

Darstellung von 1-Oxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-4-ium-3-olaten. Eine Ring-Ketten-Tautomerie in der Reihe bicyclischer dipolarer Heterocyclen

Andreas Böttcher^{*)a,b}, Tony Debaerdemaeker^c, Juliusz G. Radziszewski^b und Willy Friedrichsen^{*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Department of Chemistry, University of Utah^b,
Salt Lake City, Utah

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm^c,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 9. November 1987

1-(Trimethylsilyl)pyrazol (12) reagiert mit Chlorcarbonylisocyanat zu einer Verbindung, die – in Abhängigkeit vom Aggregatzustand – sowohl als bicyclischer dipolarer Heterocyclus (7) als auch als monocyclisches 1-Pyrazolylcarbonylisocyanat (8) vorliegen kann. Methylsubstituierte Vertreter (19a, b) zeigen ein analoges Verhalten. MNDO-Rechnungen an den Grundkörpern (7, 8) stehen in Einklang mit diesen Experimentalbefunden. Die Struktur des 5,6,7-Trimethyl-1-oxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-4-ium-3-olats (19b) wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt.

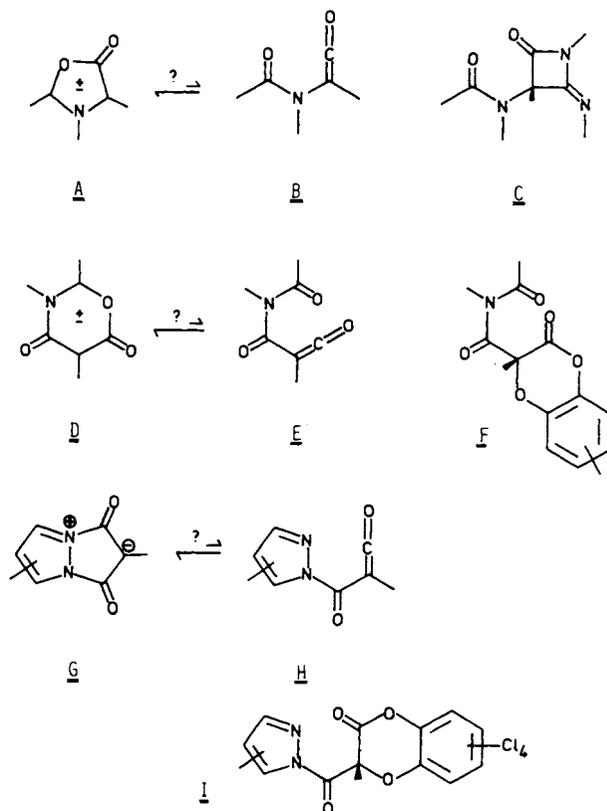
Synthesis of 1-Oxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-4-ium-3-olates. – A Ring-Chain Tautomerism in the Series of Bicyclic Dipolar Heterocycles

1-(Trimethylsilyl)pyrazole (12) reacts with chlorocarbonyl isocyanate to give a compound, which – dependent on the state of aggregation – may exist both as a bicyclic dipolar heterocycle (7) and as monocyclic 1-pyrazolyl carbonyl isocyanate (8). Methyl-substituted derivatives (19a, b) show a similar behaviour. MNDO calculations for the parent systems (7, 8) are in accord with these experimental observations. The structure of 5,6,7-trimethyl-1-oxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-4-ium-3-olate (19b) has been clarified by X-ray analysis.

Es ist seit längerem bekannt, daß dipolare Fünfringheterocyclen des Typs A¹⁾ (A) mit geeigneten Reaktionspartnern Produkte liefern können, die sich formal von einem tautomeren Heterokumulen (z. B. B) herleiten lassen; als Beispiel sei die Umsetzung von 1,3-Oxazolium-5-olaten A mit Carbo-diimiden genannt, die – möglicherweise über B – zu C führt^{2–4)}. Ähnliche Beobachtungen wurden bei anderen dipolaren Heterocyclen gemacht. So können 1,3-Oxazinium-olate (D)⁵⁾ und 1,3-Diaziniumolate⁵⁾ sowohl mit *o*-Chinonen⁶⁾ als auch mit *o*-Benzochinondiimin⁷⁾ und mit Carbo-diimiden⁸⁾ Addukte (z. B. F) bilden, die sich zwanglos von einem offenkettigen Keten (E) ableiten lassen. Analoges gilt für Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumolate des Typs G, die mit Tetrachlor-*o*-benzochinon 1:1-Addukte (I) bilden können. Obwohl in allen genannten Beispielen offenkettige Ketene (B, E, H) beteiligt zu sein scheinen, ist es bislang in keinem Fall möglich gewesen, bei thermischen Umsetzungen⁹⁾ dieses Tautomere zweifelsfrei nachzuweisen.

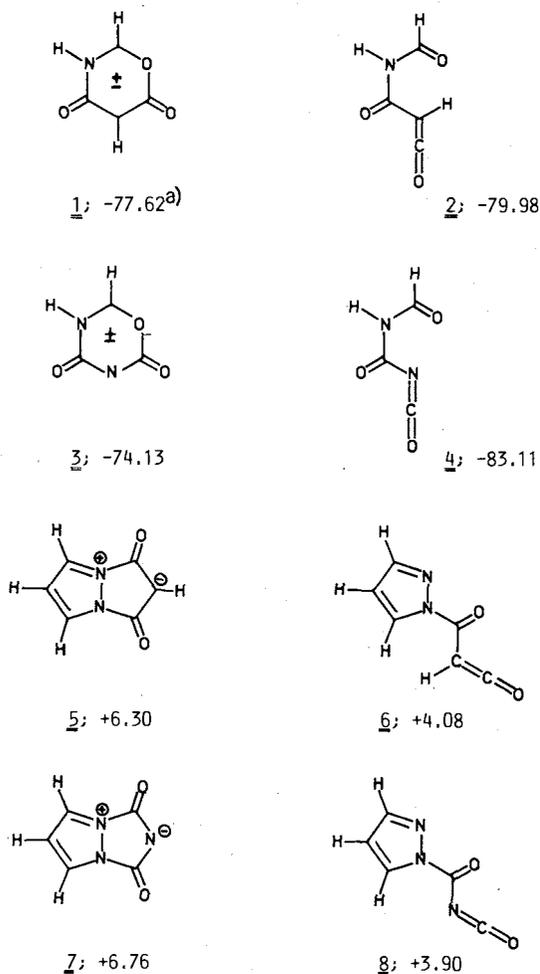
Es ist nunmehr gelungen, ein dipolares System¹⁰⁾ aufzufinden, bei dem – in Abhängigkeit vom Aggregatzustand – sowohl die cyclische als auch die offenkettige Form auftreten kann. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war die folgende Beobachtung: Ersetzt man in den ausschließlich in cyclischer Form vorliegenden 1,3-Oxaziniumolaten⁵⁾ (1, R statt H) C-5 durch N, so gelangt man zu 1,3,5-Oxadiaziniumolaten (3); dieses System liegt jedoch in einer Reihe von Fällen nicht als Heterocyclus, sondern als offenkettiges Isocyanat (4, R statt H) vor¹¹⁾. Die zunehmende Stabilisie-

rung der Heterokumulenform beim Übergang vom System 1/2 zu 3/4 steht auch, wie aus den angegebenen Bildungs-



^{*)} Neue Adresse: BASF, D-6700 Ludwigshafen.

enthalpien (ΔH_f°) hervorgeht, mit MNDO-Rechnungen^{12,13} in Einklang¹⁴). Führt man nun eine analoge Substitution bei den als Bicyclen vorliegenden Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumolaten **5** durch, so gelangt man zu Pyrazolo[1,2-*a*]-[1,2,4]triazoliumolaten (**7**); es war denkbar, daß man in gewissen Fällen – in Analogie zu **1/2** und **3/4** – auch hier zu einem gegenüber **7** stabileren Isocyanat (**8**) gelangen könnte. Dies ist, wie im folgenden gezeigt wird, in der Tat der Fall¹⁷.

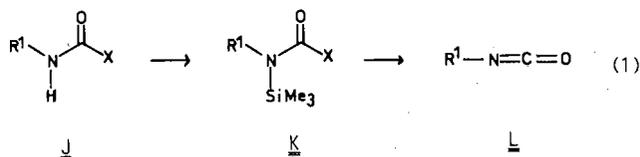


^{a)} ΔH_f° (in kcal/mol), nach dem MNDO-Verfahren berechnet

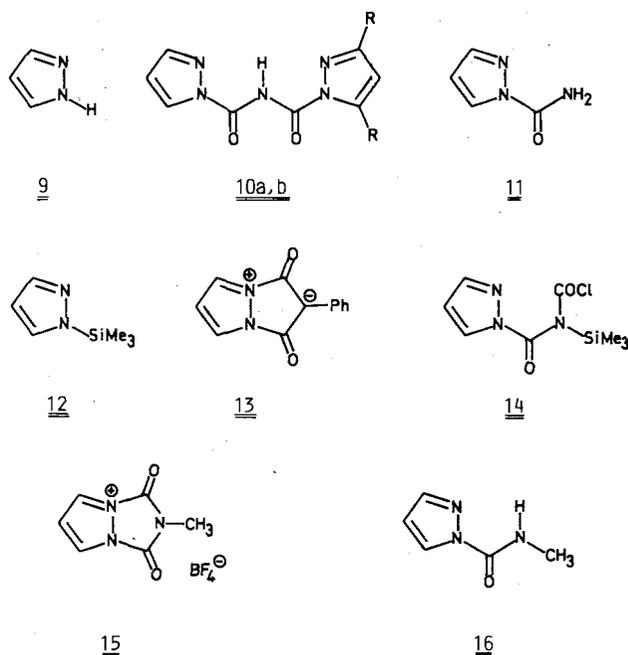
1-Oxo-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazol-4-ium-3-olat (**7**)

Dipolare Heterocyclus des Typs **5** (mesomere Betaine vom Heteropentalentyp)^{10,18} sind nach zwei Methoden zugänglich: 1. Durch Umsetzung von Pyrazolen mit 1,3-Bis-elektrophilen (Malonyldichloriden, Chlorcarbonylketenen, Kohlenstoffdioxid)^{19–21}; 2. Aus 3,5-Dihydroxypyrazolen und 1,3-Dicarbonylverbindungen²². Zur Synthese von **7** wurde die erstere Methode gewählt. Setzt man Pyrazol (**9**) mit Chlorcarbonylisocyanat²³, dem für die Herstellung von Systemen des Typs **7** sicherlich am besten geeigneten 1,3-Bis-elektrophil, um, so erhält man einen mikrokristallinen, au-

ßerordentlich hydrolyseempfindlichen Niederschlag, aus dem durch Thermolyse lediglich das Bisamid **10a** und 1-Carbamoylpyrazol (**11**) erhalten werden konnten (4:1). Der Heterocyclus **7** war auf diesem Wege nicht zu gewinnen.



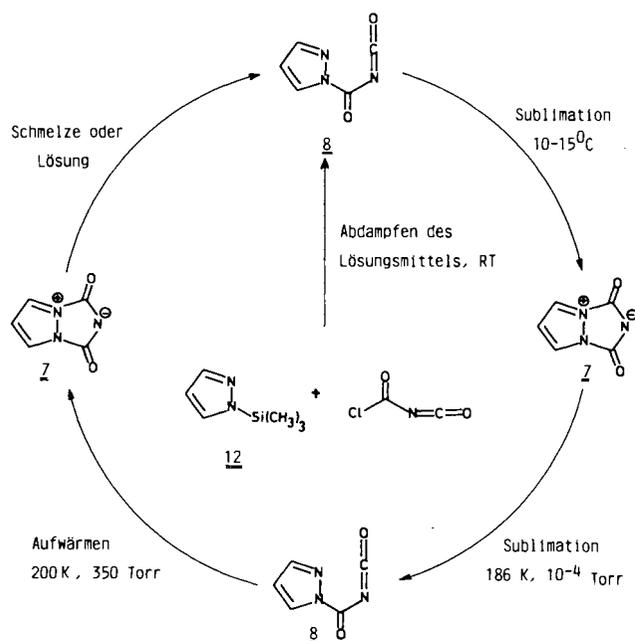
Eine alternative Darstellungsmethode wird durch Arbeiten von Kricheldorf et al.^{24,25} nahegelegt, nach denen aus Carbamidsäurederivaten (**J**, Gl. (1)) durch Silylierung (zu **K**) und anschließende Abspaltung der Trimethylsilylgruppe Isocyanate (**L**) erhalten wurden²⁶. Dazu wurde aus **9** mit Hexamethyldisilazan/Ammoniumsulfat^{27,28} das bekannte^{27b}) 1-(Trimethylsilyl)pyrazol (**12**) dargestellt. Ein orientierender Vorversuch lieferte daraus mit (Chlorcarbonyl)phenylketen die ebenfalls bekannte²⁰) Verbindung **13** in einer Ausbeute von 91%, so daß nunmehr für die Synthese von Pyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumolaten eine weitere Methode zur Verfügung steht.



