

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 92<sup>1)</sup>

## Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen mit vierfach Acceptor-substituierten Ethylenen

Rolf Huisgen\*, Ulrich Eichenauer, Elke Langhals, Abhijit Mitra und Joaquin Rodriguez Moran

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2, FRG

Eingegangen am 11. September 1986

Entgegen einem Literaturbericht finden die Cycloadditionen des Diazomethans und Diazoessigsäureesters an die *CC-Doppelbindung* des Tetracyanethylen und des Ethylenetetracarbonsäureesters statt. Das Verhalten der 1- und 2-Pyrazoline zeigt Abweichungen von der Norm.

1,3-Dipolar Cycloadditions, 92<sup>1)</sup>. — Reactions of Aliphatic Diazo Compounds with Fourfold Acceptor-Substituted Ethylenes

In contrast to a literature report, diazomethane and diazoacetic ester add to the *CC double bond* of tetracyanoethylene and ethylenetetracarboxylic ester. The behavior of the 1- and 2-pyrazolines deviates from the rule.

Bei den Umsetzungen von Diazoalkanen mit sehr elektronenarmen Ethylenen entstehen häufig unter Stickstoffabgabe Produkte der Olefin-Alkylierung oder Cyclopropane. Die Auffassung, daß sich diese Reaktionen über Diazonium- und Carbenium-Zwitterionen vollziehen<sup>2)</sup>, erwies sich als irrig. Nahm man die Reaktion bei -50°C vor, ließen sich die 1-Pyrazoline NMR-spektroskopisch nachweisen<sup>3)</sup>. Auch die kinetische Verfolgung der Stickstoff-Freisetzung oder der Extinktion ergab für den Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die zweite Reaktionsordnung, wobei die niedrigen Aktivierungsenthalpien und großen negativen Aktivierungsentropien auf eine 1,3-dipolare Cycloaddition wiesen<sup>4)</sup>.

## A. Diazomethan und Tetracyanethylen

Nach Scribner, Sausen und Prichard<sup>5)</sup> ist die Umsetzung des Tetracyanethylen (TCNE) mit Diazomethan in THF von kräftiger Stickstoff-Abspaltung begleitet; 38% 1,1,2,2-Cyclopropanetracarbonitril (3) wurden isoliert. Bastús und Castells<sup>6)</sup> nahmen die Reaktion in der etherischen Suspension des TCNE vor und isolierten 72% des 1-Pyrazolins 1 als schwerlösliches Produkt; dieses soll im festen Zustand langsam in 3 übergehen. In Ether soll sich 1 in das 2-Pyrazolin 2 umlagern. Von letzterem wurde angegeben, daß es unter TCNE-Katalyse in ein drittes Isomeres — 4 — vermutet — übergeht, das sich unter HCl-Katalyse in 2 zurückverwandelt; uns erscheint dies mit Grundprinzipien kaum vereinbar. Im wesentlichen dienten die IR-Spektren als Indiz.

Bei der Nacharbeitung gelang es uns lediglich, das 2-Pyrazolin 2 in reiner Form zu isolieren<sup>7)</sup>. Reproduzierbar wurde die Umsetzung, als wir Diazomethan in THF der gerührten, auf -78°C gekühlten Suspension des TCNE in THF zutropften; das Diazomethan wurde sogleich verbraucht. Eingießen in Pentan unter Zusatz von etwas Eisessig führte zur Abscheidung von 63% des 2-Pyrazolins 2. Die infraroten NH-Schwingungen bestätigten 2 ebenso wie das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit 3-H bei δ = 7.65 und NH bei 9.40. Im <sup>13</sup>C-

Spektrum verriet das Dublett für C-3 bei δ = 132.9 eine zusätzliche kleine Fernkopplung mit NH, die nach D<sub>2</sub>O-Zusatz verschwand. Zwei Singulets bei δ = 108.0 und 110.0 für vier Nitrilgruppen zeigten die Symmetrieebene an.

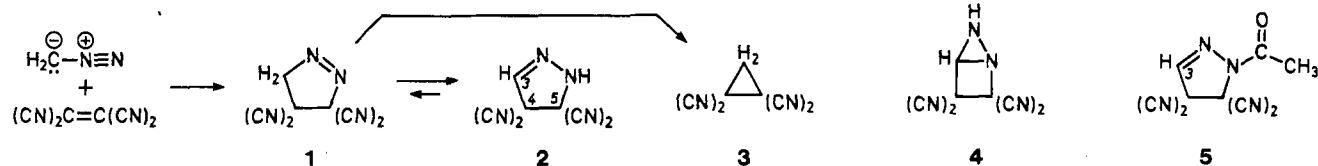
Die Lösung von 2 in [D<sub>6</sub>]DMSO nahm rasch eine dunkelbraune Farbe an und zeigte nach 24 Stunden nur noch das <sup>1</sup>H-NMR-Singulett bei δ = 3.50 für das 3-H des Cyclopropans 3. Vermutlich geht die Stickstoff-Abspaltung auf eine bescheidene Gleichgewichts-Konzentration des 1-Pyrazolins 1 zurück; das Tautomerie-Gleichgewicht von 1- und 2-Pyrazolinen pflegt sich unter Säure-Base-Katalyse einzustellen. Der präparative Versuch lieferte 87% reines 1,1,2,2-Cyclopropanetracarbonitril (3).

Die zeitliche Verfolgung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von 2 in [D<sub>6</sub>]DMSO brachte ein komplexes Geschehen an den Tag. Neue Singulets traten bei δ = 7.27 und 7.02 auf; das letztere war ebenso wie das der Blausäure bei δ = 6.23 mit D<sub>2</sub>O austauschbar. Wir halten eine reversible HCN-Eliminierung aus 2 unter Bildung eines 4H-Pyrazols für möglich<sup>8)</sup>.

