

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 89¹⁾

Neue Beiträge zur Chemie des Diphenylnitrilimins

James S. Clovis, Werner Fliege und Rolf Huisgen*

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

Eingegangen am 3. Januar 1983

Propiolsäure-, Tetrolsäure- und Phenylpropiolsäureester treten mit Diphenylnitrilimin (**1**) zu den beiden regioisomeren Cycloaddukten zusammen, wobei sich die Vorzugsorientierung in der genannten Folge vom Pyrazol-5-carbonsäureester zum -4-carbonsäureester verschiebt. Gleiche Isomenverhältnisse belegen das Auftreten von **1** bei der Reaktion des (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazins mit Triethylamin sowie bei der Photolyse oder Thermolyse des 2,5-Diphenyltetrazols. – Chlorierte Ethylene vereinigen sich mit **1** zu 5-Chlorpyrazolinen, die HCl abgeben. – Auch das Natriumsalz des (α -Nitrobenzyliden)phenylhydrazins bietet eine Quelle für **1**. Abweichungen vom üblichen Orientierungsverhalten beobachtet man bei Propiolsäure-methylester; höhere Gehalte am 1,3-Diphenylpyrazol-4-carbonsäureester weisen auf einen zusätzlichen Reaktionsweg.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 89¹⁾

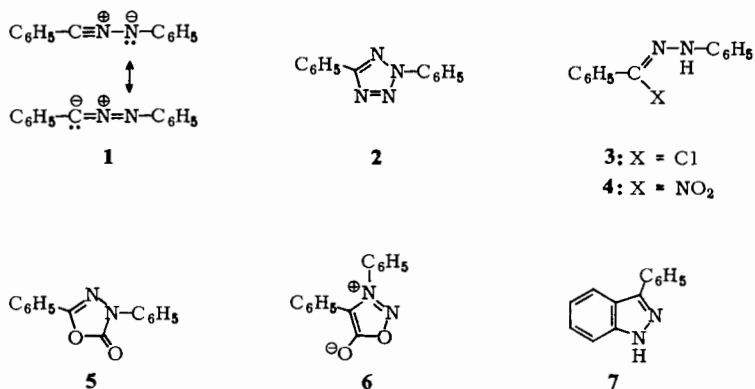
New Contributions to the Chemistry of Diphenylnitrilimine

Methyl propiolate, tetrolate, and phenylpropiolate combine with diphenylnitrilimine (**1**) to afford regioisomeric cycloadducts; the preferential orientation shifts in the sequence given from the pyrazole-5-carboxylic ester to the 4-carboxylic ester. Corresponding isomer ratios substantiate the occurrence of **1** in the reaction of (α -chlorobenzylidene)phenylhydrazine + triethylamine and in the photolysis or thermolysis of 2,5-diphenyltetrazole. – Chloroethylenes and **1** furnish 5-chloropyrazolines which eliminate HCl. – The sodium salt of (α -nitrobenzylidene)phenylhydrazine likewise is a source of **1**. The electrophilic propiolic ester gives rise to an adduct mixture which is richer in methyl 1,3-diphenylpyrazole-4-carboxylate than that characteristic of **1**, thus suggesting a second reaction pathway.

Bei Raumtemperatur stabile Nitrilimine sind bislang nicht bekannt. Nitrilimine treten als kurzlebige Zwischenstufen auf, deren Natur aus ihrer Reaktivität erschlossen wurde. Konkurrenzversuche mit Dipolarophilen-Paaren bestätigten 1967 das Auftreten des Diphenylnitrilimins (**1**) als gemeinsamer Zwischenstufe bei der Thermolyse und Photolyse des 2,5-Diphenyltetrazols (**2**) sowie bei der HCl- und HNO₂-Eliminierung aus (α -Chlorbenzyliden)phenylhydrazin (**3**) bzw. (α -Nitrobenzyliden)phenylhydrazin (**4**)²⁾. Inzwischen macht die photochemische Erzeugung in der Matrix bei tiefer Temperatur Hochenergie-Zwischenstufen beobachtbar. Zwei Arbeitskreise charakterisierten vor kurzem das durch Photolyse von **2** bei 77 K freigesetzte Diphenylnitrilimin durch IR-³⁾ und UV-Absorption⁴⁾ sowie durch 1,3-Additionen⁴⁾.

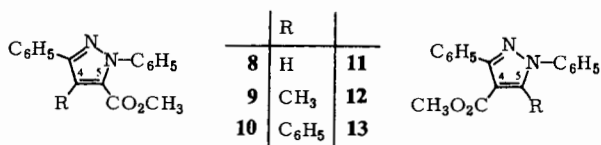
Weitere Wege zum Diphenylnitrilimin wurden bekannt: Die Photolyse des 2,4-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolin-5-ons (**5**)⁵⁾ und des *C,N*-Diphenylsydnons (**6**)⁶⁻⁸⁾ sowie die Dehydrierung des (Ben-

zyliden)phenylhydrazin mit Bleitetraacetat⁹⁾. Bei hoher Temperatur stabilisiert sich **1** durch eine Ringschlußreaktion; die Blitzpyrolyse von **2** oder **5** bei 400 – 500 °C erbrachte quantitativ 3-Phenylindazol (**7**), während bei 800 °C Fluoren entstand¹⁰⁾.



