

Thermische Cycloadditionen bekannter und neuer Sydnone an Acetylenester

Hans Gotthardt* und Friedemann Reiter¹⁾

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 23. Juni 1978

Als cyclische Azomethin-imine vereinigen sich die Sydnone **1a–j** bei 100–165°C mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester über nicht-isolierbare Primäraddukte unter CO₂-Abspaltung zu den überwiegend neuen Pyrazoldicarbonestern **3a–j** (62–99%; Tab. 1). Die analogen [3 + 2]-Cycloadditionen der Sydnone **1a–d, f–h, k** mit Propiolsäure-methylester liefern dagegen Gemische beider möglichen regioisomeren Pyrazolcarbonester vom Typ **4** (Tab. 2). Die konstitutionelle Zuordnung der isolierten Addukte basiert auf spektroskopischen Daten. Die hier und bei früheren thermischen Sydnon-Cycloadditionen beobachtete Regioselektivität wird qualitativ auf der Basis der MO-Störungstheorie diskutiert.

Thermal Cycloaddition Reactions of Known and New Sydnones with Acetylenic Esters

As cyclic azomethine imines, the sydnones **1a–j** combine at 100–165°C with dimethyl acetylenedicarboxylate *via* non-isolable primary adducts with evolution of carbon dioxide to produce the mainly new pyrazoledicarboxylic esters **3a–j** (62–99%; table 1). The analogous [3 + 2] cycloaddition reactions of the sydnones **1a–d, f–h, k** with methyl propiolate proceed with formation of mixtures of both possible regioisomeric pyrazolecarboxylic esters of type **4** (table 2). The structural assignment of the isolated adducts is based on spectroscopic data. The observed regioselectivity is qualitatively discussed on the basis of MO-perturbation theory.

Das im Sydnon-Ring enthaltene maskierte 1,3-dipolare System eines Azomethin-imins²⁾ macht diese Verbindungsklasse zu wertvollen Synthons für weiterführende Heterocyclensynthesen. So vereinigen sich Sydnone **1** mit Alkinen nach dem Schema der thermisch erlaubten [$\pi_4s + \pi_2s$]-Cycloaddition zu nicht-isolierbaren bicyclischen Primäraddukten vom Typ **2**, die unter rascher Kohlendioxid-Abspaltung in Pyrazole übergehen³⁾. Zahlreiche substituierte Pyrazol-Abkömmlinge wurden auf diesem Wege bereits der synthetischen Chemie erschlossen^{3–10)}.

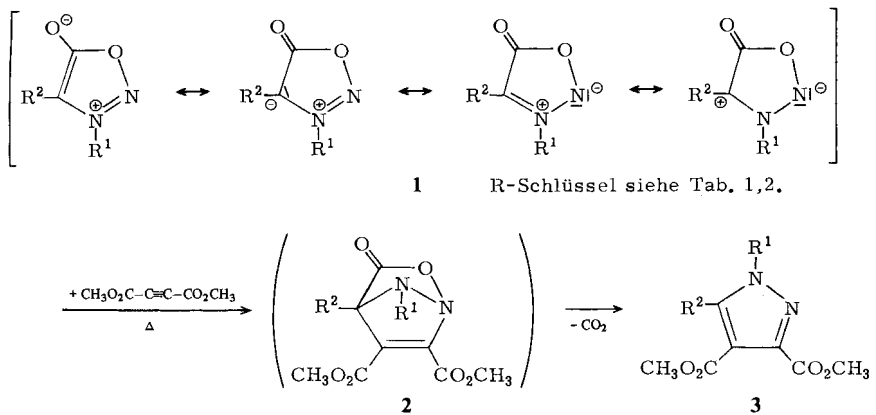
In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über einige weitere Cycloadditionen von überwiegend neuen Sydnonen¹¹⁾ an Ester des Acetylens.

A) [3 + 2]-Cycloadditionen der Sydnone an Acetylenedicarbonester

Obwohl schon früher bei den thermischen Cycloadditionen der Sydnone an CC-Dreifachbindungen die Natur des Alkyls vielfältig variiert wurde, blieb die Zahl der eingesetzten Sydnone auf relativ wenige, einfache Alkyl- und/oder Arylsubstituenten tragende Vertreter beschränkt^{3,4)}; dies trifft auch für später publizierte thermische Additionen zu^{6–8)}. Erst jüngst dienten Sydnone auch zur gezielten Synthese einiger 5-Chlor-, Brom- und Nitropyrazole^{9,10)}. Es schien daher interessant, weitere substituierte Vertreter der thermischen Cycloaddition zu unterwerfen, um den Einfluß elektronenanziehender und elektronenabstoßender Substituenten in 3- bzw. 4-Position

des Sydnorings qualitativ zu untersuchen. Diese thermische Cycloadditionsstudie dient gleichsam als Pendant zu den in einer weiteren Mitteilung beschriebenen photochemischen Additionsreaktionen der Sydnone¹²⁾.

Es wurde bereits beobachtet⁵⁾, daß 4-Methyl-3-phenylsydnon besonders rasch mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Propiolsäure-methylester reagiert. Es lag somit nahe, diese beiden Rekord-Dipolarophile bei unseren Untersuchungen einzusetzen. Die Cycloadditionen wurden in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel mit überschüssigem Alkin unter Lichtausschluß ausgeführt, wobei die volumetrische Verfolgung des im Zuge der Reaktion entwickelten Kohlendioxids die richtige Wahl der Reaktionstemperatur sowie eine bequeme Erkennung des Reaktionsabschlusses gestattete.



Tab. 1. Pyrazolonicarbonsäure-dimethylester 3 aus Sydnonen 1 und Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Ein- gesetztes 1	R ¹	R ²	Temp. [°C]	Zeit [h]	%	Pyrazol Schmp. [°C]	3
a	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	110	1.75	99	196-196.5	a
b	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	100-105	16	96	139-139.5	b
c	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	100-105	4	97	120-121.5	c
d	C ₆ H ₅	CH ₃ S	100	2	96	85.5-86	d
e	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	CH ₃ S	130-135	0.58	92	127.5-128.5	e
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ S	120-125	5.75	91	65.5-66.5	f
g	C ₆ H ₅	CH ₃ SO	135-140	26	63	129-133	g
h	C ₆ H ₅	CH ₃ CO	160	18 ^{a)}	62	89-90	h
i	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ CO	160-165	22 ^{a)}	95	82.5-83.5	i
j	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CN	160	24 ^{a)}	79	107-108	j

^{a)} Nach dieser Zeit war noch unverändertes Sydnon vorhanden.

