

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 80¹⁾**C, C, N^α-Triaryl-N^β-cyan-azomethinimine und acetylenische Dipolarophile**Albrecht Eckell²⁾ und Rolf Huisgen*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
 Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 5. Mai 1976

C-(2,2'-Biphenylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyan-azomethinimin (**1**) tritt mit Acetylen und seinen Derivaten zu 3-Pyrazolinen zusammen. In den Addukten des 1-Hexins und Phenylacetylen erscheint der acetylenische Substituent in 3-Stellung, wie spektroskopische Daten und die strukturelle Verknüpfung mit dem Styrol-Addukt lehren. Propiolsäureester, Phenylpropiolsäureester und Acetylenedicarbonsäureester liefern mit **1** hohe Ausbeuten an 3-Pyrazolin-4-carbonsäureestern, die bei Säurebehandlung unter formalem Austausch von CN gegen H in 2-Pyrazolin-4-carbonsäureester übergehen. Benzol vereinigt sich mit **1** zu 75% Cycloaddukt. Das nicht isolierbare Azomethinimin aus Diphenyldiazomethan und 4-Nitrobenzolazocarbon-säureester ließ sich *in situ* mit Acetylenedicarboxylester als Cycloaddukt abfangen.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 80¹⁾**C, C, N^α-Triaryl-N^β-cyano-azomethine Imines and Acetylenic Dipolarophiles**

C-(2,2'-Biphenylene)-N^α-(4-chlorophenyl)-N^β-cyano-azomethine imine combines with acetylene and its derivatives to give 3-pyrazolines. The acetylenic substituent appears in the adducts of 1-hexyne and phenylacetylene, respectively, in pyrazoline 3-position as demonstrated by spectroscopic data as well as by the structural connection with the styrene adduct. Propiolic, phenylpropiolic and acetylenedicarboxylic esters produce with **1** high yields of 3-pyrazoline-4-carboxylic esters which replace the cyano group by hydrogen on acid treatment and yield 2-pyrazoline-4-carboxylates. Benzene is converted by **1** to 75% cycloadduct. The azomethine imine from diphenyldiazomethane and ethyl 4-nitrobenzeneazocarbonylate is not isolable, but can be captured *in situ* by dimethyl acetylenedicarboxylate to give the cycloadduct.

Führte die Umsetzung des Azomethin-imins **1** mit olefinischen Dipolarophilen zu Pyrazolidinen^{1,3)}, so sollten 3-Pyrazoline aus der Cycloaddition an CC-Dreifachbindungen hervorgehen⁴⁾. Die mit acetylenischen Dipolarophilen beobachteten Orientierungen schließen sich eng dem Verhalten analog substituierter Ethylene an.

¹⁾ 79. Mittel.: R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. 110, 540 (1977), vorstehend.

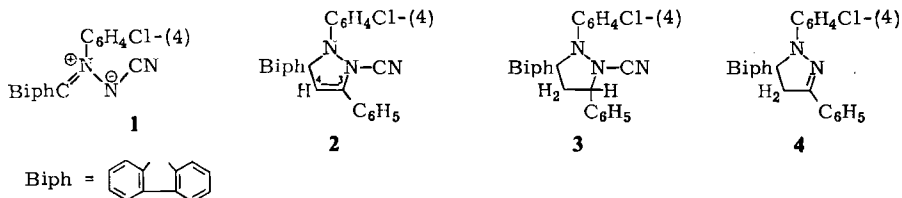
²⁾ Dissertation A. Eckell, Univ. München 1962, und Versuche 1963/64.

³⁾ R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. 110, 522 (1977).

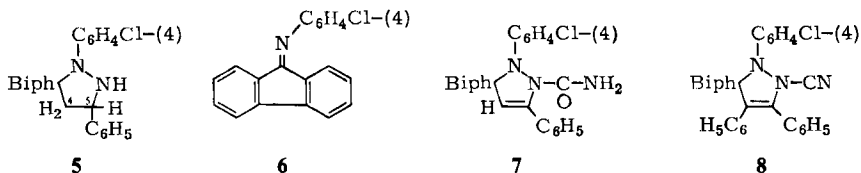
⁴⁾ Vorläufige Mittel.: R. Huisgen und A. Eckell, Tetrahedron Lett. 12, 5 (1960).

A. C-(2,2'-Biphenylen)-N^α-(4-chlorphenyl)-N^β-cyan-azomethinimin und phenyl-konjugierte Acetylene

Die Umsetzung mit *Phenylacetylen* vollzog sich bei 75°C unter Entfärbung des hellroten **1** und Bildung von 75% des kristallinen, farblosen Addukts **2**. Im IR-Spektrum tritt die Nitrilschwingung bei 2214 cm⁻¹, also im für Cyanamide üblichen Bereich, auf. Das cyclische Enhydrazin-System in **2** führt zu einer C=C-Valenzschwingung bei 1652 cm⁻¹.



Die Additionsrichtung des Phenylacetylen entspricht der des Styrols. Zwar gelang es nicht, die katalytische Hydrierung von **2** auf der Stufe des Styrol-Addukts **3** festzuhalten; vielmehr erhielt man bei der Einwirkung von Wasserstoff und Nickel zu 69% das 2-Pyrazolin **4**, das auch aus **3** unter gleichen Bedingungen entstand³⁾. Man darf das Pyrazolidin **5** als Zwischenstufe vermuten, die den 1,5-ständigen Wasserstoff entweder an den Nickel-Katalysator abgibt und in die Hydrierung einbezieht oder bei der Aufarbeitung durch Autoxidation verliert. *Michaelis* und *Lampe*⁵⁾ berichteten schon 1891, daß 1-Phenylpyrazolidin an der Luft in das kristalline 1-Phenyl-2-pyrazolin übergeht. Da **3** zu 9-Phenethylfluoren abgebaut wurde, muß sich auch im Phenylacetylen-Addukt **2** der Phenylrest in 5-Stellung befinden.



Im NMR-Spektrum von **2** findet man das AA'BB'-Spektrum des N-gebundenen Chlorphenyls erwartungsgemäß bei höherem Feld als die keine Symmetrie zeigenden Signale des Biphenylylen-Rests. Die Enhydrazin-Gruppe verfügt über erhöhte Elektronendichte am β-Kohlenstoff. Dem 4-ständigen Vinyl-H kommt daher der hohe τ-Wert von 4.80 zu. Bei τ 5.1 – 6.0 findet man den β-Wasserstoff von Propenyl-dialkylaminen⁶⁾; die Schwächung der Basizität des N-2 durch Cyan dürfte für das Zurückbleiben des τ(4-H) unter diesem Bereich verantwortlich sein. Es ist nicht sicher, ob sich die diamagnetische Abschirmung seitens des quergestellten Fluoren-Rests, die sich so stark in 4-Alkyl- und 4-Estergruppen bemerkbar macht¹⁾, auch noch auf das 4-Ringproton auswirkt. Der hohe τ-Wert des Vinylprotons in 3-Pyrazolinen wird uns im folgenden als Indiz für das 4-H dienen.