N-Acylierung des 2-Pyrazolins unterdrückt die Tautomerisierung. Mit Acetanhydrid unter Pyridin-Katalyse erzielte man die Überführung von 2 in 5. Die infrarote Amid-I-Bande trat bei 1715 cm<sup>-1</sup> auf.

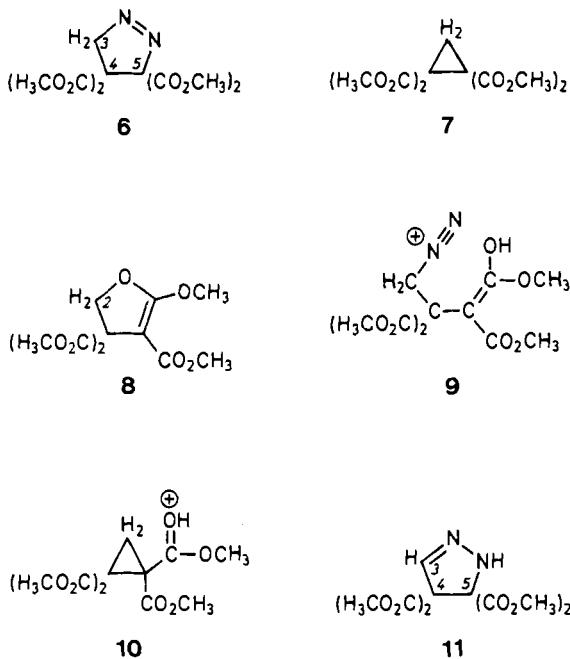
## B. Diazomethan und Ethylenetetracarbonsäureester

Konjugation mit der Carbonester-Gruppe steigert die dipolarephile Aktivität der C=C-Bindung etwas mehr als diejenige mit der Nitril-Funktion. Diphenyldiazomethan reagiert mit Acrylsäureethylester 1.7mal rascher als mit Acrylnitril und mit Fumarsäure-diethylester 6mal rascher als mit Fumardinitril (DMF, 40°C)<sup>9)</sup>. Diese Überlegenheit gilt jedoch nicht für den Vergleich des Ethylenetetracarbonsäureesters mit TCNE. Die sterische Mesomeriehin-



derung zwischen Estergruppen und ethylenischem Bindungssystem schwächt die aktivierende Wirkung und die propellerartig angeordneten Estergruppen erschweren massiv die Annäherung des 1,3-Dipols. Das besonders selektive Thiobenzophenon-S-methylid lagert sich an Ethylentetracarbonsäureester 830 000mal langsamer an als an TCNE<sup>10</sup>.

Die Umsetzung des Ethylentetracarbonsäure-tetramethylesters mit Diazomethan in Ether war bei 0°C langsam; nach 10 Stunden isolierte man 79% des kristallinen 1-Pyrazolins **6**. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigte das Singulett des 3-H<sub>2</sub> bei  $\delta$  = 5.15 und paarweise gleiche Estermethyl-Gruppen bei 3.68 und 3.80. Die <sup>13</sup>C-Verschiebungen bestätigten die Symmetrie.



Im Gegensatz zu **1** ist das 1-Pyrazolin **6** isolierbar und thermisch von erstaunlicher Stabilität. In Brombenzol bei 140°C vollzog sich die N<sub>2</sub>-Abspaltung mit einer Halbreaktionszeit von 39 min. Die quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zeigte 60% des Cyclopropan-tetracarbonsäureesters **7** an. Vielleicht geht ein Singulett bei  $\delta$  = 4.81 auf das 2-H<sub>2</sub> des 2,3-Dihydrofuran-Derivats **8** (11%) zurück; die Bildung von Dihydrofuran-Abkömmlingen beim 1-Pyrazolin-Zerfall wurde schon früher beobachtet<sup>11</sup>.

Wie begründet man die Thermostabilität des 1-Pyrazolins **6** im Gegensatz zu **1**, das schon über eine kleine Gleichgewichts-Konzentration bei Raumtemperatur Stickstoff verliert? Möglicherweise spielt wieder eine sterische Mesomeriehinderung mit, diesmal die Stabilisierung des Übergangszustands der Ringöffnung an der 1,5-Bindung betreffend. Gleichgültig, ob man einen ein- oder zweistufigen Pyrazolin-Zerfall zugrundelegt<sup>12</sup>, an C-5 gilt es, Radikal oder Anion zu stabilisieren. Wir vermuten, daß die sterische Behinderung auch die Konformation des 1-Pyrazolins betrifft, die für das Herausbrechen der N<sub>2</sub>-Molekel erforderlich ist.

Die Ausbeute an Cyclopropan-Derivat **7** betrug 95% als wir uns des säurekatalysierten Zerfalls von **6** mit Trifluor-

essigsäure in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei Raumtemperatur bedienten. Der Tetramethylester **7** zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Singulets für 3-H<sub>2</sub> und OCH<sub>3</sub> im 1:6-Verhältnis. Die kinetische Messung der Stickstoff-Freisetzung aus **6** in 0.090 M Trifluoressigsäure in Tetrachlorethan bei 25°C ergab eine Halbwertszeit von 31.5 Stunden für die Reaktion pseudoerster Ordnung,  $10^5 k_2 = 6.8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  entsprechend.

Der säurekatalysierte 1-Pyrazolin-Zerfall wurde gelegentlich zur Darstellung von Cyclopropanen der Steroidreihe verwendet<sup>13,14</sup>, erfuhr unseres Wissens aber keine systematische oder mechanistische Bearbeitung; HClO<sub>4</sub> in Aceton<sup>13</sup> oder Et<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub> in Aceton<sup>14</sup> dienten als Katalysatoren. Die Beschränkung liegt wohl darin, daß die Tautomerisierung des 1- zum 2-Pyrazolin unter Säure-Katalyse normalerweise die raschere Reaktion ist. Man kann sich vorstellen, daß die Protonierung einer 3-ständigen Carbonestergruppe die Ringöffnung zum Diazonium-Ion **9** ermöglicht und sich eine Ionenkette über **10** anschließt.