A. Regiochemie der Anlagerung an acetylenische Carbonester

Die Umsetzung des *Propiolsäure-methylesters* mit Benzphenylhydrazidchlorid (**3**) und Triethylamin in siedendem Benzol lieferte schon früher zu 98% den 1,3-Diphenylpyrazol-5- und -4-carbonsäure-methylester (**8** und **11**) im 78:22-Verhältnis, während die 2-Thermolyse in überschüssigem Propiolsäureester bei 160 °C 67% des 79:21-Gemischs der Isomeren **8** und **11** ergab¹¹⁾.



Die quantitative ¹H-NMR-Analyse mit Standard erwies sich der IR-Analyse¹¹⁾ als überlegen. Bei der Freisetzung von **1** aus **3** mit Triethylamin in siedendem Benzol in Gegenwart von Methylpropiolat wurde das 78:22-Verhältnis von **8** und **11** bei 92% Gesamtausbeute bestätigt, während die gleiche Umsetzung bei 20 °C mit 88% eines 83:17-Gemischs erhöhte Selektivität aufwies. In Acetonitril als Solvens bei 15 – 20 °C war der Vorzug des 5-Carbonesters **8** noch etwas größer; mit **3** und Triethylamin erhielt man 83% eines 90:10-Gemischs, während die Photolyse des Tetrazols **2** das Verhältnis 87:13 bei 92proz. Ausbeute erbrachte. Diese Übereinstimmung stützt die Gemeinsamkeit der Zwischenstufe sowie die erhöhte Nucleophilie des Diphenylnitrilimins am C-Atom, verglichen mit dem N-Atom.

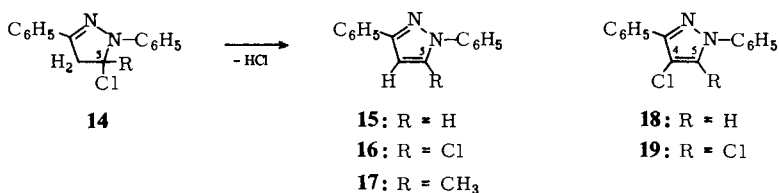
Tetrolsäure-methylester vereinigte sich mit **1**, aus **3** und Triethylamin in siedendem Benzol erzeugt, zu 87% der Regioisomeren **9** und **12** im 23:77-Verhältnis. Die zusätzliche Methylgruppe löst also bereits einen Wechsel in der Vorzugsorientierung aus. Die beiden tetrasubstituierten Pyrazole **9** und **12** wurden nach Dickschicht-Chromatographie rein erhalten.

Unter gleichen Bedingungen, also mit **3** als Generator, trat **1** mit *Phenylpropiolsäuremethylester* in Benzol bei 80°C zusammen. Die NMR-Analyse zeigte 88% eines 4:96-Verhältnisses von **10** und **13** an, einem noch stärkeren Vorzug des Pyrazol-4-carbonsäureesters entsprechend. Der thermische Zerfall von **2** bei 175°C im überschüssigen Dipolarophil als Solvens ergab **10** und **13** im 8:92-Verhältnis bei 78% Gesamtausbeute. Ob der Wechsel des Mediums oder das mit steigender Temperatur erwartete Nachlassen der Selektivität für diesen Unterschied im Isomerenverhältnis verantwortlich ist, sei dahingestellt. Nur das Hauptprodukt **13** wurde isoliert; den Konstitutionsbeweis führten wir früher für den Ethylester durch Überführen in 1,3,5-Triphenylpyrazol¹²⁾.

Vergleicht man die Regiochemie der 1-Addition an ethylenische¹¹⁾ und acetylenische Carbonsäureester, dann fällt der höhere Anteil an 4-Carbonsäureestern bei den letzteren auf. Die ethylenischen Carbonsäureester reagieren um eine Größenordnung rascher¹³⁾.

B. Chlorolefine als Dipolarophile

Chlorierte Ethylene wurden bislang nicht mit Nitrilimininen umgesetzt, erwiesen sich aber als recht aktiv.



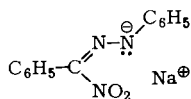
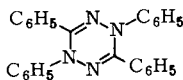
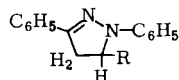
Die Umsetzung des *Vinylchlorids* mit **3** und überschüssigem Triethylamin vollzog sich in Benzol bei Raumtemperatur, wobei die Bildung von 93% 1,3-Diphenylpyrazol (**15**) keine Auskunft über die Additionsrichtung gab. Daß man mit *1,1-Dichlorethylen* zu 80% **16** und mit *2-Chlorpropen* zu 64% **17** gelangte, legte in allen drei Fällen eine Orientierung nahe, bei der das Chlor gemäß **14** in der 5-Position des zunächst gebildeten 2-Pyrazolins auftritt. Ob die HCl-Eliminierung aus **14** überhaupt der Mitwirkung des Triethylamins bedarf, wurde nicht eigens geprüft.

