

Chem. Ber. 116, 3039 – 3061 (1983)

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 88<sup>1)</sup>**C-Methyl-N-phenylnitrilimin und die Regiochemie seiner Cycloadditionen***Werner Fliege*<sup>2)</sup>, *Rolf Huisgen\**, *James S. Clovis*<sup>3)</sup> und *Hans Knupfer*<sup>4)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlst. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. Januar 1983

Das im Titel genannte Nitrilimin wird als Vertreter der nahezu unbekanntenen C-Alkylnitrilimine auf drei Wegen zugänglich gemacht: Zerfall des Natrium-( $\alpha$ -nitroethyliden)phenylhydrazins in siedendem Acetonitril, Photolyse des 5-Methyl-2-phenyltetrazols sowie Thermolyse dieses Tetrazols bei 160 – 180 °C. Vor- und Nachteile dieser Methoden werden erörtert anhand der Cycloadditionen an zahlreiche olefinische und acetylenische Dipolarophile. Die gebildeten 2-Pyrazoline und Pyrazole werden in Struktur und Ausbeute bestimmt. Acrylsäureester und seine  $\beta$ -substituierten Abkömmlinge sowie acetylenische Carbonsäureester liefern Paare regioisomerer Addukte. Die Unabhängigkeit des Produktverhältnisses von der Methode der Freisetzung des C-Methyl-N-phenylnitrilimins belegt das Auftreten der gemeinsamen Zwischenstufe; Abweichungen wie im Fall des Propiolsäureesters verdienen Aufmerksamkeit.

**1,3-Dipolar Cycloadditions, 88<sup>1)</sup>****C-Methyl-N-phenylnitrilimine and the Regiochemistry of its Cycloadditions**

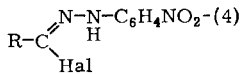
The title compound, a representative of the little known C-alkylnitrilimines, is accessible by three routes:  $\text{NaNO}_2$  elimination from sodium ( $\alpha$ -nitroethylidene)phenylhydrazine in boiling acetonitrile, photolysis of 5-methyl-2-phenyltetrazole, and the thermolysis of this tetrazole at 160 – 180 °C. Pros and cons of these methods are considered in the report on the cycloadditions to numerous olefinic and acetylenic dipolarophiles. Structures and yields of the 2-pyrazolines and pyrazoles formed are determined. Methyl acrylate, crotonate and cinnamate as well as acetylenic carboxylic esters give rise to pairs of regioisomeric adducts. The independence of the product ratio on the precursor demonstrates the occurrence of a common intermediate, the C-methyl-N-phenylnitrilimine. The deviation observed in the case of methyl propiolate deserves attention.

Die präparative Verwendbarkeit einer neuen Methode steht und fällt mit der Variierbarkeit der Substituenten. Während der Aktivitätsbereich dipolarophiler Mehrfachbindungen in Cycloadditionen des *Diphenylnitrilimins* abgetastet wurde, beschäftigte sich nur *eine* vorausgehende Studie<sup>5)</sup> mit der planmäßigen Substituentenvariation im Nitrilimin. Aryl, Benzolazo, Acyl und Ethoxycarbonyl dienten als C-Substituenten, während der Stickstoff substituierte Phenylreste trug. Das war der Substituentensatz, der die Herstellung von  $\alpha$ -Halogenhydrazonen aus Carbonsäurehydraziden mit Phosphorhalogeniden erlaubte. Die Freisetzung der Nitrilimine durch langsame Triethylamin-Zugabe zur genannten Vorstufe erwies sich als besonders bequem und vorteilhaft.

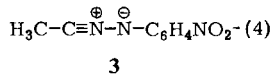
© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/0909 – 3039 \$ 02.50/0

„Hydrazid-halogenide“ aliphatischer Carbonsäuren sind nur begrenzt zugänglich. Die im hiesigen Laboratorium aufgefundene Azokupplung von aromatischen Diazoniumsalzen mit Diazoalkanen liefert ( $\alpha$ -Chloralkylden)arylhydrazine<sup>6)</sup>, aber nur solche mit Phenylresten, die elektronenanziehende Substituenten tragen. So erhielt man das  $\alpha$ -Chlormethylen-4-nitrophenylhydrazin (**1**, R = H) aus 4-Nitrophenyldiazonium-chlorid und Diazomethan zu 80%, während der Essigsäure-Abkömmling **1**, R = CH<sub>3</sub>, aus Diazoethan zu 50% entstand. Der gleichen Beschränkung begegnet man bei der  $\alpha$ -Bromierung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen oder 4-Nitrophenylhydrazonen aliphatischer Aldehyde, die sich mit Brom in Eisessig vollzog<sup>7)</sup>. *Buzykin* et al.<sup>8)</sup> fanden in der Einwirkung des POCl<sub>3</sub>-Pyridin-Komplexes auf die Nitrophenylhydrazide aliphatischer Carbonsäuren einen schonenden Zugang zu **1**. *Shawali* et al.<sup>9)</sup> gelangten zu den „4-Nitrophenylhydrazid-bromiden“ **2**; das aus **2**, R = CH<sub>3</sub>, mit Triethylamin freigesetzte C-Methyl-N-(4-nitrophenyl)nitrilimin (**3**) wurde an Acrylnitril, Benzalacetophenon und N-Benzylidenanilin addiert.



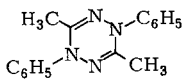
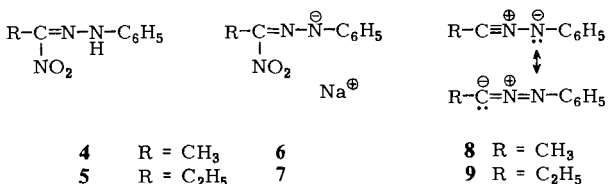
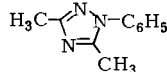
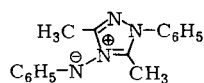
- 1** Hal = Cl  
**2** Hal = Br



In der vorliegenden Arbeit werden weitere Wege zu C-Alkylnitriliminen erkundet, wobei das C-Methyl-N-phenylnitrilimin als Modell diente und einige ergänzende Versuche mit dem C-Ethyl-Derivat ausgeführt wurden.

### A. Quellen für C-Methyl-N-phenylnitrilimin

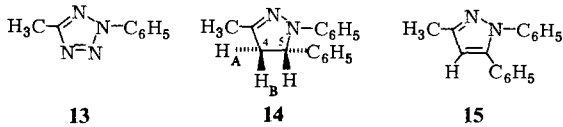
In vorausgehenden Publikationen benutzten wir die thermische Nitrit-Abspaltung aus den Anionen des  $\alpha$ -Nitrobenzaldehyd<sup>10)</sup> und Nitroformaldehyd-phenylhydrazons<sup>1)</sup> als Zugang zu C,N-Diphenyl- bzw. N-Phenylnitrilimin. *Bamberger*<sup>11)</sup> hat aus den Natriumsalzen des Nitroethans und 1-Nitropropans durch Azokupplung die ( $\alpha$ -Nitroalkylden)phenylhydrazine **4** und **5** bereitet. Die Natriumsalze **6** und **7** schieden sich ab, als die Lösungen von Natriumiodid und **4** bzw. **5** in Acetonitril mit Triethylamin versetzt wurden. Einfacher noch ist die Behandlung der Nitrohydrazone **4** und **5** mit Natriumisopropylat in Isopropylalkohol.

**10****11****12**

In siedendem Acetonitril vollzog sich die Freisetzung der Nitrilimine **8** und **9** aus den Natriumsalzen **6** bzw. **7** unter Abscheidung des Natriumnitrits. Obwohl letzteres schwerlöslich ist, ließ sich die Reversibilität der Abgabe des Nitrit-Ions aus **6** und **7** nachweisen; die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Aktivität des Dipolarophils ab, das anschließend **8** bzw. **9** aufnimmt.

Bei der Thermolyse von **6** in Abwesenheit eines Dipolarophils wurden 49% 3,6-Dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**10**) und 13% des 3,5-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazols (**11**) gebildet. Das scharfe 6H-Singulett bei  $\delta$  1.86 im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben **10** zeigt die Äquivalenz der Methylgruppen an; eine IR-Absorption bei  $1623\text{ cm}^{-1}$  schreiben wir der  $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung zu. Die Struktur schließt sich an die der gut gesicherten methylenfreien Verbindung<sup>12)</sup> an, die aus dem Natrium-nitroformaldehyd-phenylhydrazon analog erhalten wurde<sup>1)</sup>. Auch hier vermuten wir, daß das formale Dimere **10** des Nitrilimins vornehmlich aus der mehrstufigen Reaktion des Nitrilimins **8** mit dem Anion **6** hervorgeht.

Die Annahme, daß es sich bei dem Triazol-Abkömmling **11** um das Cycloaddukt des Nitrilimins **8** an das als Solvens dienende Acetonitril handelt, ist unzutreffend. Das reaktionsträge Acetonitril nimmt auch das aktivere Diphenylnitrilimin nur in magerer Ausbeute auf<sup>13)</sup>. Überdies fiel **11** sogar zu 24% (neben 11% **10**) an, als man **6** in siedendem Benzol unter Zusatz von Dimethylformamid zum Zerfall brachte. Es muß sich bei **11** um ein Produkt aus 2 Moll. Nitrilimin **8** handeln, auf unbekanntem Wege – vielleicht über das zweite formale Dimere **12** – entstanden.



Das 5-Methyl-2-phenyltetrazol (**13**), aus Acetaldehyd-phenylhydrazon und 2,4,6-Tribromphenylazid durch alkalische Kondensation zugänglich<sup>14)</sup>, gibt bei  $170^\circ\text{C}$  in 1,3-dipolarer Cycloreversion Stickstoff ab. Die Abfangreaktion des Nitrilimins **8** mit Phenol<sup>15)</sup> sowie seine Cycloaddition an Benzonitril<sup>13)</sup> wurden von uns schon beschrieben. Die hohe Temperatur der Thermolyse zwingt zu Beschränkungen in der Wahl der Dipolarophile.

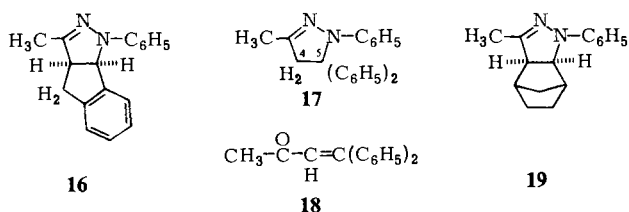
Die Photolyse von **13** ist frei von diesem Nachteil; sie wurde früher am Beispiel des 2,5-Diphenyltetrazols geübt<sup>10)</sup>. Die Stickstoff-Freisetzung erfolgte mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner in der Quarzapparatur; im Pyrexgefäß fand die Photolyse nicht statt. Die Bildung dunkler Nebenprodukte – häufig Filme auf der Gefäßwand – verlangsamte die Photoreaktion zunehmend. Benzol bei  $15^\circ\text{C}$  war als Medium geeignet. Wenn es galt, für Konkurrenzsysteme von Dipolarophilen gleiche Bedingungen wie für die Thermolyse von **6** zu schaffen, nahm man die Photolyse in Acetonitril bei  $70^\circ\text{C}$  vor.

Im folgenden werden die drei Methoden zur Erzeugung des Nitrilimins **8** in ihrer Leistungsfähigkeit verglichen. Dabei verdienen gelegentliche Abweichungen in der Produktpalette besondere Aufmerksamkeit.

## B. Cycloadditionen an phenylkonjugierte Alkene und Norbornen

Als die orangefarbene Suspension von **6** in Acetonitril in Gegenwart von *Styrol* rückflußgekocht wurde, verwandelte sie sich in eine Suspension von Natriumnitrit. Die quantitative NMR-Analyse des hochvakuumdestillierten Produkts zeigte 69% 3-Methyl-1,5-diphenyl-2-pyrazolin (**14**) sowie 11% **10** und 12% **11** an; das Auftreten von **10** und **11** belegte die nur mäßige dipolarophile Aktivität des *Styrols*. Das stellungsisomere 3-Methyl-1,4-diphenyl-2-pyrazolin war nicht nachweisbar, auch nicht aromatisiert nach Chloranil-Dehydrierung. Die hier für **8** beobachtete Additionsrichtung an *Styrol* stimmt mit der des Diphenylnitrilimins<sup>16)</sup> überein.

Im ABC-Spektrum der Ringprotonen des zu 54% isolierten 2-Pyrazolins **14** tritt das 5-H als Doppeldublett bei tiefstem Feld ( $\delta$  4.99) auf, während 4-H<sub>A</sub> und 4-H<sub>B</sub> um  $\delta$  3.3 und 2.6 absorbieren. Das fordert die Orientierung gemäß **14**, die durch eine Long range-Kopplung des 3-Methyls bei  $\delta$  2.02 mit 4-H<sub>2</sub> erhärtet wird. **14** war identisch mit einem nach *v. Auwers* und *Voss*<sup>17)</sup> bereiteten Präparat und die Dehydrierung mit Chloranil ergab das bekannte 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (**15**).