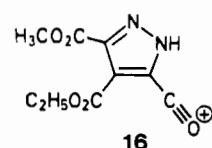
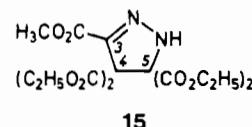
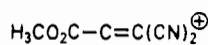
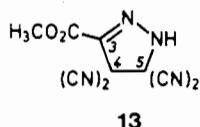
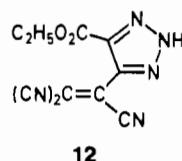
Die Tautomerisierung **6**→**11** wurde schließlich mit wenig konz. Salzsäure in DMSO erzielt. Das kristalline 2-Pyrazolin **11** zeigte die NH-Schwingung bei 3354 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) liegt das 3-H-Singulett bei  $\delta$  = 6.76 und die OCH<sub>3</sub>-Signale fallen bei 3.76 zufällig zusammen. Im <sup>13</sup>C-Spektrum dagegen absorbieren Paare von Estercarbonyl-C-Atomen bei  $\delta$  = 165.5 und 167.0.

Im Zuge der Salzsäure-katalysierten Tautomerisierung in DMSO zum 2-Pyrazolin **11** trat kein N<sub>2</sub>-Verlust auf. Womit hängt die Reaktionslenkung (**7** oder **11**) bei der Säureeinwirkung auf **6** zusammen? Vielleicht dient das Wasser im Medium konz. Salzsäure/DMSO als Protonen-Acceptor. Amüsant und unerklärt ist, daß **6** gegenüber Trifluoressigsäure in DMSO resistent war.

### C. Diazoessigsäure-methylester und Tetracyanethylen

Scribner, Sausen und Prichard<sup>5</sup> erhielten aus Ethyl-diazoacetat und TCNE in THF zu 44% ein gelbes amorphes 1:1-Addukt, das sie aufgrund des IR-Spektrums für das 1,2,3-Triazol-Derivat **12** hielten. TCNE sollte sich somit Acceptor-substituierten Nitrilen anschließen, die in der Tat Diazoalkane unter Bildung von 1,2,3-Triazolen anlagern<sup>15</sup>. TCNE pflegt normalerweise 1,3-Dipole an der CC-Doppelbindung aufzunehmen, obwohl einige Cycloadditionen an die Nitritgruppe gesichert erscheinen, nämlich die eines Azomethin-imins<sup>16</sup> und die des Benzonitril-N-sulfids<sup>17</sup>.

Diazoessigester vereinigt sich mit elektronen-armen Dipolarophilen langsamer als Diazomethan, und zwar um den Faktor 8300 gegenüber Acrylsäure-ethylester (DMF, 40°C)<sup>18</sup>. Die Umsetzung des Methyl-diazoacetats mit einer 1 M Lösung von TCNE in THF bei 25°C lieferte 97% des gelben kristallisierten 2-Pyrazolins **13**. Die infraroten NH-Schwingungen treten bei 3390 (frei) und 3120 cm<sup>-1</sup> (assoz.) auf, und die schwache Absorption bei 2260 cm<sup>-1</sup> ist die eines nicht-konjuguierten Nitrils. Ein kleines breites Signal bei 2120 cm<sup>-1</sup> ist unklar und mag die amerikanischen Autoren zur Zuordnung von Formel **12** veranlaßt haben. Die Intensität der Strettschwingung aliphatischer Nitrile unterliegt großen Schwankungen<sup>19–21</sup>, die ursächlich nicht geklärt sind; es wurde von einem „Löscheffekt“ benachbarter O-Funktionen gesprochen<sup>19</sup>. Für die hohe Intensität der C=N-



Schwingung bei  $1595\text{ cm}^{-1}$  machen wir die Glyoxylsäure-ester-hydrazone-Mesomerie in 13 verantwortlich.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum war nur mit 13, nicht aber mit 12 vereinbar. Die Singulets von C-3, C-4 und C-5 treten bei  $\delta = 132.2, 52.2$  und  $64.0$  auf; die vier Nitril-C-Atome haben paarweise gleiche  $\delta$ -Werte von  $108.0$  und  $109.5$ . Im Massenspektrum deuten wir  $m/z = 135$  mit 14 und 128 ist das TCNE-Radikalkation; selbst  $\text{HCN}^+$  als Basispeak würde für das Triazol 12 unerklärt bleiben. Zwei weitere Literaturangaben, die Diazomethan-Additionen an die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Nitrile ohne ausreichenden Strukturbeweis der Produkte annahmen<sup>22,23</sup>, bedürfen wohl der Kontrolle.

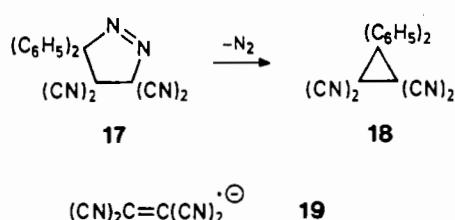
#### D. Diazoessigsäure-methylester und Ethylen-tetra-carbonsäure-tetraethylester