⁵⁾ A. Michaelis und O. Lampe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 3738 (1891).

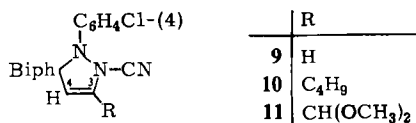
⁶⁾ J. Sauer und H. Prahl, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).

Eine selektive Oxidation von **2** an der CC-Doppelbindung gelang nicht. Mit Permanganat erhielt man Fluorenon (33%), dessen *N*-(4-Chlorphenyl)-imin **6** (12%) und die *N*-Carbamoyl-Verbindung **7** (16%); die letztere entstand wohl bei der chromatographischen Aufarbeitung. Selbst Perbenzoesäure baute **2** schon teilweise bis zur Fluorenon-Stufe ab.

Im gelben *Diphenylacetylen*-Addukt **8** findet man die infrarote C=C-Absorption bei 1662 cm^{-1} , während das langwellige Maximum des Elektronenspektrums bei 360 nm auftritt.

B. Nicht-konjugierte Alkine als Dipolarophile

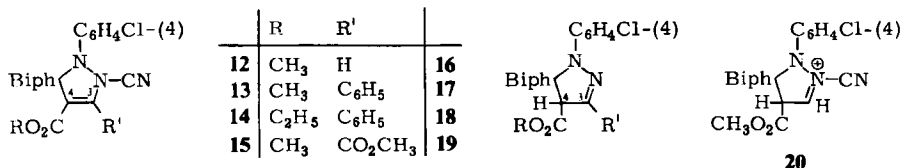
Die Ausbeutangaben der Tab. 1 beziehen sich auf das isolierte kristalline Addukt meist nur eines einzigen Versuchs; die Bedingungen sind sicher nicht optimal. *Acetylen* selbst reagierte und ergab 78% **9**. Aus *1-Hexin* und *Propinal-dimethylacetal* wurden die Addukte **10** und **11** isoliert, ohne daß allerdings in den Mutterlagen nach Stellungs-isomeren gefahndet wurde. Im Hexin-Addukt **10** läßt $\tau(4\text{-H}) = 5.25$ keinen Zweifel an der Orientierung, die der für 1-Hexen nachgewiesenen³⁾ entspricht; die Verbreiterung des 4-H-Singulets deutet eine Allylkopplung an. Das Methyl-Triplett bei $\tau 9.02$ liegt „normal“ und zeigt nicht die für eine 4-Stellung zu erwartende Hochfeld-Verschiebung¹⁾. Im Pyrazolin **11** koppeln das 4-H und das acetalische H bei $\tau 4.64$ und 4.81 mit $J = 1.2\text{ Hz}$; die isochronen Methoxy-Gruppen geben ein Singulett bei $\tau 6.56$.



C. Azomethin-imin **1** und Acetylen-carbonester

Propiolsäure-methylester vereinigte sich schon bei Raumtemperatur mit **1** und verriet so seine überlegene Reaktivität. Das Addukt **12** wurde von 0.5 M HCl in 90proz. siedendem Dioxan zu 73% in das 2-Pyrazolin **16** übergeführt, das schon aus dem Acrylester-Addukt durch katalytische Hydrierung¹⁾ erhalten wurde. Als Reaktionsweg kann man eine Hydrolyse der Cyanamid-Gruppe, Decarboxylierung und Tautomerisierung des 3-Pyrazolins zum thermodynamisch begünstigten 2-Pyrazolin **16** diskutieren. Eine Protonierung des Enhydrazins in 4-Stellung zum Immonium-Ion **20** und Übertragung formal kationischen Cyans auf das Solvens halten wir für wahrscheinlicher.

Nicht nur bei der Säurebehandlung, sondern auch bei der katalytischen Hydrierung ging das 2-Pyrazolin **16** aus **12**, und zwar zu 79%, hervor.



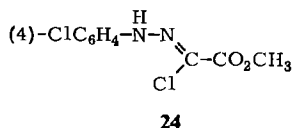
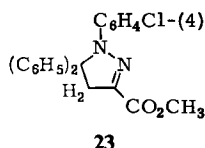
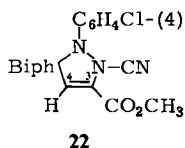
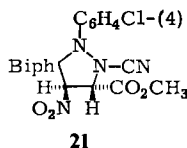
Die Zusammenführung des Acrylsäureester-Addukts mit **12** läßt keinen Zweifel daran, daß sich die Carbonester-Gruppe in 4-Stellung befindet. Wie für Enamin- β -carbonester

charakteristisch⁷⁾, ist die Carbonylschwingung von **12** (1696 cm^{-1}) nach langen Wellen verschoben und die polarisierte CC-Doppelbindung führt zu einer starken Absorption bei 1634 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum zeigt das Estermethyl-Singulett bei τ 6.62 die abschirmende Wirkung des 5-Spirofluorens an, die jedoch bei **16** (τ 6.85) aus Gründen der Molekülstruktur stärker zur Geltung kommt. Das 3-H findet sich bei τ 2.75 im Bereich der Fluorenprotonen-Signale; die Lokalisierung war durch Vergleich der Spektren von **12** und **15** möglich.

Tab. 1,3-Dipolare Cycloadditionen des C-(2,2'-Biphenylylen)-N $^{\alpha}$ -(4-chlorphenyl)-N $^{\beta}$ -cyan-azomethinims (**1**) an CC-Dreifachbindungen

Dipolarophil	Reaktionsbedingungen			Cycloaddukt		Formel
	Solvens	Temp. °C	Zeit	% Ausb.	Schmp. °C	
Phenylacetylen	Chlorbenzol	75	10 h	75	172–173	2
Diphenylacetylen	Chlorbenzol	80	10 d	51	229–230	8
Acetylen	Aceton	48	14 d	78	152–153	9
1-Hexin	Chlorbenzol	70	8 d	63	116–117	10
Propionaldimethylacetal	Chlorbenzol	75	10 h	67	168–168.5	11
Propiolsäure-methylester	Benzol	80	3 h	81	203–204	12
	Chlorbenzol	25	4 d	83	203–204	12
Phenylpropiolsäure-methylester	Benzol	80	4.5 h	86	192–192.5	13
Phenylpropiolsäure-ethylester	Benzol	80	3 h	91	163–164	14
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	Dioxan	25	12 h	93	98–99	15
Benz-in	Dioxan	45	6 h	75	180.5–181.5	25

Zum Vergleich mit dem Propiolsäureester-Addukt **12** beansprucht das Stellungs-isomere **22** Interesse, das in geringer Ausbeute bei der Umsetzung von **1** mit *trans*-3-Nitroacrylsäure-methylester, wohl über **21** als Zwischenstufe, anfiel. Das Estercarbonyl liegt hier bei 1722 cm^{-1} normal und die C=C-Valenzschwingung bei 1642 cm^{-1} ist von geringerer Intensität. Im Enamin- α -carbonester **22** kompensieren sich die Einflüsse von Cyanamid-Stickstoff und Estergruppe auf das 4-H weitgehend, wie $\tau(4\text{-H}) = 3.93$ anzeigt. Das von der Cyanamid-Gruppe entschirmte Estermethyl bei τ 6.02 stimmt mit der Erwartung für den 3-Carbonester überein.



