

RUDOLF HÜTTEL, JOSEF RIEDL¹⁾, HEDWIG MARTIN²⁾
und KARL FRANKE³⁾

Umsetzung von Acetylenderivaten mit disubstituierten Diazomethanverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

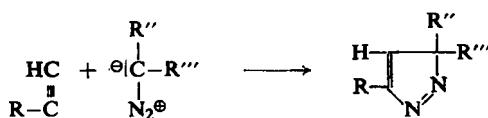
(Eingegangen am 22. März 1960)

Es wird die Darstellung einiger neuer 3,3-disubstituierter Pyrazolenine durch Anlagerung disubstituierter Diazomethane an Acetylenderivate beschrieben. In einigen Fällen lagert sich das Pyrazoleninderivat schon unter den Bedingungen seiner Entstehung in ein Pyrazolderivat um. Die Addition von Diphenyl- und Methyl-phenyl-diazomethan an Phenylpropiolsäureester bzw. Phenylpropargylaldehyd erfolgt in umgekehrtem Sinne als bisher angenommen wurde.

Unsere Arbeiten über den Mechanismus der von J. VAN ALPHEN⁴⁾ entdeckten Pyrazolenin-Pyrazol-Umlagerung, über die in der nachfolgenden Mitteilung berichtet wird, hatten die Darstellung einer Anzahl von 3,3-disubstituierten Pyrazoleninen

(Formel A) zur Voraussetzung. Als einzige Möglichkeit zur Herstellung dieses energiereichen Ringsystems ist bisher die schon von VAN ALPHEN angegebene Addition von disubstituierten Diazomethanen an Acetylenderivate bekannt. Auch W. KIRMSE und L. HORNER⁵⁾ haben kürzlich über solche Additionsreaktionen berichtet. Wir können uns daher auf diejenigen unserer Ergebnisse beschränken, die über die genannten Arbeiten hinausgehen.

Als Acetylenderivate haben wir Propiolsäureester, Propargylaldehyd, Arylacetylene, Arylpropiolsäureester, Arylpropargylaldehyde und Acetylendicarbonsäureester verwendet. Bei den ersten drei der genannten Verbindungsgruppen ist die Additionsrichtung der Diazomethankomponente durch den Substituenten der Acetylenkomponente eindeutig festgelegt. Wie andere nucleophile Partner⁶⁾ begibt sich das reaktive C-Atom der Diazomethanverbindung an das β-Kohlenstoffatom des Acetylenderivats:



1) Dissertat. Univ. München 1955.

2) Dissertat. Univ. München 1959.

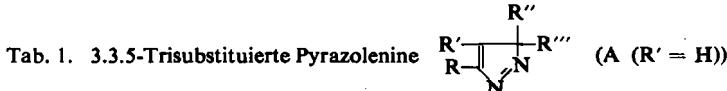
3) Dissertat. Univ. München 1959.

4) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **62**, 485, 491 [1943].

5) Liebigs Ann. Chem. **614**, 1 [1958].

6) Z. B. F. STRAUS und W. Voss, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1681 [1926].

Nach diesem Schema ist die Darstellung der folgenden, bisher unbekannten Pyrazolenine verlaufen.



Umsetzung	Nr.	R	Reaktionsprodukt R''	R'''
Propiolsäureester + Bis- <i>p</i> -bromphenyl-diazomethan	I	CO ₂ CH ₃	(<i>p</i>)Br·C ₆ H ₄	(<i>p</i>)Br·C ₆ H ₄
Propiolsäureester + Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-diazomethan	II	CO ₂ CH ₃	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄
Propiolsäureester + Methylphenyldiazomethan	III	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
Propiolsäureester + <i>p</i> -Brom-diphenyldiazomethan	IV	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Br·C ₆ H ₄
Propiolsäureester + <i>p</i> -Dimethyl- amino-diphenyldiazomethan			— kein Pyrazolenin- sondern Pyrazolderivat	
Propargylaldehyd + Diphenyldiazomethan	V ⁷⁾	CHO	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
<i>p</i> -Tolylacetylen + Diphenyldiazomethan			— kein Pyrazolenin- sondern Pyrazolderivat	
Phenylacetylen + Methylphenyldiazomethan	VI	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
<i>p</i> -Tolylacetylen + Methylphenyldiazomethan	VII	(<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃

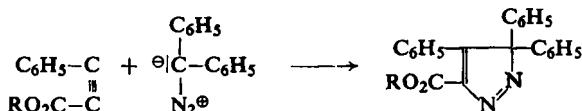
Aus dieser Übersicht geht hervor, daß bei besonders großer Umlagerungsneigung, für die neben R'' bzw. R''' auch R verantwortlich sein kann, das Pyrazolenin, dessen intermediäre Bildung anzunehmen ist, sich sofort zum Pyrazolderivat stabilisiert. Auch W. KIRMSE und L. HORNER⁵⁾ beschreiben einen solchen Fall, nämlich die zum 3.4.5-Triphenyl-pyrazol führende Umsetzung zwischen Phenylacetylen und Diphenyldiazomethan. Ganz entsprechend reagiert *p*-Tolylacetylen mit Diphenyldiazomethan zum 3.4-Diphenyl-5-[*p*-tolyl]-pyrazol. Interessant erscheint uns in diesem Zusammenhang, daß die 3-*Methyl*-3-phenyl-5-aryl-pyrazolenine VI und VII im Gegensatz dazu faßbar sind.

Auch das aus Propiolsäureester und dem bislang unbekannten *p*-Dimethylamino-diphenyldiazomethan zu erwartende Pyrazoleninderivat kann nicht gefaßt werden. Statt dessen entsteht der 3-Phenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester, dessen Konstitution durch Synthese der beiden in Frage kommenden isomeren Brenzprodukte, bei denen die Substituenten in 3- und 4-Stellung vertauscht sind, sichergestellt wurde.

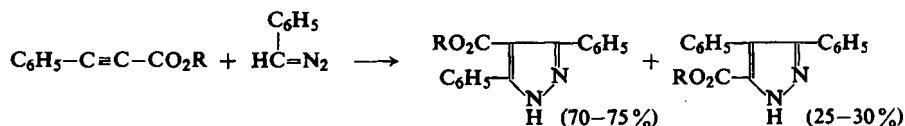
Im Phenylpropiolsäureester und Phenylpropargylaldehyd widerstreiten die dirigierenden Einflüsse der beiden an der Acetylenbindung befindlichen Substituenten. Das elektrophile Reaktionszentrum des Phenylpropiolsäureesters befindet sich bei

⁷⁾ Dieser Aldehyd war in nicht ganz reiner Form schon von R. HÜTTEL und A. GEBHARD, Liebigs Ann. Chem. 558, 41 [1947], dargestellt worden. Das dort beschriebene Oxydationsprodukt vom Schmp. 260—261° ist 3.4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5).

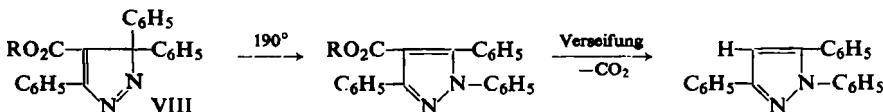
fast allen Additionsreaktionen an dem zur Estergruppe β -ständigen Kohlenstoffatom. Dementsprechend und wohl auch in Analogie zu seinen Ergebnissen beim Propiol-säureester hat J. VAN ALPHEN⁴⁾ die Reaktion von Phenylpropiolsäureester und Diphenyldiazomethan ausschließlich in diesem Sinne formuliert:



Das Verhalten der Diazoverbindungen steht damit aber, auch soweit bisher bekannt, nicht in vollem Einklang. K. von AUWERS und O. UNGEMACH⁸⁾ haben festgestellt, daß aus Phenylpropiolsäureester und Diazomethan 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester und 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-ester in etwa gleicher Menge nebeneinander entstehen. Mit Diazoessigester entsteht fast ausschließlich der 5-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3,4)-ester; es erfolgt also überwiegend α -Addition. Auch mit Phenyl diazomethan bildet sich, wie wir durch langwierige fraktionierte Kristallisation der Reaktionsprodukte festgestellt haben, überwiegend der 3,5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-ester:



