

Neue thermische Reaktionen von 3-Amino- und 4-(Phenylthio)sydnonen mit Alkinen und Alkenen

Hans Gotthardt* und Friedemann Reiter

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität – Gesamthochschule – Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 15. Dezember 1980

Als cyclische Azomethin-imine reagieren die 3-Aminosydnone **1a–c, e–h** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 80–160°C über nicht-isolierbare Primäraddukte vom Typ **3** unter Kohlendioxid-Abspaltung zu den 1-Aminopyrazolen **2a, c, d, e–h** (Ausb. 70–2%) der Tab. 1. Bei den analogen Reaktionen von **1a, e** wird auch noch überraschend das 1,2-Oxazin-6-on-Derivat **4** als Ergebnis einer zur Kohlendioxid-Abspaltung konkurrierenden cheletropen Aminonitren-Eliminierung aus dem Primäraddukt **3** gebildet. In einigen Fällen sind auch noch das 1-Methylpyrazol **13**, der Pyridinetetracarboxylierester **18** sowie das Benzothiophen-Derivat **19** isolierbar. Weiterhin werden Umsetzungen von **1** mit Diphenylacetylen, Styrol und Fumarsäuredimethylester beschrieben.

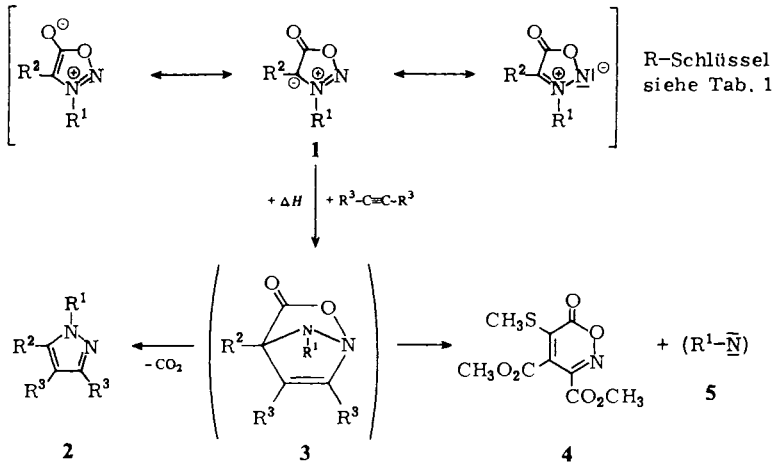
New Thermal Reactions of 3-Amino- and 4-(Phenylthio)sydnones with Alkynes and Alkenes

As cyclic azomethine imines, the 3-aminosydnones **1a–c, e–h** react at 80–160°C with dimethyl acetylenedicarboxylate *via* non-isolable primary adducts **3** with evolution of carbon dioxide to produce the 1-aminopyrazoles **2a, c, d, e–h** (yield 70–2%) of table 1. Surprisingly, the analogous reactions of **1a, e** proceed also with formation of the 1,2-oxazin-6-one derivative **4** as a result of an amino nitrene elimination from the primary adduct **3** which competes with the carbon dioxide elimination. In some cases, the 1-methylpyrazole **13**, the pyridinetetracarboxylic ester **18**, as well as the benzothiophene derivative **19** are also isolable. Furthermore, the reactions of **1** with diphenylacetylene, styrene and dimethyl fumarate are described.

Wegen ihrer 1,3-dipolaren Reaktivität gegenüber CC-Mehrfachbindungssystemen beinhalten die Sydnone vom Typ **1**^{1–5)} ein großes präparatives Potential für weiterführende Heterocyclensynthesen. So reagieren Sydnone beispielsweise thermisch mit Alkinen unter Kohlendioxid-Freisetzung zu Pyrazol-Derivaten^{6–8)}, während ihre Umsetzungen mit Alkenen in der Regel zu 2-Pyrazolin⁹⁾ führen. Bei der Untersuchung des photochemischen Verhaltens von 3-Aminosydnonen beobachteten wir unter anderem ungewöhnliche Isomerisierungen, die Produkte mit 2-Aza-1,3-diazoniacyclopentadien-1,4-diolat-Struktur ergaben¹⁰⁾. Auch die thermischen Reaktionen der 3-Aminosydnone in Gegenwart von Alkinen und Alkenen boten einige Überraschungen, über die wir hier berichten.

A. Reaktionen der 3-(Dialkylamino)sydnone **1** mit Alkinen

Im Vergleich zu den früher untersuchten Phenylsydnonen⁸⁾ entfalten die Sydnone vom Typ **1a–h** mit Dialkylamino-Substituenten in 3-Position gegenüber Alkinen im allgemeinen eine geringere Reaktivität. Deshalb setzten wir den hochaktiven Acetylendicarbonsäureester bei den nachstehend beschriebenen Reaktionen bevorzugt ein.

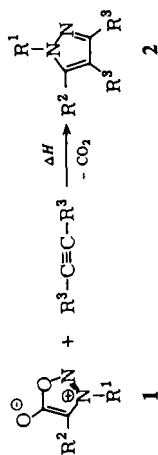


Erhitzte man das 3-(Dimethylamino)sydnon **1a** in Xylol in Gegenwart von 3.24 Mol-äquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester 18 Stunden auf 160°C , so lieferte die dünnschichtchromatographische Aufarbeitung (DC) neben dem in 31proz. Ausbeute entstandenen Pyrazoldicarbonsäureester **2a** überraschend noch zwei weitere Reaktionsprodukte, nämlich **4** (21%) und **13** (23%). Führte man dagegen die Umsetzung in siedendem Benzol durch, so bildeten sich außer 19% **2a** nur 14% **4**. Demgegenüber war **13** das einzige zu 9% isolierbare Reaktionsprodukt bei der unvollständigen Umsetzung des 4-Cyansydnon **1d** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 160°C (Tab. 1).

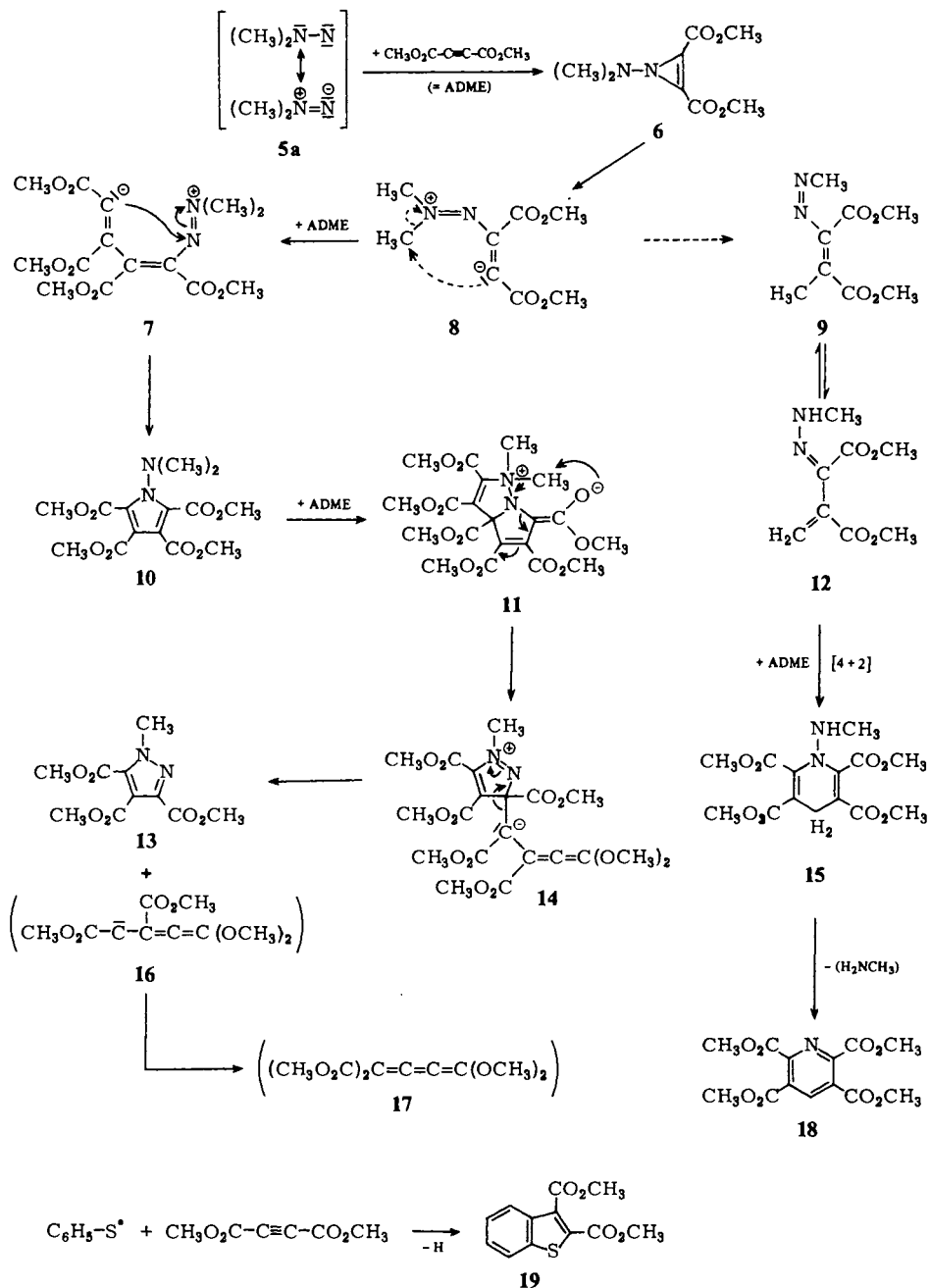
Die Daten der Elementaranalyse, das Molekül-Ion bei $m/e = 273$ (100%, M^+) im Massenspektrum, die Carbonylstreckschwingung bei 1732 cm^{-1} im IR-Spektrum sowie die vier scharfen Singulets bei $\delta = 2.53, 2.90, 3.90$ und 3.93 im [3:6:3:3]-Flächenverhältnis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigten für **2a** die Struktur eines durch Kohlendioxid-Verlust aus dem Primäraddukt **3a** entstandenen Pyrazoldicarbonsäureesters. Zur konstitutionellen Sicherung überführte man schließlich **2a** durch Desulfurierung mit Raney-Nickel in 81proz. Ausbeute in das Pyrazol-Derivat **2d**, das sich mit dem weiter unten beschriebenen Cycloaddukt aus **1c** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester als identisch erwies.