⁷⁾ R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. **102**, 1917 (1969).

Auch das 2-Pyrazolin **23** wurde zum spektroskopischen Vergleich mit **16** unabhängig bereitet. Wir setzten aus Oxalsäure-methylester-(4-chlorphenylhydrazid)-chlorid (**24**) mit Triethylamin das Nitrilimin frei, das sich in situ an 1,1-Diphenylethylen in der für diesen 1,3-Dipol üblichen Orientierung⁸⁾ addierte. Das langwellige UV-Maximum von **23** liegt bei 348 nm, das von **16** bei 272 nm. Die Estermethyl-Gruppe gibt zur NMR-Absorption bei τ 6.21 und das 4-H₂ zu einem Singulett bei 6.13 Anlaß.

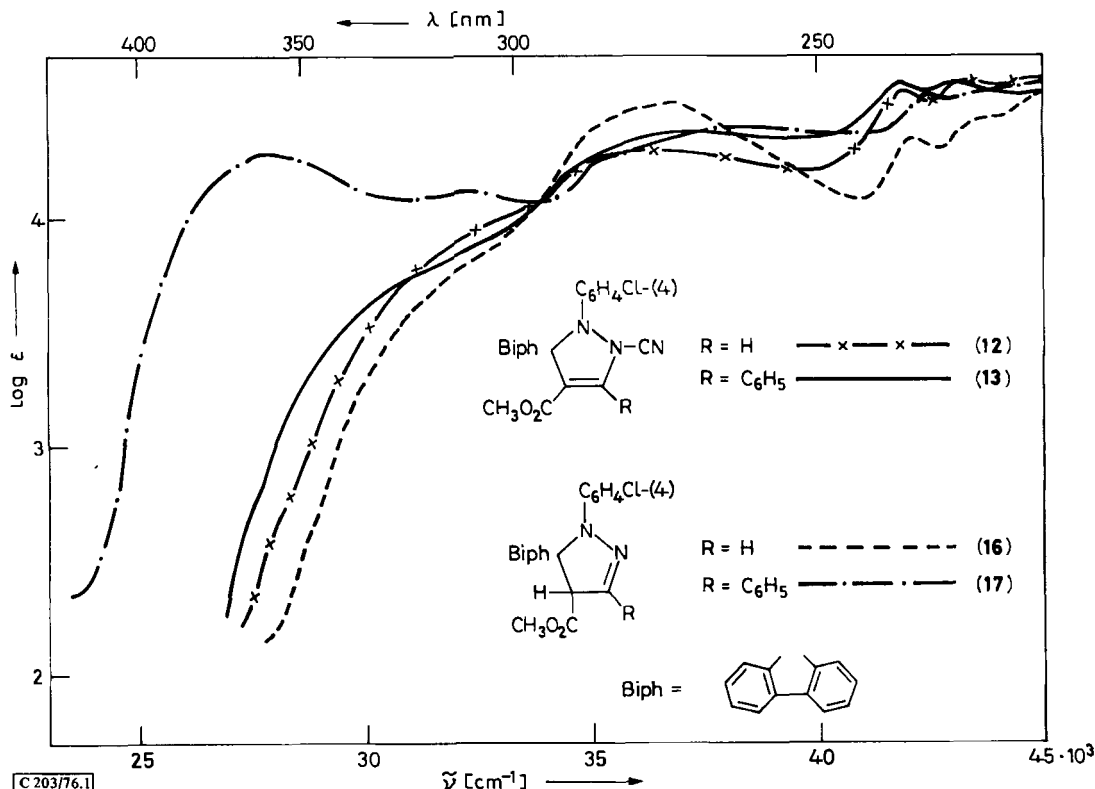


Abb. Lichtabsorption der 3-Pyrazoline **12** und **13** sowie der 2-Pyrazoline **16** und **17** in Dioxan

Obwohl das konjugierte System im 3-Pyrazolin **12** ausgedehnter ist als im 2-Pyrazolin **16**, macht sich dies im langwelligeren Maximum der Lichtabsorption nur wenig bemerkbar (Abb.). Das Maximum liegt beim cyclischen Arylhydrazon **16** bei 272 nm, bei Acetaldehydphenylhydrazon bei 268 nm.

Die in hoher Ausbeute anfallenden Addukte **13** und **14** des *Phenylpropionsäure-methylesters* bzw. *-ethylesters* verraten in ihren spektroskopischen Daten die von beiden Substituenten diktierte Additionsrichtung.

Das 3-Pyrazolin **13** weist die Enamin- β -carbonester-Schwingungen bei 1626 und 1696 cm^{-1} auf, während das NMR-Singulett bei τ 6.88 die hochfeld-verschobene 4-

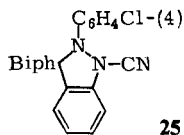
⁸⁾ J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1593 (1967).

Methoxycarbonyl-Gruppe anzeigt. Auch hier erbrachte die Säurebehandlung unter Verlust des *N*-Cyans die 2-Pyrazoline **17** und **18**. Auffallenderweise wirkt sich die Einführung des 3-Phenyls in der Lichtabsorption (Abb.) beim Übergang von **16** in **17** stärker aus – bathochrome Verschiebung des Maximums von 272 nach 358 nm – als beim Übergang von **12** in **13**. Die Lichtabsorption des blaßgelben 2-Pyrazolins **17** läßt sich weitgehend durch Superposition der Absorptionskurven von Acetophenon (*N*-methyl-*N*-4-chlorphenylhydrazon) und Fluoren simulieren; lediglich die Extinktion des langwelligen Maximums ist bei **17** um den Faktor 3.6 erhöht, worin möglicherweise ein Phänomen der Spirokonjugation liegt.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester ist unter allen untersuchten Dipolarophilen – vielleicht Benz-in ausgenommen – das aktivste gegenüber **1**; die Reaktion bei Raumtemperatur erbrachte 93% **15**. Die NMR-Singulettts bei τ 5.97 und 6.66 sind eindeutig der 3- und 4-ständigen Estergruppe des 3-Pyrazolins zuzuweisen; die starke Enamin-C=C-Schwingung liegt bei 1665 cm^{-1} . Auch hier vollzog sich die Umwandlung in das 2-Pyrazolin **19** mit Salzsäure/Dioxan. Das langwellige Absorptionsmaximum von **19** bei 345 nm ($\lg \epsilon$ 4.25) findet ein Modell im Brenztraubensäure-methylester-phenylhydrazon (350 nm, $\lg \epsilon$ 4.3)⁹⁾ sowie im 2-Pyrazolin **23** (348 nm, $\lg \epsilon$ 4.29). Das NMR-Spektrum von **19** weist das 4-H bei τ 5.29 und die Estermethyl-Gruppen bei 6.06 und 6.75 auf.

