

N-IMINE DES PYRAZOLS

Sven Sommer\*

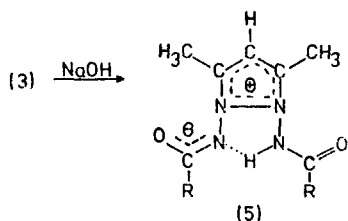
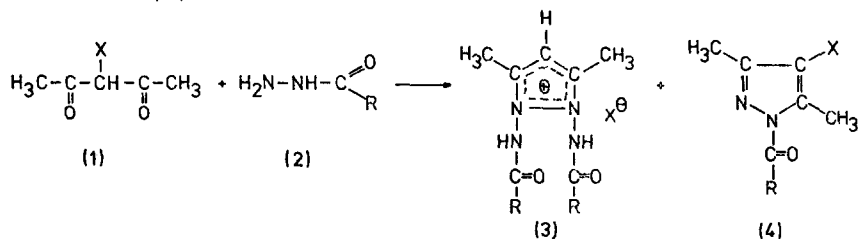
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,  
8000 München 2, Arcisstr. 21

Alfred Gieren

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,  
8033 Martinsried b. München, Am Klopferspitz

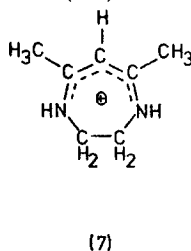
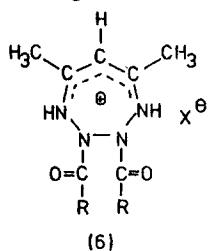
(Received in Germany 26 March 1974; received in UK for publication 29 April 1974)

Amin-N-imine aromatischer Fünfringheterocyclen sind bisher nur vom 1.2.3-Triazol, 1.2.4-Triazol und 1.3-Thiazol bekannt<sup>1)</sup>. Ein neuer Vertreter dieser Reihe sind N-Imine des Pyrazols (5). Sie bilden sich bei der Umsetzung der Pyrazoliumsalze (3) mit Alkalilauge oder wässriger Alkalihydrogencarbonatlösung. Die Salze (3) entstehen neben den Pyrazolen (4) bei der Reaktion von 3-Halogen-2.4-pentandionen (1) mit den Hydrazinverbindungen (2) (Molverhältnis 1:1) in Benzol bei Raumtemperatur. Die Ausbeute an (3) wird durch einen Überschuß an Komponente (2) nicht erhöht.

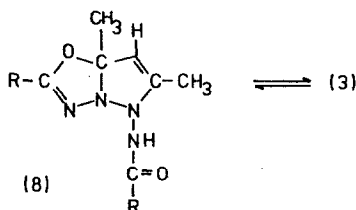


- (a) R=OCH<sub>3</sub>; X=Cl
- (b) R=OCH<sub>3</sub>; X=Br
- (c) R=OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X=Cl
- (d) R=CH<sub>3</sub>; X=Cl

Die bei der Strukturaufklärung der aus (1) und (2) entstehenden Salze angewandten analytischen und spektroskopischen Methoden (IR, NMR, MS) gestatten nicht eindeutig zwischen den Strukturen (3) und (6) zu unterscheiden. Das UV-Spektrum [z.B. Salz aus (1b) und (2b):  $\lambda_{\max}(\epsilon)=237 \text{ nm}$  (9800) in  $\text{H}_2\text{O}$ ] favorisiert jedoch Struktur (3), wie die Vergleichsspektren von 3,5-Dimethyl-pyrazoliumchlorid [ $\lambda_{\max}(\epsilon)=220 \text{ nm}$  (7590) in 1 N HCl]<sup>2)</sup> und von Kation (7) [ $\lambda_{\max}(\epsilon)=323 \text{ nm}$  (15900)]<sup>3)</sup> zeigen. Die endgültige Entscheidung für die Struktur (3) fällt die Röntgen-Strukturanalyse von (3b)<sup>4)</sup>.



