

## Bismalondialdehydverbindungen, 2. Mitt.:

### Darstellung und Reaktionen von Bipyrazolen und Biisoxazolen

Von

Franz Wille und Walter Schwab

Institut für Anorganische Chemie, Universität München,  
Bundesrepublik Deutschland

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1977)

*Bis-malondialdehyde Compounds, II: Synthesis and Reactions  
of Bipyrazoles and Biisoxazoles*

Starting from 4-ethynyl-4*H*-pyrane-3,5-dicarbaldehyde (**3 a**) methane derivatives were obtained with substituents being five membered rings containing N-atoms—such as 4,4'-dipyrazolylketone and 4,4'-dipyrazolyl-4-triazolylmethane. Reactions of the new methane derivatives were studied.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten und die Bildung von Bipyrazolen und Biisoxazolen aus 3-Ethynyl-2,4-diformyl-pentandial (**1**), seinem Dinatriumsalz **2** und seinem Anhydrid, dem 4-Ethynyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd (**3**)<sup>1</sup> beschrieben.

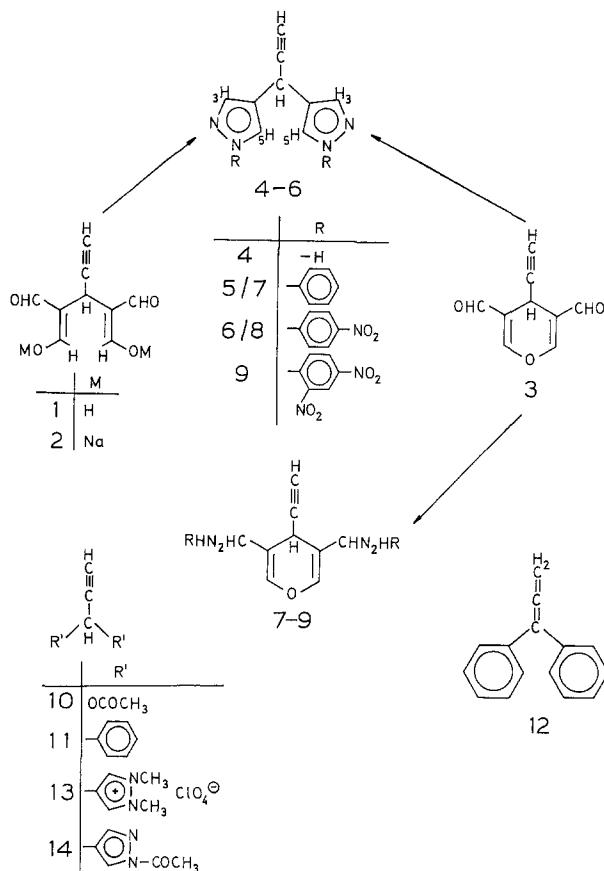
Bekanntlich bilden Malondialdehyde mit Hydrazinhydrat und N-mono-substituierten Hydrazinen Pyrazole<sup>2, 3</sup> und mit N,N'-disubstituierten Hydrazinen 1,2-disubstituierte Pyrazoliumsalze<sup>4</sup>.

Setzt man die Malondialdehydverbindungen **1** bzw. **2** mit Hydrazinhydrat, Phenylhydrazin und 4-Nitrophenylhydrazin in saurer wässriger Lösung bei 0 °C um, so bilden sich in guten Ausbeuten die 3,3-Di(4-pyrazolyl)-1-propyne **4**, **5** und **6**. **4** erhält man auch aus **3** und Hydrazinhydrat bei 10 °C in methanolischer Lösung. Führt man die Reaktion bei höherer Temperatur durch, so nimmt die Ausbeute an **4** rasch ab, und man isoliert ein möglicherweise polymeres Hydrazon. Mit Phenylhydrazin, 4-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in essig bzw. salzsaurer Lösung werden mit **3** nur die Hydrazone **7**, **8** und **9** gebildet [vgl. Gl. (1)].

Versuche, diese Propynverbindungen direkt, ausgehend von 3,3-Diacetoxy-1-propin (**10**) mit Grignardverbindungen, herzustellen, waren ohne Erfolg,

denn **10** setzt sich z. B. mit Phenylmagnesiumbromid nicht zum 3,3-Diphenyl-1-propyn (**11**), sondern zu 1,1-Diphenylallen (**12**) um.

Die Umsetzung von **1**, **2** und **3** mit 1,2-Dimethylhydrazin und Perchlorsäure führt in fast quantitativer Ausbeute zum gut kristallisierten 3,3-Di(1,2-dimethyl-4-pyrazolyl)-1-propyn-diperchlorat (**13**).

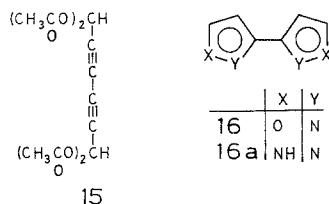


### Reaktionen

Die Acetylierung des **4** zu **14** gelingt mit Essigsäureanhydrid. Die Acetylgruppen der Verbindung **14** lassen sich mit schwachen Basen, wie Ammoniak oder Anilin, wieder abspalten. Verwendet man zur Spaltung Anilin, so erhält man Acetanilid und **4**. Diese Übertragungsreaktion ist für Pyrazole charakteristisch<sup>5</sup>. Im Infrarotspektrum von

**14** ist die Carbonylschwingung hypsochrom verschoben und findet sich bei  $1755\text{ cm}^{-1}$ .

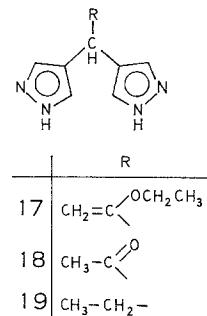
Offensichtlich unter dem Einfluß der komplexierend wirkenden Pyrazolringe mißlingen die metallkatalysierte Wasseranlagerung [Hg(II)-acetat]<sup>8</sup> an die Acetylengruppe der Dipyrazolylpropine **4**—**6** und die Kupplungsreaktion<sup>9—12</sup> (CuCl).



15

3,3-Diacetoxy-1-propyn (**10**) hingegen kuppelt unter gleichen Bedingungen zum 1,1,6,6-Tetraacetoxy-2,4-hexadiyn (**15**). **15** ist ein interessantes Ausgangsmaterial für die Synthese mehrzähniger Komplexliganden, wie **16** und **16 a**.

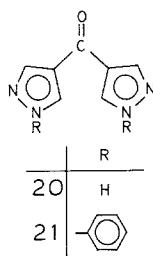
Wird **4** mit KOH in absol. Ethanol umgesetzt, erhält man den Enolether **17**, der mit Säure in das Keton **18** übergeführt werden kann. Mit basischem Aluminiumoxid ließen sich **4** bzw. **5** nicht in die entsprechenden Allene umlagern<sup>13</sup>.



Die katalytische Hydrierung von **4** in Gegenwart von Pd/Tierkohle bzw. Pd/Asbest zum 1,1-Di(4-pyrazolyl)-propan (**19**) verläuft ungewöhnlich langsam. Wesentlich rascher nimmt die Acetyl-Verbindung **14** Wasserstoff auf. Durch Abspaltung der Acetylgruppen mit wäßrigem Ammoniak gelangt man so rasch zu **19**. Mit HNO<sub>3</sub> bildet **19** ein stabiles Dinitrat.