Die Einwirkung des Natriumsalzes **6** auf *Inden* in siedendem Acetonitril erbrachte 33% des kristallisierten 1:1-Addukts, dem die Analogie Struktur **16** zuwies. Die Thermolyse des Tetrazols **13** in *Inden* bei 170–180°C lieferte das gleiche Addukt **16** zu 57%.

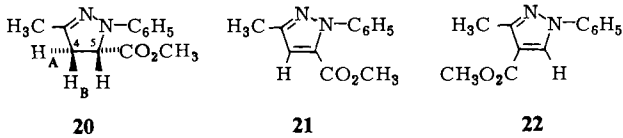
Auch bei der Umsetzung mit *1,1-Diphenylethylen* erwies sich die Tetrazol-Thermolyse (4 Stunden bei 180°C) mit 57proz. Ausbeute an **17** der Freisetzung aus dem Natrium-nitrohydrazon **6** überlegen, die nur 15% **17** gab. Das 2H-Singulett bei  $\delta$  3.62 im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** läßt noch keinen sicheren Rückschluß auf die Additionsrichtung zu. Das Addukt wurde daher aus 1,1-Diphenyl-1-buten-3-on (**18**) und Phenylhydrazin unabhängig synthetisiert.

Dem 2-Pyrazolin, das aus **6** und *Norbornen* zu 46% erhalten wurde, wiesen wir die Formel **19** zu.

## C. Anlagerungen an Acrylsäureester und $\alpha$ -substituierte Derivate

Der die Ausbeute begrenzende Faktor beim Arbeiten mit Natrium-nitroacetaldehydphenylhydrazon (**6**) ist die Wechselwirkung des Nitrilimins **8** mit **6** selbst, die zum Dihydrodrotetrazin **10** führt. Aktive Dipolarophile wie *Acrylsäure-methylester* siegen in der Konkurrenz und ergeben auch mit **6** als Nitrilimin-Quelle gute Adduktausbeuten. Nach Umsetzung in siedendem Acetonitril wies die NMR-Analyse des destillierten Addukts auf 80% des 2-Pyrazolin-5-carbonsäureesters **20** und 0.5% des Pyrazol-4-carbonsäureesters **22**. Der letztere wurde nicht isoliert, sondern durch Vergleich mit einem

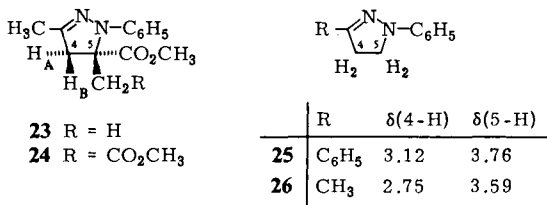
**22**-Präparat, das der Reaktion des *N*-Phenylsydnons mit Mesoconsäure-dimethylester<sup>18)</sup> entstammte, identifiziert. Der Verdacht, daß der zu **20** stellungsisomere 2-Pyrazolin-4-carbonsäureester der NMR-Erfassung entgangen sei, erwies sich als unbegründet. Nach Dehydrierung des Rohprodukts mit Chloranil war das System nicht an **22** angereichert.



Die Behandlung mit Chloranil überführte **20** in **21**; die zugehörige 3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-carbonsäure fand sich beschrieben<sup>19)</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **20** hat das 5-H-Signal bei tiefem Feld Aussagewert; das Doppeldublett bei  $\delta$  4.57 zeigt  $J_{4B,5} = 10.7$  Hz und  $J_{4A,5} = 8.5$  Hz. Im komplexen AB-Teil um  $\delta$  3.1 für 4-H<sub>2</sub> tritt wieder die weittragende Kopplung (1 Hz) mit dem 3-CH<sub>3</sub> auf. Das Triplet des letzteren bei  $\delta$  2.03 verliert bei der Dehydrierung **20** → **21** diese Kopplung und wird nach  $\delta$  2.34 verschoben. Unter dem Einfluß der benachbarten Carbonester-Gruppe in **22** tritt eine weitere Tieffeldverschiebung nach  $\delta$  2.57 auf. Dieses Singulett des 3-CH<sub>3</sub> diente dem Nachweis von **22** im obigen Cycloaddukt. Deutbar ist auch die Verschiebung der infraroten Carbonyl-Wellenzahl von 1727 cm<sup>-1</sup> in **21** nach 1708 cm<sup>-1</sup> in **22**; letzterem kommt partieller Enamin- $\beta$ -carbonester-Charakter zu.

Warum wird bei der Reaktion von **6** mit Methylacrylat bzw. bei der Aufarbeitung in Gegenwart des Luftsauerstoffs der 2-Pyrazolin-5-carbonsäureester **20** nicht verändert, während der isomere 2-Pyrazolin-4-carbonsäureester zu **22** dehydriert wird? Die Ursache ist nicht bekannt; möglicherweise gibt der erwähnte Enamin- $\beta$ -carbonester-Charakter von **22** der Aromatisierung besondere Triebkraft. Übrigens machten *von Auwers* und *Mauss*<sup>20)</sup> schon auf die besonders leichte Aromatisierung des 5-Methyl-1,3-diphenyl-2-pyrazolin-4-carbonsäureesters aufmerksam.

Die Photolyse des Tetrazols **13** in 0.4 M Acrylsäure-methylester in Acetonitril bei 70 °C erbrachte laut NMR-Analyse mit Standard 80% an den Produkten **20**, **21** und **22** im 95:2.4:2.6-Verhältnis. Das Auftreten von **21** geht auf eine photochemische Folgereaktion zurück; nach 36stündiger Bestrahlung erreichte das Ausmaß der Photodehydrierung des 2-Pyrazolins **20** 47%. Wir sind nicht sicher, ob die Abweichung im Orientierungsverhältnis – 99.4:0.6 bei der **6**-Thermolyse und 97:3 bei der **13**-Photolyse – mangelnder Präzision der Analyse entspringt. Energetisch signifikant wäre eine solche Änderung; der Vorzug des 5-Carbonesters vor dem 4-Carbonester in der freien Aktivierungsenergie würde 3.6 und 2.5 kcal mol<sup>-1</sup> für die beiden Verhältniszahlen betragen.



Die Tetrazol-Photolyse in 0.7 M benzolischem *Methacrylsäure-methylester* lieferte 83% des Addukts **23**; ein Isomeres war auch in der Mutterlauge nicht nachweisbar. Nicht die 5-Methylgruppe bei  $\delta$  1.47, sondern nur die 3-Methylgruppe bei 1.98 koppelt (1.0 Hz) mit 4-H<sub>A</sub> und 4-H<sub>B</sub>; das AB-Spektrum der letzteren bei  $\delta$  3.25 und 2.77 spricht in der Lage für 4-H<sub>2</sub> gemäß Formel **23**.

Bei den weiter unten aufgeführten stellungsisomeren Addukten des Crotonsäure- und Zimtsäure-methylesters geben die  $\delta$ -Werte der Ringprotonen erst dann Aufschluß über die Substitutionsorte, wenn man sich eines Verfahrens bedient, das am Beispiel von **23** vorgestellt sei. Eine statistische Analyse der chemischen Verschiebungen der Ringprotonen von 36 substituierten 1,3-Diphenyl-2-pyrazolinen führte beim Vergleich mit dem Stammkörper **25** zu Parametern  $\Delta\delta$  für *gem.*, *cis-vic.* und *trans-vic.* Substituenten<sup>21)</sup>. Wir haben das NMR-Spektrum des Grundkörpers der hier behandelten Verbindungen, d. i. das 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin (**26**)<sup>22)</sup> aufgenommen; die Computer-Simulation des AA'BB'X<sub>3</sub>-Spektrums (Abb. 1) mit dem Programm LAME<sup>23)</sup> lieferte  $\delta$ (4-H) und  $\delta$ (5-H). Die Übertragung der früher ermittelten Substituenten-Parameter  $\Delta\delta$  auf die Reihe der 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazoline bietet eine gute Näherung; es wird neben der Additivität der Substituenten-Effekte nur vorausgesetzt, daß der Austausch von

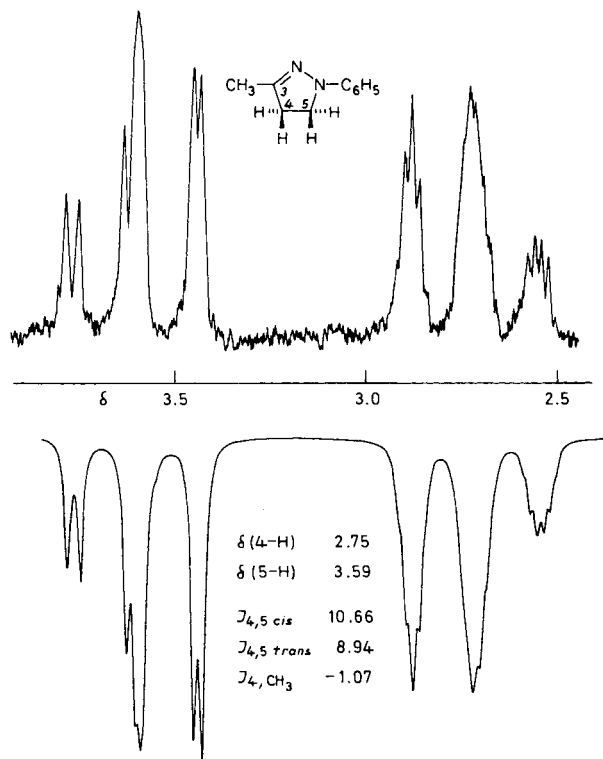


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolins (**26**) in CDCl<sub>3</sub> bei 60 MHz sowie (unten) die Computer-Simulation

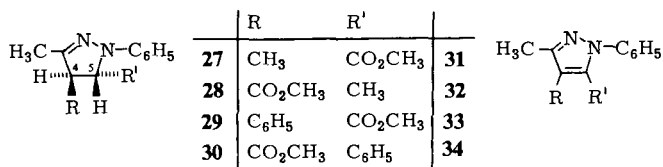
3-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gegen 3-CH<sub>3</sub> keine einschneidenden Änderungen in den Konformationen und deren Populationen auslöst.

So berechneten Werten für  $\delta(4\text{-H}_A)$  und  $\delta(4\text{-H}_B)$  in **23** von  $\delta$  3.09 und 2.74 stehen gefundene von 3.25 und 2.77 gegenüber. Für das 4-H<sub>2</sub> des 1,1-Diphenylethylen-Addukts **17** wird  $\delta$  3.48 berechnet und 3.62 gefunden, auch hier eine brauchbare Übereinstimmung.

Die in situ-Cycloaddition von **8** an *Itaconsäure-dimethylester* vollzog sich glatt und eindeutig, als mit dem Natriumsalz **6** in siedendem Acetonitril umgesetzt wurde. Die NMR-Analyse des hochvakuumdestillierten Produkts wies 88% Ausbeute an **24** nach, ohne daß sich ein Anhaltspunkt für das Auftreten eines Isomeren ergab. Die  $\delta$ -Werte für 4-H<sub>A</sub> (3.18) und 4-H<sub>B</sub> (2.72) sind denen von **23** ähnlich.

#### D. $\beta$ -Substituierte Acrylsäureester als Dipolarophile

Die Bildung des Nitrilimins **8** aus **6** und dessen Cycloaddition an *Crotonsäure-methylester* vollzogen sich mit 66% Ausbeute. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des hochvakuumdestillierten Produkts zeigte die beiden 2-Pyrazoline **27** und **28** sowie die beiden Pyrazole **31** und **32** an; Tab. 1 verzeichnet die Anteile. Die beiden Additionsrichtungen zum 5- und zum 4-Carbonester wurden im 70: 30-Verhältnis besprochen.



Nahm man die dickschichtchromatographische Trennung unter Stickstoff vor, ließen sich die stellungsisomeren 2-Pyrazoline **27** und **28** isolieren, während die Chromatographie an der Luft das Pyrazol **32** anstelle des Pyrazolin-4-carbonesters **28** erbrachte. Die Multiplizitäten der 4- und 5-ständigen Protonen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der 2-Pyrazoline, verbunden mit den chemischen Verschiebungen, gaben Auskunft über die Additionsrichtung. Beim 5-Carbonester **27** tritt das Dublett des 5-H bei tiefem Feld, das Doppelquadruplett des 4-H bei höherem Feld auf; beim 4-Carbonester **28** sind die Multiplizitäten umgekehrt. Die Hochfeldsignale (4-H) verraten jeweils mit der zusätzlichen Quadruplett-Feinaufspaltung (0.8 Hz) die weittragende Kopplung mit der 3-Methylgruppe. Die Gegenüberstellung der berechneten und experimentellen  $\delta$ -Werte zeigt die gute Übereinstimmung:

	5-Carbonester <b>27</b>		4-Carbonester <b>28</b>	
	4-H	5-H	4-H	5-H
$\delta$ berechnet	3.30	4.22	3.52	4.59
$\delta$ gefunden	3.22	4.11	3.51	4.55

Bei Aufarbeitung unter Luftzutritt wurde der Pyrazol-4-carbonester **32** isoliert, während **27** von Chloranil zum Pyrazol-5-carbonester **31** dehydriert wurde. Die oben ange-

gebenen spektroskopischen Kriterien bestätigen die Strukturen. Die Synthese von **32** aus 2-Acetylacessigsäure-methylester und Phenylhydrazin<sup>24)</sup> bot eine chemische Ergänzung.