Demgegenüber indizierte bereits das Molekül-Ion bei $m/e = 259$ im Massenspektrum von **4** eine für **4** zutreffende Bruttoformel, die sich formal aus dem Primäraddukt **3a** durch Verlust einer Dimethylamino-Gruppe und eines Ringstickstoffatoms ableitete. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** bot nur ein Singulett für die Methylthio-Gruppe bei $\delta = 2.72$ und zwei OCH_3 -Singulets bei $\delta = 3.98$ und 4.02 , während im IR-Spektrum zwei Ester-carbonylstreckschwingungen bei 1750 und 1725 cm^{-1} auftraten. Weiterhin zeigte **4** UV-Absorptionen bei $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 240 (3.51)$ und $346\text{ nm} (3.89)$; letztere Absorptionsbande, die im sichtbaren Bereich ausläuft, ist für die hellgelbe Eigenfarbe von **4** verantwortlich. Mit den aus obigen spektroskopischen Daten verbliebenen Elementen C_4NO_2 für den Aufbau des in **4** vorliegenden Heterocyclus sind verschiedene Fünf- und Sechsringe formulierbar. Da weder die spektroskopischen Daten noch hydrolytische Abbaubersuche eine eindeutige Konstitutionszuordnung erlaubten,

Tab. 1. Pyrazole 2 und weitere Reaktionsprodukte aus 3-Aminosynthonen 1 und Alkinen



Einge- setztes 1	R ¹	R ²	R ³	Temp. [°C]	Zeit [h]	Pyrazol 2 (%)	Weitere Reaktionsprodukte (%)
a	(CH ₃) ₂ N	CH ₃ S	CO ₂ CH ₃	160	18	a (31)	4 (21), 13 (23)
a	(CH ₃) ₂ N	CH ₃ S	C ₆ H ₅	80	16	a (19)	4 (14)
b	(CH ₃) ₂ N	C ₆ H ₅ S	CO ₂ CH ₃	155–160	93	b (71)	13 (18), 18 (4), 19 (11)
				155–160	19	c (30)	19 (22)
				130	48	c (21)	19 (10)
c	(CH ₃) ₂ N	H	CO ₂ CH ₃	80	23	–	13 (9), 18 (4)
				155–160	3	d (9)	13 (2.2)
				80	19	d (2)	13 (9)
d	(CH ₃) ₂ N	CN	CO ₂ CH ₃	160	24	–	13 (9)
e	Morpholino	CH ₃ S	CO ₂ CH ₃	80	23	e (53)	4 (7)
f	Morpholino	C ₆ H ₅ S	CO ₂ CH ₃	155–160	22	f (70)	19 (9)
g	Piperidino	CH ₃ S	CO ₂ CH ₃	160	20	g (47)	19 (8)
h	Piperidino	C ₆ H ₅ S	CO ₂ CH ₃	150–160	24	h (27)	



unterwarf man **4** schließlich einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse; diese bestätigte zweifelsfrei das in Formel **4** skizzierte 6-Oxo-6H-1,2-oxazin-Derivat¹¹⁾. Entstand das Pyrazol-Derivat **2a** auf dem üblichen Weg aus dem nicht-isolierbaren **3a** durch anschließende Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Kohlendioxid-Abspaltung, so beinhaltet die in der Sydnon-Reihe überraschende **4**-Bildung offensichtlich eine zur CO₂-Eliminierung konkurrierende disrotatorische, lineare cheletrope Abspaltung eines Dimethylaminonitrens vom Typ **5** aus dem [3 + 2]-Cycloaddukt **3a**.

Nach Elementaranalysendaten und dem Molekül-Ion bei $m/e = 256$ (25%, M⁺) im Massenspektrum leitete sich für das isolierte Produkt **13** eine Bruttoformel ab, die zunächst formal eine Abspaltung einer Methylthio-Gruppe und eines Stickstoffatoms aus dem Primäraddukt **3a** implizierte. Im IR-Spektrum von **13** erschienen zwei Carbonylstreckschwingungen bei 1736 und 1717 cm⁻¹, und das ¹H-NMR-Spektrum zeigte drei Singulets bei $\delta = 3.94, 3.96$ und 4.22 im [3 : 6 : 3]-Flächenverhältnis. Da auch in diesem Fall die spektroskopischen Daten und ein ergebnisloser Hydrolyseversuch keine eindeutige Konstitutionszuordnung zuließen, bestätigte schließlich das Ergebnis einer Röntgen-Kristallstrukturanalyse die Pyrazol-Formel **13**¹²⁾.

Die auf den ersten Blick wohl etwas ungewöhnliche Bildungsweise des Pyrazols **13** bedarf allerdings noch einer kurzen Erläuterung. Plausibel erscheint im Primärschritt eine Cycloaddition des bei der **4**-Bildung aus **3** freigesetzten Dimethylaminonitrens (**5a**) an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (= ADME) zu **6** mit anschließender Ringöffnung zum Zwitterion **8**. Durch erneute Addition an ADME wird **8** in **7** übergeführt, das zum Pyrazol-Derivat **10** cyclisiert. **10** könnte dann mit einer weiteren Molekel ADME über das bicyclische Zwitterion **11** zu **14** reagieren, das in **13** und **16** spaltet. Möglicherweise lagert sich **16** in das Kumulen **17** um, nach dem allerdings nicht gefahndet wurde.

Um weitere Verbindungen vom Typ **4** und **13** mit anderen Substituenten zu erhalten, bot sich die Umsetzung des Sydnons **1a** mit Diphenylacetylen an. Das Experiment zeigte jedoch einen etwas andersartigen Verlauf. So erbrachte längeres Erhitzen von **1a** in der Diphenylacetylen-Schmelze auf 160°C in überraschend guter Ausbeute (71%) als einziges isolierbares Produkt das Pyrazol **2b** als Ergebnis der üblichen, unter CO₂-Abspaltung verlaufenden [3 + 2]-Cycloaddition.