So ist nach 1.75 h die CO₂-Entwicklung beendet, wenn man eine Toluol-Lösung aus 3-(4-Nitrophenyl)sydnon (1a)¹¹⁾ mit 3.5 Moläquivv. Acetylendicarbonsäure-dimethyl-

ester (= ADME) auf 110°C erwärmt. Durch Kristallisation des Eindampfrückstands gelangte man in 99proz. Ausbeute zum literaturbekannten Pyrazoldicarbonester **3a**¹³⁾.

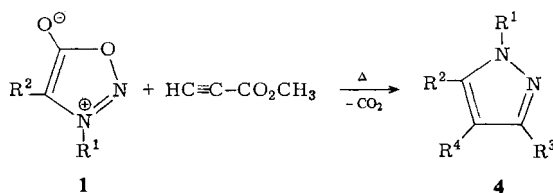
In gleicher Weise reagierten auch die Sydnone **1b–j**¹¹⁾ mit Acetylendicarbonester in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den neuen, kristallisierten Pyrazolen **3b–j** der Tab. 1. Ihre Konstitutionen sind mit der Bildungsweise und den spektroskopischen Daten in Einklang. Beispielsweise bieten die Pyrazoldicarbonester **3a, c–j** im Infrarotspektrum zwei Estercarbonylvalenzschwingungen bei 1750–1730 und 1732–1700 cm^{-1} . Auch die beiden Methoxygruppen erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum der Pyrazole **3b, c, f, j** als separierte, scharfe Singulets bei $\tau = 6.23–6.12$ und $6.06–5.98$, während sie in den Pyrazolen **3d, e, g–i** Anlaß zu nur einer Resonanz bei $\tau = 6.07–6.03$ geben.

Die ersten sechs Beispiele der Tab. 1 zeigten unter ähnlichen, allerdings nicht gleichen Reaktionsbedingungen keine augenfällige Auswirkung der Substituentenvariation auf die Reaktivität des eingesetzten Sydnons. Lediglich Tendenzen lassen sich erkennen; diese stimmen gut überein mit den literaturbekannten quantitativen Ergebnissen⁵⁾, die für Elektronendonatorsubstituenten in 3-Arylsyndnonen eine Absenkung, für Elektronenakzeptorsubstituenten dagegen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Cycloaddition an Phenylpropioisäureester zeigten. So reagierte das 3-(4-Nitrophenyl)-4-phenylsydnon (**1b**) erkennbar langsamer als das 4-unsubstituierte **1a**; entsprechendes wurde auch für das Diphenylsydnon im Vergleich zu 3-Phenylsydnon festgestellt⁵⁾. Die Einführung einer zweiten, beschleunigend wirkenden Nitrogruppe in den 3-Phenylkern kompensierte weitgehend den verlangsamenden Effekt des 4-Phenyls: **1c** reagierte wesentlich rascher als **1b**. Die Methylthiogruppe als Elektronendonator in 4-Position des Sydnons ließ qualitativ keinen desaktivierenden Einfluß erkennen; so reagierte **1d** vergleichbar rasch wie das 3-Phenylsydnon³⁾ mit Acetylendicarbonester. Selbst das mit zwei elektronenreichen Gruppen besetzte 3-(4-Dimethylaminophenyl)-4-(methylthio)sydnon (**1e**) lieferte bei 130–135°C in nur 35 min das erwartete Pyrazol **3e**. Ersatz der Methylthio- gegen die Phenylthiogruppe erforderte zwar zur vollständigen Addition etwas höhere Temperatur und längere Reaktionszeit, in beiden Fällen verlief die Produktbildung jedoch glatt und mit sehr guten Ausbeuten.

Zu einer deutlichen Verminderung der Additionsbereitschaft unter vergleichbaren Bedingungen führten Elektronenakzeptorgruppen in 4-Stellung. Während das 4-(Methylthio)sydnon **1d** bei 100°C rasch zu 96% **3d** reagierte, benötigte das entsprechende Sulfoxid **1g** eine Reaktionstemperatur von 135–140°C und wesentlich längere Reaktionszeit. undefinierter Eigenzerfall konkurrierte hier bereits mit der Cycloaddition: Aus der schwarzen, teerigen Reaktionsmischung konnte das Pyrazol **3g** erst nach schichtchromatographischer Reinigung zu 63% erhalten werden. Die Oxidation von **1d** mit stöchiometrischen Mengen Peressigsäure erwies sich als ergiebigerer Weg zu **3g**. Die 4-Acetylsydnone **1h, i** benötigten ebenso wie das Nitril **1j** noch drastischere Bedingungen. Während bei 135°C noch keine Gasentwicklung einsetzte, führte 18- bis 24stündiges Erhitzen auf 160°C zu schwarzen Reaktionslösungen, aus denen man schichtchromatographisch neben unvollständig umgesetzten Sydnonen die Pyrazole **3h–j** abtrennte. Eine Erklärung für die beobachtete Herabsetzung der Reaktivität durch elektronenanziehende Substituenten in 4-Position von **1** bietet die zusätzliche Delokalisierung der dipolterminalen negativen Ladung.

B) Additionen an Propiolsäure-methylester

Mit dem unsymmetrischen Alkin Propiolsäure-methylester (= PME) vereinigte sich Diphenylsydnon (**1k**) bei 110–115°C in 84proz. Ausbeute zu einer 1:1-Mischung aus beiden stellungsisomeren Pyrazolcarbonestern **4a, b**, die man schichtchromatographisch trennte. Auch die Umsetzungen der Sydnone **1a–d, f–h** mit Propiolsäureester lieferten stets beide regioisomeren Addukte **4c–p** der Tab. 2. Mit einer Ausnahme ermöglichte die präparative Schichtchromatographie (DC) die Trennung der Isomerenpaare und Charakterisierung der Addukte. Lediglich die aus **1a** hervorgehenden isomeren Pyrazolcarbonester **4c, d** konnten wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit nicht quantitativ getrennt werden. Reines **4c** war dagegen durch fraktionierende Kristallisation zugänglich.



Für die strukturelle Zuordnung der Adduktpaare erwies sich die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie als besonders leistungsfähig. Beispielsweise erschien im 3-Carbonester **4a** der Wasserstoff in 4-Position des Pyrazolringes als Singulett bei $\tau = 2.93$, während das 3-H im Isomeren **4b** bei $\tau = 1.83$ absorbierte (Tab. 2). Ebenso verhielten sich die Signale der Methoxygruppen: Mit $\tau = 6.28$ lag die Resonanz des 4-Carbonesters **4b** bei höherem Feld als im Regioisomeren **4a** ($\tau = 6.02$). In allen anderen Fällen konnte ebenso entschieden werden. Das 4ständige Proton im Pyrazolring trat normalerweise bei $\tau = 2.8$ bis 3.1 in Resonanz; durch eine 5-ständige Carbonyl- oder Sulfinylgruppe erfolgte Verschiebung nach $\tau = 2.52$. Bei den 4-Carbonestern verursachte dagegen die Nachbarstellung des Stickstoffatoms eine deutliche Tieffeldverschiebung; das 3-H erschien bei $\tau = 1.8-2.0$, wie für Pyrazole allgemein gefunden wird¹⁴⁾. Auch die Estermethylnsignale der Isomerenpaare waren deutlich separiert. So lag in allen untersuchten Beispielen die Resonanz der Methoxygruppe des 3-Esters stets bei tieferem Feld als die des regioisomeren 4-Esters (Tab. 2).