Tab. 1. Produktausbeuten bei der Reaktion des *C*-Methyl-*N*-phenylnitrilimins (**8**) mit Acrylsäureester und dessen Abkömmlingen (Photolyse von **13** bei 70°C in Acetonitril oder bei 15°C in Benzol)

Nitrilimin-Quelle	% Addukt-ausbeute	Relative Ausbeuten in %		
		Pyrazolin-carbonester	Pyrazol-carbonester	5-:4-Carbonester
<i>Acrylsäure-methylester</i>				
<b>6</b> (80°C)	81	99.4 <b>20</b>	0.6 <b>22</b>	99:1
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 70°C)	80	95 <b>20</b>	2.4 <b>21</b> , 2.6 <b>22</b>	97:3
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 15°C)	77	76 <b>20</b>	22 <b>21</b> , 2.5 <b>22</b>	97:3
<i>Methacrylsäure-methylester</i>				
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 15°C)	83	100 <b>23</b>		100:0
<i>Itaconsäure-dimethylester</i>				
<b>6</b> (80°C)	88	100 <b>24</b>		100:0
<i>Crotonsäure-methylester</i>				
<b>6</b> (80°C)	66	67 <b>27</b> , 23 <b>28</b>	3 <b>31</b> , 7 <b>32</b>	70:30
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 70°C)	38	66 <b>27</b> , 13 <b>28</b>	7 <b>31</b> , 14 <b>32</b>	73:27
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 15°C)	48	72 <b>27</b> , 10 <b>28</b>	7 <b>31</b> , 11 <b>32</b>	79:21
<i>Zimtsäure-methylester</i>				
<b>6</b> (80°C)	74	60 <b>29</b> , 36 <b>30</b>	4 <b>34</b>	60:40
<b>13</b> ( <i>hν</i> , 70°C)	53	58 <b>29</b> , 37 <b>30</b>	2 <b>33</b> , 4 <b>34</b>	59:41
<b>13</b> (180°C)	84	62 <b>29</b> , 38 <b>30</b>		62:38

Die Photolyse des Tetrazols **13** in Acetonitril bei 70°C lieferte wiederum die beiden Pyrazoline und die beiden Pyrazole. Hier stieg der Anteil des Pyrazol-4-carbonesters **32** auf 14%; die Photodehydrierung der 2-Pyrazolincarbonester wurde schon oben erwähnt. Ordnen der Produkte (Tab. 1) nach der Additionsrichtung ergab ein 73:27-Verhältnis zugunsten der 5-Carbonester, in befriedigender Übereinstimmung mit dem 70:30-Resultat bei der Nitrilimin-Erzeugung aus **6**. Die **13**-Photolyse in Benzol bei 15°C brachte ein 79:21-Verhältnis und dokumentiert die Abhängigkeit der Konkurrenzkonstante von den Reaktionsbedingungen.

Die Freisetzung von **8** aus dem Natriumsalz **6** in Gegenwart von *Zimtsäure-methylester* ergab ein hochvakuumdestilliertes Produkt, dessen NMR-Analyse mit Standard die beiden 2-Pyrazoline **29** und **30** sowie den Pyrazol-4-carbonester **34** bei 74% Gesamtausbeute verriet. Die Ringprotonen des 2-Pyrazolin-5-carbonesters **29** erscheinen als AB-Spektrum bei  $\delta$  4.32 und 4.60; die mit Substituenten-Parametern berechneten Werte von 4.30 und 4.56 erlauben die Zuordnung zu 4-H bzw. 5-H. Auch das AX-Spektrum von 4-H und 5-H bei  $\delta$  3.79 und 5.43 für den 2-Pyrazolin-4-carbonester **30** entspricht der Erwartung; 3.92 und 5.35 sind die berechneten chemischen Verschiebun-



gen. Die  $\delta(3\text{-CH}_3)$ -Werte von 1.93 für **29** und 2.12 für **30** lehren, daß die entschirmende Wirkung des  $4\text{-CO}_2\text{CH}_3$  die des  $4\text{-C}_6\text{H}_5$  übertrifft.

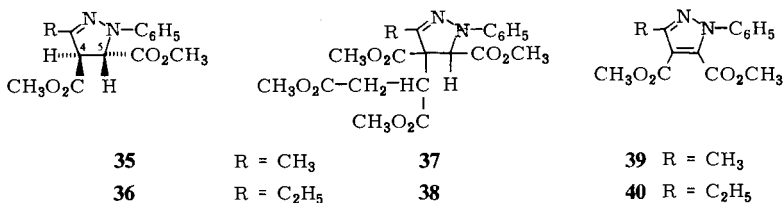
Während der Pyrazolin-4-carbonester **30** schon der Autoxidation zum Pyrazol **34** unterlag, erwies sich der Pyrazolin-5-carbonester **29** als schwer aromatisierbar. Erst als man bei der Chloranil-Dehydrierung das Xylol durch das höhersiedende *p*-Cymol ersetzte, war die Geschwindigkeit ausreichend. Der Pyrazol-4-carbonester **34** war als Enamin- $\beta$ -carbonester wieder durch die niedrigere infrarote  $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz ( $1705\text{ cm}^{-1}$ ) ausgezeichnet, verglichen mit dem 5-Carbonester **33** ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ). Die Darstellung aus 2-Benzoylacessigsäure-methylester und Phenylhydrazin bestätigte die Konstitution **34**.

Die beiden Additionsrichtungen des Nitrilimins **8** an Methylcinnamat kommen mit **6** als Vorstufe im Verhältnis 60:40 zum Zug. Bei der Tetrazol-Photolyse begegnete man wieder dem Vierkomponenten-Gemisch aus je zwei 2-Pyrazolinen und Pyrazolen (Tab. 1); das Verhältnis von 5- zu 4-Carbonestern wurde zu 59:41 gefunden. Zimtsäureester ist genügend wärmostabil, um auch die Thermolyse des Tetrazols **13** zu prüfen. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das reinste Produkt an, das nur aus den beiden Pyrazolinen **29** und **30** im 62:38-Verhältnis bestand; mit 84% war die Adduktausbeute die höchste. Die Konstanz des Orientierungs-Verhältnisses innerhalb der Fehlergrenze befriedigt sehr und sollte als Nachweis der gemeinsamen Zwischenstufe, des *C*-Methyl-*N*-phenylnitrilimins (**8**), gewertet werden. Für die Anlagerung des Diphenylnitrilimins an Zimtsäureester wurden früher die ähnlichen Verhältnisse von 63:37 und 57:43 für 5- und 4-Carbonester ermittelt, je nachdem ob ( $\alpha$ -Nitrobenzyliden)phenylhydrazin-Anion (Acetonitril,  $80^\circ\text{C}$ ) oder 2,5-Diphenyltetrazol (Anisol,  $160^\circ\text{C}$ ) als Ausgangsmaterial diente<sup>10)</sup>.

Es sei erwähnt, daß sich mit dem Nitrilimin **8**, aus **6** freigesetzt, Anlagerungen an 3,3-Dimethylacrylsäure-methylester und Cyclohexen nicht mehr erzielen ließen, obwohl beide mit Diphenylnitrilimin noch gute Adduktausbeuten gaben. Allerdings ist die Aktivität dieser Dipolarophile gegenüber Diphenylnitrilimin um Faktoren von 4800 bzw. 3200 geringer als die des Acrylsäureesters<sup>25)</sup>; Fumarsäureester ist dagegen noch 8mal rascher als der letztere.

## E. Fumarsäureester und Ethylentetracarbonsäureester

Als **6** mit 1 Äquivalent *Fumarsäure-dimethylester* in Acetonitril gekocht wurde, isolierte man nach Chromatographie 60% des 4:1-Gemischs des 2-Pyrazolins **35** und des Pyrazols **39**; daneben traten 5% zweier diastereomerer 1:2-Addukte **37** auf.



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureesters **35** erscheinen die Ringprotonen als Dubletts bei  $\delta$  3.96 und 4.86 mit  $J_{4,5} = 6.5\text{ Hz}$ ; für 4-H und 5-H berechnet man 4.01 und 4.91 mit Substituenten-Parametern.

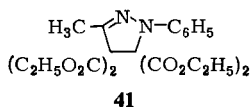
Die erwähnten 1:2-Addukte wurden zum Hauptprodukt, als man **6** und Dimethylfumarat im 1:4-Verhältnis einsetzte. Versuche mit 14 und 64 Stunden Reaktionszeit in siedendem Acetonitril erbrachten nach Trennung durch Kristallisation und Chromatographie 31% bzw. 47% an zwei diastereomeren Pyrazolinen **37** im annähernden 7:3-Verhältnis. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist das Hochfeld-Ringproton verschwunden und das 5-H erscheint als Singulett bei  $\delta$  4.80 bzw. 4.90. Ein 2H-Dublett bei  $\delta$  2.80 für **37A** ordnen wir der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Seitenkette zu, während das erwartete Einprotonen-Triplett des Seitenketten-CH unter den Estermethyl-Signalen liegt. Die vier Estermethyl-Gruppen sind in einem Isomeren anisochron, im zweiten sind zwei davon isochron. Für die Verankerung der Bernsteinsäureester-Seitenkette in der Pyrazolin-4-Position spricht neben der chemischen Verschiebung des verbliebenen Ringprotons noch die Schärfe des 3-Methyl-Singuletts; die 4-Stellung bietet nicht länger Wasserstoff für die weittragende Kopplung.

Die 1:2-Addukte dürften auf eine Michael-Addition des 2-Pyrazolins **35** an die zweite Fumarsäureester-Molekel zurückgehen. Die 4-Stellung von **35** ist für die basenkatalysierte (**6** oder Nitrit-Ion als Basen) Deprotonierung prädestiniert, da ein 1-Aza-allylanion zu entstehen vermag. Für die Konfigurationszuweisung der beiden 1:2-Addukte gibt es keine ausreichenden Indizien.

Einige Versuche lehrten, daß sich das Natriumsalz **7** des ( $\alpha$ -Nitropropionaldehyd)-phenylhydrazons (**5**) als Quelle für *C*-Ethyl-*N*-phenylnitrilimin (**9**) bewährte. Schon nach 2stündiger Reaktion in siedendem Acetonitril in Gegenwart von überschüssigem Fumarsäure-dimethylester trennte die Chromatographie an Aluminiumoxid 60% des 2-Pyrazolins **36**, das noch etwas Pyrazol **40** enthielt, von den 1:2-Addukten **38** ab, deren Ausbeute unter 5% blieb. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **36** erscheinen die Dubletts des 4-H und 5-H bei  $\delta$  4.11 und 4.95, wobei die Verbreiterung des 4-H-Signals ebenso die weittragende Kopplung mit der Methylengruppe der 3-ständigen Seitenkette zeigt wie deren Quadruplett bei  $\delta$  2.48.

Die Michael-Addition des Pyrazolins **36** an ein weiteres Molekül Fumarsäureester wurde im getrennten Arbeitsgang durchgeführt, entweder mit Triethylamin in Acetonitril oder mit Natriummethanolat in Methanol. Im letzteren Fall wurde das Gemisch der 1:2-Addukte **38** zu 51% isoliert.

Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester vereinigte sich mit **6** in siedendem Acetonitril zum Cycloaddukt **41**; nach Hochvakuum-Destillation kristallisierten 72% davon. Wie erwartet, weist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum paarweise identische Ester-Ethylgruppen auf. Der Ethylentetracarbonsäureester steht in der dipolarophilen Aktivität gegenüber Diphenylnitrilimin 50fach hinter Acrylsäureester zurück<sup>25</sup>.



## F. Verhalten gegenüber acetylenischen Dipolarophilen

*Phenylacetylen* ist 400mal weniger aktiv als Acrylsäureester<sup>25</sup>. Immerhin führte die Umsetzung mit dem Natriumsalz **6** zu 58% des 3-Methyl-1,5-diphenylpyrazols (**15**),

ohne daß das Stellungsisomere aufzufinden war. Zusätzlich zeigte die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 8% des Dihydropyrazols **10** an.