Die Reaktion des 4-(Phenylthio)sydnons **1b** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester lieferte bei 155 – 160°C neben den Pyrazol-Derivaten **2c** und **13** noch das Pyridin-Derivat **18** (4%) und den Benzothiophen-Abkömmling **19** (11%), während bei 130°C lediglich **2c** und **19** anfielen, und bei 80°C nur noch **19** (10%) isolierbar war. Eine zu **4** analoge Verbindung mit der Phenylthio- statt der Methylthio-Gruppe fand man allerdings nicht. Das Benzothiophen **19** – identifiziert mit einer authentischen Probe –, das auch bei der Photolyse von **1b** in Gegenwart von ADME beobachtet worden war¹⁰⁾, entstammt wohl der Reaktion eines thermisch aus **1b** gebildeten Phenylthio-Radikals mit ADME.

Daß im Pyridin-Derivat **18** tatsächlich ein symmetrisches Substitutionsmuster vorlag – die Estergruppen also in 2,3,5,6-Stellung und nicht in 2,3,4,5-Position angeordnet sind –, dafür sprachen nicht nur die beiden scharfen OCH₃-Singulets bei $\delta = 3.92$ und 3.95 im ¹H-NMR-Spektrum, sondern auch die zwei Singulets für die vier Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 163.9$ und 165.4, die neben den drei Singulets

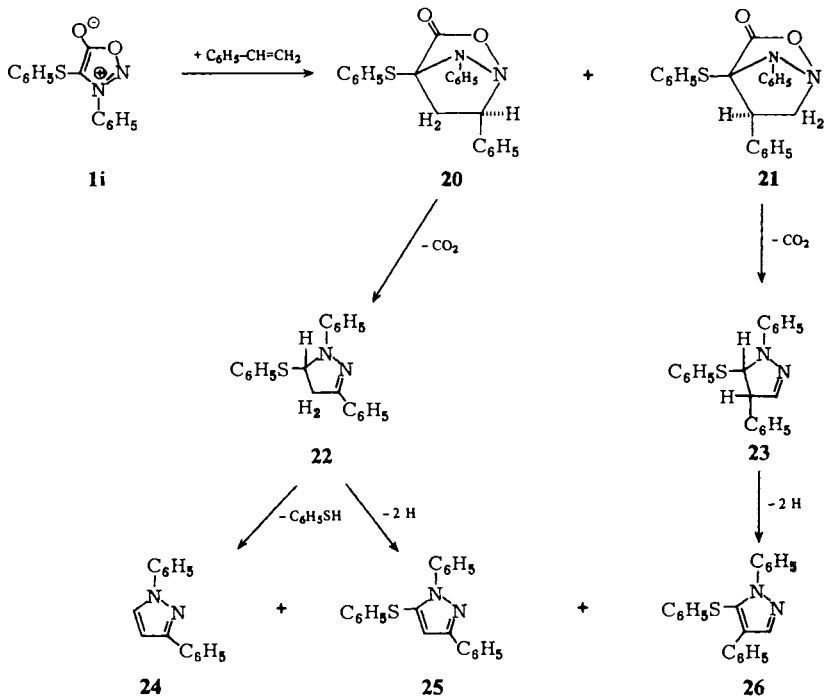
($\delta = 126.5, 139.9$ und 153.1) der fünf Pyridinkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum erschienen. Für die ungewöhnliche **18**-Bildung machen wir eine Reaktionsverzweigung am Zwitterion **8** verantwortlich. Durch intramolekulare Methylgruppen-Verschiebung erliert **8** vermutlich eine Umlagerung in die Azoverbindung **9**, die sich mit dem Hydrazon **12** in einem tautomeren Gleichgewicht befindet. Als Azabutadien könnte **12** dann mit ADME in den Dihydropyridin-Abkömmling **15** übergehen, der anschließend unter formaler Methylamin-Abspaltung zu **18** aromatisiert.

Auch die Reaktion des 3-(Dimethylamino)sydnon (**1c**) mit ADME ergab bei 155 bis 160°C die Pyrazole **2d** und **13** sowie **18**. Bei 80°C trat dagegen **18** nicht mehr in Erscheinung. Offensichtlich erfolgt die zu **18** weiterführende Umlagerung des Zwitterions **8** in die Azoverbindung **9** erst bei wesentlich höherer Reaktionstemperatur.

Die Umsetzung des 3-Morpholinosydnon **1e** mit ADME lieferte bei 80°C neben dem Pyrazol **2e** noch 7% **4**, während die analoge Reaktion von **1f** bei $155 - 160^\circ\text{C}$ **2f** (70%) und **19** (9%) erbrachte. In gleicher Weise führte die Reaktion von **1g** mit ADME zu **2g**, und die entsprechende Umsetzung von **1h** lieferte neben dem Pyrazol **2h** noch 8% **19**.

B. Reaktion des Sydnon **1i** mit Styrol

Nach früheren Befunden reagieren Arylsydnone mit Styrol ausschließlich unter Bildung von nur einem regioisomeren 2-Pyrazolin als Ergebnis einer Kohlendioxid-Abspaltung aus dem Primäraddukt vom Typ **20** und anschließender Wasserstoffverschiebung⁹⁾. Im Falle des 4-(Phenylthio)sydnon **1i** beobachtet man dagegen einen anderen Reaktionsabschluss.



So ergab das Sydnon **1i** beim Erhitzen in Styrol auf 160–165 °C nach destillativer Aufarbeitung ein semikristallines Gemisch, das im ¹H-NMR-Spektrum keine Pyrazolin-Protonen aufwies. Durch dünnstschichtchromatographische Trennung gelangte man zu den regioisomeren Pyrazolen **25** (20%) und **26** (16%) sowie zu **24** (11%). Das Substitutionsmuster der beiden Regioisomeren **25** und **26** folgte eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren: Während das Proton in 4-Stellung des Pyrazolringes von **25** bei $\delta = 6.87$ als scharfes Singulett erschien, erfuhr der 3-ständige Wasserstoff von **26** infolge der direkten Nachbarschaft zum Pyrazolstickstoff eine Tieffeldverschiebung nach $\delta = 8.02$. Das Pyrazol **24** war dagegen mit unabhängig synthetisiertem 1,3-Diphenylpyrazol identisch.

Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen mit Arylsydnonen⁹⁾ wurden hier offensichtlich beide Additionsrichtungen zu den nicht-isolierbaren Primäraddukten **20** und **21** realisiert. Von **21** leitete sich durch Kohlendioxid-Abspaltung und H-Verschiebung das 2-Pyrazolin **23** ab, das im Zuge der Reaktion unter Wasserstoff-Eliminierung eine Aromatisierung zu **26** erlitt. Analog ging aus **20** der 2-Pyrazolin-Abkömmling **22** hervor, der im Falle anderer Arylsydnone als Endprodukt anfällt, hier dagegen unter Thiophenol- bzw. Wasserstoff-Abspaltung die isolierten Pyrazole **24** bzw. **25** lieferte.