Die 3-tägige 1:1-Umsetzung ohne Solvens bei  $80^\circ\text{C}$  erbrachte 98% des kristallinen 2-Pyrazolins 15. Die höhere Acidität des 5-H im primär gebildeten 1-Pyrazolin ist vermutlich dafür verantwortlich, daß hier die Tautomerisierung zu 15 nicht der gleichen Hemmung unterliegt wie beim 1-Pyrazolin 6. Beim 3-tägigen Erwärmen auf  $80^\circ\text{C}$  kam es übrigens nicht zum Stickstoff-Verlust aus dem Pyrazolin 15.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) von 15 sind zufällig die vier  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Signale mit dem Quartett bei  $\delta = 4.26$  und Triplet bei 1.28 identisch. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man dagegen Triplets bei  $\delta = 62.6$  und  $63.0$  für die paarweise gleichen  $\text{OCH}_2$ -Gruppen, während die vier  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei 13.7 absorbieren; für die vier Carbonyl-C-Atome gibt es zwei Singulets bei  $\delta = 164.8$  und  $165.8$ . Die  $\delta$ -Werte von C-4 und C-5 sind mit 73.3 und 80.7 tieffeld-verschoben, verglichen mit 52.2 und 64.0 für 13. Dies steht im Einklang mit bekannten Substituenten-Effekten<sup>24</sup>:  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  entschirmt um 15 ppm stärker als  $\text{CN}$ . Beim vinylischen C-3 ist der Unterschied erwartungsgemäß kleiner:  $\delta = 132.2$  bei 13 versus 138.9 bei 15. Die Entsprechung in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und die Eindeutigkeit der Struktur 15 belegen 13 überzeugend als Addukt an die CC-Doppelbindung.

#### E. Diphenyldiazomethan und Tetracyanethylen

In einer schon länger zurückliegenden Studie<sup>25</sup> setzte man Diphenyldiazomethan portionsweise der Lösung von

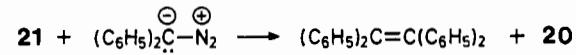
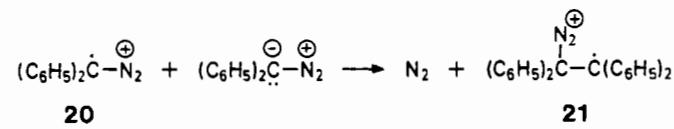


TCNE in wasserfreiem Acetonitril bei  $0^\circ\text{C}$  zu, wobei unter  $\text{N}_2$ -Entbindung die rote Farbe des Diphenyldiazomethans jeweils in wenigen Sekunden verschwand. Quantitativ erhielt man 3,3-Diphenyl-1,1,2,2-cyclopropanetracarbonitril (18), wobei wir aus Analogiegründen das 1-Pyrazolin 17 als Zwischenstufe annehmen.

Für einen kinetischen Vergleich der Dipolarophilen-Aktivitäten gegenüber Diazomethan<sup>26</sup> und Diphenyldiazomethan<sup>9,25</sup> verwendeten wir DMF als Solvens. Nunmehr stellte sich heraus, daß man für TCNE in DMF gar nicht die Cycloadditionskonstante des Diphenyldiazomethans mißt. TCNE löst sich blaßgelb in DMF, im Gegensatz zu den leuchtenden Farben der EDA-Komplexe, die TCNE mit Donor-Lösungsmitteln bildet. Schon vor 25 Jahren wurde die Reduktion des TCNE zum Radikalanion beim Lösen in DMF konstatiert; das ESR-Spektrum stimmte mit dem von kathodisch in Acetonitril erhaltenen 19 überein<sup>27</sup>.

Wir konstatierten, daß die Reaktion des Diphenyldiazomethans mit TCNE in DMF – die Extinktionsabnahme des ersteren wurde verfolgt – nicht der zweiten, sondern bis zu hohen Umsätzen der ersten bzw. pseudoersten Ordnung gehorchte. Daß mehrere Äquivalente Diphenyldiazomethan entfärbt wurden, zeigte die Zerfallskatalyse durch TCNE an. Als Produkte wurden nach Säulenchromatographie an Kieselgel 39% Benzophenon, 29% Benzhydrol und 17% Tetraphenylethylen nachgewiesen; das Cyclopropan 18 trat nicht auf. Der Elektronenübergang von DMF auf TCNE scheint vollständig zu sein. Zusatz von Anthracen führte nicht zum vorübergehenden Auftreten der tiefblau-grünen EDA-Komplex-Farbe.

Sowohl der Zerfall des Diphenyldiazomethans über das Radikalkation<sup>28,29</sup> als auch der über das Radikalanion<sup>30</sup> finden sich beschrieben. Die obigen Produkte weisen – auch a priori wahrscheinlicher – auf das Radikalkation 20 als Kettenträger. Bei der anodischen Oxidation des Diphenyldiazomethans in Acetonitril gelangten Jugelt und Pragst<sup>28</sup> zu 80% Tetraphenylethylen neben etwas Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakolon. Dabei soll es zur Kette über 20 und 21 kommen.



Bethell et al.<sup>29</sup> katalysierten den Zerfall des Diphenyldiazomethans mit Kupfer(II)-perchlorat oder Tris(*p*-bromphenyl)aminium-perchlorat in Acetonitril und fanden neben obigen Produkten noch etwas Benzophenon-azin. Dessen ESR-Spektrum wurde neben dem von 20 beobachtet.

In Chloroform bei 40°C folgte die Umsetzung des Diphenyldiazomethans mit TCNE der zweiten Reaktionsordnung mit  $k_2 = 4.0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , und **18** war das Produkt. Die Cycloaddition an TCNE ist 1000mal rascher als die an Fumardinitril<sup>9</sup>.

Oshima, Arikata und Nagai<sup>31)</sup> gründeten auf die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Systems Diphenyldiazomethan + TCNE einen neuen empirischen Parameter der Solvens-Basizität. Der  $D_n$ -Wert bietet ein Maß für die Donorsolvatation des TCNE im Grundzustand;  $k_2$  ist in Chloroform 180mal rascher als in 1,2-Dimethoxyethan. Hier liegt eine gut begründete Ausnahme von der sonst notorisch geringen Solvensabhängigkeit 1,3-dipolarer Cycloadditionen vor<sup>32)</sup>.

