

## Synthese und Reaktionen von 3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolinen<sup>1,2)</sup>

Leonhard Birkofer\* und Thomas Kühn

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,  
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 20. November 1980

Durch die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan an die *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethene **1a–c** werden die *trans*-3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-pyrazoline **2a–c** gewonnen. Die Thermolyse von **2a–c** führt stereospezifisch zu den *trans*-1,3-Bis(trimethylsilyl)propenen **7b, c** und **d**. Das Pyrazolin **2c** wird durch Reaktion mit Zn zu 3(5),4-Bis(trimethylsilyl)pyrazol (**8**) dehalogeniert. Bei der Einwirkung von Tetrachlor-*o*-benzochinon auf **2a** und von methanolischer NaOH auf **2b** und **c** tritt Dehydrosilylierung bzw. Halogen-trimethylsilan-Eliminierung zu den Pyrazolen **9–11** ein. **10** und **11** lassen sich protolytisch zu **12, 13** entsilylieren.

### Synthesis and Reactions of 3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolines<sup>1,2)</sup>

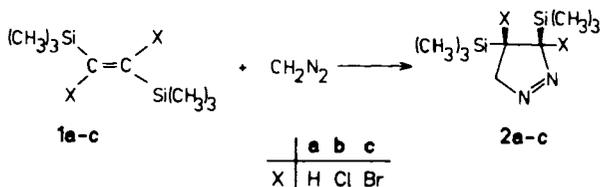
1,3-Dipolar cycloaddition of diazomethane to the *trans*-1,2-bis(trimethylsilyl)ethenes **1a–c** affords the *trans*-3,4-bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolines **2a–c**. Thermolysis of **2a–c** yields stereospecifically the *trans*-1,3-bis(trimethylsilyl)propenes **7b, c** and **d**. The pyrazoline **2c** is dehalogenated with Zn to give 3(5),4-bis(trimethylsilyl)pyrazole (**8**). Reaction of **2a** with tetrachloro-*o*-benzoquinone and of **2b** and **c** with methanolic NaOH leads to dehydrosilylation and elimination of halogenotrimethylsilane, respectively, with formation of the pyrazoles **9–11**. **10** and **11** can be desilylated by treatment with acid to yield **12** and **13**, resp.

Die stereospezifische 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen an Alkene<sup>3,4)</sup> ermöglicht einen einfachen Zugang zu 1-Pyrazolinen<sup>5,6,7)</sup>, die aufgrund ihrer großen Reaktivität zahlreiche Reaktionen, wie Isomerisierung zu 2-Pyrazolinen<sup>8)</sup>, Stickstoffabspaltung unter Bildung von Cyclopropanen und ungesättigten Verbindungen<sup>9,10)</sup> oder Umwandlung in Pyrazole<sup>11)</sup> eingehen können.

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Addition von Diazoalkanen an Silylacetylene<sup>12)</sup> studierten wir die Reaktion von *trans*-1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen (**1a**), *trans*-1,2-Dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)- (**1b**) und *trans*-1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**1c**) mit Diazomethan.

### 1-Pyrazoline

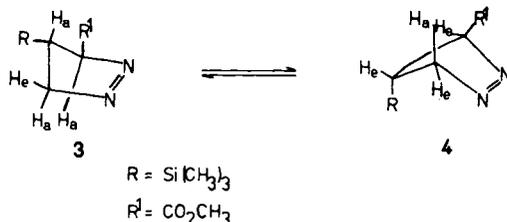
Bei der Umsetzung von **1a**<sup>13)</sup> mit Diazomethan erhielten wir bei  $-10^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 20 h *trans*-3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolin (**2a**), während die Reaktion von **1b** und **1c**<sup>13)</sup> mit Diazomethan erst nach 20 d *trans*-3,4-Dichlor- (**2b**) und *trans*-3,4-Dibrom-3,4-bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolin (**2c**) liefert. Wegen der Zersetzlichkeit von **2a–c** war es nicht möglich, davon Elementaranalysen zu erhalten.