D. Benz-in als Dipolarophil¹⁰⁾

Als hochgespanntes Dreifachbindungssystem entfaltet Benz-in erhebliche Aktivität als Dipolarophil bei 1,3-Cycloadditionen¹¹⁾. Da **1** empfindlich gegenüber stark nucleophilen Agentien ist, konnten wir Benz-in nicht aus metallorganischen Vorstufen bereiten, sondern bedienten uns der von Stiles und Miller¹²⁾ angegebenen Freisetzung aus Benzoldiazonium-*o*-carboxylat. Die in situ-Reaktion mit **1** in Dioxan erbrachte das Cycloaddukt **25** in 75proz. Ausbeute. Die Spektren entsprechen der Erwartung.



E. Variation des Azomethin-imins gegenüber Acetylendicarbonester

Die Anlagerung des *N*²-(4-Chlorphenyl)-*N*^β-cyan-*C*,*C*-diphenyl-azomethinimins (**26**)¹³⁾ an Acetylendicarbonsäure-dimethylester ist rascher als die Trimerisation des 1,3-Dipols¹³⁾; zu 87% isolierte man **28** aus der Umsetzung bei Raumtemperatur. Das gelbe, nitrophenyl-substituierte 3-Pyrazolin **30** fiel zu 91% an.

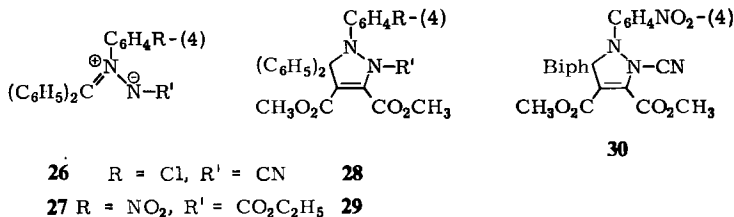
⁹⁾ R. A. Abramovitch und I. D. Spenser, J. Chem. Soc. **1957**, 3767.

¹⁰⁾ Bearbeitet von R. Knorr, Dissertation Univ. München 1963.

¹¹⁾ R. Huisgen und R. Knorr, Naturwissenschaften **48**, 716 (1961); G. Wittig und R. Hoffmann, Chem. Ber. **95**, 2718 (1962); W. Ried und M. Schön, ebenda **98**, 3142 (1965); Liebigs Ann. Chem. **689**, 141 (1965).

¹²⁾ M. Stiles und R. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3802 (1960).

¹³⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 500 (1977).



Während die Azomethin-imine aus Diaryldiazomethanen und aromatischen Diazocyaniden isolierbare kristalline Verbindungen sind¹³⁾, ist das bei dem orangeroten Produkt **27** aus Diphenyldiazomethan und 4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester nicht der Fall. Eine IR-Bande des Rohprodukts bei 1656 cm⁻¹ schreiben wir der Carbonester-Gruppe von **27** zu. Anstelle von **27** isolierten wir dessen Hydrolyseprodukt, 4-Nitrobenzolhydrazocarbonsäure-ethylester in bis zu 87proz. Ausbeute. Jedoch ließ sich **27** in situ durch Cycloaddition abfangen. Die rote Lösung von **27** entfärbte sich auf Zusatz von Acetylendicarbonsäure-dimethylester hin in 10 Minuten und lieferte 74% des Addukts **29**. Infrarote Carbonyl-Absorptionen bei 1710 und 1742 cm⁻¹ und die starke C=C-Bande bei 1620 cm⁻¹ stützen die 3-Pyrazolin-Struktur.

Experimenteller Teil

C-(2,2'-Biphenylen)-N^o-(4-chlorphenyl)-N^h-cyan-azomethininim und phenylierte Acetylene

1'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carbonitril (2): 502 mg (1.52 mmol) **1**¹³⁾ und 4.0 ml (36 mmol) *Phenylacetylen* in 15 ml Chlorbenzol wurden 10 h im 70°-Bad erwärmt, wobei sich das orangerote **1** langsam löste. Die farblose Lösung wurde bis 50°C/13 Torr eingengt; aus 10 ml Propanol kamen 492 mg (75%) farblose Würfel mit Schmp. 165–167°C (Zers.). Die Analysenprobe schmolz bei 172–173°C (Zers.).

IR (KBr): 2214 m (C≡N); 1652 m (C=C); 1500 st, 1592 m, 1603 m (Aromatenbanden); 832 (C₆H₄-Wagging); 739 st, 766 m, 692 cm⁻¹ schw (C₆H₅- und C₁₂H₉-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 238 (4.56), 233 (4.56), 215 nm (4.65). – NMR (CDCl₃): τ = 2.3–3.0 (m, C₁₂H₈ und C₆H₅); 3.12 und 3.47 (2 mc, AA'BB', C₆H₄Cl), 4.80 (s, 4'-H).

C₂₈H₁₈ClN₃ (431.9) Ber. C 77.86 H 4.20 N 9.73 Gef. C 77.94 H 4.40 N 9.53

Katalytische Hydrierung von 2: 786 mg (1.82 mmol) **2** in 50 ml Essigester nahmen beim Schütteln mit Wasserstoff und 0.4 g Raney-Nickel in 4 d 225 ml (9 mmol) H₂ auf. Nach Verjagen des Solvens kristallisierten aus 100 ml Ethanol 508 mg (69%) farblose Nadeln mit Schmp. 222–223°C. Die Mischprobe und das IR-Spektrum zeigten die Identität mit *1'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolin]* (**4**)³⁾. Auch die Unterbrechung der Hydrierung nach Aufnahme von 1 Moläquiv. H₂ gestattete es nicht, **3** zu isolieren; vielmehr fand man neben **2** Produkte der Weiterhydrierung.

Oxidation von 2 mit Kaliumpermanganat: Die Lösung von 2.00 g (4.63 mmol) **2** in 40 ml stabilem Aceton wurde 13 h mit 1.462 g (9.3 mmol) gepulv. KMnO₄ geschüttelt; die MnO₂-Abscheidung begann beim Eintragen momentan. Nach Absaugen, Waschen mit Aceton und Eindampfen digerierte man den Rückstand mit 30 ml Benzol und chromatographierte an 1700 g Aluminiumoxid (Merck, Akt.-St. I, 70-cm-Säule). Mit Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (1:1) eluierte man 261 mg gelbe Nadeln; nach Umlösen aus 5 ml Ethanol erhielt man daraus 165 mg (12%) *4-Chlor-N-fluorenylidenanilin* (**6**), Schmp. 147°C, ohne Depression mit einem authent. Präparat¹³⁾.

Weitere Elution mit $\text{CCl}_4/\text{Benzol}$ (1:2) erbrachte 273 mg (33%) orangegelbe Kristalle von *Fluorenon*, Schmp. 75–78°C; zur Identifikation überführte man in 396 mg *Fluorenon*-(2,4-dinitrophenylhydrazon), Schmp. 276–278°C (Zers.), IR-Vergleich. – Eluieren mit *Benzol* und Anreiben des Eindampf-Rückstandes mit *Cyclohexan* gaben 537 mg Kristalle; daraus mit *Benzol/Propanol* (3:1) 330 mg (16%) 1'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carboxamid (7) in farblosen, glänzenden Blättchen, Schmp. 197–198°C (Zers.).

