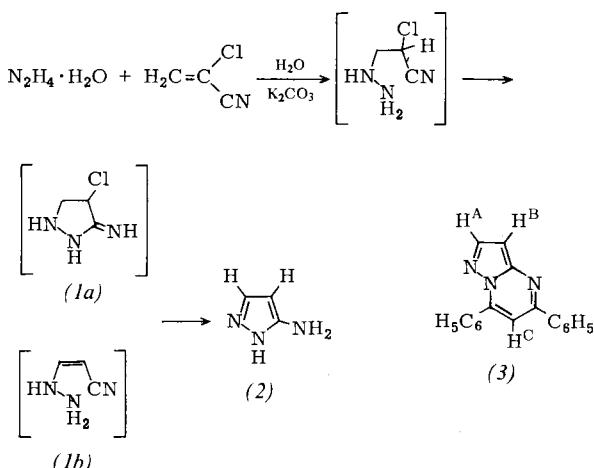


Einfache Synthese von 3(5)-Aminopyrazol^[**]

Von Günter Ege und Philipp Arnold^[*]

Herrn Professor Hans Plieninger zum 60. Geburtstag gewidmet
3(5)-Aminopyrazol ist bisher nur über Mehrstufensynthesen zugänglich^[1–3]. Wir beschreiben eine Darstellung von 3(5)-Aminopyrazol (2), die als Eintopfreaktion mit käuflichen Ausgangsmaterialien in 70% Reinausbeute durchführbar ist. Hierzu wird wässrige Hydrazinlösung in kaliumcarbonat-alkalischer Lösung an 2-Chloracrylnitril angelagert.



Extraktion mit Essigester oder Äther und Destillation des Rohöls^[4] ergibt bereits reines (2). Wie das Reaktionsschema zeigt, führt die Gesamtreaktion über mehrere nicht isolierte Zwischenstufen, und es ist ungeklärt, ob die Cyclisierung über (1a) oder (1b) verläuft^[5]. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Synthese der Ringschluß bereits in alkalischer Lösung erfolgt, während vergleichbare Cyclisierungen stets in saurem Milieu vorgenommen werden müssen^[2,5]. Wie andere Aminoazole mit 2-Aminopyrrolstruktur reagiert (2) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen zu Pyrazolo[2,3-a]pyrimidinen (3)^[6].

3(5)-Aminopyrazol (2)

Zu einer Lösung von 140 g (1 mol) K₂CO₃ in 400 ml Wasser gibt man 55 g (1.1 mol) Hydrazinhydrat und tropft unter starkem Rühren bei 5–10 °C (Eis-Kochsalz-Kühlung) 87.5 g (1 mol) 2-Chloracrylnitril^[7] unter Stickstoff innerhalb von 1 h hinzu. Man röhrt 1 h bei Raumtemperatur, 1.5 h bei 40–50 °C und läßt über Nacht stehen. Dann extrahiert man 24 h mit Essigester^[8] und destilliert das zurückbleibende Rohöl (75 g, 90%) im Hochvakuum unter Stickstoff: 58 g (70%) (2) vom Fp = 120–122 °C/0.3 Torr. (2) wird beim Kühlen, besser beim Animpfen fest und hat den Fp = 36 °C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authentischem 3(5)-Aminopyrazol überein^[2]. Pikrat: Fp = 222 °C aus Methanol.

Eingegangen am 4. Januar 1974 [Z 989]

[1] H. Reimlinger, A. van Overstraeten u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).

[2] H. Dorn u. A. Zubek, Org. Synth. 48, 8 (1968).

[3] K. J. Klebe u. C. L. Habraken, Synthesis 1973, 294.

[4] Dieses Rohöl ist bereits cyclisiert (2), wie das IR-Spektrum zeigt.

[5] Substituierte Enhydrazino-nitrile sind bekannt und cyclisieren in saurem Milieu zu Aminopyrazolen: vgl. A. Takamizawa u. S. Hayashi, Jap. Pat. 1970, 26082; Chem. Abstr. 74, 3617v (1971).

