

Reaktionen mit Diazoazolen, VII^{1,2)}

3*H*-Azolo-1,2,4-triazole durch 1,8- bzw. 1,12-Elektrocyclisierungen von 3*H*-Pyrazol-3-on- bzw. 3*H*-Indazol-3-on-(diorganylmethylen)hydrazonen

*Günter Ege**, *Karlheinz Gilbert* und *Reinhard Heck*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 25. Juli 1983

3*H*-Azolo-1,2,4-triazole **3** entstehen durch Cycloreaktion^{2b)} von Diazoazolen **1** mit Diazoalkanen **2** bzw. mit Fluoren-N-,P-,S-Yliden **4** (Methode A) oder durch cyclisierende Dehydrierung von Diorganylmethanon-(1*H*-azol-3-yl)hydrazonen **7** (Methode B). Bei beiden Methoden erfolgt die Triazolanellierung durch 1,8- bzw. 1,12-Elektrocyclisierung von Azol-3-on-(diorganylmethylen)hydrazonen (Azine) **9**, wie im Fall der 4-Nitrophenylverbindung **9dk** gezeigt werden konnte. – Spektroskopische Daten (UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) der 3*H*-Azolo-1,2,4-triazole **3** werden diskutiert.

Reactions with Diazoazoles, VII^{1,2)}

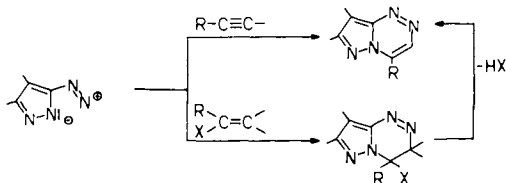
3*H*-Azolo-1,2,4-triazoles by 1,8- or 1,12-Electrocyclizations of 3*H*-Pyrazol-3-one- or 3*H*-Indazol-3-one (Diorganylmethylene)hydrazones, Respectively

3*H*-Azolo-1,2,4-triazoles **3** are formed by cycloreactions^{2b)} of diazoazoles **1** with diazoalkanes **2** and with fluorene-N-,P-,S-ylides **4**, respectively, (Method A) or by cyclizing dehydrogenation of diorganylmethanone (1*H*-azol-3-yl)hydrazones **7** (Method B). In both methods the anellation of the triazol system results from 1,8- or 1,12-electrocyclization of azol-3-one (diorganylmethylene)hydrazones (azines) **9**, as could be shown in the case of the 4-nitrophenyl compound **9dk**. – Spectroscopic data (UV, ¹H NMR, ¹³C NMR) of the 3*H*-azolo-1,2,4-triazoles **3** are discussed.

Diazoazole – Aza-Analoge des Diazocyclopentadiens³⁾ – sind aus 1*H*-Azolaminen durch Diazotierung und nachfolgende Deprotonierung zugänglich⁴⁾. Als erste Vertreter wurden bereits Ende des vorigen Jahrhunderts das explosive Diazotetrazol⁵⁾ und das sehr stabile 3-Diazo-3*H*-indazol⁶⁾ bekannt⁷⁾. Das reaktive Verhalten der Diazoazole wird von ihrer Kupplung mit Naphtholen oder methylenaktiven Verbindungen geprägt, an die sich häufig eine Cyclokondensationsreaktion anschließt⁸⁾. Erst in neuester Zeit wurden Diazoazole als Cycloadditionspartner verwendet. Sie reagieren als 1,7- bzw. im Fall der benzokondensierten Azole (wie z. B. dem 3-Diazo-3*H*-indazol) als 1,11-Dipole mit elektronenreichen Mehrfachbindungen in einer thermisch erlaubten [7 + 2]- bzw. [11 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von Azolo[1,2,4]triazinen.

Als Dipolarophile wurden eingesetzt: Inamine, Cyclooctin, Enolether, Enamine, Ketenacetale und Phosphoniumenolate⁹⁾.

Im Rahmen unserer Untersuchungen von Reaktionen mit Diazoazolen^{1,2,9a,10)} sollten als nucleophile Reaktionspartner auch Diazoalkane geeignet sein.



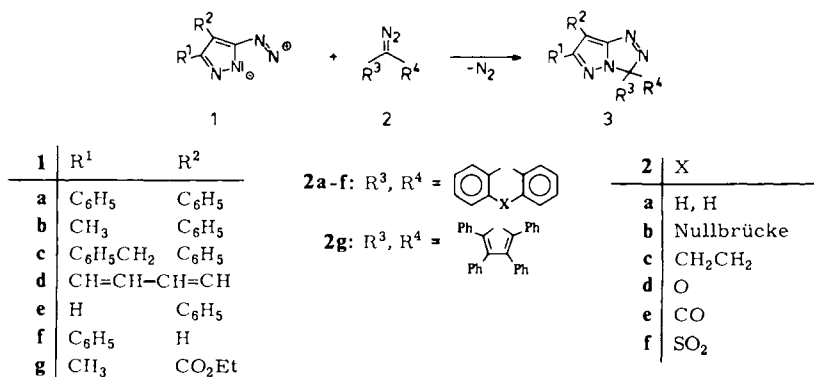
Kupplungsreaktionen mit Diazoalkanen sind von Aryldiazoniumsalzen und von *ortho*- bzw. *para*-substituierten Diazoniumphenolaten (Chinondiaziden) bekannt¹¹⁾. Nach Verlust des Diazoalkanstickstoffs bilden sich offenkettige bzw. im Fall der *o*-Diazoniumphenolate auch cyclische Produkte (*2H*- oder *4H*-Benzo-1,3,4-oxadiazine).

Bei der Umsetzung des 3-Pyrazoldiazonium-chlorids mit Diazomethan entsteht in einer Nebenreaktion zu 1% das 1*H*-Pyrazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazol, dessen Bildung über eine Kupplungsreaktion, Verlust von Stickstoff und Cyclisierung erklärt wird¹²⁾.

A) [7 + 1]- und [11 + 1]-Cycloreaktionen von 3-Diazo-3*H*-pyrazolen **1a** – **c** bzw. 3-Diazo-3*H*-indazol (**1d**) mit Diaryldiazomethanen **2a** – **f**, mit 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**2g**) und mit 9*H*-Fluoren-9-yliden **4a** – **d** zu 3*H*-Azolo-1,2,4-triazolen **3** (Methode A)

Vereinigt man bei Raumtemperatur eine Dichlormethanolösung des Diazodiphenylmethans (**2a**) mit einer Dichlormethanolösung des 3-Diazo-4,5-diphenyl-3*H*-pyrazols (**1a**), so tritt unter Dunkelfärbung der Lösung leichte Erwärmung und Stickstoffentwicklung ein. Nach Ende der Stickstoffabspaltung, die ca. 2 h andauerte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die im langwelligen UV-Licht (366 nm) grüngelb fluoreszierende Fraktion ergab in 70% Ausbeute gelbes 3,3,6,7-Tetraphenyl-3*H*-pyrazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazol (**3aa**), das im kristallinen Zustand ebenfalls Fluoreszenz zeigt.

Schema 1

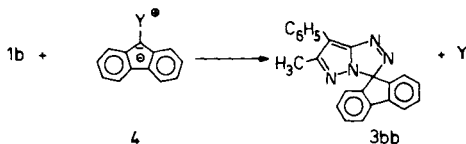


Doppelindizierung bei **3**: Der 1. Buchstabe bezieht sich auf **1** (R¹, R²); der 2. Buchstabe bezieht sich auf **2** (R³, R⁴).

Außer **1a** wurden 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3*H*-pyrazol (**1b**), 5-Benzyl-3-diazo-4-phenyl-3*H*-pyrazol (**1c**) sowie als benzokondensiertes Azol das 3-Diazo-3*H*-indazol (**1d**) zur Cycloreaktion verwendet. Als weitere Diazoalkankomponenten wurden mit X überbrückte Diazodiphenylmethane **2b**–**f** eingesetzt, wobei X einerseits Donor- (für X = Alkyl, O), andererseits Acceptoreigenschaften (für X = CO, SO₂) aufweist. Hierbei wirkten sich Acceptorsubstituenten erwartungsgemäß stark verlangsamt auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, was bei **2e** und **f** durch Reaktionszeiten bis 30 Stunden zum Ausdruck kommt. Ebenfalls beanspruchte das 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (**2g**) infolge seiner Stabilität längere Reaktionszeiten (24–30 h). Analog **3aa** wurden die Azolo-1,2,4-triazole **3ab**, **ac**, **ad**, **ae**, **ba**, **bb**, **bc**, **bd**, **be**, **bf**, **bg**, **ca**, **cb**, **cg**, **da**¹³, **dc**, **dg** in Ausbeuten von 28–87% (vgl. Tab. 4) erhalten.

In der Cycloreaktion $1 + 2 \rightarrow 3$ verhalten sich die Diazoalkane **2** wie Diazoniumylide¹⁴. Um dies zu überprüfen, setzten wir zu **2b** analoge, im Oniumrest variierte Ylide **4a**–**d** mit dem Diazopyrazol **1b** um und erhielten unter Abspaltung des Oniumteils in 10–39% Ausbeute ebenfalls **3bb** (vgl. Tab. 1).

Schema 2

Tab. 1. Ausbeuten an **3bb** bei der Cycloreaktion von **1b** mit den Yliden **4**

4	Y	Ausb. an 3bb (%)
a	PPh ₃	25 ^{a)} , 39 ^{b)}
b	NC ₅ H ₅	36
c	SMe ₂	10
d	SO ₂	35

^{a)} Molverhältnis **1b** zu **4a** = 1:1. – ^{b)} Molverhältnis **1b** zu **4a** = 2:1.

Im Fall der Umsetzung von **1b** mit dem Phosphoniumylid **4a** erhält man bei Anwendung der doppelt molaren Menge an **1b** eine Ausbeutesteigerung von 25% auf 39%, da das während der Umsetzung freigesetzte Triphenylphosphan mit dem Diazopyrazol **1b** reagiert.

