

1-Arylimino-pyrazol-Betaine, Pyrazole und 1,2,4-Triazine aus 3-Arylazo-propensäure-N-chloramiden

G. Lutze und K. Kirschke

Berlin, Zentrum für Selektive Organische Synthese

N. Krauß¹⁾

Berlin, Institut für Kristallographie der Freien Universität

Eingegangen am 4. Dezember 1992 bzw. 15. Februar 1993

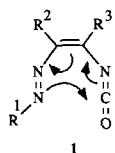
Herrn Prof. Dr. Ernst Schmitz zum 65. Geburtstag gewidmet

1-Arylimino-pyrazole Betaines, Pyrazoles and 1,2,4-Triazines from 3-Arylazo-propenoic Acid N-Chloroamides

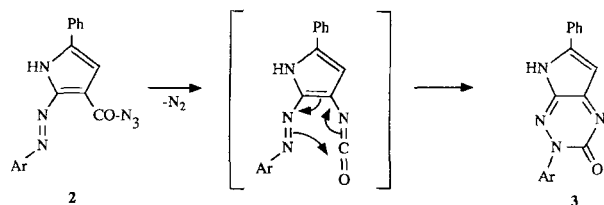
Abstract. Reaction of 3-arylazo-propenoic acid amides **5** with NaOCl yields N-chloroamides **6** which give under alkaline conditions 1,2,4-triazines **9** and **10** (products of a Hofmann degradation). This reaction competes with an intramolecular electrophilic amination and a 1,2-shift reaction giving 1-arylimino-pyrazole betaines

11 and 4-chloroimino-pyrazolones **13**. Exchange of the halogen in **11** with nucleophiles leads to further betaines **12**. Bis-pyrazole **14** and 1,2,3-triazoles **15** are available from **13b**. The X-ray structure analysis of compound **11b** is discussed.

Uns interessierte, ob konjugierte Heterocumulene vom Typ **1** zu elektrocyclischen Ringschlußreaktionen über die Azo-Gruppe befähigt sind.



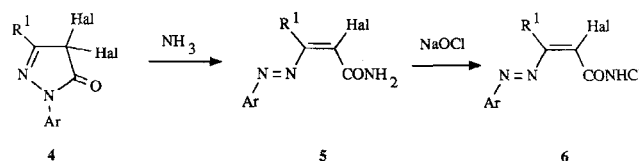
Erste Hinweise auf diesen Reaktionstyp hatten wir beim Curtius-Abbau des Azids **2** erhalten, der zu einem Pyrrolo[3,2-e][1,2,4]triazin **3** führte[1].



Ar: 2,4,6-Cl₃-C₆H₂

Als Ausgangsmaterial wählten wir die aus halogensubstituierten Pyrazolonen **4** leicht zugänglichen 3-Arylazo-propensäureamide **5**[2], die über die N-Chloramide **6** durch Hofmann-Abbau die Verbindungen **1** oder deren Folgeprodukte liefern sollten.

Bei der Reaktion von **5** mit alkalischer Hypochlorit-Lösung in Ethanol werden die relativ instabilen N-Chloramide **6** gebildet, die in einigen Fällen isoliert und charakterisiert werden konnten.



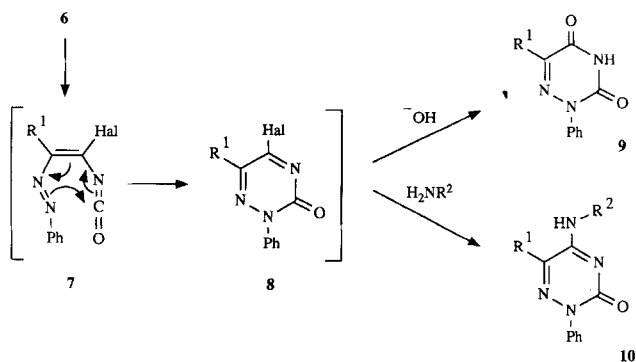
5, 6	R ¹	Ar	Hal
a	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
b	CH ₃	C ₆ H ₅	Br
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl
d	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Cl
e	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	Cl

¹⁾ Strukturanalyse der Verbindung **11b**

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **6** zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **5**. Lediglich am Amid-C-Atom sind Hochfeldverschiebungen von etwa 2 ppm zu beobachten. In den ^1H -NMR-Spektren sind charakteristische NH-Singulets bei 8,7–10,7 ppm zu finden. Die durch stereospezifische Pyrazolringöffnung in **5** vorgegebene (E,E)-Konfiguration sollte durch die Chlorierung erhalten bleiben.