Die Oxidation der aliphatischen Kette von **4** zum Keton **20** gelingt mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung<sup>14</sup>, mit Nitrier-

säure oder besser mit einem Gemisch aus konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und Perhydrol. Die Oxidation des **5** zum Keton **21** wurde mit Kaliumpermanganat in Eisessig durchgeführt.



Im Infrarotspektrum (in KBr) des **20** und des **21** ist die Carbonylschwingung im Vergleich zum Spektrum des Benzophenons (**22**) um  $55 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $47 \text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben, während der  $n-\pi^*$ -Übergang im UV-Spektrum (in Ethanol) des **20** und des **21** im Vergleich zum **22** hypsochrom verschoben ist.

#### IR-Spektrum

**22**:  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1665 \text{ cm}^{-1}$

**20**:  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1610 \text{ cm}^{-1}$

**21**:  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$

#### UV-Spektrum

$\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}; (\epsilon = 180)$

$\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}; (\epsilon = 290)$

$\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}; (\epsilon = 315)$

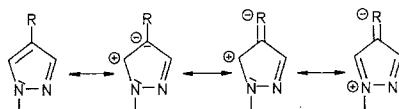


Abb. 1

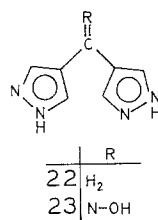
Die Carbonylgruppe der Ketone **20** und **21** ist demnach stärker polarisiert als die des Benzophenons. Wie neuere Arbeiten<sup>15</sup> zeigen, kann die Beeinflussung der Eigenschaften von Substituenten in 4-Stellung des Pyrazols auf die Resonanz mit dem Stickstoff in 1-Stellung zurückgeführt werden (Abb. 1, R = COOR', COR').

Dies zeigt sich zum Beispiel in der besonders langsamen Hydrolyse von Pyrazol-4-carbonsäureestern<sup>16</sup>, in der niedrigen Carbonylschwingung im Infrarotspektrum der 4-Acylpyrazole<sup>17</sup> und in den chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen<sup>18-20</sup>.

Auch die chemischen Eigenschaften unserer Ketone **20** und **21** fallen aus dem üblichen Rahmen. Während **21** in Alkohol oder Aceton gut

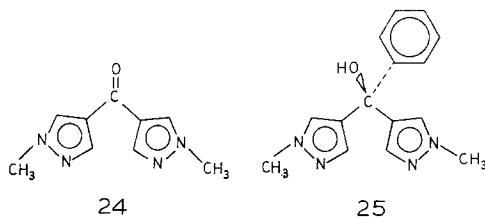
löslich ist, löst sich das unsubstituierte Keton **20** nur in konzentrierten Laugen, Pyridin und *DMSO*.

Mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor, nicht aber nach *Clemmensen* mit Zink und Salzsäure, lässt sich **20** zum 4,4'-Dipyrazolymethan (**22**) reduzieren.



**20** bildet mit Hydroxylamin ein farbloses Ketoxim **23**, das mit Thionylchlorid nicht nach *Beckmann* zum Amid umgelagert werden konnte. Ebenso wie die Carbonylfrequenzen des **20** und des **21** ist auch die C=N-Frequenz des Oxims abgesenkt<sup>21-23</sup>.

Blausäure, Diazomethan und Phenylmagnesiumbromid reagieren nicht mit der Carbonylgruppe des **20**. Die N-Methylierung dieser Verbindung zu **24** gelingt mit Dimethylsulfat und mit Diazomethan, nicht aber mit Methyljodid. Wie für **20** und **21** beobachtet, ist auch hier die



Carbonylfrequenz im IR-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei  $1603\text{ cm}^{-1}$ . **24** kann im Gegensatz zum schwerlöslichen Keton **20** mit Phenylmagnesiumbromid zum Di-(1-methyl-4-pyrazolyl)-phenylcarbinol (**25**) umgesetzt werden.

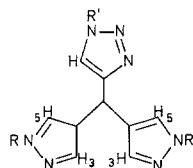
Auffallend ist bei den bisher untersuchten Dipyrazolyl-ketonen der ungewöhnlich hohe Schmelzpunkt des 4,4'-Dipyrazolylketons (**20**, vgl. Tab. 1); er ist offensichtlich im gleichzeitigen Vorliegen einer — wie das IR-Spektrum zeigt — polarisierten Carbonylgruppierung und von zu H-Brückenbildung geeigneten Wasserstoffatomen begründet. Offensichtlich liegt hier eine andere Struktur vor als für Pyrazol gefunden wurde und für **19** und **22** angenommen werden kann.

Cycloadditionen an die Acetylengruppe von **4**, **5** und **6** mit Diazo-methan, 2,3-Dimethylbutadien, Hexachlorbutadien, 2,3-Diphenylbutadien, 1,4-Diphenylbutadien, Cyclopentadien, 4-Toluolnitroloxi<sup>24, 25</sup>, 4-Nitrophenylnitroloxi<sup>24, 25</sup> und C,N-Diphenylnitrilimin<sup>25-27</sup> gelangen nicht.

Tabelle 1. *Schmelzpunkte von 4,4'-Dipyrazolylketonen*

Verbindung	Nr.	Sehmp.
4,4'-Dipyrazolyl-1,1'-dimethylketon	24	114 °C
4,4'-Dipyrazolyl-1,1'-diphenylketon	21	213 °C
4,4'-Dipyrazolylketon	20	319 °C

Auch hier, wie bei den entsprechenden Reaktionen des **2** und des **3** erweist sich die Acetylengruppe als schwaches Dipolarophil bzw. Dienophil<sup>28, 29</sup>. Dagegen reagierten **4** und **5** mit Phenylazid und 4-Nitrophenylazid in siedendem Pyridin bzw. Toluol in sehr guten Ausbeuten zu den entsprechenden Triazolen. Während die Umsetzung von Phenylazid mit



	R	R'
26	H	benzene ring
27	benzene ring	benzene ring
28	H	benzene ring - NO <sub>2</sub>
29	benzene ring	benzene ring - NO <sub>2</sub>
30	H	H
31	benzene ring	H

**4** und **5** zu **26** und **27** nach etwa 16 Stdn. beendet war, benötigte die Reaktion mit 4-Nitrophenylazid zu **28** und **29** etwa 8mal so lang. Mit dem weniger stabilen elektronenarmen Tosylazid<sup>32</sup> konnten zwar keine Umsetzungsprodukte isoliert werden, es wurden aber auch die eingesetzten Pyrazoloverbindungen nicht zurückgewonnen.