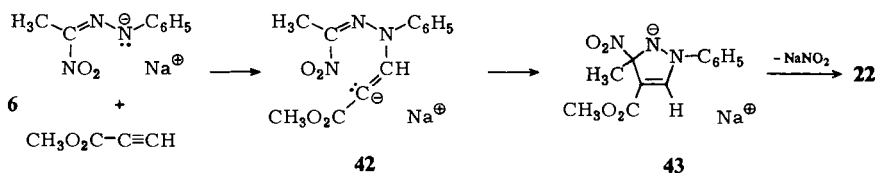
Bei der Photolyse des 5-Methyl-2-phenyltetrazols (**13**) in 0.3 M *Propiolsäure-methylester* in Acetonitril bei 70°C wurden 72% Stickstoff entwickelt. Bezogen auf diesen Umsatz, zeigte die NMR-Analyse 63% der Cycloaddukte **21** und **22** im Verhältnis 84:16 an. Bei einer 15°C-Photolyse erhielt man die beiden Ester zu 81% und im Verhältnis 91:9. Der Vorzug für den 5-Carbonester **21** ist also weniger groß als bei der Anlagerung von **8** an Acrylsäure-methylester (97%, Tab. 1). Cycloadditionen der Nitrilimine und Nitriloxide an acetylenische Dipolarophile vollziehen sich allgemein mit geringerer Regioselektivität als solche an Ethylen-Derivate. Diphenylnitrilimin tritt mit Acrylsäureester zu 100% des 5-Carbonesters (< 1% 4-Carbonester), mit Propiolsäure-methylester dagegen zu 98% des Gemischs von 5- und 4-Carbonester im 78:22-Verhältnis zusammen<sup>26)</sup>.

Die beiden Pyrazole **21** und **22** wurden schon oben als Dehydrierungsprodukte erwähnt. Während man das 4-H im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 5-Carbonesters **21** bei  $\delta$  6.76 fand, liegt das 5-H des 4-Carbonesters **22** bei tieferem Feld (9.37) als die Phenylsignale. Ein auffallender Unterschied zeigt sich darin, daß die Phenylprotonen in **22** als breit aufgefächertes Multiplett, in **21** dagegen als Singulett erscheinen. Das Singulett tritt in allen 1-Phenylpyrazolen auf, deren 5-Stellung wie in **21** einen sterisch anspruchsvollen Substituenten trägt. Ein Herausdrehen des Phenyls aus der Pyrazolebene hat Schwächung oder Verlust der  $\text{C}_6\text{H}_5$ -N-Konjugation zur Folge; die  $\delta$ -Werte der Phenylprotonen werden annähernd gleich. In den 1-Phenylpyrazolen mit freier 5-Position wie in **22** ist Koplanarität – zumindest angenähert – möglich; die konjugative Kopplung sorgt für Unterschiede in der Elektronendichte an den Phenyl-C-Atomen.

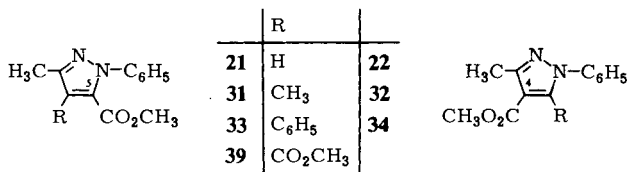
Ganz anders verhielt sich Propiolsäure-methylester, wenn das Natriumsalz **6** als Quelle des Nitrilimins diente. Schon nach wenigen Minuten in siedendem Acetonitril setzte Schwarzfärbung ein. Nach 5stündiger Reaktionszeit wies die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des destillierten Produkts 17% der Carbonester **21** und **22** im 33:67-Verhältnis nach. Hier überwiegt also der Pyrazol-4-carbonester, das Mindermengenprodukt oberer Tetrazol-Photolyse! Mit einer anderen Charge des Natriumsalzes **6** – Unterschiede in der Alkalinität sind denkbar – wurden nach 2stündigem Rückflußkochen 34% des 4-Carbonesters **22** durch Kristallisation gewonnen.

Tab. 2. Ausbeuten und Produktverhältnisse bei den Umsetzungen des *C*-Methyl-*N*-phenylnitrilimins mit acetylenischen Carbonsäureestern

R-C $\equiv$ C-CO $_2$ CH $_3$ R =	Nitrilimin- Quelle	% Addukt- ausbeute	Verhältnis Pyrazol 5-CO $_2$ CH $_3$ : 4-CO $_2$ CH $_3$
H	<b>13</b> ( $h\nu$ , 70°C)	63	84:16
H	<b>13</b> ( $h\nu$ , 15°C)	81	91:9
H	<b>6</b> (80°C)	17 (18)	33:67 (29:71)
CH $_3$	<b>6</b> (80°C)	22	45:55
C $_6$ H $_5$	<b>6</b> (80°C)	43 (36)	20:80 (23:77)
C $_6$ H $_5$	<b>13</b> ( $h\nu$ , 15°C)	19	25:75
C $_6$ H $_5$	<b>13</b> (180°C)	79	15:85
CO $_2$ CH $_3$	<b>6</b> (20°C)	63	



Die Ursache des abweichenden Verhaltens sehen wir in einem zusätzlichen Reaktionsweg zum 4-Carbonester, der in der direkten Wechselwirkung des Anions **6** mit Propiolsäureester besteht; auf die nucleophile Addition folgt ein Ringschluß **42** → **43** mit anschließender Nitrit-Abgabe. Dieser Weg konkurriert mit der Nitrit-Eliminierung aus **6**, die zum Nitrilimin **8** führt. Warum tritt diese Konkurrenz bei Anwendung von Acrylsäureester als Dipolarophil noch nicht auf? Die Elektrophilie des acetylenischen Carbonsäureesters übertrifft die des ethylenischen, was thermodynamische (Bindungsenergie) und kinetische Gründe (erhöhte Polarisierbarkeit der CC-Dreifachbindung) hat.



*Tretolsäure-methylester* scheint in der dipolarophilen Aktivität hinter dem ethylenischen Analogon, dem Crotonsäure-methylester, zurückzustehen. Die Umsetzung mit **6** erbrachte nämlich neben 22% Cycloaddukten noch 17% des Dihydotetrazins **10** und 4% des Triazols **11**. Laut NMR-Analyse enthielt die Adduktfraktion den Pyrazol-5-carbonester **31** und 4-Carbonester **32** im 45: 55-Verhältnis. Vermutlich ist obiger Weg des nucleophilen Angriffs von **6** auf die acetylenische Bindung hier nicht länger beteiligt. Diphenylnitrilimin liefert nämlich ein 23: 77-Verhältnis der beiden Additionsrichtungen<sup>27)</sup>.

*Phenylpropiolsäure-methylester* ist gegenüber Diphenylnitrilimin 30mal weniger aktiv als Propiolsäureester und steht 14fach hinter Zimtsäureester zurück<sup>25)</sup>. Mit **6** entstanden 43% der Pyrazole **33** und **34** im 20: 80-Verhältnis sowie 6% des Dihydotetrazins **10**. Die Photolyse des Tetrazols **13** war hier mit 19% Addukt-Ausbeute wenig ergebnisreich, wofür u. a. die mangelnde Photostabilität des Phenylpropiolsäureesters verantwortlich ist. Das Isomeren-Verhältnis ist mit 25: 75 vom obigen wenig verschieden (Tab. 2). Die Thermolyse des Tetrazols im überschüssigen Dipolarphil bei 180 °C ist für präparative Zwecke die Methode der Wahl, da 79% Addukt auftraten. Aus dem mit 15: 85 etwas abweichenden Verhältnis der Pyrazolcarbonsäureester sollte man angesichts der unterschiedlichen Medien und Temperaturen keine weitgehenden Schlüsse ziehen. Bei der Thermolyse des 2,5-Diphenyltetrazols in Phenylpropiolsäure-methylester war mit 8: 92 der Vorzug des Pyrazol-4-carbonsäureesters noch etwas größer<sup>27)</sup>.

*Acetylendicarbonsäure-dimethylester* reagierte bereits bei Raumtemperatur in DMF mit dem Natriumsalz **6** unter Bildung von 63% des Pyrazol-Derivats **39**. Da **6** unter diesen Bedingungen noch nicht Natriumnitrit eliminiert, ist eine direkte Wechselwirkung des starken Elektrophils mit dem Anion **6** anzunehmen, wie sie oben für Propiolsäure-

ester formuliert wurde. Das Addukt **39** weist zwei Carbonyl-Absorptionen im IR-Spektrum auf: 1712 für 4-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und 1733 cm<sup>-1</sup> für 5-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für freundliche Förderung. Herrn Prof. R. Knorr danken wir aufrichtig für die Berechnung und Simulation eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums. Herr H. Huber nahm die Spektren auf; Herr H. Schulz und Frau M. Schwarz besorgten die Mikroanalysen. Allen gilt unser Dank.

## Experimenteller Teil

Geräte und Allgemeines vgl. vorstehende Mitteilung<sup>1)</sup>. Acetonitril für die thermischen und Photolyse-Versuche wurde mehrfach von Diphosphorpentoxid abdestilliert.

*Natriumsalz 6 des (α-Nitroethyliden)phenylhydrazins (4)*: a) 6.00 g (33.5 mmol) **4**<sup>11)</sup> und 10.8 g (70.6 mmol) Natriumiodid wurden in 120 ml Acetonitril gelöst. Auf Zusatz von 10.8 ml (74.4 mmol) Triethylamin hin schied sich das orangefarbene **6** ab; nach Waschen mit Acetonitril und Trocknen 6.0 g (89%). Leicht löslich in Wasser, Methanol und DMF, etwas löslich in Acetonitril. Trotz der Abweichung der Analysenwerte rechneten wir bei den Einwaagen mit dem stöchiometrischen Gehalt.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> (201.2) Ber. C 47.76 H 4.01 N 20.89 Gef. C 45.99 H 4.36 N 20.12

b) In die Lösung von 9.0 g (50 mmol) **4** in 250 ml absol. Isopropylalkohol rührte man bei 90 °C die noch warme Lösung von 1.6 g (70 mmol) Natrium in 150 ml Isopropylalkohol ein. Der feine Niederschlag des orangefarbenen **6** wurde nach Abkühlen abgesaugt, mit Isopropylalkohol gewaschen und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet: 8.9 g (88%).

*Natriumsalz 7 des (α-Nitropropyliden)phenylhydrazins (5)*: Aus der siedenden Lösung von 4.90 g (25.4 mmol) **5**<sup>11)</sup> und 4.5 g (30 mmol) Natriumiodid in 50 ml Acetonitril fiel beim Einrühren von 4.0 ml (28.7 mmol) Triethylamin das orangefarbene **7** aus; nach 1 h bei 0 °C filtrierte man, wusch mit Acetonitril und trocknete: 2.8 g (51%).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub> (215.2) Ber. C 50.23 H 4.68 N 19.53 Gef. C 49.69 H 4.56 N 19.16

*Thermolyse des Natrium-(α-nitroethyliden)phenylhydrazins (6)*: 3.01 g (15.0 mmol) **6** wurden in 50 ml Acetonitril suspendiert und 12 h unter Stickstoff rückflußgekocht. Man saugte heiß von 1.06 g (102%) Natriumnitrit ab und entfernte das Solvens unter 12 Torr. Zur Entfernung wasserlöslicher Anteile nahm man das dunkelrote Öl in 100 ml Ether auf und wusch mit 3mal 20 ml Wasser. Aus dem Rückstand der organischen Phase destillierten bei 110–130 °C/0.001 Torr 316 mg rotes Öl. Dickschicht-Chromatographie (Silikagel, Benzol; Elution mit Methanol) erbrachte nach erneuter Destillation aus dem Mikrokölbchen 220 mg (17%) *3,5-Dimethyl-1-phenyl-1,2,4-triazol (11)* in farblosen Kristallen vom Schmp. 40–45 °C, deren NMR-Spektrum mit dem eines unabhängig bereiteten Präparats<sup>28)</sup> (Schmp. 45–47 °C<sup>28)</sup>) übereinstimmte. Das Quecksilber(II)-chlorid-Addukt von **11** schmolz nach 2maligem Umlösen aus Wasser bei 186–187 °C<sup>28)</sup>; Mischprobe ohne Depression. – IR (KBr) von **11**: 1597 m, 1511 st, 1492 schw (C=N und arom. Ringschwingungen); 694, 760, 787 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.42 und 2.48 (2s, 3-CH<sub>3</sub> und 5-CH<sub>3</sub>), 7.45 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Eine bei 140–180 °C/0.001 Torr übergangende Siedefraktion bestand aus 1.04 g rotem Öl, das beim Anreiben mit Methanol kristallisierte. Die gelben Prismen des *3,6-Dimethyl-1,4-diphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazins (10)* schmolzen bei 95.5–96.5 °C (Methanol). – IR (KBr): 1623 m (C=N); 1591 st, breit und 1492 st (aromat. Ringschwingungen); 1384, 1318, 1273 st; 696, 762, 784, 747 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging, immer nach abnehmender Extinktion geordnet). – <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.86 (s, 6H, 3-CH<sub>3</sub> und 6-CH<sub>3</sub>), um 7.30 (m, 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); (CCl<sub>4</sub>): 1.86 (s, 2 CH<sub>3</sub>); 7.18 (s, verbreitert, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 73.03 H 6.07 N 21.33  
Molmasse 263 (dampfdruckosmometr. in Benzol)

Bei einem zweiten, gleichartigen Versuch wurde das gesamte Destillat (110–180°C/0.001 Torr) der quantitat. NMR-Analyse mit zugewogenem Cyclooctatetraen (COT) als Standard unterworfen. Die Flächen der Methylsignale zeigten 3.67 mmol (49%) **10** und 0.949 mmol (13%) **11** an.