Der α -Chloramin-Charakter von **14** läßt eine besonders leichte Chlorid-Abgabe vermuten. *trans-1,2-Dichlorethylen* lieferte daher auch als einziges definiertes Produkt 69% des 4-Chlor-1,3-diphenylpyrazols (**18**). Die HCl-Abspaltung aus dem primären 4,5-Dichlorpyrazolin folgt somit der durch die Ionisation des α -Chloramins vorgezeichneten Richtung. Eine Analogie liegt in der früher beobachteten Bildung von 98% 4-Cyan-1,3-diphenylpyrazol aus **1** und Fumardinitril¹¹⁾. Die Konstitution von **18** folgte nicht nur aus der Verschiedenheit von **16**, sondern fand in den ¹H-NMR-Spektren Bestätigung; das 5-H von **18** trat bei δ 7.75 auf, also bei tieferem Feld als das 4-H von **16** bei 6.60.

Aus der Reaktion von **1** mit *Trichlorethylen* gingen 68% des kristallinen und bekannten 4,5-Dichlor-1,3-diphenylpyrazols (**19**) hervor. Es wird vermutet, daß die Orientierung bei der primären Cycloaddition die bei 1,1-Dichlorethylen beobachtete ist.

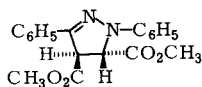
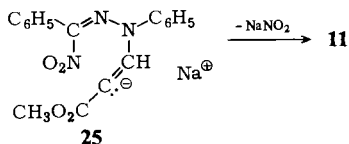
C. (α -Nitrobenzyliden)phenylhydrazin als Quelle für Diphenylnitrilimin

Bamberger und Grob¹⁴⁾ ließen Natriummethanolat in Methanol auf **4** einwirken und gelangten zu 39% 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**21**). Die Autoren stellten fest: „Das Natriumsalz des Isonitrokörpers zerfällt in Nitrit und den Molekularrest $C_6H_5 - \overset{\ominus}{C} = N = N - C_6H_5$, welcher sofort zum Tetrazolinderivat polymerisiert“. Den „Molekularrest“ erkennt man als Carben-Grenzformel des Diphenylnitrilimins. Allerdings wurde in den vorstehenden Mitteilungen^{1,15)} in Zweifel gezogen, ob die Dihydropyrazole aus der Dimerisation von Nitriliminen hervorgehen. Auch hier vermuten wir, daß das bei der Nitrit-Abgabe von **20** entstehende **1** von eben diesem langlebigen Anion **20** abgefangen und in mehrstufiger Reaktion in **21** übergeführt wird. Bei der Verwendung von (α -Nitroalkylden)phenylhydrazinen als Vorstufen für *N*-Phenylnitrilimin¹⁵⁾ und für *C*-Methyl-*N*-phenylnitrilimin¹⁾ wurden Abweichungen von der für **1** sichergestellten Regiochemie der 1,3-Cycloadditionen beobachtet, die auf eine direkte Umsetzung der **20** entsprechenden anionischen Vorstufen mit elektrophilen Dipolarophilen zurückgingen.

**20****21****22:** R = C₆H₅**23:** R = CO₂C₂H₅

Treten solche Abweichungen auch beim Arbeiten mit **4** als Vorstufe für **1** auf? Mit Zimtsäure-methylester entstanden gut übereinstimmende Verhältnisse der Regioisomeren, wenn **3** und **4** als Vorstufen für **1** dienten²⁾. Über weitere Versuche mit **4** als Ausgangsmaterial sei hier berichtet. Wie früher²⁾ setzten wir dabei **4** mit Triethylamin und Natriumiodid in Acetonitril bei 60°C um. Der Natriumiodid-Zusatz erfüllte eine Doppelfunktion. Einmal entstehen das Natriumsalz **20** (hier allerdings nicht isoliert) und Triethylammoniumiodid beim Protonenübergang, zum anderen verhindert die Abscheidung des festen Natriumnitrits oxidative Veränderungen der 1-Addukte durch das lösliche Triethylammoniumnitrit.

Die Umsetzungen mit *Styrol* und *Acrylsäure-ethylester* erbrachten zu 75% bzw. 88% die 5-substituierten 1,3-Diphenyl-2-pyrazoline **22** und **23**, die auch bei der Freisetzung von **1** aus **3** in Gegenwart dieser Dipolarophile entstanden¹²⁾. Stellungsisomere Pyrazoline waren nicht nachweisbar. Die Reaktion von **4** mit *Fumarsäure-dimethylester* unter obigen Bedingungen vollzog sich unter quantitativer Bildung von **24**.