Die in Tab. 2 aufgeführten Isomerenverhältnisse ermittelten wir über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohgemische. Besonders auffallend ist die relativ geringe Regioselektivität der Sydnon-Cycloadditionen, die auch an einigen anderen Beispielen in der Literatur bereits dokumentiert ist³⁾. So zeigte das Diphenylsydnon (**1k**) keinerlei Selektivität, und die meisten anderen disubstituierten Sydnone unterschieden nur wenig zwischen den beiden möglichen Additionsrichtungen und lieferten 3-/4-Carbonestergemische der Zusammensetzung 53:47 bis 61:39. Lediglich die Produktmischung aus Propiolsäureester und dem 4-Methylsulfinyl-3-phenylsydnon (**1g**) enthielt den 3-Pyrazolcarbonester deutlich bevorzugt (81:19), wie es für die in 4-Stellung unsubstituierten Sydnone (z. B. **1a**; 3-Phenylsydnon³⁾) gleichfalls beobachtet wurde. Dagegen stellte 4-Methylthio-3-phenylsydnon (**1d**) den einzigen Vertreter dar, bei dem der 4-Pyrazolcarbonester im Rohgemisch schwach überwog (46:54).

Tab. 2. Pyrazolcarbonester 4 aus Sydnonen 1 und Propiolsäure-methylester

Ein- gesetztes 1	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	3:4-Ester	%	Schmp. [°C]	Pyrazol ¹ H-NMR [τ ^a) 4-H, 3-H OCH ₃	4
k	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	50:50	84	102–103 125–126	2.93 1.83	a b
a	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	H H	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	86:14	99	207.5–208	3.00	c d ^{e)}
b	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ 4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	56:44	88	148–148.5 146–146.5	2.93 1.78	e f
c	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃ 2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	61:39	91	139–139.5 182.5–183	2.88 1.80	g h
d	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ S CH ₃ S	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	46:54	89	82–83 55.5–56.5	3.08 1.88	i j
f	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ S C ₆ H ₅ S	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	53:47	95	Öl 87–88	2.96 1.78	k l
g	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ SO CH ₃ SO	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	81:19	80	118.5–119 140–140.5	2.52 1.91	m n
h	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	CH ₃ CO CH ₃ CO	CO ₂ CH ₃ H	H CO ₂ CH ₃	60:40	73	123.5–124.5 90–90.5	2.52 2.00	o p

a) In CDCl₃. — b) In CD₃NO₂ bei 65°C. — e) Nicht isomerenfrei erhalten.

C) Orientierungsphänomene bei den thermischen Sydnon-Cycloadditionen

In jüngster Zeit gelangte man mittels der MO-Störungstheorie zu weitgehendem Verständnis über die Reaktivitäten und Selektivitäten bei 1,3-Dipolaren Cycloadditionen. Nach diesem entwickelten Modell¹⁵⁻²¹⁾ sind für die günstigste Wechselwirkung zwischen 1,3-Dipol und Dipolarophil nicht nur eine möglichst geringe energetische Separation ihrer Grenzorbitale (HO-LU), sondern auch die Größen der Atomorbital-Koeffizienten an den beteiligten Reaktionszentren entscheidend. Für eine Reihe von Dipolarophilen und 1,3-Dipolen wurden diese Grenzorbitalenergien und Atomorbital-Koeffizienten berechnet, darunter auch für das hypothetische unsubstituierte Azomethin-imin²²⁾. Obwohl Substituenten die energetische Lage der Grenzorbitale und die Atomorbital-Koeffizientengröße oft entscheidend beeinflussen, lassen sich Orientierungsphänomene nach allgemeinen Regeln qualitativ deuten^{19, 21-24)}.

In den Sydnonen sind die Termini des Azomethin-imin-Systems über eine COO-Gruppierung zum Ring verknüpft, wobei sich nach den Regeln der Störungstheorie der Sauerstoff in 1-Stellung als schwacher Elektronendonatorsubstituent, die Carbonylgruppe am dipolterminalen C-Atom als Elektronenakzeptorsubstituent auswirkt. Eine stärkere Absenkung der LU- und geringere der HO-Orbitalenergie ist die Folge, so daß man für Sydnone bevorzugt LU(Dipol)-HO(Dipolarophil)-kontrollierte Cycloadditionen erwarten darf^{19, 22)}. Gleichzeitig verringern diese Substituenteneinflüsse die Atomorbital-Koeffizienten des LU-Grenzorbitals an C-4 und vergrößern sie an N-2; der relativ große Koeffizientenunterschied im unsubstituierten Azomethin-imin wird dadurch etwas ausgeglichen.

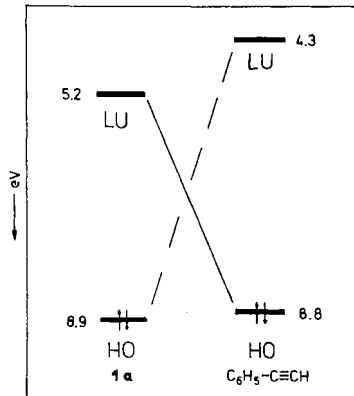
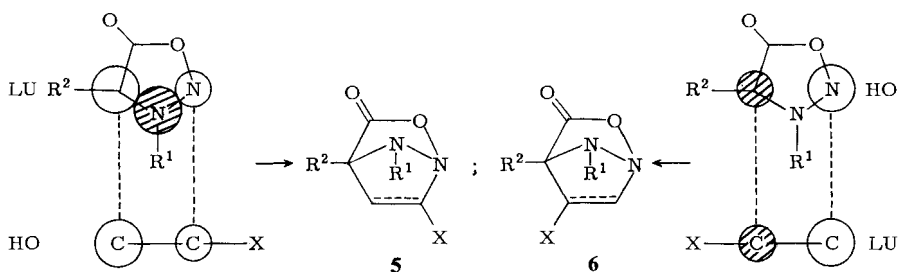


Abb. 1. HO-LU-Wechselwirkungsdiagramm von **1a** mit Phenylacetylen nach Herndon¹⁵⁾. Die HO-Orbitalenergien von **1a**²⁵⁾ und Phenylacetylen²²⁾ entsprechen den vertikalen Ionisationspotentialen der Photoelektronenspektren, während die LU-Energien auf UV-Daten²⁶⁾ basieren

Wie Abb. 1 am Beispiel der Cycloaddition von **1a** an Phenylacetylen veranschaulicht, dominiert tatsächlich die LU(Sydnon)-HO(Dipolarophil)-Grenzorbitalwechselwirkung. Da nun diejenige Additionsrichtung energetisch bevorzugt ist, bei der die neu zu knüpfenden σ -Bindungen zwischen den Termini von 1,3-Dipol und Dipolarophil mit den größten Atomorbital-Koeffizienten erfolgen, bedeutet dies für die Cycloadditionen von **1** an Phenylacetylen-Abkömmlinge eine dominierende Bildung von Pyrazolen, die sich durch CO_2 -Verlust aus den Primäraddukten vom Typ **5** ableiten.