Beim Versuch, 1-Diazo-1-phenylethan mit **1b** umzusetzen, wurde ein **3** analoges Cycloreaktionsprodukt nur spurenweise als ein im DC fluoreszierender Fleck (UV: 366 nm) nachgewiesen. Ebenso führten Umsetzungen von 4- bzw. 5-monophenylsubstituierten 3-Diazo-3*H*-pyrazolen mit Diazodiphenylmethan (**2a**) nur zu Spuren der Cycloreaktionsprodukte. Diese konnten jedoch auf einem anderen Syntheseweg gewonnen werden, vgl. B).

B) Dehydrierung von Diorganylmethanon-(1*H*-pyrazol-3-yl bzw. 1*H*-indazol-3-yl)hydrazonen **7** zu 3*H*-Azolo-1,2,4-triazolen **3** (Methode B und B')

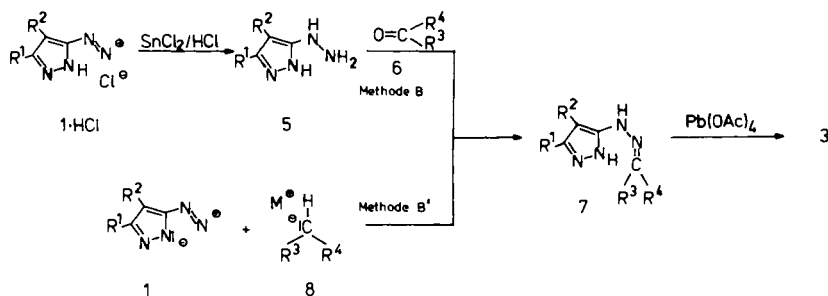
Da die unter A) beschriebene Methode bei der Herstellung 3-alkylsubstituierter bzw. in 6- oder 7-Position unsubstituierter Azolotriazole **3** versagte, sahen wir in der Dehy-


drierung von Keton-azolyhydrazonen **7** einen weiteren Zugang zu **3**. Entsprechende dehydrierende Cyclisierungen sind bei Arylmethanon-triazolyhydrazonen beschrieben¹⁵⁾.

Herstellung der Hydrazone **7**

Die Hydrazone **7** lassen sich auf zwei Wegen herstellen:

Schema 3



1 · HCl; 5	R ¹	R ²	6	R ³	R ⁴	8	R ³	R ⁴
b	CH ₃	C ₆ H ₅	a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	b	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	
d	CH=CH-CH=CH		b	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄		e	C ₆ H ₄ -CO-C ₆ H ₄	
e	H	C ₆ H ₅	h	CH ₃	CH ₃	g		
f	C ₆ H ₅	H	i	CH ₃	C ₆ H ₅	h	CH ₃	CH ₃
g	CH ₃	CO ₂ Et	j	CH ₃	4-CH ₃ OC ₆ H ₄			
			k	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄			

Doppelindizierung bei **7**: Der 1. Buchstabe bezieht sich auf **1** bzw. **5** (R¹, R²); der 2. Buchstabe bezieht sich auf **6** bzw. **8** (R³, R⁴).

Methode B: Durch Kondensation von Azolyhydrazinen **5** (erhalten durch Reduktion der Azoldiazonium-chloride **1** · HCl mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung) und den Ketonen **6**.

Methode B': Durch Kupplung der Diazoazole **1** mit Carbanionen methylenaktiver Verbindungen **8b, e, g** bzw. mit Isopropylmagnesiumchlorid (**8h**).

Nach Methode B wurden die folgenden Hydrazone gewonnen: **7ba, bb, bh, bi, bj, da, dh, dk, ea, eb, fa, fh, ga**; nach Methode B' wurden die Hydrazone **7bg, dg, ee, eg, bb, bh, dh** hergestellt, wobei die drei letzteren ohne Isolierung zu **3** weiterverarbeitet wurden (vgl. Tab. 5).

Dehydrierung der Hydrazone **7** mit Blei(IV)-acetat zu **3**

Die Suspension oder Lösung der Hydrazone **7** bzw. deren Hydrochloride in Dichlormethan wird unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge Blei(IV)-acetat in 9–97proz. Ausbeute zu den Azolotriazolen **3ba, bb, bg, bh, bi, bj, da, dg, dh, dk, ea, eb, ee, eg, eh, fa, fh, ga** dehydriert (vgl. Tab. 4); **3ba, bb, bg, da, dg** wurden auch nach Methode A erhalten (übereinstimmende IR-Spektren). Auffällig ist, daß die unsymme-

trischen 3-alkyl-3-aryl-substituierten Azolotriazole **3bi**, **bj**, **dk** nicht kristallisieren und als zähe Öle anfallen.

C) Spektroskopische Daten der Azolo-1,2,4-triazole **3**

UV-Spektren

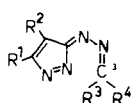
Die in 7-Stellung phenylsubstituierten bzw. in 6,7-Position benzokondensierten Azolotriazole **3** sind infolge ringübergreifender Konjugation gelb. Dagegen sind 6-phenyl- und 7-estersubstituierte Azolotriazole **3** nur gelblich oder farblos (**3fa** fahlgelb, **fh** und **ga** farblos). Die Extinktionskoeffizienten ϵ der längstwelligsten Absorptionsbanden dürften mit Werten von 1000 bis 20000 $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen entsprechen (vgl. Tab. 2).

¹H-NMR-Spektren

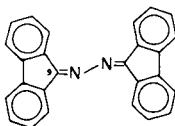
In den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **3** mit einem Phenylsubstituenten in Position 6 oder 7 sind dessen *ortho*-Protonen tieffeld-verschoben, was durch die Anisotropie des Pyrazolrings bei coplanarer Einstellung des Phenylrings verursacht wird¹⁶⁾. In den Azolotriazolen **3** mit Dibenzospiriosystem (**3ab – ae**, **3bb – bf**, **3cb**, **dc**, **eb**, **ee**) sind dessen zum Spiro-C-Atom *ortho*-ständige Protonen hochfeld-verschoben, hervorgerufen durch deren starre Lage über dem anisotropen bicyclischen System. Bei den 3,3-dimethylsubstituierten Azolotriazolen **3bh**, **dh**, **eh**, **fh** ergeben die Methylsignale ihrer spiegelsymmetrischen Lage entsprechend ein scharfes Singulett.

¹³C-NMR-Spektren

In Tab. 3 sind die ¹³C-NMR-Werte der Azolotriazole **3** zusammengestellt. Das über die Diazo-pyrazole **1** eingeführte Pyrazolsystem findet sich in den ¹³C-NMR-Spektren der Pyrazolotriazole **3** wieder. So erscheinen die direkt an Stickstoff gebundenen Atome C-6 und C-7a bei relativ tiefem Feld sowie das zwei Kohlenstoffatomen benachbarte C-7 bei hohem Feld in Übereinstimmung mit dem unsubstituierten Pyrazol ($\delta_{C-3,C-5} = 133.3$ und $\delta_{C-4} = 104.7^{17)}$. Der Einfluß der Azogruppe besteht in einer Tieffeldverschiebung von C-7a und C-6 und einer Hochfeldverschiebung von C-7 (vgl. Azobenzol, Benzol¹⁷⁾). Die Zuordnung der tieffeldigen C-6 und C-7a wurde durch Variation der Substituenten an C-6 sichergestellt (insbesondere bei R¹ = H, Dublett im Off Resonance-Spektrum). In analoger Weise ist C-7 lokalisierbar. Beweisend für das 3H-Pyrazolotriazolssystem in **3** ist die Signallage von C-3 entsprechend seiner sp³-Hybridisierung. Durch den Einfluß von zwei Stickstoffnachbaratomen liegt dessen Signal im Bereich $\delta = 95 - 111$. In einer alternativen monocyclisch-offenkettigen Struktur **9B** wäre C-3 als sp²-Hybridatom bei $\delta > 140$ zu erwarten, wie der Vergleich mit Fluorenon-azin (**10**) mit $\delta = 154.97$ für dessen C-9 zeigt. Dagegen liegen die Signale für C-3 in den Spirofluorensystemen **3ab**, **bb**, **cb**, **eb** im Bereich $\delta = 104 - 105$.



9B $\delta_{C-3} > 140$



10 $\delta_{C-9} = 154.97$

In Übereinstimmung mit der bicyclischen 3H-Pyrazolotriazol-Struktur in **3** ist, daß bei gleichen Substituenten an C-3 (R³ = R⁴) spiegelbildlich angeordnete C-Atome der Substituenten jeweils nur ein einfaches Signal ergeben.