Die mit Phenylazid und 4-Nitrophenylazid aus **3** erhaltenen Dipyrazolyl-triazolylmethane **26** und **27** sind identisch mit den aus 4-(1-Phenyl-

Tabelle 2. *NMR-Spektren in DMSO-d<sub>6</sub>*.  $\tau$ -Werte (TMS interner Standard)

Substanz	<sup>3</sup> H/ <sup>5</sup> H	HC	R	Sonstige
4	2,46 s	4,93 d <i>J</i> = 2,8 Hz	— 2,70 m HN	6,86 d, HC =, <i>J</i> = 2,8 Hz
5	1,70 s/2,23 s	4,80 d <i>J</i> = 3,0 Hz	2,53 m H <sub>arom.</sub>	6,70 d, HC =, <i>J</i> = 3,0 Hz
6	1,50 s/1,90 s	4,80 d <i>J</i> = 1,8 Hz	1,90 m H <sub>arom.</sub>	6,60 d, HC =, <i>J</i> = 1,8 Hz
10	—	2,86 d <i>J</i> = 2,0 Hz	—	6,73 d, HC =, <i>J</i> = 2,0 Hz 7,93 s, H <sub>3</sub> C
13	1,70 s	4,63 d <i>J</i> = 2,0 Hz	6,00 s H <sub>3</sub> C	6,50 d, HC =, <i>J</i> = 2,0 Hz
14	1,90 s/2,30 s	4,85 d <i>J</i> = 2,4 Hz	7,50 s H <sub>3</sub> C	6,70 d, HC =, <i>J</i> = 2,4 Hz
15	—	2,90 s	—	7,90 s, H <sub>3</sub> C
16	—	0,85 <sup>a</sup> d <i>J</i> = 1,3 Hz	—	2,53 d, 4H-Isoxazol, <i>J</i> = 1,3 Hz
16 a	—	2,20 <sup>b</sup> s	—	3,15 s, 4H-Pyrazol
17	2,30 s	4,00 t <i>J</i> = 7,0 Hz	— 2,90 m HN	4,93 d, H <sub>2</sub> C =, <i>J</i> = 7,0 Hz 6,60 q, H <sub>2</sub> C =, <i>J</i> = 7,6 Hz 8,90 q, H <sub>3</sub> C =, <i>J</i> = 7,6 Hz
18	2,24 s	3,80 s	— 2,93 m HN	6,60 s, H <sub>3</sub> C
19	2,56 s	6,26 t <i>J</i> = 7,6	— 0,40 m HN	8,16 m, H <sub>2</sub> C 9,16 t, H <sub>3</sub> C, <i>J</i> = 7,0 Hz
20	1,80 s	—	—	—
21	0,80 s/1,70 s	—	2,30 m H <sub>arom.</sub>	—
22	2,53 s	6,56 sb	— 2,10 m	—
23	1,90 s	—	—	— 1,80 m, HO
24	2,20 s/2,40 s	—	—	6,30 s, H <sub>3</sub> C
25	1,90 s/2,30 s	—	—	6,60 s, H <sub>3</sub> C 2,70 m, H <sub>arom.</sub> 3,50 m, HO
Pyra- zol	2,36 d <i>J</i> = 1,2 Hz	—	—	3,66 t, 4H-Pyrazol <i>J</i> = 1,2 Hz — 2,76 HN

<sup>a</sup> <sup>3</sup>H-Isoxazol.<sup>b</sup> <sup>3</sup>H-Pyrazol.

4-triazolyl)-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd<sup>1</sup> bzw. 4-1-(4-Nitrophenyl)-4-triazolyl-4*H*-pyran-3,5-dicarbaldehyd<sup>1</sup> und Hydrazinhydrat erhaltenen Produkten. Von den beiden möglichen isomeren Cycloadditionsprodukten wurde — wahrscheinlich aus sterischen Gründen<sup>33, 34</sup> — nur das 1,4-isomere (und nicht das 1,5-isomere) Triazol erhalten. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man bei anderen 1,3-dipolaren Additionen von Aziden an Acetylene<sup>35</sup>.

Tabelle 3. *NMR-Spektren der Dipyrazolyl-triazolylmethane in DMSO-d<sub>6</sub>.*  
τ-Werte (TMS interner Standard)

Substanz	<sup>3</sup> H/ <sub>5</sub> H	HC	H <sub>triaz.</sub>	R	R'
<b>26</b>	2,60 s	4,55 s	1,60 s	—	2,45 m
<b>27</b>	2,10 s/1,45 s	4,20 s	1,15 s	—	2,25 m
<b>28</b>	2,43 s	4,20 s	1,18 s	—	1,60 m
<b>29</b>	2,36 s/1,70 s	4,35 s	1,70 s	—	2,23 m
<b>30</b>	2,50 s	4,60 s	2,40 s	—	—
<b>31</b>	2,10 s/1,50 s	4,15 s	2,30 s	2,53 m	—

Trimethylsilylazid<sup>36</sup> reagiert mit **4** und **5** — nicht aber mit **3** — bei 180 °C im Autoklav. Nach anschließender Methanolyse gelangt man zu den 1-unsubstituierten Triazolverbindungen **30** und **31**.

Dreifach heterocyclisch substituierte Methane sind unseres Wissens bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Phenyl-diheteroaryl methane und vor allem Diphenyl-heteroaryl methane, wie z. B. Pyridyl-4-diphenylmethan<sup>37</sup> haben als Fungizide Bedeutung erlangt<sup>38–42</sup>. Ihre Wirkung auf das Wachstum von Tomaten, Leinsamen, Äpfeln und Hafer wurde untersucht<sup>38</sup>.

Versuche, das Methinwasserstoffatom in **26**—**31** nach den üblichen, in der Triphenylmethanreihe angewendeten Methoden zu substituieren (Halogenierung, Sulfonierung, Nitrierung, Oxidation) führten nur zu teerartigen Produkten<sup>43</sup>. Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen sind in Tab. 2 und Tab. 3 zusammengestellt.

Neuere Untersuchungen über die Kernresonanzspektren der Pyrazole<sup>15</sup> zeigen, daß elektronenanziehende Substituenten in 4-Stellung auf die Substituenten in 3- und 5-Stellung im Vergleich zur 4-unsubstituierten Verbindung entschirmend wirken. Für 1-substituierte Pyrazole wurde nachgewiesen, daß der elektronenanziehende Substituent in 4-Stellung die 5-Position stärker entschirmt als die 3-Position. Wie Tab. 2 zeigt, wurden auch von uns entsprechende Beobachtungen gemacht.

Für die 1,1'-unsubstituierten Pyrazoloverbindungen wurde in *DMSO-d*<sub>6</sub> für die Pyrazol-H-Atome am 3C- und 5C-Kohlenstoff nur 1 Signal erhalten. Bei Verwendung von *D*<sub>2</sub>O oder Pyridin-*d*<sub>5</sub> als Lösungsmittel erhält man überraschenderweise 2 Signale im Verhältnis 3 : 1. Bei Temperaturen unterhalb — 5 °C tritt aber auch in Pyridin nur 1 Singulett auf.

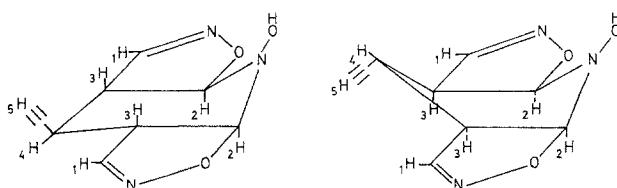


Abb. 2

Wie Tab. 3 zeigt, liegen die NMR-Signale der Methinprotonen der dreifach heterocyclisch substituierten Methane **26**—**31** im Bereich von  $\tau = 3,9$ — $4,4$ . Für das Methinproton des Triphenylmethans wird eine chemische Verschiebung von  $\tau = 4,47$  gemessen<sup>44</sup>. Demnach ist der acidifizierende Einfluß der heterocyclischen Ringe gegenüber den Phenylringen gering. Dies drückt sich auch im chemischen Verhalten dieser Verbindungen aus<sup>43</sup>.

Die Synthese von Isoxazol und seinen Derivaten aus Malondialdehyd, seinem Tetraacetal und substituierten Malondialdehyden ist seit langem bekannt<sup>45</sup>—<sup>47</sup>.