Für ein Forschungsstipendium dankt A. M. der *Alexander-von-Humboldt-Stiftung*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gilt unser Dank für die Unterstützung des Arbeitsprogramms. Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* danken wir für die Ausführung der Mikroanalysen und Herrn *H. Huber* für seine Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte Varian A 60 und Bruker WP 80; <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT (20.15 MHz). — IR-Spektren: Gittergerät 125 der Fa. Perkin-Elmer sowie Fourier-Spektrophotometer IFS 45 der Fa. Bruker. — UV-VIS: Lambda 3 von Perkin-Elmer. — Massenspektren: MS 902 der Fa. AEI, Manchester. — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

**4,5-Dihydro-1H-pyrazol-4,4,5,5-tetracarbonitril** (2-Pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonitril, **2**): Der gerührten und auf -78°C gekühlten Suspension von 2.18 g (17.0 mmol) sublimiertem *Ethylentetracarbonitril* (TCNE) in 40 ml absol. THF tropfte man in 30 min 20 ml 0.853 M (17.6 mmol) *Diazomethan* zu. Man ließ langsam auf Raumtemp. kommen und versetzte mit 200 ml Pentan, die 1 ml Eisessig enthielten. Eine braune Fällung wurde mit Benzol gewaschen (1.824 g, 63%) und aus Ether zu hellbraunen Kristallen mit Schmp. 125–127°C (Zers., 126°C<sup>6</sup>) umgelöst. Es ist nicht sicher, ob es sich um Eigenfarbe handelt; die Chromatographie war mit teilweiser Veränderung verbunden. — IR (KBr): 3333 cm<sup>-1</sup> st, 3279 m (N—H), 3110 m (=C—H), 2260 sschw (C≡N), 2145 sschw (ungeklärt), 1617 schw (C=N); weitere mittelstarke Signale bei 1400, 1172, 1076, 1027, 983, 822, 779, 758, 681. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.65 (3-H), 9.40 (breit, mit D<sub>2</sub>O austauschbar, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 52.8 (s, C-4), 62.7 (s, C-5); 108.0, 110.0 (2s, je 2 CN), 132.9 (dd; d nach Behandlung mit D<sub>2</sub>O, C-3; neben Aufspaltung durch 3-H kleine Long-range-Kopplung mit NH).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub> (170.1) Ber. C 49.42 H 1.18 N 49.40  
Gef. C 49.59 H 1.39 N 49.23

**1-Acetyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-4,4,5,5-tetracarbonitril** (**5**): Der Lösung von 665 mg (3.91 mmol) **2** in 5 ml frisch destilliertem Acetanhydrid fügte man bei 0°C 0.5 ml Pyridin zu. Nach 10 min setzte man langsam 30 ml Eis/Wasser zu und filtrierte 383 mg (45%) **5** ab, Schmp. 220°C (Zers.). Reinigung durch Sublimation bei 160°C/0.1 Torr. — IR (KBr): 3112 cm<sup>-1</sup> m (=C—H), 2260 schw (C≡N), 1715 st (Amid I), 1635 m (C=N); 1380, 1348, 1335 st; 1070, 1055, 1040, 982, 850, 804, 727 m. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.63 (s, CH<sub>3</sub>), 8.86 (s, 3H).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O (212.2) Ber. C 50.94 H 1.90 N 39.61  
Gef. C 50.92 H 2.12 N 39.70

**1,1,2,2-Cyclopropanetetracarbonitril** (**3**): Die Lösung von 480 mg (2.82 mmol) **2** in 2.5 ml [D<sub>6</sub>]DMSO nahm rasch eine dunkelbraune

Farbe an. Nach 30 min zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben den Signalen von **2** bei δ = 7.58 (s, 3-H) und 10.17 (s, NH) noch Singulets unbekannter Zuordnung bei 7.27 und 8.20 sowie ein mit D<sub>2</sub>O verschwindendes Signal bei 7.02; ein gleichfalls austauschbares s bei δ = 6.23 geht auf HCN zurück. Nach 24 h wies das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur noch δ = 3.50 (s, 3-H<sub>2</sub>) auf. Aufarbeitung mit Wasser/Methylenchlorid ergab 390 mg (97%) **3**; das bei 130–140°C/0.1 Torr sublimierte Produkt (350 mg, 87%) zeigte Schmp. 212–213°C (Zers., 223–225°C<sup>5</sup>). — IR (KBr): 3115, 3026 cm<sup>-1</sup> st (C—H), 2267 st (C≡N); 1214, 1104 st; 1426, 1014, 732 m.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (142.1) Ber. C 59.15 H 1.42 N 39.43  
Gef. C 59.27 H 1.61 N 39.49

**4,5-Dihydro-3H-pyrazol-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester** (1-Pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetramethylester, **6**): Der im 0°C-Bad gerührten Lösung von 1.32 g (5.08 mmol) *Ethylentetracarbonsäure-tetramethylester* in 40 ml Ether tropfte man 11 ml etherisches 0.48 M *Diazomethan* (5.28 mmol) zu, das nur langsam verbraucht wurde. Nach 10 h rotierte man das Solvens ab und digerierte mit Hexan/Benzol (5:1): 1.218 g (79%) farbloses **6**, das nach Umkristallisieren aus dem gleichen Medium bei 86–88°C (Zers.) schmolz. — IR (KBr): 1772, 1756, 1737 cm<sup>-1</sup> breit st (C=O), 1563 m (N=N); 1302, 1274, 1234 st (C—O); 1439, 1048 st; 1192, 1101, 963, 865 m. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.68, 3.80 (2s, je 2OCH<sub>3</sub>), 5.15 (s, 3-H<sub>2</sub>); ([D<sub>6</sub>]DMSO): 3.61, 3.73 (2s, 4 OCH<sub>3</sub>), 5.31 (s, 3-H<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.6, 53.9 (2q, je 2 OCH<sub>3</sub>), 61.7 (s, C-4), 85.8 (t, C-3), 106.3 (s, C-5), 164.5, 167.9 (2s, je 2 CO).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (302.2) Ber. C 43.71 H 4.67 N 9.27  
Gef. C 43.89 H 4.62 N 9.34

