

DIPHENYL-NITRILIMIN UND SEINE 1.3-DIPOLAREN ADDITIONEN AN ALKENE UND ALKINE*

ROLF HUISGEN, MICHAEL SEIDEL,¹ GÜNTER WALLBILICH²
und HANS KNUPFER³

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 23 January 1961)

Zusammenfassung—Das noch nicht bekannte Diphenyl-nitrilimin wird durch N_2 -Abspaltung aus 2,5-Diphenyl-tetrazol bei 160° oder aus Benz-phenylhydrazid-chlorid mit Triäthylamin bei 20–80° bereitet. Es lagert sich *in situ* an Alkene und Alkine unter Bildung von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolinen bzw. 1,3-Diphenyl-pyrazolen an. Die Addukte an 34 Alkene (normale Olefine, gespannte Doppelbindungen, Ketene, Diene, phenylkonjugierte Alkene, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen und Chinone) sowie 6 Alkine werden konstitutionell geklärt. Mit dem Nachweis der *cis*-Addition und der Ermittlung der Orientierungsregeln werden Beiträge zum Chemismus der 1,3-Dipolaren Addition geliefert. Die Additionsrichtung scheint von sterischen Faktoren starker bestimmt zu werden als von polaren Substituenteneffekten.

Abstract—The hitherto undescribed diphenylnitrilimine is available by elimination of N_2 from 2,5-diphenyltetrazole at 160° or by dehydrochlorination of benzphenylhydrazide chloride at 20–80° with triethylamine. Diphenylnitrilimine adds *in situ* to alkenes and alkynes forming 1,3-diphenyl- Δ^2 -pyrazolines and 1,3-diphenylpyrazoles, respectively. The structures of the adducts of 34 alkenes (normal olefins, strained double bonds, ketenes, dienes, phenylconjugated alkenes, α,β -unsaturated carbonyl compounds and quinones) and of 6 alkynes are elucidated. Proof of *cis*-addition and the determination of the orientation rules represent contributions to the mechanism of 1,3-dipolar addition. The direction of addition seems to be influenced more strongly by steric than by electronic factors.

A. 1.3-DIPOLARE ADDITIONEN UND NITRILIMINE

IN den letzten 3 Jahren wurde die 1,3-Dipolare Addition als in weiten Grenzen verallgemeinerbare Reaktion hinsichtlich Mechanismus und präparativ-synthetischer Bedeutung untersucht; jüngst wurde darüber in Vorträgen zusammenfassend berichtet.⁴ Als 1,3-Dipol sei eine Verbindung a-b-c definiert, die am positiven Ladungszentrum a ein Elektronensextett besitzt und am anionischen Zentrum c über ein freies Elektronenpaar verfügt. Dieser 1,3-Dipol kann sich in einem Mehrzentrenprozess mit einem Mehrfachbindungssystem d-e, dem sog. *Dipolarophil*, unter cyclischer Elektronenverschiebung zu einem fünfgliedrigen Ring vereinigen, wobei die Formalladungen gelöscht werden.

Der 1,3-Dipol –wir beschränken uns hier auf den sogar weniger häufigen Typ, der im "ausgefalteten" Zustand I eine Doppelbindung trägt– ist nur dann eine stabile Verbindung, wenn ein freies Elektronenpaar am mittleren Atom b eine Mesomerie mit einer All-Oktett-Grenzformel II ermöglicht.

Wenn a und b ein Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatom sind, haben wir die Klasse der

* I. Mitt. über 1,3-Dipolare Additionen.

¹ Aus der Dissertation M. Seidel, Universität München, 1960.

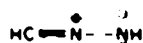
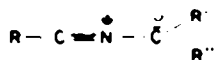
² Aus der Diplomarbeit G. Wallbilich, Universität München, 1959.

³ Aus der Diplomarbeit H. Knupfer, Universität München, 1960.

⁴ R. Huisgen, *Theoretische Chemie und Organische Synthese*. Vortrag bei der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, (1960); R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* im Druck.



Nitrilium-betaine vor uns; als anionische Endgruppe c kommen innerhalb der ersten Periode Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Frage. Das erste der sich so ergebenden drei Systeme ist das der Nitril-ylide III, die kürzlich zugänglich gemacht und 1,3-Dipolaren Additionen zugeführt wurden.⁵ Das dritte enthält die seit fast 70 Jahren bekannten Nitriloxyle IV.⁶ Vom zweiten System, den Nitril-iminen, soll im folgenden die Rede sein.



Das Grundglied der Reihe, das sog. *Isodiazomethan* (V), war das einzige beschriebene Nitrilimin; es wurde von Müller durch Hydrolyse des explosiven Diazomethyl-lithiums erhalten.⁷ Die Synthese eignet sich nur zur Bereitung bescheidener Mengen und versagt schon beim nächsten Glied, dem Isodiazoäthan.⁸ Auf zwei Wegen haben wir inzwischen eine Vielfalt von aromatisch und aliphatisch substituierten Derivaten dargestellt. Deren enge reaktive Beziehung zu den Nitrilium-betainen III und IV scheint uns die Umtaufe der "Isodiazoverbindungen" in *Nitril-imine* zu rechtfertigen.

Da sich V unter Alkalkatalyse weitgehend in Diazomethan umlagert, ist V das energiereichere Isomere. Im Gegensatz zu den isolierbaren und lediglich stabilen Diazoalkanen vermochten wir die aryl- oder alkylsubstituierten Nitrilimine nicht in Substanz zu fassen. Die chemischen Eigenschaften wurden mittels Reaktionen *in situ* studiert. Die Nitrilimine zeigen in der 1,3-Dipolaren Addition ein breites Band von Möglichkeiten. Neben den hier beschriebenen Alkenen und Alkinen fanden wir auch *Mehrfachbindungssysteme mit Heteroatom* als Dipolarophile geeignet: Nitrile, Azomethine, Isocyanate, Senföle, Aldehyde und Thioketone¹⁻³. Die Beschränkung auf das Diphenyl-nitrilimin als den meistuntersuchten Vertreter soll im folgenden die Übersicht erleichtern.

B. WEGE ZUM DIPHENYL-NITRILIMIN UND ANLAGERUNG AN GESPANNTE DOPPELBINDUNGEN

Bei 150-160° bricht der aromatische Kern des 2,5-Diphenyltetrazols (VI) auf; unter Abgabe von N₂ entsteht das Diphenylnitrilimin VII,⁹ das sich leicht mit Verbindungen HX vereinigt; als HX vermögen Amine, Alkohole, Phenole, Thiophenole und Carbonsäuren zu fungieren.¹⁰

⁵ R. Huisgen, H. Stangl und H. J. Sturm, unveröffentlicht, kurze Erwähnung I c ⁴

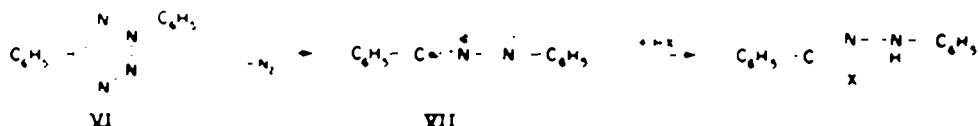
⁶ A. Werner und H. Buss, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 27, 2193 (1894).

⁷ F. Müller und W. Kreutzmann, *Liebigs Ann.* 512, 264 (1934); F. Müller und D. Ludsteck, *Chem. Ber.* 87, 1887 (1954); 88, 921 (1955).

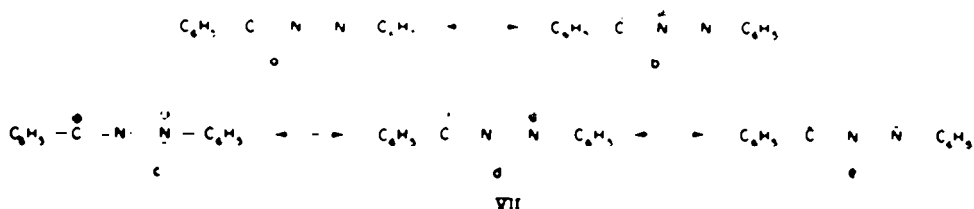
⁸ F. Müller und W. Rundel, *Chem. Ber.* 89, 1065 (1956).

⁹ Vorläuf. Mitt.: R. Huisgen, M. Seidel, J. Sauer, J. W. McFarland und G. Wallbillich, *J. Org. Chem.* 24, 892 (1959); R. Huisgen, *Angew. Chem.* 72, 359 (1960).

¹⁰ R. Huisgen und M. Seidel, *Chem. Ber.* 94, im Druck (1961).



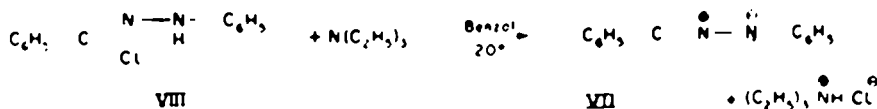
Die zwei All-Oktett-Grenzformeln VII a und b bestimmen wohl am stärksten den Grundzustand des Diphenylnitrilimins. Drei weitere Grenzformeln (VII, c-e) besitzen je ein Elektronensextett, sind also energiereicher. Das Azocarben VIIc ist die einzige Struktur ohne Formalladungen. Hinzu kommen natürlich Grenzformeln, in denen die



Substituenten eine oder beide Formalladungen übernommen haben. Bei den HX-Additionen sucht die nucleophile Gruppe immer den Kohlenstoff von VI auf; Formel VIIc vermag daher als Symbol der Reaktivität zu dienen.*

Beim Zerfall des 2,5-Diphenyl-tetrazols in *Dicyclopentadien* bei 160° (Arbeitsweise A) lagerte sich VII an die Doppelbindung des Brückenringssystems an, wobei ein kristallines 1:1-Addukt X in einer Ausbeute von 68% (bezogen auf VI) erhalten wurde. Die Doppelbindung des Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en-Systems ist bekanntlich *winkelgespannt*¹¹ und zeigt ihre hohe Additionsbereitschaft u.a. gegenüber Phenylazid;¹² diese Bildung von Triazolinen bietet ebenfalls ein Beispiel für 1,3-Dipolare Additionen.

Die relativ hohe Temperatur der Freisetzung des Diphenylnitrilimins aus VI erlegt Beschränkungen in der Auswahl der Dipolarophilen auf. Solche mit Siedepunkt unter 160° lassen sich allenfalls im Druckgefäß umsetzen; die Stabilität des Dipolarophils bei dieser Temperatur ist stets Voraussetzung. In der Reaktion des *Benzphenylhydrazid-chlorids* VIII mit Triäthylamin in Benzol bei Raumtemperatur fanden wir eine ergiebige Quelle für VII, die frei von den oben erwähnten Nachteilen ist. In Gegenwart von 4,6 Äquival. *Dicyclopentadien* isolierten wir das gleiche 1:1-Addukt X in 83% Ausbeute. Die Abscheidung des Triäthylammonium-chlorids setzte wenige Sekunden nach Zugabe des Triäthylamins ein und war nach einigen Stunden abgeschlossen.



Die Resultate mit einigen weiteren Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Derivaten als Dipolarophilen finden sich in Tabelle I. Hier wie in den meisten Versuchen der Tabellen 2-5

* Wir wählen den Begriff "Symbol", um der unzulässigen Gleichsetzung einer mesomeren Grenzformel mit einer Reaktionsformel vorzubeugen.

¹¹ Die Hydrierungswärme des Bicyclo-[2.2.1]-heptens ist um 6 kcal höher als die des Cyclohexens und übertrifft die des Cycloheptens gar um 7 kcal: R. B. Turner, W. R. Meador und R. E. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4116 (1957).

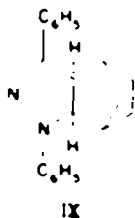
¹² K. Alder, G. Stein und H. Finzenhagen, *Liebigs Ann.* **485**, 211 (1931); K. Alder, G. Stein und W. Friedrichsen, *Ibid.* **501**, 1 (1933).

wurde VIII mit 2-5 Äquival. des Dipolarophils und ca. 4 Äquival. Triäthylamin in Benzol behandelt (Arbeitsweise B). In einigen Fällen wurden auch mit geringerem oder ohne Dipolarophil-Überschuss befriedigende Ergebnisse erzielt. Weniger aktive Dipolarophile werden zweckmässig in grösserem Überschuss bzw. als Lösungsmittel verwendet. Die meisten Additionen erfolgten glatt bei Raumtemperatur; jedoch waren in siedendem Benzol zuweilen die Ausbeuten etwas höher. Langsames Eintropfen des Triäthylamins, d.h. also Arbeiten mit geringer Stationärkonzentration des 1.3-Dipols, erübrigt sich bei ausreichend aktiven Dipolarophilen.

TABELLE 1. ADDITIONEN DES DIPHENYL-NITRILIMINS AN BICYCLO-[2.2.1]-HEPT-2-EN UND DERIVAT^a
Arbeitsweise A: Thermolyse des 2.5-Diphenyl-tetrazols im Dipolarophil; Arbeitsweise B: Umsetzung mit Benz-phenylhydrazid-chlorid und Triäthylamin in Benzol

Dipolarophil	Arbeitsweise und Temp	Ausbeute %, d.Th.	Addukt	
			Formel	Schmp.
Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en	B, 20°	85	IX	171-172°
Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en	B, 80°	94	IX	171-172°
α -Dicyclopentadien	A, 160°	68	X	173-174°
α -Dicyclopentadien	B, 20°	83	X	175-176°
α -Dicyclopentadien	B, 80°	87	X	175-176°
Bicyclo-[2.2.1]-hepta-2.5-dien	B, 65°	79	XIII	133-135°
		6	XIV	~320°
<i>endo-cis</i> -Bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid	B, 80°	55	XV	279-281°

Nur im Fall des *Bicyclo*-[2.2.1]-*heptens* wurden die Bedingungen der Arbeitsweise B variiert; die maximale Ausbeute an IX betrug 94%. Tetrahydrofuran als Solvens war mit 81% Addukt-Ausbeute bei 20° dem Benzol etwa gleichwertig. Schütteln der benzolischen Lösung von Norbornen und VIII mit wässriger Kalilauge bei 20° gab 76% d.Th. IX; das Arbeiten im zweiphasigen System bietet aber keine Vorteile. Viele der 1.3-Additionen der Tabellen 1-5 wurden nur einmal ausgeführt und dürften in den Ausbeuten noch zu verbessern sein.