Tatsächlich fand man schon früher bei den Cycloadditionen von monosubstituierten Sydnonen an Phenylacetylen bzw. Phenylpropionsäureester die regiospezifische Bildung von 3-Phenylpyrazolen³⁾. Eine analoge Regiospezifität beobachtete man auch bei den Additionen der Sydnone an Styrole, die ausschließlich die 3-Aryl-2-pyrazoline²⁷⁾ ergaben, während andere unsymmetrische Olefine beide Regioisomeren mit Bevorzugung des Addukts mit dem Substituenten in 3-Stellung des 2-Pyrazolins²⁷⁾ bzw. Pyrazols^{28, 29)} lieferten. Demgegenüber wird beispielsweise bei den Cycloadditionen des *C*-(2,2'-Biphenylen)-*N*^α-(4-chlorphenyl)-*N*^β-cyanazomethin-imins an elektronenarme monosubstituierte Alkene die umgekehrte Additionsrichtung bevorzugt realisiert²³⁾.

Im Propionsäure-methylester begegnet uns ein unsymmetrisches Alkin mit relativ niedriger HO-Grenzorbitalenergie, wie das vertikale Ionisationspotential von 11.15 eV²²⁾ impliziert. Hier können jetzt beide möglichen, im Formelbild skizzierten HO-LU-Wechselwirkungen zum Zuge kommen und über die Primäraddukte **5** und **6** zu den regioisomeren Adduktpaaren der Tab. 2 führen. Die immerhin noch beachtlichen Unterschiede in den Produktverhältnissen gehen auf das Konto der Sydnonsubstituenten. Daß dabei auch die nicht-dipolterminale Gruppe an N-3 des Sydnons gleichermaßen von Bedeutung ist wie der dipolterminale C-4-Substituent, wird beispielsweise in der Reihe 3-Benzyl-, 3-(4-Nitrophenyl)- und 3-Phenylsydnon deutlich: das 3-/4-Esterverhältnis ändert sich dabei von 100:0³⁾ über 86:14 nach 76:24³⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen. Für die Aufnahme der IR-, UV-, NMR- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60- und HA-60IL-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät. Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366}; Merck; wenn nicht anders erwähnt, diente als Fließmittel Benzol/5% Essigester. Schmp. unkorrigiert.

Thermische Cycloadditionen von Sydnonen an Acetylenester

Allgemeine Arbeitsweise: Sydnon und überschüssigen Acetylenester erhitzte man in Toluol, Xylol oder Mesitylen unter Lichtausschluß bis zur Beendigung der Gasentwicklung (Gasbürette) und trennte bzw. reinigte die Pyrazole durch präp. DC und/oder Kristallisation. Im Falle der Propiolester-Adduktpaare bildete jeweils der 3-Carbonester die untere, der 4-Ester die obere

Zone auf den DC-Platten. Die Isomenverhältnisse ermittelte man aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Eindampfdruckstände.

Pyrazoldicarbonester

1-(4-Nitrophenyl)-3,4-pyrazoldicarbonensäure-dimethylester (3a): Aus 0.621 g (3.00 mmol) 3-(4-Nitrophenyl)sydnon (**1a**)¹¹, 1.50 g (10.6 mmol) Acetylendicarbonensäure-dimethylester (= ADME), 5.0 ml Toluol; 1.75 h 110°C: 0.908 g (99%) farblose Kristalle mit Schmp. 196–196.5°C (aus Aceton; Lit.¹³⁾ 192–195°C).

IR (KBr): 3130, 3080, 3020, 2955, 2850 (CH), 1743, 1705 (C=O), 1613, 1597 (C=C), 1540, 1520 (antisymm. NO₂), 1342 (symm. NO₂), 1245 (CO), 858, 852 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 301 nm (4.32). – MS: *m/e* = 305 (73%, M⁺), 274 (100), 228 (17), 76 (5).

C₁₃H₁₁N₃O₆ (305.3) Ber. C 51.15 H 3.63 N 13.77 Gef. C 51.47 H 3.63 N 13.59

1-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-3,4-pyrazoldicarbonensäure-dimethylester (3b): 0.501 g (1.77 mmol) 3-(4-Nitrophenyl)-4-phenylsydnon (**1b**)¹¹, 1.03 g (7.25 mmol) ADME, 3.0 ml Toluol; 16 h 100 bis 105°C: 0.645 g (96%) feine Plättchen mit Schmp. 139–139.5°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3120, 3080, 3055, 2995, 2950, 2850, (CH), 1734 (C=O), 1612, 1593 (C=C), 1520 (antisymm. NO₂), 1345 (symm. NO₂), 1220 (CO), 860 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 770, 752, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1478, 1440 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 291 nm (4.15). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): τ = 6.23, 5.98 (2s, 2 OCH₃), 2.73–2.42 (m, C₆H₅), 2.70–1.72 (AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄).

C₁₉H₁₅N₃O₆ (381.4) Ber. C 59.84 H 3.97 N 11.02

Gef. C 59.59 H 4.07 N 10.67

Molmasse 378 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

1-(2,4-Dinitrophenyl)-5-phenyl-3,4-pyrazoldicarbonensäure-dimethylester (3c): 0.300 g (0.915 mmol) 3-(2,4-Dinitrophenyl)-4-phenylsydnon (**1c**)¹¹, 0.50 g (3.52 mmol) ADME, 3.0 ml Toluol; 4 h 100–105°C: 0.379 g (97%) blaßgelbe, verfilzte Nadeln mit Schmp. 120–121.5°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3120, 3090, 3030, 3000, 2950, 2875 (CH), 1730, 1715 sh (C=O), 1608, 1573 (C=C), 1540 (antisymm. NO₂), 1347 (symm. NO₂), 1220 (CO), 830, 800, 792 (1,2,4-trisubst. C₆H₃-Wagging), 768, 750, 740, 700, 696 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1463, 1072 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 278 nm (sh, 4.02). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): τ = 6.22, 6.02 (2s, 2 OCH₃), 2.78–2.53 (m, C₆H₅), 2.43 (d, A-Teil von ABM, J_{AB} = 8.5 Hz, Aromaten-6-H), 1.58 (dd, B-Teil, J_{AB} = 8.5 Hz, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-5-H), 1.23 (d, M-Teil, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-3-H).