### Umsetzungen mit phenylierten Alkenen und Norbornen

**3-Methyl-1,5-diphenyl-2-pyrazolin (14):** 2.41 g (12.0 mmol) **6** wurden mit 6.8 ml (60 mmol) *Styrol* und 60 mg Hydrochinon in 35 ml Acetonitril unter Stickstoffatmosphäre 12 h rückflußgekocht. Nach Heißabsaugen von 830 mg (100%) Natriumnitrit wurden flüchtige Anteile bei 12 Torr entfernt; den dunkelbraunen Rückstand befreite man wie oben (künftig nicht eigens erwähnt) von wasserlöslichen Verunreinigungen. Bei 125–180°C/0.001 Torr destillierten 2.09 g roten Öls, das zu Kristallen mit Schmp. 99–102°C erstarrte. Aus Methanol kamen 1.53 g (54%) blaßgelbe, fluoreszierende Nadeln vom Schmp. 114–115°C (Lit. 115–116°C<sup>17</sup>), die mit einer authent. Probe in Misch.-Schmp. und IR-Spektrum identisch waren. – IR (KBr): 1600 st, 1575 schw, 1499 st (aromat. Ringschwingungen); 864 st; 748, 690 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.02 (t, <sup>4</sup>J<sub>4,CH<sub>3</sub></sub> = 0.8 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 2.1–3.9 (stark gegliederter AB-Teil des ABX, nicht aufgelöst, J<sub>gem</sub> = –17 Hz, 4-H<sub>A</sub> und 4-H<sub>B</sub>), 4.99 (dd, X-Teil des ABX, J<sub>4A,5</sub> = 8.5 Hz, J<sub>4B,5</sub> = 11.6 Hz, 5-H), 6.6–7.4 (m, N–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.31 (s, 5-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohdestillats ließ auch die Methylsignale von **10** und **11** erkennen. Die quantitat. Analyse mit COT als Standard erbrachte 8.30 mmol (69%) **14**, 0.664 mmol (11.1%) **10** und 0.703 mmol (11.8%) **11**.

**3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (15):** 640 mg des Rohdestillats aus vorstehendem Versuch wurden mit 1.1 g Chloranil in 30 ml Xylol rückflußgekocht. Nach Erkalten verdünnte man mit Ether und entfernte Tetrachlorhydrochinon und überschüss. Chloranil durch Ausschütteln mit N NaOH, bis die wäbr. Phase farblos blieb; nach Waschen mit Wasser wurde das Solvens entfernt. Bei 120–140°C/0.001 Torr gingen 530 mg orangefarbenen Öls über, das aus Petrolether (40–80°C) kristallisierte: 366 mg **15** in farblosen Prismen mit Schmp. 61.5–62.5°C (Lit. 62–63°C<sup>20</sup>). – IR (KBr): 1597 m, 1545 m, 1504 st (Benzol- und Pyrazol-Ringschwingungen); 828 m (4-H-Wagging); 760, 694 cm<sup>-1</sup> sst (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.38 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 6.28 (s, 4-H), 7.20 und 7.23 (2 scharfe s, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Auch das NMR-Spektrum des Rohdestillats ließ die Signale des 3-Methyl-1,4-diphenylpyrazols, das weiter unten aus **33** dargestellt wird, nicht erkennen.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.18 H 6.06 N 11.65

**3-Methyl-1-phenyl-1,3a,4,8b-tetrahydroindenol[1,2-c]pyrazol (16):** a) 1.00 g (5.0 mmol) **6** und 10 ml *Inden* (87 mmol) wurden in 20 ml Acetonitril 16 h gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung ging bei 180–220°C/0.001 Torr ein braunes Öl über, das aus 3 ml Ethanol kristallisierte: 408 mg (33%) farbloses **16**, Schmp. 110.5–112.5°C. Die 2mal aus Ethanol umgelöste Probe schmolz bei 112.5–113.5°C. – IR (KBr): 1597 st, 1570 schw, 1498 st (Benzolschwingungen); 738, 745, 690 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wagging).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (248.3) Ber. C 82.22 H 6.50 N 11.28 Gef. C 82.08 H 6.59 N 11.34

b) 600 mg (3.75 mmol) **5-Methyl-2-phenyltetrazol (13)**<sup>14,15</sup> wurden in 10 ml *Inden* 2.5 h auf 180°C erhitzt. Das bei 170–190°C/0.001 Torr übergehende Öl ergab aus Ethanol 530 mg (57%) **16** mit Schmp. 108–110°C.

*3-Methyl-1,5,5-triphenyl-2-pyrazolin* (17): a) 1.00 g (5.0 mmol) **6** und 4.00 ml (22.7 mmol) *1,1-Diphenylethylen* kochte man in 20 ml Acetonitril 32 h unter Rückfluß. Der bei 180–220°C/0.001 Torr destillierte Anteil kristallisierte und gab aus Ethanol/Benzol 229 mg (15%) blaßrosafarbene Kristalle vom Schmp. 181–196°C; nach Umlösen aus dem gleichen Medium schmolz **17** bei 193–196°C. – IR (KBr): 1596 st, 1573 schw, 1496 st (Benzolschwingungen); 1354, 1306 st; 747, 697, 761, 771  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.05$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.62 (s, 4- $\text{H}_2$ ), beide Signale verbreitert.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.86 H 6.54 N 8.67

b) 323 mg (2.02 mmol) **13** wurden in 23 mmol *1,1-Diphenylethylen* 4 h auf 180°C erhitzt. Abdestillieren des überschüss. Dipolarophils im Hochvak. hinterließ einen kristallinen Rückstand, der mit Ethanol angerieben wurde: 356 mg (57%) **17** mit Schmp. 186–196°C.

c) Aus 3-Phenylzimtsäurechlorid und Methylcadmium gelangten wir zu *1,1-Diphenyl-1-buten-3-on* (**18**); rotes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 156–158°C (Lit. 155°C<sup>29</sup>). 760 mg (3.4 mmol) **18** und 660 mg (6.1 mmol) Phenylhydrazin wurden in 15 ml Eisessig 12 h gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 790 mg (74%) **17**, Schmp. 192–196°C; Misch.-Schmp. und IR-Vergleich dienten der Identifikation mit obigen Präparaten.

*3-Methyl-1-phenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydroindazol* (**19**): 1.00 g (5.00 mmol) **6** und 1.25 g (13.3 mmol) *Norbornen* wurden in 20 ml Acetonitril 14 h gekocht. Das hochvak.-destillierte Produkt ergab aus Ethanol/Wasser 520 mg (46%), Schmp. 65–70°C; aus Ethanol Schmp. 72–73°C. – IR (KBr): 1600 st, 1571 schw, 1500 st (aromat. Ringschwingungen); 747, 690  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (226.3) Ber. C 79.60 H 8.02 N 12.38 Gef. C 80.12 H 8.16 N 12.44

#### Acrylsäureester und $\alpha$ -substituierte Abkömmlinge

**6** und *Acrylsäure-methylester*: Beim 6stdg. Rückflußkochen von 6.60 g (32.8 mmol) **6** und 8.7 ml (97 mmol) Methylacrylat in 90 ml Acetonitril unter Stickstoff ging der orangefarbene Bodenkörper in einen farblosen über. Nach Erkalten saugte man 2.33 g (103%) Natriumnitrit ab und arbeitete wie üblich auf. Bei 120–160°C/0.001 Torr destillierten 6.08 g teilkristallinen Öls; aus Methanol kamen farblose Blättchen des *3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylesters* (**20**), Schmp. 85–86°C. – IR (KBr): 1735 st (C=O); 1598 st, 1502 st (aromat. Ringschwingungen); 1268, 1317, 1038 st (C–O); 746, 692  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.03$  (t, 3- $\text{CH}_3$ ), ca. 3.0 und 3.2 (komplexer AB-Teil eines ABX,  $J_{4A,4B} = -18$  Hz,  $^4J = 1.0$  Hz, 4- $\text{H}_2$ ), 3.72 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 4.57 (dd, X-Teil des ABX,  $J_{4A,5} = 8.5$  Hz,  $J_{4B,5} = 10.7$  Hz, 5-H), 6.7–7.5 (m, stark gegliedert,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (218.3) Ber. C 66.03 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.33 H 6.60 N 13.05

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohdestillats zeigte zusätzliche kleine Singulets bei  $\delta$  2.56 und 3.84, die auf 3- $\text{CH}_3$  und  $\text{OCH}_3$  des *3-Methyl-1-phenylpyrazol-4-carbonsäure-methylesters* (**22**) zurückgingen und bei Zugabe von authent. Material<sup>18</sup> größer wurden. Die quantitat. Bestimmung mit COT als Standard ergab 26.2 mmol (80%) **20** und 0.17 mmol (0.52%) **22**.

*Eigenschaften von 22*<sup>18</sup>: Schmp. 72–73°C. – IR (KBr): 1708 st (C=O), 1600 m, 1553 st, 1501 schw (aromat. Ringschwingungen); 1271, 1105 st (C–O); 769 st (5-H-Wagging); 747, 770, 683  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.86 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 7.3–7.9 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 9.37 (s, 5-H).

Bei einem zweiten Versuch mit einer anderen Charge von **6** kochte man 5.0 mmol **6** und 11 mmol Methylacrylat in 10 ml Acetonitril 18 h; 335 mg (98% Natriumnitrit). Bei 100–130°C/

0.001 Torr gingen 1.08 g Öl über, aus dem mit Methanol/Wasser 920 mg (85%) **20** in farblosen Blättchen vom Schmp. 85–87°C erhalten wurden.

**3-Methyl-1-phenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester (21):** a) 2.18 mg (1.0 mmol) **20** und 370 mg (1.5 mmol) Choranil in 10 ml Xylol wurden 3 h gekocht. Die übliche Aufarbeitung mit Destillation bei 110°C/0.001 Torr erbrachte 214 mg (99%) farbloses, kristallin erstarrendes Destillat, Schmp. 63–64°C. Nach Umlösen aus Petrolether schmolz **21** bei 65.5–66.5°C, in Mischungprobe und IR-Vergleich identisch mit einem aus der Carbonsäure<sup>19)</sup> und Diazomethan bereiteten Präparat. – IR (KBr): 1727 st (C=O); 1590, 1526, 1499 m, 1447 st (Pyrazol- und Benzolschwingungen); 1226, 1281, 1102 st (C–O); 815 m (4-H-Wagging); 764, 690 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.71 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.76 (s, 4-H), 7.40 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.96 Gef. C 66.68 H 5.61 N 12.99

b) Auf 650 mg des aus **6** und Methylacrylat erhaltenen, destillierten Rohprodukts ließ man 4.5 mmol Chloranil in 30 ml siedendem Xylol 6 h einwirken. Nach Aufarbeitung wie oben destillierten bei 110–120°C/0.001 Torr 500 mg Öl; im NMR-Spektrum waren neben den Signalen von **21** diejenigen des isomeren **22** nicht eindeutig zu erkennen. Aus Methanol kristallisierten 260 mg **21**.

**Acrylsäure-methylester und 13 (Photolyse):** a) 1.78 g (11.1 mmol) **13** und 5.3 ml (59 mmol) Methylacrylat wurden unter Zusatz von 33 mg Hydrochinon in 150 ml Acetonitril mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) im Quarzgefäß belichtet, wobei der Kühlmantel mit Thermostatenwasser auf 70°C gehalten wurde. In 6 h wurden 251 ml Stickstoff (20°C, 713 Torr, 85%) freigesetzt. Die bei 12 Torr eingeeengte Lösung wurde im Hochvak. vom unverbrauchten **13** (290 mg) befreit. Bei 120–160°C/0.001 Torr destillierten 2.02 g blaßgelben Öls. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>) mit COT als Standard zeigte 7.03 mmol (76%) **20**, 0.18 mmol (1.9%) Pyrazol-5-carbonester **21** und 0.19 mmol (2.1%) Pyrazol-4-carbonester **22** an. Es wurden die Flächen des 3-CH<sub>3</sub> von **20** und **21** sowie die des Estermethyls von **22** gemessen; die Ausb. beziehen sich auf verbrauchtes **13** (9.30 mmol).

b) Die gleichen Mengen von **13** und Methylacrylat wurden in 150 ml Benzol, kaltgesättigt mit Hydrochinon, 28 h bestrahlt; Kühlwassertemp. 15°C, 220 ml N<sub>2</sub> bei 25°C/760 Torr (78%). Die Aufarbeitung wie oben und die quantitat. NMR-Analyse ergaben 5.14 mmol (59%) **20**, 1.44 mmol (16.5%) **21** und 0.17 mmol (1.9%) **22**; die N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde der Ausbeuteberechnung zugrundegelegt.

c) 1.00 g (4.6 mmol) 2-Pyrazolin-5-carbonester **20** wurden in 150 ml Benzol 36 h bestrahlt. Nach Abziehen des Solvens destillierte man den dunkelbraunen Rückstand bei 110–160°C/0.001 Torr: 790 mg (79%) gelbes Öl. Die Planimetrie der 3-Methyl-Signale zeigte **20**:**21** = 40:60 an.