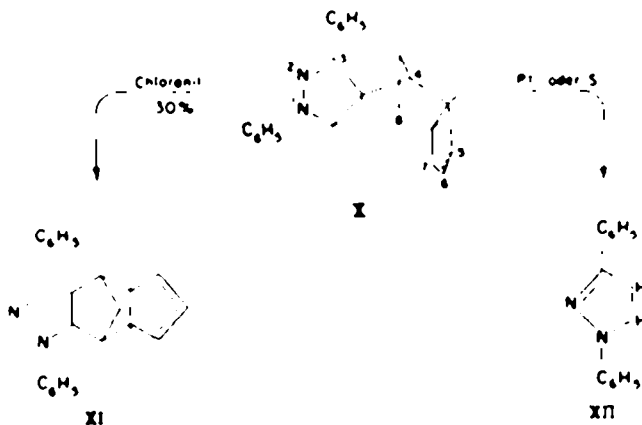


Die hellgelbe Farbe des kristallisierten Bicyclo-[2.2.1]-hept-2-en-Addukts IX, die UV-Absorption und die intensive blaugrüne Fluoreszenz¹³ seiner Lösungen sowie die Farbreaktion mit Salpetersäure in konz. Schwefelsäure¹⁴ sind charakteristisch für 1.3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline. Brom in Chloroform wirkt nicht dehydrierend, sondern substituiert lediglich die *p*-Position des N-gebundenen Phenyls in IX.

¹³ F. Straus, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **51**, 1457 (1918); O. Neunhoeffer und D. Rosahl, *Chem. Ber.* **86**, 226 (1953); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **57**, 81 (1953).

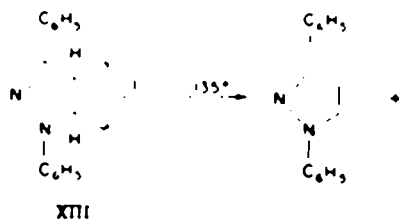
¹⁴ I. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26**, 100 (1893).

Beim α -Dicyclopentadien ist angesichts der Möglichkeit von Struktur- und Stereoisomerie die bis zu 87% betragende Ausbeute am einheitlichen 1:1-Addukt bemerkenswert. Am Bicyclo-[2.2.1]-hepten-Gerüst verlaufen alle Diensynthesen¹⁵ nach *exo-cis*. Auch für die Anlagerung des Phenylazids konnten Alder *et al.*¹⁶ den gleichen stenssch einheitlichen Ablauf wahrscheinlich machen. Aus Analogiegründen formulieren wir das Diphenyl-nitrilimin-Addukt gemäss X als *exo-cis*-Verbindung. Durch Strichelung wurde in X gekennzeichnet, dass sich die CC-Doppelbindung in 5-6 oder 6-7 befinden kann. Da ein richtender Einfluss dieser Doppelbindung des α -Dicyclopentadiens auf die 1,3-Addition schwer erkennbar ist, überrascht deren strukturell einheitlicher Verlauf. Auch die Möglichkeit einer isomorphen Vertretbarkeit der beiden Doppelbindungsisomeren im Kristall muss erwogen werden.



Die Aromatisierung des Pyrazolinringes in X gelang mit Chloranil in siedendem Xylol. Die Umwandlung von sp^3 in sp^2 -Zentren in den Positionen 3a und 8a muss mit Anwachsen der Winkelspannung (Norbornen-System) erkaufte werden, was sich in geringer Dehydrierungsgeschwindigkeit und mässiger Ausbeute an XI äussert. Die enge Beziehung der U.V.-Absorptionsspektren von X und XI zu denen von authent. 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin und 1,3-Diphenylpyrazol (Fig. 1) sichert die vorgeschlagenen Konstitutionen.

Bei der Behandlung von X mit Platinkohle bei 300° oder mit Schwefel bei 200–250° war die Dehydrierung des Pyrazolinringes verknüpft mit einer Abspaltung des alicyclischen Molekülteils; bis zu 46% 1,3-Diphenylpyrazol (XII) wurden erhalten, während das zweite Spaltstück nicht isolierbar war.



¹⁵ S. B. Soloway, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1027 (1952); J. K. Stille und D. A. Frey, *Ibid.* **81**, 4273 (1959); K. Alder, J. Monch und H. Wirtz, *Liebigs Ann.* **627**, 47 (1959).

¹⁶ K. Alder, G. Stein und S. Schneider, *Liebigs Ann.* **515**, 185 (1935).

Obwohl bei der Anlagerung von VII an *Bicycloheptadien* mit 12 Moläquival. des Dipolarophils gearbeitet wurde, liessen sich neben 79% des 1.1-Addukts XIII noch 6% eines Diaddukts, vermutlich XIV, fassen. Die hellgelben Kristalle von XIII erleiden schon beim Schmelzpunkt (133–135°) einen Retrodien-Zerfall, der bei der präparativen Durchführung 98% 1.3-Diphenyl-pyrazol und 77% Cyclopentadien ergab.

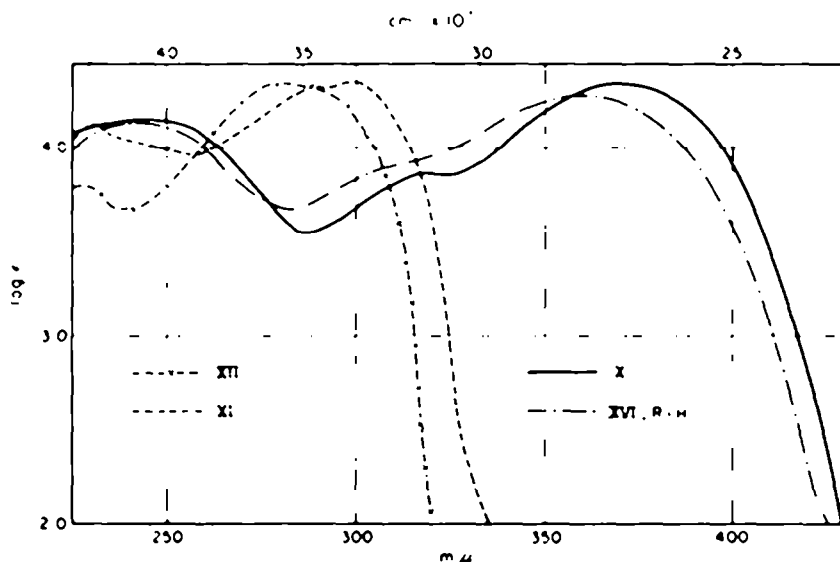
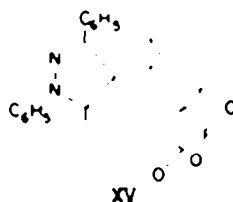
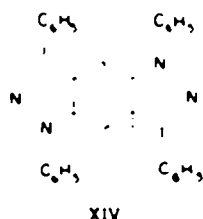


FIG. 1. — U.V.-Absorption von 1.3-Diphenyl-4.8-methano-3a.4a.7a.8a-hexahydro-indeno-[5.6-c]-pyrazol (XII), 1.3-Diphenyl-4.8-methano-4.4a.7a.8-tetrahydro-indeno-[5.6-c]-pyrazol (XI), 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (XVI, R = H) und 1.3-Diphenyl-pyrazol (XVII) in Chloroform.



Die grünblaue Fluoreszenz des Diaddukts weist auf die 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-Struktur; die Extinktion der U.V.-Maxima zeigt die Anwesenheit von 2 derartigen Ringen. Neben XIV kommt noch eine Möglichkeit mit anderer relativer Orientierung der Heteroringe in Frage.

Das Addukt aus Cyclopentadien und Maleinsäureanhydrid lagerte VII an unter Bildung des Pyrazolins XV.

C. NICHTKONJUGIERTE OLEFINE, DIPHENYLKETEN UND KETENACETAL

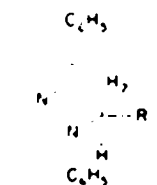
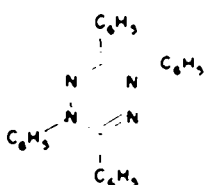
Die dipolarophile Aktivität der normalen unkonjugierten Doppelbindung (Tabelle 2) ist relativ gering. Unter den offenkettigen Olefinen treten die monosubstituierten Äthylene anscheinend am leichtesten in Reaktion. Weitere Versuche müssen die Grenzen abstecken.

TABELLE 2 ADDITIONEN DES DIPHENYL-NITRILIMINS AN NICHTKONJUGIERTE ALKENE, DIPHENYLKETEN UND KETENACETAL

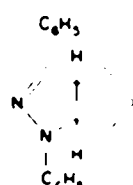
Dipolarophil	Arbeitsweise und Temp.	Ausbeute % d.Th.	Addukt	
			Formel	Schmp.
n-Hepten-(1)	B*, 90°	85	XVI	56-58°
Undecylensäure-äthylester	B*, 90°	80	XVII	40-42°
Cyclopenten	B, 80°	78	XIX	137.5-139°
Cyclohexen	B, 80°	0		
Diphenylketen	B, 80°	24	XX	160-162°
Keten-diäthylacetal	B, 80	79	XXI	67-69°

* In Dipolarophil als Lösungsmittel.

Die Bildung von XVI und XVII aus *Hepten*-(1) bzw. *Undecylensäureester* vollzog sich recht glatt, wenn man eine hohe Konzentration des Dipolarophils verwendete. Beim Arbeiten mit nur 3 Moläquival. des Undecylensäureesters in Benzol traten neben XVII noch 28% 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (XVIII) als Ergebnis einer Kopf-Schwanz-Dimerisation von VII auf. Das Erscheinen dieses Produkts zeigt jeweils die mangelnde Aktivität des Dipolarophils an.

XVI R = nC₃H₇XVII R = (CH₂)₉CO₂C₂H₅

XVII

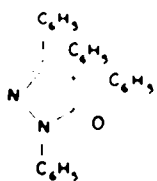


XIX

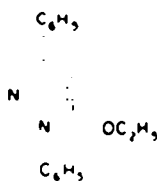
Die Stellung des aliphatischen Substituenten wurde am Beispiel XVI durch Oxydation ermittelt. Bezüglich der Orientierung bei der Anlagerung von VII an das monosubstituierte Äthylen sei auf die späteren Ausführungen verwiesen (S. 15).

Unter den Cycloolefinen lieferte das *Cyclopenten* mit VIII und Triäthylamin in siedendem Benzol 78% des Adduktes XIX, während mit *Cyclohexen* keine Pyrazolinbildung nachweisbar war. Das U.V.-Spektrum von XIX ist nahezu identisch mit dem des Norbornen-Adduktes IX. Die Überlegenheit des Cyclopentens vor Cyclohexen als Dipolarophil beobachteten wir auch beim Arbeiten mit anderen 1.3-Dipolen.

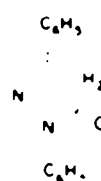
Die Umsetzung von VII mit *Diphenylketen* führte zu einem uneinheitlichen Produkt. Eine zu 24% gefasste Komponente zeigt die Analysenwerte des Monoaddukts; die Formulierung als 1.3.4.4-Tetraphenyl-Δ²-pyrazolon-(5) (XX) bedarf noch der Bestätigung.



XX



XXI



XXII

Die Konjugation der Doppelbindung mit zwei O-Funktionen macht das *Keten-diäthylacetal* zu einem wirksamen Dipolarophil. Das farblose Produkt zeigt die im Vergleich mit den Pyrazolinen wesentlich kurzwelligere Absorption der Pyrazole. Laut Elementaranalyse hat das Primäraddukt Alkohol abgespalten; ob diese Aromatisierung unmittelbar auf die 1.3-Addition folgt oder erst bei der Aufarbeitung durch Hochvakuum-Destillation eintritt, sei dahingestellt. Dass es sich um 1.3-Diphenyl-5-äthoxy-pyrazol (XXI) handelt, wurde durch die energische salzsaure Hydrolyse zu XXII bewiesen; das 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolon-(5) war mit einem authent. Präparat¹⁷ identisch.

Die Orientierung bei der Addition von VII an Diphenylketen und Keten-diäthylacetal ist die erwartete, wenn wir wieder die Grenzformel VIIc mit Carbonium-Kohlenstoff und anionischem Stickstoff als Symbol betrachten.

D. KONJUGIERTE ALKENE

Jegliche Art von Konjugation steigert die Aktivität eines Olefins als Dipolarophil. Das gilt nicht nur für die Anlagerung von VII, sondern offensichtlich für alle 1.3-Dipolaren Additionen, wie quantitative Aktivitätsvergleiche gegenüber einer Reihe von 1.3-Dipolen lehren. Da die Konjugationsenergie des Alkens im Zuge der Addition - die sp^2 -Zentren werden in tetraedrische umgewandelt - gecopfert werden muss, ist die Reaktionsenthalpie geringer als bei der Addition an eine isolierte Doppelbindung. Dennoch erniedrigt die Konjugation den Aktivierungsaufwand; das entspricht sich überkreuzenden Energieprofilen für die 1.3-Dipolaren Additionen an konjugierte und nichtkonjugierte Alkene.

Wie kann die Konjugation die Aktivierungsenergie vermindern? Die naheliegendste Deutung bietet die *Stabilisierung von Partialladungen im Übergangszustand* der 1.3-Dipolaren Addition. Synchroner Ablauf im Schema von S. 4 bedeutet nicht, dass im Übergangszustand die Schliessung der beiden neuen Bindungen prozentual gleich weit fortgeschritten sein muss. Bei ungleicher Bindungsschliessung muss notwendig auf *einem* Kohlenstoffatom des Dipolarophils in der Aktivierungskonfiguration eine Partialladung auftreten; diese kann nun von eventuellen in Konjugation befindlichen Substituenten übernommen werden. Unter diesem Gesichtspunkt seien die Orientierungsphänomene bei der Addition an konjugierte Systeme betrachtet (Tabelle 3).