Tab. 2. ¹H-NMR- und UV-spektroskopische Daten der Azolo[1,2,4]triazole 3

	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, 60 + 90 MHz; δ-Werte)	UV (CH ₂ Cl ₂), λ, [nm] (ε)
3 aa	7.2 – 7.9 (m; Aromaten-H)	377 sh (4100), 319 (7700), 256 sh (17500), 234 (24900)
ab	6.7 – 6.9 (m; 2H, 1-H und 8-H des Fluorens), 7.1 – 7.9 (m; 16H, Aromaten-H)	354 sh (6300), 318 (8700), 290 sh (15400), 278 sh (20800), 260 sh (26100), 236 (45900)
ac	2.8 – 4.6 (m, AA'BB'; 4H, CH ₂ CH ₂), 6.6 – 6.9 (m; 2H, 4-H und 6-H des Dibenzocycloheptens), 7.0 – 7.9 (m; 16H, Aromaten-H)	375 sh (5800), 321 (11600), 253 (26500), 234 (39500)
ad	6.3 – 6.6 (m; 2H, 1-H und 8-H des Xanthen), 6.9 – 8.0 (m; 16H, Aromaten-H)	380 sh (3800), 316 (8600), 298 (9800), 237 (38700)
ae	6.3 – 6.7 (m; 2H, 4-H und 5-H des Anthracens), 7.2 – 8.0 (m; 14H, Aromaten-H), 8.3 – 8.7 (m; 2H, 1-H und 8-H des Anthracens)	385 sh (3800), 318 (10900), 259 (29200), 235 (36300)
ba	2.61 (s; 3H, 6-CH ₃), 7.2 – 7.7 (m; 13H, Phenyl-H), 7.8 – 8.1 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	373 sh (5500), 349 (5900), 317 (6200), 235 (36300)
bb	2.52 (s; 3H, 6'-CH ₃), 6.65 – 6.9 (m; 2H, 1-H und 8-H des Fluorens), 7.1 – 8.2 (m; 11H, Aromaten-H)	344 (7400), 288 (13400), 277 (14500), 239 (38800)
bc	2.61 (s; 3H, 6'-CH ₃), 2.75 – 4.25 (m, AA'BB'; 4H, CH ₂ CH ₂), 6.35 – 6.60 (m; 2H, 4-H und 6-H des Dibenzocycloheptens), 6.80 – 7.45 (m; 9H, Aromaten-H), 7.70 – 7.85 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	352 (8200), 321 (8400), 241 (19300)
bd	2.54 (s; 3H, 6-CH ₃), 6.25 – 6.45 (m; 2H, 1-H und 8-H des Xanthen), 6.95 – 7.15 (m; 2H, 4-H und 5-H des Xanthen), 7.30 – 7.70 (m; 7H, Aromaten-H), 7.90 – 8.10 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	354 (4500), 316 (5300), 296 (6100), 241 (22800)
be	2.63 (s; 3H, 6'-CH ₃), 6.30 – 6.50 (m; 2H, 4-H und 5-H des Anthracens), 7.35 – 7.80 (m; 7H, Aromaten-H), 7.90 – 8.10 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl), 8.35 – 8.60 (m; 2H, 1-H und 8-H des Anthracens)	351 (8600), 316 (12200), 275 (20400), 237 (34000)
bf	2.75 (s; 3H, 6-CH ₃), 6.40 – 6.55 (m; 2H, 1-H und 8-H des Thioxanthen), 7.40 – 7.80 (m; 7H, Aromaten-H), 7.90 – 8.05 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl), 8.25 – 8.45 (m; 2H, 4-H und 5-H des Thioxanthen)	354 (7100), 315 (7300), 284 (7500), 276 (6800), 238 (29400)
bg	2.51 (s; 3H, 6'-CH ₃), 6.6 – 7.8 (m; 25H, Phenyl-H)	358 (13600), 247 (42200)
bh	1.71 (s; 6H, 3-CH ₃), 2.53 (s; 3H, 6-CH ₃), 7.30 – 7.60 (m; 3H, Aromaten-H), 7.75 – 7.90 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	339 (4800), 309 (5200), 242 (11600)
bi	2.03 (s; 3H, 3-CH ₃), 2.62 (s; 3H, 6-CH ₃), 7.25 – 7.65 (m; 8H, Aromaten-H), 7.75 – 8.00 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	347 (14400), 313 (15600), 245 (32400)
bj	2.01 (s; 3H, 3-CH ₃), 2.60 (s; 3H, 6-CH ₃), 3.80 (s; 3H, OCH ₃), 6.85 – 7.00 (m; 2H, zu OCH ₃ -o-H von 3-(4-CH ₃ OC ₆ H ₄)), 7.30 – 7.60 (m; 5H, Aromaten-H), 7.75 – 8.00 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	350 (7100), 312 (8100), 284 (6400), 248 (12800)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS, 60 + 90 MHz; δ-Werte)	UV (CH ₂ Cl ₂), λ [nm] (ε)
3 ca	4.31 (s; 2H, 6-CH ₂ C ₆ H ₅), 7.2–7.9 (m; 20H, Phenyl-H)	343 (6000), 316 (6600), 237 (17200)
cb	4.22 (s; 2H, 6'-CH ₂ C ₆ H ₅), 6.65–6.9 (m; 2H, 1-H und 8-H des Fluorens), 7.1–8.1 (m; 16H, Aromaten-H)	348 (7200), 289 (13900), 278 (14800), 238 (38500)
cg	4.21 (s; 2H, 6'-CH ₂ C ₆ H ₅), 6.6–7.6 (m; 30H, Phenyl-H)	355 (13600), 246 (43300)
da	6.8–7.6 (m; 12H, Aromaten-H), 7.7–8.2 (m; 2H, 6-H und 9-H des Triazolindazols)	380 (7700), 326 (4600), 294 (10800), 250 sh (9600)
dc	2.8–4.5 (m, AA'BB'); 4H, CH ₂ CH ₂), 6.15–6.4 (m; 2H, 4-H und 6-H des Dibenzocycloheptens), 6.8–7.7 (m; 8H, Aromaten-H), 7.9–8.3 (m; 2H, 6-H und 9-H des Triazolindazols)	375 (7700), 318 (4400), 270 (11900), 260 sh (11200), 247 sh (9900)
dg	6.5–7.5 (m; 22H, Aromaten-H), 7.6–8.1 (m; 2H, 6-H und 9-H des Triazolindazols)	363 (10600), 279 sh (25500), 249 (32300)
dh	1.78 (s; 6H, 3-CH ₃), 7.25–7.55 (m; 2H, 7-H und 8-H), 7.65–7.85 (m; 1H, 6-H), 7.95–8.20 (m; 1H, 9-H)	361 (6700), 321 sh (3400), 270 (5500), 247 (4900)
dk	2.13 (s; 3H, 3-CH ₃), 7.30–7.60 (m; 2H, 7-H und 8-H), 7.75–8.0 (m; 3H, 6-H und 2-, 6-H von 3-(4-Nitrophenyl)), 8.05–8.40 (m; 3H, 9-H und 3-, 5-H von 3-(4-Nitrophenyl))	384 (19300), 270 (51300)
ea	7.25–7.55 (m; 13H, Aromaten-H), 7.90–8.05 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl), 8.10 (s; 1H, 6'-H)	352 (7000), 315 (4800), 243 (16200)
eb	6.65–6.85 (m; 2H, 1-H und 8-H des Fluorens), 7.15–7.65 (m; 7H, Aromaten-H), 7.70–7.90 (m; 2H, 4-H und 5-H des Fluorens), 8.05 (s; 1H, 6'-H), 7.95–8.15 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	351 (4700), 287 (7800), 276 (8400), 240 (14900)
ee	6.30–6.45 (m; 2H, 4-H und 5-H des Anthracens), 7.35–7.85 (m; 7H, Aromaten-H), 7.95–8.15 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl), 8.27 (s; 1H, 6'-H), 8.35–8.55 (m; 2H, 1-H und 8-H des Anthracens)	353 (7500), 315 (7600), 276 (16300), 244 (26400)
eg	6.60–7.55 (m; 23H, Phenyl-H), 7.75–7.95 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl), 8.03 (s; 1H, 6'-H)	357 (7200), 246 (20000)
eh	1.73 (s; 6H, 3-CH ₃), 7.25–7.55 (m; 3H, Aromaten-H), 7.95 (s; 1H, 6-H), 7.85–8.00 (m; 2H, o-H von 7-Phenyl)	352 (3500), 304 (2700), 242 (7300)
fa	6.95 (s; 1H, 7-H), 7.30–7.65 (m; 13H, Aromaten-H), 7.85–8.05 (m; 2H, o-H von 6-Phenyl)	340 sh (1400), 254 (22300)
fh	1.76 (s; 6H, 3-CH ₃), 6.86 (s; 1H, 7-H), 7.35–7.65 (m; 3H, Aromaten-H), 7.75–8.05 (m; 2H, o-H von 6-Phenyl)	340 sh (1300), 291 sh (6100), 253 (16300)
ga	1.41 (t, ³ J = 7 Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃), 2.63 (s; 3H, 6-CH ₃), 4.44 (q, ³ J = 7 Hz; 2H, OCH ₂ CH ₃), 7.43 (s; 10H, Phenyl-H)	293 (8900)

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten der Azolol[1,2,4]triazole 3 (CDCl_3/TMS , 22.63 + 75.46 MHz; δ -Werte)

3	C-3	C-6/ C-5a	C-7/ C-9a	C-7a/ C-9b	3-C-1*	6-C-1	7-C-1	andere	quartäre Substituenten-Atome	tertiäre
aa	103.85 s	156.83 s	110.11 s	159.03 s	135.59 s	133.17 s	130.19 s	—	—	127.21, 127.43, 127.65, 127.83, 128.48, 128.76, 128.91, 129.14 (alle d)
ab	105.06	157.73	110.14	161.23	135.81	132.97	130.25	—	143.16 (3-C-2)	121.18, 124.00, 128.02, 128.45, 128.75, 128.87, 129.19, 131.44
ac	107.97 s	156.86 s	110.18 s	159.50 s	131.99 s	133.19 s	130.09 s	33.83 m (CH_2CH_2)	142.16 s (3-C-2)	126.10, 126.85, 127.91, 128.54, 128.74, 129.21, 129.42, 130.88 (alle d)
ad	96.22	157.83	110.40	159.84	113.85	132.89	130.06	—	151.85 (3-C-2)	117.95, 124.12, 125.67, 128.14, 128.49, 128.73, 128.90, 129.22, 131.78
ae	99.14 s	158.44 s	110.98 s	162.04 s	132.57 s ^{a)}	132.57 s ^{a)}	129.69 s	182.06 s (C=O)	132.76 s ^{a)} (3-C-2)	124.62, 128.65, 128.94, 129.21, 130.86, 124.26 (alle d)
ba	103.44 s	154.23 s	110.57 s	158.54 s	135.66 s	15.19 q (CH_3)	130.76 s	—	—	127.46, 128.65, 128.90, 129.19 (alle d)
bb	104.48 s	155.04 s	110.58 s	160.69 s	135.82 s	15.23 q (CH_3)	130.71 s	—	142.99 s (3-C-2)	121.12, 123.77, 127.66, 128.17, 128.70, 129.06, 131.32 (alle d)
bc	108.52 s	155.92 s	111.73 s	160.49 s	133.50 s	15.89 q (CH_3)	132.10 s	34.34 t (CH_2CH_2)	144.49 (3-C-2)	127.46, 128.16, 128.87, 129.53, 130.29, 130.72, 132.19 (alle d)
bd	95.64 s	155.41 s	111.01 s	159.34 s	113.98 s	15.59 q (CH_3)	130.65 s	—	151.90 s (3-C-2)	118.08, 124.23, 125.74, 128.00, 128.38, 129.24, 131.89 (alle d)
be	98.54 s	155.98 s	111.54 s	161.53 s	132.58 s ^{a)}	15.49 q (CH_3)	130.23 s	182.17 s (C=O)	132.98 ^{a)} (3-C-2)	124.62, 128.08, 128.33, 128.53, 129.18, 130.82, 134.26 (alle d)