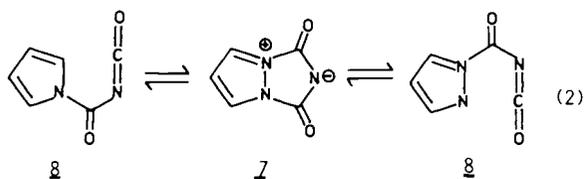
a: R=H; b: R=CH₃

Setzt man **12** mit Chlorcarbonylisocyanat in Benzol um, so erhält man nach Abdampfen des Lösungsmittels einen gelben, kristallinen, extrem hydrolyseempfindlichen Rückstand, aus dem durch Sublimation im Vakuum bei 40–43°C farblose Kristalle vom Schmp. 43–43.5°C gewonnen werden konnten (Sublimat S). Die Substanz ist unter Ausbeuteverlusten resublimierbar; im Rückstand wird dabei **10a** gefunden. Die Elementaranalyse des Sublimates S liefert korrekte Werte für **7** bzw. **8**. Der niedrige Schmelzpunkt scheint zunächst gegen die Struktur eines dipolaren Heterocyclus (**7**) zu sprechen; sowohl Verbindungen des

Typs **G** als auch methylsubstituierte Derivate von **7** (s. u.) zeigen wesentlich höhere Werte. Die Massenspektren zeigen den korrekten M^+ -Peak; dies ist sowohl mit **7** als auch mit **8** in Einklang. Im IR-Spektrum (KBr, Raumtemperatur) findet man keine Isocyanatbande, sondern nur CO-Schwingungen bei 1716 (s), 1749 (m) und 1816 (w) cm^{-1} . Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) erscheint ein AX_2 -System bei 6.55 (t, 1H) und 7.98 (d, 2H) ppm mit $J = 2.2$ Hz, welches sich beim Abkühlen auf 173 K nicht signifikant ändert. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man Signale bei 111.5 (d), 136.4 (d) und 137.1 (s) ppm; diese Werte sind denen des trimethylsubstituierten Vertreters von **7**, dessen Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, recht ähnlich. Die NMR-Daten scheinen also mit der Formulierung **7** in Einklang zu stehen. Eine eingehende Untersuchung hat jedoch gezeigt, daß – abhängig vom Aggregatzustand – sowohl **7** als auch **8** vorliegen kann. Mißt man das IR-Spektrum des Sublimats **S** in Lösung, so findet man eine starke Isocyanatbande (2225 cm^{-1} mit Schulter bei 2235 cm^{-1}); gleiches gilt für die Gasphase²⁹. Wird das Sublimat auf eine Caesiumiodidplatte, die auf 186 K gehalten wird, aufgedampft, so erhält man (nach dem IR-Spektrum) ausschließlich das Isocyanat **8**; beim Erwärmen geht dieses wieder in den Heterocyclus **7** über. Das komplexe Verhalten des Verbindungs-paares **7/8** ist im Schema zusammengestellt.



Nunmehr kann auch das bei tiefer Temperatur gemessene ^1H -NMR-Spektrum interpretiert werden. Es ist offensichtlich so, daß die – entartete – Umlagerung [Gl. (2)] – möglicherweise über **7** – selbst bei 173 K für die NMR-Zeitskala noch schnell ist.



Danach läßt sich unter gewissen Voraussetzungen ein oberer Wert für ΔG^\ddagger angeben. Geht man von der Annahme aus, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen für 5-H und 7-H in **7** mit der einer Modellverbindung wie **10a** oder **11** identisch ist ($\Delta\delta = 51.3$ Hz), so erhält man mit $T_c = 173 \text{ K}$ und Gl. (3)³⁰ den Wert $\Delta G^\ddagger = 35.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta G^\ddagger = 1.914 \cdot 10^{-2} \cdot T_c \cdot (10.319 + \lg(T/\Delta\delta)) \quad (3)$$

Ganz offensichtlich kann jedoch das bislang nur in Lösung nachgewiesene Isocyanat **8** auch bei Raumtemperatur in kristalliner Form vorliegen. Schmilzt man das Sublimat **S** durch Erwärmen auf ca. 43°C und kühlt danach sofort ab, so erhält man farblose Nadelchen, in denen nach dem IR-Spektrum **8** vorliegt. Da auch diese Kristalle bei 43°C schmelzen, ist der o. g. Schmelzpunkt des Sublimats **S** als Umwandlungstemperatur von **7** in **8** anzusehen. Die im Schema angegebene, bei Raumtemperatur vollständige Umlagerung von **8** in **7** scheint mit diesem Befund in Widerspruch zu stehen. Zwei Gründe sind für diese Diskrepanz denkbar: Entweder ist das bei tiefer Temperatur gewonnene Sublimat amorph und somit bei Raumtemperatur als unterkühlte Schmelze anzusehen, oder dieses Sublimat liegt in einer anderen Kristallmodifikation, in der **8** begünstigt ist, vor; wir sind dieser Frage nicht weiter nachgegangen.

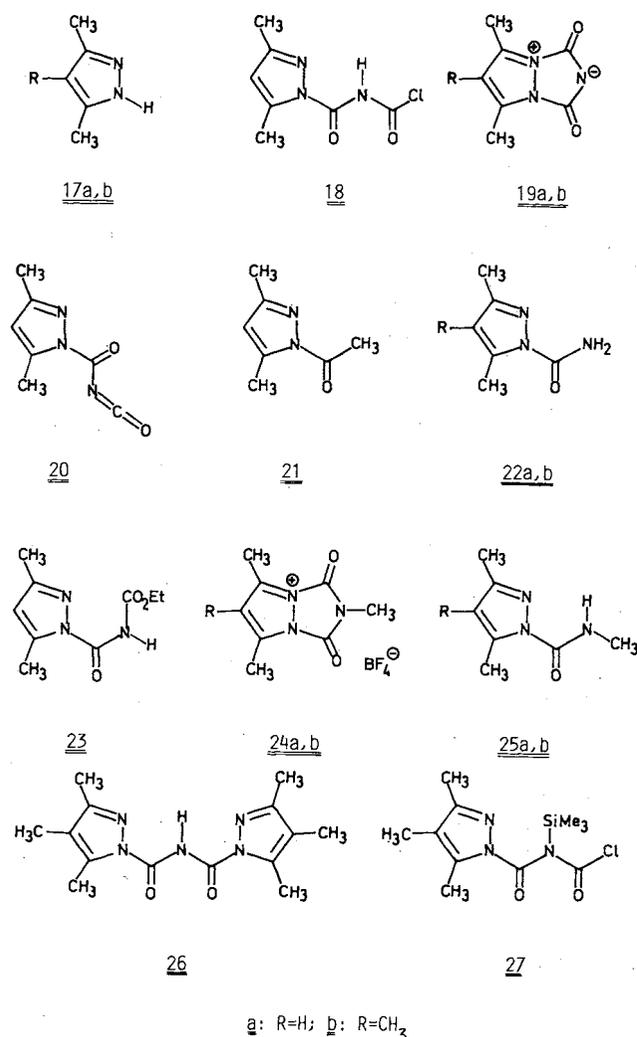
Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß zumindest prinzipiell im Sublimat **S** auch ein Dimeres hätte vorliegen können. Dimere solchen Typs sind lange bekannt und ausführlich dokumentiert³¹. Aufgrund der CPMAS-NMR- und der Raman-Spektren und der Vergleiche mit methylsubstituierten Vertretern von **7** kann diese Möglichkeit jedoch ausgeschlossen werden.

Chemisch kann man zwischen **7** und **8** nicht unterscheiden. Bei der Hydrolyse in feuchtem THF wird **11** erhalten, welches sowohl aus **7** als auch aus **8** hervorgehen kann; mit 3,5-Dimethylpyrazol erhält man **10b**. Die Umsetzung mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (in Dichlormethan) liefert **15**; auch diese Reaktion kann sowohl von **7** als auch von **8** ihren Ausgang nehmen, obwohl Alkylierungen von Isocyanaten mit Meerweinsalzen bislang nicht beschrieben worden zu sein scheinen. Die Struktur von **15** läßt sich sowohl spektroskopisch als auch durch Hydrolyse belegen; man erhält dabei in 97proz. Ausbeute **16**, welches auch unabhängig aus Pyrazol und Methylisocyanat zugänglich ist.

Im Hinblick auf das komplizierte Tautomerieverhalten im System **7/8** haben wir weitere, methylsubstituierte Derivate untersucht.

5,7-Dimethyl-1-oxo-1H-pyrazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-4-ium-3-olat (**19a**), 5,6,7-Trimethyl-1-oxo-1H-triazolo[1,2-a][1,2,4]triazol-4-ium-3-olat (**19b**)

Gibt man zu einer benzolischen Lösung von 3,5-Dimethylpyrazol (**17a**) bei Raumtemperatur Chlorcarbonylisocyanat, so entsteht sofort ein fast farbloser, feinkristalliner, feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag vom Schmp. $174-176^\circ\text{C}$ (Zers.), bei dem es sich vermutlich um 1-[(Chlorcarbonyl)carbamoyl]pyrazol (**18**) handelt ($\nu = 1820$,



1740 cm⁻¹)³². Im Massenspektrum tritt der M⁺-Peak nicht auf; es wird bereits unter den Meßbedingungen Chlorwasserstoff eliminiert. Die präparativ durchgeführte Thermolyse³⁵ (Chlorbenzol, 132 °C) und nachfolgendes Umkristallisieren des Produktes aus reinstem Acetonitril (s. exp. Teil) liefert farblose Prismen vom Schmp. 189–190 °C (Zers.), deren Massenspektrum mit dem der Vorstufe (18) identisch ist. Im IR-Spektrum des Festkörpers beobachtet man lediglich zwei Carbonylbanden bei 1822 (m) und 1720 cm⁻¹ (s); auch in Lösung tritt – im Gegensatz zum Grundkörper 7 – keine Isocyanatbande auf. Aus diesem Grunde entsprechen die im NMR-Spektrum beobachteten Signallagen denen der Verbindung 19a. Man findet (Tab. 1) für 6-H Werte, die sowohl gegenüber den Salzen des 3,5-Dimethylpyrazols als auch gegenüber denen vergleichbarer offenkettiger Verbindungen (21, 22a, 23, 25a) deutlich zu tieferem Feld verschoben sind. Nach diesen Daten erwartet man für den Grundkörper 7 δ_{6-H} bei 6.8–6.9. Das UV-Spektrum von 19a ist von denen der gelben bis roten C-Analoga (G) völlig verschieden. Diese extreme hypsochrome Verschiebung des 1. Absorptionsmaximums läßt sich im Rahmen einer einfachen MO-Betrachtung zwanglos deuten. Betrachtet man das HOMO und das LUMO des zugrunde liegenden isokonjugierten Systems, des 1,3-Pentalendiylbis(methylen)-Di-

anions (28) (Abb. 1), so erkennt man, daß die Einführung eines elektronegativen Zentrums in Position 2 eine starke Absenkung des HOMO, jedoch keine Änderung des LUMO zur Folge hat.



Abb. 1. Höchstes besetztes (HOMO) und niedrigstes unbesetztes (LUMO) Molekülorbital im 1,3-Pentalendiylbis(methylen)-Dianion (28) (HMO-Daten)

Die Verbindung 19a liegt, wie vorstehend beschrieben, sowohl im Kristall als auch in Lösung als dipolarer Heterocyclus vor. Wird 19a jedoch auf eine 12 K gekühlte Cäsiumiodidplatte aufgedampft, so findet man im IR-Spektrum neben den CO-Schwingungen des Eduktes auch eine Isocyanatbande (2230 cm⁻¹), die von 20 herrührt (Verhältnis ca. 1:2); beim Erwärmen auf 186 K beobachtet man nur das Spektrum von 19a. Ganz offensichtlich liegt also in der Gasphase überwiegend 20 vor.