Das in hoher Ausbeute isolierte Monoaddukt des *Butadiens* zeigt Pyrazolin-Spektrum und -Fluoreszenz. Das Dien kann VII zu zwei strukturell verschiedenen Addukten in 1.2- aufnehmen, von denen aber nur eines gebildet wird. Da eine benachbarte Doppelbindung leichter eine positive als eine negative Ladung durch Resonanz zu stabilisieren vermag, war eine Anlagerung des Nitrilimin-Kohlenstoffs an das C-1 des Butadiens gemäss XXIII zu erwarten. Diese Konstitution liess sich durch die Chloranil-Dehydrierung zum 1.3-Diphenyl-5-vinyl-pyrazol (XXIV) und dessen Oxydation zur 5-Carbonsäure (XXV) bestätigen. Die noch nicht beschriebene Säure XXV wurde zum Vergleich aus dem konstitutionell gesicherten 1.3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol¹⁸ durch Permanganat-Oxydation bereitet.

Da *Cyclopentadien* rasch di- und trimerisiert, war die Bildung von Nebenprodukten bei der Anlagerung von VII nicht zu vermeiden. Die Ausbeute der Tabelle 3 bezieht sich auf einen Versuch mit 1.5 Moläquival. Cyclopentadien. Die katalytische

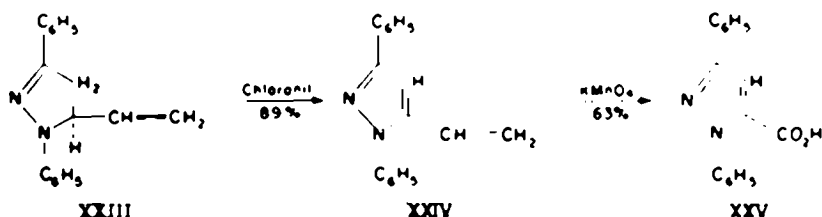
¹⁷ L. Knorr und C. Klotz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20, 2545 (1887).

¹⁸ K. v. Auwers und H. Mauss, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 59, 611 (1926).

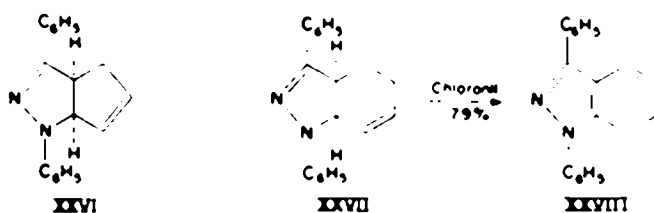
TABELLE 3. ADDITIONEN DES DIPHENYL-NITRILIMINS AN KONJUGIERTE ALKENE

Dipolarophil	Arbeitsweise und Temp.	Addukt		
		Ausb. % d. Th.	Formel	Schmp.
Butadien	B., 20°	94	XXIII	76-77,5°
Cyclopentadien	B., 20°	58	XXVI	183-184°
Cyclohexa-1,3-dien	B., 80°	73	XXVII	119,5-121°
Styrol	B., 60°	88	XXIX	137-138°
1,2-Dihydronaphthalin	A., 160°	84	XXX	143-149°
1,2-Dihydronaphthalin	B., 80°	75	XXX	151-152°
Inden	B., 80°	78		171-172°
<i>trans</i> -Stilben	B., 80°	86	XXXIII	166,5-168°
<i>cis</i> -Stilben	B., 50°	53	XXXIV	194,5-195,5°
Acenaphthylen	B., 80°	90	XXXVI	255,5-257°
Dibenzo-[b,f]-azepin	B., 80°	55	XXXVII	264-265,5°

* Ohne Lösungsmittel.



Hydrierung von XXVI ergab das Cyclopenten-Addukt XIX. Die Bromsubstitution in der *p*-Stellung des 1-Phenyls verläuft rascher als die Bromaddition an die CC-Doppelbindung in XXVI. Die Lage eben dieser Doppelbindung wurde in Analogie zu XXIII formuliert.



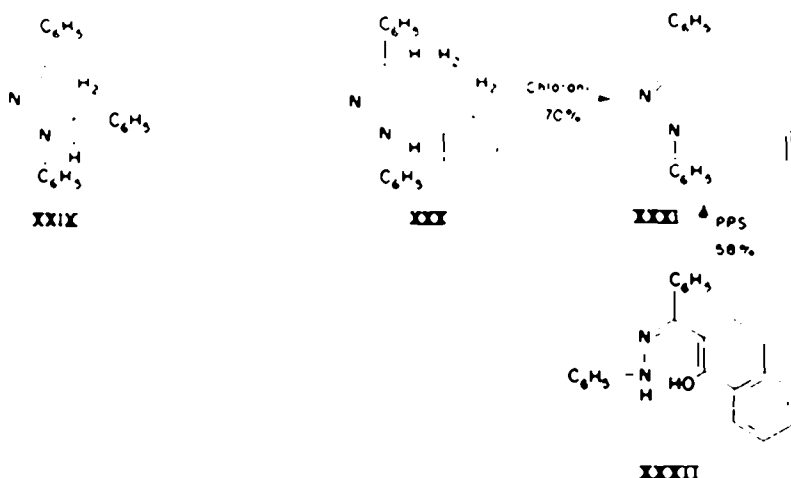
Dass es sich bei dem hellgrünlichen Addukt XXVII aus *Cyclohexa-1,3-dien* um einen Abkömmling des Tetrahydroindazols handelt, wurde durch die Dehydrierung zum 1,3-Diphenyl-indazol (XXVIII)¹⁹ dargetan.

Styrol als einfachstes phenylkonjugiertes Alken vereinigte sich mit VII zu 88% 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (XXIX), identisch mit einem authent. Präparat.²⁰ Die Additionsrichtung entspricht der des Butadiens.

Während 1,2-Dihydronaphthalin mit Benz-phenylhydrazid-chlorid/Triäthylamin in siedendem Benzol das leicht zu reinigende Addukt XXX lieferte, ergab die Zersetzung des Diphenyl-tetrazols in 1,2-Dihydronaphthalin bei 160° in hoher Ausbeute ein

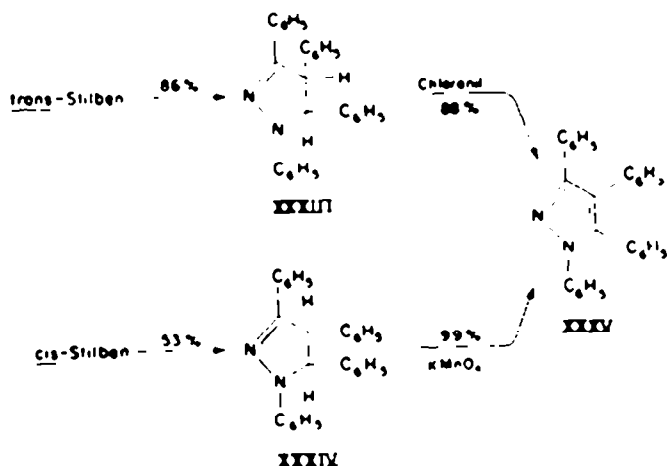
¹⁹ W. Borsche und W. Scriba, *Liebigs Ann.* **540**, 83 (1939).²⁰ L. Knorr und H. Laubmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 1205 (1888).

Isomerengemisch, das XXX als Hauptkomponente enthält. Wir vermuten, dass bei der höheren Temperatur auch die zweite Additionsrichtung zum Zug kommt.



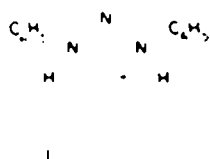
Bei XXX bleibt auffallenderweise die charakteristische Fluoreszenz der 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline aus; vermutlich verhindert der ankondensierte Benzolkern die notwendige Koplanarität des N-Phenyl-pyrazolinsystems. Das aus der durchgreifenden Chloranil-Dehydrierung hervorgehende 1,3-Diphenyl-6,7-benzo-indazol(XXXI) wurde auf eindeutigen Weg synthetisiert: Cyclisierende Dehydratisierung des Phenylhydrazons des 2-Benzoyl-1-hydroxy-naphthalins(XXXII) mit Polyphosphorsäure bei 100°. Das einheitliche *Inden-Addukt* ist wohl analog XXX zu formulieren (mit CH_2 statt CH_2-CH_2).

Wie die verwandte Diels-Alder-Reaktion sollte auch die 1,3-Dipolare Addition als Mehrzentrenprozess einen *cis*-Ablauf zeigen. Zum Nachweis eignen sich vor allem *cis-trans* isomere Alkene als Dipolarophile. Tatsächlich gelangten wir, von *trans*- und *cis*-Stilben ausgehend, zu den diastereomeren Diphenyl-nitrilimin-Addukten XXXIII

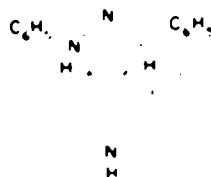


und XXXIV; in den Mutterlaugen vermochten wir nicht das jeweils andere Diastereomere nachzuweisen. Beide Pyrazoline liessen sich zu ein und demselben 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol (XXXV) dehydrieren. Während dies bei der *cis*-Verbindung XXXIV mit Permanganat in Aceton praktisch vollständig gelang, trat XXXIII unter gleichen Bedingungen nicht in Reaktion. Hier bedurfte es der Einwirkung von Chloranil in siedendem Xylol.

Die etwas winkelgespannte Doppelbindung des *Acenaphthylens* trat leicht in Reaktion und gab 90%, XXXVI. Auch die in das cyclische 8π -System des *Dibenzo-[b,f]-azepins*²¹ einbezogene Doppelbindung erwies sich als ausreichend aktiv; mit nur einem Moläquival. des Dipolarophils wurden 55% XXXVII erhalten.



XXXVI

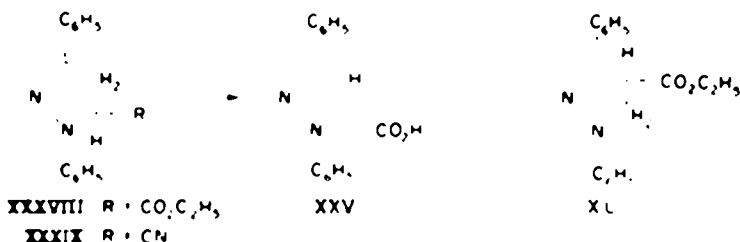


XXXVII

F. α,β -UNGESÄTTIGTE CARBONESTER UND NITRILE SOWIE CHINONE

Lagert sich schon Diphenyl-diazomethan leicht an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen an, so war dies erst recht von dem reaktionsfreudigeren Isomeren, dem Diphenyl-nitrilimin, zu erwarten. Die konstitutionelle Klärung der in Tabelle 4 aufgeführten Addukte erlaubt mechanistische Rückschlüsse.

Die aus *Acrylester* und *Acrylnitril* in glatter Addition erhaltenen Pyrazoline XXXVIII und XXXIX wurden mit Chloranil in die Pyrazole übergeführt und lieferten beide bei der alkalischen Verseifung bzw. schwefelsauren Hydrolyse reine 1,3-Diphenylpyrazol-carbonsäure-(5) (XXV). Damit ist die Orientierung eindeutig festgelegt.



Die Grenzformel VIIc, die sich bislang als Symbol für die Diskussion des Additionssinns bewährte, liess erwarten, dass die nucleophile N-Funktion in die β -Position des Acrylsäureesters gemäss XL eintritt. Der ausschliesslich beschrittene Reaktionsweg zeigt die *umgekehrte* Orientierung. Dieses Versagen überzeugt von der Notwendigkeit, andere orientierende Effekte zu suchen.

Die Betrachtung der All-Oktett-Grenzformeln VIIa und b lehrt, dass das Nitrilimin über 2 nucleophile Zentren verfügt. Es ist allerdings schwer vorauszusehen, wie weit

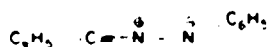
²¹ R. Huisgen, F. Laschovka und F. Bayerlein, *Chem. Ber.* **93**, 392 (1960).

TABELLE 4. ADDITIONEN DES DIPHENYL-NITRILIMINS AN
 α,β -UNGESÄTTIGTE CARBONYLVERBINDUNGEN UND NITRILE

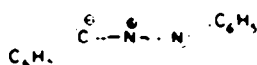
Dipolarophil	Arbeitsweise und Temp.		Addukt		
			Ausb. % d Th	Formel	Schmp.
Acrylsäure-athylester	B.	20°	85	XXXVIII	99-101°
Acrylnitril	B.	20°	85	XXXIX	138-140°
Crotonsäure-athylester	B.	80	95	—	n
Zimtsäure-athylester	B.	80	83	—	121.5-124.5°
Zimtsäure-athylester	A.	160°	86	XII	113-116°
Acetessigsäure-athylester	A.	165°	67	XIII	102-104°
O-Athyl-acetessigester	A.	165°	19	XIII	102-104°
O-Acetyl-acetessigester	A.	165°	62	XIII	102-104°
Maleinsäureanhydrid	A.*	155°	37	XIII	190-192°
Maleinsäureanhydrid	A.	165°	35	XII	82-84°
Fumarsäure-dimethylester	B.	80	99	XLIV	149.5-151°
Fumarsäure-dimethylester	A.	165°	88	XLIV	148-150°
Maleinsäure-dimethylester	B.	80°	93	XLIV	149.5-151°
Maleinsäure-dimethylester	A.	165°	51	XLIV	149-150°
			4	XLV	141-143°
Dimethyl-maleinsäure-anhydrid	A.*	155°	55	XLVI	133-134°
Dimethyl-fumarsäure-dimethylester	B.**	50°	74	XLVII	107.5-108.5°
Dimethyl-maleinsäure-dimethylester	B.**	50°	33	XLVIII	144-145°
α -Naphthochinon	A.	165°	85	XLIX	257-259°
2-Methyl- α -naphthochinon	A.*	155°	33	L	245-247°

* Anisol als Solvens, ** ohne Lösungsmittel.

die Mesomerie dieser Grenzformeln infolge ihrer *unterschiedlichen Geometrie* sterisch behindert sein wird. Energetische Erwägungen sowie eine Betrachtung der molecular



VII a



VII b

orbitals* lassen uns vermuten, dass VIIa mit grösserem Gewicht am Grundzustand beteiligt ist und dessen Geometrie vornehmlich bestimmt. Dennoch entspricht die Molekel bezüglich der Ladungsverteilung mehr einem linearen "Tripol" als dem Zwitterion VIIa. Der Stickstoff ist also nicht *eindeutig* als nucleophile Komponente prädestiniert. Der Vorzug einer Reaktion des 1,3-Dipols gemäss Symbol VIIc ist umso geringer, als man bei einer cyclischen Bindungsverschiebung (Schema von S. 4) nicht einmal die Richtung der Elektronenbewegung angeben kann.