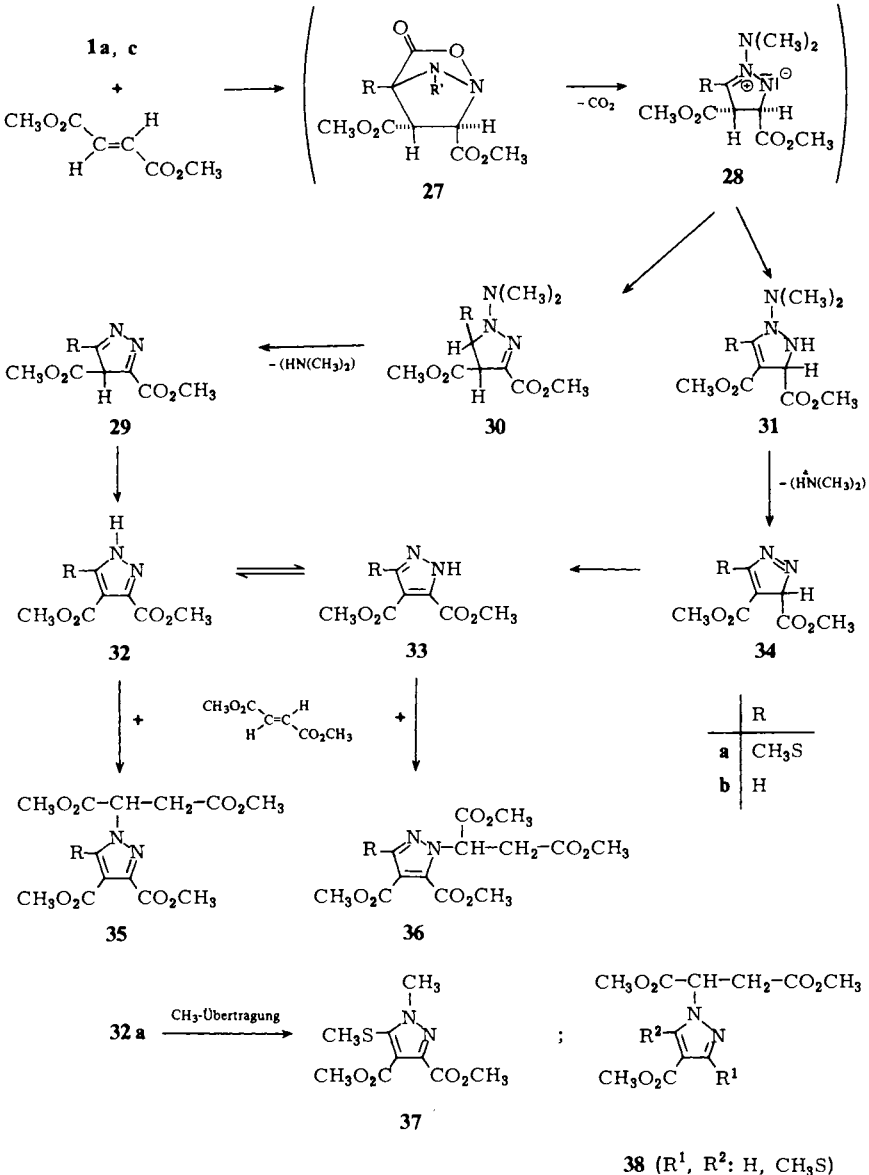
C. Reaktion von 3-Aminosydnonen mit Fumarester

Die bekannten Cycloadditionen des *N*-Phenylsydnons an Fumarsäure-, Maleinsäure- oder Mesaconsäure-dimethylester führen stets zu 4-Pyrazolmonocarboneestern, die sich aus postulierten 4-Pyrazolin-Zwischenstufen durch formalen Verlust einer Esterfunktion ableiten¹³⁾. Im Falle der 3-Aminosydnone **1a**, **c** ist dagegen der Reaktionsverlauf ein anderer.

Mit überschüssigem Fumarsäure-dimethylester reagierte **1c** bei 155–160 °C unter Bildung eines kristallinen Pyrazols (12%), das im IR-Spektrum eine gesättigte und eine α,β -ungesättigte Ester-carbonyl-streckschwingung bei 1762 bzw. 1728 cm^{-1} aufwies. Die vier OCH₃-Singulets bei $\delta = 3.72, 3.78, 3.85$ und 3.97 im ¹H-NMR-Spektrum sowie die mit einer geminalen Kopplungskonstante von $J = 6.5$ Hz zum Dublett und Triplet bei $\delta = 3.35$ und 5.48 aufgespaltenen drei Wasserstoffe sprachen bereits für die Anwesenheit von zwei Fumarester-Einheiten im Produkt, wobei eine ursprüngliche Olefineinheit aufgrund der CH₂-CH-Gruppe gesättigten Charakter besaß. Weiterhin war das scharfe Singulett bei $\delta = 8.10$ einem Pyrazol-3- oder -5-Wasserstoff zuzuordnen. Damit kam dem isolierten Pyrazol die Formel **35b** oder **36b** zu. Eine konstitutionelle Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten erlaubten die vorliegenden spektroskopischen Daten allerdings nicht.

Wesentlich komplexer verlief dagegen die Umsetzung von **1a** in Gegenwart von 2.78 Moläquiv. Fumarsäure-dimethylester bei 155–160 °C. So isolierte man nach einer Reaktionszeit von 15 Stunden und mehrfacher Schichtchromatographie neben unverändertem **1a** die Pyrazole **32a/33a** (7.5%), **35a** (6.7%) und **36a** (13%), während nach 63stündigem Erhitzen die Pyrazole **32a/33a** (1.5%), **36a** (10%), **37** (6.7%) und **38** (3%) anfielen. Schon das Molekül-Ion bei $m/e = 230$ (100%, M⁺) im Massenspektrum von **32a/33a** sowie das SCH₃-Singulett und die beiden OCH₃-Signale bei $\delta = 2.57$ bzw. 3.87 und 3.97 in Verbindung mit der breiten NH-Resonanz bei $\delta = 9.50$ im ¹H-NMR-Spektrum sprachen für ein Pyrazol, das sich formal durch Kohlendioxid- und Di-

methylamin-Abspaltung aus dem Primäraddukt **27** ableitete. Auch die übrigen spektroskopischen Daten sowie die Elementaranalyse waren in Einklang mit der Pyrazol-Formel **32a/33a**. Eine Entscheidung darüber, welche der beiden tautomeren Formen im kristallinen Zustand bzw. in Lösung bei Raumtemperatur vorliegt, gestatten die spektroskopischen Daten nicht.



Für die Bildungsweise des Pyrazols **32a/33a** können zwei verschiedene Wege diskutiert werden. [3 + 2]-Cycloaddition von **1a** an Fumarester führt zunächst zu einem instabilen Primäraddukt **27**, das unter Kohlendioxid-Eliminierung einen 1,3-Dipol vom Typ **28** liefert. Für **28** stehen dann zwei alternative Möglichkeiten der Stabilisierung offen: Wie schon früher postuliert⁵⁾ ergäbe eine Wasserstoff-Verschiebung von C-4 nach N-2 das 4-Pyrazolin **31**, das Dimethylamin-Abspaltung zum 3*H*-Pyrazol **34** und Aromatisierung zum 1*H*-Pyrazol **33a** erleidet. Ebenfalls denkbar wäre der Weg von **28** über das 2-Pyrazolin **30**, wie er beispielsweise im Falle der Styrol-Cycloaddition beschrieben wird; Verlust von Dimethylamin würde dann zum 4*H*-Pyrazol führen, das zu **32a** tautomerisiert. Zumindest unter den Reaktionsbedingungen – Basenkatalyse und 160°C – ist zwischen den beiden tautomeren Pyrazolen **32a** und **33a** ein mobiles Gleichgewicht zu erwarten. Dieses Gleichgewicht erklärt auch die Bildung der isolierten Pyrazole **35a** und **36a**; letztere sind Ergebnis nucleophiler Additionen der 1*H*-Pyrazole **32a** und **33a** an eine weitere Molekel Fumarester. Solche Additionen von beispielsweise Pyrazol an α,β -ungesättigte Carbonester sind literaturbekannt¹⁴⁾.

Die konstitutionelle Zuordnung der beiden isomeren Pyrazole **35a** und **36a** basiert auf spektroskopischen Daten. So wies beispielsweise **36a** im IR-Spektrum drei Ester-carbonylstreckschwingungen bei 1752, 1738 und 1724 cm^{-1} auf, während in **35a** diese Absorptionen bei 1748, 1725 und 1713 cm^{-1} lagen. Für diese relativ niedrige Lage der C=O-Schwingung bei 1713 cm^{-1} machen wir die direkte konjugative Kopplung der 5-Methylthiogruppe mit der 4-ständigen Ester-carbonylfunktion in **35a** verantwortlich. Weiterhin erschien das Triplett des Methinprotons im ¹H-NMR-Spektrum von **36a** infolge der direkten Nachbarschaft zur 5-Estergruppe mit $\delta = 5.95$ bei tieferem Feld als vergleichsweise im stellungsisomeren Pyrazol **35a** ($\delta = 5.74$). Auch die UV-Absorptionsspektren von **35a** und **36a** waren unterschiedlich: Während **35a** ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 293 \text{ nm}$ (3.41) aufwies, zeigte **36a** lediglich eine Schulter bei $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 260 \text{ nm}$ (3.32) auf der Endabsorption.

