

1,3-Dipolare Cycloadditionen, 92¹⁾

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,
Karlsstraße 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 Tetracyanethylens und des Ethylentetracarbonsäureesters statt. Das Verhalten der 1- und 2-Pyrazoline zeigt Abweichungen von der Norm.

Bei den Umsetzungen von Diazoalkanen mit sehr elektronen-armen Ethylenen entstehen häufig unter Stickstoffabgabe Produkte der Olefin-Alkylierung oder Cyclopropane. Die Auffassung, daß sich diese Reaktionen über Diazonium- und Carbenium-Zwitterionen vollziehen²⁾, erwies sich als irrig. Nahm man die Reaktion bei -50°C vor, ließen sich die 1-Pyrazoline NMR-spektroskopisch nachweisen³⁾. 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 wiesen⁴⁾.

A. Diazomethan und Tetracyanethylen

Nach Scribner, Sausen und Prichard⁵⁾ ist die Umsetzung des Tetracyanethylens (TCNE) mit Diazomethan in THF von kräftiger Stickstoff-Abspaltung begleitet; 38% 1,1,2,2-Cyclopropan-tetracarbonitril (**3**) wurden isoliert. Bastús und Castells⁶⁾ 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 dienen die IR-Spektren als Indiz.

Bei der Nacharbeitung gelang es uns lediglich, das 2-Pyrazolin **2** in reiner Form zu isolieren⁷⁾. 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 ¹H-NMR-Spektrum mit 3-H bei $\delta = 7.65$ und NH bei 9.40. Im ¹³C-

1,3-Dipolar Cycloadditions, 92¹⁾. — 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 ethylentetracarboxylic ester. The behavior of the 1- and 2-pyrazolines deviates from the rule.

Spektrum verriet das Dublett für C-3 bei $\delta = 132.9$ eine zusätzliche kleine Fernkopplung mit NH, die nach D₂O-Zusatz verschwand. Zwei Singulets bei $\delta = 108.0$ und 110.0 für vier Nitrilgruppen zeigten die Symmetrieebene an.

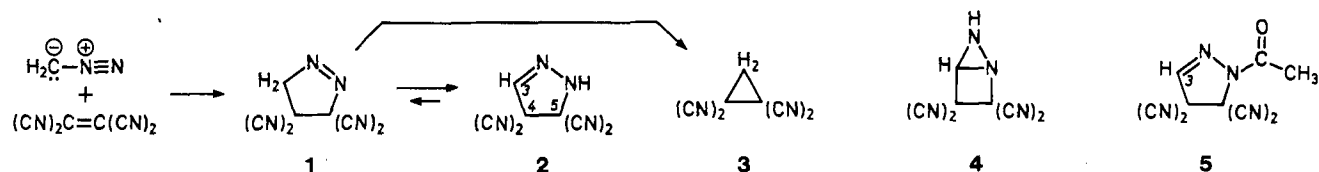
Die Lösung von **2** in [D₆]DMSO nahm rasch eine dunkelbraune Farbe an und zeigte nach 24 Stunden nur noch das ¹H-NMR-Singulett bei $\delta = 3.50$ für das 3-H₂ des Cyclopropanes **3**. Vermutlich geht die Stickstoff-Abspaltung auf eine bescheidene Gleichgewichts-Konzentration des 1-Pyrazolins **1** 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-Cyclopropan-tetracarbonitril (**3**).

Die zeitliche Verfolgung des ¹H-NMR-Spektrums von **2** in [D₆]DMSO brachte ein komplexes Geschehen an den Tag. Neue Singulets traten bei $\delta = 7.27$ und 7.02 auf; das letztere war ebenso wie das der Blausäure bei $\delta = 6.23$ mit D₂O austauschbar. Wir halten eine reversible HCN-Eliminierung aus **2** unter Bildung eines 4H-Pyrazols für möglich⁸⁾.

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^{-1} auf.