IR (KBr): 3440, 3330, 3260 (N–H); 1698 st (Amid I); 1564 m (Amid II); 1498 st, 1596 m (Aromatenbanden); 828 st (C_6H_4 -Wagging); 766, 738, 747, 690 cm^{-1} alle st (C_6H_5 - und C_{12}H_8 -Wagging).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}$ (449.9) Ber. C 74.74 H 4.48 N 9.34 Gef. C 75.00 H 4.51 N 8.90

Oxidation von 2 mit *Perbenzoesäure*: 2.47 g (5.7 mmol) 2, in 30 ml *Benzol* suspendiert, wurden mit 9.85 ml 0.58 M *Perbenzoesäure* (5.7 mmol) 19 h bei 20°C geschüttelt; der aktive Sauerstoff war nach 16 h verbraucht. Man engte ein und kochte 30 min mit 5 ml 2 N *HCl* und 30 ml *Dioxan* und arbeitete mit wäbr. Alkali/Methylenchlorid auf. Die organische Phase wurde an 1700 g Aluminiumoxid chromatographiert. *Benzol* eluierte 191 mg (19%) *Fluorenon*; die mit Methylenchlorid weitergeführte Elution erbrachte 972 mg (38%) 7 mit Schmp. 195–197°C (Zers.).

1'-(4-Chlorphenyl)-3',4'-diphenylspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carbonitril (8): 996 mg (3.02 mmol) 1 und 1.61 g (9.0 mmol) *Diphenylacetylen* erwärmte man in 3 ml *Chlorbenzol* unter N_2 10 d im 80°-Bad, engte bis 40°C/15 Torr ein und entfernte den Tolan-Überschuß bei 80 bis 90°C/0.001 Torr. Aus 60 ml *Propanol* und 50 ml *Benzol* kamen 780 mg (51%) mit Schmp. 226 bis 228°C (Zers.); mehrfaches Umlösen aus *Propanol* gab hellgelbe derbe Spieße vom Schmp. 229 bis 230°C (Zers.).

IR (KBr): 2230 st ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1662 schw ($\text{C}=\text{C}$); 1494 st, 1600 schw (Aromatenschwingungen); 830 m (C_6H_4 -Wagging); 746 st, 732 m, 696 cm^{-1} m (C_6H_5 - und C_{12}H_8 -Wagging). – UV (*Dioxan*): λ_{max} (lg ϵ) = 360 (4.20), 240 nm (4.62).

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{ClN}_3$ (508.0) Ber. C 80.38 H 4.37 N 8.27 Gef. C 80.76 H 4.46 N 8.22

Acetylen und nichtkonjugierte Derivate als Dipolarophile

1'-(4-Chlorphenyl)-spiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carbonitril (9): In einer Druckflasche erwärmte man 520 mg (1.58 mmol) 1 mit ca. 3–4 g *Acetylen* in 170 ml *Aceton* 14 d im 48°-Bad. Die Lösung hinterließ einen rotgelben, teilkristallinen Rückstand, der aus *Ethanol* 412 mg (78%) gelbe Prismen mit Schmp. 150–151.5°C erbrachte neben 30 mg 1, Schmp. 202°C (Zers.). Aus *Ethanol* kam 9 farblos mit Schmp. 152–153°C (geringe Zers.).

IR (KBr): 2220 m ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1632 schw ($\text{C}=\text{C}$); 1493 st, 1594 schw (Aromatenbanden); 826 m (C_6H_4 -Wagging); 739 st, 771 cm^{-1} m (C_{12}H_8 - und C_2H_2 -Wagging).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{ClN}_3$ (355.8) Ber. C 74.26 H 3.97 N 11.81 Gef. C 73.86 H 4.00 N 11.76

3'-Butyl-1'-(4-chlorphenyl)-spiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carbonitril (10): Einwirkung von 504 mg (1.53 mmol) 1 auf 4.0 g (49 mmol) 1-Hexin in 4 ml *Chlorbenzol* 8 d bei 70°C unter N_2 gab eine braunrote Lösung, die bei 45°C/10 Torr eingengt wurde. Aufbewahren mit 5 ml *Methanol* im Kühlschrank lieferte 436 mg mit Schmelzbereich 101–115°C; aus *Methanol* umkristallisiert, 395 mg (63%) farblose Spieße, Schmp. 116–117°C.

IR (KBr): 2216 st ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1678 m ($\text{C}=\text{C}$); 1495 st, 1592 schw (Aromatenbanden); 833 m (C_6H_4 -Wagging); 818 schw (4-H-Wagging?); 737, 768 cm^{-1} st (C_{12}H_8 -Wagging). – NMR (CDCl_3): τ = 2.3–2.9 (m, C_{12}H_8), 3.12 und 3.58 (2 mc, AA'BB', C_6H_4), 5.25 (s, Halbwertsbreite 3.8 Hz, 4'-H), 7.25–7.7 und 8.0–8.8 (2 m, 3 CH_2), 9.02 (t, J = 6.5 Hz, CH_3).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{ClN}_3$ (411.9) Ber. C 75.81 H 5.38 N 10.20 Gef. C 75.70 H 5.41 N 10.13

1'-(4-Chlorphenyl)-3'-(dimethoxymethyl)spiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-2'-carbonitril (11): In 15 ml Chlorbenzol erwärmte man 544 mg (1.65 mmol) **1** und 3.0 ml (6.3 mmol) *Propargylaldehyddimethylacetal* 10 d auf 75°C unter Schutzgas. Der Rückstand nach Einengen lieferte aus 30 ml Ethanol 475 mg (67%) **11**, farblose Nadeln, Schmp. 168–168.5°C nach Umlösen.

IR (KBr): 2220 m (C≡N); 1642 schw (C=C); 1056, 1099 st, 1108 cm⁻¹ m (C–O). – NMR (CDCl₃): τ = 2.4–2.9 (m, C₁₂H₈), 3.13 und 3.55 (2 mc, AA'BB' des C₆H₄Cl), 4.64 und 4.81 (2 d, J = 1.2 Hz, Aufspaltung erst nach 5facher Dehnung, 4'-H und Acetal-CH), 6.56 (s, 2OCH₃).

C₂₅H₂₀ClN₃O₂ (429.9) Ber. C 69.84 H 4.69 N 9.78 Gef. C 70.01 H 4.77 N 9.64

Azomethin-imin **1** und Acetylen-carbonsäureester

1'-(4-Chlorphenyl)-2'-cyanspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-4'-carbonsäure-methylester (12)

a) 4.08 g (12.4 mmol) **1** wurden in 20 ml Benzol mit 4.0 ml (47 mmol) *Propiolsäure-methylester* 3 h rückflußgekocht. Nach Eindampfen bis 12 Torr kochte man mit 20 ml Ethanol auf; in 2 Fraktionen isolierte man 4.13 g (81%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 201–203°C (Zers.); die Analysenprobe (Ethanol) schmolz bei 203–204°C und Zers.