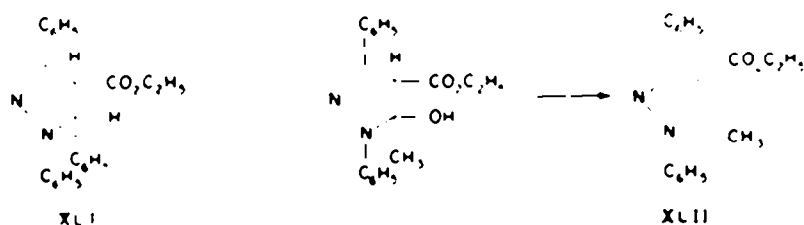
Welche zusätzlichen Effekte bestimmen nun die Orientierung? Mehrzentrenprozesse erfordern ein hohes Mass von Ordnung der Komponenten im Aktivierungsvorgang; sie sind gegenüber *sterischen Faktoren* notorisch empfindlich. Tatsächlich haben kinetische Studien der Diphenyldiazomethan-Addition an Alkene einen überraschend hohen Einfluss des Raumanpruchs des Dipolarophils an den Tag gebracht.²²

* Herrn Prof. J. D. Roberts, Pasadena (U.S.A.), sei für hilfreiche Diskussionen aufrichtig gedankt.

²² Vgl. f.c.* sowie R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 73, 170 (1961).

Wenn der Grundzustand des Diphenyl-nitrilimins der Struktur VIIa geometrisch nahesteht, dann ist der endständige Stickstoff räumlich freier zugänglich als der Kohlenstoff. 1-Substituierte oder 1,1-disubstituierte Äthylene sollten daher eine Orientierung sterisch bevorzugen, bei der das höhersubstituierte Zentrum vom Stickstoff in VII gebunden wird. Die Additionsrichtung bei den monosubstituierten Äthylenen (Tabelle 2) wird damit klar. Bei Butadien und Styrol operieren elektronische und sterische Faktoren in gleicher Richtung. Beim Acrylester scheint von den gegeneinander arbeitenden Einflüssen der sterische stärker zu sein. Allerdings setzt die Stärke des orientierenden Effekts in Erstaunen.

Sind Substituenten in 1- und 2-Stellung des Äthylens im Raumanpruch vergleichbar, dann sollten die polaren Effekte wieder die Orientierung festlegen. Mit *Crotonsäure-äthylester* und *Zimtsäure-äthylester* erhielten wir Isomerengemische, deren quantitative Trennung noch nicht gelang. Aus dem rohen Zimtester-Addukt waren nach Chloranil-Dehydrierung 50% d.Th. 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester isolierbar. Als Hauptprodukt lieferte Zimtester somit XLI, in welchem der Stickstoff von VII die elektrophile β -Position zur Carbonesterfunktion aufgesucht hat.



In der Enolform des *Acetessigesters* liegt ein trisubstituiertes Äthyl vor. Das Zentrum mit höherem Raumanpruch tritt ausschliesslich mit dem Stickstoff von VII in Bindungsbeziehung. Nach spontaner Wasserabspaltung lieferte das Primäraddukt nämlich den 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (XLII)²². O-Acetyl- und O-Äthyl-acetessigester gingen unter Eliminierung von Essigsäure resp. Äthanol ebenfalls in XLII über. Sterischer und elektronischer Effekt bestimmen den Additionssinn hier in gleicher Richtung.

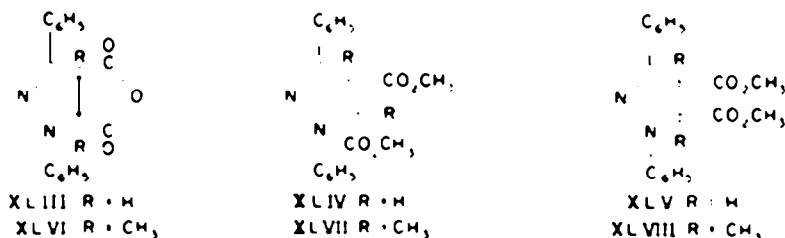
Schon Fusco und Mitarbeiter²⁴ bereiteten fünfgliedrige Heterocyclen durch Umsetzung von zahlreichen CH-aciden Verbindungen mit Hydrazidhalogeniden in alkoholischem Alkali. Die Formulierung der italienischen Autoren, die eine primäre Substitution des Halogens gegen das Anion der CH-aciden Verbindung vorsieht, mag zutreffen. In der letzten Arbeit der Reihe wiesen Fusco und Romani²⁵ auf die Möglichkeit einer primären HHal-Abspaltung zur "Isodiazoverbindung" hin.

Die Wechselwirkung zerfallenden Diphenyl-tetrazols mit *Maleinsäureanhydrid* in siedendem Anisol führte zum 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-cis-4,5-dicarbonsäureanhydrid (XLIII). Die mehr als ein Moläquival. betragende Gasentwicklung legte einen teilweisen Zerfall des Addukts nahe. Bei der Thermolyse von VI in überschüssigem Maleinanhydrid ohne Solvens liess sich nur noch 1,3-Diphenyl-pyrazol als Ergebnis einer CO- und CO₂-Abspaltung aus XLIII fassen.

²² G. Minunni und G. Lazzarini, *Atti Reale Accad. Naz. Lincei, Rend.* (5) 15 I, 19 (1906).

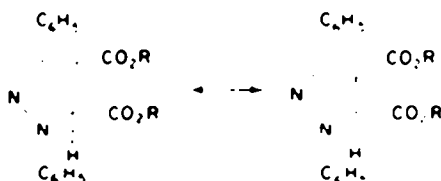
²⁴ R. Fusco und R. Justoni, *Gazz. Chim. Ital.* 67, 3 (1937); R. Justoni, *Ibid.* 68, 49 (1938); R. Justoni und R. Fusco, *Ibid.* 68, 59 (1938); R. Fusco und C. Musante, *Ibid.* 68, 147, 665 (1938); R. Fusco, *Ibid.* 69, 344, 353, 364 (1939); 72, 411 (1942); R. Fusco und R. Romani, *Ibid.* 76, 419, 439 (1946).

²⁵ R. Fusco und R. Romani, *Gazz. Chim. Ital.* 78, 342 (1948).



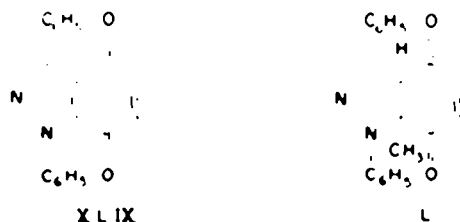
Obgleich es nicht statthaft ist, aus Ausbeuten auf absolute Reaktionsgeschwindigkeiten zu schließen, sei auf die 99-proz. Adduktausbeute aus *Fumarsäure-dimethylester* und VIII – Triäthylamin hingewiesen. Auch die Thermolyse von VI in Fumarester ist mit 88% des gleichen blassgrüngelben Addukts XLIV besonders ergiebig. Die Einwirkung von Chloranil ermöglichte eine glatte Aromatisierung zum 1,3-Diphenylpyrazol-dicarbonensäure-(4,5)-dimethylester (LVI).

Dass *Maleinsäure-dimethylester* bei der Arbeitsweise B ebenfalls den *trans*-Dicarbonester XLIV lieferte, scheint zunächst der stereoselektiven *cis*-Addition zu widersprechen. Die Tetrazol-Pyrolyse bei 165° (Arbeitsweise A) ergab übrigens 4% *cis*-Dicarbonester XLV neben 51% XLIV. Die basenkatalysierte Epimerisierung XLV → XLIV bei der Arbeitsweise B durch Triäthylamin, bei A vielleicht durch die geringe Eigenbasizität des Addukts – bietet eine zwanglose Erklärung. Nur die neutrale Hydrolyse des Anhydrids XLIII führte bei nachfolgender Veresterung mit Diazomethan zum *cis*-Diester XLV. Die Behandlung von XLIII mit Sodalösung genügt, um den Übergang in die stabilere *trans*-Reihe auszulösen. Die Epimerisierung dürfte wohl über ein mesomeriestabilisiertes Anion erfolgen



Die Verwendung eines tetrasubstituierten Äthylens als Dipolarophil erlaubt die nachträgliche Epimerisierung des Addukts nicht. In der Tat blieb die sterische Beziehung von *Dimethyl-fumarsäure*- und *-maleinsäure-dimethylester* in den Addukten gewahrt. Aus viel trägeren Umsetzungen resultierten die *trans*- und *cis*-Diester XLVII und XLVIII. Die *cis*-Verbindung XLVIII konnte auch aus dem Addukt des *Dimethyl-maleinsäureanhydrids* XLVI erhalten werden.

Die Reaktivität der Chinone schliesst sich eng an die der α,β -ungesättigten Ketone an. Aus der Thermolyse des Diphenyl-tetrazols in überschüssigem α -Naphthochinon ging zu 85% das gelbe Chinon XLIX hervor. Offensichtlich isomerisiert sich das primäre Pyrazolin-diketon bei 165° unter Protonenwanderung zum Pyrazol-hydrochinon. Da elektronenliefernde Substitution das Redoxpotential eines Chinons senkt, wurde das Pyrazol-hydrochinon durch überschüssiges α -Naphthochinon sofort zum 1,3-Diphenyl-4,9-dioxo-4,9-dihydro-naphtho-[2,3-c]-pyrazol (XLIX) dehydriert. Die Carbonylschwingung bei 1675/cm entspricht der des Anthrachinons.



Eine Methylgruppe in 2-Position des α -Naphthochinons verhindert die Folgereaktionen. Hier wurde das Pyrazolin-diketon L gefasst. Die Additionsrichtung wurde nur aufgrund der Regeln von S. 14 erschlossen.

1. ALKINE

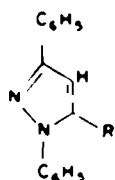
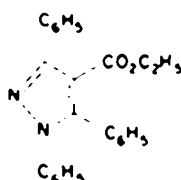
Die Wechselwirkung des Diphenyl-nitrilimins mit der CC-Dreifachbindung führt unmittelbar zum aromatischen Pyrazolsystem. Da schon der Übergangszustand der 1.3-Addition von der beginnenden aromatischen Resonanz profitiert, sollten Alkine besonders aktive Dipolarophile sein. Die wenigen Beispiele der Tabelle 5 vermögen nicht als Bestätigung zu dienen; sie lassen eher sogar gewisse Zweifel an der Überlegenheit der Alkine über die Alkene aufkommen. Erst quantitative Konkurrenzversuche können über die Aktivitätsfolge der Dipolarophilen Aufschluss geben.

TABELLE 5. ADDITIONEN DES DIPHENYL-NITRILIMINS AN ALKINE

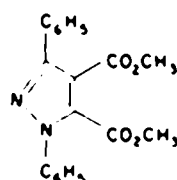
Dipolarophil	Arbeitsweise und Temp.	Addukt		
		Ausb. % d Th.	Formel	Schmp
Phenylacetylen	B, 80	56	LI	138-139.5°
Tolan	A, 160	34	XXXV	215-217°
Tolan	B, 80	2.6	XXXV	216-218°
Propinal-di-n-propyl-acetal	A, 170	79	LII	fl
Propionsäure-methylester	B, 20	71	LIV	111.5-112.5°
Phenyl-propionsäure-äthylester	A, 165	84	LV	144-145°
Acetylendicarbonsäure-dimethylester	A, 165	56	LVI	153-154°

Das farblose Addukt des *Phenylacetylen*s erwies sich mit dem bekannten 1.3.5-Triphenyl-pyrazol (LI)²⁰ identisch. Die Orientierung ist also die gleiche wie beim Styrol. Die Umsetzung mit *Tolan* ist weniger ergebnisreich als die mit Stilben. Das Addukt, das 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol, ist identisch mit dem Dehydrierungsprodukt XXXV des Stilben-Addukts (S. 13). Während die Ausbeuten meist nur unwesentlich von der Natur des Diphenyl-nitrilimin-Generators abhängen, scheint im *Tolan* ein Grenzfall vorzuliegen. Den besseren Erfolg bei der Thermolyse des Diphenyl-tetrazols bringen wir mit der höheren Reaktionstemperatur in Zusammenhang; offensichtlich vermag die 80°-Reaktion (Arbeitsweise B) den Aktivierungsbedarf der 1.3-Dipolaren Addition hier kaum noch zu decken.

Die unkonjugierte Dreifachbindung des *Propargylaldehyd-acetals* reagierte recht gut. Das ölige Addukt LII lieferte einen kristallinen Aldehyd LIII, dessen Oxydation zur 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (XXV) recht energischer Bedingungen

L I $R = C_6H_5$ L II $R = CH(OC_2H_5)_2$ L III $R = CHO$ L IV $R = CO_2CH_3$ 

L V



L VI

bedurfte. Die Orientierung ist also die vom sterischen Effekt (S. 14) her vorausgesehene. Auch *Propiolsäureester* befolgte die gleiche Orientierung (Addukt LIV), erwies sich also dem *Acrylsäureester* analog.

Im Gegensatz zum Zimtester (S. 15) erbrachte *Phenyl-propiolsäureester* ein einheitliches Addukt (LV). Dessen Hydrolyse zur freien Säure und Decarboxylierung oberhalb 200° gab das oben erwähnte 1.3.5-Triphenyl-pyrazol²⁰ (LI). Damit ist nachgewiesen, dass Propioler und Phenyl-propioler die Addition von VII bezüglich der Carbonesterfunktion entgegengesetzt dirigieren. Mit der Verminderung des sterischen Faktors—Phenyl-propioler ist ein disubstituiertes Acetylen—dominiert jetzt wieder der elektronische Effekt in der Orientierung.

Das Addukt des *Acetylen-dicarbonensäureesters* LVI lässt keine Wahl bezüglich seiner Konstitution; es ging auch aus der Dehydrierung des Fumarester-Addukts hervor. Die freie 1.3-Diphenyl-pyrazol-dicarbonensäure-(4.5) stimmte in ihren Eigenschaften mit Literaturangaben¹⁸ überein und wurde bei 200° zur ebenfalls bekannten 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) decarboxyliert.