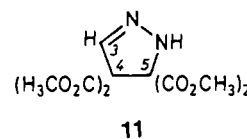
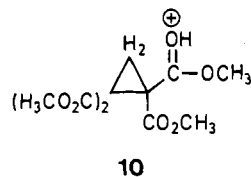
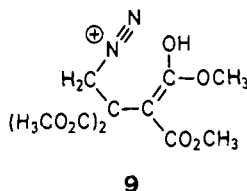
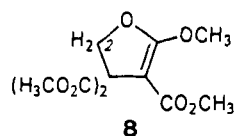
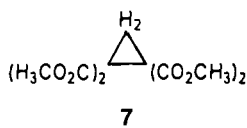
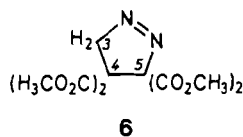
B. Diazomethan und Ethylentetracarbonsäureester

Konjugation mit der Carbonester-Gruppe steigert die dipolare 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 Fumarsäurediethylester 6mal rascher als mit Fumardinitril (DMF, 40°C)⁹⁾. Diese Überlegenheit gilt jedoch nicht für den Vergleich des Ethylentetracarbonsäureesters 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-methyld lagert sich an Ethylentetracarbonsäureester 830 000mal langsamer an als an TCNE¹⁰.

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 ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigte das Singulett des 3-H₂ bei $\delta = 5.15$ und paarweise gleiche Ester-methyl-Gruppen bei 3.68 und 3.80. Die ¹³C-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 N₂-Abspaltung mit einer Halbreaktionszeit von 39 min. Die quantitative ¹H-NMR-Analyse zeigte 60% des Cyclopropan-tetracarbonsäureesters **7** an. Vielleicht geht ein Singulett bei $\delta = 4.81$ auf das 2-H₂ des 2,3-Dihydrofuran-Derivats **8** (11%) zurück; die Bildung von Dihydrofuran-Abkömmlingen beim 1-Pyrazolin-Zerfall wurde schon früher beobachtet¹¹.

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 Mesomerie-hinderung mit, diesmal die Stabilisierung des Übergangszustands der Ringöffnung an der 1,5-Bindung betreffend. Gleichgültig, ob man einen ein- oder zweistufigen Pyrazolin-Zerfall zugrundelegt¹², 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 N₂-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 ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets für 3-H₂ und OCH₃ 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^{13,14}, erfuhr unseres Wissens aber keine systematische oder mechanistische Bearbeitung; HClO₄ in Aceton¹³ oder Et₂O-BF₃ in Aceton¹⁴ 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.

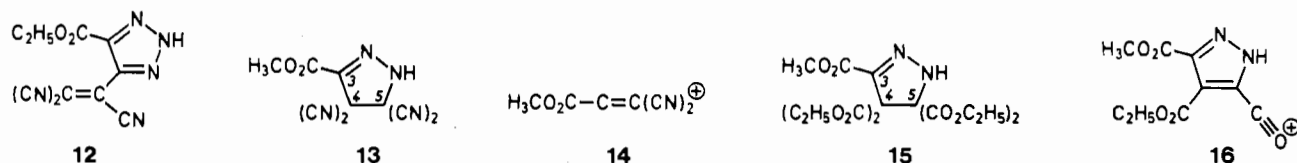
Die Tautomerisierung **6** → **11** wurde schließlich mit wenig konz. Salzsäure in DMSO erzielt. Das kristalline 2-Pyrazolin **11** zeigte die NH-Schwingung bei 3354 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) liegt das 3-H-Singulett bei $\delta = 6.76$ und die OCH₃-Signale fallen bei 3.76 zufällig zusammen. Im ¹³C-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 N₂-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 Prichard⁵ 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 anlagern¹⁵. TCNE pflegt normalerweise 1,3-Dipole an der CC-Doppelbindung aufzunehmen, obwohl einige Cycloadditionen an die Nitrilgruppe gesichert erscheinen, nämlich die eines Azomethin-imins¹⁶ und die des Benzonitril-N-sulfids¹⁷.