**24****25**

Anomale Orientierungsverhältnisse wurden bei der Umsetzung von **4** mit dem stark elektrophilen *Propiolsäure-methylester* beobachtet. Anstelle des 90:10-Gemischs der

Addukte **8** und **11**, die mit **3** und Triethylamin bei 20°C auftraten (siehe oben), war die langsame Reaktion mit **4**, Triethylamin und Natriumiodid im gleichen Medium bei 20°C mit Schwarzfärbung verbunden und gab neben 6% **21** zu 24% die Pyrazolcarbonester **8** und **11** im 39:61-Verhältnis. Führt man die gleiche Umsetzung bei 80°C aus, fielen **8** und **11** zu 69% im umgekehrten Verhältnis 61:39 an!

Neben die 1,3-Dipolare Cycloaddition von **1** an Propiolsäureester muß also ein zweiter Reaktionsweg treten, der zum Pyrazol-4-carbonsäureester **11** führt. Das gleiche Phänomen begegnete uns bei der Umsetzung des Natriumsalzes des (α -Nitroethyliden)-phenylhydrazins mit Propiolsäureester und wurde mit einer direkten Wechselwirkung des Anions mit dem Elektrophil gedeutet¹⁾. Analog postulieren wir hier eine nucleophile Anlagerung von **20** an Propiolsäureester zu **25**, das dann in zweistufiger Reaktion in den 4-Carbonester **11** übergeht.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Förderung. Aufrichtigen Dank sagen wir Herrn *H. Huber* für die spektroskopischen Messungen sowie Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* für die Ausführung der Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Geräte und Allgemeines vgl. *Mitteil.* 87¹⁵⁾.

Diphenylnitrilimin und Acetylencarbonester

Propiolsäure-methylester: a) Der siedenden Lösung von 2.31 g (10.0 mmol) (α -Chlorbenzyliden)-phenylhydrazin (**3**)¹²⁾ und 4.20 g (50.0 mmol) Methylpropiolat in 25 ml Benzol tropfte man in 30 min 5.0 ml (36 mmol) Triethylamin zu und filtrierte nach Erkalten von 2.28 g dunkelbraunem Niederschlag ab, der polymeres Material neben Triethylammoniumchlorid enthielt. Nach Abziehen des Leichtflüchtigen destillierte man aus dem dunkelbraunen Rückstand bei 180–200°C/0.001 Torr 2.60 g orangefarbenes Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrte. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte nur die Signale der reinen *1,3-Diphenylpyrazol-5- und -4-carbonsäure-methylester* (**8** und **11**). Zur quantitativen Analyse löste man 170.0 mg Rohdestillat und 13.93 mg (0.134 mmol) Cyclooctatetraen (COT) in 0.4 ml CDCl₃ und integrierte die Ester-methyl-Singulets bei δ 3.78 (**8**) und 3.81 (**11**) sowie das 5-H-Singulett von **11** und das COT-Signal bei 5.68; man berechnete für das Rohdestillat (% des eingesetzten **3**) 7.16 mmol (72%) **8** und 1.97 mmol (20%) **11**.

¹H-NMR (CDCl₃) von **8**: δ = 3.78 (s, OCH₃), 7.42 (s, 4-H, nicht ganz sicher, da im C₆H₅-Multiplett), 7.49 (s, 1-C₆H₅), 7.2–8.5 (m, 3-C₆H₅). **11**: δ = 3.81 (s, OCH₃), 7.1–8.1 (m, 2 C₆H₅), 8.45 (s, 5-H). Die durch die 5-Estergruppe an der koplanaren Einstellung mit dem Pyrazolkern gehinderte 1-Phenylgruppe von **8** tritt als s auf im Gegensatz zum m des koplanaren 1-Phenyls in **11** (vgl. Lit.¹⁾).

b) 1.11 g (5.00 mmol) *2,5-Diphenyltetrazol* (**2**)¹⁶⁾ und 4.20 g (50 mmol) Propiolsäure-methylester in 150 ml absol. Acetonitril wurden mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner Q 81 bei einer Kühlwassertemperatur von 15°C bestrahlt, wobei sich in 150 min im Nitrometer 133 ml N₂ (26°C, 722 Torr, 99%) sammelten. Der Rückstand der blaßgelben Lösung lieferte bei 180–190°C/0.001 Torr 1.30 g (93%) orangefarbenen Öls. Die ¹H-NMR-Analyse in CDCl₃ mit 2-Methylnaphthalin (CH₃ δ 2.42) als zugewogenem Standard erbrachte 4.01 mmol (80%) **8** und 0.621 mmol (12.4%) **11**.

Tetrolsäure-methylester: 2.31 g (10.0 mmol) **3** und 3.30 g (33.6 mmol) Tetrolester wurden mit 4.0 ml (29 mmol) Triethylamin 14 h unter N₂-Atmosphäre rückflußgekocht. Nach Absaugen von 1.33 g (97%) Triethylammoniumchlorid engte man bei 12 Torr ein, nahm das rote Öl in 100 ml