Tab. 3 (Fortsetzung)

3	C-3	C-6/ C-5a	C-7/ C-9a	C-7a/ C-9b	3-C-1	6-C-1	7-C-1	andere	quartäre Substituenten-Atome	tertiäre
bf	98.80 s	156.61 s	112.29 s	160.94 s	131.32 s ^a	15.60 q (CH ₃)	130.73 s ^a	—	138.16 s (3-C-2)	124.88, 125.50, 128.31, 128.39, 129.19, 131.14, 133.64 (alle d)
bq	110.93 s	154.70 s	110.57 s	162.62 s	siehe quart. C	15.04 q (CH ₃)	130.66 s	—	131.83, 133.06, 133.64, 150.41 (alle s)	127.50, 127.87, 128.17, 128.49, 128.87, 129.92
bh	96.60 s	153.38 s	110.21 s	157.53 s	22.76 q (CH ₃)	14.91 q (CH ₃)	131.04 s	—	—	127.31, 128.09, 128.92 (alle d)
bi	100.17 s	154.00 s	110.48 s	158.31 s	134.65 s, 24.55 q (CH ₃)	15.08 q (CH ₃)	130.89 s	—	—	126.20, 127.43, 128.17, 128.97 (alle d)
bj	100.46 s	154.94 s	110.97 s	159.24 s	127.24 s 24.05 q (CH ₃)	14.91 q (CH ₃)	131.76 s	55.46 q (OCH ₃)	161.31 (3-C-4)	115.10, 128.22, 128.33, 128.93 (alle d)
ca	103.53	156.29	111.14	158.75	135.57	34.37 (CH ₂)	130.14	—	138.77 (6-C-2)	126.23, 127.26, 127.60, 128.25, 128.42, 128.79, 129.09
cb	104.73	157.13	111.16	160.92	135.73	34.48 (CH ₂)	130.19	—	138.51 (6-C-2)	121.13, 123.61, 126.28, 127.79, 128.03, 128.26, 128.50, 128.92, 131.31
cg	111.25	156.83	111.25	162.64	siehe quart. C	34.12 (CH ₂)	129.91	—	138.85 (6-C-2)	126.19, 127.88, 128.17, 128.47, 128.79, 128.90, 129.91
da	103.68	156.28	110.72	153.11	134.97	—	—	—	133.53, 150.45	119.05, 119.42, 125.73, 127.35 (Indazol-CH), 127.66, 129.04, 129.48 (Phenyl-CH)

Tab. 3 (Fortsetzung)

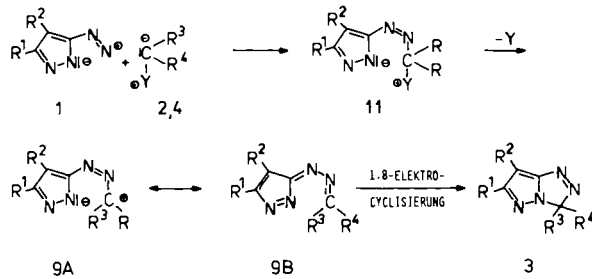
3	C-3	C-6/ C-5a	C-7/ C-9a	C-7a/ C-9b	3-C-1	6-C-1	7-C-1	andere	quartäre Substituenten-Atome	tertiäre Substituenten-Atome
dc	107.55 s	156.09 s	110.56 s	153.71 s	131.08 s	—	—	33.96 m (CH ₂ CH ₂)	143.54 (3-C-2)	119.16, 119.54, 125.82, 127.64 (alle d; Indazol-CH), 126.00, 126.88, 129.43, 130.88 (alle d, Dibenzocyclohepten-CH)
dg	110.70	156.48	110.45	157.28	siehe quart. C	—	—	—	131.49, 132.24, 133.53, 151.34	118.94, 119.23, 125.57, 127.29 (Indazol-CH), 127.98, 128.23, 128.78, 129.93 (Phenyl-CH)
dih	96.63 s	152.14 s	110.95 s	155.96 s	22.73 q (CH ₃)	—	—	—	—	118.52, 119.32, 125.13, 127.04 (alle d; Indazol-CH)
dk	99.11 s	153.12 s	110.98 s	156.49 s	140.50 s, 25.33 q (CH ₃)	—	—	—	148.42 s (3-C-4)	118.83, 119.37, 124.14, 126.02, 127.04 (alle d)
ea	103.28 s	144.11 d	112.47 s	157.27 s	135.42 s	—	129.78 s	—	—	126.64, 127.37, 127.99, 128.94, 129.13, 129.30 (alle d)
eb	104.35 s	144.88 d	112.42 s	159.36 s	135.58 s	—	129.76 s	—	143.01 s (3-C-2)	121.16, 123.75, 126.66, 128.15, 128.71, 129.26, 131.41 (alle d)
ee	98.48 s	145.67 d	113.39 s	160.21 s	132.59 s ^{a)}	—	129.39 s	182.12 s (C=O)	132.74 s ^{a)} (3-C-2)	124.50, 126.84, 128.57, 129.39, 130.91, 134.24 (alle d)
eg	110.73 s	144.57 d	112.28 s	161.11 s	siehe quart. C	—	129.74 s	—	131.71, 132.91, 133.57, 150.65 (alle s)	126.60, 127.92, 128.25, 128.82, 129.05, 129.89 (alle d)
eh	96.51 s	143.34 d	112.19 s	156.26 s	22.26 q (CH ₃)	—	130.13 s	—	—	126.48, 127.73, 129.10 (alle d)
fa	103.69 s	159.79 s	92.17 d	161.32 s	135.37 s	133.04 s	—	—	—	125.91, 127.44, 128.74, 128.91, 129.26 (alle d)
fh	96.91 s	159.19 s	91.80 d	160.07 s	22.68 q (CH ₃)	133.16	—	—	—	125.73, 128.46, 128.75 (alle d)
ga	101.07 s	159.77 s ^{a)}	105.29 s	159.31 s ^{a)}	134.49 s	14.79 q (CH ₃)	161.93 s (C=O)	60.86 t (OCH ₂ CH ₃) 14.43 q (OCH ₂ CH ₃)	—	127.41, 129.04, 129.56 (alle d)

^{a)} 3-C-1 bezeichnet Kohlenstoffatom C-1 des Substituenten an C-3 des Azolotriazolsystems 3. — ^{a)} Zuordnung vertauschbar.

D) Diskussion der Ergebnisse

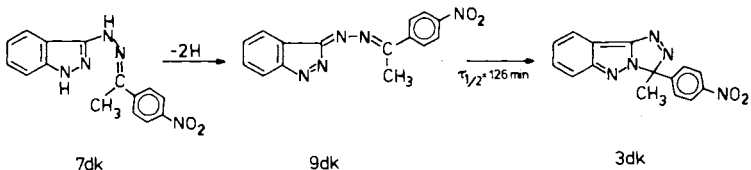
Für die Bildung der 3*H*-Azolo-1,2,4-triazole **3** aus den Diazoazolen **1** und den Diazoalkanen **2** bzw. anderen Yliden **4** (Methode A) schlagen wir den Reaktionsweg gemäß Schema 4 vor.

Schema 4



1 reagiert in einer Kupplungsreaktion mit dem Ylid **2** bzw. **4** zu dem Betain **11**, das als nicht mesomeriestabilisiertes Dipol sofort das Neutralkmolekül *Y* eliminiert. Das so entstandene Azin **9B** ist durch das Bestreben der Ausbildung eines heteroaromatischen Systems in der angegebenen Weise (**9A**) polarisiert und unterliegt einer raschen 1,8-Elektrocyclisierung zum stabilen Azolotriazol **3**. In der Cycloreaktion **1** + **2** → **3** dürfte die Kupplung der langsamste Reaktionsschritt sein, da dünn-schichtchromatographisch kein Zwischenprodukt erkennbar war. Dieser Reaktionsweg wird gestützt durch die Tatsache, daß dasselbe Pyrazolotriazol **3bb** durch Cycloreaktion des Diazo-pyrazols **1b** sowohl mit Diazofluoren **2b** als auch mit den anderen Fluoren-9-yliden **4a–d** entsteht. Hieraus folgt insbesondere, daß der Diazoalkan- und nicht der Diazoazol-Stickstoff eliminiert wird.

