

ADDITION VON VINYLDIAZOMETHAN AN AKTIVIERTE  
DREIFACHBINDUNGEN ZU 3-VINYL-PYRAZOLEN

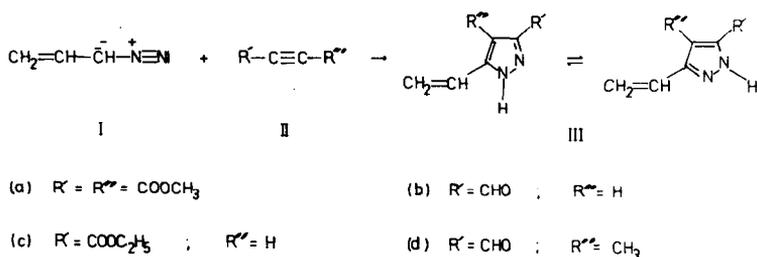
G. Manecke und H. U. Schenck <sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin  
Berlin-Dahlem.

(Received in Germany 15 January 1968)

Diazoalkane addieren sich an aktivierte Mehrfachbindungssysteme in 1.3-dipolarer Reaktion <sup>2)</sup>. So setzt sich Vinyldiazomethan (I) mit aktivierten Doppelbindungen zu 5-Vinyl- $\Delta^2$ -pyrazolinen um <sup>3)</sup>. Mit aktivierten Dreifachbindungen (II) reagieren Diazoalkane zu 3-Alkyl-pyrazolen <sup>2)</sup>.

Wir erhielten durch Umsetzung von Vinyldiazomethan (I) mit aktivierten Acetylen-derivaten (II) 3-Vinyl-pyrazole (III).



Zur Umsetzung läßt man unter Vermeidung von Lichteinwirkung zu einer ätherischen Lösung von I <sup>4)</sup> eine ätherische Lösung von II bei Raumtemperatur zutropfen. Nach beendeter Reaktion, kenntlich an der Entfärbung der roten Vinyldiazomethanlösung, wird der Äther abdestilliert und der Rückstand durch Umkristallisation oder Hochvacuumsublimation aufgearbeitet.

Man erhält entsprechend der Regel von v. Auwers und Ungemach <sup>5)</sup> 3-Vinyl-pyrazo-

le (III), die in 5-Stellung die Gruppe tragen, die die Dreifachbindung aktiviert hatte.

Die Strukturen werden NMR-spektroskopisch gesichert :

TABELLE

	Ansatz (Molverhältnis I : II )	Ausbeute an III ( % )	Schmp. (°C)	Analyse	Ber.	Gef.
IIIa	1 : 1	81	108,5-109 (Benzol)	$C_9H_{10}N_2O_4$ (210, 19)	C 51,42 H 4,80 N 13,33	51,27 4,65 13,50
IIIb	1 : 1	62	192 - 193 (Vac. subl.)	$C_6H_6N_2O$ (122, 12)	C 59,01 H 4,95 N 22,94	58,98 5,08 22,80
IIIc	2 : 1	63	91 - 92 (Petroläth. 40 - 80°C)	$C_8H_{10}N_2O_2$ (166, 18)	C 57,82 H 6,07 N 16,86	57,77 6,05 17,01
IIId	0,4 : 1	20	152 - 153 (Vac. subl.)	$C_7H_8N_2O$ (136, 16)	C 61,75 H 5,92	61,70 5,85
	0,88 : 1	12			N 20,59	20,42

Zur 1,3-dipolaren Addition besteht als Konkurrenzreaktion die intramolekulare Cyclisierung von I zu Pyrazol, die thermisch bei 25°C als Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von etwa 50 Minuten abläuft<sup>6)</sup>. Es zeigte sich, daß bei unseren Umsetzungen die Ausbeute an III am höchsten ist, wenn man stark aktivierte Dreifachbindungssysteme einsetzt (IIa, IIb, IIc). Hier ist die Geschwindigkeit der 1,3-dipolaren Addition größer als die der intramolekularen Cyclisierung, was grob quantitativ an Hand der raschen Entfärbung der Vinyl Diazomethanlösung zu verfolgen war.

Bei Acetylderivaten mit einer zweiten Gruppe, die dem aktivierenden Einfluß der anderen Gruppe entgegenwirkt - II d - fällt die Ausbeute an III. Bei der Umsetzung von Tetrölsäureäthylester und von Acetylen-dialdehyd-bis-diäthylacetal mit I konnte kein

III erhalten werden..

Aus dem 3-Vinyl-pyrazol-5-aldehyd (IIIb) haben wir mit 91% Ausbeute das 3-Vinyl-pyrazol-5-aldoxim dargestellt : weiÙe Kristalle (Vac. subl.) Schmp. 121-122, 5°C

$C_6H_7N_3O$  (137,14) Ber. : C 52,54 H 5,16 N 30,64

Gef. : C 52,38 H 5,06 N 30,44

Das Oxim konnte mit 3 Gew.% Azo-bis-isobutyronitril als Initiator und 10 Gew.% p-Divinylbenzol als Vernetzer in Dimethylformamid bei 70°C in 24 Stdn. unter Sauerstoffausschluß mit einer Ausbeute von 70% an Polymerem polymerisiert werden.

#### LITERATUR :

- 1) Dissertation H.U.Schenck, in Vorbereitung
- 2) Übersicht : R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963)
- 3) a. I.Tabushi, K.Takagi, R.Oda, Tetrahedron Letters, 2075 (1964)  
b. I.Tabushi, K.Takagi, N.Okano, R.Oda, Tetrahedron, 23, 2621 (1967)
- 4) D.W.Adamson, J.Kenner, J.chem.Soc. 1551 (1937)
- 5) a. K.v.Auwers, O.Ungemach, Chem.Ber. 66, 1205 (1933)  
b. R.Rüttel, Chem.Ber. 74, 1680 (1941)
- 6) A.Ledwith, D.Parry, J.chem.Soc. 41, B<sub>1</sub> (1967)