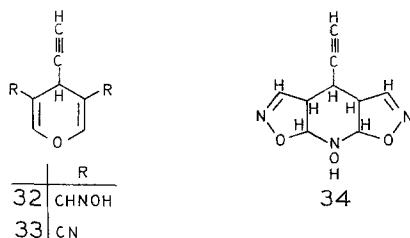
Die Umsetzung des Anhydrids **3** mit Hydroxylammoniumchlorid in Ethanol führt je nach Reaktionstemperatur zu zwei verschiedenen Produkten. Bei Raumtemperatur erhält man das Dioxim **32** — vom Schmp. 219 °C — das mit Thionylchlorid in das Dinitril **33** — mit dem überraschend niedrigen Schmp. von 91 °C — übergeht. **33** lässt sich auch direkt aus **3** und O,N-Bistrifluoracetyl-hydroxylamin erhalten.

Führt man aber die Umsetzung mit Hydroxylammoniumchlorid und **3** unter etwa 10minütigem Erhitzen zum Sieden durch, so isoliert man nach Kristallisation aus Wasser derbe farblose Nadeln **34**, die unscharf im Bereich von 159—168 °C schmelzen, wobei ab etwa 140 °C leichte Zersetzung eintritt. Man erhält **34** auch bei der Umsetzung der Bismalondialdehyde **1** und **2** mit Hydroxylammoniumchlorid bei Raumtemperatur.

Die verbrückte Diisoxazolinverbindung **35** ist in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln, wie *DMF*, *DMSO* und *HMPT*, sowie in Pyridin gut löslich. Von verdünnten wässrigen Laugen und Aminen, sowie von Thionylechlorid wird sie zersetzt. Auffallend ist ihr stark reduzierender Charakter. Bei der Oxidation mit  $H_2O_2$  bzw. mit Chinonen wird sie

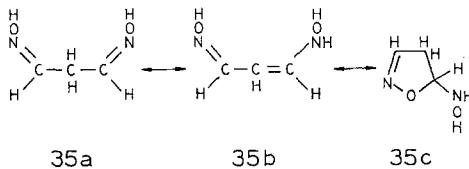
zerstört. Die Reaktion mit Hydrazinhydrat führt in geringer Ausbeute zum 3,3-Di-(4-pyrazolyl)-1-propin (4).

Im Kernresonanzspektrum (*DMSO-d*<sub>6</sub>) findet sich bei  $\tau = 1,1$  ppm das temperaturabhängige Signal des OH-Protons. Das breite Singulett bei 2,56 ppm wird von den Protonen <sup>1</sup>H (vgl. Abb. 2) erzeugt. Da die Protonen <sup>1</sup>H den Protonen <sup>3</sup>H direkt benachbart sind, wäre eigentlich



ein Dublettsignal zu erwarten. Wie aus Abb. 2 zu erkennen, bilden aber die vicinalen Protonen <sup>1</sup>H und <sup>3</sup>H einen Diederwinkel von ungefähr 90°. Entsprechend der *Karplus—Conroy*-Beziehung beträgt die Kopplungskonstante für einen Diederwinkel von 90° Null.

Das Acetylenproton <sup>5</sup>H erscheint als Dublett ( $J = 2,8$  Hz) bei 6,66 ppm. Das Multiplett bei 7,00 ppm ordnen wir dem Proton <sup>4</sup>H, das Multiplett bei 6,10 ppm den Protonen <sup>3</sup>H zu. Die Protonen <sup>2</sup>H erzeugen demnach das Doppeldublett bei 4,55 ppm ( $J = 11$  Hz) und 4,90 ppm ( $J = 9,0$  Hz).



Das Auftreten eines Doppeldoublets für die Protonen <sup>2</sup>H und das Verhalten am Schmelzpunkt legen die Annahme nahe, daß hier zwei Stereoisomere vorliegen, die thermisch nicht ineinander übergeführt und chromatographisch nicht getrennt werden konnten.

Ein analoges Isoxazolinderivat **35 c** diskutierten *Sturm* und *Armbrust*<sup>48</sup> bei der Untersuchung des Kernresonanzspektrums des Malondioxims **35**. Für **35** scheint demnach in Lösung ein Gleichgewicht zwischen **35 a**, **35 b** und **35 c** vorzuliegen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A-60; *TMS* interner Standard.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph, Modell 325.

Massenspektren: AEI 902. UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Schmelzpunkte: unkorrigiert.

#### 3,3-Di(4-pyrazolyl)-1-propyn (4)

##### A) Aus 1 bzw. 2

0,80 g **1** bzw. 1,12 g **2** (5 mMol) werden in 5 ml Wasser und 5 ml Eisessig gelöst und bei — 0 °C mit einer Lösung von 1,01 g (1 ml, 20 mMol) Hydrazinhydrat in 5 ml Eisessig versetzt. Es scheidet sich rasch ein rotbraunes Öl ab. Nach Entfernen der Kühlung wird noch 1 Stde. gerührt und dann im Vak. bei 40 °C zur Trockne gebracht. Nach 3maligem Umkristallisieren aus *EtOH* erhält man 0,62 g (72%) farblose Nadeln, Schmp. 187 °C. Gut löslich in Aceton, Pyridin, *DMSO* und *Dioxan*.

IR (KBr): ν C≡C—H 3290 (s), ν C≡C 2107 (w), ν Pyrazol 1570 (m), 1508 (m) und 1395 (s)<sup>49, 50</sup>.

$C_9H_8N_4$ . Ber. C 62,77, H 4,68, N 32,54.  
Gef. C 62,82, H 4,66, N 32,39.

##### B) Aus 3

8,10 g **3** (50 mMol) werden in 100 ml *MeOH* gelöst und bei 10 °C rasch mit 6,3 ml (128 mMol) Hydrazinhydrat in 10 ml *MeOH* unter Rühren versetzt. Es wird noch 10 Min. weitergerührt, dann im Vak. bei Temperaturen unter 40 °C zur Trockne gebracht. Man nimmt in wenig heißem Wasser auf, kocht 10 Min. mit Tierkohle auf dem Dampfbad, filtriert und lässt kristallisieren. Nach 2maligem Umlösen aus Wasser und anschließender Hochvak.-Sublimation bei 210 °C erhält man 7,41 g (86%) farblose Nadeln, Schmp. 187 °C.

#### 3,3-Di(1-phenyl-4-pyrazolyl)-1-propyn (5)

Wie für **4** unter *A*) beschrieben, werden 1,12 g (5 mMol) **2** in 5 ml Wasser und 5 ml Eisessig bei — 0 °C mit 1,19 g (11 mMol) Phenylhydrazin umgesetzt. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand 3mal aus *EtOH* kristallisiert. 0,91 g (56%) farblose Nadeln, Schmp. 90—92 °C, gut löslich in Eisessig, Pyridin und *DMSO*.

IR (KBr): ν C≡C—H 3237 (s), ν C≡C 2103 (w), ν Phenyl 1505 (s), ν Pyrazol 1598 (s), 1570 (m) und 1405 (s).

$C_{21}H_{16}N_4$ . Ber. C 77,77, H 4,97, N 17,27.  
Gef. C 77,91, H 4,77, N 17,21.

#### 3,3-Di[1-(4-nitrophenyl)-4-pyrazolyl]-1-propyn (6)

Wie für **4** unter *A*) beschrieben, werden 1,12 g (5 mMol) **2** in 150 ml Wasser und 150 ml Eisessig bei 20 °C mit 1,69 g (11 mMol) 4-Nitrophenylhydrazin in 20 ml Eisessig umgesetzt. Nach dem Eindampfen wird aus *EtOH* 3mal umgelöst. 0,96 g (46%), Schmp. 197 °C.