Strukturbeweisend sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** treten die Ringprotonen als ABCX-System auf. Die chemischen Verschiebungen der Protonen in 3- und 5-Stellung ( $\delta = 4.28 - 4.52$ ; m) und das Aufspaltungsmuster von 4-H ( $\delta = 0.97$ ; ddd  $J = 10.1, 8.0$  und  $5.9$  Hz) beweisen die 1-Pyrazolin-Struktur und schließen das Vorliegen eines isomeren Produktes, das durch Wasserstoff- oder Trimethylsilyl-Verschiebung entstehen kann<sup>14</sup>, aus. Da die Cycloaddition stereospezifisch<sup>3,4</sup> verläuft, ist dem Additionsprodukt **2a** die *trans*-Konfiguration zuzuschreiben.

Im Off-Resonanz-Spektrum sind die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen von C-3 und -4 bei  $\delta = 86.3$  und  $18.6$  jeweils zum Dublett aufgespalten, während das Signal von C-5 bei  $\delta = 78.1$  eine Triplet-Aufspaltung zeigt.

Die aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten von  $5.9, 8.0$  und  $10.1$  Hz sind wesentlich kleiner als die von *Cunico* und *Lee*<sup>15</sup> für das analoge *trans*-3-Methoxycarbonyl-4-(trimethylsilyl)-1-pyrazolin angegebenen Kopplungen von  $9.2, 11.5$  und  $11.7$  Hz, die zugunsten der Envelope-Konformation **3** interpretiert wurden.



Wenn man von der Richtigkeit dieser Werte, die durch Analyse des Tieftemperaturspektrums des Pyrazolins erhalten wurden, ausgeht, sollte dieser große Unterschied auf konformative Effekte zurückzuführen sein. Die von uns gefundenen Kopplungskonstanten sind von ähnlicher Größe wie die für *trans*-3,4-Diphenyl-1-pyrazolin<sup>16</sup> ermittelten Werte von  $6.8, 6.9$  und  $9.6$  Hz. Die Tatsache, daß die *trans*-Kopplungen ( $6.8$  und  $6.9$  Hz) in dieser Verbindung kleiner sind als die *cis*-Kopplung ( $9.6$  Hz) weist auf einen wesentlichen Anteil der Konformation **4** im Gleichgewicht  $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{4}$  hin. Für das sterisch noch anspruchsvollere 3*r*-Methoxycarbonyl-4*c*-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-1-pyrazolin wurde eine noch kleinere *trans*-Kopplung ( $3.81$  Hz)<sup>17</sup> und im Kristallzustand durch Röntgenstrukturanalyse<sup>18</sup> eine zu **4** analoge Konformation mit pseudoaxialen Arylresten gefunden. Bei den Dihalogen-1-pyrazolinen **2b** und **c** erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Protonen in 5-Position wie erwartet als AB-System. Die große geminale Kopplung von etwa  $19$  Hz ist im Einklang mit der 1-Pyrazolin-Struktur ebenso wie das zu **2a** analoge chemische Verhalten.

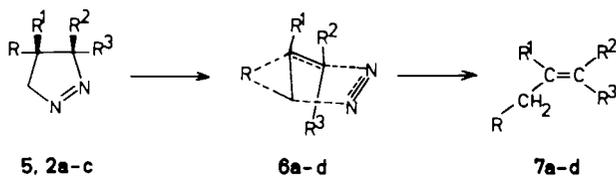
### Thermolyse der 1-Pyrazoline

Die Thermolyse von 1-Pyrazolinen<sup>6,9,10</sup> führt meist zu Gemischen von Cyclopropan-Derivaten und Olefinen. Hierbei wird in der Regel kein stereospezifischer Reaktionsablauf beobachtet<sup>19,20</sup>.