**1,1,2,2-Cyclopropanetetracarbonsäure-tetramethylester** (**7**): a) Der Lösung von 107.8 mg (0.357 mmol) **6** in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> setzte man 2 Tropfen Trifluoressigsäure zu. Nachdem die kräftige N<sub>2</sub>-Entwicklung abgeklungen war, zeigte die quantitative <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan als zugewogenem Standard 94% **7** (s, 2.19) an.

b) Beim präparativen Versuch destillierten bei 100–115°C (Bad)/0.001 Torr 95% Öl, das aus Ether/Pentan kristallisierte; Schmp. 69.5–70.5°C (71.5–72.0°C<sup>13</sup>). — IR (KBr): 1754, 1730 cm<sup>-1</sup> breit, st (C=O); 1104, 1249, 1292 st (C—O); 1446 st, 1368, 1056, 902, 881 m. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.15 (s, 3-H<sub>2</sub>), 3.71 (s, 4 OCH<sub>3</sub>). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> (274.2) Ber. C 48.18 H 5.15 Gef. C 48.26 H 5.21

c) 297 mg (0.98 mmol) **6** in 5 ml Brombenzol wurden im Ölbad auf 140 ± 0.2°C unter kräftiger Magnetrührung erhitzt; die N<sub>2</sub>-Freisetzung verfolgte man im Nitrometer. Bei der Auftragung von ln(V<sub>∞</sub>/V<sub>∞</sub> - V) gegen die Zeit ergab sich eine Gerade mit  $r = 0.999$  und  $10^4 k_1 = 2.97 \text{ s}^{-1}$ . Die <sup>1</sup>H-NMR-Standardanalyse wies auf 0.59 mmol (60%) **7**; daneben traten mehrere nicht identifizierte Signale auf, das größte bei δ = 4.81.

d) 212 mg (0.70 mmol) **6** entwickelten in 0.090 M Trifluoressigsäure in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 25°C 0.70 mmol N<sub>2</sub>. Die Gesamtentwicklung folgte der ersten Ordnung mit  $10^6 k_{\psi 1} = 6.15 \text{ s}^{-1}$  und  $r = 0.997$ .

**4,5-Dihydro-1H-pyrazol-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetramethyl-ester** (2-Pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetramethylester, **11**): Man versetzte die Lösung von 1.306 g (3.43 mmol) **6** in 5 ml [D<sub>6</sub>]DMSO mit 2 Tropfen konz. Salzsäure. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan (δ = 6.80) als Standard zeigte nach 90 min 2.81 mmol (82%) **11** (3-H, δ = 6.70) und 13% **6** (3-H<sub>2</sub>, δ = 5.31) an; nach 24 h lagen 3.36 mmol (98%) **11** vor. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Methylenchlorid wurden 950 mg (92%) Rohkristallisat aus Benzol/Petrolether umgelöst; Schmp. 113–115°C (Zers.). — IR (KBr): 3354 cm<sup>-1</sup> m, scharf (N—H); 1758, 1740 st

(C=O); 1610 schw (C=N); 1456, 1439 m (Pyrazolin-Banden<sup>34</sup>); 1269, 1236 st, breit (C—O); 1050, 1029 m. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.76 (s, 4 OCH<sub>3</sub>), 6.61 (s, breit, NH), 6.76 (s, 3-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 53.6 (q, 4 OCH<sub>3</sub>), 74.1 (s, C-4), 78.2 (s, C-5), 139.2 (d, C-3); 165.5, 167.0 (2s, je 2 C=O). Dem voll gekoppelten Spektrum entnahm man <sup>3</sup>J(CO,CH<sub>3</sub>) = 4.3 Hz, <sup>1</sup>J(C-3,3-H) = 204.4 Hz, <sup>2</sup>J(C-4,3-H) = 11.8 Hz, <sup>3</sup>J(C-5,3-H) = 1.9 Hz, <sup>1</sup>J(CH<sub>3</sub>) = 148.6 Hz.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (302.2) Ber. C 43.71 H 4.67 N 9.27  
Gef. C 43.59 H 4.73 N 9.13

Beim Versuch der Isomerisierung **6**→**11** mit NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH trat Zersetzung zu nicht identifizierten Produkten auf; keine Veränderung von **6** mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protonenschwamm“) in CDCl<sub>3</sub>.

**4,4,5,5-Tetracyan-4,5-dihydro-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester** (4,4,5,5-Tetracyan-2-pyrazolin-3-carbonsäure-methylester, **13**): Der Lösung von 1.28 g (10 mmol) frisch sublimiertem TCNE in 10 ml absol. THF tropfte man bei 25°C 1.20 g (12 mmol) *Diazoessigsäure-methylester* zu, wobei langsam eine tiefgrüne Farbe auftrat; nach 3 d war im IR-Spektrum die Diazoverbindung nicht mehr zu erkennen. Nach Einengen auf halbes Volumen wurde mit wenig Cyclohexan versetzt und angerieben: 2.21 g (97%) gelbe Kristalle mit Schmp. 120–121°C; die Empfindlichkeit der Verbindung gestattete die Reinigung durch Umkristallisieren oder Umsäubern nicht. — IR (KBr): 3390 cm<sup>-1</sup> m, scharf und 3120 m, breit (NH, frei und assoz.); 2260 schw (C≡N), 2120 schw, breit (?), 1748 st, mit Schulter bei 1718 (C=O), 1595 st (C=N), 1441 (Pyrazolin-Bande); 1211, 1150, 1165 st (C—O); 1333, 977, 755 st. — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 267 nm (3.85). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 4.03 (s, OCH<sub>3</sub>), 10.5 (s, sehr breit, mit D<sub>2</sub>O Austausch, NH). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton/CDCl<sub>3</sub>, 1:1): δ = 52.2 (s, C-4), 54.2 (q, OCH<sub>3</sub>), 64.0 (s, C-5), 108.0 und 109.5 (2s, 2mal 2 CN), 132.2 (s, C-3), 154.4 (s, CO). — MS (70 eV, 100°C): m/z (%) = 228 (M<sup>+</sup>, 6), 201 (M<sup>+</sup> – HCN, 9), 197 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>, 5), 163 (M<sup>+</sup> – CH(CN)<sub>2</sub>, 14), 135 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 14, 16), 128 (TCNE<sup>+</sup>, 14), 59 (CH<sub>3</sub>O—C≡O<sup>+</sup>, 82), 27 (HCN<sup>+</sup>, 100).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (228.2) Ber. C 47.37 H 1.77 N 36.84  
Gef. C 47.11 H 2.30 N 37.73

