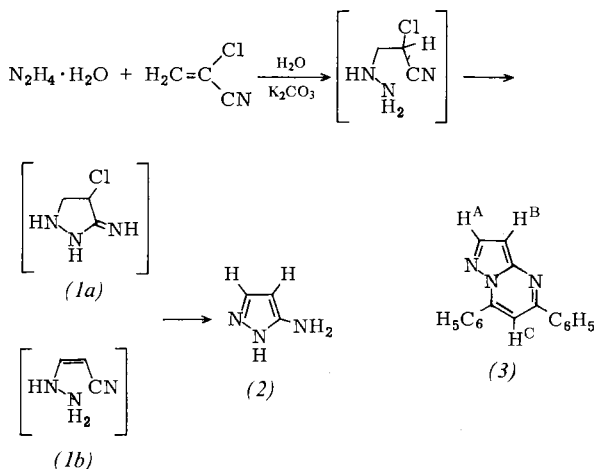


Einfache Synthese von 3(5)-Aminopyrazol^[**]

Von Günter Ege und Philipp Arnold^[*]

Herrn Professor Hans Pleninger 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) K_2CO_3 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 rührt 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 $K_p = 120\text{--}122^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$. (2) wird beim Kühlen, besser beim Animpfen fest und hat den $F_p = 36^\circ\text{C}$. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authentischem 3(5)-Aminopyrazol überein^[2]. Pikrat: $F_p = 222^\circ\text{C}$ 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 cyclisiertes (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*-Toluolsulfonsäure in Benzol in 80% Ausbeute in Form von gelb-grünen Kristallen vom $F_p = 85\text{--}86^\circ\text{C}$ gewonnen; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von (3): $\delta = 6.78$ (d, $J = 2.3\text{ Hz}$, H^a), 7.3 bis 8.2 (m, arom. H, H^a und H^c , die beiden letzteren von den aromatischen H überdeckt); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 269\text{ nm}$ ($\epsilon = 40000$), 318 (6500), 355 (3800).

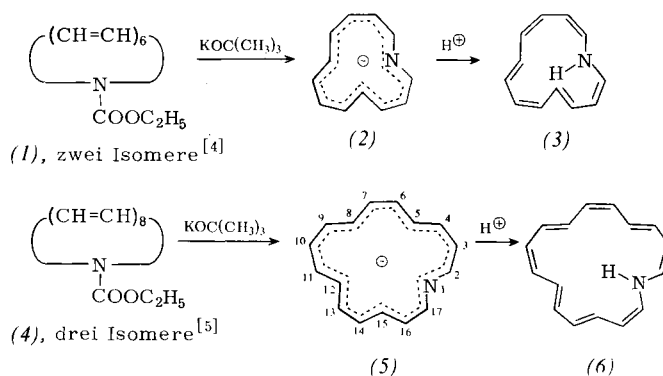
[7] Der Fa. Münzing, 71 Heilbronn/Neckar, sei für das 2-Chloracrylnitril gedankt.

[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 Röttle 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 Äthoxycarbonylnitril 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 Äthoxycarbonylnitril 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 Kaliumtert.-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. Röttle
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.