Stimmt unsere Auffassung, daß in diesen Fällen die Additionsrichtung durch sterische Hinderung mitbeeinflußt wird, so ist aus der Umsetzung von Phenylpropiolsäureester und Diphenyldiazomethan praktisch ausschließlich der 3,3,5-Triphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-ester (VIII) zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Formel wird bewiesen dadurch, daß das fragliche Kondensationsprodukt beim Erhitzen eine Umlagerung eingeht, wobei 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-ester entsteht. Die Konstitution dieser noch unbekannten Verbindung konnte durch Verseifung und Decarboxylierung, die zum bekannten 1,3,5-Triphenyl-pyrazol führen, einwandfrei gesichert werden⁹⁾. Die Carbomethoxygruppe kann also nur die Stellung 4 eingenommen haben.



Ein nahe verwandter Fall von unvorhergesehener Additionsrichtung ist bei der Umsetzung von α -Aryl- β -nitro-äthylenen mit Diphenyldiazomethan vor kurzem beschrieben worden¹⁰⁾.

8) Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1205 [1933].

9) Siehe die nachfolgende Mitteil.: R. HÜTTEL, K. FRANKE, H. MARTIN und J. RIEDL, Chem. Ber. 93, 1433 [1960].

10) W. E. PARHAM, C. SERRES JR. und P. R. O'CONNOR, J. Amer. chem. Soc. 80, 588 [1958].

Ganz entsprechend verlaufen auch die weiteren Umsetzungen dieser Art, über die die Tab. 2 Auskunft gibt.



Tab. 2. 3.3.4.5-Tetrasubstituierte Pyrazolenine

Umsetzung	Nr.	R	Reaktionsprodukt		
			R'	R''	R'''
Phenylpropioinsäureester + Diphenyldiazomethan	VIII	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Phenylpropioinsäureester + Methylphenyldiazomethan	IX	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
p-Tolylpropioinsäureester + Diphenyldiazomethan	X	(p)CH ₃ ·C ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Phenylpropargylaldehyd + Diphenyldiazomethan	XI	C ₆ H ₅	CHO	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
Phenylpropargylaldehyd + Methylphenyldiazomethan	XII	C ₆ H ₅	CHO	C ₆ H ₅	CH ₃
Acetylendicarbonsäureester + Phenyl-[p-methoxy-phenyl]-diazomethan	XIII	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	(p)CH ₃ O·C ₆ H ₄

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Diarylketon-hydrazone

Die Darstellung der von uns verwendeten Diaryldiazomethane ist — mit Ausnahme des 4-Dimethylamino- und des 4-Nitroderivats — inzwischen beschrieben worden¹¹⁾. Wir haben gegenüber den veröffentlichten Angaben feststellen können, daß die Herstellung vieler Diarylketon-hydrazone auch ohne Anwendung eines Druckrohrs und ohne die Extraktionsmethode von H. H. SZMANT und C. MC GINNIS¹²⁾ gelingt, einfach durch gemeinsames Erhitzen des Ketons mit wasserfreiem Hydrazin oder auch mit Hydrazinhydrat in Alkohol. Beispiele für diese vereinfachte Arbeitsweise:

p-Methoxy-benzophenonhydrazon: 60 g *p-Methoxy-benzophenon*, 50 g wasserfreies *Hydrazin* und 45 ccm absol. Alkohol werden 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Im Kühlschrank kristallisieren 58.6 g fast reines, farbloses Hydrazone aus, das unverzüglich aus absol. Alkohol oder Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 80% d. Th., Schmp. 94—96°.

C₁₄H₁₄N₂O (226.3) Ber. N 12.38 Gef. N 12.42

p-Dimethylamino-benzophenonhydrazon: 8 g *p-Dimethylamino-benzophenon*, 4 ccm wasserfreies *Hydrazin* und 4 ccm absol. Alkohol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Schmp. des Hydratzons nach einmaligem Umkristallisieren aus absol. Alkohol 130—131°. Ausb. 61% d. Th.