**4,5-Dihydro-1H-pyrazol-3,4,4,5,5-pentacarbonsäure-(3-methyl-4,4,5,5-tetraethylester)** (2-Pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetraethylester-3-carbonsäure-methylester, **15**): 3.16 g (10 mmol) *Ethylen-tetracarbonsäure-tetraethylester* und 1.00 g (10 mmol) *Diazoessigsäure-methylester* wurden 3 d unter N<sub>2</sub> auf 80°C erhitzt. Nach Anreiben mit Ether kristallisierten 4.16 g (100%) farblose Balken mit Schmp. 69–71°C. Das aus Chloroform/Pentan (1:1) umkristallisierte **15** (3.98 g, 98%) schmolz bei 80°C. — IR (KBr): 3360 cm<sup>-1</sup> m (N—H); 1762, 1754, 1740 sst (C=O); 1580 m (C=N), 1445 m (Pyrazolin-Bande); 1227, 1303 st (C—O); 1372, 1198, 1152, 1042, 1020 m. — UV (Acetonitril): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 283 nm (3.88). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 und 4.26 (t und q, J = 8.0 Hz, 4 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.86 (s, OCH<sub>3</sub>), 7.40 (s, austauschbar mit D<sub>2</sub>O, NH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (q, 4 CH<sub>3</sub>), 52.3 (q, OCH<sub>3</sub>), 62.6 und 63.0 (t, je 2 OCH<sub>2</sub>), 73.3 (s, C-4), 80.7 (s, C-5), 138.9 (s, C-3), 161.3 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 164.8 und 165.8 (2s, je 2 CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). — MS (70 eV, 80°C): m/z (%) = 416 (M<sup>+</sup>, 6), 344 (M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 299 (344 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 10), 271 (299 – CO, 23), 225 (16, 100), 196 (225 – CO, 18).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (416.4) Ber. C 49.03 H 5.81 N 6.73  
Gef. C 49.00 H 5.85 N 6.87

**3,3-Diphenyl-1,1,2,2-cyclopropanetetracarbonitril** (**18**): a)<sup>25</sup> 1.92 g (15.0 mmol) sublimiertes TCNE wurden in 50 ml wasserfreiem Ace-

tonitril gelöst und bei 0°C unter Röhren portionsweise mit 2.91 g (15.0 mmol) *Diphenyldiazomethan* versetzt; die rote Farbe verschwand nach jeder Zugabe in wenigen Sekunden; dabei trat N<sub>2</sub> aus und ein farbloser Niederschlag schied sich ab. Nach Abrotieren des Solvens bis auf einige ml saugte man ab: 4.40 g (100%) mit Schmp. 262–266°C nach Schwarzfärbung ab 240°C. Die Analyseprobe des farblosen **18** kam aus Ethanol und schmolz bei 265–266°C (Zers.). — IR (KBr): 2250 cm<sup>-1</sup> m (C≡N); 1598, 1563 schw, 1495 st (aromat. Ringschwingung); 1030 schw (Cyclopropan); 708, 747, 694, 765 st, 778, 724 m (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging).

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (294.30) Ber. C 77.54 H 3.43 N 19.04  
Gef. C 77.75 H 3.34 N 19.22  
Molmasse 289  
(dampfdruckosmometrisch in Aceton)

b) 167 mg (0.86 mmol) *Diphenyldiazomethan* und 110 mg (0.86 mmol) TCNE wurden in 10 ml Chloroform bei 40°C eingerührt. Nach Verschwinden der roten Farbe brachte man zur Trockne und erhielt aus Ethanol in 2 Fraktionen 210 mg (83%) **18**.

*Diphenyldiazomethan und TCNE in DMF*: 468 mg (3.65 mmol) TCNE lösten sich blaßgelb in 90 ml frisch destilliertem, aber nicht eignen von Wasser befreitem DMF bei 40°C. Unter Argon tropfte man 1.62 g (8.34 mmol) *Diphenyldiazomethan* in 30 ml DMF zu, wobei die rote Farbe sogleich verschwand. Man befreite i. Vak. vom Solvens, zuletzt bei 0.1 Torr, und brachte das gelbe Öl in Chloroform auf eine Kieselgel-Säule auf; mit Pentan/Methylenchlorid (10:1, ansteigend bis 10:3) eluierte man 0.23 g (17%) *Tetraphenylethylen*, Schmp. 212°C, Misch.-Schmp. ohne Depression. Es folgten 0.60 g (39%) *Benzophenon*; Vergleich mit authent. Probe auf Dünnenschicht sowie im Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, 227–230°C. Als dritte Fraktion fielen 0.45 g (29%) *Benzhydrol* an; aus Petrolether farblose Nadeln, Schmp. 66.5°C (Misch.-Schmp., IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich mit authent. Präparat). Benzophenon und Benzhydrol gingen wohl aus der Reaktion von Zwischenstufen mit Wasser hervor.