Bei der Dehydrierung der Keton-azolyhydrazone **7** unter Bildung von **3** (Methode B) sollte das Azin **9B** ebenfalls als Zwischenprodukt auftreten. Da hierbei die Dehydrierung mit Blei(IV)-acetat sehr rasch verläuft, lag die Möglichkeit nahe, die Azin-Zwischenstufe zu fassen. In der Tat fanden wir bei der Dehydrierung der Keton-indazolyhydrazone **7da** und **7dg** im DC neben den gelbgrünen fluoreszierenden Triazolindazolen **3da** und **3dg** jeweils einen weiteren, rotbraunen Substanzfleck. Die Annahme, es handle sich bei diesem um das gesuchte Azin **9B**, wurde dadurch gestützt, daß dieser Fleck sich nach einiger Zeit verfärbte und dann mit den cyclischen Verbindungen **3da** bzw. **3dg** identisch war. Am Beispiel der Dehydrierung von 1-(4-Nitrophenyl)-1-ethanon-indazolyhydrazone **7dk** zu **3dk** haben wir dieses Phänomen genauer untersucht.



Einerseits ist durch das Vorhandensein einer Methylgruppe am Hydrazon-C-Atom die Möglichkeit der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Unterscheidung zwischen dem Azin **9dk** und dem cyclisierten **3dk** gegeben, andererseits wirkt der 4-Nitrophenylrest einer Polarisierung im angegebenen Sinn (s. Schema 4) entgegen, so daß das Azin **9dk** stabilisiert und dessen Cyclisierungsgeschwindigkeit zu **3dk** verlangsamt sein sollte. Nach der Dehydrierung von **7dk** und der chromatographischen Abtrennung der rotbraunen Fraktion zeigt ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei verschiedene Methylsignale bei $\delta = 2.13$ (CH_3 in **3dk**) und $\delta = 2.43$ (CH_3 im Azin **9dk**) im Verhältnis 1 : 3. Das Methylsignal des Azins bei $\delta = 2.43$ verschwindet mit einer Halbwertszeit von $\tau = 126 \pm 20$ min ($k = 5.48 \pm 0.88 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), wobei das Signal der cyclischen Verbindung **3dk** bei $\delta = 2.13$ entsprechend anwächst.

Die Tatsache, daß die Azin-Zwischenstufe **9** nur bei der Dehydrierung der Indazol-derivate **7da**, **dg**, **dk** erkennbar auftritt, läßt sich durch Stabilisierung der 3H -Pyrazolform im Azin **9B** durch die Benzoanellierung erklären. Aufgrund eines größeren Anteils an mesomerer Grenzstruktur **9A** bei 3H -Pyrazol-3-on-methylenhydrazonen (**3** mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl, Aryl}$) im Vergleich zu 3H -Indazol-3-on-methylenhydrazonen (**3** mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Benzo}$) verläuft die [1,8]-Elektrocyclisierung bei den ersteren schneller als die [1,12]-Elektrocyclisierung bei den letzteren. Die in dieser Arbeit nachgewiesene Azin-Zwischenstufe **9** wurde bereits von *Reimlinger* und *Merényi*¹²⁾ diskutiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalien, der *Haarmann und Reimer GmbH*, Holzminden, für Dibenzosuberon, der Fa. *H. Mack Nachf.*, Illertissen, für Thiosalicylsäure.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop (unkorrigiert). – IR-Spektren: Beckman IR 4240. – UV-Spektren: Beckman 25 und Pye Unicam SP 800. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360 und EM 390 (60 MHz bzw. 90 MHz; interner Standard TMS). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HFX 90, WH 300 und Varian CFT 20 (22.63 bzw. 75.46 MHz; interner Standard TMS).

Der verwendete Petrolether siedete bei 60–70°C.

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1) Azol-3-amine: 4,5-Diphenyl-1*H*-pyrazol-3-amin^{18a)}, 5-Methyl-4-phenyl-1*H*-pyrazol-3-amin^{18a)}, 5-Benzyl-4-phenyl-1*H*-pyrazol-3-amin^{18b)}, 1*H*-Indazol-3-amin^{18c)}, 4-Phenyl-1*H*-pyrazol-3-amin^{18d)}, 5-Phenyl-1*H*-pyrazol-3-amin^{18e)}.

2) Diazoalkane¹⁹⁾: Diazodiphenylmethan, 9-Diazo-9*H*-fluoren, 5-Diazo-10,11-dihydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten, 9-Diazo-9*H*-xanthen, 10-Diazo-9(10*H*)-anthracenon, 9-Diazo-9*H*-thioxanthen-*S,S*-dioxid, 5-Diazo-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien.

3) Ylide: Triphenylphosphonium-9*H*-fluoren-9-ylid (**4a**)^{20a)}, Pyridinium-9*H*-fluoren-9-ylid (**4b**)^{20b)}, Dimethylsulfonium-9*H*-fluoren-9-ylid (**4c**)^{20c)}, Oxosulfonium-9*H*-fluoren-9-ylid (**4d**)^{20d)} (aus 9*H*-Fluoren-9-sulfonylchlorid).

4) Hydrazine: 3-Hydrazino-1*H*-indazol^{21a)}, 3-Hydrazino-5-methyl-1*H*-pyrazol-4-carbonsäureethylester^{21b)}.

Diazoazole 1

Allgemeine Herstellungsvorschrift: 50 mmol Azol-3-amin werden in 30 ml Wasser und 15 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren bei 0–5°C innerhalb von 20 min mit einer Lösung von

3.5 g (50 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser diazotiert. Nach weiteren 30 min bei 0–5 °C werden 200 ml Dichlormethan zugegeben, die Mischung wird mit gesättigter Natriumcarbonatlösung auf pH 8 eingestellt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Filtrieren zur weiteren Umsetzung verwendet.

3H-Azolo[1,2,4]triazole **3**

Methode A

a) Durch Umsetzung der Diazoazole **1** mit Diazoalkanen **2**

AAV 1: Zur Lösung von 50 mmol **1** in 200 ml Dichlormethan wird eine Lösung von 50 mmol **2** in 100 ml Dichlormethan unter Rühren und Eiskühlung zugetropft, wobei Stickstoffentwicklung eintritt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan bzw. Dichlormethan/Petrolethergemischen an Kieselgel chromatographiert. Die im langwelligen UV gelbgrün fluoreszierende Fraktion liefert nach Entfernen des Laufmittels die Azolotriazole **3** (Tab. 4).

b) Durch Umsetzung von 3-Diazo-5-methyl-4-phenyl-3H-pyrazol (**1b**) mit den Fluoren-9-yliden **4a–c** und dem Sulfen **4d**

Zur Lösung von **1b** (aus 15 mmol 5-Methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-amin^{18a}) wird eine Dichlormethanlösung der Ylide **4a**^{20a}, **4b**^{20b}) und **4c**^{20c}) (aus 15 mmol der entsprechenden 9-Fluorenyloniumsälze; das Sulfen **4d**^{20d}) wird in situ erzeugt) unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wird nach AAV 1 aufgearbeitet (Ausbeuten an **3bb** siehe Tab. 1).

Methode B und B'

Durch Dehydrierung von Diorganylmethanon-(1H-azol-3-yl)hydrazonen **7**, hergestellt aus den Azolyhydrazinen **5** und den Ketonen **6** (Methode B) bzw. durch Kupplung der Diazoazole **1** mit den Carbanionen der Verbindungen **8b, e, g**, sowie mit Isopropylmagnesiumchlorid (**8h**) (Methode B')

AAV 2: 30 mmol Keton-azolyhydraxon **7** werden in 100 ml Dichlormethan gelöst bzw. suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung portionsweise mit 14.0 g (32 mmol) Blei(IV)-acetat versetzt. Die sich dunkel färbende Mischung wird 30–60 min nachgerührt und dann in eine gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung eingerührt. Von ausgefallenen Bleisalzen wird abgesaugt, die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und filtriert. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand durch Anreiben mit geeigneten Lösungsmitteln kristallisiert bzw. durch Filtrieren über Kieselgel mit Dichlormethan und Eindampfen der langwellig fluoreszierenden Fraktion gereinigt.

Keton-azolyhydrazone **7**

Methode B

Durch Kondensation von Azolyhydrazinen **5** mit Ketonen **6**

AAV 3: 30 mmol **5** · HCl (die Hydrazinbasen werden durch Zugabe von 3 ml konz. Salzsäure in ihre Hydrochloride übergeführt) werden in 30 ml Ethanol mit 30 mmol **6** versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei einzelne Hydrazone bereits in der Hitze ausfallen. Nach dem Abkühlen wird die Kristallmasse abgesaugt, gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Herstellung der Azolyhydrazine **5** bzw. deren Hydrochloride **5** · HCl

AAV 4: 50 mmol der den Diazolen **1b, d–f** entsprechenden Azolamine werden in 75 ml Wasser und 25 ml konz. Salzsäure gelöst und unter Rühren bei 0–5 °C mit 3.5 g (50 mmol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser innerhalb von 30 min diazotiert. Nach weiteren 30 min läßt man die Di-