C₁₅H₁₇N₃ (239.3) Ber. N 17.56 Gef. N 17.45

p-Nitro-benzophenonhydrazon: Unter den üblichen Bedingungen (Erhitzen auf 160—165° im Autoklaven) wird das *p-Nitro-benzophenon* durch das Hydrazin zum Aminoderivat reduziert. Dagegen ist die folgende milde Methode erfolgreich:

¹¹⁾ C. K. HANCOCK, R. F. GILBY JR. und J. S. WESTMORELAND, J. Amer. chem. Soc. 79, 1917 [1957].

¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 2890 [1950].

90 g *p-Nitro-benzophenon*, 112.5 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* und 300 ccm absol. Alkohol werden unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Hydrazon kristallisiert beim Abkühlen aus. Aus der Mutterlauge läßt sich mit Wasser eine weitere kleine Menge gewinnen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol leuchtend gelbe Plättchen vom Schmp. 86°. Ausb. 77% d. Th.



Diaryldiazomethane

Die Dehydrierung der Diarylketon-hydrazone verläuft mit Silberoxyd¹³⁾ rascher als mit Quecksilberoxyd. Bei zersetlichen Diaryldiazomethanderivaten werden deshalb mit diesem Oxydationsmittel oft bessere Ausbeuten erhalten.

p-Dimethylamino-diphenyldiazomethan: 9.1 g *p-Dimethylamino-benzophenonhydrazon* werden in 250 ccm Petroläther (40–60°) mit 20 g *Silberoxyd* und einer Spatelspitze wasserfreien Magnesiumsulfats 30 Min. geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird die tiefviolette Lösung i. Vak. rasch eingedampft. Es hinterbleiben 7.5 g violette Kristalle, die nur sehr wenig Ketazin enthalten.

p-Nitro-diphenyldiazomethan: 4 g des *Hydrazons* werden in 750 ccm Petroläther mit 5 g *Silberoxyd* und ein wenig wasserfreiem Magnesiumsulfat 5 Stdn. geschüttelt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 3.8 g (95% d. Th.) zinnoberrote Kristalle vom Schmp. 70–78° (Zers.).

Pyrazolenine

Sogleich nach ihrer Darstellung werden die Diazomethanverbindungen in absol. Äther gelöst und mit den gleichfalls in absol. Äther gelösten Acetylenderivaten im Mol.-Verhältnis 1:1 vereinigt. Wenn nötig, wird vorher der Gehalt der Diazomethanolösung jodometrisch bestimmt. Je nach Reaktionsfähigkeit der Partner dauert die Entfärbung Sekunden bis Tage. Während dieser Zeit werden die Lösungen im Dunkeln aufbewahrt. Meist kristallisieren die Reaktionsprodukte im Kühlschrank ohne weiteres aus; zur Vervollständigung wird die Mutterlauge langsam eingedunstet oder durch Zusatz von Petroläther gefällt.

3,3-Bis-[p-brom-phenyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (I): Farblose Nadeln, umkristallisierbar aus Petroläther (30–60°). Schmp. 106–108°, die Schmelze erstarrt sofort wieder. Ausb. 90% d. Th.



Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Kochen in Äthanol oder Stehenlassen in Eisessig wird *3,4-Bis-[p-bromphenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester* vom Schmp. 211–212° erhalten.



3,3-Bis-[p-methoxy-phenyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (II): Reinigung durch Umfällen aus Äther mit Petroläther. Schmp. 92°, Schmelze erstarrt wieder.



Durch Erhitzen über 90°, Kochen in Benzol oder Stehenlassen in Eisessig entsteht *3,4-Bis-[p-methoxy-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester*, Schmp. 164–165° (aus Benzol).



3-Methyl-3-phenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (III): Die Herstellung dieser Verbindung muß unter Kühlung mit Eisswasser erfolgen. Die Entfärbung der tropfenweise

¹³⁾ W. SCHROEDER und L. KATZ, J. org. Chemistry 19, 718 [1954].

zugegebenen *Methylphenyldiazomethan*-Lösung geschieht in jeweils 1–2 Sek. Reinigung des Rohproduktes durch Umkristallisation aus Petroläther oder Methanol. Feine farblose Nadeln vom Schmp. 82–83°. Die Schmelze erstarrt wieder.