Diazoessigester vereinigt sich mit elektronen-armen Dipolarophilen langsamer als Diazomethan, und zwar um den Faktor 8300 gegenüber Acrylsäure-ethylester (DMF, 40°C)¹⁸. 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⁻¹ (assoz.) auf, und die schwache Absorption bei 2260 cm⁻¹ ist die eines nicht-konjugierten Nitrils. Ein kleines breites Signal bei 2120 cm⁻¹ ist unklar und mag die amerikanischen Autoren zur Zuordnung von Formel **12** veranlaßt haben. Die Intensität der Streckschwingung aliphatischer Nitrile unterliegt großen Schwankungen¹⁹⁻²¹, die ursächlich nicht geklärt sind; es wurde von einem „Löscheffekt“ benachbarter O-Funktionen gesprochen¹⁹. Für die hohe Intensität der C=N-



Schwingung bei 1595 cm^{-1} machen wir die Glyoxylsäure-ester-hydrason-Mesomerie in **13** verantwortlich.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum war nur mit **13**, nicht aber mit **12** vereinbar. Die Singulett 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 δ -Werte von 108.0 und 109.5. Im Massenspektrum deuten wir $m/z = 135$ mit **14** und 128 ist das TCNE-Radikalkation; selbst HCN^+ als Basispeak würde für das Triazol **12** unerklärt bleiben. Zwei weitere Literaturangaben, die Diazomethan-Additionen an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung α,β -ungesättigter Nitrile ohne ausreichenden Strukturbeweis der Produkte annehmen^{22,23}, bedürfen wohl der Kontrolle.

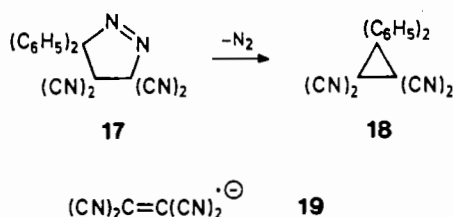
D. Diazoessigsäure-methylester und Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester

Die 3-tägige 1:1-Umsetzung ohne Solvens bei 80°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°C kam es übrigens nicht zum Stickstoff-Verlust aus dem Pyrazolin **15**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **15** sind zufällig die vier OC_2H_5 -Signale mit dem Quartett bei $\delta = 4.26$ und Triplett bei 1.28 identisch. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man dagegen Triplets bei $\delta = 62.6$ und 63.0 für die paarweise gleichen OCH_2 -Gruppen, während die vier 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 δ -Werte von C-4 und C-5 sind mit 73.3 und 80.7 tieffeldverschoben, verglichen mit 52.2 und 64.0 für **13**. Dies steht im Einklang mit bekannten Substituenten-Effekten²⁴⁾: CO_2CH_3 schirmt um 15 ppm stärker als CN. Beim vinylicischen C-3 ist der Unterschied erwartungsgemäß kleiner: $\delta = 132.2$ bei **13** versus 138.9 bei **15**. Die Entsprechung in den ^{13}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 Studie²⁵⁾ setzte man Diphenyldiazomethan portionsweise der Lösung von

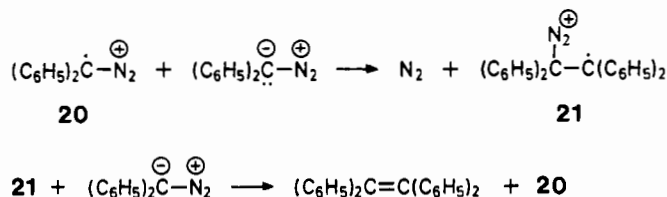


TCNE in wasserfreiem Acetonitril bei 0°C zu, wobei unter N₂-Entbindung die rote Farbe des Diphenyldiazomethans jeweils in wenigen Sekunden verschwand. Quantitativ erhielt man 3,3-Diphenyl-1,1,2,2-cyclopropan-tetracarbonitril (**18**), wobei wir aus Analogiegründen das 1-Pyrazolin **17** als Zwischenstufe annehmen.

Für einen kinetischen Vergleich der Dipolarophilen-Aktivitäten gegenüber Diazomethan²⁶⁾ und Diphenyldiazomethan^{9,25)} 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** überein²⁷⁾.

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 tiefblaugrünen EDA-Komplex-Farbe.

Sowohl der Zerfall des Diphenyldiazomethans über das Radikalkation^{28,29)} als auch der über das Radikalanion³⁰⁾ 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 Pragst²⁸⁾ zu 80% Tetraphenylethylen neben etwas Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakolon. Dabei soll es zur Kette über **20** und **21** kommen.