*Kinetische Versuche*: a) Die Extinktionsabnahme von 2.65 mM *Diphenyldiazomethan* in DMF wurde in Gegenwart von 4.24 mM TCNE bei 40.0 ± 0.1°C mit dem UV/VIS-Spektrophotometer (λ = 520 nm) in der 5-cm-Küvette zeitlich verfolgt. 20 Meßpunkte bis 93proz. Umsatz ergaben bei Auswertung nach 1. Ordnung eine Gerade mit r = 0.999 und 10<sup>3</sup>k<sub>1</sub> = 4.34 s<sup>-1</sup> (bei 3 Wiederholungen 4.20, 4.94, 5.18).

b) Die Umsetzung in Chloroform bei 40°C, 2.83 mM an *Diphenyldiazomethan* und 3.18 mM an TCNE, wurde bei 520 nm (ε = 90.7) gemessen und ergab k<sub>2</sub> = 3.98 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> mit r = 0.999; 2 weitere Messungen mit 2.01 und 3.56 mM *Diphenyldiazomethan* erbrachten k<sub>2</sub> = 4.04 und 3.92 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

2: 89642-45-5 / 3: 2424-32-0 / 5: 105020-47-1 / 6: 105020-48-2 / 7: 7605-66-5 / 11: 105020-49-3 / 13: 105020-50-6 / 15: 105020-51-7 / 18: 57459-39-9 / (MeO<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>C=C(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>: 1733-15-9 / MeO<sub>2</sub>CCHN<sub>2</sub>: 6832-16-2 / CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 334-88-3 / Ph<sub>2</sub>CN: 883-40-9 / Ph<sub>2</sub>C=CPh<sub>2</sub>: 632-51-9 / PhCOPh: 119-61-9 / PhCH(OH)Ph: 91-01-0 / TCNE: 670-54-2

<sup>1)</sup> 91. Mitteilung: W. Fliege, R. Grashey, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1194.

<sup>2)</sup> O. E. Polansky, P. Schuster, in *Chemische Elementarprozesse*, S. 309, Springer-Verlag, Berlin 1968. — O. E. Polansky, *Angew. Chem.* **78** (1966) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 974.

<sup>3)</sup> H. Kisch, O. E. Polansky, P. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 805.

<sup>4)</sup> F. Nierlich, P. Schuster, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 438. — H. Kisch, F. Mark, O. E. Polansky, *ebenda* **102** (1971) 448.

<sup>5)</sup> R. M. Scribner, G. N. Sausen, W. W. Prichard, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1440.

<sup>6)</sup> J. Bastús, J. Castells, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 216.

<sup>7)</sup> Vorläuf. Mitteilung: U. Eichenauer, R. Huisgen, A. Mitra, J. R. Moran, *Heterocycles* (im Druck).

<sup>8)</sup> Vgl. das Verhalten des 2-Pyrazolins aus Diazomethan und 2,3-Dicyanfumarsäure-dimethylester: R. Huisgen, A. Mitra, J. R. Moran, *Chem. Ber.* **120** (1987) 159, nachstehend.

<sup>9)</sup> L. Fišera, J. Geittner, R. Huisgen, H.-U. Reissig, *Heterocycles* **10** (1978) 153.

<sup>10)</sup> R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4185.

<sup>11)</sup> D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje, *Canad. J. Chem.* **43** (1965) 1398.

<sup>12)</sup> K. Mackenzie in *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Compounds* (S. Patai, Herausg.) Teil 1, S. 354, J. Wiley, New York 1975.

<sup>13)</sup> R. Wiechert, E. Kaspar, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1710.

<sup>14)</sup> G. Nominé, D. Bertin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 550; V. Gheorgian, N. Kundu, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1755.

<sup>15)</sup> Übersicht: M. Regitz, H. Heydt, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Herausg.), Bd. 1, S. 533, Wiley-Interscience, New York 1984.

<sup>16)</sup> K. Burger, H. Schickaneder, M. Pinzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 30.

<sup>17)</sup> J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 620.

<sup>18)</sup> J. Geittner, R. Huisgen, H.-U. Reissig, *Heterocycles* **11** (1978) 109.

<sup>19)</sup> R. E. Kitson, N. E. Griffith, *Anal. Chem.* **24** (1952) 334.

<sup>20)</sup> P. Sensi, G. Gallo, *Gazz. Chim. Ital.* **85** (1955) 224.

<sup>21)</sup> R. Huisgen, E. Laschtuvka, *Chem. Ber.* **93** (1960) 65.

<sup>22)</sup> I. Hirao, Y. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **45** (1972) 2055.

<sup>23)</sup> F. M. Dean, R. S. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981** 224.

<sup>24)</sup> E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, S. C 70, Springer-Verlag, Berlin 1976.

<sup>25)</sup> J. Geittner, *Dissertation*, Univ. München 1974.

<sup>26)</sup> J. Geittner, R. Huisgen, R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 881.

<sup>27)</sup> P. H. Rieger, I. Bernal, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3918.

<sup>28)</sup> W. Jugelt, F. Pragst, *Angew. Chem.* **80** (1968) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 290.

<sup>29)</sup> D. Bethell, K. L. Handoo, S. A. Fairhurst, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 707.

<sup>30)</sup> D. Bethell, V. D. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 841.

<sup>31)</sup> T. Oshima, S. Arikata, T. Nagai, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 204; (M) 2518.

<sup>32)</sup> Übersicht: R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Herausg.), Bd. 1, S. 76–90, Wiley-Interscience, New York 1984.

<sup>33)</sup> F. Stohmann, C. Kleber, *J. Prakt. Chem.* **153** (1982) 475.

<sup>34)</sup> Im Bereich  $1435 - 1455 \text{ cm}^{-1}$  fanden wir früher bei 2-Pyrazolinen mittelstarke bis starke Bänder: Lit.<sup>1)</sup>.

[216/86]