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten einiger Pyrazole

Verbindung	δ(CH ₃) [ppm]	δ(H) [ppm]
17a · HCl ^{a)}	2.39	6.21
17a · H ₂ SO ₄ ^{a)}	2.37	6.25
19a ^{a)}	2.53	6.42
19a ^{b)}	2.56	6.23
21 ^{b,c)}	2.22; 2.52	5.96
22a ^{b)}	2.20; 2.53	5.90
23 ^{b)}	2.21; 2.56	5.97
25a ^{b)}	2.18; 2.55	5.88

a) In CD₃CN. – b) In CDCl₃. – c) Lit.²⁰⁾

Die Verbindung 19a ist extrem hydrolyseempfindlich und kann nur aus reinstem Acetonitril umkristallisiert werden. In feuchtem THF entsteht 22a; mit Ethanol erhält man 23, welches auch aus 17a mit Ethoxycarbonylisocyanat erhalten werden kann. Die Ethanolyse von 23 (bzw. 19a) mit überschüssigem Nucleophil liefert Iminodicarbonyl-diethyl-ester³⁷. Mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat tritt N-Alkylierung unter Bildung von 24a ein. Die spektroskopischen Daten und die Hydrolyse zu 25a belegen die Struktur. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß 19a auch aus 3,5-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol und Chlorcarbonylisocyanat zugänglich ist.

Die Umsetzung von 3,4,5-Trimethylpyrazol (17b) mit Chlorcarbonylisocyanat liefert lediglich 22b und 26. Setzt man jedoch 3,4,5-Trimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol mit diesem Reagenz um, so erhält man 19b; möglicherweise tritt dabei 27 als Zwischenprodukt auf. Die erhaltene Verbindung liegt, wie die IR-Spektren zeigen, in festem Zustand wie auch in Lösung als dipolarer Heterocyclus vor. Die hydrolytische Ringöffnung liefert 22b, während mit Trimethyl-

oxonium-tetrafluoroborat ein *N*-alkyliertes Produkt (**24b**) erhalten wurde.

Kristall- und Molekülstruktur von **19b**³⁸⁾

Das Pyrazolotriazol **19b** kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$, die Gitterkonstanten sind $a = 7.729(3)$, $b = 7.729(3)$, $c = 26.739(4)$ Å, $Z = 8$, $V = 1597.3$ Å³, $d_c = 1.499$ g cm⁻³. — Ein Kristall der Größe $0.4 \times 0.2 \times 0.2$ mm wurde auf einem Philips-PW 1100-Vierkreisdiffraktometer gemessen, Mo- K_α -Strahlung, ω -2 Θ -Abtastung, Meßbereich $\Theta = 2^\circ - 25^\circ$, 930 gemessene Reflexe, davon hatten 487 $I > 1.5\sigma(I)$, $\mu = 0.69$ cm⁻¹, $-5 \leq h \leq 5$, $0 \leq k \leq 8$, $0 \leq l \leq 29$.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe der XMY-Methode^{39a)} und des XMY 78-Programms^{39b)} bestimmt. Der beste Vorschlag enthielt die Atome des gesamten Moleküls und wurde anhand der kleinsten Fehler-Quadratsumme — Programm SHELX 76⁴⁰⁾ — so lange verfeinert, bis die Verschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Der endgültige *R*-Wert beträgt 0.081 (Einheitsgewichte wurden verwendet). Die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren sowie Ab-

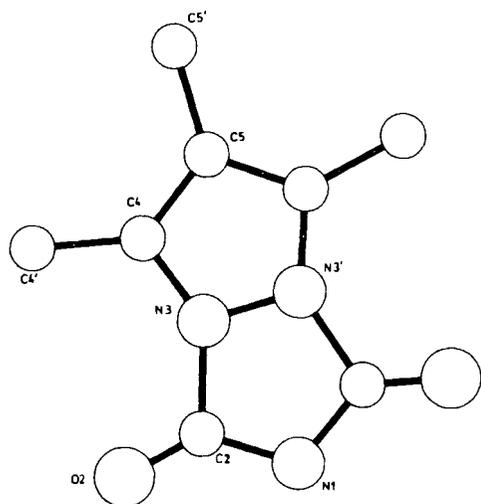


Abb. 2. Molekül von **19b**, projiziert auf die N(3)–C(4)–C(5)-Ebene, sowie Atomnumerierung

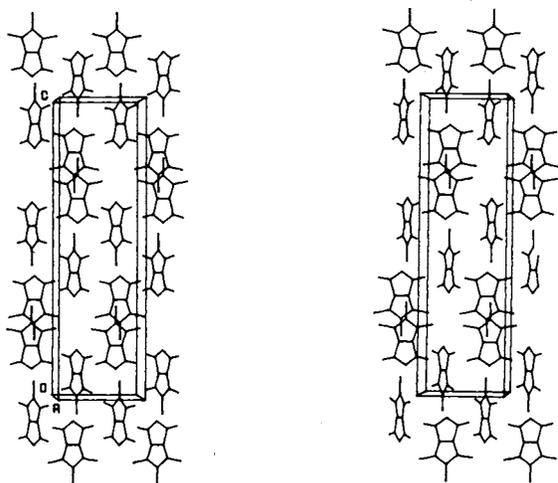


Abb. 3. Stereographische Projektion der Einheitszelle von **19b** entlang der *b*-Achse

Tab. 2. Atomkoordinaten und Temperaturfaktor
 $\langle U \rangle = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$ von **19b**

	x	y	z	$\langle U \rangle$
N(1)	0.5000	0.2500	0.1612(3)	0.040(5)
C(2)	0.3760(11)	0.1762(11)	0.1333(2)	0.036(5)
O(2)	0.2502(8)	0.0964(8)	0.1428(2)	0.040(3)
N(3)	0.4235(7)	0.2104(8)	0.0802(2)	0.025(3)
C(4)	0.3705(10)	0.1827(10)	0.0325(2)	0.027(3)
C(4')	0.2028(11)	0.1024(13)	0.0214(3)	0.034(5)
C(5)	0.5000	0.2500	0.0020(4)	0.026(5)
C(5')	0.5000	0.2500	-0.0541(4)	0.036(5)

Tab. 3. Abstände und Winkel in **19b**

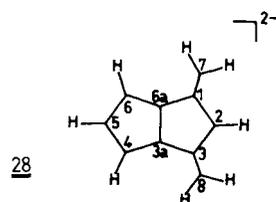
Atome	Abstände (Å)	Atome	Winkel (°)
N(1)–C(2)	1.341(9)	C(2)–N(1)–C(2')	112.4(7)
C(2)–O(2)	1.179(9)	N(1)–C(2)–O(2)	133.8(7)
C(2)–N(3)	1.491(8)	N(1)–C(2)–N(3)	106.2(7)
N(3)–N(3')	1.332(11)	O(2)–C(2)–N(3)	120.0(7)
N(3)–C(4)	1.356(8)	C(2)–N(3)–N(3')	107.5(6)
C(4)–C(4')	1.468(11)	C(2)–N(3)–C(4)	142.5(6)
C(4)–C(5)	1.392(9)	N(3')–N(3)–C(4)	109.9(7)
C(5)–C(5')	1.502(13)	N(3)–C(4)–C(4')	121.6(6)
		N(3)–C(4)–C(5)	105.9(6)
		C(4')–C(4)–C(5)	132.4(7)
		C(4)–C(5)–C(4'')	108.3(6)
		C(4)–C(5)–C(5')	125.9(4)

stände und Winkel sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt. Abb. 2 zeigt ein Molekül sowie die Atomnumerierung; Abb. 3 eine stereographische Projektion der Einheitszelle.

Wie aus den Atomkoordinaten und den Abbildungen zu entnehmen ist, liegt das Molekül genau mit den Atomen C(5), C(5') und N(1) auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse.

Theoretische Untersuchungen

Nach MNDO-Rechnungen^{12,13)} ist das isokonjugierte System der hier untersuchten Verbindungsklasse, das 1,3-Pentalendiylbis(methylen)-Dianion (**28**), eben und C_{2v} -symme-



Tab. 4. Berechnete und experimentell gefundene Strukturdaten für **5**, **7** und **28**

	28		5		7	
	r^a	p^b	r^c	r^d	r^a	r^e
Bindung						
1–2	1.442	0.5469	1.420	1.41	1.366	1.342
1–6a	1.483	0.3032	1.552	1.49	1.552	1.492
1–7	1.370	0.7505	1.210	1.22	1.206	1.180
3a–4	1.407	0.6195	1.376	1.34	1.376	1.354
3a–6a	1.452	0.5921	1.350	1.34	1.349	1.334
4–5	1.425	0.6478	1.418	1.38	1.418	1.393

a) MNDO^{12,13)}. — b) Bindungsordnungen nach einem HMO- ω - β -Verfahren ($\beta^{(m+1)} = f(P^{(m)})^{41,42}$). — c) Bezifferung wie in **28**. — d) Röntgenstrukturanalyse für 2-Phenylpyrazolo[1,2-*a*]pyrazoliumolat **13**^{19b)}. — e) Röntgenstrukturanalyse für **19b** (diese Arbeit).

trisch; die Atomabstände laufen den nach einem HMO- ω - β -Verfahren bestimmten Bindungsordnungen parallel (die HMO-Daten weichen davon signifikant ab). Auffallend sind die recht langen Bindungen C(1)–C(6a). Ähnliches findet man auch für die Systeme 5 und 7; MNDO-Rechnungen liefern die in Tab. 4 aufgeführten Bindungsabstände. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten bis auf r_{1-6a} befriedigend. Berechnet man ΔH_f° mit $r_{1-6a} = r_{3-3a} = 1.49 \text{ \AA}$ (für 5) bzw. $r_{1-6a} = r_{3-3a} = 1.492 \text{ \AA}$ (für 7), so erhält man Werte, die um 2.4 kcal/mol (für 5) bzw. 2.1 kcal/mol (für 7) höher liegen.

Es war von besonderem Interesse, ob das MNDO-Verfahren die beim Grundkörper beobachtete, extrem leicht verlaufende Umlagerung $7 \rightarrow 8 \rightarrow 7$ wiederzugeben in der Lage ist. Dazu wurde im Bereich $1.45 \text{ \AA} = r_{1,6a}, r_{3,3a} = 2.20 \text{ \AA}$ (Bezifferung wie in 28) ein Ausschnitt aus der Energiehyperfläche ($\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(r_{1,6a}, r_{3,3a})$) berechnet ($\Delta r = 0.05 \text{ \AA}$; da die angegebene Fläche in diesem Bereich symmetrisch ist, waren dafür nur 136 Rechnungen nötig). Wie man bereits aus dieser Fläche (Abb. 4) erkennen kann, ist die Aktivierungsenergie für den Übergang $7 \rightarrow 8$ recht klein.