Bethell et al.²⁹⁾ 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 Fumardinitril⁹⁾.

Oshima, Arikata und Nagai³¹⁾ gründeten auf die Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Systems Diphenyldiazomethan + TCNE einen neuen empirischen Parameter der Solvens-Basizität. Der D_p -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 vor³²⁾.

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

¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian A 60 und Bruker WP 80; ¹³C-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°C⁶⁾) umgelöst. Es ist nicht sicher, ob es sich um Eigenfarbe handelt; die Chromatographie war mit teilweiser Veränderung verbunden. — IR (KBr): 3333 cm⁻¹ 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. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 7.65$ (3-H), 9.40 (breit, mit D₂O austauschbar, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 52.8$ (s, C-4), 62.7 (s, C-5); 108.0, 110.0 (2s, je 2 CN), 132.9 (dd; d nach Behandlung mit D₂O, C-3; neben Aufspaltung durch 3-H kleine Long-range-Kopplung mit NH).

C₇H₂N₆ (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⁻¹ m (=C—H), 2260 schw (C≡N), 1715 sst (Amid I), 1635 m (C=N); 1380, 1348, 1335 st; 1070, 1055, 1040, 982, 850, 804, 727 m. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 2.63$ (s, CH₃), 8.86 (s, 3-H).

C₉H₄N₆O (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 [D₆]DMSO nahm rasch eine dunkelbraune

Farbe an. Nach 30 min zeigte das ¹H-NMR-Spektrum neben den Signalen von 2 bei $\delta = 7.58$ (s, 3-H) und 10.17 (s, NH) noch Singulets unbekannter Zuordnung bei 7.27 und 8.20 sowie ein mit D₂O verschwindendes Signal bei 7.02; ein gleichfalls austauschbares s bei $\delta = 6.23$ geht auf HCN zurück. Nach 24 h wies das ¹H-NMR-Spektrum nur noch $\delta = 3.50$ (s, 3-H₂) 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°C⁵⁾). — IR (KBr): 3115, 3026 cm⁻¹ st (C—H), 2267 st (C≡N); 1214, 1104 st; 1426, 1014, 732 m.

C₇H₂N₄ (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-tetramethylester (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⁻¹ breit st (C=O), 1563 m (N=N); 1302, 1274, 1234 sst (C—O); 1439, 1048 st; 1192, 1101, 963, 865 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.68$, 3.80 (2s, je 2 OCH₃), 5.15 (s, 3-H₂); ([D₆]DMSO): 3.61, 3.73 (2s, 4 OCH₃), 5.31 (s, 3-H₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 53.6$, 53.9 (2q, je 2 OCH₃), 61.7 (s, C-4), 85.8 (t, C-3), 106.3 (s, C-5), 164.5, 167.9 (2s, je 2 CO).

C₁₁H₁₄N₂O₈ (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 CDCl₃ setzte man 2 Tropfen Trifluoressigsäure zu. Nachdem die kräftige N₂-Entwicklung abgeklungen war, zeigte die quantitative ¹H-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°C³³⁾). — IR (KBr): 1754, 1730 cm⁻¹ breit, st (C=O); 1104, 1249, 1292 st (C—O); 1446 st, 1368, 1056, 902, 881 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.15$ (s, 3-H₂), 3.71 (s, 4 OCH₃).

C₁₁H₁₄O₈ (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 Magnetührung erhitzt; die N₂-Freisetzung verfolgte man im Nitrometer. Bei der Auftragung von $\ln(V_\infty/V_\infty - V_t)$ gegen die Zeit ergab sich eine Gerade mit $r = 0.999$ und $10^4 k_1 = 2.97 \text{ s}^{-1}$. Die ¹H-NMR-Standardanalyse wies auf 0.59 mmol (60%) 7; daneben traten mehrere nicht identifizierte Signale auf, das größte bei $\delta = 4.81$.