**3,5-Dimethyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (23):** 1.48 g (9.24 mmol) **13** in 140 ml Benzol bestrahlte man in Gegenwart von 10.7 ml (101 mmol) *Methacrylsäure-methylester* bei einer Kühlmanteltemp. von 15°C; in 8 h wurden 210 ml N<sub>2</sub> (25°C, 725 Torr, 86%) entwickelt. Auf einen Vorlauf von 230 mg **13** (70–90°C/0.001 Torr) folgten bei 100–130°C/0.001 Torr 1.66 g (90%, bezogen auf N<sub>2</sub>-Volumen) blaßgelben, kristallin erstarrenden Öls, das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur die Signale von **23** erkennen ließ. Aus Methanol erhielt man unter Aufarbeitung der Mutterlauge 1.53 g (83%) blaßgelbe Spieße vom Schmp. 111–115°C. Die aus Methanol und Xylol mehrfach umgelöste farblose Analysenprobe schmolz bei 113–115°C. – IR (KBr): 1725 st (C=O); 1592 st, 1572 schw, 1500 st (aromat. Ringschwingungen); 1312, 1280, 1196 st (C–O); 739, 692 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.47 (s, 5-CH<sub>3</sub>), 1.98 (t, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 2.77 und 3.25 (AB, durch <sup>4</sup>J<sub>4,3-CH<sub>3</sub> zusätzlich aufgespalten, J<sub>4A,4B</sub> = –17.2 Hz, 4-H<sub>B</sub> und 4-H<sub>A</sub>), 3.67 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.6–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Die NMR-Spektren des Rohprodukts und der eingeeengten Mutterlauge ließen kein Isomeres erkennen.</sub>

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.14 H 7.03 N 11.96



**5-Methoxycarbonyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-essigsäure-methylester (24):** Die Suspension von 2.41 g (12.0 mmol) **6** in 25 ml Acetonitril wurde mit 22.8 g (144 mmol) *Itaconsäure-dimethylester* 4 h unter N<sub>2</sub> gekocht; 820 mg (99%) NaNO<sub>2</sub>. Nach Aufarbeitung wie früher destillierten bei 155–180 °C/0.001 Torr 3.85 g blaßgelben, kristallin erstarrenden Öls. Aus Methanol gewann man 2.49 g (72%) blaßgelbe, fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 85–87 °C. Die mehrfach umgelöste Analysenprobe von **24** schmolz bei 86–87 °C. – IR (KBr): 1723, 1743 st (C=O); 1599, 1505 st (aromat. Ringschwingungen); 1279, 1172, 1190, 1058 st (C–O); 747 st, 697 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.03 (s, verbreitert, 3-CH<sub>3</sub>), 2.72 und 3.18 (AB, verbreitert, J<sub>4A,4B</sub> = -15.7 Hz, 4-H<sub>B</sub> und 4-H<sub>A</sub>), 3.42 (s, verbreitert, 5-CH<sub>2</sub>); 3.58, 3.60 (2 s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.7–7.4 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Der NMR-Vergleich der 3-CH<sub>3</sub>-Signalfläche des Rohprodukts mit der von zugewogenem COT zeigte 10.5 mmol (88%) **24** an.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (290.3) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.28 H 6.19 N 9.35

### β-Substituierte Acrylsäureester

**Crotonsäure-methylester und 6:** Nach 12stdg. Kochen von 2.41 g (12.0 mmol) **6** und 14.8 ml (140 mmol) Crotonester in 25 ml Acetonitril unter N<sub>2</sub> saugte man von 860 mg (104%) NaNO<sub>2</sub> ab. Die übliche Reinigung mit Destillation bei 115–140 °C/0.001 Torr erbrachte 2.11 g roten Öls. Bei der Dickschicht-Chromatographie auf Kieselgel wurde mit Benzol unter N<sub>2</sub> 4mal entwickelt und mit Methanol eluiert. Die schneller wandernde Zone lieferte nach Destillation bei 110–120 °C/0.001 Torr 1.13 g (41%) *3,4-Dimethyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (27)* als gelbes Öl, das aus Methanol in farblosen Prismen kristallisierte; Schmp. 58–59 °C. – IR (KBr): 1725 st (C=O); 1599 st, 1577 schw, 1495 st (aromat. Ringschwingungen); 1267 st, breit (C–O); 757, 691 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.31 (d, J = 7.2 Hz, 4-CH<sub>3</sub>), 1.99 (t, <sup>4</sup>J ≈ 1.0 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 3.22 (dq, 5 verbreiterte Signale sichtbar, 4-H), 3.72 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.11 (d, J<sub>4,5</sub> = 7.7 Hz, 5-H), 6.7–7.3 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06 Gef. C 67.08 H 6.86 N 11.96

Die Hochvak.-Destillation der Zone mit kleinerem R<sub>F</sub> ergab 363 mg (13%) *3,5-Dimethyl-1-phenyl-2-pyrazolin-4-carbonsäure-methylester (28)* als blaßgelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (d, J = 6.3 Hz, 5-CH<sub>3</sub>), 2.13 (d, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 3.51 (dq, J<sub>4,5</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J = 0.9 Hz, 4-H), 3.76 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.55 (Quintuplett, 5-H), 6.7–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Singulets bei 2.53 und 3.88 zeigen ca. 6% Verunreinigung durch das Pyrazol **32** an.

Nahm man die Dickschicht-Chromatographie ohne Luftabschluß vor, dann zeigte das 3mal bei 100–110 °C/0.001 Torr destillierte, blaßgelbe Öl nur noch die <sup>1</sup>H-NMR-Signale des *3,5-Dimethyl-1-phenylpyrazol-4-carbonsäure-methylesters (32)*. – IR (Film): 1706 st, breit (C=O); 1600, 1551, 1504, 1485 st (Benzol- und Pyrazol-Ringschwingungen); 1250, 1105 st, breit (C–O); 695, 763 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50, 2.52 (2 s, 3-CH<sub>3</sub> und 5-CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.45 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (230.3) Ber. C 67.81 H 6.13 N 12.17 Gef. C 68.08 H 6.57 N 12.88

Die NMR-Analyse des Rohdestillats mit COT als Standard ergab folgende Ausb.: 5.26 mmol (44%) **27**, 1.83 mmol (15%) **28**, 0.27 mmol (2.2%) **31**, 0.53 mmol (4.4%) **32**, also 66% Gesamtausbeute. Für die 2-Pyrazoline **27** und **28** boten die 3-Methyl-Signale, für die Pyrazole **31** und **32** die Summe von 3- und 5-Methyl-Singulets geeignete Meßbanden.

**Unabhängige Synthese von 32:** 2-Acetylacetsäure-methylester wurde, wie für den Ethylester beschrieben<sup>24)</sup>, mit Phenylhydrazin in 55proz. Essigsäure bei 0 °C umgesetzt. Die Hochvak.-Destillation ergab 75% **32** als hellgelbes Öl, das in IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit obigem Präparat identisch war.

**3,4-Dimethyl-1-phenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester (31):** 920 mg des Rohdestillats (Reaktion des Crotonsäureesters mit **6**) wurden mit 1.46 g (5.94 mmol) Chloranil in 25 ml Xylol 6 h gekocht. Die oben für **15** beschriebene Aufarbeitung ergab bei 125–140°C/0.001 Torr 670 mg (73%) blaßgelbes Öl, das kristallisierte. Aus Methanol bei –50°C kamen 470 mg (51%) **31** in verfilzten Nadeln mit Schmp. 63–66°C; rein Schmp. 70–72°C. – IR (KBr): 1715 st (C=O); 1595 m, 1550 m, 1502 st (aromat. Ringschwingungen); 1119, 1229, 1304 st (C–O); 762, 691 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.26, 2.28 (2 s, 3-CH<sub>3</sub> und 4-CH<sub>3</sub>), 3.72 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.38 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (230.3) Ber. C 67.81 H 6.13 N 12.17 Gef. C 68.02 H 6.23 N 12.00

**Crotonsäure-methylester und 13 (Photolyse):** a) 1.78 g (11.1 mmol) **13** und 14.8 ml (140 mmol) Crotonester in 140 ml Acetonitril wurden bei einer Kühlwasser-Temp. von 70°C mit dem Brenner Q 81 bestrahlt, wobei in 12 h 255 ml N<sub>2</sub> (22°C, 718 Torr, 87%) entbunden wurden. Man entfernte Solvens und Dipolarophil bei 12 Torr und unverbrauchtes **13** bei 80–90°C/0.001 Torr. Bei 115–180°C/0.001 Torr gingen 1.79 g blaßgelben Öls über, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die gleichen Produkte verriet, die bei der **6**-Thermolyse auftraten. Der Flächenvergleich mit zugewogenem COT erbrachte 2.46 mmol (25%) **27**, 0.47 mmol (4.8%) **28**, 0.25 mmol (2.6%) **31** und 0.54 mmol (5.6%) **32**, insgesamt 38%, bezogen auf die N<sub>2</sub>-Entwicklung.

b) Die gleichen Mengen wurden in 140 ml Benzol (Kühlwassermantel 15°C) 10 h belichtet, wobei 238 ml N<sub>2</sub> (23°C, 730 Torr, 82%) freigesetzt wurden. <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>) des Hochvak.-Destillats (1.51 g): 3.15 mmol (34.5%) **27**, 0.44 mmol (4.8%) **28**, 0.31 mmol (3.4%) **31** und 0.47 mmol (5.1%) **32**, zusammen 48%, auf die N<sub>2</sub>-Entwicklung bezogen.

**Zimtsäure-methylester und 6:** Die gerührte Suspension von 2.41 g (12.0 mmol) **6** in 40 ml Acetonitril wurde mit 5.8 g (36 mmol) Zimtsäureester 12 h unter N<sub>2</sub>-Schutzgas rückflußgekocht; 800 mg (97%) NaNO<sub>2</sub>. Bei der üblichen Aufarbeitung ging die Hauptfraktion von 2.71 g blaßgelben Öls bei 160–180°C/0.001 Torr über. 1.50 g dieses Rohprodukts wurden auf Kieselgeldickschichtplatten chromatographisch getrennt (Entwicklung 1mal mit Benzol). Die Zone mit größerem R<sub>F</sub> eluierte man mit Methanol und destillierte bei 140–150°C/0.001 Torr 530 mg (27%) Öl; aus Methanol kam der **3-Methyl-1,4-diphenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (29)** in blaßgelben Nadeln, Schmp. 111–112°C. – IR (KBr): 1725 st (C=O); 1598 st, 1573 schw, 1502 st (Phenyl-Ringschwingungen); 1260, 1288, 1275, 1132 st (C–O); 744, 691, 698, 767 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.93 (d, <sup>4</sup>J < 1 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 3.76 (s, OCH<sub>3</sub>); 4.32 und 4.60 (AB, J<sub>4,5</sub> = 6.3 Hz, A-Ast verbreitert durch weittrag. Kopplung mit 3-CH<sub>3</sub>, 4-H und 5-H), 6.7–7.6 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (294.3) Ber. C 73.45 H 6.16 N 9.52 Gef. C 73.69 H 6.34 N 9.38

Aus der langsamer wandernden Zone gewann man durch Elution mit Methanol und Destillation bei 140–150°C/0.001 Torr 150 mg (8%) **3-Methyl-1,5-diphenyl-2-pyrazolin-4-carbonsäure-methylester (30)** als blaßgelbes Öl. – IR (Film): 1733 (C=O); 1600 st, 1573 schw, 1503 st (Phenyl-Ringschwingungen); 1166, 1195, 1325, 1360, 1263 st (C–O); 872 st; 745, 692, 701, 772 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.12 (d, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 3-CH<sub>3</sub>), 3.78 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.79 (dq, teilverdeckt von OCH<sub>3</sub>, 4-H), 5.43 (d, J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, 5-H), 6.7–7.5 (m, 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.34 (s, 5-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Singulets bei 2.61 und 3.68 weisen auf eine 5proz. Beimengung des Pyrazols **34**.