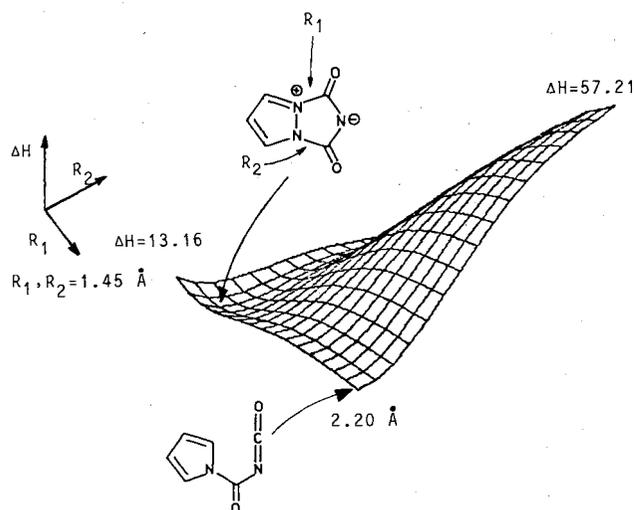


Abb. 4. Ausschnitt aus der Energiehyperfläche für die Umlagerung $7 \rightleftharpoons 8$ (MNDO-Daten, ΔH in kcal/mol)

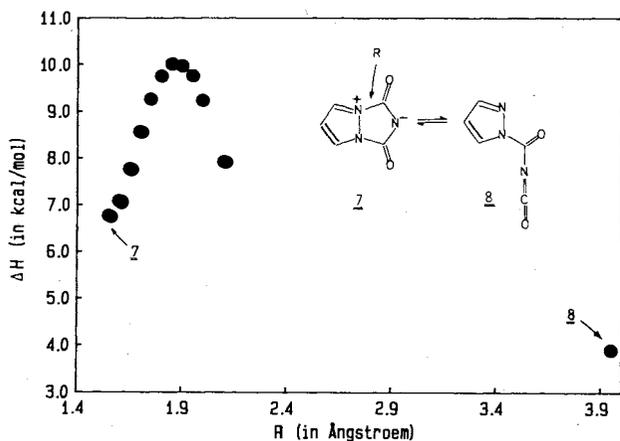


Abb. 5. Bildungsenthalpie (ΔH) als Funktion von R für 7 (8) (MNDO-Daten)

Ein Ausschnitt aus dieser Fläche ist in Abb. 5 gezeigt [$\Delta H_f^\circ = \Delta H_f^\circ(r_{1,6a})$; zusätzlich ist für 8 die Bildungsenthalpie des vollständig geometrieoptimierten Produktes aufgenommen ($r_{1,6a} = 4 \text{ \AA}$)]. Insgesamt kann man feststellen, daß das Ergebnis dieser Rechnung in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten steht. Einen ähnlichen, wenngleich geringfügig höheren Wert erhält man für die Reaktion $5 \rightarrow 6$ ($\Delta H = 4.1 \text{ kcal/mol}$); eine detaillierte Gasphasenuntersuchung steht für dieses System jedoch offenbar noch aus.

A. B. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Post-Doktoranden-Stipendiums an der University of Utah für das Akademische Jahr 1983/84. W. F. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln. J. G. R. wurde durch die National Science Foundation (Grant CHE-81-21122 an Prof. J. Michl) unterstützt. Wir danken Prof. J. Michl, vormals Department of Chemistry, University of Utah, für die Hilfe und für die Bereitstellung von Geräten. Frau A. M. Orendt sei für die CPMAS-Messung und der Fa. Bayer AG, Leverkusen, für eine großzügige Spende Chlorcarbonylisocyanat gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi, Flawil), unkorrigiert. — Elementaranalysen: Fa. I. Beetz, Kronach/Ofr. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 421 und 283 B (Fa. Perkin-Elmer). — FT-IR: Nicolet 6000. — $^1\text{H-NMR}$: EM 360, EM 390 (beide Fa. Varian Ass., Palo Alto, Kalifornien); Tieftemperaturmessungen: AM 250 (Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe). — $^{13}\text{C-NMR}$: HX 90 (Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe); $^{13}\text{C-CPMAS}$ (cross polarization magic angle spinning): Bruker CPX-100. — Die in δ -Werten angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard. — Massenspektren: CH 4 (Fa. Atlas, Bremen) bei 70 eV. — Raman-Spektren: Spex Ramalog 4 mit einem Spectra Physics Argonionen-Laser (488 nm, 150 mW). — UV-Spektren: DMR 10 (Fa. Zeiss, Oberkochen). — Flash-Chromatographie: Modifizierte Apparatur nach Still et al.⁴⁴⁾ (Fa. Aldrich). Die Trennungen wurden unter optimierten Bedingungen an Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm der Fa. Merck) bei geringem Stickstoffüberdruck durchgeführt.

Hydrolyseempfindliche Verbindungen wurden generell unter trockenem Argon gehandhabt. Dazu dienten unterschiedlich große flexible Polyethylenkammern mit integrierten Handschuhen (Glove Bag der Fa. I²R, Cheltenham, Pa., USA). Das Argon wurde stufenweise über Blaugel (Fa. Merck) und Molekularsieb (5 Å, 12 h im Metallbad bei 315 °C im Ölpumpenvakuum aktiviert) getrocknet. Die Polyethylenkammern, in denen sich zusätzlich Siccapent (Fa. Merck) befand, wurden stets unter Überdruck mit vorgetrockneten Geräten bestückt; nach einer Äquilibrierungszeit von mindestens 1–2 h wurde mit den Experimenten begonnen. Die Umsetzung hydrolyseempfindlicher Substanzen erfolgte in ausgeheizten, mit Argon gespülten und mit Septa verschlossenen Gefäßen. Zum Zutropfen, Umfüllen, Filtrieren und Umkristallisieren wurden Injektionsspritzen mit geeigneten Kanülen bzw. Schlauchverbindungen (Nadeltechnik) verwendet^{44b–d)}. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum wurden Säulen mit Calciumchlorid und Molekularsieb zwischen Apparatur und Pumpe geschaltet und wie bei der Destillation im Ölpumpenvakuum mit Argon belüftet. Für einige Reaktionen in NMR-Röhrchen wurden die benötigten Lösungsmittelmengen unmittelbar vor Versuchsbeginn getrocknet. Dazu eignete sich eine mit Gummihütchen und bei 300–350 °C aktiviertem Molekularsieb bestückte Pipette mit langer ausgezogener

Spitze. Durch mehrfaches Umpumpen des Lösungsmittels unter Argon wurden gute Ergebnisse erzielt.

Reinigung der Lösungsmittel: Benzol, Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Hexan, Pentan, Pyridin und Toluol wurden durch adsorptive Filtration über basisches Aluminiumoxid (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe I) gereinigt. Benzol, Diethylether und Toluol wurden über Natriumdraht aufbewahrt. Das gereinigte Chloroform war nur wenige Tage haltbar. Seine Qualität wurde durch die Intensität der Phosgenbande bei 1809 cm^{-1} kontrolliert. Essigester wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Tetrachlormethan konnte durch Filtrieren über Aluminiumoxid sauer (Fa. Woelm, Aktivitätsstufe I) gereinigt werden. Chlorbenzol wurde nach Vortrocknen über basisches Aluminiumoxid (Fa. Woelm) unter Argon bei Normaldruck destilliert. Tetrahydrofuran wurde über Lithiumalanat getrocknet und von diesem unter Argon abdestilliert⁴⁵⁾.

Für die Reinigung und Trocknung von Acetonitril wurde eine modifizierte Vorschrift erarbeitet, da die literaturbekannten Verfahren nur unbefriedigende Ergebnisse lieferten⁴⁶⁾. Besonders die sonst übliche Trocknung über Phosphorpentoxid ergab nur sehr geringe Ausbeuten eines Produktes wechselnder Qualität. Folgendes Verfahren hat sich bewährt: 500 ml über basisches Aluminiumoxid sorgfältig vorgetrocknetes Acetonitril wurden über eine Nadelbrücke in den Kolben einer ausgeheizten, mit Argon gespülten Destillationsapparatur (1-l-Zweihalskolben mit 15-cm-Vigreuxkolonne, NS 29, und Tropftrichter mit Septum) eingefüllt. Durch das Druckausgleichsrohr des mit 40 ml 98proz. Schwefelsäure versehenen Tropftrichters wurde ein schwacher Argonstrom durch die Apparatur geleitet und das noch feuchte Acetonitril unter Röhren zum schwachen Rückfluß erhitzt. Das Ölbad wurde entfernt und die Schwefelsäure langsam zugetropft (exotherme Reaktion!). Anschließend wurden nach einem geringen Vorlauf (ca. 25 ml) 250 ml Acetonitril abdestilliert. Das Produkt wurde in einer Polyethylenkammer unter Argon in eine Vorratsflasche mit aktiviertem Molekularsieb (3 Å) umgefüllt und unter Schutzgas maximal 7 Tage aufbewahrt.

Triethylamin wurde 15 h über festem Kaliumhydroxid vortrocknet und anschließend unter Argon von 2% frisch destilliertem Phenylisocyanat abdestilliert. Acetanhydrid wurde 2 h mit wasserfreiem Natriumacetat gekocht und dann destilliert.

3,5-Dimethylpyrazol (17a)⁴⁷⁾; 3,4,5-Trimethylpyrazol (17b)^{48,49)}

3,5-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol: Die Literaturvorschrift^{27,50)} wurde modifiziert: Eine Mischung aus 9,6 g (0,10 mol) trockenem 17a, 16 ml (75 mmol) Hexamethyldisilazan und einigen Kriställchen Ammoniumsulfat wurde 12 h unter schwachem Rückfluß erhitzt, wobei über Molekularsieb getrocknetes Argon durch die mit Septa verschlossene Apparatur strömte. Das Reaktionsgemisch wurde nach Abkühlen auf Raumtemp. 20 min langsam gerührt, wobei nicht umgesetztes 17a in großen Blättchen auskristallisierte. Die überstehende Lösung wurde mit Argon in eine trockene Vakuumdestillationsapparatur eingefüllt (Nadeltechnik) und die zurückgebliebene Kristallmasse solange mit eiskaltem Pentan (ca. 15 ml) gewaschen, bis sie völlig farblos war. Bei der anschließenden Destillation im Wasserstrahlvakuum (CaCl₂-Trockenrohr) wurde kräftig gerührt und langsam aufgeheizt, da das Produkt stark schäumte. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem Hexamethyldisilazan ging reines 3,5-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol über. Ausb. 8,5 g (50%, Lit.^{27b)} 64%) farblose, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. $80-81^{\circ}\text{C}/15-20\text{ Torr}$ (Lit.^{50b)} $84^{\circ}\text{C}/18\text{ Torr}$. — IR (Film): $\nu = 3130\text{ cm}^{-1}$, 3095, 2950, 2915, 2895, 2860, 1553, 1445, 1054. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0,43$ (s, 9H, CH₃), 2,16 (s, 3H, 3-CH₃), 2,22 (s, 3H, 5-CH₃), 5,75 (s, 4-H).

3,4,5-Trimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol: Die bekannte Synthese^{27b)} wurde wie vorstehend beschrieben modifiziert. Aus 11 g (0,10 mol) 17b und 20 ml (95 mmol) Hexamethyldisilazan wurden 9,4 g (51%) (Lit.^{27b)} 70%) farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. $96-97^{\circ}\text{C}/15-20\text{ Torr}$ (Lit.^{27b)} $204-205^{\circ}\text{C}/760\text{ Torr}$ gewonnen. Die Ausbeute hing signifikant von der Strömungsgeschwindigkeit des Schutzgases während der Destillation ab. — IR (Film): $\nu = 2950\text{ cm}^{-1}$, 2910, 2850, 2733, 1586, 1485, 1428, 1053. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0,46$ (s, 9H, CH₃), 1,86 (s, 3H, 4-CH₃), 2,16 (s, 6H, 3-CH₃, 5-CH₃).

Bis(1-pyrazolylcarbonyl)amin (10a), 1-Pyrazolcarboxamid (11): Die Lösung von 545 mg (8,0 mmol) Pyrazol (9) in 5 ml Dichlormethan wurde zu 0,65 ml (8,0 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 3 ml Dichlormethan getropft. Dabei fiel aus der zunächst klaren Lösung nach ca. 20 min ein farbloser feinkristalliner Niederschlag aus, der nach 2 h abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet wurde. Ausb. 1,1 g hydrolyseempfindliche Kriställchen vom Schmp. $143-144^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

1. Die Suspension von 770 mg des vorstehend beschriebenen Primärproduktes in 50 ml Chlorbenzol wurde unter Durchleiten eines schwachen Argonstroms in ein auf 130°C vorgeheiztes Ölbad getaucht und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde über Natriumsulfat filtriert, abgekühlt und im Ölpumpenvak. zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, der nach dem ¹H-NMR-Spektrum aus 81% 10a und 19% 11 bestand, wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 428 mg (37%) farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. $146,5-147,5^{\circ}\text{C}$ (Zers.). (10a).