Ether auf, wusch mit 0.5 N NaOH und mit Wasser. Der Rückstand der organischen Phase erbrachte bei 185–220°C/0.001 Torr 2.55 g erst orangefarbenen, dann dunkelroten öligen Destillats. 2.50 g davon wurden an der Kieselgel-Dickschicht mit Petrolether/Ether (80:20) entwickelt und mit Methanol eluiert. Aus der Zone mit größerem R_F -Wert gewann man 490 mg (17%) 4-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-5-carbonsäure-methylester (**9**), der nach erneuter Hochvak.-Destillation bei 123–125°C und nach mehrfachem Umlösen aus Methanol bei 124–125°C schmolz. – IR (KBr): 1722 st (C=O); 1600 m, 1536 m, 1502 st, 1444 st (C_6H_5 - und Pyrazol-Ringschwingungen); 1129 st, 1208 m, 1296 m (C–O); 693, 702, 780, 765 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.46 (s, 4- CH_3), 3.74 (s, OCH_3), 7.41 (s, 1- C_6H_5), 7.1–7.6 (m, 3- C_6H_5).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.93 H 5.63 N 9.54

Die langsamer wandernde Zone ergab nach Destillation bei 185–200°C/0.001 Torr 1.76 g (60%) braunes Öl; aus Methanol kam der 5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (**12**) in farblosen Prismen mit Schmp. 100–101°C¹⁷⁾, identisch in Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit einem authent. Präparat¹⁷⁾. – IR (KBr): 1692 st und 1707 Schulter (C=O); 1599 m, 1504, 1532, 1453 und 1434 st (C_6H_5 - und Pyrazol-Ringschwingungen); 1167, 1192, 1259, 1326, 1305 st, 1124, 1292 m (C–O); 695, 775, 779, 704 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.52 (s, 5- CH_3), 3.66 (s, OCH_3), 7.39 (s, 1- C_6H_5), 7.2–7.8 (m, 3- C_6H_5).

Gef. C 74.06 H 5.69 N 9.38

Die Konstitutionszuordnung gründet sich darauf, daß **12** bekannt ist, findet aber auch in der Enamin- β -carbonester-Bande des IR-Spektrums von **12** (1692 versus 1722 für **9**) eine Stütze. Die quantitative 1H -NMR-Analyse mit Standard gründete sich auf die 4-Methyl- bzw. 5-Methyl-Singulets und lieferte für das Rohdestillat (% des eingesetzten **3**) 1.96 mmol (20%) **9** und 6.68 mmol (67%) **12**; das Rohdestillat war 99proz. an **9** + **12**.

Phenylpropioisäure-methylester: a) Man setzte 2.31 g (10.0 mmol) **3** mit 4.80 g (30.0 mmol) des Dipolarophils und 4.0 ml (29 mmol) Triethylamin in 25 ml Benzol 6 h bei 80°C um und filtrierte von 1.32 g (96%) Triethylammoniumchlorid ab. Nach Waschen mit Wasser und Vertreiben des Solvens gingen bei 90–100°C/0.001 Torr 2.89 g des überschüss. Dipolarophils über; bei 210–220°C/0.001 Torr folgten 3.24 g (91%) orangefarbenen Öls, das zu Kristallen mit Schmp. 137–139°C erstarrte. Nach mehrfachem Umlösen aus Methanol schmolz der 1,3,5-Triphenylpyrazol-4-carbonsäure-methylester (**13**) bei 138–138.5°C. – IR (KBr): 1706 st (C=O); 1590 m, 1493 st, 1449 st (aromat. Ringschwingungen); 1148 st, 1246 m, 1188 m (C–O); 690 st, breit, 763 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.56 (s, OCH_3); 7.26 und 7.40 (2 s, 2 C_6H_5), 7.2–7.95 (m, C_6H_5).

$C_{23}H_{18}N_2O_2$ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.91 Gef. C 78.13 H 5.18 N 7.97

Das 1H -NMR-Spektrum des Rohdestillats zeigte ein kleines Singulett bei δ 3.45, das der Ester-methylgruppe von **10** zugeordnet wurde. Die quantitative Analyse mit 2-Methylnaphthalin als Standard zeigte 0.318 mmol (3.2%) **10** und 8.49 mmol (85%) **13** an. Das Rohdestillat enthielt **10** + **13** zu 96%.

b) Die Lösung von 1.11 g (5.00 mmol) **2** in 4.8 g (30 mmol) Phenylpropioisäure-methylester wurde 2 h im 180°C-Bad erhitzt, wobei 126 ml N_2 (22°C, 726 Torr, 97%) austraten. Aus dem schwarzen Rückstand destillierten überschüss. Dipolarophil und bei 210–230°C/0.001 Torr 2.23 g dunkelbraunen Öls, dessen 1H -NMR-Spektrum außer den Signalen von **10** und **13** noch Verunreinigungen erkennen ließ. Die quantitat. Analyse mit COT als zugewogenem Standard erbrachte 0.332 mmol (6.6%) **10** und 3.54 mmol (71%) **13**. Das Rohdestillat war 62proz. an **10** + **13**. Im Rest vermuten wir Phenylpropiolester-Dimeres.

c) Bei der Bestrahlung von 10 mmol **2** mit 30 mmol Phenylpropioisäureester in 150 ml Acetonitril wurden in 7 h 82% N_2 freigesetzt; mehrfach mußte ein brauner Belag von der Lampenwand ent-

fernt werden. Das bei 165–210°C/0.001 Torr übergehende dunkle Öl wies ein so bandenreiches ¹H-NMR-Spektrum auf, daß das Auftreten von **10** und **13** nicht einmal qualitativ sicher ist. Im gesonderten Versuch erwies sich **13** als photostabil.