Es ist unschwer ersichtlich, dass dem neuen Syntheseprinzip erhebliche präparative Bedeutung in der Δ^2 -Pyrazolin- und Pyrazolreihe zukommt. Die Anlagerung der Nitrilimine an Mehrfachbindungen mit Heteroatom führte in einigen Fällen zu neuen Heterocyclen, wie in einer späteren Veröffentlichung beschrieben wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

2.5-Diphenyl-tetrazol (VI)¹⁶.

Benz-phenylhydrazid-chlorid (VIII). Das Verfahren von Pechmann und Seeberger¹⁷ wird durch die Verwendung von Äther als Lösungs- und Verdünnungsmittel reproduzierbar und für grössere Ansätze geeignet.

40 g feinpulv. β -Benzoyl-phenylhydrazin (0.19 Mol) und 48 g Phosphorpentachlorid (0.23 Mol) wurden mit 50 cm³ wasserfreiem Äther unter Rückfluss und Feuchtigkeitsabschluss 10 Stdn. gekocht. In die nahezu klare Lösung liessen wir 80 g Phenol in 60 cm Äther und sodann 80 cm³ Methanol einfließen. Der grösste Teil des Äthers wurde auf dem Wasserbad abgedampft, bis die Innentemp. der siedenden Lösung 60–70° betrug. Nach Aufbewahren über Nacht im Kühlschrank wurde vom auskristallisierten VIII abgesaugt. Das Umlösen erfolgte aus wenig siedendem Aceton unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung. Zweimaliges Umkristallisieren führte zu 25 g gelblichen Prismen (58°; d Th.) mit Schmp. 129.5–130.5° (Lit.¹⁷ 131°).

Gespannte Doppelbindungen

1.3-Diphenyl-4.7-methano-3a.4.5.6.7a-hexahydro-indazol (IX). 460 mg VIII (1.99 mMol) und

¹⁶ O. Dumorth und S. Merzbacher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 2402 (1907); vgl. R. Huisgen und M. Seidel, *loc. cit.*¹⁹

¹⁷ H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27**, 320 (1894); H. v. Pechmann und L. Seeberger, *Ibid.* **27**, 2121 (1894)

0.50 g Norbornen (5.3 mMol) wurden in 4 cm³ wasserfreiem Benzol gelöst und bei Raumtemp. mit 1.0 cm³ Triäthylamin (7.15 mMol) versetzt. Nach ca. 10 Sek. setzte die Ausscheidung der farbl. Nadeln des Triäthylammoniumchlorids ein, die nach mehrstg. Stehen abgesaugt und mit Benzol gewaschen wurden: 272 mg (99% d. Th.) mit Schmp. 253–255 (Lit.¹² 253–254°). Die rote Benzollösung wurde vom Solvens befreit und der Rückstand aus 30 cm³ absol. Äthanol umkristallisiert: 490 mg IX in hellgelben, bei 170.5–171.5° schmelzenden Nadeln (85% d. Th.). Nach 4-maligem Umlösen aus Äthanol lag der Schmp. bei 171–172°.

$C_{20}H_{10}N_2$ (288.4) Ber. C, 83.30; H, 6.99; N, 9.71.

Gef. C, 83.29; H, 7.23; N, 9.57.

Die U.V.-Absorption in Chloroform zeigt Maxima bei 244 m μ (log ϵ 4.14) und 370 m μ (log ϵ 4.32). Die kräftige blaugrüne Fluoreszenz ist schon bei Tageslicht gut erkennbar. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von wenig konz. Salpetersäure intensiv dunkelgrün und schlägt schliesslich nach rot um (Knorr-Test¹³).

In einem weiteren Versuch liessen wir das Triäthylamin in die *siedende* Benzollösung von VIII und Norbornen eintropfen. Die Aufarbeitung nach 90 Min. erbrachte 98% d. Th. Triäthylammoniumchlorid und 94% IX.

Umsetzung in wässrigem Alkali. Die Lösung von je 500 mg VIII (2.17 mMol) und Norbornen (5.3 mMol) in 5 cm³ Benzol wurde mit 200 mg KOH (3.5 mMol) in 1.5 cm³ Wasser 8 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Die Aufarbeitung der tiefroten Benzolphase ergab 475 mg IX mit Schmp. 170–171.5° (76% d. Th.).

Bromierung. IX reagierte in Chloroform mit 1.0 Molaquival. Brom exotherm. Nach mehreren Stdn. wurde mit Kalilauge und Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Bei 120–140° (Badtemp.)/0.003 Torr ging ein grüngelbes Sublimat über, das mehrfach aus Äthanol umgelöst wurde: Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 133–134°.

$C_{20}H_{10}BrN_2$ (367.3) Ber. C, 65.40; H, 5.21; N, 7.63.

Gef. C, 65.54; H, 5.53; N, 7.48.

Das I.R.-Spektrum entspricht einem 1-[*p*-Bromphenyl]-3-phenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol. Es unterscheidet sich von dem des Pyrazolins IX im Auftreten zweier neuer Banden bei 800 und 825 cm⁻¹, den CH-Waggingschwingungen des *p*-disubst. Benzolkerns; die Extinktion der Banden des monosubst. Kerns ist gegenüber IX vermindert.

1:3-Diphenyl-4,8-methano-3a,4,4a,7a,8,8a-hexahydro-indeno-[5,6-c]-pyrazol (X)

Mit 2,5-Diphenyl-tetrazol. 2.0 g VI (9.0 mMol) wurden in 10 cm³ Dicyclopentadien auf 160–165° erhitzt, wobei innerhalb 3 Stdn. 9.0 mMol Stickstoff freigesetzt wurden. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Dipolarophils unter 10 Torr wurde der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert zu 2.01 g blassgrüngelben Nadeln mit Schmp. 173–174°. Ausbeute 68% d. Th.

$C_{23}H_{13}N_3$ (326.5) Ber. C, 84.62; H, 6.79; N, 8.58.

Gef. C, 84.43; H, 7.14; N, 8.52.

Mit Benz-phenylhydrazid-chlorid. In die siedende Lösung von 460 mg VIII (1.99 mMol) und 1.2 g Dicyclopentadien (9.1 mMol) in 6 cm³ Benzol liessen wir 1.0 cm³ Triäthylamin einfließen und kochten 1 Side. unter Rückfluss. Nach dem Absaugen von 266 mg Triäthylammoniumchlorid (97% d. Th.) wurde eingeengt und aus Äthanol umgelöst. Unter Aufarbeitung der Mutterlauge wurden 568 mg X (87% d. Th.) in hellgelben, grün fluoreszierenden Nadeln isoliert, die nach mehrfachem Umlösen bei 175–176° schmolzen und mit dem aus VI bereiteten Präparat keine Depression gaben. Die Chloroformlösung zeigt Absorptionsmaxima bei 242 m μ (log ϵ 4.15) und 370 m μ (log ϵ 4.33).

Dehydrierung mit Chloranil. 3.0 g X (9.2 mMol) wurden mit 3.0 g Chloranil (12 mMol) in 20 cm³ Xylol 42 Stdn. rückflussgekocht. Die schwarzbraune Lösung wurde mehrfach mit 4-proz. Kalilauge ausgezogen, mit Wasser gewaschen und im Vak. vom Solvens befreit. Nach Destillation bei 120–165° (Badtemp.)/0.003 Torr wurde die rothraune glasige Masse aus 60 cm³ heissem Alkohol kristallisiert. Erneutes Umlösen ergab 0.90 g Kristalle, die nach Sublimation im Hochvak. farblos waren. Erst nach 10-maligem Umlösen aus Äthanol verschwand die blaugrüne Fluoreszenz, die von Verunreinigung

¹² L. Wagner, *Z. Krist.* 43, 148 (1907).

durch X herrührt. Die farbl. Stäbchen des 1,3-Diphenyl-4,8-methano-4,4a,7a,8-tetrahydro-indeno-[5,6-c]-pyrazols (XI) schmolzen bei 124–124,5°.

$C_{25}H_{20}N_2$ (324,4) Ber. C, 85,15; H, 6,21; N, 8,64

Gef. C, 85,03; H, 6,08; N, 8,59

Reaktion von X mit Schwefel 653 mg X (2,0 mMol) wurden mit 90 mg Schwefel (2,8 mMol) im Mikrokolbchen im Verlauf von 3 Stdn. von 200 auf 255° erhitzt, worauf die H_2S -Entwicklung abgeschlossen war. Die Sublimation bei 120–170° (Badtemp.)/0,01 Torr gab 203 mg nahezu farbl. Kristalle (46%, d. Th.) mit Schmp. 80–85°, die durch Tieftemperaturkristallisation aus Petroläther in Nadelbüscheln mit Schmp. 84–85° erhalten wurden. Mischschmp. und I.R.-Spektrum bewiesen die Identität mit 1,3-Diphenyl-pyrazol (XII), das zum Vergleich aus Benzoylacetaldehyd und Phenylhydrazin erhalten wurde (Lit.¹⁹ 84°).

1,3-Diphenyl-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydro-indazol (XIII) Die Lösung von 1,99 mMol VIII und 2,25 g Bicycloheptadien (24,7 mMol) in 7 cm³ Benzol wurde mit 1,0 cm³ Triäthylamin 3 Stdn. auf 65° erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Die orangefarbene Lösung wurde von 1,97 mMol Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und eingedampft. In 50 cm³ siedendem Alkohol blieben 27 mg XIV ungelöst. Die Lösung lieferte 451 mg blassgrünliche Kristalle (79%, XIII), die sich nach Sintern gegen 122° bei 133–135° unter Gasentwicklung zersetzten. Ein aus Petroläther (80–120°) umgelöstes und bei 20° im Hochvak. getrocknetes Präparat wurde analysiert. UV-Absorptionsbanden in Chloroform: 243 m μ (log ϵ = 4,13) und 369 m μ (log ϵ = 4,30).

$C_{20}H_{16}N_2$ (286,4) Ber. C, 83,88; H, 6,33; N, 9,78

Gef. C, 83,76; H, 6,40; N, 9,88

Bei dem alkoholunlöslichen Anteil handelt es sich um 6%, d. Th. an 1,3,5,7-Tetraphenyl-4,8-methano-3a,4,4a,7a,8,8a-hexahydro-pyrazolo-[4,5-f]-indazol (XIV). Zusammen mit dem Produkt eines weiteren Ansatzes wurde es mehrfach aus Dimethylformamid umgelöst zu einem hellgrünlichen Pulver, das oberhalb 260° dunkel wird und oberhalb 320° unter Zers. schmilzt. UV-Absorptionsmaxima in Chloroform: 244 m μ (log ϵ = 4,39) und 359 m μ (log ϵ = 4,52).

$C_{31}H_{24}N_2$ (480,6) Ber. C, 82,47; H, 5,87; N, 11,66

Gef. C, 82,48; H, 6,23; N, 11,90

Thermolyse von XIII 2,29 g XIII (8,0 mMol) wurden in einem Mikrokolbchen mit 2 hintereinander geschalteten Vorlägen, die zweite mit Trockeneis gekühlt, langsam von 140° auf 185° erhitzt. Die Zersetzung unter kräftiger Gasentwicklung war nach wenigen Min. abgeschlossen. In der Kuhlvorlage hatten sich 406 mg Cyclopentadien (77%, d. Th.) gesammelt; die Identifizierung erfolgte über das bei 165–166,5° schmelzende Maleinsäureanhydrid-Addukt. Aus dem Rückstand gingen bei 135–150° (Badtemp.)/0,003 Torr 1,73 g (98%, d. Th.) über, die zu farbl. Kristallkrusten erstarrten. Der Schmp. 84,5–86° erfuhr in der Mischung mit authent. 1,3-Diphenyl-pyrazol (XII) keine Erniedrigung.

1,3-Diphenyl-4,7-methano-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-indazol-dicarbon-säure-(5,6)-anhydrid (XV) In die rückflusssiedende Lösung von 2,00 mMol VIII und 4,00 mMol endo-cis-Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(5,5)-dicarbon-säure-(2,3)-anhydrid²⁰ in 4 cm³ Benzol wurden innerhalb 1 Stde. 1,0 cm³ Triäthylamin und 2 cm³ Benzol eingetropft. Nach weiterem 1-stdg. Kochen ließen wir erkalten und saugten ab. Aus 665 mg Niederschlag ließen sich mit Wasser 274 mg Triäthylammoniumchlorid (2,00 mMol) auswaschen. 391 mg Rückstand wurden aus Essigester zu blassgrünlichen Tafeln mit Schmp. 279–281° u. Zers. umgelöst (55%, d. Th.).

$C_{21}H_{16}N_2O_3$ (358,4) Ber. C, 73,73; H, 5,06; N, 7,82

Gef. C, 73,81; H, 5,13; N, 7,78

Nichtkonjugierte Olefine und Ketone

1,3-Diphenyl-5-n-pentyl- Δ^1 -pyrazolin (XVI) 3,98 mMol VIII wurden mit 21,5 mMol Hepten-(1) unter Zusatz von 1,5 cm³ Triäthylamin im Einschmelzrohr 30 Stdn. auf 80–90° erhitzt. Die vom

¹⁹ I. Knorr und P. Duden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 26, 111 (1893).

²⁰ O. Diels und K. Alder, *Liebigs Ann.* 460, 98 (1928).

Triäthylammoniumchlorid (100%) abgesaugte Lösung wurde eingedampft und destilliert. Das bei 160–180° (Badtemp.)/0.001 Torr übergetriebene gelbe Öl kristallisierte aus Methanol zu 1.00 g gelben Nadeln (85%) mit Schmp. 54–57°. Zweimaliges Umlosen aus Methanol steigerte den Schmp. auf 56–58°.

$C_{16}H_{14}N_2$ (292.4) Ber. C, 82.15; H, 8.27; N, 9.58

Gef. C, 82.17; H, 8.30; N, 9.68

Ein weiterer Ansatz mit 3.5 Molaquival. Hepten-(1) in siedendem Benzol ergab 93% gelbes Rohdestillat an XVI.

Oxidation zu XXV: 0.22 g XVI (0.75 mMol) wurden mit 1.5 mMol Chloranil in 25 cm³ Xylol durch 2 stdg. Rückflusskochen dehydriert. Die übliche Aufarbeitung führte zu einem blassgelben öligen Destillat. Das rohe 1,3-Diphenyl-5-n-pentyl-pyrazol wurde in siedendem 50-proz. Pyridin mit 2 g Kaliumpermanganat 80 Min. oxydiert. Nach Ausathern wurde vom Braunstein filtriert und unter Zusatz von Sulfid angesäuert. Die sich ausscheidende Carbonsäure (0.13 g) schmolz nach Umlosen aus Methanol-Wasser bei 225–226° und stimmte im I.R.-Spektrum mit 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (XXV) überein.