Im Fall der methylsubstituierten 1-Pyrazoline postulierten sowohl *Crawford* und *Erikson*<sup>21)</sup> als auch *Crawford* und *Ali*<sup>22)</sup> für den nicht stereospezifischen Reaktionsverlauf ein Singulett-Tri-methylen als Zwischenstufe.

Bei 4-alkylierten Pyrazolinen mit einer Methoxycarbonylgruppe in 3-Position verläuft die Thermolyse nach *McGreer* und *Wu*<sup>23)</sup> sowie *McGreer*, *Masters* und *Liu*<sup>9)</sup> stereospezifisch. So wird z. B. 4-Ethyl-3-methoxycarbonyl-3-methyl-1-pyrazolin (**5**) über den Übergangszustand **6a**, bei dem die Stickstoff-Eliminierung und die Wasserstoffwanderung von C-4 nach C-5 synchron verlaufen, in 3-Ethyl-2-methylcrotonsäure-methylester (**7a**) übergeführt.

In Anbetracht des unterschiedlichen Verlaufs der Thermolysen von 1-Pyrazolin-Derivaten war es von Interesse, das thermolytische Verhalten der silylierten 1-Pyrazoline **2a** – **c** zu untersuchen. Bei der Thermolyse von **2a** wurde als einziges flüchtiges Produkt das bereits auf anderem Wege<sup>24)</sup> hergestellte *trans*-1,3-Bis(trimethylsilyl)propen (**7b**) erhalten. Die Dihalogen-1-pyrazoline **2b** und **c** lieferten nur unter sehr schonenden Bedingungen definierte Zerfallsprodukte, bei denen es sich nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren um 1,2-Dichlor- (**7c**) und 1,2-Dibrom-1,3-bis(trimethylsilyl)propen (**7d**) handelt. Die Isolierung von jeweils nur einem Thermolyseprodukt weist auf einen streng stereospezifischen Reaktionsverlauf hin und legt den von *McGreer*<sup>9,23)</sup> vorgeschlagenen Mechanismus nahe. Im Gegensatz zu diesem findet hier jedoch keine Wasserstoff-, sondern eine synchrone Silylgruppen-Wanderung (von C-4 nach C-5) und Stickstoff-Eliminierung über die Übergangszustände **6b**, **c** und **d** statt. Eine gleiche Beobachtung machten *Cunico* und *Lee*<sup>15)</sup> bei *cis*- und *trans*-3-Methoxycarbonyl-4-trimethylsilyl-1-pyrazolin, wobei bereits bei Raumtemperatur unter synchroner N<sub>2</sub>-Eliminierung und Silylgruppen-Wanderung (von C-4 nach C-5) *cis*- bzw. *trans*-4-(Trimethylsilyl)crotonsäure-methylester gebildet werden.

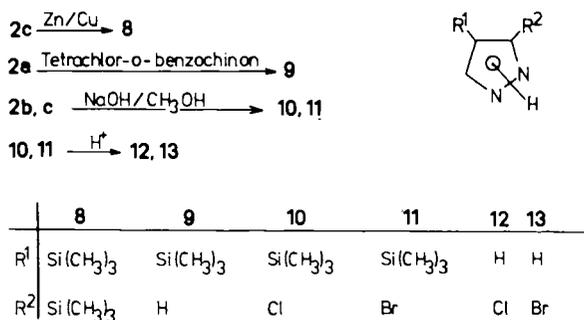


	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
<b>5</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>6a, 7a</b>
<b>2a</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	<b>6b, 7b</b>
<b>2b</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl	<b>6c, 7c</b>
<b>2c</b>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Br	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Br	<b>6d, 7d</b>