[*] Prof. Dr. G. Ege und P. Arnold
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[6] Vgl. z.B. R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Band 8, Wiley, New York 1967, S. 61; Y. Makisumi, Chem. Pharm. Bull. 10, 612 (1962); Chem. Abstr. 58, 13949f (1963); (3) wurde durch 100 h Kochen von (2), Dibenzoylmethan und katalytischen Mengen p-Toluolsulfinsäure in Benzol in 80% Ausbeute in Form von gelb-grünen Kristallen vom Fp = 85–86 °C gewonnen: ¹H-NMR (CDCl₃) von (3): δ = 6.78 (d, J = 2.3 Hz, H^B), 7.3 bis 8.2 (m, aromat. H, H^A und H^C, die beiden letzteren von den aromatischen H überdeckt); UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 269 nm (ε = 40000), 318 (6500), 355 (3800).

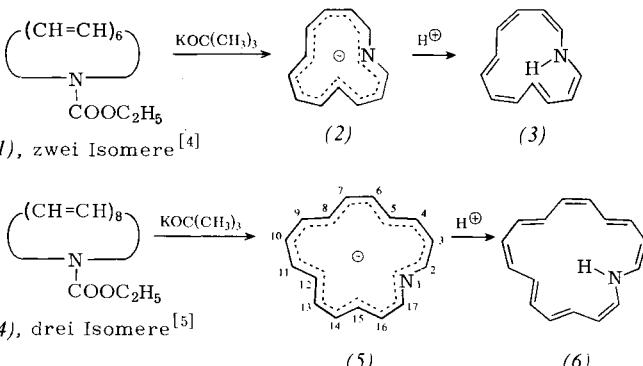
[7] Der Fa. Münzing, 71 Heilbronn/Neckar, sei für das 2-Chloracrylnitril gedankt.

[8] Rotations-Perforator nach Ludwig der Fa. Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim (Taunus). Bei Extraktion mit Äther sind ca. 50 h erforderlich: man erhält jedoch bei der Vakuumdestillation weniger Rückstand.

Ein Aza[13]- und ein Aza[17]annulenyl-Anion^{[1][**]}

Von Gerhard Schröder, Günter Frank, Herbert Rötteler und Jean F. M. Oth^[*]

Das Pyrrolyl- oder Aza[5]annulenyl-Anion ist seit langem bekannt und sowohl theoretisch als auch präparativ von erheblichem Interesse^[2]. Vor kurzem wurden Synthese und Eigenschaften des Azoninyl- oder all-cis-Aza[9]annulenyl-Anions beschrieben^[3]. Wir berichten heute über ein Aza[13]- (2) und ein Aza[17]annulenyl-Anion (5).



Durch Photolyse des Adduktes von Äthoxycarbonylnitren an die Vierringdoppelbindung des Tricyclo[6.4.0.0^{9,12}]dodeca-2,4,6,10-tetraens bei –70 °C entstehen zwei isomere N-Äthoxycarbonyl-aza[13]annulene (1)^[4]. Die Photolyse der Additionsprodukte von Äthoxycarbonylnitren an Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen führt zu drei isomeren N-Äthoxycarbonyl-aza[17]annulenen (4)^[5].

Werden die einzelnen Aza-annulene (1) bzw. (4) mit Kalium-tert.-butanolat in THF bei 0 °C behandelt, so entsteht laut NMR-spektroskopischer Aussage jeweils immer das gleiche Aza[13]- bzw. Aza[17]annulenyl-Anion, dem wir aufgrund des NMR-Spektrums (s. Tabelle 1), insbesondere der Anzahl der inneren und äußeren Protonen, der charakteristischen Absorptionen der zum Stickstoff α- und β-ständigen Protonen, der Kopplungskonstanten und von Doppelresonanzexperimenten die Konfigurationen (2) bzw. (5)^[6] zuordnen müssen. Beachtung verdienen drei Punkte:

1. Aus den konfigurationsisomeren Aza-annulenen (1) bzw. (4) entsteht jeweils nur ein Aza-annulenylanion (2) bzw. (5). Hieraus folgern wir eine Konfigurationslabilität für Aza[13]- bzw. Aza[17]annulenyl-Anionen.

[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dipl.-Chem. G. Frank und Dr. H. Rötteler
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Prof. Dr. J. F. M. Oth
Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen.