C₁₉H₁₄N₄O₈ (426.4) Ber. C 53.53 H 3.31 N 13.14

Gef. C 53.62 H 3.29 N 13.36

Molmasse 428 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

5-Methylthio-1-phenyl-3,4-pyrazoldicarbonensäure-dimethylester (3d): 0.418 g (2.01 mmol) 4-Methylthio-3-phenylsydnon (**1d**)³⁰, 1.10 g (7.75 mmol) ADME, 3.0 ml Toluol; 2 h 100°C: 0.590 g (96%) gelbstichige Nadeln mit Schmp. 85.5–86°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3100, 3080, 3060, 3020, 2995, 2950, 2830 (CH), 1730, 1717 (C=O), 1591, 1508 (C=C), 1302, 1293, 1083 (CO), 770, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1479, 1318, 1210, 1120, 793 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 235 nm (4.16). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): τ = 7.68 (s, SCH₃), 6.03 (s, 2 OCH₃), 2.48 (s, C₆H₅).

C₁₄H₁₄N₂O₄S (306.3) Ber. C 54.89 H 4.61 N 9.15 S 10.47

Gef. C 55.03 H 4.61 N 8.92 S 10.69

Molmasse 309 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

1-(4-Dimethylaminophenyl)-5-methylthio-3,4-pyrazoldicarbonensäure-dimethylester (3e): 0.502 g (2.00 mmol) 3-(4-Dimethylaminophenyl)-4-(methylthio)sydnon (**1e**)¹¹, 1.00 ml (8.20 mmol) ADME,

3.0 ml Mesitylen; 35 min 130–135°C: 0.643 g (92%) ockergelbe Nadeln mit Schmp. 127.5–128.5°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3085, 3050, 3000, 2950, 2915, 2885, 2810 (CH), 1734, 1720 (C=O), 1609, 1520 (C=C), 1288, 1205 (CO), 821 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1188, 1082 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 265 (4.20), 300 nm (4.11). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.72 (s, SCH_3), 6.98 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.07 (s, 2 OCH_3), 3.35–2.58 (AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (349.4) Ber. C 55.00 H 5.48 N 12.03 S 9.18

Gef. C 55.09 H 5.48 N 11.88 S 9.08 Molmasse 349 (MS)

l-Phenyl-5-phenylthio-3,4-pyrazoldicarbon säure-dimethylester (**3f**): 0.594 g (2.20 mmol) 3-Phenyl-4-(phenylthio)sydnon (**1f**)¹¹, 1.00 g (7.04 mmol) ADME, 6.0 ml Xylol; 5.75 h 120–125°C: 0.733 g (91%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 65.5–66.5°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3045, 3010, 2990, 2955, 2880, 2830 (CH), 1735, 1725 (C=O), 1598, 1573, 1505 (C=C), 1283, 1223 (CO), 762, 755, 701, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1475, 1367, 1082 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 241 nm (4.27). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.16, 6.06 (2s, 2 OCH_3), 2.92 (mc, C_6H_5), 2.66 (s, C_6H_5).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (368.4) Ber. C 61.95 H 4.38 N 7.60 S 8.70

Gef. C 62.21 H 4.36 N 7.56 S 8.81 Molmasse 368 (MS)

5-Methylsulfinyl-*l*-phenyl-3,4-pyrazoldicarbon säure-dimethylester (**3g**): a) Aus 0.336 g (1.50 mmol) 4-Methylsulfinyl-3-phenylsydnon (**1g**)³⁰, 1.00 ml (8.20 mmol) ADME, 4.0 ml Mesitylen; 26 h 135–140°C: DC-Reinigung mit Benzol/10% Petrolether lieferte 0.302 g (63%) farblose, dicke Tafeln mit Schmp. 129–133°C (aus Methanol).

b) 51.0 mg (0.167 mmol) **3d** in 1.0 ml Eisessig oxidierte man mit 0.50 ml 0.33 M $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 12 h bei 20°C, goß in Wasser und arbeitete über die Methylenchloridphase auf: 52.0 mg (97%) **3g**, übereinstimmend mit obigem Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 3075, 3060, 3010, 2960, 2925 (CH), 1736, 1700 (C=O), 1596, 1503 (C=C), 1250 (CO), 1076 (S=O), 769, 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1472, 1285, 1110, 1091, 972 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.00 (s, SCH_3), 6.04 (s, 2 OCH_3), 2.48 (s, C_6H_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (322.3) Ber. C 52.17 H 4.38 N 8.69 S 9.95

Gef. C 52.16 H 4.33 N 8.56 S 10.12

Molmasse 320 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

5-Acetyl-*l*-phenyl-3,4-pyrazoldicarbon säure-dimethylester (**3h**): 0.408 g (2.00 mmol) 4-Acetyl-3-phenylsydnon (**1h**)³¹, 1.00 ml (8.20 mmol) ADME, 5.0 ml Xylol; 18 h 160°C: Nach präp. DC-Trennung mit Ether/70% Petrolether 0.26 mmol **1h** (untere Zone) und 0.326 g (62%) **3h** mit Schmp. 89–90°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3060, 3040, 3000, 2950, 2890 (CH), 1744, 1723 (Ester-C=O), 1683 (Keton-C=O), 1597, 1530, 1499 (C=C), 1240, 1208 (CO), 763, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1467, 1354 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 7.65 (s, CH_3), 6.03 (s, 2 OCH_3), 2.53 (s, C_6H_5).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (302.3) Ber. C 59.60 H 4.67 N 9.27

Gef. C 59.52 H 4.67 N 9.58

Molmasse 307.5 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

5-Acetyl-*l*-(4-methoxyphenyl)-3,4-pyrazoldicarbon säure-dimethylester (**3i**): 0.351 g (1.50 mmol) 4-Acetyl-3-(4-methoxyphenyl)sydnon (**1i**)¹¹, 1.00 ml (8.20 mmol) ADME, 5.0 ml Mesitylen; 22 h 160–165°C: Nach präp. DC-Trennung 21.0 mg **1i** und 0.443 g (95%) **3i**, farblose Nadeln mit Schmp. 82.5–83.5°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3060, 3040, 2992, 2940, 2830 (CH), 1727, 1720 (Ester-C=O), 1689 (Keton-C=O), 1608, 1586, 1513 (C=C), 1263, 1252, 1215 (CO), 845, 808 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1481, 1314, 1172, 1082 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.68$ (s, CH_3), 6.15 (s, OCH_3), 6.05 (s, 2 OCH_3), 3.13–2.60 (AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (332.3) Ber. C 57.83 H 4.85 N 8.43