IR (KBr):  $\nu$  C≡C—H 3295 (m),  $\nu$  C≡C 2110 (w),  $\nu$  Phenyl 1518 (s),  $\nu$  Pyrazol 1612 (m), 1570 (m) und 1398 (s),  $\nu$  NO<sub>2</sub> 1595 (s) und 1337 (s).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60,87, H 3,41, N 20,28.  
Gef. C 60,58, H 3,39, N 20,01.

### Phenylhydrazon 7

1,62 g (10 mMol) **3** in 100 ml MeOH wird bei 20 °C mit 2,0 ml (etwa 20 mMol) Phenylhydrazin in 10 ml MeOH rasch versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Phenylhydrazon **7** in gelben Nadeln, Schmp. 188,5 °C ab; 3,25 g (95%).

Die Umsetzung in EtOH/Eisessig führt zum gleichen Produkt.

IR (KBr):  $\nu$  C≡C—H 3300 (s),  $\nu$  C≡C 2110 (w),  $\nu$  Ph—N=C—C=C—O 1658 (s), 1615 (m), 1598 (s), 1587 (s), 1574 (s) und 1510 (s),  $\nu$  C—O 1300 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\tau$  = —0,3 (m, HN), 2,53 (s, HC=C), 3,03 (s, HC=N), 2,63 (m, H aromat.), 4,63 (d,  $J$  = 1,8 Hz, HC), 7,80 (d,  $J$  = 1,8 Hz, HC≡C).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 73,45, H 5,28, N 16,31.  
Gef. C 73,44, H 5,34, N 16,14.

Mit 4-Nitrophenylhydrazin und 2,4-Dinitrophenylhydrazin erhält man entsprechende orangefarbene bzw. braunrote schwerlösliche Hydrone **8** bzw. **9**, die sich beim Erhitzen oberhalb 250 °C zersetzen.

### 3,3-Diacetoxy-1-propyn (10)

300 g (2,94 Mol) Ac<sub>2</sub>O und 1 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden unter intensivem Rühren langsam mit 108 g (2 Mol) Propinal versetzt, wobei die Temp. nicht über 45 °C steigen soll. Nach 1 Stde. Rühren wird Eiswasser zugegeben, ausgeethert und die etherische Phase über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Sdp.<sub>14</sub> 90—92 °C, farblose, schwach nach Essigsäure riechende Flüssigkeit; 231 g (80,5%).

IR:  $\nu$  C≡C—H 3250 (s),  $\nu$  C≡C 2120 (s),  $\nu$  C=O 1750 (s).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53,90, H 5,14. Gef. C 54,19, H 5,14.

### 1,1-Diphenylallen (12)

Eine Grignardlösung aus 21,9 g (0,9 Mol) Mg und 141,3 g Brombenzol (0,9 Mol) in 350 ml absol. Et<sub>2</sub>O wird unter Eis/NaCl-Kühlung rasch mit einer Lösung von 46,8 g (0,3 Mol) **10** versetzt. Nach 12 Stdn. Stehen wird mit 500 g Eis und 400 ml 2N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert, ausgeethert und die etherische Phase über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Man destilliert über eine kurze Kolonne. 34,3 g (59,5%) **12**, Sdp.<sub>12</sub> 130—133 °C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 2,70 (H aromat., m), 4,60 (HC=C, s).

### 3,3-Di(1,2-dimethyl-4-pyrazolyl)-1-propin-diperchlorat (13)

0,81 g **1** (5 mMol) und 1,46 g (CH<sub>3</sub>)HN—NH(CH<sub>3</sub>)·HCl (11 mMol) werden unter N<sub>2</sub> in 25 ml absol. MeOH gelöst und danach mit 2,0 g 70proz. HClO<sub>4</sub> in 10 ml absol. MeOH tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich farblose Kristalle ab, die nach 2 Stdn. Stehen im Eisfach filtriert werden. 1,87 g (87%), Schmp. 224 °C (aus EtOH/Wasser).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> · 2 HClO<sub>4</sub>. Ber. C 36,38, H 4,23, N 13,05.  
Gef. C 36,76, H 4,38, N 12,84.

*3,3-Di(1-acetyl-4-pyrazolyl)-1-propyn (14)*

0,86 g (5 mMol) **4** werden mit 5 ml *Ac*<sub>2</sub>O 1 Stde. unter Röhren bei Raumtemp. umgesetzt. Dann gibt man tropfenweise 5 ml Wasser zu und filtriert nach 2stdg. Stehen im Kühlschrank. 1,01 g (79%) farblose Nadeln, Schmp. 116 °C (aus *EtOH*).

IR (KBr):  $\nu$  C≡C—H 3295 (s),  $\nu$  C=O 1755 (s),  $\nu$  Pyrazol 1598 (m) und 1410 (s).

$C_{13}H_{12}N_4O_2$ . Ber. C 60,92, H 4,71, N 21,86.  
Gef. C 60,94, H 4,91, N 21,92.

Zur Abspaltung der Acetylreste mit Anilin werden 0,51 g (2 mMol) **14** mit 0,5 g Anilin versetzt und 5 Min. auf 40 °C erwärmt. Gelbbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Durch fraktionierte Kristallisation aus *MeOH*/*H<sub>2</sub>O* erhält man Acetanilid und **4**.

*1,1,6,6-Tetraacetoxy-2,4-hexadiyn (15)*

Durch eine Mischung von 6 g 3,3-Diacetoxy-1-propyn (**10**) (38 mMol), 4,0 g Cu(I)-chlorid, 8,0 g NH<sub>4</sub>Cl und 0,5 ml konz. HCl in 25 ml Wasser + 25 ml *EtOH* leitet man bei 55 °C 2 Stdn. Luft. Dann kühlt man auf Raumtemp. ab und versetzt mit 50 ml 1*N*-HCl. Das sich abscheidende Öl wird im Scheide-trichter abgetrennt. Nach Verreiben mit wenig *EtOH* kristallisieren blaß-gelbe Blättchen aus. Schmp. 75 °C, 4,50 g (75%).

IR (KBr):  $\nu$  C≡CH 3288 (m),  $\nu$  C≡C 2183 (m),  $\nu$  C=O 1768 (sb).

$C_{14}H_{14}O_8$ . Ber. C 54,20, H 4,54. Gef. C 53,96, H 4,49.

*5,5'-Biisoxazol (16)*

0,62 g (2 mMol) **15** und 1 g NH<sub>2</sub>OH · HCl werden in 4 ml 1*N*-NaOH und 2 ml *EtOH* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt, die heiße Lösung filtriert und bei — 18 °C kristallisiert. 0,24 g (88%) farblose Nadeln, Schmp. 117—119 °C (nach Sublimation im Vak.).

IR (KBr):  $\nu$  CH 3144 (s) und 3107 (s),  $\nu$  aromat. 1625 (w), 1548 (s), 1440 und 1420 (sb), 1311 (s), 1200 und 1192 (s), 1094 (s), 1138 (s).

$C_6H_4N_2O_2$ . Ber. C 53,00, H 3,24, N 20,58.  
Gef. C 53,00, H 2,94, N 20,36.

*3,3'-Bipyrrazol (16 a)<sup>51</sup>*

0,62 g (2 mMol) **15** und 1 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · 2 HCl werden in 5 ml *EtOH* und 3 ml H<sub>2</sub>O 1 Stde. bei 0 °C gerührt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde der Rückstand im Vak. sublimiert. 0,09 g (34%) farblose Nadeln. Ohne Schmp.