9-[1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazol-5-yl]-nonansaure-äthylester (XVII): 3.98 mMol VIII wurden mit 16.5 mMol Undecylensäure-äthylester (techn.), wie für XVI beschrieben, umgesetzt. Bei 200–230° (Badtemp.)/0.003 Torr gingen 1.30 g Rohprodukt (80%, d. Th.) über. Aus Methanol gelbe Nadeln mit Schmp. 40–42°.

$C_{34}H_{38}N_2O_2$ (406.6) Ber. C, 76.81; H, 8.43; N, 6.89

Gef. C, 76.55; H, 8.49; N, 7.12

Beim Versuch mit 3 Molaquival. des ungesätt. Esters in siedendem Benzol ließen sich aus dem Destillat durch Kristallisation 220 mg *Tetraphenyl-dihydrotetrazin* XVIII (28%, d. Th.) mit Schmp. 200–203° abtrennen (Lit.¹¹ 204°). Identifizierung mittels I.R.-Spektrum.

1,3-Diphenyl-cis-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro-cyclopentapyrazol (XIX): Die Umsetzung von 1.99 mMol VIII, 0.77 g Cyclopenten (11.3 mMol) und Triäthylamin in 5 cm³ Benzol wurde durch 150 Min. Rückflusskochen und Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. durchgeführt. Nach Abfiltrieren von 95%, d. Th. Triäthylammoniumsalz wurde im Hochvak. sublimiert und aus Alkohol umgelöst. 408 mg blassgelber, blaugrün fluoreszierender Nadeln (78%, d. Th.) mit Schmp. 137.5–139°. Maxima der U.V.-Absorption in Chloroform: 241 m μ (log ϵ = 4.12) und 365 m μ (log ϵ = 4.31).

$C_{18}H_{18}N_2$ (262.4) Ber. C, 82.41; H, 6.91; N, 10.68

Gef. C, 81.94; H, 6.88; N, 10.47

1,3,4-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolon-(5) (XX²): Unter Stickstoff wurden 2.00 mMol VIII mit 0.7 g Diphenylketen (3.5 mMol) und Triäthylamin in siedendem Benzol umgesetzt. Nach Absaugen von 89%, d. Th. Triäthylammoniumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels wurden bei 150–220° (Badtemp.)/0.001 Torr 1.06 g rotes Öl übergetrieben. Aus Alkohol kristallisierten 0.19 g orange-farbene Nadeln mit Schmp. 160–162°; die Amid-I-Bande liegt bei 1712 cm⁻¹. Weitere kristalline Fraktionen aus der Mutterlauge bedürfen noch der Untersuchung.

$C_{27}H_{20}N_2O$ (388.5) Ber. C, 83.48; H, 5.19; N, 7.21

Gef. C, 83.22; H, 5.09; N, 7.29

1,3-Diphenyl-5-äthoxy-pyrazol (XXI): Die Reaktion von 2.00 mMol VIII und 0.88 g Keten-diäthylacetal (7.6 mMol) mit Triäthylamin in siedendem Benzol ging ohne Abscheidung des Triäthylammoniumsalzes vonstatten. Bei 160–170° (Badtemp.)/0.004 Torr gingen 0.50 g eines roten Öls über, das in Benzollösung an Aluminiumoxyd (Merck, Akt. I) chromatographiert wurde. Aus den ersten Fluatzen wurden durch Umlosen aus 90-proz. Alkohol 0.42 g farblose Nadeln vom Schmp. 67–69° erhalten. Das U.V.-Absorptionsmaximum (Chloroform) bei 275 m μ (log ϵ = 4.36) entspricht nahezu dem des 1,3-Diphenyl-pyrazols bei 279 m μ (log ϵ = 4.34).

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. C, 77.24; H, 6.10; N, 10.60

Gef. C, 76.92; H, 6.24; N, 10.56

¹¹ E. Bamberger und J. Grob, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 523 (1901).

Hydrolyse zu 1,3-Diphenyl- Δ^1 -pyrazolon-(5) (XXII). 0.53 g XXI wurden in 5 cm³ Äthanol und 7 cm³ konz. Salzsäure 9 Tage rückflussgekocht, wobei sich ein hellbrauner Niederschlag abschied. Nach Neutralisation mit NaOH wurde mit Methylenchlorid aufgenommen und dessen Rückstand im Hochvak. destilliert. Durch Umlösen aus Äthanol und Leichtbenzin (80–110°) wurden geringe Mengen XXI entfernt: 0.35 g farbl. XXII (75%, d. Th.) mit Schmp. 136–137.5°, die sich im Mischschmp. identisch erwiesen mit einem Präparat, das aus Benzoylessigsäure-äthylester und Phenylhydrazin (Lit.¹⁷ 137°) bereitet wurde. Auch die I.R.-Spektren mit der starken Carbonylschwingung bei 1708/cm stimmten überein.

Konjugierte Alkene

1,3-Diphenyl-5-vinyl- Δ^1 -pyrazolin (XXIII). 2.31 g VIII (10.0 mMol) und 2.51 g Butadien, in 40 cm³ Benzol gelöst, wurden mit 3 cm³ Triäthylamin unter Butadiendruck bei Raumtemp. 4 Stdn. geschüttelt. Nach mehrtäg. Aufbewahren wurde die blaufluoreszierende Lösung von 9.8 mMol Triäthylammoniumchlorid abgesaugt. Der Rückstand der Benzollösung wurde aus Äthanol umkristallisiert zu 2.34 g XXIII in blassgelben, bei 76–77.5° schmelzenden Nadeln. Sdp. 130–140° (Badtemp.): 0.001 Torr.

C₁₇H₁₆N₂ (248.3) Ber. C, 82.22; H, 6.50; N, 11.28

Gef. C, 82.58; H, 6.59; N, 11.34.

Dehydrierung zu XXIV. 4.0 mMol XXIII wurden mit 4.7 mMol Chloranil in 10 cm³ Xylol 10 Stdn. rückflussgekocht. Nach Absaugen von 2.9 mMol Tetrachlorhydrochinon wurde mit Alkali ausgezogen, gewaschen und eingeengt. Bei 155–180° (Badtemp.): 0.001 Torr gingen 0.87 g Rohprodukt (89%, d. Th.) als rotes viskoses Öl über, dessen Kristallisation nicht gelang.

Oxydation von XXIV. 0.61 g rohes XXIV wurden in 45 cm³ stabilem Aceton unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. mit 1.25 g Kaliumpermanganat versetzt. Nach weiteren 30 Min. wurde mit schwefliger Säure reduziert und mit Methylenchlorid ausgezogen. Den Rückstand der organischen Phase kristallisierten wir aus Tetrachlorkohlenstoff und wenig Methanol um zu 0.41 g farbl. Nadeln (63%,) mit Zersp. 227–228.5°. Weiteres Umlösen steigert den Schmp. u. Zersp. auf 229–231°, ohne Depression mit authent. 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (XXV). Auch die I.R.-Spektren sind identisch.

Unabhängige Synthese der 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (XXV). Der aus Benzal-acetessigester und Phenylhydrazin bereitete 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazolin-carbonsäure-(4)-äthylester¹⁸ wurde mit Chloranil in Xylol zum Pyrazol XLII dehydriert. Alkalische Verseifung und Decarboxylierung ergaben das 1,3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol,¹⁸ das nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 45–47° schmolz (Lit.¹⁸ 47°). 2.0 g davon (8.5 mMol) wurden mit 6 g Kaliumpermanganat in 50 cm³ stabilem Pyridin und 50 cm³ Wasser 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Filtrieren wurde mit 2 n HCl eben angesäuert. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt wurde durch Umlösen aus Methanol in 31% Ausgangsmaterial und 24%, d. Th. XXV mit Schmp. 228–229° u. Zersp. getrennt; die Titration mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein ergab das Säureäquivalent 261.

C₁₆H₁₁N₃O₂ (264.3) Ber. C, 72.71; H, 4.58; N, 10.60.

Gef. C, 72.60; H, 4.96; N, 10.79.

1,3-Diphenyl-cis-1,3a,4,6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol (XXVI). 1.99 mMol VIII wurden mit 0.20 g Cyclopentadien (3.0 mMol) und Triäthylamin bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 20 Stdn. hatte sich XXVI teilweise schon ausgeschieden, der Rest wurde aus der Benzollsg. gewonnen. Nach Umlösen aus Alkohol und Hochvakuumsublimation wurden 0.30 g blassgelbe Blattchen mit Schmp. 183–184° erhalten. Maxima der U.V.-Absorption in Chloroform: 242 m μ (log ϵ 4.11) und 367 m μ (log ϵ 4.31).

C₁₆H₁₄N₂ (260.3) Ber. C, 83.04; H, 6.20; N, 10.76.

Gef. C, 83.15; H, 6.43; N, 10.70.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton bei Raumtemp. lieferte wenig 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) neben Benzoesäure. Die Behandlung von XXVI mit 1.0 Moläquival. Brom

¹⁸ K. v. Auwers und K. Schaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62, 1671 (1929).

in Benzol führte unter HBr-Entwicklung zum 1-[4-Bromphenyl]-3-phenyl-cis-1,3a,4,6a-tetrahydro-cyclopentapyrazol, das im I.R.-Spektrum die *p*-Disubstitutionsbande bei 820/cm aufweist. Aus Äthanol blaugrünliche Blättchen mit Schmp. 148-150°.

$C_{18}H_{15}BrN_2$ (339.2) Ber. N, 8.26; Gef. N, 8.55.

Katalytische Hydrierung von XXVI: 300 mg in 80 cm³ Essigester nahmen bei 20° in Gegenwart von Raney-Nickel innerhalb 50 Min. 1.1 Molaquival. Wasserstoff auf. Aus Äthanol kamen unter Aufarbeitung der Mutterlauge 0.29 g mit Schmp. 137-139°, mit XIX identisch in Mischschmp. und I.R.-Spektrum.

1,3-Diphenyl-3a,4,5,7a-tetrahydro-indazol (XXVII): Das nach Arbeitsweise B mit 5 Molaquival. Cyclohexa-1,3-dien in 73% Ausbeute erhaltene Addukt ging bei 150-160° (Badtemp.) 0.005 Torr über und kristallisierte aus Äthanol in hellgrünlichen Nadeln mit Schmp. 119-121°.

$C_{18}H_{16}N_2$ (274.4) Ber. C, 83.18; H, 6.61; N, 10.21
Gef. C, 83.37; H, 6.75; N, 10.28

1,3-Diphenyl-indazol (XXVIII): 2.00 mMol XXVII wurden mit 4.88 mMol Chloranil in 10 cm³ Xylol 18 Stdn. gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Nach Hochvak. destillation kamen aus Methanol 426 mg farblose Spiesse (79% d. Th.) mit Schmp. 100-102°, die sich in der Mischprobe mit dem nach¹⁹ dargestellten Produkt (Schmp. 100-101°) identisch erwiesen.

$C_{18}H_{14}N_2$ (270.3) Ber. C, 84.42; H, 5.22; N, 10.36
Gef. C, 84.28; H, 5.53; N, 10.54

1,3,5-Triphenyl-Δ³-pyrazolin (XXIX): 1.99 mMol VIII wurden mit 0.91 g frisch destilliertem Styrol (8.7 mMol) und Triäthylamin in Gegenwart von etwas Hydrochinon in Benzol 2 Stdn. bei 60° umgesetzt. Die übliche Aufarbeitung erbrachte 523 mg XXIX (88% d. Th.) in grünlichen Nadeln, die nach Umlosen aus Methanol bei 137-138° schmolzen. Die Verbindung stimmte mit einem authent. Präparat von XXIX (Lit.²⁰ 134-135°) in Mischschmp. und I.R.-Spektrum überein. Das U.V.-Spektrum in Chloroform besitzt Maxima bei 240 mμ (log ε = 4.20) und 361 mμ (log ε = 4.28).

1,3-Diphenyl-3a,4,5,9b-tetrahydro-naphtho-[1,2-c]-pyrazol (XXX)

Mit 2,5-Diphenyl-tetrazol: 2.0 g VI (9.0 mMol) spalteten beim 3-stdg. Erhitzen in 5 cm³ 1,2-Dihydronaphthalin auf 155-165° 0.98 Molaquival. Stickstoff ab. Nach Abziehen des Dihydronaphthalins i. Vak. kamen aus Methanol 2.44 g gelbgrüne Nadeln (84% d. Th.) mit Schmp. 138-148°. Eine häufig umgelöste Probe, die immer noch den breiten Schmelzbereich von 143-149° aufwies, gab korrekte Analysenwerte.

$C_{17}H_{16}N_2$ (324.4) Ber. C, 85.15; H, 6.21; N, 8.64
Gef. C, 85.13; H, 6.36; N, 8.82

Mit Benz-phenylhydrazid-chlorid: Nach Arbeitsweise B wurden mit 3.5 Molaquival. 1,2-Dihydronaphthalin 75% d. Th. hellgrünliche Nadeln vom Schmp. 148-150° erhalten. Nach 4-maligem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 151-152°. Die I.R.-Spektren der beiden Präparate stimmen weitgehend überein.

$C_{17}H_{16}N_2$ (324.4) Ber. C, 85.15; H, 6.21; N, 8.64
Gef. C, 84.96; H, 6.46; N, 8.67

Dehydrierung zu 1,3-Diphenyl-naphtho-[1,2-c]-pyrazol (XXXI): Chloranil in siedendem Xylol ergab ein Gemisch mit Ausgangsmaterial. 1.0 mMol XXX und 2.5 mMol Chloranil wurden in 5 cm³ Trichlorbenzol 52 Stdn. auf 170° erhitzt. Das wie üblich aufgearbeitete Produkt kristallisierte nach Hochvak. destillation beim Anreiben mit Petroläther: 70% d. Th. XXXI in farb. Nadeln, die nach mehrfachem Umlosen aus Petroläther und aus Äthanol bei 100-102° schmolzen.