Die Konstitution der Dipole (5) folgt aus analytischen und spektroskopischen Daten. Das UV-Spektrum [(5a):  $\lambda_{\max}(\epsilon)=240 \text{ nm}$  (9980) in  $\text{H}_2\text{O}$ ] zeigt, daß bei der Umwandlung (3)  $\rightarrow$  (5) das Pyrazoliumgerüst erhalten bleibt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von (5) weisen infolge der Delokalisierung der negativen Ladung am Stickstoff über den Ring eine charakteristische Hochfeldverschiebung sämtlicher C-H-Signale im Vergleich zu den Salzen (3) auf, eine Beobachtung, die beim Übergang von vergleichbaren heterocyclischen N-Amino-Quartärsalzen zu Amin-N-iminen bekannt ist<sup>1)</sup>. Die gleiche chemische Verschiebung der beiden Methylgruppen am Ring sowie der beiden Reste R weisen zum einen auf einen schnellen Austausch des N-H-Protons zwischen den beiden exocyclischen N-Atomen hin, zum andern läßt sich damit ein mögliches Dimerisierungsprodukt<sup>5)</sup> sowie eine Ring-Ketten-Tautomerie (8)  $\rightleftharpoons$  (3)<sup>6)</sup> mit Anteilen von über 5% an (8) ausschließen.



Die IR-Banden bei  $1570 \text{ cm}^{-1}$  (5d) bzw. bei  $1620\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$  (5a,c) sind in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren N-Iminen des Pyridins<sup>7)</sup> dem Pyrazol-N-

Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen (3), (4a) und (5).

| Verb. a) | R                              | X  | Ausb. b)<br>(%) | Fp. (Zers.) c)<br>(°C)                | IR -1)<br>(cm <sup>-1</sup> )          | <sup>1</sup> H-NMR<br>2 C-CH <sub>3</sub><br>(6H, s) <sup>3</sup> | δ (ppm)<br>C-H<br>(1H, s) | TMS=O<br>2 R-C=O            | N-H                     | Solvens   |
|----------|--------------------------------|----|-----------------|---------------------------------------|--|---|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|---|
| 3a       | OCH <sub>3</sub>               | Cl | 44              | 165-168<br>(Äthanol)                  | 1745 <sup>d</sup><br>1750              | 2.46  | 6.74                      | 3.87(6H, s)                 | -                       | D <sub>2</sub> O  |
| 3b       | OCH <sub>3</sub>               | Br | 23              | 148-149<br>(Äthanol)                  | 1750 <sup>d</sup><br>1770              | 2.50<br>2.53<br>2.55  | 7.00<br>6.53<br>6.69      | 3.92(6H, s)<br>3.90<br>3.98 | -<br>-<br>9.74(2H, br.) | D <sub>2</sub> O<br>CDCl <sub>3</sub><br>CF <sub>3</sub> COOH |
| 3c       | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | Cl | 23              | 180-183<br>(Äthanol)                  | 1742 <sup>d</sup>                      | 2.47  | 6.75                      | 4.33(4H, q)<br>1.33(6H, t)  | -                       | D <sub>2</sub> O  |
| 3d       | CH <sub>3</sub>                | Cl | 22              | 187-188<br>(Äthanol)                  | 1720 <sup>d</sup><br>1740 <sup>e</sup> | 2.42  | 6.77                      | 2.28(6H, s)                 | -                       | D <sub>2</sub> O  |
| 4a       | OCH <sub>3</sub>               | Cl | 24              | 67-68 <sup>f</sup><br>(Äther)         | 1750 <sup>d</sup>                      | 2.28(3H, s)<br>2.53(3H, s)  | -                         | 4.04(3H, s)                 | -                       | CDCl <sub>3</sub>   |
| 5a       | OCH <sub>3</sub>               | -  | 90              | 131-134<br>(CHCl <sub>3</sub> /Äther) | 1758 <sup>e</sup><br>1650<br>1629      | 2.29<br>2.37  | 6.40<br>6.17              | 3.74(6H, s)<br>3.64         | -<br>12.83(1H, br.)     | D <sub>2</sub> O<br>CDCl <sub>3</sub>                         |
| 5c       | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -  | 89              | 127-130<br>(CHCl <sub>3</sub> /Äther) | 1760 <sup>e</sup><br>1658<br>1620      | 2.29  | 6.40                      | 4.18(4H, q)<br>1.26(6H, t)  | -                       | D <sub>2</sub> O  |
| 5d       | CH <sub>3</sub>                | -  | 81              | 138-141<br>(CHCl <sub>3</sub> /Äther) | 1722 <sup>e</sup><br>1570              | 2.25  | 6.43                      | 2.10(6H, s)                 | -                       | D <sub>2</sub> O  |