IR (KBr): 2221 st (C≡N); 1696 st (C=O); 1634 st (C=C); 1490 st, 1592 schw (Ringschwingungen); 1212, 1197 st, 1092 m (C–O); 836 m (C₆H₄-Wagging); 745 cm⁻¹ st (C₁₂H₈-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 274 (4.29), 238 (4.55), 230 nm (4.59). – NMR (CDCl₃): τ = 2.25 bis 2.85 (m, C₁₂H₈), darin 2.75 (s, 3'-H?), 3.06 und 3.50 (2 mc, AA'BB', C₆H₄Cl), 6.62 (s, OCH₃).

C₂₄H₁₆ClN₃O₂ (413.8) Ber. C 69.65 H 3.90 N 10.15 Gef. C 70.10 H 3.95 N 10.61

b) ¹⁴⁾ 330 mg (1.0 mmol) **1** und 0.30 ml (3.5 mmol) *Propiolerster* in 1.5 ml Chlorbenzol reagierten 4 d bei Raumtemp. und gaben aus Ethanol 344 mg (83%) **12** mit Schmp. 200–202°C (Zers.).

1'-(4-Chlorphenyl)-spiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolin]-4'-carbonsäure-methylester (16)

a) 1.00 g (2.42 mmol) **12** wurden in 25 ml Eisessig und 25 ml Essigester in Gegenwart von 0.3 g 10proz. Palladium-Kohle bei Raumtemp. mit Wasserstoff geschüttelt, Aufnahme 10 mmol. Nach Absaugen und Auskochen des Katalysators mit Essigester engte man die organische Phase bis 50°C/11 Torr ein. Aus Methanol kamen 740 mg (79%) farblose, grün fluoreszierende Blättchen mit Schmp. 154–155°C, identisch mit dem Hydrierungsprodukt **16** des Acrylester-Addukts¹⁾ in Misch-Schmp., IR- und NMR-Spektrum.

b) 1.006 g (2.43 mmol) **12** wurden in 20 ml Dioxan mit 2.5 ml 5 N HCl 90 min rückflußgekocht, wobei 65 ml Gas (CO₂) austraten. Die rote Lösung wurde unter 12 Torr auf 5 ml eingengt und mit 75 ml Wasser und 45 ml Methylenchlorid aufgearbeitet. Die organische Phase hinterließ einen roten, im UV blaugrün fluoreszierenden Kristallkuchen. Aus heißem Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst, erhielt man insgesamt 694 mg (73%) farbloser, grün schimmernder Kristalle vom Schmp. 152–153°C (Lit.¹⁾ 155–156°C). IR-, UV- und NMR-Spektrum stimmten mit der Beschreibung für **16**¹⁾ überein.

C₂₃H₁₇ClN₂O₂ (388.8) Ber. C 71.04 H 4.41 N 7.21 Gef. C 71.48 H 4.72 N 7.31

1'-(4-Chlorphenyl)-2'-cyanspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-3'-carbonsäure-methylester (22): 3.00 g (9.10 mmol) **1** und 2.62 g (20 mmol) *trans*-3-Nitroacrylsäure-methylester¹⁵⁾ in 25 ml Benzol rührte man 9 h unter N₂ im 70°-Bad. Digerieren des tiefroten Eindampfrückstands mit Methanol lieferte unter Aufarbeitung der Mutterlauge 546 mg (15%) **22** in farblosen Nadeln, Schmp. 178–179.5°C.

IR (KBr): 2216 m (C≡N); 1722 st (C=O); 1642 m (C=C); 1486 st, 1590 schw (Aromatenbanden); 1220 st, gegliedert, 1090, 1104, 1130 m (C–O); 825 st (C₆H₄-Wagging); 739, 771 cm⁻¹

¹⁴⁾ Versuch von Dr. A. S. Kende, Univ. München 1961.

¹⁵⁾ H. Shechter und F. Conrad, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5610 (1953).

st ($C_{12}H_8$ -Wagging). — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.15-2.75$ (m, $C_{12}H_8$), 2.99 und 3.37 (AA'BB', als AB ausgewertet, $J = 9.1$ Hz, C_6H_4Cl), 3.93 (s, 4'-H), 6.02 (s, OCH_3).

$C_{24}H_{16}ClN_3O_2$ (413.8) Ber. C 69.65 H 3.90 N 10.15 Gef. C 69.57 H 3.94 N 10.09

1'-(4-Chlorphenyl)-5,5-diphenyl-2-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester (23): Der siedenden Lösung von 1.20 g (4.86 mmol) Oxalsäure-monomethylester-(4-chlorphenylhydrazid)-chlorid (**24**)¹⁶⁾ und 5.0 ml (28 mmol) 1,1-Diphenylethylen in 35 ml Benzol tropfte man in 10 h 2.0 ml (14 mmol) Triethylamin zu, wobei sich 621 mg (93%) Triethylammoniumchlorid abschieden. Das Filtrat wurde bis 130°/0.005 Torr eingedampft; aus 75 ml Ethanol kamen 1.04 g (55%) blaßgelber Rauten, Schmp. 167.5–169°C.

IR (KBr): 1724 st (C=O); 1492, 1588 st (Aromatenbanden); 1565 st (C=N?); 1250, 1295, 1152 st (C–O); 825 st (C_6H_4 -Wagging); 702, 760 cm^{-1} st (C_6H_5 - und $C_{12}H_8$ -Wagging). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 348 (4.29), 312 Schulter (3.87), 244 (4.14), 216 nm (4.32). — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.75$ (s, verbreitert, 2 C_6H_5), 3.13 (s, C_6H_4Cl), 6.13 (s, 4-H₂), 6.21 (s, OCH_3).

1'-(4-Chlorphenyl)-2'-cyan-3'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-4'-carbonsäure-methylester (13): 1.204 g (3.65 mmol) **1** lösten sich in 4.5 h in der siedenden Mischung von 5.0 ml Phenylpropionsäure-methylester und 30 ml Benzol unter Entfärbung. Der beim Einengen bis 100°C/2 Torr verbleibende Kristallrückstand ergab aus Propanol in mehreren Fraktionen 1.539 g (86%) vom Schmp. 191–192°C. Die farblosen Säulen der Analysenprobe (Ethanol) schmolzen bei 192–192.5°C.

IR (KBr): 2214 m (C≡N); 1696 st (C=O); 1626 m (C=C); 1490 m, 1592 schw (Aromatenbanden); 1200 st (C–O); 844 m (C_6H_4 -Wagging); 745 st, 687 schw ($C_{12}H_8$ -Wagging); ($CHCl_3$): 1718 st (C=O), 1652 cm^{-1} m (C=C). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 268 (4.36), 239 (4.58), 231 (4.58), 214 nm (4.62). — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.15-2.9$ (m, C_6H_5 und 8 Biph-H), 3.08 und 3.45 (AB mit $J = 8.6$ Hz, C_6H_4Cl), 6.88 (s, OCH_3).