2. Die Suspension von 323 mg des Produktes aus Pyrazol und Chlorcarbonylisocyanat in 8 ml Chlorbenzol wurde wie unter 1. beschrieben 1 h erhitzt, danach filtriert und die noch warme Lösung bis zur Trübung mit Hexan versetzt. Beim Abkühlen auf 8°C kristallisierte 11^{51,52)} in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. $136-137^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{51b)} $136-138^{\circ}\text{C}$) aus. Ausb. 53 mg (20%). — MS (70 eV): m/z (%) = 111 (19, M⁺), 69 (50, M⁺ - NCO), 68 (100, M⁺ - HNCO), 57 (73).

1-(Trimethylsilyl)pyrazol (12): Eine Mischung aus 20,0 g (0,30 mol) Pyrazol, 32 ml (0,15 mol) Hexamethyldisilazan und einigen Ammoniumsulfatkristallen wurde in Analogie zur Literaturvorschrift^{27b)} in einer mit Septa verschlossenen Apparatur 12 h unter Rückfluß erhitzt (niedrige Schutzgasströmungsgeschwindigkeit); bereits nach wenigen min trat eine heftige Ammoniakentwicklung auf, die nach ca. 30 min abgeklungen war. Nach 12 h wurde der Rückflußkühler durch eine Vigreux-Kolonne ersetzt und das Reaktionsgemisch unter Normaldruck unter Argon destilliert. Ausb. 36,5 g (90%) (Lit.^{27b)} 64%) farblose, an der Luft spontan hydrolysierende Flüssigkeit vom Sdp. $153-154^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{27b)} $152-153^{\circ}\text{C}$). — IR (Film): $\nu = 3090\text{ cm}^{-1}$, 2953, 2895, 1514, 1406, 1074. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0,47$ (s, 9H, CH₃), 6,32 (t, $J = 2,2\text{ Hz}$, 1H, 4-H), 7,59 (d, $J = 2,2\text{ Hz}$, 1H, 3-H), 7,77 (m, 1H, 5-H).

1-Oxo-2-phenyl-1*H*-pyrazolo[1,2-*a*]pyrazol-4-ium-3-olat (13): Unter Argon wurde innerhalb von 20 min eine Lösung von 1,0 g (7,0 mmol) 12 in 4 ml absol. Acetonitril zu einer auf 0°C vorgekühlten Lösung von 1,3 g (7,0 mmol) (Chlorcarbonyl)phenylketen in 5 ml absol. Acetonitril getropft. Die Mischung farbte sich sofort dunkelrot, und nach kurzer Zeit fiel ein roter kristalliner Niederschlag aus. Nach beendetem Zutropfen wurde 15 min auf $45-50^{\circ}\text{C}$ erwärmt, anschließend die rote Lösung i. Vak. eingengt, filtriert und der Filterinhalt mit Ether gewaschen. Ausb. 1,40 g (91%) dunkelrote Nadelchen vom Schmp. $241-242^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁰⁾ $239-240,5^{\circ}\text{C}$), deren spektroskopische Daten mit einer authentischen Probe übereinstimmen.

Reaktion von 1-(Trimethylsilyl)pyrazol (**12**) mit Chlorcarbonylisocyanat: Eine Lösung von 635 mg (4.5 mmol) **12** in 0.4 ml Benzol wurde unter Argon bei 0°C innerhalb von 1.5 h zu 0.36 ml (4.5 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 1 ml Benzol getropft. Die klare Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. (CaCl₂-Trockenrohr, mit Argon belüftet) bei max. 30°C abdestilliert. Der Rückstand (704 mg) wurde unter trockenem Argon (Polyethylenkammer) in eine Sublimationsapparatur übergeführt und im 44°C-Bad bei $4 \cdot 10^{-2}$ Torr erhitzt.

1. Sublimat: 369 mg (60%) farblose, derbe Rhomben vom Schmp. 43–43.5°C (zugeschmolzenes Röhrchen). Dieses Produkt (**7**) war sehr hydrolyseempfindlich. — Raman-Spektrum (Kristalle, Raumtemp.): $\nu = 3157 \text{ cm}^{-1}$, 3142, 3121, 1836 (s), 1802 (m), 1756 (w), 1733 (w), 1496, 1428, 1378, 1238 (s), 1185 (s). — ¹³C-NMR (CPMAS): $\delta = 114.8$ (C-5), 129.9 (C-4,6), 149.9 (C=O).

Der Sublimationsrückstand (feine farblose Nadelchen) schmolz bei 145–146°C (Zers.) und war mit authentischem **10a** identisch.

Wird das unter 1. beschriebene Sublimat unter Argon durch Erwärmen auf 43°C geschmolzen und die Schmelze danach auf Raumtemp. abgekühlt, so erhält man farblose Nadelchen vom Schmp. 43.0–43.5°C (geschlossene Kapillare), in denen das Isocyanat **8** vorliegt. — Raman-Spektrum (Kristalle, Raumtemp.): $\nu = 3160 \text{ cm}^{-1}$, 3143 (m), 3120 (m), 2244 (m), 1762 (m), 1740 (s), 1543 (w), 1453 (w), 1418 (m), 1392 (m), 1342 (s). — Beim Sublimieren

(37°C/ $4 \cdot 10^{-3}$ Torr, Wasserkühlung) erhält man **7** (IR- und Ramanpektren). Wird **8** auf ein Caesiumiodidfenster kondensiert (186 K, $1 \cdot 10^{-4}$ Torr), so wird **8** erhalten; beim Erwärmen geht daraus **7** hervor.

Reaktionen von **7/8**

1. *Mit Wasser*: Bei Raumtemp. wurde zu der Lösung von 374 mg (3.0 mmol) **7/8** in 3 ml THF unter Eiskühlung innerhalb von 10 min eine äquimolare Menge Wasser getropft (Gasentwicklung) und das Reaktionsgemisch nach 30 min i. Vak. zur Trockene eingedampft. Ausb. 298 mg (98%) farblose glänzende Nadeln (**11**) vom Schmp. 136–137°C.

2. *Mit Deuteriumoxid*: Wiederholt man die unter 1. beschriebene Umsetzung mit Deuteriumoxid (99.8% D), so erhält man mit Spuren **10a** verunreinigtes [*N,N*-D₂]-1-Pyrazolcarboxamid vom Schmp. 131–132°C. — IR (KBr): $\nu = 3414 \text{ cm}^{-1}$, 3398, 3141, 3125, 2558, 2390, 2370, 1805, 1712 (s), 1447.

3. *Mit 3,5-Dimethylpyrazol (**17a**)*: Zur Lösung von 367 mg (2.7 mmol) **7/8** in 2 ml Dichlormethan wurde unter Argon bei 0°C langsam eine Lösung von 258 mg (2.7 mmol) **17a** in 2 ml Dichlormethan getropft. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Ausb. 624 mg (100%) **10b** als feine farblose Nadeln vom Schmp. 158–159°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 233 (1, M⁺),

Tab. 5. Analytische Daten der beschriebenen Verbindungen

Nr.	Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse			IR (cm ⁻¹) ^{a)}
			C	H	N	
7	1-Oxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>][1,2,4]triazol-4-ium-3-olat	C ₅ H ₃ N ₃ O ₂ (137.1)	Ber. 43.80 Gef. 43.71	2.21 2.31	30.65 30.62	3125, 3110, 1801, 1745, 1630 mit 1699 (s), 1590, 1578, 1387 ^{b)}
8	1-Pyrazolylcarbonylisocyanat	C ₅ H ₃ N ₃ O ₂ (137.1)	—	—	—	3150, 3127, 2221, 1805, 1745, 1447, 1387 ^{c)} 3150, 3130, 2235, 2225, 1759, 1747, 1568, 1449, 1389 ^{d)}
10a	Bis(1-pyrazolylcarbonyl)amin	C ₈ H ₇ N ₅ O ₂ (205.2)	Ber. 46.83 Gef. 46.74	3.44 3.52	34.13 34.08	3300, 3290, 1802, 1734
10b	3,5-Dimethyl- <i>N</i> -(1-pyrazolylcarbonyl)-1-pyrazolcarboxamid	C ₁₀ H ₁₁ N ₅ O ₂ (233.2)	Ber. 51.49 Gef. 51.53	4.76 4.74	30.03 29.95	3285, 1802, 1720
15	2,3-Dihydro-2-methyl-1,3-dioxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>][1,2,4]triazolidinium-tetrafluorborat	C ₆ H ₆ BF ₄ N ₃ O ₂ (239.0)	Ber. 30.16 Gef. 30.05	2.53 2.57	17.59 17.67	3160, 3110, 1887, 1815, 1777
16	<i>N</i> -Methyl-1-pyrazolcarboxamid	C ₅ H ₇ N ₃ O (125.1)	Ber. 47.99 Gef. 47.93	5.64 5.65	33.58 33.68	3411, 3141, 1745 ^{e)}
19a	5,7-Dimethyl-1-oxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>]-[1,2,4]triazol-4-ium-3-olat	C ₇ H ₇ N ₃ O ₂ (165.2)	Ber. 50.91 Gef. 51.07	4.27 4.23	25.44 25.52	3087, 3048, 1822, 1720
19b	5,6,7-Trimethyl-1-oxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>]-[1,2,4]triazol-4-ium-3-olat	C ₈ H ₉ N ₃ O ₂ (179.2)	Ber. 53.63 Gef. 53.64	5.06 5.16	23.45 23.47	2927, 1897, 1801, 1725, 1715
23	<i>N</i> -(Ethoxycarbonyl)-3,5-dimethyl-1-pyrazolcarboxamid	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₃ (211.2)	Ber. 51.18 Gef. 51.09	6.20 6.09	19.89 19.84	3355, 3120, 3105, 1801, 1731
24a	2,3-Dihydro-2,5,7-trimethyl-1,3-dioxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>][1,2,4]triazolidinium-tetrafluorborat	C ₈ H ₁₀ BF ₄ N ₃ O ₂ (267.0)	Ber. 35.99 Gef. 36.18	3.77 4.07	15.74 15.98	3138, 1867, 1825, 1802, 1749, 1081, 1055, 1035
24b	2,3-Dihydro-2,5,6,7-tetramethyl-1,3-dioxo-1 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>a</i>][1,2,4]triazolidinium-tetrafluorborat	C ₉ H ₁₂ BF ₄ N ₃ O ₂ (281.0) ^{f)}	Ber. 33.99 Gef. 33.96	3.76 3.74	12.60 12.97	2955, 2930, 1848, 1791, 1084, 1053, 1035
25a	<i>N</i> ,3,5-Trimethyl-1-pyrazolcarboxamid	C ₇ H ₁₁ N ₃ O (153.2)	Ber. 54.88 Gef. 54.85	7.24 7.19	27.43 27.55	3390, 1710
25b	<i>N</i> ,3,4,5-Tetramethyl-1-pyrazolcarboxamid	C ₈ H ₁₃ N ₃ O (167.2)	Ber. 57.46 Gef. 57.45	7.84 7.80	25.13 25.19	3377, 1702
26	Bis(3,4,5-trimethyl-1-pyrazolylcarbonyl)amin	C ₁₄ H ₁₉ N ₅ O ₂ (289.3)	Ber. 58.11 Gef. 58.10	6.62 6.72	24.21 24.24	3275, 1791, 1747

^{a)} KBr, wenn nicht anders angegeben. — ^{b)} Zwischen NaCl-Platten (Luftkühlung). — ^{c)} Zwischen NaCl-Platten (geschmolzen). — ^{d)} In CHCl₃. — ^{e)} In CCl₄. — ^{f)} Mit 0.44 mol CHCl₃.

165 (12, $M^+ - 68$ (Pyrazol)), 137 (67, $M^+ - 96$ und $165 - CO$; $m_{\text{ber}}^* = 113.75$, $m_{\text{gef}}^* = 114.0$), 123 (7, $165 - NCO$; $m_{\text{ber}}^* = 91.69$, $m_{\text{gef}}^* = 91.7$), 96 (100, 47^+), 95 (73, $137 - NCO$; $m_{\text{ber}}^* = 65.88$, $m_{\text{gef}}^* = 66.0$, und $123 - CO$; $m_{\text{ber}}^* = 73.37$, $m_{\text{gef}}^* = 73.5$), 70 (94).