### Umwandlung der 1-Pyrazoline in Pyrazole

Behandelt man **2c** mit verkupfertem Zink, tritt Brom-Eliminierung unter Bildung von 3(5),4-Bis(trimethylsilyl)pyrazol (**8**) ein, das mit dem von uns früher<sup>12)</sup> durch Diazomethan-Addition an Bis(trimethylsilyl)ethin dargestellten Präparat identisch ist. Da sich Chinone, insbesondere Tetrachlor-*o*-benzochinon, als Dehydrierungsreagenzien von Hydroaromaten<sup>25,26)</sup> eignen, setzten wir **2a** mit diesem Chinon-Derivat um. Es

konnte jedoch nicht das erwartete **8** als Dehydrierungsprodukt aufgefunden werden. Wir isolierten als einziges Aromatisierungsprodukt 4-(Trimethylsilyl)pyrazol (**9**), das mit dem von uns<sup>12)</sup> durch nucleophile Entsilylierung von **8** erhaltenen Produkt identisch ist. Die regiospezifische Trimethylsilan-Eliminierung läßt sich durch Hydrid-Übertragung<sup>26)</sup> vom elektronenreichen C-4-Atom auf das Chinon und eine anschließende rasche Abspaltung der Trimethylsilylgruppe in 3-Position durch das Anion des Tetrachlorbrenzcatechins erklären. Durch Umsetzung der Dihalogenpyrazoline **2b** und **c** mit methanolischer Natronlauge erhielten wir unter Eliminierung von Chlor- bzw. Bromtrimethylsilan 3(5)-Chlor- (**10**) bzw. 3(5)-Brom-4-(trimethylsilyl)pyrazol (**11**). Das zu **11** isomere 4-Brom-3(5)-(trimethylsilyl)pyrazol hatten wir früher<sup>12)</sup> bereits beschrieben.



Die regiospezifische Eliminierung von Halogentrimethylsilan kann erklärt werden, da bekanntlich<sup>12)</sup> die Trimethylsilylgruppe am elektronenarmen C-3 durch Alkali nucleophil leicht abgespalten wird und anschließend der Austritt des Halogenid-Ions in 4-Position erfolgt.

Die protolytische Entsilylierung der bisher unbekanntenen Pyrazole **10** und **11** führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu 3(5)-Chlor- (**12**) bzw. 3(5)-Brompyrazol (**13**). Die Darstellung von **12** und **13** bietet eine Alternative zu den bisher beschriebenen Syntheseverfahren von 3(5)-Halogenpyrazolen<sup>27,28)</sup>.

Die Massenspektren wurden liebenswürdigerweise von Herrn Dr. G. Schmidtberg und die NMR-Spektren von den Herren Dr. H. Haddad und Dr. A. Steigel aufgenommen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: IR-Gitterspektrometer Typ F 521 der Firma Perkin-Elmer. – <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Spektrometer A-60A und XL 100 der Firma Varian. Wenn nicht anders angegeben, diente Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard. – Massenspektren: Varian MAT, Bremen, Modell CH 5, mit einem Hewlett Packard Gaschromatographen, Modell 5750 gekoppelt. – Die Umsetzungen wurden gaschromatographisch mit Chromatographen der Firma Hewlett-Packard, 703 Böblingen, Modell 5700 A und 5710 A verfolgt; 2,50 m × 2 mm-Stahlsäulen, 10% Silicongummi UCCW 982 auf Chromosorb W (AW DMCS), 80–100 mesh.

*trans*-3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolin (**2a**): Zu 100 ml einer kalten, frisch dest. Lösung von 3.60 g (85.7 mmol) Diazomethan (die Synthese von Diazomethan wurde in Abweichung der Me-

