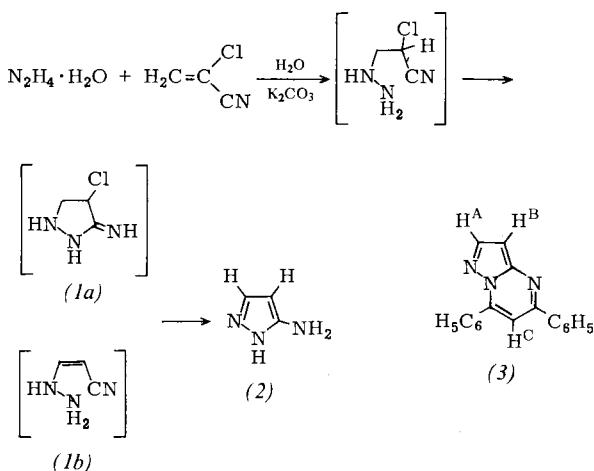


## Einfache Synthese von 3(5)-Aminopyrazol<sup>[\*\*]</sup>

Von Günter Ege und Philipp Arnold<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Hans Plieninger zum 60. Geburtstag gewidmet  
3(5)-Aminopyrazol ist bisher nur über Mehrstufensynthesen zugänglich<sup>[1-3]</sup>. 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<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup>. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Synthese der Ringschluß bereits in alkalischer Lösung erfolgt, während vergleichbare Cyclisierungen stets in saurem Milieu vorgenommen werden müssen<sup>[2,5]</sup>. Wie andere Aminoazole mit 2-Aminopyrrolstruktur reagiert (2) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen zu Pyrazolo[2,3-*a*]pyrimidinen (3)<sup>[6]</sup>.

### 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<sup>[7]</sup> 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<sup>[8]</sup> und destilliert das zurückbleibende Rohöl (75 g, 90%) im Hochvakuum unter Stickstoff: 58 g (70%) (2) vom  $K_p$ =120–122 °C/0.3 Torr. (2) wird beim Kühlen, besser beim Animpfen fest und hat den  $F_p$ =36 °C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authentischem 3(5)-Aminopyrazol überein<sup>[2]</sup>. Pikrat:  $F_p$ =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  $F_p$ =85–86 °C gewonnen:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) von (3):  $\delta$ =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 ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$ =269 nm ( $\epsilon$ =40000), 318 (6500), 355 (3800).

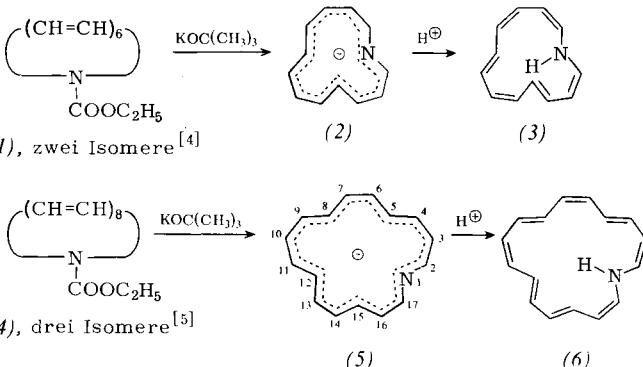
[7] Der Fa. Münzing, 71 Heilbronn/Neckar, sei für das 2-Chloracrylnitril gedankt.

[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<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Gerhard Schröder, Günter Frank, Herbert Rötteler und Jean F. M. Oth<sup>[\*]</sup>

Das Pyrrolyl- oder Aza[5]annulenyl-Anion ist seit langem bekannt und sowohl theoretisch als auch präparativ von erheblichem Interesse<sup>[2]</sup>. Vor kurzem wurden Synthese und Eigenschaften des Azoninyl- oder all-cis-Aza[9]annulenyl-Anions beschrieben<sup>[3]</sup>. 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<sup>9,12</sup>]dodeca-2,4,6,10-tetraens bei -70 °C entstehen zwei isomere *N*-Äthoxycarbonyl-aza[13]annulene (1)<sup>[4]</sup>. Die Photolyse der Additionsprodukte von Äthoxycarbonylnitren an Tricyclo[8.6.0.0<sup>2,9</sup>]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen führt zu drei isomeren *N*-Äthoxycarbonyl-aza[17]annulenen (4)<sup>[5]</sup>.

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  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Protonen, der Kopplungskonstanten und von Doppelresonanzexperimenten die Konfigurationen (2) bzw. (5)<sup>[6]</sup> 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.