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 N₂. 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-tetramethylester (2-Pyrazolin-4,4,5,5-tetracarbonsäure-tetramethylester, 11): Man versetzte die Lösung von 1.306 g (3.43 mmol) 6 in 5 ml [D₆]DMSO mit 2 Tropfen konz. Salzsäure. Die ¹H-NMR-Analyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan ($\delta = 6.80$) als Standard zeigte nach 90 min 2.81 mmol (82%) 11 (3-H, $\delta = 6.70$) und 13% 6 (3-H₂, $\delta = 5.31$) an; nach 24 h lagen 3.36 mmol (98%) 11 vor. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Methylenchlorid wurden 950 mg (92%) Rohkristallat aus Benzol/Petrolether umgelöst; Schmp. 113–115°C (Zers.). — IR (KBr): 3354 cm⁻¹ m, scharf (N—H); 1758, 1740 st

(C=O); 1610 schw (C=N); 1456, 1439 m (Pyrazolin-Banden³⁴); 1269, 1236 st, breit (C—O); 1050, 1029 m. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (s, 4 OCH₃), 6.61 (s, breit, NH), 6.76 (s, 3-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 53.6 (q, 4 OCH₃), 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 ³J(CO,CH₃) = 4.3 Hz, ¹J(C-3,3-H) = 204.4 Hz, ²J(C-4,3-H) = 11.8 Hz, ³J(C-5,3-H) = 1.9 Hz, ¹J(CH₃) = 148.6 Hz.

C₁₁H₁₄N₂O₈ (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 NaOCH₃/CH₃OH trat Zersetzung zu nicht identifizierten Produkten auf; keine Veränderung von 6 mit 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin („Protonschwamm“) in CDCl₃.

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 Umfällen nicht. — IR (KBr): 3390 cm⁻¹ 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_{max} (lg ε) = 267 nm (3.85). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.03 (s, OCH₃), 10.5 (s, sehr breit, mit D₂O Austausch, NH). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/CDCl₃, 1:1): δ = 52.2 (s, C-4), 54.2 (q, OCH₃), 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⁺, 6), 201 (M⁺ — HCN, 9), 197 (M⁺ — OCH₃, 5), 163 (M⁺ — CH(CN)₂, 14), 135 (C₄H₃N₂O₂⁺, 14, 16), 128 (TCNE⁺, 14), 59 (CH₃O—C≡O⁺, 82), 27 (HCN⁺, 100).

C₉H₄N₆O₂ (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) Ethylentetracarbonsäure-tetraethylester und 1.00 g (10 mmol) Diazoessigsäure-methylester wurden 3 d unter N₂ 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⁻¹ 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_{max} (lg ε) = 283 nm (3.88). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 und 4.26 (t und q, J = 8.0 Hz, 4 CH₃CH₂O), 3.86 (s, OCH₃), 7.40 (s, austauschbar mit D₂O, NH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.7 (q, 4 CH₃), 52.3 (q, OCH₃), 62.6 und 63.0 (t, je 2 OCH₂), 73.3 (s, C-4), 80.7 (s, C-5), 138.9 (s, C-3), 161.3 (s, CO₂CH₃), 164.8 und 165.8 (2s, je 2 CO₂C₂H₅). — MS (70 eV, 80°C): m/z (%) = 416 (M⁺, 6), 344 (M⁺ — CO₂C₂H₄), 299 (344 — C₂H₅O, 10), 271 (299 — CO, 23), 225 (16, 100), 196 (225 — CO, 18).

C₁₇H₂₄N₂O₁₀ (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)²⁵ 1.92 g (15.0 mmol) sublimiertes TCNE wurden in 50 ml wasserfreiem Ace-

tonitril gelöst und bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 2.91 g (15.0 mmol) Diphenyldiazomethan versetzt; die rote Farbe verschwand nach jeder Zugabe in wenigen Sekunden; dabei trat N₂ 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 Analysenprobe des farblosen 18 kam aus Ethanol und schmolz bei 265–266°C (Zers.). — IR (KBr): 2250 cm⁻¹ m (C≡N); 1598, 1563 schw, 1495 st (aromat. Ringschwingung); 1030 schw (Cyclopropan); 708, 747, 694, 765 st, 778, 724 m (C₆H₅-Wagging).

C₁₉H₁₀N₄ (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 eigens 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 Dünnschicht 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 ¹H-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 10³k₁ = 4.34 s⁻¹ (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 k₂ = 3.98 M⁻¹s⁻¹ mit r = 0.999; 2 weitere Messungen mit 2.01 und 3.56 mM Diphenyldiazomethan erbrachten k₂ = 4.04 und 3.92 M⁻¹s⁻¹.