Die Umlagerungsreaktionen der Substanzen III, IV, VI, VII, VIII, IX, XII und XIII werden in der nachfolgenden Arbeit behandelt.

3-Phenyl-3-[p-brom-phenyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(5)-methylester (IV): Fast farblose Kristalle, Schmp. 95°, nach dem Wiedererstarren Schmp. 192–230°. Die umgelagerte Substanz ist ein Gemisch zweier Isomerer.

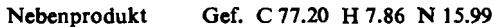
3-Phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester: Die Vereinigung von *Propiolsäureester* und *p-Dimethylamino-diphenyldiazomethan* in Äther erfolgt unter Aufsieden des Lösungsmittels. Das nach dem Abkühlen auskristallisierende Rohprodukt wird gründlich mit Äther verrieben. Ausb. 74% d. Th. Es ist dann hellgelb und schmilzt bei 239–242°, stellt also kein Pyrazolenin mehr dar, das wesentlich tiefer schmelzen müßte. Im IR-Spektrum beweist die Anwesenheit der NH-Bande bei 3.08 μ, daß es sich um das bereits umgelagerte Pyrazol handelt. Aus Alkohol werden feine, fast farblose Nadeln oder gelbliche Prismen, die zu Büscheln vereinigt sind, erhalten. Schmp. 239–242°.



Verseifung und Decarboxylierung: 7 g des vorstehenden Esters werden mit 30 ccm 10-proz. wäßrig-alkoholischer (1:1) Kalilauge 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird verdünnt und mit verd. Salzsäure auf pH 6 gebracht. Die rohe Säure (6.3 g) wird zweimal aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert. Verfilzte Nadeln, Schmp. 240–241°.



2 g dieser Carbonsäure werden, verteilt auf 4 ganz kleine Reagenzgläschen, im Schmelzpunktsapparat auf 300–310° erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung färbt sich die Schmelze tief violett und gegen Ende der Reaktion braun. Das erkalte Brenzprodukt wird gepulvert und mit viel Ligroin ausgekocht. Aus dem Extrakt erhält man beim fraktionierten Einengen 1.07 g (63% d. Th.) *3-Phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrazol* vom Schmp. 153.5–154°, sowie 0.14 g (8%) einer unreineren Fraktion der gleichen Substanz und 75 mg eines bei 80 bis 95° schmelzenden Nebenprodukts, das auch entsteht, wenn man synthetisches *3-Phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrazol* auf 300° erhitzt.



3,3-Diphenyl-pyrazolenin-aldehyd-(5) (V): Farblose Kristalle vom Schmp. 94° (aus Alkohol/Wasser). Nach dem Schmelzen erstarrt die Substanz wieder und schmilzt dann bei 155–158°. Die Verbindung kann auch durch 3 stdg. Stehenlassen mit Eisessig bei 40–45° in *3,4-Diphenyl-pyrazol-aldehyd-(5)* umgelagert werden. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Schmp. 160–161°.



Oxydation von V mit $\text{AgNO}_3/\text{NaOH}$ bzw. $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ und von *3,4-Diphenyl-pyrazol-aldehyd-(5)* mit $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ liefert *3,4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)*⁴⁾ und dessen Decarboxylierung *3,4-Diphenyl-pyrazol* vom Schmp. 154°¹⁴⁾.

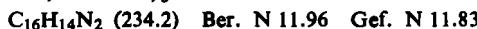
3,4-Diphenyl-5-[p-tolyl]-pyrazol: Mischt man ätherische Lösungen von *Diphenyldiazomethan* und *p-Tolylacetylen*, so verschwindet die rote Farbe im Verlauf von 4 Tagen, und es

¹⁴⁾ W. WISLICENUS und A. RUTHING, Liebigs Ann. Chem. 379, 229 [1911].