2. Das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoffs weist in (2) und (5) ins Ringinnere. Unter Beachtung der unter 1 gemachten Aussagen stellen wir fest, daß der „Raumbedarf“ eines H-Atoms am sp^2 -C-Atom größer ist als der des einsamen Elektronenpaars am sp^2 -N-Atom.

3. Die Differenz der Resonanzsignale der inneren und äußeren Protonen beträgt für (2) ca. 10 ppm und für (5) ca. 14 ppm. Diese Werte sprechen für einen im Magnetfeld induzierten beachtenswerten diamagnetischen Ringstrom.

Tabelle 1. Daten von (2), (3), (5) und (6).

Verb.	Ausb. [%]	$^1\text{H-NMR}$, τ [ppm] [a]
(2) rotbraun	≈ 100 [b]	0.45 (1α -H/d; $J = 7$ Hz), 0.58 (1α -H/d; $J = 7.5$ Hz), 1.90 (4H/m), 2.60 (1H/t; $J = 9$ Hz), 2.72 (1H/t; $J = 10.5$ Hz), 3.08 (1β -H/t; $J = 7$ Hz), 3.24 (1β -H/dd, $J = 7.5/10.5$ Hz), 12.27 (1H/t; $J = 13.5$ Hz), 13.05 (1H/t; $J = 14$ Hz)
(3) gelb	≈ 80 [b]	2.72 (1α -H/d; $J = 8.5$ Hz), 2.8–3.8 (7H/m), 4.34 (1β -H/dd, $J = 6.5/8.5$ Hz), 4.55 (1β -H/t; $J = 8.5$ Hz), 7.20 (1N—H;br. s), 7.71 (1H/t; $J = 13$ Hz), 7.99 (1H/dd; $J = 11/17.5$ Hz)
(5) blaugrün	≈ 100 [c]	-0.35 (2 α -H/zwei d; $J = 6/7$ Hz), 0.5–1.1 (7H/m), 1.40 (1β -H (16-H)/d d; $J = 6/13$ Hz), 2.05 (1H (10-H)/t; $J = 10$ Hz), 2.70 (1β -H (3-H)/d d; $J = 7/10$ Hz), 14.9 (4H/vier t; $J = 13$ Hz)
(6) rot	≈ 60 [c]	2.2–3.0 (9H/m) [d], 3.25 (1β -H/d, d; $J = 8/11$ Hz), 3.45 (1β -H/d d; $J = 8/13$ Hz), 4.24 (1H (10-H)/t; $J = 8.5$ Hz), 7.55 (1H/t; $J = 13$ Hz), 7.98 (1H/d d; $J = 10.5/14.5$ Hz), 8.5 (3H/m, davon ist 1H N—H, s. Text)

[a] 100- und 60 MHz-Spektren. (2) und (5) in THF, (3) und (6) in CS_2 ; ca. 25 °C; TMS als Standard.

[b] Bezogen auf (1).

[c] Bezogen auf (4).

[d] Die beiden α -H erscheinen in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei -60°C als zwei Dubletts bei $\tau = 1.95$.

Bei der Protonierung von (2) bzw. (5) mit wassergesättigtem Äther/wenig Essigsäure entsteht je ein kristallines, beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung sich zersetzendes, sehr sauerstoffempfindliches Aza[13]- (3) bzw. Aza[17]annulen (6), das säulenchromatographisch [(3): Al_2O_3 (basisch); (6): SiO_2 (Pentan/Äther 95:5)] gereinigt wird. Die Konfigurationen (3) und (6) werden durch die NMR-Daten (s. Tabelle 1) und durch das folgende Experiment eindeutig belegt:

Schüttelt man im NMR-Rohr eine Lösung von (3) bzw. (6) in CS_2 mit D_2O , so vermindern sich die Intensitäten der Hochfeldsignale bei $\tau = 7.20$ bzw. 8.5 jeweils um ca. 1 H. Der Stickstoff wird – was die Konfigurationen (2) und (5) schon vorgeben – vom Ringinneren her protoniert.

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) und (6) bei höherem Feld ordnen wir inneren, die bei niedrigerem Feld äußeren Protonen zu. Die Differenz der Schwerpunkte dieser Signale beläuft sich bei (3) auf ca. 4.7 ppm, bei (6) auf ca. 5 ppm.