$C_6H_4N_4$ . Ber. C 53,72, H 4,51, N 41,77.  
Gef. C 53,28, H 4,38, N 41,36.

*2-Ethoxy-3,3-di-(4-pyrazolyl)-1-propen (17)*

0,50 g **4** in 50 ml absol. *EtOH* werden mit 0,50 g KOH 1 Stde. gerührt, wobei die Lösung langsam rotbraun wird. Nach dem Eindampfen im Vak. wird der Rückstand in H<sub>2</sub>O aufgenommen und im Extraktor 8 Stdn. mit *Et<sub>2</sub>O* extrahiert. Nach Abziehen des Ethers hinterbleibt ein zähes Öl, das

nach Anreiben mit *MeOH* und mehrwöchigem Stehen bei — 18 °C kristallisiert. 0,31 g (42%) blaßgelbe Blättchen, Schmp. 157 °C.

$C_{11}H_{12}N_4O$ . Ber. C 61,10, H 5,59, N 25,90.  
Gef. C 60,89, H 5,41, N 26,11.

*1,1-Di(4-pyrazolyl)-2-propanon (18)*

Eine Lösung von 0,22 g **17** in 5 ml *EtOH* wird mit 3 Tropfen konz. HCl angesäuert und 1 Stde. stehengelassen. Beim Einengen im Vak. scheiden sich die farblosen Nadeln des Ketons **18** ab. Schmp. 179—180 °C; 0,17 g (89,5%).

$C_9H_{10}N_4O$ . Ber. C 56,83, H 5,30, N 29,46.  
Gef. C 56,49, H 5,19, N 29,70.

*1,1-Di(4-pyrazolyl)-propan (19)*

*A) Aus 4*

1,72 g (10 mMol) **4** in 60 ml *MeOH* werden in Gegenwart von 50 mg 10proz. Pd/Tierkohle hydriert. Nach 120 Stunden waren 20 mMol  $H_2$  aufgenommen. Man filtriert, dampft im Vak. ein, kristallisiert mehrmals aus Wasser um und sublimiert anschließend im Hochvak. (Badtemp. 180—190 °C). Farblose Nadeln, Schmp. 166 °C.

*B) Aus 14*

2,56 g der N-Acetylverbindung **14** (10 mMol) werden in 100 ml Eisessig in Gegenwart von 0,60 g 10proz. Pd/Tierkohle hydriert. Nach etwa 40 Min. sind 60—70% des berechneten  $H_2$  aufgenommen. Nach erneuter Zugabe von 0,60 g Pd/Tierkohle wurde noch etwa 2 Stdn. hydriert und danach wie unter *A*) beschrieben, aufgearbeitet. Das gelbbraune Harz wird mit 10 ml konz.  $NH_3$  versetzt und 10 Min. am Dampfbad gekocht. Nach dem erneuten Eindampfen wird der Rückstand wie unter *A*) gereinigt (80—90%).

IR (KBr):  $\nu$  Pyrazol 1573 (w), 1510 (w) und 1403 (w).

$C_9H_{12}N_4$ . Ber. C 61,35, H 6,86, N 31,80.  
Gef. C 61,14, H 6,99, N 31,89.

Zur Darstellung des *Dinitrats* von **19** werden 1 g **19** mit 5 ml konz.  $HNO_3$  versetzt, 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt und im Vak. zur Trockne gebracht; blaßgelbe Kristalle, Schmp. 158 °C (aus Eisessig).

$C_9H_{12}N_4 \cdot 2 HNO_3$ . Ber. C 35,75, H 4,66, N 27,80.  
Gef. C 35,17, H 5,10, N 27,53.

*4,4'-Dipyrazolyl-keton (20)*

1,72 g (10 mMol) **4** werden mit einer Mischung aus 6,0 ml konz.  $HNO_3$  und 6,0 ml 30proz.  $H_2O_2$  bis zum Auftreten nitroser Gase erhitzt; nach Abkühlen wird filtriert, das Filtrat mit  $SO_2$  reduziert, im Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand erneut — wie oben beschrieben — mit  $HNO_3$ / $H_2O_2$  behandelt. 1,38 g (85%) feine farblose Nadeln, Schmp. 319 °C (aus  $H_2O$ ).

$C_7H_6N_4O$ . Ber. C 51,85, H 3,73, N 34,55.  
Gef. C 51,62, H 3,96, N 34,52.

*Di(1-phenyl-4-pyrazolyl)-keton (21)*

0,65 (2 mMol) **5** werden solange mit einer Lösung von KMnO<sub>4</sub> in Eisessig versetzt, bis die rote Färbung der Lösung bestehen bleibt. Es wird filtriert, bei 40 °C im Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Aceton/EtOH extrahiert und der Extrakt erneut eingedampft. 0,49 g (78%) farblose Nadeln, Schmp. 212—213 °C (nach Hochvak. Sublimation bei 160—180 °C).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 72,26, H 4,48, N 17,82.  
Gef. C 72,28, H 4,31, N 17,51.

*4,4'-Dipyrazolylmethan (22)*

0,5 g (3,1 mMol) 4,4'-Dipyrazolylketon (**20**), 6 g konz. HJ und 1 g roter Phosphor werden in einem kleinen Autoklaven 5 Stdn. auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Wasser aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, der ungelöste Phosphor abfiltriert und das Filtrat mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert. Nach 2stdg. Stehen im Kühlschrank wird abfiltriert und aus wenig Wasser kristallisiert. 0,42 g (93%) farblose Nadeln, Schmp. 191 °C.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56,74, H 5,44, N 37,82.  
Gef. C 56,77, H 5,64, N 37,51.

*4,4'-Dipyrazolylketoxim (23)*

0,4 g (2,5 mMol) **20** werden mit 0,36 g (5 mMol) NH<sub>2</sub>OH-HCl in etwa 20 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 1N-NaOH entsteht eine klare gelbrote Lösung, die 5 Min. zum Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und nach dem Abkühlen mit HCl (1 : 1) neutralisiert wird; 0,35 g (81%) feine farblose Nadeln, Schmp. 190—193 °C (aus Wasser).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O. Ber. C 47,46, H 3,98, N 39,54.  
Gef. C 47,65, H 4,11, N 39,04.

*Di-(1-methyl-4-pyrazolyl)-keton (24)*

## A) Mit Diazomethan

0,8 g (5 mMol) **20** werden in 200 ml heißem MeOH aufgenommen und die abgekühlte Lösung portionsweise mit etherischer CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung versetzt, bis die N<sub>2</sub>-Entwicklung aufhört und die gelbe Farbe der Lösung bestehen bleibt. Man bringt im Vak. zur Trockne und kristallisiert aus hochsiedendem Petrolether: 0,80 g (85%) feine farblose Blättchen, Schmp. 117 °C.

## B) Mit Dimethylsulfat

Zu einer Lösung von 0,8 g (5 mMol) **20** in 60 ml 2N-NaOH werden 1,3 g (10,3 mMol) Dimethylsulfat getropft. Nach dem Homogenwerden wird 30 Min. auf 60 °C erwärmt, abgekühlt und mit HCl (1 : 1) angesäuert. Nach dem Einengen im Vak. auf etwa 30 ml wird mehrfach mit Anisol ausgeschüttelt, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet, filtriert, erneut zur Trockne gebracht und wie oben gereinigt. 0,82 g (86%).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 56,83, H 5,30, N 29,46.  
Gef. C 56,86, H 5,33, N 29,44.