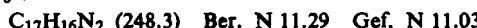
erscheinen farblose Nadeln von *3,4-Diphenyl-5-[p-tolyl]-pyrazol*. Ausb. 78% d. Th. Schmp. 250.5—251° (aus Alkohol oder Petroläther).



3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin (VI): Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 85—86°. Farblose Nadeln, Ausb. 91% d. Th.



3-Methyl-3-phenyl-5-[p-tolyl]-pyrazolenin (VII): Aus Petroläther feine Nadeln. Schmp 96.5—97°. Ausb. 74% d. Th.



3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (IX): Zum Umkristallisieren des in 48% d. Th. erhaltenen Rohproduktes eignet sich Ligroin. Feine Nadeln vom Schmp. 173.5—174.5°.



3,3-Diphenyl-5-[p-tolyl]-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (X): Die Kondensation von *p-Tolyl-propiolsäureester* und *Diphenyldiazomethan* wird durch 40 stdg. Kochen ihrer Benzolösung bewirkt. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Zunächst kommt das schwerlösliche gelbe Benzophenonazin zur Abscheidung, dann das gleichfalls gelbe *Pyrazoleninderivat* vom Schmp. 92—96°. Ausb. 24% d. Th.

Zur Umlagerung werden 1 g *X* in 50 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge 3 Stdn. gekocht. Dann dampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit 100 ccm absol. Äther aus. Aus dem Extrakt werden 790 mg (93% d. Th.) *3,4-Diphenyl-5-[p-tolyl]-pyrazol* in feinen farblosen Nadeln erhalten. Schmp. 250—250.5°, identisch mit dem Kondensationsprodukt aus *p-Tolylacetylen* und *Diphenyldiazomethan*.

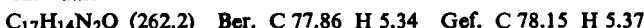
3,3,5-Triphenyl-pyrazolenin-aldehyd-(4) (XI): Eine äther. Lösung von *Phenylpropargylaldehyd* und *Diphenyldiazomethan* benötigt 16 Tage zur Entfärbung. Dabei scheiden sich feine gelbe Nadeln ab. Ausb. 83% d. Th. Schmp. 158—159° (aus Alkohol).



Die Substanz darf nicht mit den gleichfalls gelben Kristallen des Benzophenonazins (Schmp. 160—161°) verwechselt werden.

Bei der Umlagerung von *XI*, die mit konz. Schwefelsäure augenblicklich verläuft, entsteht *3,4,5-Triphenyl-pyrazol*, Schmp. 265°⁴⁾.

3-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazolenin-aldehyd-(4) (XII): Nach Umkristallisieren des in 82% d. Th. erhaltenen Rohprodukts aus Petroläther stellt die Substanz farblose Kristalle vom Schmp. 128—129° dar.



3-Phenyl-3-[p-methoxy-phenyl]-pyrazolenin-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (XIII): 14 g *Phenyl-[p-methoxy-phenyl]-diazomethan* in 80 ccm absol. Äther werden mit 9.1 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 100 ccm Äther versetzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen ist die anfangs dunkelrote Lösung nur noch gelb. Im Kühlschrank scheiden sich nach einigen Tagen 1.4 g gelbe Nadeln vom Schmp. 131—132° ab (*p-Methoxy-benzophenonazin*). Darnach erscheinen feine gelbe Würfelchen vom Schmp. 114—115°, die das gewünschte *XIII* darstellen. Ausb. 53% d. Th.



Umsetzung von Phenylpropiolsäure-methylester mit Phenyldiazomethan: Zu einer Lösung von 4.75 g (0.04 Mol) *Phenyldiazomethan* in Petroläther gibt man 6.45 g (0.04 Mol) *Phenylpropiolsäureester* in 100 ccm absol. Äther. Beim längeren Stehenlassen erhält man ein Ge-

misch strahliger Kristalle und Kristallrosetten. Durch Einengen der Mutterlauge wird die Ausbeute vervollständigt. Es werden 13.24 g Rohprodukt erhalten, das noch mit Benzaldazin verunreinigt ist. Durch fraktionierte Kristallisation abwechselnd aus Benzol und Methanol kann das Aldazin entfernt und das Isomerengemisch weitgehend aufgeteilt werden.