Neben **6** wird eine Reihe von Folgeprodukten beobachtet, die auch direkt aus den Verbindungen **6** erhältlich sind und deren Bildung von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängt.

Die unter alkalischen Bedingungen dominierende Bildung der 1,2,4-Triazin-3,5-dione **9** bestätigt die erwartete Cyclisierung des durch Hofmann-Abbau intermediär gebildeten Isocyanats **7** zu einem 5-Halogen-1,2,4-triazin **8** und dessen Hydrolyse. Die Verbindungen **10a-c** sind durch entsprechende Aminolyse analog zugänglich.



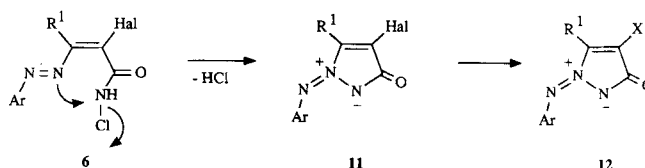
Es ist bekannt [3], daß 1,2,4-Triazinone vorrangig oder ausschließlich in der Oxo-Form vorliegen, während bei Triazinen mit N-Substituenten die Amino-Tautomeren bevorzugt sind. In den ^1H -NMR-Spektren von **10a** und **10c** sind für die NH-Protonen 2 Singulets zu finden, was für eine exocyclische Imino-Gruppe spricht. Bei **10b** ist jedoch eine vicinale MeNH-Kopplung ($J=5\text{Hz}$) zu beobachten, ein Hinweis auf die Struktur eines 2,3-Dihydro-triazins. Die Struktur von **9** konnte darüber hinaus durch unabhängige Synthese von **9b** [4] bestätigt werden.

Beim kurzzeitigen Erwärmen der Verbindungen **6**, z.B. in siedendem Ethanol, entstehen neben geringen Mengen an Solvolyseprodukten **5** weitere heterocyclische Produkte, die sich als neue Pyrazol-Betaine **11** erwiesen. Sie werden als Ergebnis einer zum Hofmann-Abbau konkurrierenden intramolekularen elektrophilen Aminierung der Azo-Gruppe durch den Amid-Stickstoff gebildet. Die Verbindungen **11a-e** werden auch ohne Isolierung von **6** direkt erhalten, wenn das Reaktionsgemisch aus **5** und

NaOCl bei Raumtemperatur gehalten wird. Sie sind intensiv orange bis dunkelrot.

An Stelle von Chlor sind auch andere Abgangsgruppen am Amid-Stickstoff möglich. So wird bei der Reaktion von **5** mit PbO_2 , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ oder Phenyliodoniumdiacetat ebenfalls die Bildung von **11** beobachtet. Für eine präparative Darstellung sind diese Reagenzien allerdings weniger geeignet.

Die Verbindungen **11a-e** besitzen in 4-Position eine reaktive Halogen-Gruppe, die durch Nucleophile substituiert werden kann. Auf diese Weise sind weitere Betaine des Typs **12** zugänglich.



	R ¹	Ar	Hal	X
11a	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	-
11b	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	-
11c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	-
11d	CH ₃	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Cl	-
11e	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	Cl	-
12a	CH ₃	C ₆ H ₅	-	Morpholino
12b	CH ₃	C ₆ H ₅	-	Pyrolidino
12c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	NHCH ₃
12d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	N(CH ₃) ₂
12e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	SCN

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **11b** (Abb. 1, Tab. 4) bestätigt die N,N-Bindungsknüpfung unter Ausbildung einer exocyclischen Phenylimino-Gruppe. Der heterocyclische 5-Ring zeigt im Kristall keine signifikante Abweichung von der Planarität. Der Phenylring ist dazu koplanar angeordnet. Lediglich das Bromatom befindet sich geringfügig außerhalb der 5-Ring-Ebene. Die exocyclische N,N-Bindung ist mit 1,27 Å im Vergleich zu Arylazo-Verbindungen (1,24 Å [5]) nur etwas aufgeweitet. Die endocyclische N,N-Bindung liegt mit 1,34 Å in der Größenordnung von 1,2,3-Triazol-1-iminen (1,35 Å [6]). Der Carbonylcharakter der CO-Gruppe ist erhalten geblieben.