Die quantitat. NMR-Analyse des Rohprodukts mit COT als Standard zeigte an: 5.22 mmol (44%) **29**, 3.17 mmol (26.5%) **30** und 0.37 mmol (3.1%) **34**, insgesamt 74%.

**3-Methyl-1,4-diphenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester (33):** 240 mg (0.82 mmol) **29** wurden mit 370 mg (1.50 mmol) Chloranil in 12 ml *p*-Cymol 8 h gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung destillierten bei 140–160°C/0.001 Torr 190 mg (80%) braunen Öls, dessen dickschichtchromatographische Reinigung (Kieselgel, Benzol) 130 mg (55%) farblose Spieße mit Schmp.

93–96°C ergab. Redestillation und Tieftemp.-Kristallisation aus Methanol lieferten reines **33**, Schmp. 98–99°C. – IR (KBr): 1723 st (C=O); 1592 m, 1575 schw, 1545 m, 1499 st, 1459 st (Pyrazol- und Benzol-Ringschwingungen); 1221, 1014, 1120, 1289 st (C–O); 798 st; 768, 702, 694, 742 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.57 (s, OCH<sub>3</sub>); 7.38, 7.42 (2 s, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 74.23 H 5.60 N 9.54

**3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (34)**: 640 mg Rohdestillat (aus **6** und Zimtsäureester) kochte man 8 h mit 1.0 g (4.1 mmol) Choranyl in 25 ml Xylol. Nach Aufarbeitung gingen bei 120–160°C/0.001 Torr 510 mg Öl über, die an der Kieselgel-Dickschicht mit Benzol/Ether (98:2) entwickelt wurden. Aus einer Zone mit kleinem R<sub>F</sub> isolierten wir 125 mg **34** in farblosen Nadeln mit Schmp. 130–131°C. – IR (KBr): 1705 st (C=O); 1592 m, 1546 st, 1500 st, 1452 m (aromat. Ringschwingungen); 1099, 1089, 1235, 1307 st (C–O); 690, 766, 759, 700 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.59 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.68 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.23 und 7.30 (2 s, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.78 H 5.65 N 9.54

**Unabhängige Synthese von 34**: Der Lösung von 2.20 g (10 mmol) 2-Benzoylacetessigsäure-methylester<sup>30)</sup> in 7 ml 55proz. Essigsäure wurden unter Rühren und Eiskühlung in 10 min 1.19 g (11 mmol) Phenylhydrazin in 5 ml 55proz. Essigsäure zugetropft. Das sich abscheidende gelbe Öl war nach 24 h bei 5°C durchkristallisiert und wurde aus Methanol umgelöst: 2.33 g (80%) farblose Nadeln mit Schmp. 129.5–131°C, in Mischprobe und Spektren mit obigem Präparat identisch.

**Zimtsäure-methylester und 13 (Photolyse)**: Bei der Bestrahlung von 1.78 g (11.1 mmol) **13** mit 3.86 g (24 mmol) Zimtsäureester in 150 ml Acetonitril (Kühlmantel 70°C) wurden in 12 h 254 ml N<sub>2</sub> (25°C, 725 Torr, 86%) entwickelt. Nach Entfernung des überschüss. Dipolarophils destillierten bei 155–175°C/0.001 Torr 2.24 g orangefarbenen Öls, das die beiden 2-Pyrazoline und Pyrazole enthielt. Mit COT als Standard ergab die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse folgende Ausbeuten, auf das N<sub>2</sub>-Volumen bezogen: 2.91 mmol (30.4%) **29**, 1.86 mmol (19.4%) **30**, 0.096 mmol (1.0%) **33**, 0.19 mmol (2.0%) **34**, insgesamt 53%. Die ungestörten 3-Methyl-Signale erlaubten die Vierkomponenten-Analyse.

**Zimtsäure-methylester und 13 (Thermolyse)**: 0.80 g (5.0 mmol) **13** wurden in 4.05 g (25 mmol) des Esters im 180°C-Bad erhitzt, wobei in 90 min 127 ml N<sub>2</sub> (22°C, 715 Torr, 96%) austraten. Aus der blaßgelben Lösung zog man bei 0.001 Torr den überschüss. Zimtsäureester ab und destillierte bei 165–180°C/0.001 Torr 1.39 g blaßgelbes Öl, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (CDCl<sub>3</sub>, COT als Standard) anzeigte: 2.56 mmol (52%) **29** und 1.58 mmol (32%) **30**, d. s. 84%, auf eingesetztes **13** bezogen.

### Fumarsäureester und Ethylentetracarbonsäureester

**3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (35)**: 1.00 g (4.97 mmol) **6** und 716 mg (4.97 mmol) Fumarsäure-dimethylester wurden in 40 ml Acetonitril 25 h rückflußgekocht. An die übliche Aufarbeitung mit Entfernung unverbrauchten Dipolarophils im Hochvak. schloß sich eine Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid mit Petrolether/Ether (85:15) an. Aus den ersten Fraktionen gewann man 434 mg eines 2:1-Gemischs von **35** und **39**, Schmp. 42–68°C, während die späteren 384 mg **35** lieferten, Schmp. 76–77°C (Methanol). Weitere Elution mit Petrolether/Ether (60:40) erbrachte 115 mg (11%) des Gemischs der 1:2-Addukte **37** (siehe unten). Ausb. an 2-Pyrazolin **35** ca. 49% und an Pyrazol **39** ca. 11%. Das Verhältnis **35**:**39** schwankte bei mehreren Versuchen, wohl als Folge der Autoxidation **35** → **39**.

**Eigenschaften von 35.** IR (KBr): 1732 st (C=O); 1600 st, 1577 schw, 1503 st (Phenyl-Ringschwingungen); 1259, 1158 st (C-O); 999, 899 st; 756, 696  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging); ( $\text{CCl}_4$ ): 1745  $\text{cm}^{-1}$  st (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ ):  $\delta = 2.06$  (s, wenig verbreitert, 3- $\text{CH}_3$ ), 3.64 und 3.68 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.96 und 4.86 (2 d mit  $J_{4,5} = 6.5$  Hz, 4-H und 5-H; der 3.96-Teil ist infolge Kopplung mit 3- $\text{CH}_3$  etwas verbreitert, daher dem 4-H zuzuordnen), 6.5–7.4 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (276.3) Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14 Gef. C 61.13 H 5.88 N 10.51

**2-[3-Methyl-1-phenyl-4,5-bis(methoxycarbonyl)-2-pyrazolin-4-yl]bernsteinsäure-dimethylester (37A und B):** 500 mg (2.49 mmol) **6** und 1.43 g (9.92 mmol) Dimethylfumarat kochte man in 20 ml Acetonitril unter  $\text{N}_2$  64 h, wobei sich 97%  $\text{NaNO}_2$  abschieden. Nach Befreiung von überschüss. Dipolarophil im Hochvak. nahm man den gelbbraunen Rückstand in 4 ml Ethanol auf, worauf sich 249 mg (24%) farbloses **37A** mit Schmp. 116–120°C abschieden. Die Mutterlauge wurde zur Trockne gebracht und an einer Aluminiumoxid-Säule mit Petrolether/Ether (85:15) chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen gewann man 243 mg (23%) der Mischung von **35** und **39**. Mit Petrolether/Ether (60:40) wurden 242 mg (23%) der stereoisomeren 1:2-Addukte **37A** und **B** eluiert, Schmp. 85–90°C. Erneute Chromatographie erlaubte es, das farblose **37B**, Schmp. 95–96°C, aus der langsamer wandernden Zone zu isolieren.

**37A**, Schmp. 121–122°C (Ethanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ ):  $\delta = 2.01$  (s, scharf, 3- $\text{CH}_3$ ); 2.80 (d,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.36 und 3.58 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 3.64 (s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.80 (s, 5-H), 6.6–7.4 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$  (420.4) Ber. C 57.13 H 5.75 N 6.66 Gef. C 57.20 H 5.64 N 6.71

Molmasse 412 (dampfdruckosmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

**37B**, Schmp. 95–96°C (Methanol). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ ):  $\delta = 2.07$  (s, scharf, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.43 (d, mit Störsignalen,  $\text{CH}_2$ ); 3.50, 3.57, 3.59 und 3.70 (4 s, 4  $\text{OCH}_3$ ), 4.90 (s, 5-H), 6.7–7.4 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Gef. C 57.52 H 5.97 N 6.75

Molmasse 402 (dampfdruckosmometr. in  $\text{CHCl}_3$ )

Weitere Versuche mit gleicher Stöchiometrie und u. a. 20 h (40 h) Reaktionszeit ergaben 21% (26%) **35** und **39** sowie 36% (39%) **37A** und **B**.

**3-Ethyl-1-phenyl-2-pyrazolin-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (36):** 500 mg (2.32 mmol) des in Acetonitril besser löslichen Natriumsalzes **7** reagierten mit 1.34 g (9.3 mmol) Fumarsäure-dimethylester 2 h in 20 ml siedenden Acetonitrils unter  $\text{N}_2$ , wobei sich 145 mg (90%)  $\text{NaNO}_2$  abschieden. Nach Entfernung des Dipolarophil-Überschusses wurde mit wenig Benzol auf eine Aluminiumoxid-Säule aufgebracht und mit Petrolether/Ether (85:15) entwickelt. Man eluierte 403 mg (60%) **36**, Schmp. 51–52°C (Ethanol/Wasser); anschließend führte man die Elution mit Ether fort und isolierte 20 mg (2%) der 1:2-Addukte **38**, Schmp. 93–102°C. – IR (KBr) von **36**: 1738 und 1757 st (C=O); 1601, 1497 st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringschwingungen), 1220 st (C-O); 763, 696  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ ):  $\delta = 1.25$  (t,  $J = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$  des 3- $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 2.48 (q, verbreitert infolge Kopplung mit 4-H,  $\text{CH}_2$  des 3- $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 3.73, 3.77 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 4.11 (d, verbreitert,  $J_{4,5} = 6.6$  Hz, 4-H), 4.95 (d, scharf, 5-H), 6.7–7.5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  (290.3) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.32 H 6.19 N 9.44

Aus der Mutterlauge, vor allem nach längerem Aufbewahren an der Luft, isolierte man den **3-Ethyl-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (40)**, farblose Kristalle vom Schmp. 71–72°C (Petrolether). – IR (KBr): 1710, 1742 st (C=O); 1595 m, 1534 st, 1503 st (Pyrazol- und  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Ringschwingungen); 1238, 1103, 1284 st (C-O); 766, 694  $\text{cm}^{-1}$  st ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Cl}_3\text{C-CN}$ ):  $\delta = 1.27$  (s,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_3$  des 3-Ethyl), 2.90 (q, 3- $\text{CH}_2$ ), 3.76 und 3.80 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 7.43 (s,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (288.3) Ber. C 62.49 H 5.59 N 9.72 Gef. C 62.85 H 5.58 N 9.47

*2-[3-Ethyl-1-phenyl-4,5-bis(methoxycarbonyl)-2-pyrazolin-4-yl]bernsteinsäure-dimethylester (38)*: a) 300 mg (1.03 mmol) **36** und 536 mg (3.72 mmol) Fumarsäure-dimethylester wurden in 10 ml Methanol, in dem man zuvor ca. 5 mg Natrium gelöst hatte, 14 h rückflußgekocht. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Ether chromatographierte man an neutralem Aluminiumoxid, wobei mit Petrolether/Ether (85:15) Fumarester und **36** eluiert wurden. Mit Steigerung des Ethergehalts auf 40% erschienen die 1:2-Addukte **38**; aus Ethanol/Petrolether 227 mg (51%) mit Schmp. 93–102°C, IR-identisch mit obigem, langsam wandernden Produkt. Nur eines des Stereoisomeren-Paars **38** wurde bei mehrfachem Umlösen aus Ethanol rein erhalten, Schmp. 122–123°C. – <sup>1</sup>H-NMR (Cl<sub>3</sub>C–CN): δ = 1.26 und 2.29 (t und q, J = 7.0 Hz, 3-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.83 (d, J = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub> des Bernsteinsäureesters); 3.38 und 3.63 (2 s, 2 OCH<sub>3</sub>), 3.68 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 4.82 (s, 5-H), 6.7–7.45 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (434.4) Ber. C 58.06 H 6.03 N 6.45 Gef. C 58.60 H 6.01 N 6.58

b) 1.03 mmol **36**, 3.72 mmol Fumarester und 3.58 mmol Triethylamin kochte man 14 h in 10 ml Acetonitril. Aufarbeitung wie oben ergab 136 mg **36** und **40** sowie 102 mg (23%) der 1:2-Addukte **38**, Schmp. 90–95°C.