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Azolo-1,2,4-triazole 3

3 ^{a)}	Bezeichnung	Darst.- Methode	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Analyse
aa	3,3,6,7-Tetraphenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	A	70	145–146 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ (412.5)	Ber. 81.53 Gef. 81.31	4.89 5.00	13.58 13.57	
ab	6',7'-Diphenylspiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,3'- [3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]	A	56	206 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ (410.5)	Ber. 81.93 Gef. 82.10	4.42 4.64	13.56 13.44	
ac	10,11-Dihydro-6,7'-diphenylspiro- [5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten-5,3'- [3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]	A	69	98–100 Ethanol/ Benzol (10:1)	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ (438.5)	Ber. 82.17 Gef. 81.94	5.06 5.21	12.78 12.66	
ad	6,7'-Diphenylspiro[3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol-3,9'-[9 <i>H</i>]- xanthen]	A	43	178–180 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₈ H ₁₈ N ₄ O (426.5)	Ber. 78.86 Gef. 79.07	4.25 4.48	13.14 13.31	
ae	6',7'-Diphenylspiro[anthracen- 9(10 <i>H</i>),3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>]- [1,2,4]triazol]-10-on	A	34	164–166 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₉ H ₁₈ N ₄ O (438.5)	Ber. 79.44 Gef. 79.52	4.14 4.19	12.78 12.77	
ba	6-Methyl-3,3,7-triphenyl-3 <i>H</i> - pyrazolo[5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	A B	28 68 ^{a)}	156–158 (Zers.) Ethanol/ Benzol (2:1)	C ₂₃ H ₁₈ N ₄ (350.4)	Ber. 78.83 Gef. 79.11	5.18 5.21	15.99 15.83	
bb	6'-Methyl-7'-phenylspiro[9 <i>H</i> -fluoren- 9,3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]- triazol]	A B B'	49 82 ^{a)} 9 ^{b)}	197–199 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ (348.4)	Ber. 79.29 Gef. 79.09	4.63 4.86	16.08 16.26	
bc	10,11-Dihydro-6'-methyl-7'-phenyl- spiro[5 <i>H</i> -dibenzo[<i>a,d</i>]cyclohepten- 5,3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]- triazol]	A	54	137–139 Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ (376.4)	Ber. 79.76 Gef. 79.70	5.35 5.61	14.88 14.65	
bd	6-Methyl-7'-phenylspiro[3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol-3,9'-[9 <i>H</i>]- xanthen]	A	44	188–190 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O (364.4)	Ber. 75.81 Gef. 75.54	4.43 4.70	15.37 15.58	
be	6'-Methyl-7'-phenylspiro[anthracen- 9(10 <i>H</i>),3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>]- [1,2,4]triazol]-10-on	A	44	158 (Zers.) Ethanol/ Benzol (2:1)	C ₂₄ H ₁₆ N ₄ O (376.4)	Ber. 76.58 Gef. 76.85	4.28 4.49	14.88 14.99	

Tab. 4 (Fortsetzung)

3	Bezeichnung	Darst.- Methode	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
bf	6-Methyl-7-phenylspiro[3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol-3,9'-[9 <i>H</i>]- thioxanthen]- <i>S</i> , <i>S</i> -dioxid	A	33	197–200 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (412.4)	Ber. 66.67 3.91 13.58 Gef. 66.79 4.17 13.52 S Ber. 7.78 Gef. 7.77
bg	6'-Methyl-2,3,4,5,7'-pentaphenylspiro- [2,4-cyclopentadien-1,3'-[3 <i>H</i>]- pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]	A B'	40 84 ^{a)}	182–184 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₃₉ H ₂₈ N ₄ (552.7)	Ber. 84.76 5.11 10.14 Gef. 84.56 5.38 10.31
bh	3,3,6-Trimethyl-7-phenyl-3 <i>H</i> - pyrazolo[5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	B B'	91 ^{a)} 16 ^{b)}	105–106 Ethanol	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ (226.3)	Ber. 69.00 6.24 24.76 Gef. 68.72 6.44 24.95
bj	3,6-Dimethyl-3,7-diphenyl-3 <i>H</i> - pyrazolo[5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	B	73 ^{a)}	Öl	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ (288.3)	Ber. 74.98 5.59 19.43 Gef. 74.96 5.79 19.42
bj	3-(4-Methoxyphenyl)-3,6-dimethyl- 7-phenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo[5,1- <i>c</i>]-1,2,4- triazol	B	69 ^{a)}	Öl	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ O (318.8)	Ber. 71.68 5.70 17.60 Gef. 71.87 5.91 17.68
ca	6-Benzyl-3,3,7-triphenyl-3 <i>H</i> - pyrazolo[5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	A	63	Öl	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ (426.5)	HMS (70 eV) C ₂₉ H ₂₂ N ₂ Ber. 398.1783 Gef. 398.1752 (M ⁺ – N ₂)
cb	6'-Benzyl-7'-phenylspiro[9 <i>H</i> - fluoren-9,3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>]- [1,2,4]triazol]	A	60	131–132 (Zers.) Ethanol/ Benzol (6:1)	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ (424.5)	Ber. 82.05 4.75 13.20 Gef. 82.29 4.95 13.41
cg	6'-Benzyl-2,3,4,5,7'-pentaphenyl- spiro[2,4-cyclopentadien-1,3'-[3 <i>H</i>]- pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]	A	48	177–178 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:3)	C ₄₅ H ₃₂ N ₄ (628.8)	Ber. 85.96 5.13 8.91 Gef. 85.85 4.55 8.70
da ¹³⁾	3,3-Diphenyl-3 <i>H</i> -1,2,4-triazolo- [4,3- <i>b</i>]indazol	A B	87 59 ^{a)}	204–205 Ethanol/ Benzol (1:3)	C ₂₀ H ₁₄ N ₄ (310.4)	Ber. 77.40 4.55 18.05 Gef. 77.32 4.77 18.28
dc	10,11-Dihydrospiro[5 <i>H</i> -dibenzo- [<i>a</i> , <i>d</i>]cyclohepten-5,3'-[3 <i>H</i> -1,2,4]- triazolo[4,3- <i>b</i>]indazol]	A	54	153–155 Ethanol/ Benzol (1:2)	C ₂₇ H ₁₆ N ₄ (336.4)	Ber. 78.55 4.79 16.65 Gef. 78.89 5.09 15.76
dg	2,3,4,5-Tetraphenylspiro[2,4-cyclo- pentadien-1,3'-[3 <i>H</i> -1,2,4]triazolo- [4,3- <i>b</i>]indazol]	A B'	42 97 ^{a)}	202–203 Ethanol/ Benzol (1:3)	C ₃₆ H ₂₄ N ₄ (512.6)	Ber. 84.35 4.72 10.93 Gef. 84.27 4.65 10.82

Tab. 4 (Fortsetzung)

3	Bezeichnung	Darst.- Methode	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
dh	3,3-Dimethyl-3 <i>H</i> -1,2,4-triazolo- [4,3- <i>b</i>]indazol	B B'	55 a) 6 b)	66–67 Petrolether/ Ether (3:1)	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ (186.2)	Ber. 64.50 5.41 30.09 Gef. 64.30 5.53 30.19
dk	3-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-3 <i>H</i> - 1,2,4-triazolo[4,3- <i>b</i>]indazol	B	55 a)	Öl	C ₁₅ H ₁₁ N ₅ O ₂ (293.3)	Ber. 61.43 3.94 23.88 Gef. 61.58 4.01 23.11
ea	3,3,7-Triphenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo[5,1- <i>c</i>]- 1,2,4-triazol	B	83 a)	127 Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ (336.4)	Ber. 78.55 4.79 16.65 Gef. 78.51 4.57 16.46
eb	7-Phenylspiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,3'- [3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]	B	64 a)	190–192 Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ (334.4)	Ber. 79.02 4.22 16.76 Gef. 79.08 4.27 16.58
ee	7-Phenylspiro[anthracen-9(10 <i>H</i>),3'- [3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>][1,2,4]triazol]- 10-on	B'	76 a)	177–178 (Zers.) Ethanol/ Benzol (2:1)	C ₂₇ H ₁₄ N ₄ O (362.4)	Ber. 76.23 3.89 15.46 Gef. 76.05 4.12 15.32
eg	2,3,4,5,7-Pentaphenylspiro[2,4-cyclo- pentadien-1,3'-[3 <i>H</i>]pyrazolo[5,1- <i>c</i>]- [1,2,4]triazol]	B'	85 a)	190–191 (Zers.) Ethanol/ Benzol (1:2)	C ₃₈ H ₂₆ N ₄ (538.7)	Ber. 84.73 4.87 10.40 Gef. 84.88 5.04 10.65
eh	3,3-Dimethyl-7-phenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	B	25 b)	38–39 Petrolether	C ₁₇ H ₁₇ N ₄ (212.3)	Ber. 67.91 5.70 26.40 Gef. 67.92 5.92 26.66
fa	3,3,6-Triphenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	B	47 a)	124–125 Ethanol/ Benzol (1:1)	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ (336.4)	Ber. 78.55 4.79 16.65 Gef. 78.32 4.75 16.84
fh	3,3-Dimethyl-6-phenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol	B	53 a)	74–75 Petrolether	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ (212.3)	Ber. 67.91 5.70 26.40 Gef. 67.78 5.82 26.67
ga	6-Methyl-3,3-diphenyl-3 <i>H</i> -pyrazolo- [5,1- <i>c</i>]-1,2,4-triazol-7-carbonsäure- ethylester	B	52 a)	110 Petrolether/ Ether (1:1)	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O ₂ (346.4)	Ber. 69.35 5.24 16.17 Gef. 69.25 5.53 16.38

*) Doppelindizierung bei 3; Der 1. Buchstabe bezieht sich auf 1; der 2. Buchstabe bezieht sich auf 2.

a) Hydranzonvorstufe 7 isoliert. – b) Hydranzonvorstufe 7 nicht isoliert.