Das nur bei längerer Reaktionszeit angefallene Pyrazol **37** bot im Massenspektrum das Molekül-Ion bei $m/e = 244$ (100%, M^+) als Basispeak, und im ¹H-NMR-Spektrum erschienen vier scharfe Methyl-Singulets bei $\delta = 2.42, 3.74, 3.84$ und 3.86 . Aufgrund dieser Daten sowie der Ähnlichkeit der UV-Absorptionsspektren von **37** und **35a** – **37** wies beispielsweise ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 285 \text{ nm}$ (3.43) auf – nahmen wir für **37** die skizzierte Konstitution eines 1-Methylpyrazol-Derivates an. Vermutlich war die **37**-Bildung Ergebnis einer unter den doch extremen Reaktionsbedingungen stattgefundenen Methylgruppen-Übertragung auf **32a**.

Im Gegensatz zu den Pyrazolen **35** und **36** enthielt das Pyrazol **38** laut ¹H-NMR-Spektrum nur drei OCH_3 -Gruppen, wobei zwei OCH_3 -Gruppen auf eine Bernstein-säureester-Einheit entfielen. Weiterhin entsprach das als Singulett bei $\delta = 8.00$ auftretende Proton einem Pyrazol-3(5)-H, was mit der 4-Stellung der verbliebenen Esterfunktion in Einklang war. Dagegen erlaubten die vorliegenden Daten keine Aussage über die Position der Methylthiogruppe in **38**. Offensichtlich erlitt das **38** zugrunde liegende Pyrazolin **30** oder **31** im Zuge der Aromatisierung Verlust einer Dimethylamino- und einer Methoxycarbonylgruppe unter Bildung eines 1*H*-Pyrazols, das mit einer weiteren Fumarester-Molekel schließlich zu **38** reagierte.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Für die Registrierung des ¹³C-NMR-Spektrums danken wir Herrn Dr. *W. Geiger*, Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Varian A 60 und HA 60 IL (60 MHz); $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tetramethylsilan als interner Standard): Gerät Jeol FX-90 (90 MHz); Massenspektren (70 eV): Gerät AEI MS 902. Platten für die präparative DC: 2 mm Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₆ der Fa. Merck; wenn nicht anders erwähnt, diente als Fließmittel Benzol/5% Essigester. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Cycloadditionen von **1** an Alkine

1-(Dimethylamino)-5-(methylthio)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2a), *5-(Methylthio)-6-oxo-6H-1,2-oxazin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (4)* und *1-Methyl-3,4,5-pyrazoltricarbonsäure-trimethylester (13)*

a) Die Mischung aus 3.52 g (20.1 mmol) 3-(Dimethylamino)-4-(methylthio)sydnon¹⁵ (**1a**), 8.00 ml (65.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 25.0 ml Xylol erhitzte man 18 h im 160 °C-Bad, engte i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand einer präp. DC (15 Platten). Nach erneuter DC-Reinigung des nicht kristallisierbaren Öls der mittleren Zone mit Ether/Petrolether (60:40) lieferte die Hochvak.-Destillation bei 138–148 °C (Bad)/0.002 Torr 1.71 g (31%) **2a** als hellgelbes, hochviskoses Öl. Die obere Zone erbrachte aus Methanol 1.096 g (21%) **4** als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 97–97.5 °C, während die untere Zone 1.175 g (23%) **13** als farblose Nadeln mit Schmp. 95.5–96.5 °C (aus Methanol/Ether) ergab.

b) Nach 16stdg. Rückflußkochen von 0.175 g (1.00 mmol) **1a**¹⁵, 0.50 ml (4.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3.0 ml Benzol erbrachte die analoge Aufarbeitung 52 mg (19%) öliges **2a** und 35 mg (14%) **4** mit Schmp. 97–97.5 °C (aus Methanol).

c) 0.462 g (3.00 mmol) 4-Cyan-3-(dimethylamino)sydnon¹⁾ (**1d**) und 2.00 ml (16.3 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 2.0 ml Xylol ergaben nach 24 h Erhitzen auf 160 °C (Bad) kein Cycloaddukt. DC lieferte neben 54% **1d** lediglich 31.8 mg (9%) **13** mit Schmp. 95.5–96.5 °C (aus Methanol/Ether).

2a: IR (CCl₄): 2995, 2965, 2950, 2925 (CH), 1732 (C=O), 1218 cm⁻¹ (CO); starke Banden bei 1284, 1172 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 260 nm (sh, 3.60). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 2.53 (s; SCH₃), 2.90 (s; N(CH₃)₂), 3.90, 3.93 (2 s; 2 OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 273 (100%, M⁺), 242 (47%), 230 (21%), 226 (20%), 199 (40%), 198 (58%), 44 (76%), 43 (58%), 42 (47%).

C₁₀H₁₅N₃O₄S (273.3) Ber. C 43.95 H 5.53 N 15.38 S 11.73
Gef. C 44.07 H 5.49 N 15.33 S 11.61

4: IR (KBr): 3008, 2955 (CH), 1750, 1725 (C=O), 1575 (C=C), 1513, 1312 (N–O), 1217, 1200 cm⁻¹ (CO); starke Banden bei 1442, 1431, 1363, 1174, 968, 948 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 (3.51), 346 nm (3.89). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 2.72 (s; SCH₃), 3.98, 4.02 (2 s; 2 OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 259 (44%, M⁺), 228 (32%), 200 (100%), 168 (26%).

C₉H₉NO₆S (259.3) Ber. C 41.70 H 3.50 N 5.43 S 12.37
Gef. C 41.96 H 3.59 N 5.14 S 12.50

13: IR (KBr): 3000, 2955 (CH), 1736, 1717 (C=O), 1538, 1492 (C=N, Aromatenbande), 1310, 1258, 1217 cm⁻¹ (CO); starke Banden bei 1120, 1078, 1050 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 nm (sh, 3.72). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ = 3.94 (s; NCH₃), 3.96 (s; 2 OCH₃), 4.22 (s; OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 256 (25%, M⁺), 225 (100%).

C₁₀H₁₂N₂O₆ (256.2) Ber. C 46.88 H 4.72 N 10.93 Gef. C 47.03 H 4.88 N 10.78

Überführung von 2a in 1-(Dimethylamino)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2d): Die bei 60 °C (Bad) gerührte Lösung aus 0.221 g (0.81 mmol) **2a** und 7.5 ml Benzol versetzte man

halbstündig mit kleinen Portionen Raney-Nickel, bis **2a** dünn-schichtchromatographisch gerade noch nachweisbar war. Nach Extraktion des Raney-Nickels mit Aceton lieferte der Eindampfrückstand aus Ether/Petrolether 0.149 g (81%) **2d** mit Schmp. 57–58 °C, identisch mit dem unten erhaltenen Cycloaddukt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

Hydrolyseversuche von 4 und 13: Bei mehreren Versuchen der alkalischen Hydrolyse von **4** ließen sich nach Ansäuern keine definierten Verbindungen isolieren. Auch nach einer Reaktionsdauer von nur 10 s bei 0 °C in ca. 0.5 N NaOH waren aus der angesäuerten Lösung nur orange-farbene Harze isolierbar. Spaltung von **4** mit 1 N HCl in 50proz. Methanol bei 60 °C ergab nach 1 h ebenfalls nur Harz, nach 30 min erhielt man noch 30% **4** zurück. In allen Fällen war Methan-thiol-Geruch wahrnehmbar. – **13** ging in 2 N NaOH bei Raumtemp. in 15 h zwar klar in Lösung, nach Ansäuern ließ sich weder über die Methylenchlorid-Phase noch aus der wäßrigen Phase ein definiertes Produkt isolieren.

1-(Dimethylamino)-5-(methylthio)-3,4-diphenylpyrazol (2b): 1.05 g (6.00 mmol) **1a**¹⁵⁾ erhitze man mit 4.00 g (22.5 mmol) Diphenylacetylen 93 h auf 155–160 °C (Bad), destillierte den Tol-an-Überschuß i. Vak. bei 170 °C (Bad)/12 Torr ab und kristallisierte das Destillat zweimal aus Methanol zu 1.214 g farblosen Kristallen mit Schmp. 108–108.5 °C um. DC-Trennung des Destil-lationsrückstands und der vereinigten Mutterlaugenrückstände erbrachte als einzige isolierbare Verbindung 0.104 g (insgesamt 1.318 g, 71%) **2b**.