Der im Magnetfeld induzierte diamagnetische Ringstrom ist gegenüber dem in (2) und (5) merklich verringert, im Vergleich zu dem in (1)^[4] und (4)^[5] aber noch deutlich nachweisbar. Dieser Befund deckt sich mit früheren Resultaten bei Aza[9]annulen^[3].

Eingegangen am 2. Januar 1974 [Z 978]

[1] Annulene, 22. Mitteilung. 21. Mitteilung: G. Schröder, G. Kirsch u. J. F. M. Oth, Chem. Ber. 107, 460 (1974).

[2] Siehe z. B. M. H. Palmer: The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds. E. Arnold, London 1967.

[3] A. G. Anastassiou, Accounts Chem. Res. 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou u. S. W. Eachus, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2537 (1972); R. T. Seidner u. S. Masamune, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 149.

[4] G. Schröder, G. Frank u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 353 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 328 (1973).

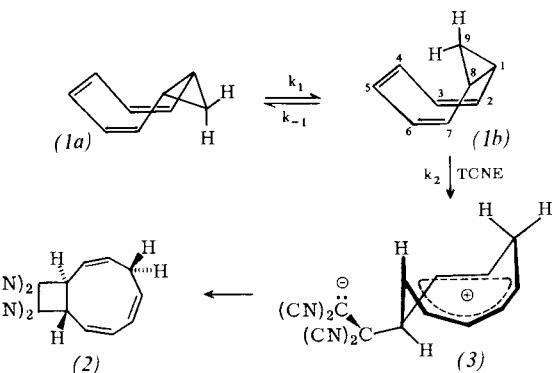
[5] G. Schröder, G. Heil, H. Röttel, u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972).

[6] Nicht ausschließen können wir ein Positionsomer von (5), in dem der Stickstoff – unter Beibehaltung der in (5) angegebenen Numerierung – aus der Position 1 in die Position 5 abgewandert ist.

Zur Reaktion von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Tetracyanäthylen^[**]

Von Gernot Boche, Heinrich Weber und Jürgen Benz^[*]

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) reagiert mit Tetracyanäthylen (TCNE) zum *trans*-verknüpften 1:1-Addukt (2)^[1, 2]. In einer Studie über elektrophile Additionsreaktionen an *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatriene wurde die Bildung von (2) so formuliert, daß TCNE an C^3 der geschlossenen Konformation (1b) angreift; dabei sollte intermedial das *exo*-3-*trans*-1,3-Bishomotropylium-Zwitterion (3) entstehen^[2, 3].



Da sich das Konformerengleichgewicht $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ sicherlich rasch einstellt, sollte bei diesem Reaktionsverlauf die bimolekulare Reaktion $(1b) + \text{TCNE} \xrightarrow{k_2} (3)$ geschwindigkeitsbestimmend sein. Somit müßten die mit überschüssigem TCNE experimentell bestimmten RG-Konstanten k_{exp} pseudoerster Ordnung eine lineare Funktion der TCNE-Konzentration sein.

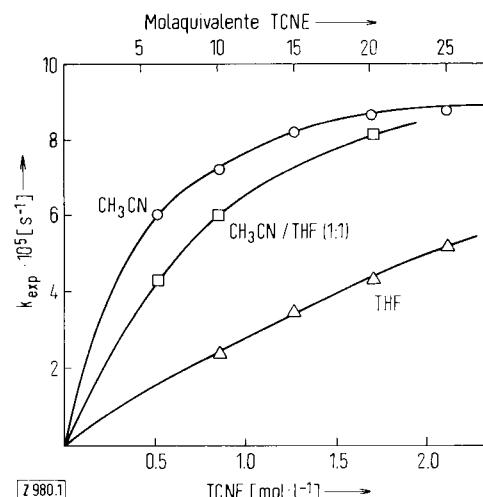


Abb. 1. RG-Konstanten k_{exp} der Umsetzung von (1) mit TCNE in verschiedenen Lösungsmitteln bei 31.3°C in Abhängigkeit von der TCNE-Konzentration.

[*] Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. H. Weber und cand. chem. J. Benz
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen, Fr. G. Schneider für Mithilfe bei den kinetischen Messungen.