*Di-(1-methyl-4-pyrazolyl)-phenylcarbinol (25)*

Eine Grignardlösung aus 0,48 g (3,1 mMol) Brombenzol und 100 mg (4,1 mMol) Mg in 26 ml absol. Ether wird mit einer Lösung von 0,4 g

(2,1 mMol) **24** in 30 ml absol. Anisol versetzt, 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, abgekühlt und mit 10 ml Wasser und 4 ml konz. HCl zersetzt. Die org. Phase wird mit 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit hochsiedendem *PÄ* angerieben: 0,25 g (44%) farblose Blättchen, Schmp. 114 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 67,14, H 6,01, N 20,88.  
Gef. C 66,94, H 5,71, N 21,32.

*1-Phenyl-4-triazolyl-di(4-pyrazolyl)-methan (26)*

0,86 g (5 mMol) **4** und 0,65 g (5,5 mMol) Phenylazid<sup>30</sup> werden in 15 ml Pyridin zum Rückfluß erhitzt. Die Abnahme der Intensität der  $\nu$  N<sub>3</sub> wird im Infrarotspektrum verfolgt. Nach 16 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man dampft ein und kristallisiert aus MeOH um. 1,38 g (95%) farblose Nadeln, Schmp. 223—224 °C; gut löslich in Pyridin, DMSO und verdünnten wäsr. Säuren.

Aus 4-(1-Phenyl-4-triazolyl)-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd<sup>1</sup> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O erhält man in MeOH ebenfalls **26** (83%) (Ansatz wie für **1**), Mischprobe.

*Di(1-phenyl-4-pyrazolyl)-4-(1-phenyltriazolyl)-methan (27)*

1,32 g **5** (4 mMol) und 0,65 g (5,5 mMol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—N<sub>3</sub> werden in 10 ml Pyridin oder Toluol — wie für **26** beschrieben — umgesetzt. 1,61 g (91%) farblose Blättchen, Schmp. 192—194 °C (aus EtOH/Aceton 1 : 1).

C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>. Ber. C 73,12, H 4,77, N 22,11.  
Gef. C 73,35, H 4,98, N 21,52.

*4,4'-Dipyrazolyl-(1-p-nitrophenyl-4-triazolyl)-methan (28)*

0,86 g **4** (5 mMol) und 0,86 g 4-Nitrophenylazid<sup>31</sup> (5 mMol) werden in 10 ml Pyridin — wie oben — umgesetzt. Die Reaktion ist nach 130 Stdn. beendet. Man dampft ein und kristallisiert aus EtOH. 0,69 g (41%) farblose Blättchen, Schmp. 254 °C.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 53,57, H 3,60, N 33,32.  
Gef. C 53,57, H 3,66, N 32,94.

Aus (-Phenyl-4-nitro)-4-triazolyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyd<sup>1</sup> und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O in EtOH entsteht ebenfalls **28** (74,5%) (Ansatz wie für **1**).

*(1-p-Nitrophenyl-4-triazolyl)-di-(1-phenyl-4-pyrazolyl)-methan (29)*

0,81 g **5** (2,5 mMol) und 0,43 g (2,5 mMol) 4-Nitrophenylazid wurden in 10 ml Pyridin — wie oben — 126 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. 1,00 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 219 °C.

C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66,38, H 4,13, N 22,94.  
Gef. C 66,07, H 4,01, N 23,15.

*4,4'-Dipyrazolyl-4-triazolylmethan (30)*

1,72 g **4** (10 mMol) und 1,26 g (11 mMol) Trimethylsilylazid werden unter N<sub>2</sub> und Feuchtigkeitsausschluß 16 Stdn. im Autoklav bei 180 °C Badtemp. umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird in absol. MeOH aufgenommen und **30** chromatographisch (15 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-neutral Säule mit  $\varnothing$  1,5 cm, Aktivier-

tät III) abgetrennt. Nach dem Eindampfen wird durch Sublimation im Hochvak. gereinigt; 1,04 g (48%) farblose Blättchen, Schmp. 225 °C (aus MeOH).

$C_9H_9N_7$ . Ber. C 50,23, H 4,23, N 45,56.  
Gef. C 49,89, H 4,02, N 45,99.

*Di-(1-phenyl-4-pyrazolyl)-4-triazolylmethan (31)*

1,32 g (4 mMol) **5** und 0,58 g (etwa 5 mMol) Trimethylsilylazid werden — wie oben beschrieben — umgesetzt und aufgearbeitet. 0,77 g (52,5%) farblose Nadeln, Schmp. 175 °C.

$C_{21}H_{17}N_7$ . Ber. C 68,65, H 4,66, N 26,69.  
Gef. C 68,42, H 4,51, N 26,25.

*4-Ethynyl-4H-pyran-3,5-dicarbaldehyddioxim (32)*

0,81 g (5 mMol) **3** in 25 ml *EtOH* und 1,39 g  $NH_2OH \cdot HCl$  (20 mMol) in 4 ml Wasser werden bei Raumtemp. 10 Min. unter Rühren umgesetzt. Nach Kristallisation im Eisfach erhält man 0,63 g (63%) farblose Nadeln, Schmp. 219 °C (Zers.).

Die Verbindung ist bei Raumtemp. stabil gegen nichtoxidierende Säuren und verdünnte Laugen sowie Hydrazinhydrat. Mit methanol.  $FeCl_3$ -Lösung zeigt sich nach etwa 30 Sek. die für Malondialdehyd-derivate typische tiefrote Färbung. Eine Umlagerung des Dioxims nach *Beckmann* in Gegenwart von  $SOCl_2$  gelang nicht.

$^1H$ -NMR (*DMSO-d<sub>6</sub>*):  $\tau =$  — 1,1 (HO, s), 2,20 (HC=C, s), 2,83 (HC=N, s), 5,65 (HC, d,  $J = 2,2$  Hz), 7,20 (HC≡, d,  $J = 2,2$  Hz).

IR (KBr):  $\nu$  C≡CH 3262 (s),  $\nu$  C≡C 2104 (w),  $\nu$  HO—N=C—C=C—O 1660 (s), 1624 (s) und 1601 (s).

$C_9H_8N_2O_3$ . Ber. C 56,25, H 4,20, N 14,58.  
Gef. C 56,60, H 4,28, N 14,36.

*4-Ethynyl-4H-pyran-3,5-dicarbonitril (33)*

0,38 g (2 mMol) **32** werden bei 0 °C 1 Stde. mit  $SOCl_2$  unter Rühren umgesetzt. Nach Abziehen des überschüssigen  $SOCl_2$  im Vak., wird der Rückstand bei 80 °C/1 Torr sublimiert. 0,30 g (95%) farblose Nadeln, Schmp. 91 °C.

$^1H$ -NMR (*DMSO-d<sub>6</sub>*):  $\tau =$  2,20 (HC=C, s), 5,36 (HC, d,  $J = 2,3$  Hz), 6,40 (HC≡C, d,  $J = 2,3$  Hz).

IR (KBr):  $\nu$  C≡CH 3270 (s),  $\nu$  C≡N 2212 (s),  $\nu$  C≡C 2110 (w),  $\nu$  N≡C—C=C—O 1672 (s), 1608 (s) und 1592 (m).

$C_9H_6N_2O$ . Ber. C 68,34, H 3,82, N 17,71.  
Gef. C 68,07, H 3,71, N 17,49.