15: Eine Lösung von 346 mg (2.5 mmol) 7/8 in 5 ml Dichlormethan wurde unter Argon bei -70°C langsam zu 375 mg (2.5 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 10 ml Dichlormethan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei -70°C und 24 h bei Raumtemp. gerührt, der danach ausgefallene feinkristalline Niederschlag abgesaugt, mit wenig eiskaltem Dichlormethan gewaschen und aus Acetonitril/Ether (Temp. max. 35°C) umkristallisiert. Ausb. 483 mg (80%) farblose, hydrolyseempfindliche Stäbchen vom Schmp. $197-198^\circ\text{C}$ (Zers.).

Säureamid 16

1. Eine Lösung von 110 mg (0.50 mmol) 15 in 5 ml Acetonitril wurde zunächst mit 3 Tropfen Wasser versetzt und nach 10 min mit 2 N NaHCO_3 schwach alkalisch gemacht. Die Mischung wurde i. Vak. eingengt, der Rückstand mit 1 ml Wasser verdünnt und mehrfach ausgeethert. Ausb. 56 mg (97%) farblose Nadeln vom Schmp. $45.0-45.5^\circ\text{C}$ (Ether/Pentan).

2. Bei Raumtemp. wurde eine Lösung von 2.9 ml (50 mmol) Methylisocyanat in 20 ml Acetonitril mit einer Mischung von 3.4 g (50 mmol) Pyrazol und 250 mg 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand nach Anreiben mit Pentan aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Tab. 6. $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Daten^{a)} der beschriebenen Verbindungen

<u>10a</u>	$\delta = 6.47-6.58$ (m; 2 H; 4-H, 4-H'), 7.78 (s; 2 H; 3-H, 3-H' _b), 8.35 (d; 2 H; J=2.5 Hz; 5-H, 5-H'), 11.75 (s (breit); 1 H; NH)
<u>10b</u>	$\delta = 2.27$ (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.60 (s; 3 H; 5-CH ₃), 6.01 (s; 1 H; 4-H), 6.46-6.54 (m; 1 H; 4-H'), 7.75 (s (breit); 1 H; 3'-H _b), 8.33 (d; 1 H; J=2.8 Hz; 5'-H), 11.76 (s (breit); 1 H; NH)
<u>11</u>	$\delta = 5.88$ (s (breit); 1 H; NH ^{b,c}), 6.35-6.46 (m; 1 H; 4-H), 7.15 (s (breit); 1 H; NH ^{b,c}), 7.62 (s; 1 H; 3-H), 8.24 (d; 1 H; J=2.5 Hz; 5-H)
<u>15</u> ^{d)}	$\delta = 3.34$ (s; 3 H; N-CH ₃), 7.32 (t; 1 H; J=3 Hz, 6-H), 8.97 (d; 2 H; J=3 Hz; 5-H, 7-H)
<u>16</u>	$\delta = 3.02$ (d; 3 H; J=5 Hz ^{b,c} , N-CH ₃), 6.33-6.43 (m; 1 H; 4-H), 7.17 (s, (breit); 1 H; NH ^{b,c}), 7.59 (s; (breit); 1 H; 3-H), 8.23 (d; 1 H; J=2 Hz; 5-H)
<u>19a</u> ^{d)}	$\delta = 2.53$ (s; 6 H; 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 6.42 (s; 1 H; 6-H)
<u>19b</u>	$\delta = 2.06$ (s; 3 H; 6-CH ₃), 2.57 (s; 6 H; 5-CH ₃ , 7-CH ₃)
<u>22a</u>	$\delta = 2.20$ (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.53 (s; 3 H; 5-CH ₃), 5.52 (s (breit); 1 H; NH ^b), 5.90 (s; 1 H; 4-H), 7.12 (s (breit); 1 H; NH ^b)
<u>22b</u> ⁴³⁾	$\delta = 1.89$ (s; 3 H; 4-CH ₃), 2.14 (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.46 (s; 3 H; 5-CH ₃), 5.50 (s (breit); 1 H; NH ^{b,c}), 7.05 (s (breit); 1 H; NH ^{b,c})
<u>23</u>	$\delta = 1.34$ (t; 3 H; J=7.5 Hz; O-CH ₂ -CH ₃), 2.21 (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.56 (s; 3 H; 5-CH ₃), 4.30 (q; 2 H; J=7.5 Hz; O-CH ₂ -CH ₃), 5.97 (s; 1 H; 4-H), 9.54 (s (breit); 1 H; NH ^b)
<u>24a</u> ^{d)}	$\delta = 2.75$ (s; 6 H; 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 3.25 (s; 3 H; N-CH ₃), 6.90 (s; 1 H; 6-H)
<u>24b</u> ^{d)}	$\delta = 2.12$ (s; 3 H; 6-CH ₃), 2.70 (s; 6 H; 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 3.25 (s; 3 H; N-CH ₃)
<u>25a</u>	$\delta = 2.18$ (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.54 (s; 3 H; 5-CH ₃), 2.93 (d; 3 H; J=5 Hz; N-CH ₃), 5.88 (s; 1 H; 4-H), 7.2 (s (breit); 1 H; NH ^{b,c})
<u>25b</u>	$\delta = 1.89$ (s; 3 H; 4-CH ₃), 2.13 (s; 3 H; 3-CH ₃), 2.47 (s; 3 H; 5-CH ₃), 2.93 (d; 3 H; J=4 Hz; N-CH ₃), 7.15 (s (breit); 1 H; NH ^{b,c})
<u>26</u>	$\delta = 1.91$ (s; 6 H; 4-CH ₃ , 4'-CH ₃), 2.22 (s; 6 H; 3-CH ₃ , 3'-CH ₃), 2.51 (s; 6 H; 5-CH ₃ , 5'-CH ₃), 11.76 (s (breit); 1 H; NH)

^{a)} In CDCl_3 , sofern nicht anders angegeben. — ^{b)} Mit D_2O austauschbar. — ^{c)} Unter Zusatz von NaOD . — ^{d)} In CD_3CN .

Tab. 7. ^{13}C -NMR- und UV-Daten der beschriebenen Verbindungen

	^{13}C -NMR-Daten ^{a)}	UV-Daten; $\lambda(\lg \epsilon)$ nm ^{b)}
<u>8</u>	$\delta = 111.53$ (d; $^1J = 180.2$ Hz, $^2J = 9.6$ Hz, C-4), 136.45 (d; $^1J = 192.7$ Hz, $^2J = 7$ Hz, C-3, C-5), 137.13 (s, C=0)	
<u>10a</u>	$\delta = 110.84$ (d; C-4, C-4'), 129.20 (d; C-5, C-5'), 143.82 (d; C-3, C-3'), 144.47 (s; C=0)	200 (sh, 4.04), 236 (4.35), 242 (4.27)
<u>10b</u>	--	236 (4.39), 245.5 (sh, 4.29), 280.5 (sh, 2.45)
<u>11^{c)}</u>	$\delta = 108.79$ (d; C-4), 128.84 (d; C-5), 142.85 (d; C-3), 150.97 (s; C=0)	
<u>15</u>	--	223.5 (4.07), 235.5 (sh, 3.98), 247.5 (3.71) 281 (2.85).
<u>16</u>	$\delta = 26.55$ (q, N-CH ₃), 107.88 (d; C-4), 128.42 (d; C-5), 141.87 (d; C-3), 150.39 (s; C=0)	232.5 (3.95)
<u>19a^{d)}</u>	$\delta = 11.57$ (q, 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 115.19 (d, C-6), 145.12 (s, C-5, C-7), 151.39 (s, C=0)	228 (sh, 4.21), 234 (4.25), 240.5 (sh, 4.18), 249.5 (sh, 3.91), 286 (2.53)
<u>19b</u>	$\delta = 7.47$ (q, 6-CH ₃), 9.81 (q, 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 121.86 (s, C-6), 141.55 (s, C-5, C-7), 150.19 (s, C1=0, C2=0)	233 (4.14), 238.5 (4.14), 247 (sh, 4.05), 255.5 (sh, 3.79), 288.5 (pl, 2.81)
<u>22a</u>	$\delta = 13.74$ (q, 3-CH ₃), 14.20 (q, 5-CH ₃), 110.71 (d, C-4), 144.47 (s, C-5), 151.17 (s, C=0, C-3)	
<u>24a^{b)}</u>	$\delta = 12.38$ (q, 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 27.85 (q, N-CH ₃), 117.76 (d, C-5), 142.62 (s, C-5, C-7), 154.06 (s, C1=0, C3=0)	232 (sh, 4.27), 236.5 (4.29), 246 (sh, 4.09). 290 (3.38)
<u>24b^{b)}</u>	$\delta = 7.44$ (q, 6-CH ₃), 11.05 (q, 5-CH ₃ , 7-CH ₃), 27.68 (q, N-CH ₃), 126.37 (s, C-6), 142.91 (s, C-5, C-7), 151.85 (s, C1=0, C3=0)	233.5 (4.23), 235 (4.23), 239 (sh, 4.22), 250 (sh, 3.97), 307 (3.46)
<u>25a</u>	$\delta = 13.48$ ($^1J = 127.8$ Hz) und 13.87 ($^1J = 130.0$ Hz) (q; 3-CH ₃ , 5-CH ₃), 26.45 (q; N-CH ₃ , $^1J = 138.4$ Hz, $^2J = 2.6$ Hz), 109.54 (d; C-4, $^1J = 169.4$ Hz, $^3J = 3.5$ Hz), 143.37 (s; C-5, $^2J = 3$ und 6 Hz), 149.93 (s; C-3, $^2J = 3$ und 6 Hz), 152.17 (s; C=0)	234.5 (4.02)
<u>25b</u>	—	242.5 (3.91)
<u>26</u>	—	241.5 (4.35), 252 (sh, 4.28), 255.5 (sh, 4.23)

^{a)} In CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben. — ^{b)} In CH_3CN . — ^{c)} Bei 50°C .

siert. Ausb. 5.0 g (80%) farblose, derbe Lanzen vom Schmp. 45.0–45.5°C. Das Produkt konnte auch durch Vakuumsublimation gereinigt werden (Sdp. 112–114°C/20 Torr). – MS (70 eV): m/z (%) = 125 (51, M^+), 69 (36), 68 (100, $M^+ - CH_3NCO$), 58 (71).

Pyrazolotriazoliumolat 19a

1. Eine Lösung von 5.7 g (60 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol (17a) in 80 ml Benzol wurde bei 0°C innerhalb von 1.5 h zu 4.8 ml (60 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 40 ml Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, abgesaugt und mit wenig eiskaltem Benzol gewaschen. Ausb. 11.3 g (94%) gelbliche feine Kristalle vom Schmp. 174–176°C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 3091\text{ cm}^{-1}$, 3055, 2600–2240, 1820, 1740, 1553, 1495. – MS (70 eV): Die Substanz spaltet Chlorwasserstoff ab; das Fragmentierungsmuster stimmt mit dem von 19a überein.

Durch eine siedende Lösung von *N*-(Chlorcarbonyl)-3,5-dimethyl-1-pyrazolcarboxamid (18, 11.3 g, 56 mmol) in 400 ml Chlorbenzol wurde 2.5 h ein schwacher Argonstrom geleitet. Nach Klarfrieren des noch heißen Reaktionsgemisches kristallisierte die Verbindung 19a in fast farblosen Prismen aus. Ausb. 7.6 g (82%) farblose Nadeln vom Schmp. 189–190°C (Zers., aus Acetonitril). – MS (70 eV): m/z (%) = 165 (75, M^+), 137 (14, $M^+ - CO$); $m_{\text{er}}^* = 113.75$, $m_{\text{gef}}^* = 113-117$), 123 (10, $M^+ - NCO$); $m_{\text{er}}^* = 91.69$, $m_{\text{gef}}^* = 92$), 122 (28, $M^+ - HNCO$); $m_{\text{er}}^* = 90.21$, $m_{\text{gef}}^* = 90$), 96 (12), 95 (100, 123 – CO); $m_{\text{er}}^* = 73.37$, $m_{\text{gef}}^* = 72.5-73.5$), 94 (30, 122 – CO); $m_{\text{er}}^* = 72.43$, $m_{\text{gef}}^* = 72.5$), 70 (97), 66 (70).

