

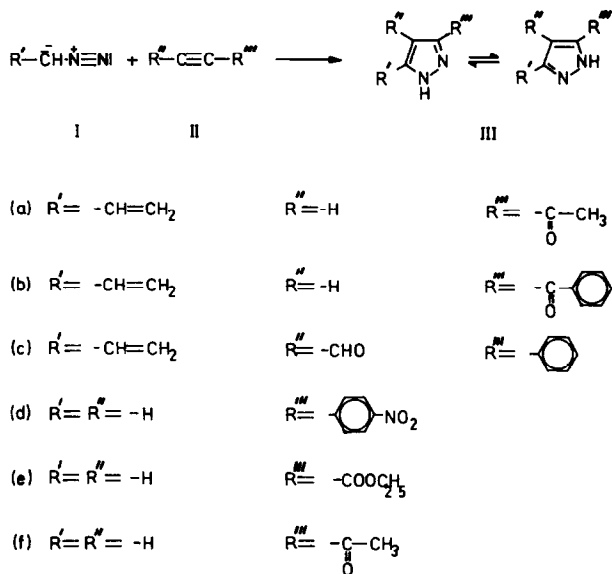
DARSTELLUNG POLYMERISATIONSFÄHIGER 3-VINYLPYRAZOLE

G. Manecke und H.U.Schenck¹⁾

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin
Berlin-Dahlem

(Received in Germany 2 January 1969; received in UK for publication 13 January 1969)

In einer früheren Arbeit²⁾ beschrieben wir einige Additionen von Vinyldiazomethan an aktivierte Dreifachbindungen zu 3-Vinylpyrazolen. Wir haben nun diese Addition auf weitere Acetylderivate ausgedehnt und die Pyrazolderivate IIIa-c und Va dargestellt.



Die weniger stark aktivierten Acetylenverbindungen - Phenylacetylen, Phenylpropionsäureäthylester und 4-Nitrophenylacetylen - reagieren mit Vinyldiazomethan unter den früher genannten²⁾ Reaktionsbedingungen nicht. Durch Addition von Diazomethan selbst an die Acetylderivate II d-f und IV erhielten wir die Pyrazolderivate III d-f, für die eine andere Synthese

Die Struktur aller Verbindungen außer IIIc wurde NMR-spektroskopisch gesichert. Die Struktur von IIIc wurde durch Oxidation mit alkal. KMnO_4 -Lösung und anschließende Decarboxilierung der entstandenen Dicarbonsäure zum 3-Phenyl-pyrazol erhärtet. Die Orientierung der Addition entspricht der Regel von v.Auwers und Ungemach ⁶⁾, von der die durch eine Carbonylgruppe aktivierten Dreifachbindungen, die einseitig einen Phenylrest tragen, ausgenommen sind. So addiert Vinyl Diazomethan auch Phenylpropargylaldehyd - analog wie etwa Diazoessigester den Phenylpropionylsäureester ⁷⁾ und Diazomethan teilweise den Phenylpropionylsäureester ⁶⁾ - in der Weise, daß der Phenylrest in die 3-Stellung des Pyrazolrings zu stehen kommt.

Die Vinylpyrazole IIIa-c und die früher ²⁾ von uns dargestellten Verbindungen 3-Vinyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (IIIg), 3-Vinyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-äthylester (IIIh) und 3-Vinyl-pyrazol-aldoxim-(5) (IIIi) lassen sich in 50 %iger Lösung in Dimethylformamid mit 1,0 Gew. % Azo-bis-isobutyronitril als Initiator unter Sauerstoffausschluß bei 70°C in 24 Stunden zu in überschüssigem Dimethylformamid unbegrenzt quellbaren Polymeren homopolymerisieren.

Die Verbindungen IIIa, IIIg und IIIh wurden von uns außerdem mit 5,0 Mol % Va als Vernetzer und 0,5 Gew. % Azo-bis-isobutyronitril als Initiator in 50%iger Lösung in Dimethylformamid unter Sauerstoffausschluß bei 60°C in 24 Stunden zu begrenzt quellbaren Polymeren copolymerisiert.

Die chelatbildenden Eigenschaften der dargestellten Polymeren werden untersucht.

LITERATUR

- 1) Dissertation H.U.Schenck, in Vorbereitung
- 2) G.Manecke, H.U.Schenck, Tetrahedron Letters, 2061 (1968)
- 3) C.Musante, Farm.sci. e tec. (Pavia), 6, 32 (1951)
- 4) L.Knorr, Chem.Ber. 37, 3522 (1904)
- 5) L.Panizzi, O. Benati, Gazz.chim.ital. 76, 66 (1946)
- 6) K.v.Auwers, O.Ungemach, Chem.Ber. 66, 1205, (1933)
- 7) E.Buchner, M.Fritsch, Chem.Ber. 26, 256 (1893)