Chlorolefine

Vinylchlorid: 1.154 g (5.00 mmol) **3** wurden mit ca. 5 g (80 mmol) Vinylchlorid und 4 ml (29 mmol) Triethylamin in 15 ml Benzol unter Zusatz von 10 mg Hydrochinon im Einschmelzrohr 48 h bei Raumtemp. aufbewahrt; 1.34 g (9.7 mmol) Triethylammoniumchlorid. Man engte bei 12 Torr ein, nahm in Ether auf und schüttelte mit 0.5 N NaOH und mit Wasser aus. Der kristalline Rückstand der Etherphase destillierte bei 150–170°C/0.001 Torr: 1.02 g (93%) *1,3-Diphenylpyrazol* (**15**) in blaßgelben Kristallen mit Schmp. 83.5–84.5°C; aus Methanol umgelöst, schmolzen die farblosen Kristalle bei 84.5–86°C, in Misch.-Schmp. und IR-Spektrum mit authent. **15** (Schmp. 84°C)¹⁸) identisch. – IR (KBr): 1600 st, 1525 m, 1502 st, 1452 st (aromat. Ringschwingungen); 1356, 1044, 953 st, 939 m; 755 und 684 cm⁻¹ sst, breit (aromat. CH-Wagging).

1,1-Dichlorethylen: Die Lösung von 2.31 g (10.0 mmol) **3** und 25 mg Hydrochinon in 15 ml (130 mmol) 1,1-Dichlorethylen und 15 ml Benzol versetzte man mit 6.0 ml (43 mmol) Triethylamin. Nach 48 h bei Raumtemp. saugte man von 2.60 g (18.9 mmol) Triethylammoniumchlorid ab und wusch mit Wasser, 0.5 N NaOH und Wasser. Bei 160–200°C/0.001 Torr gingen 2.19 g (roh 86%) rotes Öl über, aus dem mit Methanol insgesamt 2.04 g (80%) *5-Chlor-1,3-diphenylpyrazol* (**16**) in farblosen Nadeln mit Schmp. 55–57°C erhalten wurden. Die Analysenprobe, Schmp. 56–57°C, wurde mit unabhängig bereitetem **16**¹⁹) durch Mischprobe und IR-Vergleich identifiziert; der Schmp. 49°C¹⁹) wurde nicht bestätigt. – IR (KBr): 1591, 1529 m, 1501 st, 1454 m (aromat. Ringschwingungen); 785 m (C–Cl?); 679, 758, 751 cm⁻¹ sst, breit (aromat. CH-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.60 (s, 4-H), 7.0–7.9 (m, 10 aromat. H).

C₁₅H₁₁ClN₂ (254.7) Ber. C 70.73 H 4.35 N 11.00 Gef. C 70.53 H 4.58 N 11.13

2-Chlor-1-propen: Man erwärmte die Lösung von 1.154 g (5.00 mmol) **3**, 7.70 g (100 mmol) Chlorpropen und 6.0 ml (43 mmol) Triethylamin in 15 ml Benzol 3 d auf 40°C und saugte von 1.28 g (9.3 mmol) Triethylammoniumchlorid ab. Nach Waschen mit Wasser und Alkali wie oben befreite man vom Solvens; bei 160–200°C/0.001 Torr gingen 918 mg (roh 78%) rotes Öl über. Aus Methanol kamen 745 mg (64%) blaßgelbe Blättchen, Schmp. 70–73°C; nach mehrfachem Umlösen schmolz das *5-Methyl-1,3-diphenylpyrazol* (**17**) bei 76–77°C, in Misch.-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit authent. **17** (Schmp. 77–77.5°C)¹⁷). – IR (KBr): 1596 m, 1551 m, 1503 st, 1455 m (aromat. Ringschwingungen); 1368 st, 955 m, 794 st; 692, 764, 774 cm⁻¹ st (aromat. CH-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 5-CH₃), 6.38 (s, 4-H), 6.8–8.1 (m, 2 C₆H₅).

trans-1,2-Dichlorethylen: Aus der Lösung von 2.31 g (10.0 mmol) **3**, 15 ml (190 mmol) Dipolarophil und 43 mmol Triethylamin in 15 ml Benzol kristallisierten in 18 h bei 40°C 2.62 g (19.0 mmol) Triethylammoniumchlorid. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, in Ether aufgenommen, mit Wasser und 0.5 N NaOH gewaschen und vom Solvens befreit. Bei 150–180°C/0.001 Torr destillierten 2.25 g (roh 88%) dunkelrotes Öl, das aus Methanol kristallisierte. Da eine rote Verunreinigung dabei nicht entfernt wurde, chromatographierte man an der Kieselgel-Dickschicht mit Benzol und eluierte mit Ether aus der UV-fluoreszierenden Zone ein Produkt, das bei erneuter Destillation 1.75 g (69%) blaßgelbes Öl erbrachte; aus Methanol kamen 1.30 g *4-Chlor-1,3-diphenylpyrazol* (**18**) in farblosen Kristallen, Schmp. 45–46°C. – IR (KBr): 1598 st, 1526 m, 1500 st, 1443 m (aromat. CH-Wagging); 1377, 1220, 1003, 950 st; 778, 764 st, 748, 753 sst, 714 m, 680 cm⁻¹ sst, breit (aromat. CH-Wagging und C–Cl). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.75 (s, 5-H), 7.0–8.2 (m, 2 C₆H₅).