thode von *Arndt*<sup>29</sup>) in Pentan statt Ether durchgeführt) in 100 ml Pentan wurden 1.72 g (10.0 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilyl)ethen (**1a**)<sup>13</sup>) gegeben. Nach 20 h Stehenlassen unter Lichtausschluß bei  $-10^{\circ}\text{C}$  wurde die blaßgelbe Lösung filtriert, im Rotationsverdampfer unter Eiswasserkühlung i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die über den weiß ausgefallenen Kristallen stehende Lösung wurde rasch dekantiert. Nach Entfernen von Pentanresten i. Vak. unter Eiskühlung blieben 2.10 g (98%) **2a** als farbloses Öl zurück, Schmp.  $-5$  bis  $-3^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.52-4.28$  (m, 3- und 5-H), 0.97 (ddd,  $J = 10.05, 8.00$  und  $5.85$  Hz, 4-H), 0.10 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>),  $-0.08$  (s, 4-SiMe<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 86.3$  (C-3), 78.1 (C-5), 18.6 (C-4),  $-3.2$  (4-SiMe<sub>3</sub>) und  $-3.5$  (3-SiMe<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e = 214$ .

*trans*-3,4-Dichlor-3,4-bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolin (**2b**): 5.0 g (21.6 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**1b**)<sup>13</sup>) in 10 ml absol. Pentan wurden zu 120 ml einer ca. 4.8proz. Lösung von Diazomethan in Pentan gegeben. Innerhalb von 20 d wurden noch fünfmal je 200 ml einer ca. 2.8proz. Lösung von Diazomethan in Pentan zugefügt. Anschließend wurde filtriert und das Pentan unter Eiskühlung i. Vak. abdestilliert. Ausb. nach fraktionierter Kristallisation aus Pentan bei  $-70^{\circ}\text{C}$  5.61 g (92%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.96$  (d,  $J = 19$  Hz, 5-H), 4.87 (d,  $J = 19$  Hz, 5-H), 0.34 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>), 0.19 (s, 4-SiMe<sub>3</sub>).

*trans*-3,4-Dibrom-3,4-bis(trimethylsilyl)-1-pyrazolin (**2c**): Zu 4.0 g (12.1 mmol) 1,2-Dibrom-1,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**1c**)<sup>13</sup>) wurden 150 ml einer Pentanlösung, die 3.8% Diazomethan enthielt, gegeben. Man bewahrte unter Lichtausschluß bei  $-10^{\circ}\text{C}$  auf und gab innerhalb 21 d dreimal je 150 ml einer etwa 3.8proz. Diazomethanlösung zu. Nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. im Rotationsverdampfer unter Eiswasserkühlung blieben 4.42 g (98%) wüzig riechendes farbloses Öl zurück. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 5.10$  (d,  $J = 18.6$  Hz, 5-H), 4.57 (d,  $J = 18.6$  Hz, 5-H), 0.42 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>), 9.66 (s, 4-SiMe<sub>3</sub>).

*trans*-1,3-Bis(trimethylsilyl)propen (**7b**): 2.0 g (9.3 mmol) frisch synthetisiertes **2a** wurden in einer Destillationsapparatur langsam auf  $100^{\circ}\text{C}$  Badtemp. erwärmt. Nach anfänglich starkem Schäumen gingen 1.11 g (68%) farblose Flüssigkeit mit Sdp.  $75^{\circ}\text{C}/30$  Torr (Lit.<sup>24</sup>)  $171^{\circ}\text{C}/760$  Torr) über;  $n_D^{20} = 1.4352$  (Lit.<sup>24</sup>) 1.4390. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.04$  (td,  $J = 18$  Hz, 2-H), 5.46 (d,  $J = 18$  Hz, 1-H), 1.63 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3-H), 0.04 (s, 1-SiMe<sub>3</sub>), 0 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>). – IR (Film): 2800–3000 (CH<sub>3</sub>), 1250 (SiMe<sub>3</sub>),  $1601\text{ cm}^{-1}$  (C=C). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.0$  (3-SiMe<sub>3</sub>),  $-0.4$  (1-SiMe<sub>3</sub>), 28.4 (C-3), 129.3 und 144.8 (C-2 und -1). – MS (70 eV):  $m/e = 186$ .