IR (KBr): 3045, 3020, 2990, 2955, 2920 (CH), 1600, 1570, 1515 (C=C), 777, 770, 751, 696 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1448, 1426, 966 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 245 nm (4.25). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.25 (s; SCH_3), 2.98 (s; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 7.25 (mc; 2 C_6H_5). – MS (70 eV): m/e = 309 (100%, M^+), 266 (16%), 265 (13%), 233 (12%), 162 (30%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (309.4) Ber. C 69.87 H 6.19 N 13.58 S 10.36

Geft. C 70.04 H 6.18 N 13.32 S 10.27

1-(Dimethylamino)-5-(phenylthio)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2c), 13, 2,3,5,6-Pyridinetracarbonsäure-tetramethylester (18) und Benzof[b]thiophen-2,3-dicarbonsäure-dime-thylester (19)

a) Die Lösung aus 0.948 g (4.00 mmol) 3-(Dimethylamino)-4-(phenylthio)sydnon¹⁵⁾ (**1b**), 2.00 ml (16.3 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 6.0 ml Mesitylen erhitze man 19 h auf 155–160 °C (Bad) und unterwarf den Eindampfrückstand einer präp. DC. Aus der untersten Zone isolierte man 0.187 g (18%) **13**, farblose Nadeln mit Schmp. 95.5–96.5 °C (aus Benzol/Petrolether), identisch mit dem oben erhaltenen Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Die zweite Zone enthielt 50 mg (4%) **18** als farblose Nadeln mit Schmp. 111–112 °C (Lit.¹⁶⁾ 114–115 °C; aus Methanol). Die dritte Zone lieferte aus Methanol 0.401 g (30%) **2c** als farblose Nadeln mit Schmp. 119.5–120 °C, und die oberste Zone ergab nach zweimaligem Umlösen aus Benzol/Petrolether 0.105 g (11%) **19** mit Schmp. 88.5–89 °C (Lit.¹⁷⁾ 91 °C), identisch mit einem authent. Präparat¹⁷⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

b) 0.237 g (1.00 mmol) **1b**¹⁵⁾, 0.50 ml (4.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3.0 ml Xylol erhitze man 48 h auf 130 °C (Bad) und arbeitete wie unter a) angegeben auf: neben 70 mg (21%) **2c** fielen 55 mg (22%) **19** an.

c) 0.237 g (1.00 mmol) **1b**¹⁵⁾, 0.50 ml (4.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3.0 ml Benzol ergaben nach 23 h Rückflußkochen und DC neben 59% **1b** nur 10.3 mg (10%) **19**, kein **2c**.

2c: IR (KBr): 3045, 3000, 2970, 2950, 2915, 2880, 2865 (CH), 1733 (C=O), 1578, 1518 (Aro-matenbanden), 1285, 1215 (CO), 752, 705, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1471, 1170, 1050 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.10). – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.68

(s; N(CH₃)₂), 3.78, 3.92 (2 s; 2 OCH₃), 7.43 (mc; C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 335 (100%, M⁺), 304 (19%), 292 (16%), 259 (26%), 109 (27%), 44 (34%).

C₁₅H₁₇N₃O₄S (335.4) Ber. C 53.72 H 5.11 N 12.53 S 9.56
Gef. C 53.96 H 5.10 N 12.62 S 9.73

18: IR (KBr): 3005, 2955 (CH), 1743, 1726 (C=O), 1588, 1560 (C=C), 1288, 1253, 1145, 1100 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.92, 3.95 (2 s; 4 OCH₃), 8.62 (s; CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53.4 (s; 4 OCH₃), 126.5 (s; C-3, C-5), 139.9 (s; C-4), 153.1 (s; C-2, C-6), 163.9 (s; 3-CO₂CH₃, 5-CO₂CH₃), 165.4 (s; 2-CO₂CH₃, 6-CO₂CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 311 (6.5%, M⁺), 281 (88%), 280 (88%), 252 (29%), 195 (100%), 163 (69%).

C₁₃H₁₃NO₈ (311.3) Ber. C 50.17 H 4.21 N 4.50 Gef. C 50.30 H 4.20 N 4.69

1-(Dimethylamino)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2d), 13 und 18

a) Nach 3stdg. Erhitzen einer Lösung aus 0.452 g (3.50 mmol) 3-(Dimethylamino)sydnon¹⁸⁾ (**1c**), 1.60 ml (13.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 5.0 ml Mesitylen auf 155 bis 160°C (Bad) reinigte man den Eindampfrückstand durch DC mit Benzol/10% Petrolether und weiterhin durch Destillation des aus der tiefgelben Hauptzone eluierten Materials bei 120–190°C (Bad)/0.005 Torr. Erneute DC mit Ether/40% Petrolether ergab aus der oberen Zone 72 mg (9%) **2d**, das nach Destillation bei 120°C (Bad)/0.002 Torr in farblosen Nadeln mit Schmp. 57–57.5°C (aus Ether/Petrolether) anfiel. Die untere Zone erwies sich als ein Gemisch aus **13** und **18**, dessen DC 82 mg (9%) **13** und 42 mg (4%) **18**, beide identisch mit den oben beschriebenen Produkten (Misch.-Schmp., IR-Vergleich), lieferten.

b) Ein Ansatz wie unter a) beschrieben, jedoch mit Benzol als Lösungsmittel erbrachte nach 19stdg. Rückflußkochen und DC 17 mg (2%) **2d** und 20 mg (2.2%) **13**.

2d: IR (KBr): 3100, 3055, 3000, 2975, 2950, 2920 (CH), 1745, 1720 (C=O), 1535 (C=C), 1291, 1235 cm⁻¹ (CO); starke Bande bei 1080 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.86 (s; N(CH₃)₂), 3.78, 3.90 (2 s; 2 OCH₃), 7.75 (s; Pyrazol-5-H). – MS (70 eV): *m/e* = 227 (100%, M⁺), 196 (42%), 153 (37%), 136 (29%), 44 (41%).

C₉H₁₃N₃O₄ (227.2) Ber. C 47.57 H 5.77 N 18.49 Gef. C 47.72 H 5.70 N 18.64

5-(Methylthio)-1-morpholino-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2e) und 4: 0.216 g (0.995 mmol) 4-(Methylthio)-3-morpholinosydnon¹⁵⁾ (**1e**), 0.50 ml (4.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3.0 ml Benzol kochte man 23 h unter Rückfluß und trennte den Eindampfrückstand durch DC in zwei Zonen. Elution der unteren Zone erbrachte nach Destillation bei 145–165°C (Bad)/0.02 Torr 0.165 g (53%) hellgelbes Öl, das aus Methanol feine, farblose Nadeln von **2e** mit Schmp. 108.5–109.5°C lieferte. Die darüberliegende Zone enthielt 17 mg (7%) **4**, identisch mit dem oben erhaltenen Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

2e: IR (KBr): 3000, 2975, 2950, 2890, 2860, 2850 (CH), 1735 sh, 1727 (C=O), 1510 (C=C), 1233, 1207, 1175 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.52 (s; SCH₃), 3.12–3.38 (m; 2 NCH₂), 3.78–4.07 (m; 2 OCH₂), 3.88, 3.92 (2 s; 2 OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 315 (100%, M⁺), 284 (41%), 271 (23%), 256 (41%), 230 (24%), 226 (71%), 199 (40%), 166 (26%), 86 (75%), 85 (57%), 57 (35%), 56 (70%).

C₁₂H₁₇N₃O₅S (315.4) Ber. C 45.70 H 5.43 N 13.33 S 10.17
Gef. C 45.62 H 5.20 N 13.55 S 9.87

1-Morpholino-5-(phenylthio)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2f) und 19: Nach 22stdg. Erhitzen von 0.837 g (3.00 mmol) 3-Morpholino-4-(phenylthio)sydnon¹⁾ (**1f**), 1.50 ml (12.2 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 4.0 ml Mesitylen auf 155–160°C (Bad) lieferte die DC aus der untersten Zone nach Destillation bei 180–210°C (Bad)/0.004 Torr 0.792 g

(70%) **2f**, das aus Methanol/Ether als farblose Nadeln mit Schmp. 93.5–94.5°C anfiel. Die oberste Zone enthielt 68 mg (9%) **19** mit Schmp. 88.5–89.5°C (aus Methanol).