Tab. 5. Nach Methode B bzw. B' hergestellte Azolyhydrazone 7

7*)	Bezeichnung	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C]	¹ H-NMR (D ₆ DMMSO/TMS, 90 MHz; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N Cl
ba	Diphenylmethanon-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazonhydrochlorid	89 B	234 - 235 (Zers.) DMF/Ethanol (1:1)	2.27 (s; 3H, 5-CH ₃), 3.90 (s; 3H, br. ^a), 3 × NH), 7.10 - 7.65 (m; 15H, aromat. H)	C ₂₃ H ₂₁ N ₄ Cl (388.9)	Ber. 71.03 5.44 14.40 Gef. 70.86 5.64 14.25 8.98
bb	9H-Fluoren-9-on-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazonhydrochlorid	68 B		2.38 (s; 3H, 5-CH ₃), 7.25 - 7.60 (m; 9H, aromat. H), 7.70 - 8.10 (m; 4H, aromat. H), 10.8 (s; 1H, br. ^a , NH), 11.3 (s; 2H, br. ^a , 2 × NH)		
bg	2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazon	62 B'		2.03 (s; 3H, 5-CH ₃), 6.65 - 7.35 (m; 26H, davon 1H ^a , aromat. H und NH), 9.25 (s; 1H ^a , NH) ^b)		
bh	2-Propanon-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazonhydrochlorid	68 B	182 - 183 (Zers.) Aceton	1.95 (s; 3H, <i>syn</i> -N=CCH ₃), 2.03 (s; 3H, <i>anti</i> -N=CCH ₃), 2.29 (s; 3H, 5-CH ₃), 7.35 (s; 5H, aromat. H), 8.95 (s; 3H, br. ^a), 3 × NH)	C ₁₃ H ₁₇ N ₄ Cl (264.8)	Ber. 58.97 6.47 21.16 13.39 Gef. 58.90 6.74 20.99 13.34
bi	1-Phenyl-1-ethanon-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazonhydrochlorid	70 B		2.25 (s; 3H, 1-CH ₃), 2.33 (s; 3H, 5-CH ₃), 7.40 (s; 5H, 1-Phenyl-H), 7.25 - 7.50 (m; 3H, aromat. H), 7.75 - 8.0 (m; 2H, o-H von 4-Phenyl), 9.9 (s; 3H, br. ^a , 3 × NH)		
bj	1-(4-Methoxyphenyl)-1-ethanon-(5-methyl-4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazonhydrochlorid	67 B		2.24 (s; 3H, 1-CH ₃), 2.33 (s; 3H, 5-CH ₃), 3.79 (s; 3H, OCH ₃), 6.80 - 7.10 (m; 2H, zu OCH ₃ -o-H von 4-CH ₃ OC ₆ H ₄), 7.45 (s; 5H, 4-Phenyl-H), 7.85 - 8.05 (m; 2H, zu OCH ₃ -m-H von 4-CH ₃ OC ₆ H ₄), 9.7 (s; 1H, br. ^a , NH), 12.5 (s; 2H, br. ^a , 2 × NH)		

Tab. 5 (Fortsetzung)

7	Bezeichnung	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C]	¹ H-NMR (D ₆)DMSO/TMS, 90 MHz; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N Cl
da	Diphenylmethanon-(1 <i>H</i> -indazol-3-yl)hydrazon	97 B		7.05–7.25 (m; 1H, Indazol-H), 7.30–7.75 (m; 12H, arom. H), 8.15–8.30 (m; 1H, Indazol-H), 9.8 (s; 2H, br. a), 2 × NH		
dg	2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on-(1 <i>H</i> -indazol-3-yl)-hydrazon	80 B'		6.6–7.6 (m; 24H, arom. H), 9.65 (s; 1H ^a , NH), 12.25 (s; 1H ^a , NH)		
dh	2-Propanon-(1 <i>H</i> -indazol-3-yl)hydrazon-hydrochlorid	42 B		2.13 (s; 3H, <i>syn</i> -N = CCH ₃), 2.25 (s; 3H, <i>anti</i> -N = CCH ₃), 7.05–7.75 (m; 3H, Indazol-H), 8.45–8.65 (m; 1H, Indazol-H), 11.6 (s; 3H, br. a), 3 × NH		
dk	1-(4-Nitrophenyl)-1-ethanon-(1 <i>H</i> -indazol-3-yl)hydrazon	82 B	197–200 DMF/Ethanol (1:2)	2.45 (s; 3H, N = CCH ₃), 5.10 (s; 2H, br. a), 2 × NH), 7.05–7.25 (m, 1H, Indazol-H), 7.40–7.55 (m; 2H, Indazol-H), 8.05–8.40 (m; 5H, 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -H und 1 Indazol-H)	C ₁₅ H ₁₃ N ₅ O ₂ (295.3)	Ber. 61.01 4.44 23.71 Gef. 60.72 4.70 23.55
ea	Diphenylmethanon-(4-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)hydrazon-hydrochlorid	41 B		7.15–7.50 (m; 10H, arom. H), 7.50–7.75 (m; 5H, 4-Phenyl-H), 8.31 (s; 1H, 5-H), 8.85 (s; 1H, br. a), NH), 9.9 (s; 2H, br. a), 2 × NH)		
eb	9 <i>H</i> -Fluoren-9-on-(4-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)hydrazon	53 B		7.10–7.95 (m; 13H, davon 1H ^a , arom. H und NH), 8.13 (s; 1H, 5-H), 8.10–8.30 (m; 1H, Fluoren-H), 10.5 (s; 2H, br. a), 2 × NH)		

Tab. 5 (Fortsetzung)

7	Bezeichnung	Ausb. [%] Methode	Schmp. [°C]	¹ H-NMR (D ₂ O/DMSO/TMS, 90 MHz; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Analyse
ee	9(10H)-Anthracenon-(4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazon	51 B'		wegen Schwerlöslichkeit in deutერიerten Lösungsmitteln kein brauchbares NMR-Spektrum					
eg	2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on-(4-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazon	74 B'		6.60–7.40 (m; 27H, davon 1H ^a), aromat. H und NH), 9.45 (s; 1H ^a , NH) ^b					
fa	Diphenylmethanon-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazon-hydrochlorid	83 B		6.15 (s; 3H, br. ^a), 3 × NH), 6.39 (s; 1H, 4-H), 7.25–7.75 (m; 13H, aromat. H), 7.85–8.05 (m; 2H, o-H von 5-Phenyl)					
fh	2-Propanon-(5-phenyl-1H-pyrazol-3-yl)hydrazon	68 B	191–194 (Zers.) Ethanol	1.85 (s; 3H, <i>syn</i> -N=CCH ₃), 1.93 (s; 3H, <i>anti</i> -N=CCH ₃), 6.15 (s; 1H, 4-H), 6.5–8.0 (stark ver- breitertes Signal ^a), 1H, NH), 7.2–7.5 (m; 3H, aromat. H), 7.65–7.85 (m; 2H, o-H von 5-Phenyl), 8.6 (s; 1H, br. ^a , NH) ^c	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ (214.3)	Bef. 67.27 Gef. 67.29	6.59 6.83	26.15 26.36	
ga	3-[(Diphenylmethyl)en]-hydrazinol-5-methyl-4-pyrazolcarbonsäure-ethylester	83 B		1.0 (t, ³ J = 7 Hz; 3H, OCH ₂ CH ₃), 2.39 (s; 3H, 5-CH ₃), 4.03 (q, ³ J = 7 Hz; 2H, OCH ₂ CH ₃), 7.2–7.6 (m; 10H, aromat. H), 8.1 (s; 1H, br. ^a , NH), 8.95 (s; 1H ^a , NH) ^b					

^a) Doppelindizierung bei 7: Der 1. Buchstabe bezieht sich auf **1** bzw. **5**; der 2. Buchstabe bezieht sich auf **6** bzw. **8**.
^a) H gegen D mit D₂O austauschbar. – ^b) Gemessen in CDCl₃. – ^c) Als Hydrochlorid vermessen.

Tab. 6. (1*H*-Pyrazol-3-*y*)hydrazine 5

S	Bezeichnung	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	¹ H-NMR (D ₆)DMSO/TMS, 90 MHz; δ-Werte)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N Cl
b	(5-Methyl-4-phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3- <i>y</i>)hydrazinhydrochlorid	96	211–212 (Zers.) Ethanol/ Wasser (5:1)	2.30 (s; 3H, 5-CH ₃), 7.10–7.45 (m; 5H, arom. H), 8.0 (s; 1H, br. ^a), NH), 9.9 (s; 3H, br. ^a), NH und NH ₂), 12.6 (s; 1H, br. ^a), NH)	C ₁₀ H ₁₃ N ₄ Cl (224.7)	Ber. 53.46 5.83 24.93 15.77 Gef. 53.27 5.82 24.68 15.95
	Benzylidenderivat · HCl		187–189 Methanol		C ₁₇ H ₁₇ N ₄ Cl (312.8)	Ber. 65.28 5.48 17.91 11.34 Gef. 65.19 5.75 17.88 11.06
e	(4-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3- <i>y</i>)hydrazin	71	147–148 (Zers.) Toluol/Propanol (10:1)	3.25 (s; 2H, br. ^a), NH ₂), 6.4–7.8 (stark verbreitertes Signal ^a), 1H, NH), 6.4 (s; 1H, br. ^a), NH), 7.0–7.6 (m; 5H, arom. H), 7.78 (s; 1H, 5-H)	C ₉ H ₁₀ N ₄ (174.2)	Ber. 62.05 5.79 32.16 – Gef. 62.03 6.06 32.37 –
f	(5-Phenyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3- <i>y</i>)hydrazin	80	128–130 (Zers.) Toluol/Propanol (8:1)	3.8–8.1 (stark verbreitertes Signal ^a), 4H, 2 × NH und NH ₂), 5.93 (s; 1H, 4-H), 7.15–7.5 (m; 3H, arom. H), 7.6–7.8 (m; 2H, o-H von 5-Phenyl)	C ₁₆ H ₁₅ N ₄ Cl (298.8)	Ber. 64.32 5.06 18.75 11.86 Gef. 64.25 5.13 18.45 11.68
	Benzylidenderivat · HCl		195–196 Ethanol			

a) H gegen D mit D₂O austauschbar.

azoniumsalzlösung langsam unter Rühren in eine eiskalte Lösung von 22.5 g (100 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 25 ml konz. Salzsäure bei einer Temperatur unter 5°C einfließen und rührt noch 3 h weiter. Die Isolierung der Azolyldiazine als Hydrochloride $5 \cdot \text{HCl}$ erfolgt durch Aussalzen mit Kaliumchlorid und Absaugen der Fällung, bzw. als freie Hydrazinbase **5** durch Neutralisation der Reduktionsmischung mit 50proz. Natronlauge und Extraktion mit Ethylacetat (vgl. Tab. 6).