$C_{30}H_{20}ClN_3O_2$ (489.9) Ber. C 73.54 H 4.11 N 8.58 Gef. C 73.67 H 4.22 N 8.29

Ethylester 14: Aus Propanol farblose Blättchen mit Schmp. 163–164°C, Ausb. 91%.

Säurebehandlung von 13: 1.00 g (2.04 mmol) **13** kochte man 13 h in 25 ml Dioxan und 2.0 ml 5 N HCl, wobei 55 ml Kohlendioxid austraten. Die oben für **16** beschriebene Aufarbeitung erbrachte aus Ethanol/Benzol 816 mg (85%) derbe gelbe Nadeln des *1'-(4-Chlorphenyl)-3'-phenylspiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolin]-4'-carbonsäure-methylesters (17)* mit grüner UV-Fluoreszenz, Schmp. 214–216°C.

IR: 1734 st in KBr, 1741 cm^{-1} st in $CHCl_3$ (C=O). — UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 358 (4.28), 283 Schulter (4.23), 261 (4.38), 235 (4.53), 228 nm (4.55). — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.15-2.95$ (m, C_6H_5 und $C_{12}H_8$), 3.18 und 3.45 (2 mc, AA'BB', C_6H_4Cl), 5.31 (s, 4'-H), 6.73 (s, OCH_3).

$C_{29}H_{21}ClN_2O_2$ (464.9) Ber. C 74.91 H 4.55 N 6.03

Gef. C 74.42 H 4.74 N 5.91 Mol.-Masse 455 (osmometr. in Benzol)

Acetophenon-[N-methyl-N-(4-chlorphenyl)hydrazon] zum UV-Vergleich (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 358 (4.00), 310 (3.81), 261 (4.12), 235 (4.24), 228 (4.26), 211 nm (4.37). Fluoren (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 301 (3.95), 289 (3.80), 262 nm (4.29).

Ethylester 18: Aus 1.20 g **14** durch 7stdg. Kochen in 20 ml Dioxan und 3 ml 5 N HCl zu 44%, Schmp. 209–210°C. — IR (KBr): 1731 cm^{-1} st (C=O). — NMR ($CDCl_3$): $\tau = 2.1-2.85$ (m, C_6H_5 und $C_{12}H_8$), 3.10 und 3.35 (AB mit $J = 9.2$ Hz, C_6H_4Cl), 5.22 (s, 4'-H), 6.20 (q, $J = 7.1$ Hz, OCH_2), 9.17 (t, CH_3).

¹⁶⁾ D. A. Bowack und A. Lapworth, J. Chem. Soc. **87**, 1854 (1905); R. Huisgen und H. J. Koch, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 (1955).

1'-(4-Chlorphenyl)-2'-cyanspiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (15): 555 mg (1.68 mmol) **1** lösten sich beim Rühren in 1.0 ml (8.2 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 20 ml Dioxan in 12 h bei Raumtemp.; nach Einengen bis 70°C/1 Torr rieb man mit Ether an und gelangte zu 735 mg (93 %) mit Schmp. 95.5–98°C. Aus Ethanol farblose, bei 98–99°C schmelzende Nadeln.

IR (KBr): 2222 m (C≡N); 1731 st, breit (C=O); 1665 m (C=C); 1212 st (C–O); 845 m (C₆H₄-Wagging); 745 cm⁻¹ st (C₁₂H₈-Wagging). (CHCl₃): 1735 st (C=O), 1660 cm⁻¹ m (C=C). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 238 (4.54), 230 (4.53), 213 nm (4.59). – NMR (CDCl₃): τ = 2.3–2.8 (m, C₁₂H₈), 3.05 und 3.40 (2mc, AA'BB', C₆H₄Cl), 5.97 (s, 3'-CO₂CH₃), 6.66 (s, 4'-CO₂CH₃).

C₂₆H₁₈ClN₃O₄ (471.9) Ber. C 66.17 H 3.85 N 8.90 Gef. C 65.94 H 4.09 N 8.76

1'-(4-Chlorphenyl)spiro[fluoren-9,5'-[2]pyrazolin]-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (19): 995 mg (2.11 mmol) **15** kochte man 2.5 h in 35 ml Dioxan mit 2.5 ml halbkonz. Salzsäure (0.33 m HCl), wobei 2.0 mmol Gas austraten. Die rotbraune Lösung wurde unter 12 Torr eingeeengt und mit 75 ml Wasser und 30 ml Chloroform geschüttelt. Der Rückstand der organischen Phase kristallisierte aus Ethanol: 632 mg mit Schmp. 146–147.5°C; dreimaliges Umlösen aus Ethanol ergab 508 mg (54 %) farbloser Nadeln mit Schmp. 176.5–177.5°C.

IR (KBr): 1730, 1704 st (C=O); 1485 st, 1592 m (Aromatenschwingungen); 1567 m (C=N?); 1290, 1240 st, 1222, 1121, 1140, 1092 m (C–O); 826 m (C₆H₄-Wagging); 751 st (C₁₂H₈-Wagging); (CHCl₃): 1742, 1707 cm⁻¹ (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 345 (4.25), 271 (4.26), 251 (4.24), 235 (4.48), 228 (4.50), 214 nm (4.61). – NMR (CDCl₃): τ = 2.1–2.9 (m, C₁₂H₈), 3.10 und 3.36 (AB mit J = 9.1 Hz, C₆H₄Cl), 5.29 (s, 4'-H), 6.06 (s, 3'-CO₂CH₃), 6.75 (s, 4'-CO₂CH₃). Das Singulett bei τ 5.29 entspricht einem Proton (4'-H); für eine Tautomerie mit dem Enhydrazin (3-Pyrazolin) bietet das Spektrum keinen Anhaltspunkt.

C₂₅H₁₉ClN₂O₄ (446.9) Ber. C 67.19 H 4.29 N 6.27 Gef. C 67.07 H 4.23 N 6.73

Azomethin-imin **1** und Benz-in

*2'-(4-Chlorphenyl)-1'-2'-dihydrospiro[fluoren-9,3'-[3H]indazol]-1'-carbonitril (25)*¹⁰⁾: 1.37 g (9.2 mmol) *Benzoldiazonium-2-carboxylat*¹²⁾ und 3.50 g (10.6 mmol) feingepulvertes **1** in 20 ml absol. Dioxan rührte man 6 h bei 45°C, wobei 92 % N₂ und 61 % CO₂ austraten. Nach Abdestillieren des Dioxans blieben beim Aufnehmen in Tetrachlorkohlenstoff 1.46 g (4.43 mmol) **1** ungelöst. Die mit 2 N NaOH und 2 N H₂SO₄ sowie mit Wasser gewaschene organische Phase hinterließ 2.47 g rohes **25**, Schmp. 163.5–171.5°C, das aus Isopropylalkohol zu 1.88 g (75%, bezogen auf verbrauchtes **1**) umgelöst wurde; Blättchen vom Schmp. 180.5–181.5°C (Zers.). Eine Rosafärbung wird durch Filtration der Lösung von **25** in CCl₄ durch Aluminiumoxid beseitigt.