*3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetraethylester (41)*: Die gerührte Suspension von 2.01 g (10.0 mmol) **6** wurde mit 9.48 g (30 mmol) Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester in 30 ml Acetonitril 12 h unter N<sub>2</sub> gekocht; 665 mg (96%) NaNO<sub>2</sub>. Nach üblicher Aufarbeitung ging überschüssiges Dipolarophil bei 130–150°C/0.001 Torr über, gefolgt bei 180–200°C/0.001 Torr von 3.53 g zähen roten Öls. Redestillation gab 3.23 g (72%) mit Schmp. 58–61°C; aus Ethanol farblose Prismen, Schmp. 66–67°C. – IR (KBr): 1765, 1749, 1726 st (C=O); 1602 st, 1579 schw, 1494 st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen); 1196, 1275, 1088, 1022 st, breit und gegliedert (C–O); 762, 692 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05 und 1.25 (2 t, J = 7.2 Hz, je 2 Ester-CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, scharf, 3-CH<sub>3</sub>), 4.03 und 4.21 (2 q, alle 8 Signale sichtbar, je 2 Ester-CH<sub>2</sub>, Diastereotopie wirkt sich nicht aus), 6.7–7.5 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (448.5) Ber. C 58.92 H 6.29 N 6.25 Gef. C 59.24 H 6.33 N 6.52

### Acetylenische Dipolarophile

*3-Methyl-1,5-diphenylpyrazol (15)*: Nach 18stdg. Rückflußkochen von 2.41 g (12.0 mmol) **6** in 15 ml (136 mmol) Phenylacetylen und 15 ml Acetonitril wurden 825 mg (100%) Natriumnitrit abgesaugt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierten bei 125–200°C/0.001 Torr 2.01 g roten Öls, das auf der Kieselgel-Dickschicht mit Petrolether/Ether (10:1) getrennt wurde. Aus der Zone mit größerem R<sub>F</sub> gewann man 112 mg (7.1%) **10** mit Schmp. 94–95.5°C; Mischprobe und IR-Vergleich. Die langsamer wandernde Zone erbrachte 1.41 g (50%) **15**, farblose Prismen mit Schmp. 61.5–62.5°C (Petrolether), in Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen Präparat identisch. Weder die Mutterlauge von **15** noch das Rohdestillat zeigten die <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Vergleichspräparats des nachstehenden Isomeren. – In einem zweiten gleichartigen Versuch unterwarf man das Rohdestillat der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit Standard: 58% **15**, 8% **10**.

*3-Methyl-1,4-diphenylpyrazol*: 765 mg (2.62 mmol) Ester **33** wurden mit 10 ml 20proz. methanolischem Kaliumhydroxid und 4 ml Wasser 4 h gekocht, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Die getrocknete freie Carbonsäure erhitzte man auf 230–260°C/12 Torr, wobei 315 mg (51%) farblosen Öls übergingen; Redestillation bei 155–160°C/0.001 Torr. – IR (Film): 1602 st, 1577 schw, 1563, 1511, 1494 st (Pyrazol- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen); 1202, 1011, 952 st; 755, 687 st, 741 cm<sup>-1</sup> m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.43 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 7.0–7.8 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.83 (s, 5-H).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96 Gef. C 82.34 H 6.08 N 11.87

*Propiolsäure-methylester und 13 (Photolyse):* a) 800 mg (5.0 mmol) **13** wurden in 150 ml Acetonitril in Gegenwart von 4.2 g (50 mmol) Methylpropiolat bei 70°C photolysiert, wobei in 4 h 95 ml (25°C, 719 Torr, 72%) N<sub>2</sub> freigesetzt wurden. Bei 115–135°C/0.001 Torr gingen 540 mg orangefarbenen Öls über, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit COT als zugewogenem Standard 53% des Pyrazol-5-carbonesters **21** und 10% des 4-Carbonesters **22** anzeigte, auf die N<sub>2</sub>-Entwicklung bezogen.

b) Ein bei 15°C durchgeführter Photolyseversuch mit 1.60 g (10 mmol) **13** und 50 mmol Methylpropiolat in 150 ml Acetonitril ergab in 3 h 242 ml N<sub>2</sub> (26°C, 713 Torr, 91%). In 2.07 g Hochvak.-Destillat wies die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse (COT) anhand der Estermethyl-Gruppen 6.69 mmol (74%) **21** und 0.67 mmol (7.4%) **22** nach.

*Propiolsäure-methylester und 6:* a) Beim Kochen von 1.21 g (6.02 mmol) **6** mit 1.51 g (18 mmol) Methylpropiolat in 18 ml Acetonitril trat schon nach wenigen min Schwarzfärbung auf. Nach 5 h wurde von schwarzem, schmierigem Niederschlag filtriert und wie üblich aufgearbeitet. Das bei 125–190°C/0.001 Torr gesammelte Destillat (515 mg) war anfangs farblos, später rot. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit COT als Standard ergab in zwei Parallelversuchen 0.771 und 0.679 mmol (12.8 und 11.3%) **22** sowie 0.321 und 0.328 mmol (5.3 und 5.5%) **21** neben 0.6% **10**.

b) 1.00 g (5.0 mmol) **6** (andere Charge der Herstellung) wurden mit 12 mmol Methylpropiolat in 10 ml Acetonitril 2 h rückflußgekocht. Nach Absaugen von 336 mg braunem, wasserlöslichem Niederschlag (98% NaNO<sub>2</sub>) wurde die schwarzbraune Lösung durch Destillation aufgearbeitet. Aus dem braunen Destillat gewann man mit wäßr. Methanol in zwei Anteilen 365 mg (34%) farblose Nadeln von **22**, Schmp. 72.5–73.5°C; Mischprobe.

*Tetrolsäure-methylester und 6:* 1.21 g (6.0 mmol) **6** wurde mit 1.77 g (18.0 mmol) Methyltetrolat in 15 ml Acetonitril 10 h gekocht. Die übliche Aufarbeitung mit Entfernung wasserlöslicher Produkte gab dunkelbraunen Teer, aus dem nach 2maliger Destillation bei 135–160°C/0.001 Torr 997 mg Öl resultierten. Die quantitat. NMR-Analyse mit 3-*tert*-Butyl-2-isoxazolin-5-carbonsäure-methylester [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> δ 1.27] als Standard lieferte 0.579 mmol (9.6%) **31**, 0.722 mmol (12.0%) **32**, 0.518 mmol (17%) **10** und 0.237 mmol (3.9%) **11**.

*Phenylpropiolsäure-methylester und 6:* Auch beim 6stdg. Kochen von 1.21 g (6.0 mmol) **6** mit 2.88 g (18 mmol) Ester in 18 ml Acetonitril unter N<sub>2</sub> trat Schwarzfärbung auf. Nach Entfernen des überschüss. Dipolarophils bei 70–100°C/0.001 Torr folgten bei 165–200°C/0.001 Torr 910 mg rotes, kristallin erstarrendes Öl. Die <sup>1</sup>H-NMR-Standard-Analyse (COT) der Produkte von zwei Versuchen ließ mit Hilfe der Estermethyl-Flächen der Addukte und des Methyl-Signals von **10** erkennen: 0.526 und 0.487 mmol (8.7% und 8.1%) **33**, 2.06 und 1.66 mmol (34.3% und 27.6%) **34**, 0.188 und 0.153 mmol (6.3 und 5.1%) **10**.

*Phenylpropiolsäure-methylester und 13.* a) *Photolyse:* Die Bestrahlung von 1.60 g (9.99 mmol) **13** mit 8.00 g (50 mmol) Ester in 145 ml Acetonitril bei 15°C mußte 2mal unterbrochen werden, um einen dunkelbraunen Belag von der Gefäßwand zu entfernen. In 24 h wurden 217 ml N<sub>2</sub> (25°C, 722 Torr, 87%) entbunden. Zweimalige Hochvak.-Destillation bei 155–200°C gab 1.60 g zähes, orangefarbenes Öl, das anhand der 3-Methyl-Signale mit COT als Standard <sup>1</sup>H-NMR-analysiert wurde: 0.387 mmol (4.7%) **33** und 1.16 mmol (14.2%) **34**; die Ausb. beziehen sich auf das N<sub>2</sub>-Volumen. In den Verunreinigungen liegen vermutlich Phenylpropiolsäureester-Oligomere vor.

b) *Thermolyse:* 1.60 g (9.99 mmol) **13** erhitze man mit 4.80 g (30 mmol) Ester im 180°C-Bad, wobei in 80 min 260 ml N<sub>2</sub> (23°C, 725 Torr, 99%) austraten. Aus dem schwarzen Öl wurde das überschüssige Dipolarophil entfernt. Bei 170–190°C folgten 2.58 g blaßgelben, kristallin erstarrenden Öls. Die NMR-Analyse wie oben zeigte das Vorliegen von 1.14 mmol (11.4%) **33** und 6.70 mmol (67.1%) **34**.

*3-Methyl-1-phenylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (39)*: 1.00 g (4.65 mmol) **6** löste man in 10 ml reinem DMF und ließ 1.0 ml (8.16 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 5 ml DMF langsam bei Raumtemp. zufließen. Nach 3 h zog man Solvens und Dipolarophil bei 100°C i. Vak. ab und nahm in Benzol/Wasser auf. Aus der organischen Phase gingen bei 100–140°C/0.001 Torr 1.04 g braunes Öl über. Aus Methanol/Wasser kamen 800 mg (63%) farblose Nadeln vom Schmp. 73–75°C; rein 74–75°C (Petrolether). – IR (KBr): 1733, 1712 st (C=O); 1600 schw, 1550 st, 1502 st (Pyrazol- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringschwingungen); 1259, 1311, 1230, 1120, 1099 st (C–O); 760, 693 cm<sup>-1</sup> st (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (Cl<sub>3</sub>C–CN): δ = 2.43 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 3.76 und 3.78 (2 s, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.40 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (274.3) Ber. C 61.31 H 5.15 N 10.21 Gef. C 61.22 H 5.21 N 10.38

Ein aus der freien Dicarbonsäure<sup>31)</sup> mit Diazomethan bereitetes Präparat von **39** war mit vorstehendem in Schmp., Misch.-Schmp. und IR-Spektrum identisch.

- 1) 87. Mittel.: *R. Huisgen, W. Fliege und W. Kolbeck*, Chem. Ber. **116**, 3027 (1983), vorstehend.
- 2) Dissertat. *W. Fliege*, Universität München 1969.
- 3) *J. S. Clovis*, Versuche 1962/63, Universität München.
- 4) Dissertat. *H. Knupfer*, Universität München 1963.
- 5) *R. Huisgen, K. Adelsberger, E. Aufderhaar, H. Knupfer und G. Wallbillich*, Monatsh. Chem. **98**, 1618 (1967).
- 6) *R. Huisgen und H.-J. Koch*, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 (1955).
- 7) *A. F. Hegarty und F. L. Scott*, J. Org. Chem. **33**, 753 (1968); *A. F. Hegarty, M. P. Cashman und F. L. Scott*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 44.
- 8) *B. I. Buzynkin, L. P. Sysoeva und Y. P. Kitaev*, Zh. Org. Khim., Engl. Transl. **11**, 168 (1975); **12**, 1649 (1976).
- 9) *A. S. Shawali und H. M. Hassaneen*, Indian J. Chem. **14B**, 425 (1976) [Chem. Abstr. **85**, 192629 m (1976)].
- 10) *J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann*, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).
- 11) *E. Bamberger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2626 (1898).
- 12) *R. Huisgen, E. Aufderhaar und G. Wallbillich*, Chem. Ber. **98**, 1476 (1965).
- 13) *R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer und R. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **653**, 105 (1962).
- 14) *O. Dimroth und S. Merzbacher*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2899 (1910).
- 15) *R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel*, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).
- 16) *J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer*, Chem. Ber. **100**, 1593 (1967).
- 17) *K. v. Auwers und H. Voss*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 4411 (1909).
- 18) *R. Huisgen, R. Grashey und H. Gotthardt*, Chem. Ber. **101**, 829 (1968).
- 19) *K. v. Auwers und H. Hollmann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 1282 (1926).
- 20) *K. v. Auwers und H. Mauss*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 619 (1926).
- 21) *R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber*, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967).
- 22) *H. Gotthardt und R. Huisgen*, Chem. Ber. **101**, 552 (1968).
- 23) *C. W. Haigh*, Ann. Rep. NMR Spectroscopy **4**, 311 (1971).
- 24) *R. Richter*, Helv. Chim. Acta **35**, 478 (1952).
- 25) *A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler*, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).
- 26) *R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich*, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967).
- 27) *J. S. Clovis, W. Fliege und R. Huisgen*, Chem. Ber. **116**, 3062 (1983), nachstehend.
- 28) *A. Komzak und J. B. Polyá*, Pure Appl. Chem. **2**, 666 (1952) [Chem. Abstr. **48**, 165 h (1954)]. S. a. *K. Brunner*, Monatsh. Chem. **36**, 531 (1915).
- 29) *H. B. Henbest, E. R. H. Jones und I. M. S. Walls*, J. Chem. Soc. **1949**, 2696.
- 30) *R. L. Shriner und A. G. Schmidt*, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3636 (1929).
- 31) *E. Benary*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1070 (1910).

[3/83]