*Di-isoxazolino-verbindung (34)*

A) Aus **3**

0,81 g (5 mMol) **3** in 25 ml siedendem *EtOH* werden tropfenweise mit einer Lösung von 1,39 g (20 mMol)  $NH_2OH \cdot HCl$  in 4 ml Wasser versetzt. Danach wird noch 30 Min. weitergekocht und anschließend im Eisfach kristallisiert. 0,63 g (61%) farblose derbe Nadeln, Schmp. 159—168 °C.

## B) Aus 2

2,24 g (10 mMol) 2 in 25 ml Wasser werden rasch mit 2,78 g (40 mMol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 10 ml Wasser versetzt und im Kühlschrank kristallisiert; 1,62 g (78%).

UV ( $\text{EtOH}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 212 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 4463$ ).

IR (KBr):  $\nu \text{C}\equiv\text{CH}$  3248 (s),  $\nu \text{C}\equiv\text{C}$  2105 (w),  $\nu \text{OH}$  3300 (sb)\*,  $\nu \text{C}=\text{N}$  1603 (s).

Massenspektrum (70 eV, 80 °C):  $m/e = 207$  ( $M^+$ ),  $m/e = 175$  ( $M^+ \cdot \text{NOH}$ ),  $m/e = 164$  ( $M^+ \cdot \text{HCNO}$ ),  $m/e = 148$  ( $M^+ \cdot \text{NOH} - \text{HCN}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$  (207,2). Ber. C 52,17, H 4,37, N 20,28.

Gef. C 52,29, H 4,31, N 20,28.

## Literatur

1. Mitt.: Mh. Chem. **108**, 929 (1977).
- W. Dieckmann* und *L. Platz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4638 (1904).
- C. Reichardt* und *K. Halbritter*, Angew. Chem. **87**, 124 (1975).
- J. Elguero*, *R. Jacquier* und *D. Tizzane*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 1687.
- H. A. Staab*, Chem. Ber. **89**, 2088 (1967).
- H. A. Staab*, Angew. Chem. **74**, 407 (1962).
- H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., S. 279. Weinheim: Verlag Chemie. 1966.
- M. L. Sherrill* und *J. C. Smith*, J. Chem. Soc. **1937**, 1503.
- T. F. Rutledge*, Acetylenic Compounds. New York: Reinhold. 1968.
- F. Bohlmann*, *H. Schönousky*, *E. Inhoffen* und *G. Grau*, Chem. Ber. **97**, 794 (1964).
- G. Eglington* und *W. McCrae*, in: Adv. Org. Chem. **4**, 225ff. New York: Interscience. 1963.
- G. Eglington* und *A. R. Gailbraith*, J. Chem. Soc. **1959**, 889.
- T. L. Jacobs* und *D. Dankner*, J. Org. Chem. **22**, 1424 (1957).
- U. van Thiel*, Diplomarbeit, Univ. München 1966.
- L. O. Carlsson*, Acta Chem. Scand. **B 29**, 325 (1975).
- J. Sandström*, Acta Chem. Scand. **16**, 2395 (1962).
- C. Wijnberger* und *C. L. Habraken*, J. Heterocycl. Chem. **6**, 545 (1969).
- F. J. Weigert* und *J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3543 (1968).
- R. J. Pugmire* und *D. M. Grant*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4232 (1968).
- R. G. Rees* und *M. J. Green*, J. Chem. Soc. **B 1968**, 387.
- A. Palm* und *H. Werbin*, Canad. J. Chem. **31**, 1004 (1953).
- S. Califano* und *W. Lüttke*, Z. phys. Chem. **5**, 240 (1955).
- S. Califano* und *W. Lüttke*, Z. phys. Chem. **6**, 83 (1956).
- A. Quilico*, in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds (*A. Weissberger*, Hrsg.) **17**, S. 21. New York-London: Interscience. 1962.
- R. Huisgen* und *W. Mack*, Tetrahedron Lett. **17**, 583 (1961).
- R. Huisgen*, *M. Seidel*, *G. Wallbillich* und *H. Knupfer*, Tetrahedron **17**, 3 (1962).
- R. Huisgen*, *M. Seidel*, *J. Sauer*, *J. W. McFarland* und *G. Wallbillich*, J. Org. Chem. **24**, 892 (1959).
- R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).
- A. Quilico*, Experientia **26**, 1169 (1970).

\* Die Bandenlage ist konzentrationsabhängig.

- <sup>30</sup> R. O. Lindsay und C. F. Allen, in: *Organic Synthesis*, Coll. Vol. III, S. 710. New York: Wiley. 1955.
- <sup>31</sup> I. Ugi, H. Perlinger und L. Behringer, *Chem. Ber.* **91**, 2330 (1958).
- <sup>32</sup> R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. McVernon, *Chem. Ber.* **98**, 3992 (1965).
- <sup>33</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 742 (1963).
- <sup>34</sup> R. Huisgen, *J. Org. Chem.* **41**, 403 (1976).
- <sup>35</sup> R. Huisgen, R. Knorr, L. Möbius und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **98**, 4014 (1965).
- <sup>36</sup> L. Birkhofer und P. Wegner, *Chem. Ber.* **99**, 2512 (1966).
- <sup>37</sup> Merckprodukt Nr. 3261.
- <sup>38</sup> K. H. Buechel, W. Draber, R. R. Schmidt, E. Regel und L. Eue (Farbenfabrik Bayer AG), Ger. Offen. 1 940 626 (Cl. A. 01n), *Chem. Abstr.* **74**, 75496 c (1971).
- <sup>39</sup> G. Jäger, K. H. Buechel und H. Karl (Farbenfabrik Bayer AG), Ger. Offen. 1 940 626 (Cl. C. 07 d, A 61k, A 01n), *Chem. Abstr.* **74**, 112048f (1971).
- <sup>40</sup> W. Draber, K. H. Buechel und H. Karl (Farbenfabrik Bayer AG), Ger. Offen. 1940, 627 (Cl. C. 07d, A 61n, A 01n), *Chem. Abstr.* **74**, 125697 s (1971).
- <sup>41</sup> E. M. Van Heyningen und H. M. Taylor (Lilly, Eli und Co.), US-Pat. 3 397 273 (Cl. 424-263), *Chem. Abstr.* **69**, 86829 m (1968).
- <sup>42</sup> Lilly, Eli und Co., Fr.-Pat. 1 512 567 (Cl. C 07d, A 01n), *Chem. Abstr.* **70**, 106392 (1969).
- <sup>43</sup> W. Schwab, Diplomarbeit, Univ. München, 1973.
- <sup>44</sup> H. Kessler, A. Moosmayer und A. Rieker, *Tetrahedron* **25**, 287 (1969).
- <sup>45</sup> T. V. Protopopova und A. P. Skoldinov, *Zhur. Obshchei. Khim.* **27**, 1276 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 3812o (1958).
- <sup>46</sup> K. v. Auwers und H. Müller, *J. prakt. Chem.* [2], **137**, 81, 102 (1933).
- <sup>47</sup> L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **36**, 3664 (1903); **59**, 144 (1926).
- <sup>48</sup> H. J. Sturm und H. Armbrust, *Ann. Chem.* **729**, 139 (1969).
- <sup>49</sup> R. Jacquier, C. Petrus und F. Petrus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 2971.
- <sup>50</sup> C. R. Hauser und C. E. Cain, *J. Org. Chem.* **23**, 1142 (1958).
- <sup>51</sup> S. Trofimenco, *J. Org. Chem.* **29**, 3046 (1964).

## Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. F. Wille  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Universität München  
 Meiserstraße 1  
 D-8000 München 2  
 Bundesrepublik Deutschland