a) Analytische Daten in Übereinstimmung mit angegebener Formel

b) Ausbeute von 3a-3d und 4a bezogen auf (1)

c) Festpunkte sind von der Aufheizzeit abhängig

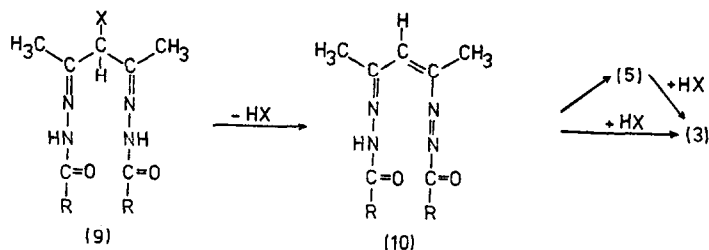
d) KBr-Tablette

e) Chloroform-Lösung

f) Beim Festpunkt keine Zersetzung

carbonylimin-System zuzuschreiben, während die Bande zwischen 1700 und 1760  $\text{cm}^{-1}$  der C=O-Streckschwingung der Amidgruppierung in 2-Stellung zuzuordnen ist.

Für die Bildung von (3) nehmen wir an, daß im Primärschritt die Bishydrazone (9) entstehen, die dann unter HX-Eliminierung die konjugierten Enazoverbindungen<sup>8)</sup> (10) ergeben. Die Cyclisierung von (10) zu (5) steht in Analogie zur Bildung von 1.2.3-Triazol-N-imininen aus 1.2-Bis-azoolefinen bzw. von Furoxanen aus 1.2-Bis-nitrosoolefinen<sup>9)</sup>. Eine Alternative ist der direkte Weg von (10) nach (3) unter Protonierung am terminalen Stickstoff der Azogruppe und anschließender Cyclisierung.



#### Literatur

- 1) H.-J. Timpe, Z.Chem. 12, 250 (1972); W.J. McKillip, E.A. Sedor, B.M. Culbertson u. S. Wawzonek, Chem.Rev. 73, 255 (1973).
- 2) D. DalMonte, A. Mangini u. R. Passerini, Gazz.Chim.Ital. 86, 797 (1956).
- 3) C. Barnett, D.R. Marshall u. D. Lloyd, J.Chem.Soc. B 1968, 1536.
- 4) A. Gieren, F. Pertlik u. S. Sommer, nachstehende Mitteilung.
- 5) R. Huisgen, Angew.Chem. 75, 604 (1963); Angew.Chem. internat.Edit. 2, 565 (1963).
- 6) E. Fahr, K. Döppert u. F. Scheckenbach, Liebigs Ann.Chem. 696, 136 (1966).
- 7) A. Balasubramanian, J.M. McIntosh u. V. Snieckus, J.Org.Chem. 35, 433 (1970).
- 8) L. Caglioti, P. Grasselli, F. Morlacchi u. G. Rosini, Chem.Ind.(London) 1968, 26.
- 9) H. Bauer, G.R. Bedford u. A.R. Katritzky, J.Chem.Soc. 1964, 751.