2f: IR (KBr): 3010, 2990, 2962, 2955, 2920, 2895, 2870, 2855 (CH), 1735, 1713 (C=O), 1575, 1502 (C=C), 1233 (CO), 763, 705, 689 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1442, 1105, 801, 788 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.10). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 2.75–3.08 (2AA'-Teil von 2AA'BB'; 2 NCH_2), 3.47–3.73 (2BB'-Teil von 2AA'BB'; 2 OCH_2), 3.80, 3.87 (2 s; 2 OCH_3), 7.12–7.57 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): m/e = 377 (100%, M^+), 292 (31%), 288 (29%), 259 (33%), 109 (29%), 85 (40%), 56 (69%), 55 (26%).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (377.4) Ber. C 54.11 H 5.08 N 11.14 S 8.50
Gef. C 54.35 H 5.01 N 11.08 S 8.54

5-(Methylthio)-1-piperidino-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2g): Aus 0.178 g (0.83 mmol) 4-(Methylthio)-3-piperidinosydnon¹⁾ (**1g**), 0.50 ml (4.07 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 1.5 ml Xylol erhielt man nach 20 h Erhitzen im 160°C-Bad und Destillation des Eindampfrückstands bei 140–165°C (Bad)/0.005 Torr sowie anschließender DC mit Ether/Petrolether (40:60) 0.122 g (47%) **2g** als gelbstichiges, nichtkristallisierendes Öl.

IR (CCl_4): 2990, 2950, 2920, 2850 (CH), 1730 (C=O), 1282, 1210, 1177 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25–2.03 (m; 3 CH_2), 2.50 (s; SCH_3), 2.94–3.34 (m; 2 NCH_2), 3.82, 3.85 (2 s; 2 OCH_3). – MS (70 eV): m/e = 313 (100%, M^+), 282 (24%), 199 (17%), 198 (54%), 166 (24%), 84 (82%), 83 (56%), 55 (29%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (313.3) Ber. C 49.84 H 6.11 N 13.41 S 10.23
Gef. C 49.90 H 6.02 N 13.43 S 10.03

5-(Phenylthio)-1-piperidino-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (2h) und 19: 1.00 g (3.61 mmol) 4-(Phenylthio)-3-piperidinosydnon¹⁾ (**1h**), 2.00 ml (16.3 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 4.0 ml Mesitylen erhitzte man 24 h auf 150–160°C (Bad) und destillierte den Eindampfrückstand bei 140–205°C (Bad)/0.002 Torr. DC des gelben Harzes erbrachte aus der mittleren Zone nach erneuter DC mit Ether/Petrolether (30:70) eine bei Unterkühlung eisartig erstarrende Schmelze mit Schmp. 60.2–62.5°C, während aus Benzol/Petrolether 0.367 g (27%) **2h** als feine, farblose Nadeln mit Schmp. 99.5–100°C kristallisierten. Aus der oberen Zone isolierte man 71.5 mg (8%) **19** mit Schmp. 88.5–89.5°C (aus Methanol).

2h: IR (KBr): 3070, 3050, 3010, 2990, 2955, 2940, 2860, 2840 (CH), 1733, 1717 (C=O), 1575, 1500 (C=C), 1230 (CO), 752, 698, 687 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1470, 1462, 798, 784 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 242 nm (4.13). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28–1.72 (m; 3 CH_2), 2.70–3.05 (m; 2 NCH_2), 3.75, 3.77 (2 s; 2 OCH_3), 7.07–7.47 (m; C_6H_5). – MS (70 eV): m/e = 375 (77%, M^+), 292 (100%), 260 (51%), 259 (72%), 161 (35%), 109 (23%), 84 (72%), 83 (61%), 44 (45%), 42 (49%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (375.5) Ber. C 57.58 H 5.64 N 11.19 S 8.54
Gef. C 57.84 H 5.79 N 11.09 S 8.49

Cycloadditionen von **1** an Alkene

1,3-Diphenylpyrazol (24), **1,3-Diphenyl-5-(phenylthio)pyrazol (25)** und **1,4-Diphenyl-5-(phenylthio)pyrazol (26)**: 0.511 g (1.89 mmol) 3-Phenyl-4-(phenylthio)sydnon¹⁾ (**1i**) erhitzte man in 5.0 ml Styrol mit 24 mg Hydrochinon 4 h auf 160–165°C (Bad), destillierte den Eindampfrückstand zweimal bei 240°C (Bad)/0.001 Torr und unterwarf das orangefarbene, semikristalline Öl (0.479 g) nach $^1\text{H-NMR}$ -Sichtung (keine Pyrazolin-Protonen) einer CD mit Benzol. Die oberste Zone enthielt Polystyrol, der Eluatrückstand der untersten Bande lieferte aus Petrolether 99.5 mg (16%) **26** als farblose, verfilzte Nadelchen mit Schmp. 89–90.5°C. Das Gemisch der mittleren Zone wurde auf zwei DC-Platten mit Benzol/Petrolether (sechsmal mit 1:1-, zweimal mit 1:2-

Mischung entwickelt) erneut getrennt. Aus der unteren Zone erhielt man 0.123 g (20%) **25** als gelbes Glas, das zur Analyse zweimal bei 190–210 °C (Bad)/0.001 Torr destilliert wurde. Die obere Zone enthielt 45.6 mg (11%) **24** mit Schmp. 84–85 °C (aus Petrolether), identisch mit einem nach Lit.⁶⁾ unabhängig bereiteten Material (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

25: IR (Film): 3040 (CH), 1590, 1570, 1490 (C=C), 765, 735, 685 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.87 (s; Pyrazol-4-H), 7.06–8.01 (m; 2 C₆H₅), 7.13 (s; C₆H₅).

26: IR (KBr): 3070, 3045 (CH), 1598, 1578, 1547 (C=C), 765, 745, 695, 685 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); starke Banden bei 1380, 949 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.76–7.80 (m; 3 C₆H₅), 8.02 (s; Pyrazol-3-H). – MS (70 eV): *m/e* = 328 (100%, M⁺), 89 (20%), 77 (13%).

C₂₁H₁₆N₂S (328.4) Ber. C 76.80 H 4.91 N 8.53 S 9.76

25: Gef. C 76.87 H 4.92 N 8.26 S 9.89

26: Gef. C 76.83 H 4.86 N 8.70 S 9.87

1-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-3,4(4,5)-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (35b oder 36b): Die Mischung aus 0.904 g (7.01 mmol) **1c**¹⁸⁾, 2.50 g (17.4 mmol) Fumarsäure-dimethylester und 6.0 ml Mesitylen erhitzte man 21 h auf 155–160 °C (Bad), destillierte das Lösungsmittel und den überschüssigen Fumarester i. Vak. ab, nahm den teerigen Rückstand in Benzol/10% Essigester auf, filtrierte durch eine kurze Kieselgel-Säule und eluierte reichlich mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch. DC (fünf Platten) des Eluatrückstands ergab aus der Hauptzone 0.445 g nach Monaten kristallisierendes Öl mit Schmp. 65–71 °C, das aus Methanol 0.280 g (12%) farblose Kristalle mit Schmp. 78.5–80 °C lieferte.

IR (KBr): 3135, 2955 (CH), 1762, 1735 sh, 1728, 1720 sh (C=O), 1533 (C=C), 1292, 1230, 1203, 1164 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.55 (d, *J* = 6.5 Hz; 2H, CH–CH₂), 3.72, 3.78, 3.85, 3.97 (4 s; 4 OCH₃), 5.48 (t, *J* = 6.5 Hz; 1H, CH–CH₂), 8.10 (s; 1 Pyrazol-H). – MS (70 eV): *m/e* = 328 (52%, M⁺), 297 (97%), 296 (52%), 269 (67%), 237 (97%), 85 (100%).