Gef. C 57.88 H 4.87 N 8.27

Molmasse 338 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

5-Cyan-1-(4-methoxyphenyl)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (**3j**): 0.433 g (2.00 mmol) 3-(4-Methoxyphenyl)-4-sydnocarbonitril (**1j**)¹¹, 1.00 ml (8.20 mmol) ADME, 3.0 ml Xylol; 24 h 160°C: DC lieferte 65 mg **1j** und 0.420 g (79%) **3j**, farblose, dicke Tafeln mit Schmp. 107–108°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3070, 3030, 2950, 2910, 2830 (CH), 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1750, 1732 (C=O), 1608, 1592, 1510 (C=C), 1260, 1220 (CO), 830 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1300, 1095 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 288 nm (3.96). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.12$ (s, OCH_3), 6.00 (s, 2 OCH_3), 3.05–2.32 (AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ (315.3) Ber. C 57.14 H 4.16 N 13.33

Gef. C 57.37 H 4.34 N 13.46

Molmasse 316 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Pyrazolcarbonester

1,5-Diphenyl-3-pyrazolcarbonensäure-methylester (**4a**) und 1,5-Diphenyl-4-pyrazolcarbonensäure-methylester (**4b**): 0.476 g (2.00 mmol) Diphenylsydnon (**1k**)³², 0.50 ml (7.20 mmol) Propiolsäure-methylester (=PME), 4.0 ml Xylol; 12 h 110–115°C: Präp. DC mit Benzol/3% Essigester.

4a: Aus unterer Zone 0.220 g (40%) feine, glänzende Nadeln mit Schmp. 102–103°C (aus Benzol/Petrolether). – IR (KBr): 3060, 3020, 2995, 2950 (CH), 1720 (C=O), 1602, 1505 (C=C), 1227 (CO), 777, 768, 761, 700, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1470, 1444, 1120, 1009 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.34), 255 nm (sh, 4.20). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.02$ (s, OCH_3), 2.93 (s, Pyrazol-4-H), 2.75–2.50 (m, 2 C_6H_5).

4b: Aus Methanol 0.247 g (44%) sternförmige Kristalle mit Schmp. 125–126°C. – IR (KBr): 3110, 3060, 3040, 3020, 2985, 2945, 2830 (CH), 1720 (C=O), 1610, 1595, 1548, 1500 (C=C), 1216 (CO), 767, 700, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1447, 1428, 1387, 1283, 1125, 1080, 800, 780 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 252 nm (4.23). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.28$ (s, OCH_3), 2.85–2.27 (m, 2 C_6H_5), 1.83 (s, Pyrazol-3-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (278.3) Ber. C 73.37 H 5.07 N 10.07

4a: Gef. C 73.60 H 5.14 N 10.10

4b: Gef. C 73.79 H 5.16 N 9.87

1-(4-Nitrophenyl)-3-pyrazolcarbonensäure-methylester (**4c**) und 1-(4-Nitrophenyl)-4-pyrazolcarbonensäure-methylester (**4d**): 0.621 g (3.00 mmol) **1a**¹¹, 1.00 g (11.9 mmol) PME, 5.0 ml Toluol; 4 h 95–105°C: Die präp. DC-Trennung des zu 99% angefallenen Rohprodukts scheiterte an der Schwerlöslichkeit. Kristallisation aus ca. 35 ml Aceton lieferte 0.285 g isomerenfreies **4c** mit Schmp. 207.5–208°C. Aus der Mutterlauge Isomergemisch mit Schmp. 180–190°C.

4c: IR (KBr): 3170, 3130, 3090, 3060, 3020, 2960, 2930, 2840 (CH), 1733 (C=O), 1615, 1598 (C=C), 1515, 1502 (antisymm. NO_2), 1342 (symm. NO_2), 1270 (CO), 855 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging); starke Banden bei 1312, 1200, 1166, 1053, 950, 770, 750 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 308 nm (4.30). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 65°C): $\tau = 6.10$ (s, OCH_3), 3.00, 1.73 (AX, $J = 2.5$ Hz, Pyrazol-4-H, -5-H), 2.07–1.57 (AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ (247.2) Ber. C 53.44 H 3.67 N 17.00

Gef. C 53.68 H 3.82 N 16.90 Molmasse 247 (MS)

1-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4e) und 1-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4f): 0.810 g (2.86 mmol) **1b**¹¹⁾, 1.00 g (11.9 mmol) PME, 5.0 ml Toluol; 16 h 100–105°C: Präp. DC-Trennung mit Ether/70% Petrolether (viermal entwickelt).

4e: 0.471 g (51%) nahezu farblose Kristalle mit Schmp. 148–148.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3155, 3125, 3070, 2990, 2950, 2860 (CH), 1713 (C=O), 1613, 1597 (C=C), 1523 (antisymm. NO₂), 1350 (symm. NO₂), 1233 (CO), 865, 855 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 763, 698 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 298 nm (4.17). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.01 (s, OCH₃), 2.93 (s, Pyrazol-4-H), 2.78–2.45 (m, C₆H₅), 2.50–1.70 (AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄).

4f: 0.344 g (37%) fast farblose Blättchen mit Schmp. 146–146.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3125, 3085, 3050, 3015, 2990, 2940, 2830 (CH), 1712 (C=O), 1610, 1596, 1554, 1502 (C=C), 1522 (antisymm. NO₂), 1344 (symm. NO₂), 1223 (CO), 860, 855 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 768, 705 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1453, 1422, 1288, 1130 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 300 nm (4.19). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.25 (s, OCH₃), 2.78–2.39 (m, C₆H₅ und AA'-Teil von AA'BB', 2H, *p*-disubst. C₆H₄), 1.93–1.78 (BB'-Teil von AA'BB', 2 Aromaten-H), 1.78 (s, überlagert, Pyrazol-3-H).

C₁₇H₁₃N₃O₄ (323.3) Ber. C 63.16 H 4.05 N 13.90

4e: Gef. C 63.25 H 4.00 N 13.05

Molmasse 323 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

4f: Gef. C 63.38 H 4.05 N 13.10

Molmasse 320 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

1-(2,4-Dinitrophenyl)-5-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4g) und 1-(2,4-Dinitrophenyl)-5-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4h): 0.601 g (1.83 mmol) **1c**¹¹⁾, 0.75 g (8.93 mmol) PME, 5.0 ml Toluol; 18.5 h 100–105°C. Präp. DC mit Benzol (fünfmal entwickelt).