Aus einem 2-Arylazo-benzazid ist eine ähnliche benzoaniellierte Verbindung thermisch erhalten worden [7].

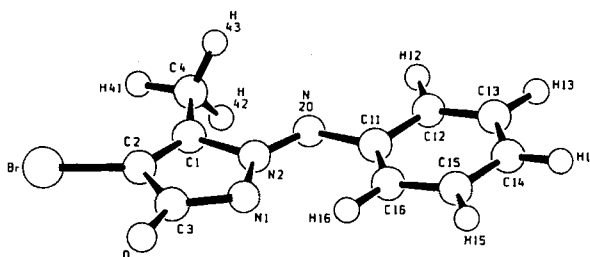


Abb. 1 Struktur von 4-Brom-5-methyl-1-phenylimino-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-id (**11b**)

Deren Struktur wurde erst kürzlich [8] durch Röntgenstrukturanalyse der entsprechenden Kondensationsprodukte aus 4-Nitroso-N,N-dialkylanilinen und Indazolin-3-on als 1-Arylimino-indazol-3-on erkannt. C-Analoge Pyrazol-betaeine sind bereits länger bekannt [9,10].

In den ^1H -NMR-Spektren von **11** und **12** werden für den Phenylimino-Rest zwei deutlich getrennte Multipletts bei 7,3-7,5 (3H) und 8,0-8,5 ppm (2H) beobachtet. In den ^{13}C -NMR-Spektren ist für den Heterocyclus das im Vergleich zu 2-Arylazo-propensäureamiden **5** um ca. 10 ppm auf 174-176 ppm tieffeldverschobene CO-Signal charakteristisch. Die phenylsubstituierten Verbindungen zeigen die Signale der ortho-C-Atome bei relativ tiefem Feld (128-129 ppm).

Bei der Einwirkung von überschüssigem NaOCl auf **5** werden neben N-Chloramiden (**6**) 4-Chlorimino-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-one **13** gebildet. Die Verbindungen entstehen auch aus **6** mit weniger als stöchiometrischen Mengen NaOCl. Aus **5b** entsteht mit 2 Mol NaOCl ein Gemisch, in dem neben **11b** und **13a** auch das in 4-Stellung bromierte Pyrazolon **13d** gefunden wurde.

Die Reaktion von **6** zu **13** ist durch eine 1,4-Addition von Hypochlorit und 1,2-Wanderung des Chloramino-Restes zu erklären. Eine ähnliche intramolekulare Alkoxywanderung wurde von uns [11] schon früher beobachtet. Ein geringer Überschuß von NaOCl reicht offenbar zur Auslösung der Reaktionsfolge aus, da während des Ringschlusses Hypochlorit freigesetzt wird. Der Anteil weiterer Neben- oder Folgereaktionen bestimmt dann die nötige Menge an NaOCl.

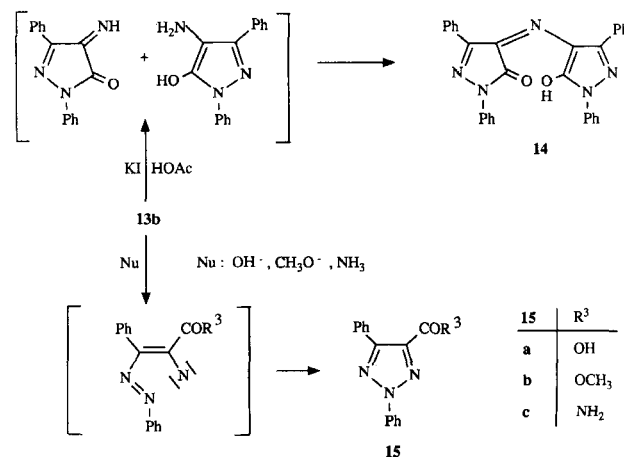
Die Strukturen der Verbindungen **13** wurden durch die ^{13}C - und ^1H -NMR Spektren bestätigt, die charakteristisch für in 4-Stellung substituierte Pyrazol-5-one sind. So zeigt z.B. das ^{13}C -Spektrum von **13a** im Vergleich zum bekannten entsprechenden (Z)-4-Hydroxyimino-Derivat [12] annähernd gleiche δ -Werte, lediglich die C4- und C5-Signale sind von ca. 146 auf 163 bzw. von 155 auf 150 ppm verschoben. In den ^1H -Spektren sind in beiden Fällen 2 Triplets (m- und p-H) und 1 Dublett bei tieferen Feld (o-H) deutlich zu unterscheiden.