Methode B'

a) Durch Kupplung der Diazoazole **1** mit den Carbanionen der Verbindungen **8b, e, g**

AAV 5: 30 mmol der CH-aciden Verbindung **8** werden in 150 ml Acetonitril suspendiert und mittels 2.55 g (30 mmol) Piperidin anionisiert. Unter intensivem Rühren tropft man das Diazoazol **1** (30 mmol) zu der obigen Suspension. Aus der entstehenden braunen Lösung fallen die ebenfalls braunen Hydrazone **7bg, dg, ee, eg** aus und werden nach 3 h Nachrühren abgesaugt und i. Vak. über Calciumchlorid getrocknet. Die Weiterverarbeitung (Dehydrierung) erfolgt nach der AAV 2.

b) Kupplung des Diazoazols **1b** mit dem Anion von 9H-Fluoren unter Phasentransferbedingungen

Das Diazopyrazol **1b** (25 mmol) in 100 ml Dichlormethan wird zu einer gut gerührten, eiskalten Mischung von 4.15 g (25 mmol) Fluoren und 50 ml 10proz. Natronlauge in Gegenwart von 3.1 g (10 mmol) Benzyltributylammoniumchlorid getropft. Nach 5 h wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die das Hydraton enthaltende Dichlormethanlösung wird durch portionsweises Zugabe von 10.0 g (22.5 mmol) Blei(IV)-acetat oxidiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in der AAV 2. Ausb. 0.8 g (9%) **3bb**.

c) Durch Kupplung der Diazoazole **1** mit Isopropylmagnesiumchlorid (**8h**)

AAV 6: 1.2 g (50 mmol) Mg-Späne werden in 25 ml Ether mit 3.9 g (50 mmol) Isopropylchlorid in die Grignard-Verbindung **8h** übergeführt. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von 30 mmol Diazoazol **1** in 30 ml THF (hergestellt aus der Diazoazolösung in Dichlormethan durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei maximal 10°C und Aufnehmen in THF). Nach 10 min Rühren wird 30 min unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Man extrahiert mit Ether, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 100 ml Dichlormethan aufgenommen und durch portionsweise Zugabe von 13.3 g (30 mmol) Blei(IV)-acetat oxidiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in der AAV 2.

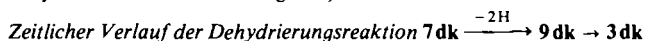
Auf diese Weise wurden 1.1 g (16%) **3bh** und 0.33 g (6%) **3dh** hergestellt.

1-(4-Nitrophenyl)-1-ethanon-(3H-indazol-3-yliden)hydrazon (**9dk**) und der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Nachweis der Cyclisierung des Azins **9dk** zu 3-Methyl-3-(4-nitrophenyl)-3H-1,2,4-triazolo[4,3-b]indazol (**3dk**): 2.0 g (7.1 mmol) Hydrazon **7dk** werden mit 3.5 g (7.9 mmol) Blei(IV)-acetat oxidiert und nach AAV 2 aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert, und man erhält zunächst als gelb fluoreszierende (UV: 366 nm) Säulenfraktion das Triazoloindazol **3dk**: 1.1 g (55%) dunkelgelbes fluoreszierendes Öl.

Nach Abtrennung von **3dk** eluiert man weiter mit Dichlormethan und erhält eine rot gefärbte Fraktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 0.3 g (15%) **9dk**, rotbraunes Öl, welches nicht kristallisiert.

Die Azinverbindung **9dk** ist nicht vollkommen rein erhältlich; sie verwandelt sich spontan bei Raumtemp. innerhalb einiger Stunden in das cyclische **3dk** mit $\tau_{1/2} = 126 \pm 20$ min.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3) von **9dk**: $\delta = 2.43$ (s; $\text{N}=\text{CCH}_3$), 7.20–8.40 (m; arom. H). (Eine weitergehende Zuordnung der Signale ist nicht möglich, da das Azin **9dk** stets mit dem bereits cyclisierten **3dk** verunreinigt ist.)



Tab. 7. Prozentanteile an Reaktanden R: **9dk** bzw. Produkt P: **3dk** bei der Isomerisierung $R \rightarrow P$ (durch Auswertung der Methylsignale im $^1\text{H-NMR}$ bei $\delta = 2.13$ für **3dk** bzw. $\delta = 2.43$ für **9dk** gewonnen)

Δt (min)	0	45	80	130	150
% R	74.5	57.0	46.5	35.5	33.0
% P	25.5	43.0	53.5	64.5	67.0

Auswertung nach $\ln \% R(\Delta t) = -k\Delta t + \ln \% R(0)$ mittels linearem Ausgleich²²⁾ liefert $k = (5.48 \pm 0.88) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. $\tau_{1/2} = 126 \pm 20 \text{ min}$.

- 1) VI. Mittel.: *G. Ege, R. Heck, K. Gilbert, H. Irngartinger, U. Huber-Patz und H. Rodewald*, J. Heterocycl. Chem. **20**, 1629 (1983).
- 2) Teilweise vorgetragen auf dem 7. Internationalen Kongress über Heterocyclische Chemie in Tampa, Florida, August 1979; vorläufige Mittel.: *G. Ege und K. Gilbert*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1567. – 2b) Zum Begriff der Cycloreaktion vgl. vorläufige Mittel. unter Lit. 2a).
- 3) *W. v. E. Doering und C. H. De Puy*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5955 (1953).
- 4) Übersicht: *R. N. Butler*, Chem. Rev. **75**, 241 (1975).
- 5) *J. Thiele*, Liebigs Ann. Chem. **270**, 59 (1892).
- 6) *E. Bamberger*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1773 (1899).
- 7) Weitere Beispiele für Diazo-azole: *E. v. Meyer*, J. Prakt. Chem. **90**, 1 (1914), sowie *M. Regitz*, Diazoalkane, S. 87, Thieme, Stuttgart 1977.
- 8) Übersicht: *M. Tisler und B. Stanovnik*, Heterocycles **4**, 1115 (1976), bes. S. 1135.
- 9) 9a) *G. Ege, K. Gilbert und H. Franz*, Synthesis **1977**, 556; *G. Ege und K. Gilbert*, J. Heterocycl. Chem. **18**, 675 (1981). – 9b) *W. L. Magee und H. Shechter*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 633 (1977); *H. Dürr und H. Schmitz*, Chem. Ber. **111**, 2258 (1978); *A. Padwa und T. Kumagai*, Tetrahedron Lett. **22**, 1199 (1981).
- 10) *G. Ege und K. Gilbert*, Tetrahedron Lett. **1979**, 4253; *G. Ege, K. Gilbert und R. Heck*, Angew. Chem. **94**, 715 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 698 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1508–1514.
- 11) *R. Huisgen und H. J. Koch*, Liebigs Ann. Chem. **591**, 200 (1955); *R. Huisgen und R. Fleischmann*, ebenda **623**, 47 (1959).
- 12) *H. Reimlinger und R. Merényi*, Chem. Ber. **103**, 3284 (1970).
- 13) Die in unserem Fall zu **3da** führende Umsetzung von 3-Diazo-3H-indazol (**1d**) mit Diazodiphenylmethan (**2a**) wurde schon von *R. Fleischmann* durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde jedoch als offenkettiges „Benzophenon-indiazon-azin“ beschrieben. *R. Fleischmann*, Dissertation, Univ. München 1957; wir danken Herrn Prof. *R. Huisgen* für diese Mitteilung am 13. 7. 1981.
- 14) *A. W. Johnson*, Ylid Chemistry, bes. S. 270, Academic Press, New York 1966.
- 15) *R. N. Butler, F. L. Scott und T. A. F. O'Mahony*, Chem. Rev. **73**, 93 (1973).
- 16) Vgl. *L. G. Tensmeyer und C. Ainsworth*; J. Org. Chem. **31**, 1878 (1966).
- 17) *E. Preisch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon*, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, bes. S. C125 und C135, Springer, Berlin 1976.
- 18) 18a) *C. Alberti*, Gazz. Chim. Ital. **89**, 1017 (1959). – 18b) *D. G. Farnum und P. Yates*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1399 (1962). – 18c) *C. E. Kwartler und P. Lukas*, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1804 (1943). – 18d) *E. L. Anderson, J. E. Casey, L. C. Greene, J. J. Lafferty und H. E. Reiff*, J. Med. Chem. **7**, 259 (1964). – 18e) *O. Seidel*, J. Prakt. Chem. [2] **58**, 150 (1898).
- 19) Zur Herstellung der verwendeten Diazoalkane vgl.: *M. Regitz*, Diazoalkane, Thieme, Stuttgart 1977.
- 20) 20a) *L. A. Pinck und G. E. Hilbert*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 723 (1947). – 20b) *L. A. Pinck und G. E. Hilbert*, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2011 (1946). – 20c) *A. W. Johnson und R. B. LaCount*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 417 (1961). – 20d) Hergestellt in situ analog: *L. A. Paquette, J. P. Freeman und R. W. Houser*, J. Org. Chem. **34**, 2901 (1969).
- 21) 21a) *G. R. Bedford, F. C. Cooper, M. W. Partridge und M. F. G. Stevens*, J. Chem. Soc. **1963**, 5901. – 21b) *H. Beyer, G. Wolter und H. Lemke*, Chem. Ber. **89**, 2550 (1956).
- 22) *V. V. Nalimov*, The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis, S. 167 und S. 193, Pergamon Press, Oxford 1963; *E. Kreyszig*, Statistische Methoden und ihre Anwendungen, S. 261 und S. 304, 3. Aufl., Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1968.

[252/83]