$C_{17}H_{14}N_2$ (320.4) Ber. C, 86.22; H, 5.03; N, 8.75
Gef. C, 86.23; H, 5.34; N, 8.84

Synthese des 1,3-Diphenyl-naphtho-[1,2-c]-pyrazols (XXXI). 2,48 g 2-Benzoyl-naphthol-(1)²² (10 mMol) wurden mit 1,2 cm³ Phenylhydrazin und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 5 cm³ Äthylglykol 16 Stdn. unter N₂ auf 150° erhitzt. Nach Einrühren in Wasser kristallisierte das rotbraune Produkt langsam durch. Umlosen aus Äthanol gab 2,44 g (72%, d Th.) Phenyl-[1-hydroxy-naphthyl-(2)]-keton-phenylhydrazon (XXXII) in derben orangegelben Prismen, Schmp. 130-131,5°. Siedet unzer-
setzt bei 220-230/0,001 Torr.

C₂₃H₁₆N₂O (338,4) Ber. C, 81,63; H, 5,36; N, 8,28

Gef. C, 81,72; H, 5,43; N, 8,47

1,02 g XXXII (3,0 mMol) lösten sich innerhalb 2 Stdn. in 70 cm³ Polyphosphorsäure bei 95°. Nach Eingießen in 200 cm³ Eiswasser schieden sich bei 4-täg. Aufbewahren gelbe Flocken ab, die bei 210-210° (Badtemp.)/0,001 Torr übergetrieben wurden. Das orangegelbe Destillat wurde aus Benzol an Aluminiumoxyd (Woelm, sauer, Akt. I) chromatographiert. Aus Petroläther 0,56 g XXXI in farb. Nadeln mit Schmp. 102-103°. Mischschmp. und I.R.-Spektrum bewiesen die Identität mit dem aus XXX erhaltenen Produkt.

1,3-Diphenyl-3a,8b-dihydro-4H-indeno-[1,2-c]-pyrazol (XXX, CH₂ statt CH₂-CH₂). Die Umsetzung mit 3,5 Molaquival. Inden nach Methode B lieferte 100%. Triäthylammoniumchlorid sowie nach Sublimation bei 140-170° (Badtemp.)/0,004 Torr und Umlosen aus Äthanol/Methylenchlorid 482 mg hellgelbe Nadeln mit Schmp. 171-172°. Die Chloroformlösung zeigt folgende Maxima der UV-Absorption: 239 mμ (log ε = 4,15) und 364 mμ (log ε = 4,28).

C₂₁H₁₆N₂ (310,4) Ber. C, 85,13; H, 5,84; N, 9,03

Gef. C, 85,53; H, 5,88; N, 9,12

1,3,4,5-Tetraphenyl-4,5-trans-dihydro-pyrazol (XXXIII). Die Arbeitsweise B mit 2,8 Molaquival. *trans*-Stilben in Benzol führte zu 86%, d Th. blassgrünlichen, verfilzten Nadeln mit Schmp. 166,5-168° (Äthanol).²³

C₂₁H₁₆N₂ (374,5) Ber. C, 86,60; H, 5,92; N, 7,48

Gef. C, 86,14; H, 5,61; N, 7,47

Die Dehydrierung zu 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol (XXXV) gelang mit Chloranil beim 50-stdg. Kochen in Xylol. Hochvak. destillation und Umlosen aus Cyclohexan führten zu 88%, farb. Kristallen mit Schmp. 217-219°. Die Übereinstimmung mit dem Addukt des Tolans (S. 28) ist beweisend für die Konstitution.²⁴

1,3,4,5-Tetraphenyl-4,5-cis-dihydro-pyrazol (XXXIV). 4,0 mMol VIII wurden mit 3,6 g *cis*-Stilben (20 mMol) 3 Tage im Einschmelzrohr auf 50° erhitzt. Das wie üblich isolierte Addukt (0,79 g, 53%, d Th.) kristallisierte aus Methylenchlorid:Äthanol in grünlichgelben Nadeln vom Schmp. 194,5-195,5°.

C₂₁H₁₆N₂ (374,5) Ber. C, 86,60; H, 5,92; N, 7,48

Gef. C, 86,23; H, 5,79; N, 7,56

Zur Dehydrierung wurden 110 mg XXXIV in 5 cm³ siedendem, stabilem Aceton nach und nach mit 60 mg KMnO₄ in 20 cm³ Aceton versetzt. Nach Behandlung mit schwefliger Säure wurde das Aceton vertrieben: 108 mg 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol mit Schmp. 217-220°; aus Alkohol farb. Blättchen. Die Identität mit dem Produkt aus XXXIII und mit Tolan-Addukt (S. 28) wurde durch Mischschmp. und I.R.-Spektrum bestätigt.

7,9-Diphenyl-6b,9a-dihydro-acenaphtho-[1,2-c]-pyrazol (XXXVI). 2,0 mMol VIII wurden mit 6,0 mMol Acenaphthylen nach Methode B 1 Stde. bei 80° und 7 Stdn. bei 20° zur Reaktion gebracht.

* Dieser Versuch wurde von Dr. J. Sauer und I. Ziegler ausgeführt.

²² S. R. Edmison und T. P. Hilditch, *J. Chem. Soc.* 97, 223 (1910).

²³ F. Klingemann, *Liebigs Ann.* 269, 104 (1892), erhielt aus Dibenzoylstilben mit Phenylhydrazin neben weiteren Produkten gelblichbraune Täfelchen mit Schmp. 212-213°. Aufgrund der Analysendaten diskutierte er 1,3,4,5-Tetraphenyl-Δ²-pyrazolin und 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol, um sich dann für das erstere zu entscheiden. Die Eigenschaften stimmen weder mit unserer *cis*- noch mit *trans*-Form überein.

²⁴ J. Marshall, *J. Chem. Soc.* 107, 509 (1915), glaubte das 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol, Nadeln mit dem Schmp. 167°, aus α,α-Dibenzoyl-toluol mit Phenylhydrazin erhalten zu haben. Er gibt jedoch keine Analysendaten an. Überdies konnten A. Garcia-Banus und L. Medrano, *An. Soc. Española Fis. Quim.* 21, 436 (1923), *Chem. Zentr.* 95 I, 908 (1924), die Reaktion nicht wiederholen.

598 mg Addukt hatten sich bereits mit dem Triäthylammoniumchlorid abgeschieden; die Benzol-lösung lieferte weitere 26 mg (zus. 90%, d.Th.) Aus Toluol kamen blassgelbe Nadeln mit Schmp. 255-5-257-5 u. Zers.

$C_{25}H_{15}N_3$ (346.4) Ber. C, 86.67; H, 5.24; N, 8.09

Gef. C, 86.66; H, 5.32; N, 8.28.

1,3-Diphenyl-dibenzo-[b,f]-pyrazolo-[3,4-d]-azepin (XXXVII) * 1.20 g Dibenzo-[b,f]-azepin¹¹ (6.2 mMol) wurden mit 6.2 mMol VIII und 4.3 cm³ Triäthylamin in 10 cm³ Benzol 2½ Stdn. rückflussgekocht. Das schwerlösliche Addukt wurde abgesaugt und durch Waschen mit Wasser vom Triäthylammoniumchlorid befreit. 1.31 g mit Schmp. 248-253 (55%, d.Th.) Mehrfaches Umlösen aus Xylol steigerte den Schmp. der gelbgrünen, lebhaft fluoreszierenden Blättchen auf 264-265-5.

$C_{27}H_{17}N_3$ (387.5) Ber. C, 83.69; H, 5.46; N, 10.85.

Gef. C, 83.71; H, 5.74; N, 11.32.

Die UV-Absorption von XXXVII mit Maxima bei 302 mμ (log ε = 4.07) und bei 361 mμ (log ε = 4.14) lässt sich additiv aus der des Imino-dibenzyls und der des Pyrazolinanteils zusammensetzen. Das IR-Presslingsspektrum zeigt die NH-Bande bei 3335 cm.

α,β-Ungesättigte Carbonester und Nitrile sowie Chinone

1,3-Diphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(5)-athylester (XXXVIII) Die Arbeitsweise B mit 3 Molaquival. Acrylsäure-athylester lieferte in 45 Min. bei 20-85%, d.Th. grünlichgelbe Nadeln mit Schmp. 99-101° (Methanol). Es ergab sich kein Anhaltspunkt für das Vorhandensein eines zweiten Isomeren.

$C_{18}H_{15}N_2O_2$ (294.3) Ber. N, 9.52; Gef. N, 9.35.

Die Dehydrierung mit Chloranil in siedendem Xylol erbrachte 94%, d.Th. 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)-athylester in farbl. Nadeln mit Schmp. 84-86°. Die Hydrolyse mit methanolischer Kalilauge lieferte 88%, d.Th. der Carbonsäure XXV mit Schmp. 222-225 (Zers.). Die Identifizierung mit dem Präparat von S. 22 erfolgte durch Mischschmp. und IR-Spektrum.

1,3-Diphenyl-5-cyano-Δ²-pyrazolin (XXXIX) Die Reaktion mit 7 Molaquival. Acrylnitril nach Arbeitsweise B ist bereits nach 30 Min. bei Raumtemp. abgeschlossen. Die Geschwindigkeit der Abscheidung des Triäthylammoniumchlorids hängt offensichtlich von der Natur des Dipolarophilen ab; der Blindversuch ohne Dipolarophil zeigt das augenfällig. Dieses Phänomen wurde bei der Formulierung auf S. 5 nicht beachtet. Die weitere Bearbeitung muss lehren, ob eine Zwischenstufe reversibel gebildet wird oder ob Komplexbildung irgendwelcher Art eine Rolle spielt. Das zu 85%, d.Th. anfallende Addukt schmilzt nach Umlösen aus Methanol bei 138-140°.

$C_{16}H_{13}N_3$ (247.3) Ber. C, 77.70; H, 5.30; N, 17.00

Gef. C, 77.48; H, 5.59; N, 16.88.

Dass das IR-Spektrum keine Nitrilbande aufweist, widerspricht nicht der Formel XXXIX, da zahlreiche Präzedenzfälle ausbleibender Nitrilbanden existieren. Mit Chloranil wird das Addukt beim 2-stdg. Kochen in Xylol aromatisiert; die zu 76% erhaltenen farbl. Nadeln des 1,3-Diphenyl-5-cyano-pyrazols mit Schmp. 133-135° besitzen bei 2240 cm eine deutliche Nitrilbande. Die Hydrolyse des Nitrils wurde durch 2-stdg. Rückflusskochen mit der Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure, Eisessig und Wasser vorgenommen, wobei 80%, d.Th. 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) mit Schmp. 225-227 u. Zers. resultieren.

1,3,5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(4)-athylester (XLI) 2.0 g Diphenyl-tetrazol (9.0 mMol) setzten beim Zerfall in 7 cm³ Zimtsäure-athylester bei 155-165° in 8 Stdn. 97% des berechn. Stickstoffvolumens frei. Nach Entfernung des überschüssigen Zimtesters wurde aus Alkohol zu 2.86 g hellgelben, körnigen Kristallen mit Schmp. 113-116° umgelöst (86%, d.Th.). Da die Schmelzgrenzen auch nach wiederholtem Umlösen nicht enger wurden, vermuten wir XLI im Gemisch mit einem zweiten Isomeren. 2.0 g des Gemischs (5.4 mMol) wurden mit 5.7 mMol Chloranil in 10 cm³ Xylol 20 Stdn. rückflussgekocht; die übliche Aufarbeitung ergab farbl. Nadeln mit dem weiten Schmelzbereich 127-133°. Zweimaliges Umlösen aus Alkohol gab zu 50% eine Spitzenfraktion mit Schmp. 142-145°. Der Mischschmp. mit authent. 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-athylester (IV) lag bei 144-145°.

Die Arbeitsweise B mit 2 Molaquival. Zimtester in siedendem Benzol führte zu 83% d.Th. blassgelber Kristalle, die oberhalb 105° sintern und bei 116–123° schmelzen (Isomerenmisch). Versuche, durch fraktionierte Kristallisation oder chromatographische Adsorption eine Auftrennung zu erzielen, waren noch nicht erfolgreich. Eine häufig aus Äthanol umgelöste Probe, immer noch mit 121.5–124.5 unscharf schmelzend, wurde analysiert

$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (370.5) Ber. C, 77.81; H, 5.99; N, 7.56
Gef. C, 77.58; H, 6.04; N, 7.50

1.3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (XLII). 1.0 g VI (4.5 mMol) wurde in 5 cm³ Acetessigsäure-äthylester 2 Stdn. auf 160–170° erhitzt, wobei 104% der berechn. N₂-Menge freigesetzt wurden. Bei 170–180° (Badtemp.) 0.01 Torr gingen 0.92 g eines rasch erstarrenden Öls über (67% d.Th.). Die farb. Kristalle des Pyrazols XLII schmolzen nach Umlösen aus Cyclohexan-Äther bei 102–104°, ohne Depression mit dem synth. Präparat von S. 22 (Lit.¹¹ 105°).

$C_{18}H_{15}N_3O_2$ (306.4) Ber. C, 74.49; H, 5.92; N, 9.15
Gef. C, 74.66; H, 5.70; N, 9.18

Die gleiche Verbindung, allerdings nur in 19% Ausbeute, wurde bei der Thermolyse von VI in β -Äthoxy-crotonsäure-äthylester¹² erhalten. Identifizierung mit Mischschmp. und I.R.-Spektrum. Auch der β -Acetoxy-crotonsäure-äthylester¹² lieferte mit zerfallendem VI das Pyrazol XLII, und zwar in 62% Ausbeute.

Die Hydrolyse von XLII mit 12-proz. methanolischer KOH führte zur 1.3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4), die nach Umlösen aus Alkohol bei 193–194° u. Zers. schmolz (Lit.¹¹ 193–194°).

1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-cis-4.5-dicarbonensäure-anhydrid (XLIII). Beim 5-stdg. Erhitzen von 9.0 mMol VI und 6 g Maleinsäureanhydrid in 20 cm³ Anisol auf 155° wurden 115 Mol% Gas entwickelt. Nach Abziehen des Solvens führte das Umlösen aus Benzol zu 1.21 g des grüngelben Addukts XLIII. Der Schmp. 190–192° u. Zers. wurde nur erreicht, wenn man das Röhrchen unmittelbar in ein 180°-Bad brachte.