C₁₃H₁₆N₂O₈ (328.3) Ber. C 47.56 H 4.91 N 8.53 Gef. C 47.83 H 4.86 N 8.69

5(3)-(Methylthio)-3,4(4,5)-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (32a oder 33a), 1-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-5-(methylthio)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (35a), 1-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-3-(methylthio)-4,5-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (36a), 1-Methyl-5-(methylthio)-3,4-pyrazoldicarbonsäure-dimethylester (37) und 1-[1,2-Bis(methoxycarbonyl)ethyl]-5(3)-(methylthio)-4-pyrazoldicarbonsäure-methylester (38)

a) 1.750 g (10.0 mmol) **1a**¹⁵⁾, 4.00 g (27.8 mmol) Fumarsäure-dimethylester und 7.0 ml Mesitylen erhitzte man 63 h auf 155–160 °C (Bad), destillierte bis 160 °C (Bad)/10 Torr alle flüchtigen Bestandteile ab, trug den Rückstand gelöst in 50 ml Benzol/5% Essigester auf eine kurze Kieselgel-Säule auf und eluierte mit 500 ml Lösungsmittelgemisch. DC (zehn Platten) des Eluatrückstands mit Ether/Petrolether (60:40) ergab drei Zonen, von denen die oberste 0.164 g (6.7%) **37** als farblose Nadelchen mit Schmp. 70.5–71.5 °C (aus Methanol) enthielt. Die beiden anderen Zonen lieferten nach erneuter DC drei weitere Produkte. 47 mg Rohprodukt erbrachte aus Benzol/Petrolether 35 mg (1.5%) **32a/33a** als farbloses Kristallpulver mit Schmp. 139–140 °C. Durch Destillation des Eluatrückstands der zweiten Zone bei 180–185 °C (Bad)/0.004 Torr erhielt man 0.376 g (10%) **36a** als gelbstichiges, viskoses Öl, das nach zwei Monaten kristallisierte und dann bei 59–63 °C schmolz. Umkristallisation aus Ether/Petrolether erbrachte farblose Kristalle mit Schmp. 64–65 °C. Direkte Umkristallisation des Eluatrückstands der dritten Zone lieferte 95 mg (3%) **38** als farbloses Pulver mit Schmp. 91–92 °C (aus Benzol/Petrolether).

b) Ein wie bei a) beschriebener Ansatz halber Größe erbrachte nach 15 stdg. Erhitzen auf 160 °C (Bad) und mehrfacher DC neben 31% **1a**, 7.5% **32a/33a** und 13% **36a** noch 87 mg (6.7%) **35a** als farblose Kristalle mit Schmp. 88–89 °C (aus Benzol/Petrolether).

32a/33a: IR (KBr): 3145 (breit, NH), 2990, 2950 (CH), 1740, 1692 (C=O), 1520 (C=C), 1289, 1213 cm⁻¹ (CO); starke Banden bei 1488, 1448, 1085 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) =

305 nm (3.19). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.57$ (s; SCH_3), 3.87, 3.97 (2 s; 2 OCH_3), 9.50 (breites s; NH). – MS (70 eV): $m/e = 230$ (100%, M^+), 199 (56%), 198 (100%), 166 (56%).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (230.3) Ber. C 41.73 H 4.38 N 12.17 S 13.93
Gef. C 42.02 H 4.41 N 11.96 S 14.02

35a: IR (KBr): 2995, 2970, 2950, 2935, 2845 (CH), 1748, 1725, 1713 sh (C=O), 1536 (C=C), 1295, 1285, 1235 cm^{-1} (CO). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 293 nm (3.41). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (s; SCH_3), 3.29 (d, $J = 6.5$ Hz; 2 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.62, 3.68, 3.78, 3.88 (4 s; 4 OCH_3), 5.74 (t, $J = 6.5$ Hz; 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$). – MS (70 eV): $m/e = 374$ (80%, M^+), 343 (28%), 315 (29%), 283 (51%), 113 (36%), 85 (100%).

36a: IR (KBr): 3005, 2960 (CH), 1752, 1738, 1724 (C=O), 1524 (C=C), 1297, 1230, 1215, 1170 cm^{-1} (CO); starke Banden bei 1438, 1089, 1051, 1003 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 260 nm (sh, 3.32). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.48$ (s; SCH_3), 3.30 (d, $J = 7.0$ Hz; 2 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.58, 3.65 (2 s; 2 OCH_3), 3.77 (s; 2 OCH_3), 5.95 (t, $J = 7.0$ Hz; 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$). – MS (70 eV): $m/e = 374$ (67%, M^+), 343 (69%), 342 (57%), 315 (28%), 310 (31%), 283 (100%), 85 (52%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$ (374.4) Ber. C 44.92 H 4.85 N 7.48 S 8.57

35a: Gef. C 44.78 H 4.62 N 7.50 S 8.51

36a: Gef. C 45.00 H 4.87 N 7.74 S 8.65

37: IR (KBr): 3005, 2955 (CH), 1731, 1707 (C=O), 1525 (C=C), 1277, 1233 cm^{-1} (CO); starke Bande bei 1082 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 285 nm (3.43). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 2.42$ (s; SCH_3), 3.74 (s; NCH_3), 3.84, 3.86 (2 s; 2 OCH_3). – MS (70 eV): $m/e = 244$ (100%, M^+), 213 (48%), 212 (33%), 154 (24%).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (244.3) Ber. C 44.25 H 4.95 N 11.47 S 13.13

Gef. C 44.69 H 4.87 N 11.03 S 13.35

38: IR (KBr): 3115, 3035, 2995, 2955, 2930, 2840 (CH), 1750, 1728, 1700, 1689 (C=O), 1528 (C=C), 1236 cm^{-1} (CO); starke Banden bei 1430, 1400, 1166, 1082 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 240 (sh, 3.78), 263 nm (3.59). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s; SCH_3), 3.28 (d, $J = 6.6$ Hz; 2 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 3.68, 3.75, 3.82 (3 s; 3 OCH_3), 5.30 (t, $J = 6.6$ Hz; 1 H, $\text{CH}-\text{CH}_2$), 8.00 (s; 1 Pyrazol-H). – MS (70 eV): $m/e = 316$ (100%, M^+), 285 (52%), 257 (86%), 225 (41%), 113 (48%), 85 (95%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (316.3) Ber. C 45.56 H 5.10 N 8.87 S 10.14

Gef. C 45.70 H 5.07 N 8.98 S 10.13

1) H. Gotthardt und F. Reiter, Liebigs Ann. Chem. 1979, 63, und dort zitierte Literatur.

2) W. Baker und W. D. Ollis, Q. Rev., Chem. Soc. 11, 15 (1957).

3) F. H. Stewart, Chem. Rev. 64, 129 (1964).

4) M. Ohta und H. Kato in Nonbenzenoid Aromatics (J. P. Snyder), 1. Aufl., Bd. 1, S. 117, Academic Press, New York 1969.

5) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, Adv. Heterocycl. Chem. 19, 1 (1976).

6) R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968).

7) R. Huisgen und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 1059 (1968).

8) H. Gotthardt und F. Reiter, Chem. Ber. 112, 1193 (1979), und dort zitierte Literatur.

9) H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. 101, 552 (1968).

10) H. Gotthardt und F. Reiter, Chem. Ber. 114, 1737 (1981).

11) H. Gotthardt, O. M. Huss und M. C. Weissshuhn, Acta Crystallogr., Manuskript in Vorbereitung.

12) H. Gotthardt und O. M. Huss, Acta Crystallogr., Manuskript in Vorbereitung.

13) R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 829 (1968).

14) H. Reimlinger und J. F. M. Oth, Chem. Ber. 97, 331 (1964).

15) Takeda Chemical Industries, Ltd. (Erf. K. Masuda und T. Okutani), Jpn. Pat. 7 020 902 (15. Juli 1970) [Chem. Abstr. 73, 87 927 m (1970)]; Tetrahedron 30, 409 (1974).

16) A. Godard, G. Queguiner und P. Pastour, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 906.

17) K. Undheim und R. Lie, Acta Chem. Scand. 27, 595 (1973).

18) Takeda Chemical Industries, Ltd. (Erf. K. Masuda und Y. Imashiro), Jpn. Pat. 7 006 016 (28. Februar 1970) [Chem. Abstr. 72, 132 745 t (1970)].

[401/80]