2. Unter Argon wurde bei 0°C eine Lösung von 1.0 g (6.0 mmol) 3,5-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol in 8 ml Benzol innerhalb von 30 min zu 0.5 ml (6.0 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 10 ml Benzol getropft. Dabei fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der nach 20 min abgesaugt und im Ölpumpenvak. getrocknet wurde. Ausb. 915 mg gelbliche Mikrokristalle vom Schmp. 176–177°C (Zers.). Das IR-Spektrum stimmte bis auf eine Bande bei 696 cm^{-1} bereits mit dem von authentischem 19a überein. Das Reaktionsprodukt wurde in 95 ml Chlorbenzol suspendiert und die Suspension unter Argon auf 110°C (Badtemp.) erhitzt; dabei entstand eine fast klare Lösung. Diese wurde nach 2.5 h über eine G4-Fritte filtriert und das gelbstichige Filtrat langsam auf 5–8°C abgekühlt. Ausb. 356 mg (35%) 19a in farblosen Kristallen vom Zers.-Punkt 189–190°C.

19b: Eine Lösung von 1.0 g (5.5 mmol) 3,4,5-Trimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol in 7 ml Benzol wurde innerhalb von 1.5 h unter Argon zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung von 0.44 ml (5.5 mmol) Chlorcarbonylisocyanat in 6 ml Benzol getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, der ausgefallene Niederschlag schnell abgesaugt, mit wenig eiskaltem Benzol/Pentan (3:1) gewaschen und im Ölpumpenvak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 641 mg hellgelbes, hydrolyseempfindliches Kristallpulver (27); dieses zersetzte sich langsam ab 120°C und schmolz bei 140°C unter Gasentwicklung und Rotfärbung. – IR (KBr): $\nu = 3450\text{ cm}^{-1}$, 3290, 3240 (NH, Hydrolyseprodukt), 2335 (CO_2), 1805, 1718, 1706, 1482. – IR (THF): $\nu = 1801\text{ cm}^{-1}$, 1741, 1729. – IR (CH_3CN): $\nu = 1805\text{ cm}^{-1}$, 1765 (sh), 1719.

Eine Suspension des vorstehend beschriebenen Kristallpulvers in 25 ml (vorher in der Siedehitze mit Argon gespültem) Chlorbenzol wurde unter weiterem Durchleiten von Argon in ein auf 120°C vorgeheiztes Ölbad getaucht und schnell unter Rückfluß erhitzt. Nach 1.5 h trat eine Farbänderung von rotbraun nach gelbbraun ein. Die Mischung wurde auf 50°C abgekühlt und geringe Mengen eines rotbraunen, flockigen Niederschlages wurden über Natriumsulfat abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvak. ab-

destilliert (Badtemp. max. 30°C). Als das Produkt in gelben Prismen auskristallisierte, wurde das Bad entfernt und bei Raumtemp. bis zur Trockene eingedampft (15 h). Ausb. 347 mg (35%) farblose Prismen vom Schmp. 161.5–162°C (Zers., aus Dichlormethan/Ether). – MS (70 eV): Die Substanz zersetzte sich thermisch; charakteristische Peaks: $m/z = 179$ (M^+), 164 ($M^+ - \text{CH}_3$), 151 ($M^+ - \text{CO}$); $m_{\text{er}}^* = 127.38$, $m_{\text{gef}}^* = 127.5-128$), 137 ($M^+ - \text{NCO}$); $m_{\text{er}}^* = 104.85$, $m_{\text{gef}}^* = 104.5$), 122 (137 – CH_3), 110, 109 (137 – CO), $m_{\text{er}}^* = 86.72$, $m_{\text{gef}}^* = 86.5$).

22a: Zu einer Suspension von 105 mg (0.60 mmol) 19a in 2 ml THF wurde bei Raumtemp. eine äquimolare Menge Wasser gegeben (schwach exotherme Reaktion). Die klare Lösung wurde nach 2 h zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 78 mg (88%) farblose Nadeln vom Schmp. 112°C (Lit.^{51a}) 111.4–112.4°C; Lit.^{51b}) 113–114°C). – MS (70 eV): m/z (%) = 139 (51, M^+), 96 (100, $M^+ - \text{HNCO}$); $m_{\text{er}}^* = 66.30$, $m_{\text{gef}}^* = 66.3$), 95 (97), 81 (42).

Das Carboxamid 22a wurde durch 5 min Erhitzen in verd. Salzsäure verseift und das Reaktionsprodukt nach Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonatlösung mit Ether extrahiert. Ausb. 93% 17a.

22b: Nach Lösen von 66 mg (0.40 mmol) 19b in 2 ml THF bei 30–40°C wurde die Mischung auf 10°C abgekühlt und mit 3 Tropfen Wasser versetzt (Gasentwicklung). Nach 1 h bei Raumtemp. wurde i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus wenig Ether/Pentan umkristallisiert. Ausb. 56 mg (99%) farblose Nadeln vom Schmp. 147.5°C (Lit.⁵¹) 146–149 bzw. 148–149°C). Die IR-⁵¹) und UV-Daten⁵³) von 22b stimmten mit den Literaturangaben überein. – MS (70 eV): m/z (%) = 153 (16, M^+), 110 (62, $M^+ - \text{HNCO}$); $m_{\text{er}}^* = 79.08$, $m_{\text{gef}}^* = 79.1$), 109 (100), 95 (18, 110 – CH_3); $m_{\text{er}}^* = 82.05$, $m_{\text{gef}}^* = 82.1$).

Ester 23

1. Zu der Suspension von 95 mg (0.60 mmol) 19a in 2.5 ml Dichlormethan wurde bei 0°C eine äquimolare Menge (0.03 ml) Ethanol getropft; dabei ging 19a langsam in Lösung. Nach 15 min wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausb. 120 mg (99%) farblose, derbe Prismen vom Schmp. 48.0–48.5°C.

2. Zu der Lösung von 768 mg (8 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol (17a) in 10 ml Benzol wurde bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 944 mg (8.0 mmol) Ethoxycarbonylisocyanat (in 37proz. Ausb. aus Carbaminsäure-ethylester und Oxalylchlorid zugänglich⁵⁴) in 3 ml Benzol getropft (exotherme Reaktion). Nach 10 min wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ether umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (91%). – MS (70 eV): m/z (%) = 211 (0.5, M^+), 97 (31), 96 (100), 95 (88), 81 (59), 70 (99).

Ethanolyse von 19a zu Iminodicarbonsäure-diethylester: Die Suspension von 107 mg (0.60 mmol) 19a in 2.5 ml absol. Ethanol wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, die klare Lösung i. Vak. eingeeengt und der Rückstand nach Anreiben filtriert. Ausb. 17 mg farblose Blättchen vom Schmp. 106.5–108°C (17a). Das Filtrat wurde ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen (CDCl_3); es enthielt 15% Ethanol, 34% 17a, 9% 22a und 42% Iminodicarbonsäure-diethylester. Die letztere Verbindung wurde durch Vergleich der Massenspektren mit Literaturangaben⁵⁴) und authentischem Material [aus Carbaminsäure-ethylester und Chlorameisensäure-ethylester nach Lit.⁵⁵) in 59proz. Ausb. (Lit.⁵⁵) 90%) zugänglich] identifiziert.

24a: Zu einer Suspension von 826 mg (5.0 mmol) 19a in 75 ml Dichlormethan tropfte man bei Raumtemp. unter Argon eine trockene Lösung von 769 mg (5.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluor-

roborat in 30 ml Dichlormethan. Aus der fast klaren Lösung fiel allmählich ein farblos, kristalliner Niederschlag aus, der nach 8 h abgesaugt und aus absol. Acetonitril/Ether umkristallisiert wurde. Ausb. 1.1 g (82%) **24a** in farblosen, hydrolyseempfindlichen Prismen vom Schmp. 189–190 °C (Zers.).

24b: Eine Lösung von 830 mg (6.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 40 ml Dichlormethan wurde bei Raumtemp. unter Argon zu 1.0 g (6 mmol) **19b** in 10 ml Dichlormethan getropft und nach 20 h das klarfiltrierte Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvak. eingengt. Der Rückstand, ein viskoses gelbliches Öl, wurde in wenig Acetonitril bei 40–50 °C gelöst und die Lösung mit Chloroform bis zur Trübung unterschichtet. Das bei 8 °C teilweise auskristallisierte Salz (**24b**) wurde abgesaugt und mit eiskaltem Chloroform gewaschen. Aus der wiederholt eingengten Mutterlauge konnte weiteres Produkt isoliert werden. Ausb. 1.3 g (84%) farblose Prismen vom Schmp. 133 °C (Zers., Acetonitril/Chloroform).

25a: Eine Lösung von 1.6 g (6.0 mmol) **24a** in 15 ml Acetonitril wurde bei Raumtemp. langsam mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung (7 ml, 2 N NaCO₃, 10 ml Wasser) versetzt; dabei trat eine Gasentwicklung auf. Nach 10 h – ein Teil des Reaktionsproduktes war bereits ausgefallen – wurde das Acetonitril i. Vak. abdestilliert und die wäßrige Phase mit Ether nachextrahiert. Der Abdampfückstand (**25a**) kristallisierte aus Ether/Pentan in farblosen, derben Prismen vom Schmp. 71.5 °C; Ausb. 0.80 g (87%).

25b: Eine Lösung von 462 mg (2.0 mmol) **24b** in 10 ml Acetonitril wurde unter Rühren bei Raumtemp. langsam mit 5 ml Wasser versetzt (Gasentwicklung). Das schwach saure Reaktionsgemisch wurde mit 2 ml 2 N Na₂CO₃ auf pH 8 eingestellt, 3 h bei Raumtemp. gerührt, das Acetonitril i. Vak. abdestilliert und der Rückstand ausgeethert. Ausb. 219 mg (80%) farblose Quader vom Schmp. 85.5–86.5 °C (Ether). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 167 (40, M⁺), 110 (74, M⁺ – CH₃NCO; *m**_{ber} = 72.50, *m**_{gef} = 72.5), 109 (100), 95 (37, 110 – CH₃; *m**_{ber} = 82.05, *m**_{gef} = 82.1).

26: Eine Suspension von 641 mg (2.2 mmol) **27** in 9 ml Chlorbenzol, durch die Argon mit niedriger Geschwindigkeit strömte, wurde langsam erhitzt und noch 1 h unter Rückfluß gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvak. eingedampft; dabei blieb ein gelblicher, mit farblosen Nadeln durchsetzter Kristallkuchen (291 mg) zurück. Durch fraktionierende Kristallisation aus Dichlormethan/Ether wurde **26** in farblosen Stäbchen vom Schmp. 181–181.5 °C erhalten. Ausb. 106 mg (7%, bezogen auf das silylierte Pyrazol). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 289 (0.8, M⁺), 179 (23), 151 (2, 179 – CO; *m**_{ber} = 127.38, *m**_{gef} = 127.5), 136 (5, 179 – HNCO; *m**_{ber} = 103.33, *m**_{gef} = 103.5), 110 (62, M⁺ – 179), 109 (100, 151 – NCO; *m**_{ber} = 85.76, *m**_{gef} = 86), 95 (32, 110 – CH₃; *m**_{ber} = 82.04, *m**_{gef} = 82), 70 (34).

CAS-Registry-Nummern

7: 112438-19-4 / 8: 112423-48-0 / 10a: 112423-49-1 / 10b: 112423-47-9 / 11: 931-08-8 / 12: 18156-75-7 / 13: 75526-82-8 / 15: 112423-51-5 / 16: 112423-52-6 / 17a: 67-51-6 / 17a · HCl: 31705-88-1 / 17a · H₂SO₄: 86625-60-7 / 17b: 5519-42-6 / 18: 112423-53-7 / 19a: 112423-54-8 / 19b: 84860-81-1 / 22a: 934-48-5 / 22b: 875-50-3 / 23: 112423-55-9 / 24a: 112423-57-1 / 24b: 84860-83-3 / 25a: 10199-62-9 / 25b: 70584-13-3 / 26: 112423-58-2 / 27: 112423-59-3 / 28: 112423-60-6 / Iminodicarbonsäure-diethylester: 19617-44-8 / [N,N-D₂]-1-Pyrazolcarboxamid: 112423-46-8 / 3,4,5-Trimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol: 31209-63-9 / 3,5-Dimethyl-1-(trimethylsilyl)pyrazol: 18290-96-5 / (Chlorcarbonyl)phenylketen: 17118-70-6 / Pyrazol: 288-13-1

^{1) 1a)} W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19** (1976) 1. – ^{1b)} C. A. Ramsden in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Vol. 4, S. 1171, Pergamon Press,

Frankfurt 1979. – ^{1c)} C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38** (1982) 2965.