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{Si}_2$  (186.5) Ber. C 57.97 H 11.89 Gef. C 57.93 H 11.82

*trans*-1,2-Dichlor-1,3-bis(trimethylsilyl)propen (**7c**): Aus 4.84 g (20.0 mmol) **1b** dargestelltes **2b** wurde i. Vak. langsam erhitzt, wobei unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung 1.41 g (56%) **7c** überdestillierten. Sdp.  $64^{\circ}\text{C}/5.3$  Torr,  $n_D^{20} = 1.4750$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.28$  (s, 3-H), 0.28 (s, 1-SiMe<sub>3</sub>), 0.12 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>). – IR (Film): 2840–3000 (CH<sub>3</sub>), 1244 (SiMe<sub>3</sub>),  $1571\text{ cm}^{-1}$  (C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 254$  ( $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (255.3) Ber. C 42.34 H 7.89 Cl 27.76 Gef. C 43.05 H 7.88 Cl 27.17

*trans*-1,2-Dibrom-1,3-bis(trimethylsilyl)propen (**7d**): 10.0 g (30.3 mmol) **1c** wurden, wie beschrieben in **2c** übergeführt. Die Pentanlösung wurde jedoch nicht eingengt, sondern bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren in eine Mischung aus 200 ml 25proz. wäßr. Natronlauge und 200 ml Methanol eingetragen. Nach Abtrennen, Neutralwaschen und Trocknen der Pentanphase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  engte man im Rotationsverdampfer i. Vak. ein und erhielt nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (5:1 v/v) 3.65 g (35%) **7d** vom Schmp.  $103^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.59$  (s, 3-H), 0.33 (s, 1-SiMe<sub>3</sub>), 0.15 (s, 3-SiMe<sub>3</sub>). – IR (Film): 2850–2990 (CH<sub>3</sub>), 1248 (SiMe<sub>3</sub>),  $1569\text{ cm}^{-1}$  (C=C). – MS (70 eV):  $m/e = 342$  ( $^{79}\text{Br}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Si}_2$  (344.3) Ber. C 31.41 H 5.86 Br 46.43 Gef. C 31.52 H 6.08 Br 44.50

**3(5),4-Bis(trimethylsilyl)pyrazol (8):** Eine auf 0 °C gekühlte Mischung aus 3.0 g mit Kupfer aktiviertem Zinkpulver<sup>30</sup>, 3.90 g (10.5 mmol) **2c** und 15 ml absol. Ethanol wurde unter magnetischem Rühren auf 30 °C erwärmt und nach 6 h filtriert. Nach Entfernen des Ethanols im Rotationsverdampfer i. Vak. wurde das zurückbleibende Öl mit 20 ml Pentan digeriert, die Pentanlösung mit 0.5 N wäbr. Natronlauge und zweimal mit dest. Wasser neutral gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Filtrieren, Abdestillieren des Pentans i. Vak. und Umkristallisieren der zurückgebliebenen, auf Ton abgepressten Kristalle aus absol. Pentan bei -70 °C ergaben 860 mg (38%) **8** vom Schmp. 115–116 °C (Lit.<sup>12</sup> 116–117.5 °C). Der Misch.-Schmp. mit authent. **8**<sup>12</sup> war nicht erniedrigt.

**4-(Trimethylsilyl)pyrazol (9):** Zu einer auf 15 °C gekühlten Lösung von 6.50 g (30.3 mmol) **2a** in 60 ml absol. Benzol wurden portionsweise unter magnetischem Rühren 7.0 g (28.8 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon gegeben. Nach 14 h Rühren bei Raumtemp. und Abdestillieren des Benzols i. Vak. wurde das zurückbleibende rotbraune Öl mit Pentan digeriert. Von teerigen Produkten wurde dekantiert. Entfärben der Pentanlösung mit Aktivkohle, Einengen im Rotationsverdampfer i. Vak. und fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferten 1.70 g (42%) **9** vom Sdp. 99.5 °C/2.5 Torr und Schmp. 63 °C. Der Misch.-Schmp. mit authent. **9**<sup>12</sup> war nicht erniedrigt.