$C_{17}H_{13}N_3O_2$ (292.3) Ber. C, 69.85; H, 4.14; N, 9.58
Gef. C, 70.11; H, 4.20; N, 9.53

Überlässt man VI dem Zerfall in Maleinanhydrid als Solvens bei 160–170°, dann zeigt die hohe Gasentwicklung die Zersetzung von XLIII an. Als nach 3 Stdn. bereits 1.5 Molaquiv. Gas freigesetzt waren, wurde abgebrochen und durch Destillation aufgearbeitet. Bei 180–200° (Badtemp.) 0.001 Torr gingen 35% d.Th. 1.3-Diphenyl-pyrazol (XII) über, Schmp. 82–84° (Alkohol).

$C_{11}H_{11}N_3$ (220.3) Ber. C, 81.79; H, 5.49; N, 12.72
Gef. C, 81.90; H, 5.44; N, 12.48

1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-trans-4.5-dicarbonensäure-dimethylester (XLIV). Aus 9.0 mMol VI und 5 g Fumarsäure-dimethylester wurden nach Arbeitsweise A unter Enthindung von 0.94 Molaquiv. N₂ 2.67 g XLIV (88% d.Th.) in blassgelben Tafeln vom Schmp. 148–150° (Alkohol) erhalten.

$C_{19}H_{15}N_3O_4$ (338.4) Ber. C, 67.45; H, 5.36; N, 8.28
Gef. C, 67.21; H, 5.32; N, 8.32

Die Arbeitsweise B mit 2.8 Molaquiv. Fumarester ergab gar 99% d.Th. am Addukt XLIV, das nach Umlösen aus Methanol bei 149.5–151° schmolz und mit obigem Präparat keine Depression zeigte.

Der trans-Diester XLIV liess sich auch aus dem cis-Anhydrid XLIII bereiten. Beim Aufnehmen in heisser Sodaaflösung fand offensichtlich schon der Übergang in die trans-Reihe statt. Verestern der Dicarbonsäure mit Diazomethan in Äther gab 60% XLIV.

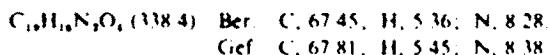
Dehydrierung von XLIV. 1.5 g (4.4 mMol) wurden mit 6.1 mMol Chloranil in Xylol 30 Stdn. rückflussgekocht. Die Kristallisation aus Alkohol ergab 1.17 g farb. 1.3-Diphenyl-pyrazol-dicarbon-säure-(4.5)-dimethylester mit Schmp. 151–152°, ohne Depression mit dem Addukt I.VI des Acetylendicarbon-säureestern.

¹¹ L. Claisen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26, 2729 (1893).

¹² L. Claisen und F. Haase, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1242 (1900).

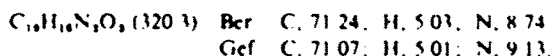
1:3-Diphenyl- Δ^3 -pyrazolin-cis-4:5-dicarbonsäure-dimethylester (XLV). Die Arbeitsweise B mit 2,8 Molaquival. Maleinsäure-dimethylester lieferte 93%, d.Th. mit Schmp. 149–151°, ohne Depression mit dem Fumarester-Addukt XLIV. Ein isomeres Pyrazolin wurde nicht aufgefunden. Neben der basenkatalysierten Stereoisomerisierung XLV \rightarrow XLIV konnte auch eine Isomerisierung des Maleinsäure- zum Fumarsäureester verantwortlich sein. Möglicherweise enthielt das Triäthylamin beschriebene Mengen des sek. Amins, das bekanntlich die Isomerisierung cis \rightarrow trans kraftig katalysiert²⁹.

Dagegen gelang es bei der Arbeitsweise A, den cis-Diester zu fassen. Im Anschluss an den Zerfall von 9,0 mMol VI in 5 g Maleinsäure-dimethylester wurde der überschüssige Ester abdestilliert. Die fraktionierte Kristallisation des Rückstandes aus Alkohol erlaubte die Trennung von 1,55 g trans-Diester XLIV (51%, d.Th.) und 0,11 g leichter löslichen, blassgelben Nadeln mit Schmp. 141–143°, die wir als XLV ansprechen (4%, d.Th.), kräftige Schmp.-depression mit XLIV.

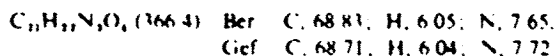


Als Strukturbeweis kann die Überführung von XLIII in XLV dienen. Nach 3 Tagen Stehen des Anhydrids XLIII in wässrigem Aceton wurden nach Veresterung mit Diazomethan 72%, des cis-Diesters isoliert, in Schmp., Mischschmp. und IR-Spektrum mit XLV identisch.

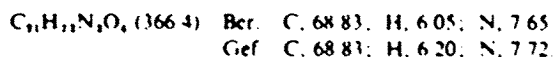
1:3-Diphenyl-4:5-dimethyl- Δ^3 -pyrazolin-cis-4:5-dicarbonsäure-anhydrid (XLVI). 9,0 mMol VI und 5,0 g Dimethyl-maleinsäure-anhydrid³⁰ (39,7 mMol) entwickelten beim 6-stünd. Rückflusskochen in 20 cm³ Anisol 255 cm³ Gas. Nach Abdestillieren des Solvens und des überschüssigen Dipolarophils wurde der Rückstand mit Äther ausgekocht, wobei 1,58 g XLVI (55%, d.Th.) ungelöst zurückblieben. Der Schmp. 133–134° stieg auch nach mehrfachem Umlosen der hellgelben dicken Polyeder aus Cyclohexan nicht mehr.



1:3-Diphenyl-4:5-dimethyl- Δ^3 -pyrazolin-trans-4:5-dicarbonsäure-dimethylester (XLVII). 3,98 mMol VIII wurden mit 2,9 g Dimethyl-fumarsäure-dimethylester^{31, 32} und 1,5 cm³ Triäthylamin im zugeschmolzenen Rohr 2 Tage auf 50° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung ergab nach Umlosen aus Methanol 1,08 g XLVII in gelben Prismen (74%, d.Th.), Schmp. 107–108,5°.

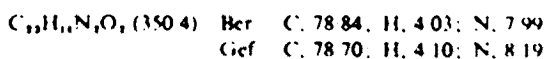


1:3-Diphenyl-4:5-dimethyl- Δ^3 -pyrazolin-cis-4:5-dicarbonsäure-dimethylester (XLVIII). Die Darstellung aus VIII und 5 Molaquival. Dimethyl-maleinsäure-dimethylester³⁰ folgte der von XLVII. Aus Methanol kristallisierten 0,48 g gelbe Nadeln (33%, d.Th.), Schmp. 144–145°.



Die gleiche Verbindung war auch aus dem cis-Anhydrid XLVI zugänglich. Dieses wurde in warmer Kalilauge gelöst, nach dem Erkalten mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Die Ätherphase wurde mit Überschuss Diazomethan behandelt. Es resultierten 67%, d.Th. des cis-Diesters vom Schmp. 144–145°, in IR-Spektrum und Mischschmp. mit dem Addukt XLVIII identisch.

1:3-Diphenyl-4:9-dioxo-4:9-dihydro-naphtho-[2:3-c]-pyrazol (XLIX). Beim 2-stünd. Erhitzen von 9,0 mMol VI und 3 g α -Naphthochinon (19 mMol) auf 160–170° wurden 96%, des berechn. Stickstoffs freigesetzt. Nach Digerieren mit Äther wurde der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. 2,68 g gelbe Nadeln (85%, d.Th.) vom Schmp. 257–259°.



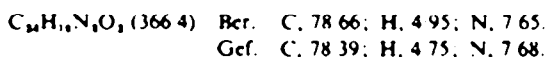
1:3-Diphenyl-9a-methyl-4:9-dioxo-3a:4:9:9a-tetrahydronaphtho-[2:3-c]-pyrazol (L). 2,25 mMol VI wurden mit 0,6 g 2-Methyl- α -naphthochinon (3,5 mMol) in 5 cm³ Anisol 3 Stdn. rückflussgekocht.

²⁹ G. R. Clemo und S. B. Graham, *J. Chem. Soc.* 213 (1930).

³⁰ F. Ott, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 61, 2124 (1928).

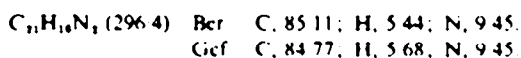
³¹ K. v. Auwers und L. Harres, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 62, 1678 (1929).

Aufarbeitung wie bei XLIX gab 0,27 g farbl. Kristalle mit Schmp. 245–247° (Chloroform). Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Bande; die Carbonylschwingung bei 1780/cm ist auffallend kurzwellig.



Alkine

1,3,5-Triphenyl-pyrazol (LI) 1,30 mMol VIII wurden in 3 cm³ Phenylacetylen auf dem Wasserbad erhitzt und tropfenweise mit 1,0 cm³ Triäthylamin versetzt. Nach 90 Min. ließen wir erkalten, saugten von 95% d. Th. Ammoniumsalz ab und destillierten. Das bei 130–150° (Badtemp.) 0,003 Torr übergehende rote Öl wurde aus Benzol an Aluminiumoxyd (Woelm, basisch, Akt. I) adsorbiert und mit viel Benzol eluiert. Der Rückstand der mittleren Eluate wurde aus Methanol umgelöst zu 0,28 g farbl. LI (72%), Schmp. 138,5–139,5°. Ein aus Dibenzoylmethan und Phenylhydrazin bereitetes Vergleichspräparat (Lit.¹⁹ 137–138°) zeigte in der Mischung keine Depression.

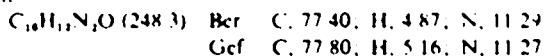


1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol (XXXV) 9,0 mMol VI setzten beim Erhitzen mit 4 g Tolan (24 mMol) in 6 Stdn. bei 155–165–235 cm² N₂ frei. 1,14 g Addukt (34%) kristallisierten aus Alkohol in farbl., bei 215–217° schmelzenden Blättchen. Keine Erniedrigung des Mischschmp. mit dem Dehydrationsprodukt der Stilben-Addukte.



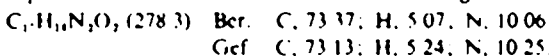
Die Arbeitsweise B mit 2,1 Molaquival. Tolan erwies sich als erheblich unterlegen. Das bei 180–215° (Badtemp.) 0,01 Torr übergehende Öl wurde in Methanol aufgenommen und gab 98 mg des farbl. XXXV mit Schmp. 216–218° (2,6%).

1,3-Diphenyl-pyrazol-aldehyd(5)-di-n-propylacetal (LII) Die Arbeitsweise A mit 9,0 mMol VI in 5 cm³ Propargylaldehyd-di-n-propylacetal²¹ gab 2,82 g eines bei 190–205° (Badtemp.) 0,001 Torr übergehenden Öls ohne Kristallisationstendenz. Das Addukt LII wurde daher mit einer Mischung aus 20 cm³ Dioxan und 10 cm³ halbkonz. Salzsäure 48 Stdn. bei Raumtemp. hydrolysiert. Zu 79% d. Th. resultierte der 1,3-Diphenyl-pyrazol-aldehyd(5) (LIII), der aus Alkohol in farbl. Nadeln mit Schmp. 138–140° kam.



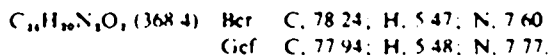
Das rote 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmilzt gegen 260° u. Zers. Der Aldehyd LIII wurde 2 Stdn. mit nassem Silberoxyd in Methylglykol gekocht. Die Trennung von saurem und neutralem Produkt lieferte 35% 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure(5) mit Schmp. 225–227° u. Zers., ohne Depression mit XXV; daneben wurden 30% LIII zurückisoliert.

1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure(5)-methylester (LIV) Als Ergebnis der Arbeitsweise B mit 2,5 Molaquival. Propionsäure-methylester kristallisierten aus Methanol 71% des Addukts LIV in farbl. Nadeln mit Schmp. 109–111°, nach mehrfachem Umlosen stieg der Schmp. auf 111,5–112,5°.



Die Hydrolyse mit methanolischer KOH gab quantitativ die bei 224–226° u. Zers. schmelzende 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure(5) (XXV).

1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure(4)-äthylester (LV) Der Zerfall von 5,4 mMol VI in 4 g Phenyl-propionsäure-äthylester führte zu 1,67 g farbl. Nadeln (84% d. Th.) mit Schmp. 144–145° (Äthanol).



Zur Konstitutionsermittlung wurde LV mit methanolischer KOH verseift zu 90% d. Th. einer farbl. Carbonsäure, die bei 239–241° unter Gasentwicklung schmilzt. Dass es sich um die 1,3,5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure(4) handelt, ging aus der Decarboxylierung bei 245° hervor. Zu 97%.

²¹ F. Wille und R. Strasser, Dissertation Strasser, Universität München (1959).

d.Th. wurde LI mit Schmp. 137-139° gefasst, der Mischschmp. mit dem Phenylacetylen-Addukt zeigte keine Depression.

1:3-Diphenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4,5)-dimethylester (LVI). Das Produkt der Arbeitsweise A mit 9.0 mmol VI und 5 cm³ Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester ging bei 210-230° (Badtemp.)/0.001 Torr als rasch erstarrendes Öl über. Aus Alkohol schieden sich 1.70 g farbl. Nadeln (56% d.Th.) mit Schmp. 153-154° ab (Lit.¹⁸ 150.5-151.5°).

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (336.3) Ber. C, 67.85; H, 4.80; N, 8.33

Gef. C, 67.78; H, 4.94; N, 8.23.

Die aus LVI mit KOH in Methanol erhaltene Dicarbonsäure schmolz bei 198-200° u. Zers. (Lit.¹⁸ 192-193°) und zeigte ein Saureäquivalent von 170 (Ber. 154). Durch 30 Min. Erhitzen auf 200° wurde sie in die 1:3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) übergeführt, die nach Umlösen aus Alkohol Schmp. 201-203° (Lit.¹⁸ 202-203°) und ein Saureäquivalent von 270 (Ber. 264) aufwies.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die wirksame Förderung der Untersuchung. Für die Ausführung der Mikroanalysen sei Herrn H. Schulz und Frau S. Scholz, für die Aufnahme der U.V.-Spektren Frl. I. Ziegler bestens gedankt. Für die freundl. Überlassung von Chemikalien schulden wir den Farbwerken Hoechst (Frankfurt), den Farbenfabriken Bayer (Leverkusen), der BASF (Ludwigshafen), der Du Pont de Nemours (Wilmington, U.S.A.) und der Deutschen Shell A.G. (Hamburg) grossen Dank.