4g: 0.370 g (55%) hellgelbe, derbe Nadeln mit Schmp. 139–139.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3135, 3080, 3005, 2955, 2870 (CH), 1724 (C=O), 1608 (C=C), 1546, 1532 (antisymm. NO₂), 1350 (symm. NO₂), 1247, 1230 (CO), 834 (1,2,4-trisubst. C₆H₃-Wagging), 767, 762, 748 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); mittelstarke Banden bei 1469, 1448, 1370, 1120, 1002 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 282 nm (sh, 4.11). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.04 (s, OCH₃), 2.88 (s, Pyrazol-4-H), 2.80 bis 2.52 (m, C₆H₅), 2.26 (d, A-Teil von ABM, J_{AB} = 8.5 Hz, Aromaten-6-H), 1.48 (dd, B-Teil, J_{AB} = 8.5 Hz, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-5-H), 1.22 (d, M-Teil, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-3-H).

4h: 0.245 g (36%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 182.5–183°C (aus Methanol/50% Aceton). – IR (KBr): 3130, 3090, 3010, 2960, 2860 (CH), 1708, 1698 (C=O), 1610, 1580 (C=C), 1550, 1528 (antisymm. NO₂), 1358, 1343 (symm. NO₂), 1238 (CO), 833 (1,2,4-trisubst. C₆H₃-Wagging), 766, 747, 740, 700 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1440, 1387, 1260 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 285 nm (4.03). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.34 (s, OCH₃), 2.61 (s, C₆H₅), 2.60 (d, A-Teil von ABM, J_{AB} = 8.5 Hz, Aromaten-6-H), 1.80 (s, Pyrazol-3-H), 1.66 (dd, B-Teil, J_{AB} = 8.5 Hz, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-5-H), 1.29 (d, M-Teil, J_{BM} = 2.5 Hz, Aromaten-3-H).

C₁₇H₁₂N₄O₆ (368.3) Ber. C 55.44 H 3.28 N 15.21

4g: Gef. C 55.65 H 3.34 N 15.36

4h: Gef. C 55.77 H 3.37 N 15.07

5-Methylthio-1-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4i) und 5-Methylthio-1-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4j): 0.624 g (3.00 mmol) **1d**¹¹⁾, 1.50 ml (21.4 mmol) PME, 5.0 ml Toluol; 12.5 h 95–105°C. Präp. DC-Trennung (dreimal entwickelt).

4i: 0.289 g (39%) farblose Würfel mit Schmp. 82–83°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3070, 3025, 2995, 2950, 2925, 2900, 2840 (CH), 1733 (C=O), 1600 (C=C), 1240, 1225 (CO), 772, 763, 702 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1440, 1422, 1396, 1375, 1120 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 233 (4.15), 256 nm (sh, 4.03). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.60 (s, SCH₃), 6.04 (s, OCH₃), 3.08 (s, Pyrazol-4-H), 2.61–2.20 (m, C₆H₅).

4j: 0.368 g (50%) fast farblose Nadeln mit Schmp. 55.5–56.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3120, 3060, 3005, 2950, 2920, 2840 (CH), 1717 (C=O), 1595, 1525 (C=C), 1248, 1225 (CO), 778, 765 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1410, 1180, 1075, 973 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 251 nm (4.07). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.66 (s, SCH₃), 6.12 (s, OCH₃), 2.51 (s, C₆H₅), 1.88 (s, Pyrazol-3-H).

C₁₂H₁₂N₂O₂S (248.3) Ber. C 58.05 H 4.87 N 11.28 S 12.91

4i: Gef. C 58.34 H 4.98 N 10.96 S 13.17

Molmasse 247 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

4j: Gef. C 58.40 H 4.93 N 11.14 S 13.14

Molmasse 246 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

1-Phenyl-5-phenylthio-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4k) und 1-Phenyl-5-phenylthio-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4l): 0.703 g (2.60 mmol) **1f**¹¹, 1.70 g (20.2 mmol) PME, 1.0 ml Xylol; 35 h 140°C: Destillation des Rückstands bei 160–200°C (Bad)/0.003 Torr ergab 0.764 g (95%) öliges Isomerengemisch, das man zur Analyse nochmals bei 165–175°C (Bad)/0.001 Torr destillierte. Präp. DC-Trennung mit Ether/50% Petrolether lieferte die Reinkomponenten.

4k: Nicht-kristallisierendes, gelbstichiges Öl mit Sdp. 165–175°C (Bad)/0.001 Torr. – IR (Film): 3140, 3060, 3020, 3000, 2955, 2870 (CH), 1736, 1720 (C=O), 1605, 1592, 1578 (C=C), 1230 (CO), 777, 763, 742, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1440, 1363, 1128, 1010 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.13 (s, OCH₃), 2.96 (s, Pyrazol-4-H), 2.87 (s, C₆H₅), 2.62 (mc, C₆H₅).

4l: Farblose, dicke Tafeln mit Schmp. 87–88°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3060, 2940, 2830 (CH), 1725 (C=O), 1600, 1577, 1530, 1503 (C=C), 1235, 1218 (CO), 770, 755, 735, 680 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1408, 1064, 968 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 247 nm (4.33). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.30 (s, OCH₃), 2.98 (s, C₆H₅), 2.70 (mc, C₆H₅), 1.78 (s, Pyrazol-3-H).

C₁₇H₁₄N₂O₂S (310.4) Ber. C 65.79 H 4.55 N 9.03 S 10.33

Gemisch **4k, l**: Gef. C 66.21 H 4.78 N 8.76 S 10.47

Molmasse 315 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

4l: Gef. C 65.96 H 4.45 N 8.89 S 10.51

5-Methylsulfinyl-1-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4m) und 5-Methylsulfinyl-1-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4n): 0.560 g (2.50 mmol) **1g**³⁰, 1.00 ml (4.3 mmol) PME, 5.0 ml Mesitylen; 19 h 135–140°C: Präp. DC-Trennung mit Benzol/33% Essigester (viermal entwickelt).

4m: 0.431 g (65%) farblose Nadeln mit Schmp. 118.5–119°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3135, 3040, 3010, 2950, 2930, 2860 (CH), 1723 (C=O), 1600 (C=C), 1240 (CO), 1041 (S=O), 779, 763, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1134, 1007 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 254 nm (4.04). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.15 (s, SCH₃), 6.04 (s, OCH₃), 2.66–2.17 (m, C₆H₅), 2.52 (s, Pyrazol-4-H).

4n: 96.0 mg (15%) farblose Tafeln mit Schmp. 140–140.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3120, 3065, 3015, 2955, 2920, 2850 (CH), 1728, 1700 (C=O), 1596, 1524, 1500 (C=C), 1250 (CO), 1062, 1054 (S=O), 777, 762, 703, 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1443, 1409, 1168, 1084 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 250 nm (3.99). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.93 (s, SCH₃), 6.13 (s, OCH₃), 2.53 (s, C₆H₅), 1.91 (s, Pyrazol-3-H).