**3(5)-Chlor-4-(trimethylsilyl)pyrazol (10):** In eine Mischung aus 30 ml Methanol und 30 ml 25proz. Natronlauge wurde unter Rühren eine Lösung von 4.29 g (15.2 mmol) **2b** in 30 ml Pentan eingetragen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. trennte man die Pentanlösung ab, neutralisierte die wäbr. Phase mit Salzsäure und schüttelte viermal mit je 40 ml Ether aus. Die vereinigten ether. Phasen wurden nach Waschen mit dest. Wasser über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, der Ether wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (2:3 v/v) umkristallisiert. Ausb. 2.42 g (89%), Schmp. 140.5 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.51 (s, breit, NH), 7.50 (s, 5-H), 0.31 (s, SiMe<sub>3</sub>). – IR (KBr): 3140 (NH), 1252 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 174 (<sup>35</sup>Cl).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>Si (174.7) Ber. C 41.25 H 6.35 Cl 20.28 Gef. C 41.35 H 6.48 Cl 19.41

**3(5)-Brom-4-(trimethylsilyl)pyrazol (11):** In eine auf 0 °C gekühlte Mischung aus 30 ml Methanol und 30 ml 25proz. Natronlauge wurde unter magnetischem Rühren eine Lösung von 11.5 g (33.5 mmol) **2c** in 50 ml Pentan eingetragen und anschließend 2 h gerührt. Wie bei der Darstellung von **10** wurde aufgearbeitet und aus Methanol/Wasser (2:3 v/v) umkristallisiert. Ausb. 6.10 g (83%), farblose Nadeln, Schmp. 136.5 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.68 (s, breit, NH), 7.48 (s, 5-H), 0.32 (s, SiMe<sub>3</sub>). – IR (KBr): 3130 (NH), 1250 cm<sup>-1</sup> (SiMe<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 218 (<sup>79</sup>Br).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>Si (219.2) Ber. C 32.88 H 5.06 Br 36.40 N 12.78  
Gef. C 32.95 H 5.03 Br 36.60 N 12.79

**3(5)-Chlorpyrazol (12):** Eine Lösung von 400 mg (2.43 mmol) **10** in 5 ml konz. Schwefelsäure wurde nach 3 h Erwärmen auf 80–110 °C unter Eiskühlung neutralisiert und mit Ether mehrmals extrahiert. Nach Waschen der vereinigten ether. Phasen mit dest. Wasser und Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernte man den Ether i. Vak. Nach Umkristallisation des kristallisierten Rückstandes aus Ethanol/Wasser (2:1 v/v) Ausb. 210 mg (90%), Schmp. 39–40 °C (Lit.<sup>27</sup> 40 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.25 (d, *J* = 2.4 Hz, 4-H), 7.57 (d, *J* = 2.4 Hz, 5-H), 10.16 (s, breit, NH). – MS (70 eV): *m/e* = 102 (<sup>35</sup>Cl).

**3(5)-Brompyrazol (13):** Nach Eintragen von 1.50 g (6.84 mmol) **11** unter magnetischem Rühren in 7 ml konz. Schwefelsäure und Erwärmen auf 50–60 °C wurde die Mischung nach 1 h auf 40 g Eis gegossen, neutralisiert und viermal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten ether. Phasen wurden nach Waschen mit Wasser und Schütteln mit wenig Aktivkohle filtriert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, im Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser (1:6

v/v) umkristallisiert. Ausb. 815 mg (81%), Schmp. 70°C (Lit.<sup>27</sup> 70°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CHCl<sub>3</sub>): δ = 13.53 (s, breit, NH), 7.60 (d, *J* = 2.5 Hz, 5-H), 6.30 (d, *J* = 2.5 Hz, 4-H). – IR (KBr): 3140 cm<sup>-1</sup> (NH). – MS (70 eV): *m/e* = 146 (<sup>79</sup>Br).