C₁₅H₁₁ClN₂ (254.7) Ber. C 70.73 H 4.35 N 11.00 Gef. C 70.84 H 4.27 N 10.98

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohdestillats fehlen die Signale des isomeren **16**. Die Chlorid-Eliminierung erfolgt also spezifisch aus der 5-Stellung des intermediären 2-Pyrazolins.

Trichlorethylen: Die Umsetzung von 1.154 g (5.00 mmol) **3** und 4.0 ml (29 mmol) Triethylamin erfolgte in 20 ml siedendem Dipolarophil. Nach 46 h filtrierte man von 1.28 g (9.3 mmol) Triethylammoniumchlorid und destillierte. Bei 160–200°C/0.001 Torr gingen 1.18 g (82%) eines erst orangefarbenen, dann dunkelroten Öls über, das zu Kristallen vom Schmp. 80–82°C erstarrte. Aus Methanol gewann man insgesamt 980 mg (68%) *4,5-Dichlor-1,3-diphenylpyrazol* (**19**) in farblosen, bei 87–88°C schmelzenden Nadeln (Lit. 87–88°C²⁰). – IR (KBr): 1597 m, 1522 schw, 1498, 1450 st (aromat. Ringschwingungen); 1334, 970 st; 687, 752 cm^{-1} sst, breit (C_6H_5 -Wagging).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (289.2) Ber. C 62.30 H 3.49 N 9.69 Gef. C 62.59 H 3.50 N 9.42
Molmasse 291 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Reaktionen mit (α -Nitrobenzyliden)phenylhydrazin (4)

Styrol: 500 mg (2.07 mmol) **4**¹⁴, 640 mg (4.3 mmol) Natriumiodid, 1.0 ml (7.2 mmol) Triethylamin und 2.0 ml (17 mmol) Styrol wurden in 5 ml wasserfreiem Acetonitril 2 h auf 60°C erwärmt. Nach Absaugen von Natriumnitrit brachte man i. Vak. zur Trockne und rieb mit wenig Methanol an. Aus dem Kristallisat wusch man mit viel Wasser den NaI-Überschuß aus und trocknete: 465 mg (75%) *1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin* (**22**), Schmp. 130–132°C; nach Umlösen aus Methanol schmolzen die grüngelb fluoreszierenden Nadeln bei 134–135°C und gaben im Misch.-Schmp. keine Depression mit einem Präparat, das aus **3** und Styrol mit Triethylamin zu 98% erhalten wurde (Schmp. 136–137.5°C)²¹.

Acrylsäure-ethylester: In obigem System, Styrol gegen 1.1 ml (10 mmol) Ethylacrylat ausgetauscht, vollzog sich die Umsetzung in 2 d bei 20°C. Die Aufarbeitung wie oben erbrachte 535 mg (88%) *1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-ethylester* (**23**), Schmp. 99–100°C, durch IR-Vergleich und Mischprobe identifiziert mit Präparat (Schmp. 99–101°C), das mit **3** als Quelle für **1** erhalten wurde¹².

Fumarsäure-dimethylester: 2.07 mmol **4**, 4.3 mmol NaI und 7.2 mmol Triethylamin ließ man mit 1.19 g (8.3 mm) Dimethylfumarat in 20 ml Acetonitril 25 min bei 80°C reagieren. Natriumnitrit wurde abfiltriert, Solvens und überschüssiges Dipolarophil bis 120°C/0.01 Torr entfernt. Den hellgelben Rückstand digerierte man mit Wasser, wobei 700 mg (roh 100%) *1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-trans-4,5-dicarbon säure-dimethylester* (**24**), Schmp. 144–147.5°C, ungelöst blieben. Die aus Methanol umkristallisierte Probe stimmte in Schmp. und Misch.-Schmp. mit dem früher beschriebenen Präparat (Schmp. 149.5–151°C)¹² überein. Ein Parallelversuch, 2 d bei 20°C vorgenommen, gab 87% **24**.