- ²⁾ R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer, R. Knorr, *Angew. Chem.* **79** (1967) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 367.
- ³⁾ Zusammenfassende Darstellung: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92** (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 947.
- ⁴⁾ Weitere Beispiele: ^{4a)} J. M. Riordan, C. H. Stammer, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1247. – ^{4b)} J. M. Riordan, M. Sato, C. H. Stammer, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 236. – ^{4c)} W. Friedrichsen, I. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3581. – ^{4d)} W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, T. Debaerdemaeker, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1836. – ^{4e)} W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, T. Debaerdemaeker, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1850. – ^{4f)} W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, I. Schwarz, A. Böttcher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 609. – ^{4g)} W. Friedrichsen, I. Schwarz, B. Epe, K.-F. Hesse, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 622. – ^{4h)} W. Friedrichsen, A. Böttcher, *Heterocycles* **16** (1981) 1009. – ⁴ⁱ⁾ W. Friedrichsen, I. Schwarz, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 663. – ^{4j)} D. Konwar, J. S. Sandhu, J. N. Baruah, *Indian J. Chem., Sect. B*, **22** (1983) 1248. – ^{4k)} J. H. Bieri, H. Heimgartner, G. Germain, J.-P. Declercq, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **39** (1983) 1064. – ^{4l)} D. Konwar, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Heterocycles* **22** (1984) 2483. – ^{4m)} A. Souzi, A. Robert, *Tetrahedron* **40** (1984) 1817. – ⁴ⁿ⁾ B. Sain, J. N. Baruah, J. S. Sandhu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 773. – ^{4o)} B. Sain, J. S. Sandhu, *J. Heterocycl. Chem.* **23** (1986) 1007.
- ⁵⁾ W. Friedrichsen, T. Kappe, A. Böttcher, *Heterocycles* **19** (1982) 1083.
- ⁶⁾ ^{6a)} M. Schildberg, *Diplomarbeit*, Univ. Kiel, 1983. – ^{6b)} H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2079. – ^{6c)} H. Gotthardt, K.-H. Schenk, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4567. – ^{6d)} I. Bitter, B. Pete, G. Toth, I. Hermecz, Z. Meszaros, *Heterocycles* **23** (1985) 2549.
- ⁷⁾ W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel, D. M. W. van den Ham, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 521.
- ⁸⁾ W. Friedrichsen, M. Schildberg, *Heterocycles* **20** (1983) 431.
- ⁹⁾ Bei photochemischen Umsetzungen sind Heterokumulene des Typs **B** nachgewiesen worden¹⁾. Siehe dazu auch S. Nespurek, S. Böhm, J. Kuthan, *J. Mol. Struct.* **136** (1986) 261.
- ¹⁰⁾ Kürzlich wurde eine neue Klassifizierung dipolarer Systeme publiziert: W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **41** (1985) 2239.
- ¹¹⁾ V. I. Gorbatenko, L. F. Lur'e, *Synthesis* **1982**, 948.
- ¹²⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- ¹³⁾ Es wurde das Programm MOPAC (Version 2.08) verwendet: J. P. Stewart, *QCPE Bulletin* **3** (1983) 455.
- ¹⁴⁾ Wie man fand, hängt im System **3/4** die bevorzugte Bildung eines Tautomeren entscheidend von den Substituenten an C-2 ab; 2-aryl-, 2-alkoxy- und 2-aryloxy-substituierte Derivate bevorzugen die offenkettige Form^{11,15,16)}, während 2-aminosubstituierte Vertreter als Heterocyclen vorliegen¹⁵⁾.
- ¹⁵⁾ V. I. Gorbatenko, L. F. Lur'e, *Synthesis* **1980**, 112.
- ¹⁶⁾ E. Kühle, H. Hagemann, L. Oehlmann, D. Wendisch, *Synthesis* **1982**, 949.
- ¹⁷⁾ Vorläufige Mitteilung: A. Böttcher, W. Friedrichsen, J. G. Radziszewski, *188th ACS National Meeting, Abstr. Pap. ORGN 121*, Philadelphia 1984 (A. B.).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **33** (1977) 3203. – ^{18b)} K. T. Potts in *Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Ed.), Vol. 30, S. 317, Wiley, New York 1977.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} S. Kanemasa, K. T. Potts, G. Zvilichovski, *7th Int. Congr. Heterocycl. Chem., Abstr. Pap.* p. 56, Tampa, Florida 1979. – ^{19b)} K. T. Potts, S. Kanemasa, G. Zvilichovski, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3971. – ^{19c)} G. Zvilichovski, M. David, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 295. – ^{19d)} G. Zvilichovski, M. David, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 11. – ^{19e)} G. Zvilichovski, M. David, *Synthesis* **1986**, 239.
- ²⁰⁾ W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1002.
- ²¹⁾ Der Grundkörper läßt sich aus Pyrazol und Kohlensuboxid gewinnen, K. T. Potts, P. Murphy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 144.
- ²²⁾ G. Zvilichovski, M. David, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 295.
- ²³⁾ ^{23a)} H. Hagemann, *Angew. Chem.* **89** (1977) 789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 743. – ^{23b)} V. I. Gorbatenko, L. I. Samarai, *Synthesis* **1980**, 85.
- ²⁴⁾ ^{24a)} G. Greber, H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 941.
- ²⁵⁾ V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozuykov, G. D. Khatuntsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **181** (1968) 115 [*Chem. Abstr.* **70** (1969) 4189].

- 26) Weitere Arbeiten: ^{26a} H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1970**, 649. — ^{26b} Bayer AG, Fr. Demande 2012597 (20. März 1970) [*Chem. Abstr.* **74** (1971) 141246]. — ^{26c} V. F. Mironov, V. P. Kozyukov, V. P. Bulatov, *Zh. Obshch. Khim.* **43** (1973) 1997 [*Chem. Abstr.* **80** (1974) 37216]. — ^{26d} T. Tamura, J. Minamikawa, S. Haruki, M. Ikeda, *Synthesis* **1974**, 361. — ^{26e} V. P. Kozyukov, N. V. Mironova, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 784 [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 20592]. — ^{26f} V. D. Sheludyakov, A. D. Kirilin, V. F. Mironov, S. N. Glushakov, Y. S. Karpman, Fr. Demande 2433509 (14. März 1980) [*Chem. Abstr.* **93** (1980) 132073]. — ^{26g} R. Gottschlich, *Kontakte (Merck)* **1981**, 14. — ^{26h} H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* **91** (1979) 749; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 689. — ²⁶ⁱ V. P. Kozyukov, G. I. Orvov, V. F. Mironov, *Zh. Obshch. Khim.* **49** (1979) 2155 [*Chem. Abstr.* **92** (1980) 75766]. — ^{26j} G. Greber, H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 942. — ^{26k} L. Birkhofer, W. Knipprath, A. Ritter, *Angew. Chem.* **70** (1958) 404. — ^{26l} V. F. Mironov, V. D. Sheludyakov, V. P. Kozyukov, *Zh. Obshch. Khim.* **39** (1969) 2598 [*Chem. Abstr.* **72** (1970) 66300]. — ^{26m} R. Bloch, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **90** (1975) C9. — ²⁶ⁿ P. A. T. W. Porskamp, B. Zwanenburg, *Synthesis* **1981**, 368.
- 27) ^{27a} R. Fessenden, D. F. Crowe, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4638. — ^{27b} D. H. O'Brien, C.-P. Hsung, *J. Organomet. Chem.* **27** (1971) 185.
- 28) Übersichten: ^{28a} E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, London 1981. — ^{28b} W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin 1983. — ^{28c} I. Fleming in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. H. R. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Vol. 3, Pergamon Press, Frankfurt 1979.
- 29) IR-Daten von Acylisocyanaten: ^{29a} J. Goerdeler, H. Schenk, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2954. — ^{29b} H. Hagemann, K. Ley, *Angew. Chem.* **84** (1972) 1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 1011. — ^{29c} G. Zinner, G. Isensee, *Chem.-Ztg.* **97** (1973) 73.
- 30) J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, S. 96, Academic Press, New York 1982.
- 31) ^{31a} O. Tsuge, *Heterocycles* **12** (1979) 1067. — ^{31b} J. Goerdeler, K. Jonas, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3572. — ^{31c} J. Goerdeler, R. Sappelt, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2064. — ^{31d} J. Goerdeler, D. Weber, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3475. — ^{31e} V. P. Kukhar, V. I. Pasternak, M. V. Shevchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **14** (1978) 1841 [*Chem. Abstr.* **90** (1979) 22234]. — ^{31f} J. Goerdeler, A. Schulze, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1252. — ^{31g} J. Goerdeler, R. Richter, *Synthesis* **1978**, 760. — ^{31h} E. Kühle, H. Hagemann, L. Oehlmann, D. Wendisch, *Synthesis* **1982**, 949.
- 32) In Allophansäurechloriden ³³ erscheint die „Harnstoff“-Carbonylbande bei 1718–1745 cm⁻¹; Chlorcarbonylisocyanat ³⁴ zeigt eine Carbonylschwingung bei 1818 cm⁻¹.
- 33) ^{33a} H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **78** (1966) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 704. — ^{33b} H. Ulrich, J. N. Tilley, A. A. R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2401. — ^{33c} H. Helfert, E. Fahr, *Angew. Chem.* **82** (1970) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 372.
- 34) W. Gottardi, D. Henn, *Monatsh. Chem.* **101** (1970) 11.
- 35) Zur Chlorwasserstoffabspaltung aus *N*-(Chlorcarbonyl)carbamidsäure-Derivaten siehe Lit.^{11,16,36}
- 36) ^{36a} E. Wehringer in *Methodicum Chemicum* (F. Korte, Ed.), Bd. 6, S. 778, Thieme Verlag, Stuttgart 1974. — ^{36b} O. Tsuge in *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (S. Patai, Ed.), Part 1, S. 445, Wiley, New York 1977. — ^{36c} E. Kühle, H. Hagemann, L. Oehlmann, D. Wendisch, *Synthesis* **1982**, 949.
- 37) In Analogie zur Solvolyse von 1,3,5-Triaziniumolaten: W. Stadlbauer, T. Kappe, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3661.
- 38) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52757, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 39) ^{39a} T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 193. — ^{39b} T. Debaerdemaeker, *XY 78*, Univ. Ulm 1978.
- 40) G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, University Cambridge, England 1976.
- 41) K. Yates, *Hueckel Molecular Orbital Theory*, Academic Press, New York 1978.
- 42) M. Scholz, H.-J. Köhler, *Quantenchemie*, Bd. 3, S. 154, Hüthig Verlag, Heidelberg 1981.
- 43) Vgl. J. Elguero, R. Jacquier, N. T. D. H. Cung, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3727.
- 44) ^{44a} W. C. Still, M. Kalm, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923. — ^{44b} D. F. Shriver, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw-Hill, New York 1969. — ^{44c} G. W. Kramer, A. B. Levy, M. M. Midland in H. C. Brown, *Organic Synthesis via Boranes*, Wiley, New York 1975. — ^{44d} C. F. Lane, G. W. Kramer, *Aldrichimica Acta* **10** (1977) 11.
- 45) L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, S. 1140, Wiley, New York 1967.
- 46) D. R. Burfield, K.-H. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3060.
- 47) R. H. Wiley, P. E. Hexner, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* (1963) 351.
- 48) R. Jacquier, C. Petrus, F. Petrus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2971.
- 49) J. Elguero, R. Jacquier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2832.
- 50) ^{50a} L. Birkhofer, P. Richter, A. Ritter, *Chem. Ber.* **93** (1960) 2804. — ^{50b} J. Elguero, M. Riviere-Baudet, J. Satge, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.* **366** (1968) 44.
- 51) ^{51a} T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34** (1901) 3982. — ^{51b} H. Reimlinger, A. Noels, J. Jadot, A. van Overstraeten, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1954.
- 52) A. Dornow, K. Peterlein, *Chem. Ber.* **82** (1949) 257.
- 53) J. Elguero, R. Jacquier, N. T. D. H. Cung, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 3744.
- 54) R. W. Lamon, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 261.
- 55) L. G. R. Tompkins, E. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2616.