C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>BrN<sub>2</sub> (147.0) Ber. C 24.48 H 2.05 N 19.03 Gef. C 24.57 H 2.12 N 19.15

- 1) LXXIV. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXXIII. Mitteil.: *L. Birkofer, W. Grüner und O. Stuhl*, J. Organomet. Chem. **194**, 159 (1980).
- 2) Aus der Dissertation *Th. Kühn*, Univ. Düsseldorf 1977; s. a. *L. Birkofer*, Silicon as a Substituent and a Link of Heterocyclic Rings; vorgetragen am 18. 8. 1978 anlässlich des 5. internationalen Symposiums über siliciumorganische Verbindungen in Karlsruhe; J. Organomet. Chem. Library **9**, 295 (1980).
- 3) *R. Huisgen*, J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- 4) *W. Bihlmaier, J. Geittner, R. Huisgen und H. U. Reissig*, Heterocycles **10**, 147 (1978).
- 5) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 565 (1963).
- 6) *C. H. Jarboe* in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (*Weissberger-Wiley*), Bd. **22**, S. 177, Interscience Publishers, New York 1967.
- 7) *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 10/4, S. 473, Thieme, Stuttgart 1968.
- 8) *R. Huisgen, A. Ohta und J. Geittner*, Chem. Pharm. Bull. **23**, 2735 (1975).
- 9) *D. E. McGreer, I. N. B. Masters und M. T. H. Liu*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1975**, 1791.
- 10) *K. Tortschanoff, H. Kisch und O. E. Polansky*, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 449.
- 11) *R. Huisgen und H. U. Reissig*, Angew. Chem. **91**, 346 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 330 (1979).
- 12) *L. Birkofer und M. Franz*, Chem. Ber. **100**, 2681 (1967); **105**, 1759 (1972).
- 13) *L. Birkofer und Th. Kühn*, Chem. Ber. **111**, 3119 (1978).
- 14) *A. R. Bassindale und A. G. Brock*, Can. J. Chem. **52**, 3474 (1974).
- 15) *R. F. Junico und H. M. Lee*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 7613 (1977).
- 16) *J. Gleittner*, Dissertation, Univ. München 1974.
- 17) *J. P. Deleux, G. Leroy und J. Weiler*, Tetrahedron **29**, 1135 (1973).
- 18) *M. P. Rousseaux, J. Meunier-Piret, J. P. Putzeys, G. Germain und M. Van Meerssche*, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1720 (1972).
- 19) *D. E. McGreer und Y. Y. Wingfield*, Can. J. Chem. **47**, 3965 (1969).
- 20) *H. Kisch, F. Mark und O. E. Polansky*, Monatsh. Chem. **102**, 448 (1971).
- 21) *R. J. Crawford und G. L. Erikson*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3907 (1967).
- 22) *R. J. Crawford und L. H. Ali*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3908 (1967).
- 23) *D. E. McGreer und W. S. Wu*, Can. J. Chem. **45**, 461 (1967).
- 24) *E. Hengge und H. D. Pletka*, Monatsh. Chem. **104**, 1365 (1973).
- 25) *N. Latif, N. Mischriky und N. S. Girgis*, Chem. Ind. (London) **1976**, 28.
- 26) *E. A. Braude, L. M. Jackman und R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. **1954**, 3548.
- 27) *H. Reimlinger und A. Van Overstraeten*, Chem. Ber. **99**, 3350 (1966).
- 28) *P. Freche, A. Gorgues und E. Levas*, Tetrahedron Lett. **1976**, 1495; Tetrahedron **33**, 2069 (1977).
- 29) *F. Arndt* in Org. Synth., Coll. Vol. II, S. 165, John-Wiley & Sons, New York 1969.
- 30) *R. Wilkinson*, J. Chem. Soc. **1931**, 3057.

[377/80]