1. Frakt.: 2.63 g (23.4% d. Th.), Schmp. 215°. Es handelt sich um *3,4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-methylester*¹⁴⁾, identifiziert durch Verseifung und Decarboxylierung zu *3,4-Diphenyl-pyrazol* vom Schmp. 154—155°¹⁴⁾.

2. Frakt.: 3.94 g (35% d. Th.), Schmp. 180—181°. Es handelt sich um den noch unbekannten *3,5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-methylester*.



Durch Verseifung wird die gleichfalls noch unbekannte *3,5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)*, Schmp. 283—285° (Zers.), erhalten, daraus durch Decarboxylierung *3,5-Diphenyl-pyrazol*, Schmp. 199—200°¹⁵⁾.

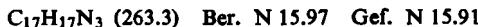
3. Frakt.: 3.2 g (30.6% d. Th.), Schmp. 165—175°. Die Verseifung und Decarboxylierung dieses Gemisches ergibt, daß es zu mindestens 80% aus dem *3,5-Diphenyl*derivat besteht.

4. Frakt.: 1.22 g (11% d. Th.), Rückstände aus Mutterlaugen. Die Verseifung führt zu einer Säure vom Schmp. 280°, das Decarboxylierungsprodukt ist praktisch reines *3,5-Diphenylpyrazol*.

Im Endergebnis führt die Umsetzung also zu 25—30% *3,4-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-ester* und zu 70—75% des Isomeren.

3-Phenyl-4-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrazol: 4.2 g *4'-Dimethylamino-desoxybenzoin*¹⁶⁾ und 3 ccm *Ameisensäure-äthylester* läßt man — zunächst unter Eiskühlung — zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol fließen. Das Gemisch bleibt dann 2 Wochen bei Raumtemperatur stehen, wobei sich zinnrote Kristalle abscheiden. Nach Zugabe von 100 ccm Eiswasser wird von 0.4 g Ausgangsmaterial abfiltriert und das Filtrat neutralisiert, wobei der gelbe *p-Dimethylaminophenyl-benzoyl-acetaldehyd* in Flocken ausfällt. Schmp. 86.5—87.5°. Ausb. 82.5% d. Th. (bez. auf 3.8 g umgesetztes Keton). Gibt eine schwärzliche FeCl_3 -Reaktion.

2.6 g dieser Dicarbonylverbindung werden in 70 ccm Alkohol mit 0.75 ccm *Hydrazinhydrat* (80-proz.) durch kurzes Kochen umgesetzt. Die beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Substanz kristallisiert man aus Ligroin um. Farblose Nadeln, Schmp. 154—155°. Ausb. 89% d. Th.



Misch-Schmp. mit der aus Propiolsäureester und *p*-Dimethylamino-diphenyldiazomethan durch anschließenden Abbau gewonnenen Substanz 154°.

4-Phenyl-3-[p-dimethylamino-phenyl]-pyrazol: 4.5 g *4-Dimethylamino-desoxybenzoin*¹⁶⁾ und 2.5 ccm *Ameisensäure-äthylester* werden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 20 ccm absol. Alkohol wie oben kondensiert und nach 3 Wochen aufgearbeitet. Der rohe gelbe *Phenyl-[p-dimethylamino-benzoyl]-acetaldehyd* schmilzt bei 111—113° und zeigt grüne FeCl_3 -Reaktion. Ausb. 0.7 g (14% d. Th.).

Er wird wie sein Isomeres mit *Hydrazinhydrat* umgesetzt. Ausb. 48% d. Th., Schmp. 145.5—146.5°. Aus Ligroin kurze spießförmige Kristalle.



Der Misch-Schmp. mit dem durch Abbau gewonnenen Isomeren liegt bei 111—130°.

¹⁵⁾ J. WISLICENUS, Liebigs Ann. Chem. 308, 219 [1899].

¹⁶⁾ S. S. JENKINS, J. S. BUCK und L. A. BIGELOW, J. Amer. chem. Soc. 52, 4495 [1930].