IR (KBr): 2210 st (C≡N); 1485 st, 1603, 1594 m (Ringschwingungen); 835 (C₆H₄Cl-Wagging). 742, breit, gegliedert (C₆H₄- und C₁₂H₈-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 260 (4.17), 240 (4.36), 232 nm (4.38).

C₂₆H₁₆ClN₃ (405.9) Ber. C 76.94 H 3.97 N 10.35 Gef. C 76.95 H 3.76 N 10.23

Umsetzungen weiterer Azomethin-imine mit Acetylendicarbonsäureester

1-(4-Chlorphenyl)-2-cyan-5,5-diphenyl-3-pyrazolin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (28): 540 mg (1.63 mmol) frisch bereitetes N^α-(4-Chlorphenyl)-N^β-cyan-C,C-diphenyl-azomethinimin (**26**)¹³⁾ wurden mit 2.0 ml (16 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 20 ml Dioxan 10 h bei Raumtemp. geschüttelt. Die für **15** beschriebene Aufarbeitung lieferte 671 mg (87 %) mit Schmp. 172°C (Zers.); aus Ethanol farblose Spieße, Schmp. 173–173.5°C.

IR (KBr): 2224 st (C≡N); 1731, 1754 st (C=O); 1644 m (C=C); 1490 st, 1592 schw (Aromatenbanden); 1245, 1330 st, 1118 m (C–O); 828 m (C₆H₄-Wagging); 736, 698 cm⁻¹ st (C₆H₅-Wagging).

C₂₆H₂₀ClN₃O₄ (473.9) Ber. C 65.89 H 4.25 N 8.87 Gef. C 65.68 H 4.48 N 8.78

2'-Cyan-1'-(4-nitrophenyl)spiro[fluoren-9,5'-[3]pyrazolin]-3',4'-dicarbonsäure-dimethylester (30): 505 mg (1.48 mmol) C-(2,2'-Biphenylen)-N^β-cyan-N²-(4-nitrophenyl)-azomethinimin¹³⁾ reagierten mit 1.85 ml (15 mmol) Dipolarophil in 5 ml Chlorbenzol in 12 h bei 20°C zu einer gelben Lösung, die bis 75°C/1 Torr eingengt wurde. Aus 10 ml Ethanol kristallisierten 654 mg (91%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 146–147°C.

IR (KBr): 2204 m (C≡N); 1717, 1745 st (C=O); 1658 m (C=C); 1588, 1492 st (Aromatenbanden); 1318, 1510 st (NO₂); 1223 st, 1112 m (C–O); 845, 855 m (C₆H₄-Wagging); 740 cm⁻¹ st (C₁₂H₈-Wagging).

C₂₆H₁₈N₄O₆ (482.4) Ber. C 64.73 H 3.76 N 11.61 Gef. C 64.98 H 4.08 N 11.31

4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester¹⁷⁾: Der Lösung von 25.0 g (163 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin in 175 ml Pyridin rührte man langsam 18.0 g (166 mmol) Chlorameisensäure-ethylester zu, wobei durch Wasserkühlung die Temp. unter 20°C blieb. Nach 1 weiteren h fällte man mit Wasser die hellbraunen Nadeln des 4-Nitrobenzolhydrazocarbonsäure-ethylesters aus: 33.0 g (90%) vom Schmp. 196–197°C; aus viel Ethanol blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 197°C.

C₉H₁₁N₃O₄ (226.0) Ber. N 18.59 Gef. N 18.52

10.0 g (44 mmol) der Hydrazoverbindung wurden in 500 ml Chloroform mit der eiskalten Lösung von 6.0 g Natriumhydroxid in 100 ml Wasser, die mit 3.2 ml Brom (62 mmol NaOBr) versetzt war, 30 min geschüttelt. Die leuchtendrote Chloroformlösung wurde nach Waschen und Trocknen vom Solvens befreit und der Rückstand aus wenig Ethanol umgelöst: 7.0 g (71%) rote Nadeln der Azoverbindung vom Schmp. 73–74°C.

C₉H₉N₃O₄ (224.0) Ber. N 18.76 Gef. N 18.69

Versuch zur Darstellung des N²-(4-Nitrophenyl)-C,C-diphenyl-azomethinimin-N^β-carbonsäure-ethylesters (27): In einem durch Ausflämmen von Feuchtigkeit befreiten Zweihalskolben vereinigte man unter N₂ die Lösungen von 4.556 g (20.3 mmol) 4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester und 4.20 g (21.6 mmol) Diphenyldiazomethan in je 35 ml absol. Benzol. In 8 h im 35°-Bad traten 428 ml N₂ aus und bei 45 min Rückflußkochen weitere 22 ml N₂ (zusammen 98%). Nach Versetzen der i. Vak. eingengten Lösung mit Petrolether kristallisierten bei 0°C langsam 4.63 g orangegelber Prismen mit Schmp. 121–126°C (Zers.). Das sofort aufgenommene IR-Spektrum (KBr) ließ eine Mischung von 27 mit 4-Nitrobenzolhydrazocarbonsäure-ethylester vermuten: Die starken Banden bei 1656 (C=O) und 698 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging) schreiben wir 27 zu, während diejenigen bei 3300 (N–H), 1679 (C=O), 1508 und 1364 cm⁻¹ (NO₂) auf den Hydrozoester zurückgehen, der nach weiterem Umlösen aus Benzol/Petrolether rein vorlag, Schmp. 197°C. In einem weiteren Versuch wurden 87% davon als Folgeprodukt (Hydrolyse?) isoliert.

1-(4-Nitrophenyl)-5,5-diphenyl-3-pyrazolin-2,3,4-tricarbonsäure-2-ethylester-3,4-dimethylester (29): Eine wie oben aus 5.22 mmol 4-Nitrobenzolazocarbonsäure-ethylester und 5.25 mmol Diphenyldiazomethan bereitete, rote benzol. Lösung von 27 entfärbte sich nach Zugabe von 2.0 g (14 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 min unter Selbsterwärmung. Nach 5 h brachte man bis 100°C/0.1 Torr zur Trockne und kristallisierte aus 5 ml Ether 2.062 g (74%) 29; aus Ethanol farblose Spieße, Schmp. 158–159°C (geringe Zers.).

IR (KBr): 1711, 1742, 1695 (C=O), breit, gegliedert; 1620 st (C=C), 1588 st (Aromaten-schwingung); 1340, 1510 st (NO₂); 1250 breit, 1108, 1122 st (C–O); 853 st (C₆H₄-Wagging); 700, 748 cm⁻¹ st (C₆H₅-Wagging).

C₂₈H₂₅N₃O₈ (531.5) Ber. C 63.27 H 4.74 N 7.91 Gef. C 63.35 H 4.86 N 7.94

¹⁷⁾ Versuche von Dr. R. Fleischmann, Univ. München 1958.