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 / (MeO₂C)₂C=C(CO₂Me)₂: 1733-15-9 / MeO₂CCHN₂: 6832-16-2 / CH₂N₂: 334-88-3 / Ph₂CN₂: 883-40-9 / Ph₂C=CPH₂: 632-51-9 / PhCOPh: 119-61-9 / PhCH(OH)Ph: 91-01-0 / TCNE: 670-54-2

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

²⁾ 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.

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

- ⁴⁾ F. Nierlich, P. Schuster, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **102** (1971) 438. — H. Kisch, F. Mark, O. E. Polansky, *ebenda* **102** (1971) 448.
- ⁵⁾ R. M. Scribner, G. N. Sausen, W. W. Prichard, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 1440.
- ⁶⁾ J. Bastús, J. Castells, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 216.
- ⁷⁾ Vorläuf. Mitteilung: U. Eichenauer, R. Huisgen, A. Mitra, J. R. Moran, *Heterocycles* (im Druck).
- ⁸⁾ 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.
- ⁹⁾ L. Fišera, J. Geittner, R. Huisgen, H.-U. Reissig, *Heterocycles* **10** (1978) 153.
- ¹⁰⁾ R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4185.
- ¹¹⁾ D. E. McGreer, N. W. K. Chiu, M. G. Vinje, *Canad. J. Chem.* **43** (1965) 1398.
- ¹²⁾ K. Mackenzie in *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Compounds* (S. Patai, Herausg.) Teil 1, S. 354, J. Wiley, New York 1975.
- ¹³⁾ R. Wiechert, E. Kaspar, *Chem. Ber.* **93** (1960) 1710.
- ¹⁴⁾ G. Nominé, D. Bertin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1960**, 550; V. Gheorgian, N. Kundu, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1755.
- ¹⁵⁾ Übersicht: M. Regitz, H. Heydt, in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Herausg.), Bd. 1, S. 533, Wiley-Interscience, New York 1984.
- ¹⁶⁾ K. Burger, H. Schickaneder, M. Pinzel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 30.
- ¹⁷⁾ J. E. Franz, R. K. Howe, H. K. Pearl, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 620.
- ¹⁸⁾ J. Geittner, R. Huisgen, H.-U. Reissig, *Heterocycles* **11** (1978) 109.
- ¹⁹⁾ R. E. Kitson, N. E. Griffith, *Anal. Chem.* **24** (1952) 334.
- ²⁰⁾ P. Sensi, G. Gallo, *Gazz. Chim. Ital.* **85** (1955) 224.
- ²¹⁾ R. Huisgen, E. Laschtuvka, *Chem. Ber.* **93** (1960) 65.
- ²²⁾ I. Hirao, Y. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **45** (1972) 2055.
- ²³⁾ F. M. Dean, R. S. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981** 224.
- ²⁴⁾ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Struktur- aufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, S. C70, Springer-Verlag, Berlin 1976.
- ²⁵⁾ J. Geittner, *Dissertation*, Univ. München 1974.
- ²⁶⁾ J. Geittner, R. Huisgen, R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 881.
- ²⁷⁾ P. H. Rieger, I. Bernal, G. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 3918.
- ²⁸⁾ W. Jugelt, F. Pragst, *Angew. Chem.* **80** (1968) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 290.
- ²⁹⁾ D. Bethell, K. L. Handoo, S. A. Fairhurst, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 707.
- ³⁰⁾ D. Bethell, V. D. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 841.
- ³¹⁾ T. Oshima, S. Arikata, T. Nagai, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 204; (M) 2518.
- ³²⁾ Übersicht: R. Huisgen in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* (A. Padwa, Herausg.), Bd. 1, S. 76–90, Wiley-Interscience, New York 1984.
- ³³⁾ F. Stohmann, C. Kleber, *J. Prakt. Chem.* **153** (1982) 475.
- ³⁴⁾ Im Bereich 1435–1455 cm⁻¹ fanden wir früher bei 2-Pyrazolinen mittelstarke bis starke Banden: Lit.¹⁾

[216/86]