

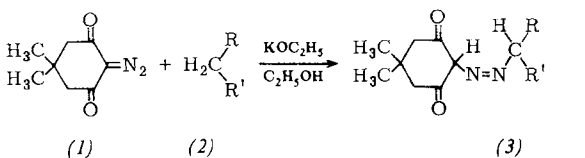
# Azokupplung von $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -diketonen mit nicht-phenolischen Methylenverbindungen

Von Dr. M. Regitz und cand. chem. D. Stadler

Institut für organische Chemie  
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Vor einiger Zeit berichtete *Severin* [1] über die Azokupplung des 2-Diazodimedons (1) mit besonders reaktionsfähigen Phenolen wie Phloroglucin; die erhaltenen, meist amorphen Farbstoffe ließen sich nur schwer reinigen [2].

Wir fanden, daß man mit nicht-phenolischen aktiven Methylenverbindungen gut kristallisierende rein aliphatische Azoverbindungen (3) erhält, wenn man (1) oder andere  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -diketone, wie 2-Diazoindan-1.3-dion und 2-Diazo-*peri*-naphthindan-1.3-dion, mit der Methylenkomponente (2) und Kaliumäthylat in Äthanol umsetzt.

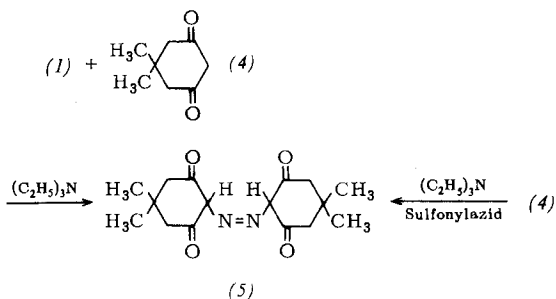


oder Tautomere

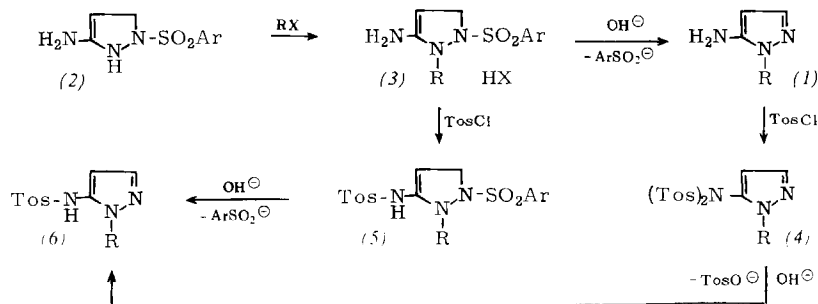
(2)	Fp [°C]	(3) Farbe	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ]	$\epsilon$ [a]
Indan-1.3-dion	196	braun-violett	446	26 500
Malonsäure-diäthylester	114–116	gelb	246	25 300
			376	16 800
			293	7 800
Benzoylessigsäure-äthylester	96	orange-braun	392	15 200
			287	10 700
Cyanessigsäure-äthylester	131	gelb	384	18 450
			290	6 850
Benzyl- $\beta$ -naphthyl-keton	141	gelb-orange	384	12 300
			295	16 300
1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on	185	rot	245	20 400
			416	21 200

[a] In  $\text{Methylenchlorid}$ .

Symmetrische aliphatische Azoverbindungen wie das orangerote  $\alpha,\alpha'$ -Azodimedon (5) erhält man durch Kuppeln von (1) mit Dimedon (4). Da aber (1) aus (4) durch Diazo-gruppenübertragung mit Sulfonylaziden im basischen Medium zugänglich ist [3] und unter den gleichen Bedingungen



mit (4) kuppelt, kann (5) auch direkt aus Dimedon mit der halbmolaren Menge Sulfonylazid (unter Zusatz von Triäthylamin als Base) in Äthanol erhalten werden [4].



Analog reagieren Dihydroresorcin, 5.5-spiro-Pentamethylen-cyclohexan-1.3-dion und 6.6-spiro-Pentamethylenpyran-2.4-dion.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 818]

[1] *Th. Severin*, *Angew. Chem.* 70, 745 (1958).

[2] *B. Eistert, D. Greiber u. J. Caspari*, *Liebigs Ann. Chem.* 659, 72, (1962).

[3] *M. Regitz*, *Liebigs Ann. Chem.* 1964 (im Druck); vgl. auch *M. Regitz u. G. Heck*, *Chem. Ber.* 97, 1482 (1964).

[4] Analoge Darstellung aromatischer Azoverbindungen: *J. M. Tedder u. B. Webster*, *J. chem. Soc. (London)* 1960, 4417; *W. Pelz*, *US.-Pat.* 2950273 (23. Aug. 1960); *Chem. Abstr.* 55, 2116 i (1961).

## Synthese von 3(5)-Amino-pyrazol und 1-Alkyl-5-amino-pyrazolen [1]

Von Dr. H. Dorn, Prof. Dr. G. Hilgetag und  
Dipl.-Chem. A. Zubeck

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der  
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

1-Alkylsubstituierte 5-Amino-pyrazole (1), R = Alkyl, waren bisher nur durch Verseifung und Decarboxylierung von 1-substituierten 5-Amino-4-äthoxycarbonyl-pyrazolen zugänglich, die sich aus Äthoxymethylen-cyanessigester und Alkylhydrazinen bilden [2].

Ein neuer Syntheseweg zu (1), R = Alkyl, ergab sich, als wir aus Monoarylsulfonyl-Derivaten (2) des aus Hydrazin und Acrylnitril in Wasser leicht zugänglichen 3-Amino- $\Delta^3$ -pyrazolins mit Alkylierungsmitteln, besonders gut mit Tosylestern in Dimethylformamid, in sehr guter Ausbeute Salze von 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-amino- $\Delta^4$ -pyrazolinen (3) erhielten:

Ar	R	X	Fp [°C]
p-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -	TosO-	206,5–207,5
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	CH <sub>3</sub> -	TosO-	200–201
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub> -	TosO-	188,5–190
p-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	TosO-	175–176

Die milde, bereits mit basischen Austauschern erzielbare alkalische Spaltung der Salze (3) liefert ein Mol Sulfinat und 1-substituierte 5-Amino-pyrazole (1). Entsprechend ergibt die Eliminierung von 1 Mol Sulfinat aus den Monoarylsulfonyl-Derivaten (2), die aus 3-Amino- $\Delta^3$ -pyrazolin und Sulfochloriden in Methylenchlorid mit Triäthylamin oder besser in Wasser unter Zusatz von Alkalihydrogencarbonat in ausgezeichneten Ausbeuten erhältlich sind [(2), Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Fp = 167–168 °C; Ar = p-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: Fp = 161–163 °C; Ar = p-H<sub>3</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: Fp = 185–186 °C], nahezu quantitativ das bisher schwer zugängliche [3, 4] 3(5)-Amino-pyrazol (1), R = H, Kp = 155–157 °C/12 Torr, Fp = 36–38 °C.

1-Methyl-5-amino-pyrazol (1), R = CH<sub>3</sub>, Kp = 127 °C/12 Torr, Fp = 71–72 °C, läßt sich zu (4), R = CH<sub>3</sub>, Fp = 188–190 °C, tosylieren, dessen Struktur IR-spektroskopisch durch die Lage von  $\nu(\text{SO}_2)$  [5] sowie durch die Synthese zu (4) analoger Derivate von (1) mit zwei verschiedenen ArSO<sub>2</sub>-Resten gesichert ist. Die Salze (3) ergeben mit Tosylchlorid in sehr guter Ausbeute 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-(p-toluol-