als Hauptprodukt wurden 1.28 g (34%) (Fraktionen 225–240) beigefarbene Kristalle isoliert, die nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol bei 308–310°C schmolzen. — IR: 3000 (=CH), 3210 (NH) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>37</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (498.6) Ber. C 89.13 H 5.26 N 5.6 Gef. C 88.9 H 5.41 N 5.1

2,3-Dimethylpyrazolo[1,5-*f*]phenanthridin (**4df**): Zur Suspension von 0.50 g (12 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 100 ml absol. Dioxan ließ man unter Rühren 1.00 g (2.82 mmol) **4db** in 100 ml absol. Dioxan tropfen. Nach 5stdg. Kochen wurde das überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit feuchtem Äther zersetzt. Die Ätherschicht wurde von den unlöslichen Hydroxiden dekantiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann wurde vom Solvens befreit und an 120 g basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Nach Umkristallisieren des dabei erhaltenen Produktes aus Äther/Benzin A erhielt man 0.11 g (31%) weiße Nadeln vom Schmp. 134–136°C.

IR: 2850, 2935 (CH<sub>3</sub>), 3010 (=CH) cm<sup>-1</sup>. — NMR: τ = 1.7–2.8 ppm (m), 7.44 (s) und 8.76 (s) im Verhältnis 8:3:3.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (246.3) Ber. C 82.90 H 5.73 N 11.3 Gef. C 82.2 H 5.70 N 10.8

**Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2a)**

*4,5,6,7-Tetrachlor-3aH-indazol-3,3a-dicarbonsäure-dimethylester (5ea)*: 2.00 g (5.6 mmol) **1e** in 20 ml absol. Äther wurden mit 4.50 g (30 mmol) **2a** 3 d bei Raumtemp. im Dunkeln stehengelassen. Danach waren hellgrüne Kristalle ausgefallen. Aus Äther 2.25 g (72%) hellgrüne Kristalle vom Schmp. 150–152°C. — IR: 1760 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (359.6) Ber. C 35.52 H 1.62 Cl 38.12 Gef. C 35.6 H 1.60 Cl 38.1

*4,5,6,7-Tetraphenyl-3-indazolcarbonsäure-methylester (6aa)*: Durch 1stdg. Kochen von **3aa**<sup>7)</sup> in Eisessig unter Rückfluß erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels quantitativ **6aa** vom Schmp. 256–257°C. — IR: 3210 (NH), 1745 (CO) cm<sup>-1</sup>.

C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (480.6) Ber. C 82.47 H 5.04 N 5.84  
Gef. C 82.4 H 4.98 N 5.70

[362/73]