Propiolsäure-methylester: a) 1.00 g (4.15 mmol) **4**, 14 mmol Triethylamin und 4.3 mmol NaI reagierten mit 2.0 ml (23 mmol) Methylpropiolat in 30 ml Acetonitril 24 h bei 20°C; schon nach wenigen min trat Schwarzfärbung auf. Nach Abfiltrieren des Natriumnitrits wurde destillativ aufgearbeitet; die bei 160–200°C/0.001 Torr übergende orangerote Fraktion wurde mit siedender ethanol. Kalilauge verseift. Nach Versetzen mit Wasser schüttelte man mit Ether Neutralanteile aus und gewann die freien Carbonsäuren, als man die wäßr. Phase auf pH 6 brachte. Die getrockneten Säuren veresterte man mit Diazomethan in Ether und destillierte das Gemisch der 1,3-Diphenylpyrazolcarbonsäureester **8** und **11** bei 160–180°C/0.001 Torr: 278 mg (24%) **8** und **11**. Die IR-Analyse in CCl_4 wurde, wie früher beschrieben¹¹), vorgenommen und lieferte ein 39:61-Verhältnis; die IR-Extinktionen wurden mit künstlichen Mischungen der reinen Carbonester verglichen. Die Reproduzierbarkeit von Ausbeute und Isomerenverhältnis ist schlecht.

b) Bei einem gleichartigen Versuch wurde der siedenden Lösung in Acetonitril das Triethylamin (2.0 ml in 10 ml Acetonitril) in 2 h zugetropft. Man arbeitete nach 4 h wie oben auf und gewann 798 mg (69%) hochvak.-destillierte Carbonester, jetzt im 61:39-Verhältnis.

c) Wurde die Reaktion wie oben bei a) bei Raumtemp. vorgenommen, dann ließen sich aus dem schwarzen Eindampfrückstand durch Digerieren mit Ethanol 48 mg (6%) 1,3,4,6-Tetraphenyl-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (21), Schmp. 193–205°C, gewinnen; aus Äthanol umkristallisiert, schmolz die gelbe Verbindung bei 206–207°C (Lit. 203–204°C¹⁴). Aus 4, Triethylamin und NaI in Acetonitril bei 20°C ohne Dipolarophil fiel 21 zu 40% an. Wenn feuchtes Acetonitril verwendet wurde, dann trat bei den Versuchen mit Propiolsäureester als Nebenprodukt der 3,3'-Oxydiacrylsäure-dimethylester auf, der aus der basenkatalysierten Wasseranlagerung an 2 Äquivalente Propiolsäureester hervorgeht und auch von anderen Seiten^{22,23} beschrieben wurde. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 156–158°C (Lit. 158–159°C²²), 133°C²³).

C₈H₁₀O₅ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.65 H 5.32

Molmasse 179 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

d) Bei einem wie unter a) ausgeführten Versuch wurde das bei 160–220°C/0.001 Torr übergehende Destillat an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) chromatographiert. Bei der Elution mit Petrolether + 5% Benzol wurden 6% 8 und 8% 11 rein isoliert.

¹) 88. Mitteil.: W. Fliege, R. Huisgen, J. S. Clovis und H. Knupfer, Chem. Ber. **116**, 3039 (1983), vorstehend.

²) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen und R. Sustmann, Chem. Ber. **100**, 60 (1967).

³) N. H. Toubro und A. Holm, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2093 (1980).

⁴) H. Meier, W. Heinzelmann und H. Heimgartner, Chimia **34**, 504, 506 (1980).

⁵) J. Sauer und K. H. Mayer, Tetrahedron Lett. **1968**, 325.

⁶) C. S. Angadiyavar und M. V. George, J. Org. Chem. **36**, 1589 (1971).

⁷) H. Gotthardt und F. Reiter, Tetrahedron Lett. **1971**, 2749; Chem. Ber. **112**, 1206, 1635 (1979).

⁸) M. Märky, H. Meier, A. Wunderli, H. Heimgartner und H. Schmid, Helv. Chim. Acta **61**, 1477 (1978).

⁹) W. A. F. Gladstone, J. B. Aylward und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. C **1969**, 2587.

¹⁰) W. Reichen, Helv. Chim. Acta **59**, 1636 (1976); C. Wentrup, A. Damerius und W. Reichen, J. Org. Chem. **43**, 2037 (1978).

¹¹) R. Huisgen, R. Sustmann und G. Wallbillich, Chem. Ber. **100**, 1786 (1967).

¹²) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, Tetrahedron **17**, 3 (1962).

¹³) A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, Chem. Ber. **100**, 2192 (1967).

¹⁴) E. Bamberger und J. Grob, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 523 (1901).

¹⁵) R. Huisgen, W. Fliege und W. Kolbeck, Chem. Ber. **116**, 3027 (1983).

¹⁶) R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Chem. Ber. **94**, 2503 (1961).

¹⁷) K. v. Auwers und H. Mauss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 611 (1926).

¹⁸) L. Knorr und P. Duden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 115 (1893).

¹⁹) A. Michaelis und W. Willert, Liebigs Ann. Chem. **358**, 171 (1908).

²⁰) A. Roedig und H. J. Becker, Liebigs Ann. Chem. **597**, 214 (1955).

²¹) J. S. Clovis, A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. **100**, 1593 (1967).

²²) E. Wenkert, K. A. H. Adams und C. L. Leicht, Canad. J. Chem. **41**, 1844 (1963).

²³) E. Winterfeldt, Chem. Ber. **97**, 1952 (1964).