C₁₂H₁₂N₂O₃S (264.3) Ber. C 54.53 H 4.58 N 10.60 S 12.13

4m: Gef. C 54.62 H 4.59 N 10.84 S 12.43

Molmasse 268 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

4n: Gef. C 54.60 H 4.66 N 10.75 S 12.30

Molmasse 267 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

5-Acetyl-1-phenyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (4o) und 5-Acetyl-1-phenyl-4-pyrazolcarbonsäure-methylester (4p): 0.613 g (3.00 mmol) **1h**³¹, 2.00 ml (28.6 mmol) PME, 5.0 ml Mesitylen; 90 h 155–160°C.

4o: 0.340 g (46%) feine, verfilzte Nadeln mit Schmp. 123.5–124.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3120, 3070, 3060, 3000, 2950 (CH), 1718 (Ester-C=O), 1683 (Keton-C=O), 1598, 1520, 1500 (C=C), 1230 (CO), 782, 770, 694, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); mittelstarke Banden bei 1468, 1355, 1280, 1017, 1008 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): nur Endabsorption. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.53$ (s, CH_3), 6.06 (s, OCH_3), 2.60 (s, C_6H_5), 2.52 (s, Pyrazol-4-H).

4p: 0.273 g (37%) farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 90–90.5°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3120, 3070, 3005, 2955, 2840 (CH), 1722 (Ester-C=O), 1690 (Keton-C=O), 1593, 1540, 1497 (C=C), 1243 (CO), 777, 761, 688 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1400, 1367, 1277, 1217 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (4.01). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.48$ (s, CH_3), 6.15 (s, OCH_3), 2.58 (s, C_6H_5), 2.00 (s, Pyrazol-3-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (244.3) Ber. C 63.93 H 4.95 N 11.47

4o: Gef. C 64.17 H 5.25 N 11.74

Molmasse 246 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

4p: Gef. C 64.26 H 4.74 N 11.69

Molmasse 247 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Literatur

- ¹⁾ Auszug aus der Dissertation *F. Reiter*, Univ. München 1977.
- ²⁾ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).
- ³⁾ *R. Huisgen*, *H. Gotthardt* und *R. Grashey*, *Chem. Ber.* **101**, 536 (1968); *R. Huisgen*, *R. Grashey*, *H. Gotthardt* und *R. Schmidt*, *Angew. Chem.* **74**, 29 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 48 (1962).
- ⁴⁾ *H. Gotthardt*, *R. Huisgen* und *R. Knorr*, *Chem. Ber.* **101**, 1056 (1968).
- ⁵⁾ *R. Huisgen* und *H. Gotthardt*, *Chem. Ber.* **101**, 1059 (1968).
- ⁶⁾ *J. K. Stille*, *F. W. Harris* und *M. A. Bedford*, *J. Heterocycl. Chem.* **3**, 155 (1966).
- ⁷⁾ *J. G. Kolokol'tseva*, *V. N. Chistokletov*, *M. D. Stadnichuk* und *A. A. Petrov*, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 1820 (1968) [*Chem. Abstr.* **70**, 78067 s (1969)].
- ⁸⁾ *A. N. Pudovik* und *N. G. Khusainova*, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 697 (1970); **43**, 2329 (1973) [*Chem. Abstr.* **73**, 14923 x (1970), **80**, 43106 t (1974)].
- ⁹⁾ *H. Dickopp*, *Chem. Ber.* **107**, 3036 (1974).
- ¹⁰⁾ *B. V. Badami* und *G. S. Puranik*, *Indian J. Chem.* **12**, 671 (1974); *Can. J. Chem.* **53**, 913 (1975).
- ¹¹⁾ *H. Gotthardt* und *F. Reiter*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- ¹²⁾ *H. Gotthardt* und *F. Reiter*, *Chem. Ber.* **112**, 1206 (1979), nachstehend.
- ¹³⁾ *T. Eicher*, *S. Hünig* und *H. Hansen*, *Chem. Ber.* **102**, 2889 (1969).
- ¹⁴⁾ *T. J. Batterham*, *NMR Spectra of Simple Heterocycles*, J. Wiley & Sons, New York, N. Y. 1973.
- ¹⁵⁾ *W. C. Herndon*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **46**, 141 (1974); *Chem. Rev.* **72**, 157 (1972).
- ¹⁶⁾ *K. N. Houk*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8953 (1972).
- ¹⁷⁾ *J. Bastide*, *N. ElGhandour* und *O. Henri-Rousseau*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4225; *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2290.
- ¹⁸⁾ *J. Bastide* und *O. Henri-Rousseau*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2294.
- ¹⁹⁾ *K. N. Houk*, *J. Sims*, *C. R. Watts* und *L. J. Luskus*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973).
- ²⁰⁾ *K. N. Houk*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 361 (1975).
- ²¹⁾ *R. Huisgen*, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- ²²⁾ *K. N. Houk*, *J. Sims*, *R. E. Duke*, *R. W. Strozier* und *J. K. George*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973).
- ²³⁾ *R. Huisgen* und *A. Eckell*, *Chem. Ber.* **110**, 540 (1977).
- ²⁴⁾ *H. Gotthardt* und *C. M. Weissshuhn*, *Chem. Ber.* **111**, 2028 (1978).
- ²⁵⁾ Herrn Prof. *R. Sustmann*, Münster, danken wir bestens für die Aufnahme des Photoelektronenspektrums von **1a**.
- ²⁶⁾ *J. G. Calvert* und *J. N. Pitts*, *Photochemistry*, S. 254, J. Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y. 1966.
- ²⁷⁾ *H. Gotthardt* und *R. Huisgen*, *Chem. Ber.* **101**, 552 (1968).
- ²⁸⁾ *R. Huisgen*, *R. Grashey* und *H. Gotthardt*, *Chem. Ber.* **101**, 829 (1968).
- ²⁹⁾ *R. Huisgen* und *H. Gotthardt*, *Chem. Ber.* **101**, 839 (1968).
- ³⁰⁾ *Takeda Chemica Industries, Ltd.* (Erf. *K. Masuda* und *T. Okutani*), *Jpn. Pat.* 7020902 (15. Juli 1970) [*Chem. Abstr.* **73**, 87927 m (1970)]; *Tetrahedron* **30**, 409 (1974).
- ³¹⁾ *H.-J. Tien* und *M. Ohta*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2944 (1972).
- ³²⁾ *W. Baker*, *W. D. Ollis* und *V. D. Poole*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 307; **1950**, 1542.