Auch die typischen Reaktionen der Verbindungen stehen im Einklang mit der Pyrazolon-Struktur. So führt die Re-

duktion z.B. von **13b** mit KI/HOAc zur Struktur vom Rubazonsäuretyp **14**. Nucleophile Reagenzien, wie z.B. NH_3 , Alkoholat oder NaOH, führen zur Ringtransformation vom Pyrazol- zum 1,2,3-Triazol-System.

Einen möglichen Reaktionsablauf diskutieren wir über eine Nitren-Zwischenstufe, wie sie von uns bei der Triazol-Bildung aus 2-Azido-3-arylazo-propensäureamiden vorgeschlagen wurde [13]. Alternativ dazu ist eine nach solvolytischer Pyrazol-Ringöffnung intramolekulare Chlorsubstitution unter N,N-Bindungsknüpfung denkbar.

14 und **15a-c** zeigen alle Eigenschaften authentischer nach Literaturvorschriften hergestellter Proben.



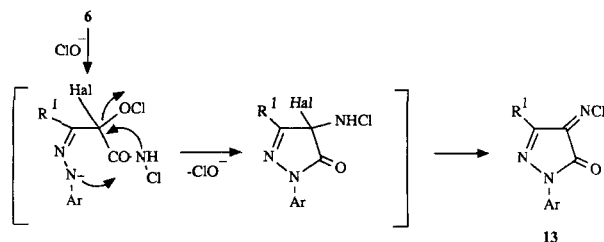
Wir danken der "Deutschen Forschungsgemeinschaft" und dem "Fonds der Chemischen Industrie" für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Saenger (FU Berlin) danken wir für die Bereitstellung des Diffraktometers.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Heiztischmikroskop Rapido PHMK 05 (unkorr.) – CHN: Carlo-Erba-Analyzer 1106 – ^1H -NMR (interner Standard HMDS): Tesla BS-587 A (80 MHz) – ^{13}C -NMR (HMDS): Varian XL-GEMA 300 (75 MHz) – MS: Hewlett Packard 5985 B – Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius Turbo-CAD-4 Diffraktometer mit Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung einer rotierenden Anode – Schmelzpunkte, Ausbeuten, analytische Daten vgl. Tab. 1 – ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten vgl. Tab. 2, 3.

3-Arylazo-2-halogen-propensäure-N-chloramide (**6a-e**)

1 mmol Azoverbindung **5a-e** in 5 ml Ethanol wird unter Eiskühlung mit einer äquimolaren Menge wäßr. NaOCl-Lösung (1,4-1,5 m Lösung) versetzt. Man rührt 20 Min. und neutralisiert vorsichtig mit 2 n HCl unter Kühlung auf 0-5°C. Die dabei ausfallenden Rohprodukte sind nach Waschen mit Wasser für die Umsetzungen ausreichend rein. Zur Ausfällung der Produkte muß ggfs. mit Wasser weiter verdünnt werden. Eine weitere Reinigung ist ggfs. durch Umfällung mit Toluol/Heptan bei Raumtemperatur möglich.



13	R ¹	Ar
a	CH ₃	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅
d	CH ₃	4-Br-C ₆ H ₄

Tabelle 1 Charakterisierung der 3-Arylazo-2-halogen-propensäure-N-chloramide (**6**), 2-Phenyl-1,2,4-triazine (**9**, **10**), 1-Arylimino-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-ide (**11**, **12**), 1-Aryl-4-chlorimino-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-one (**13**)

Nr.	F. (°C) (umkr.)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse ber./MS gef.)	Analyse ber./gef.		
				C	H	N
6a	107-109	71	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ N ₃ O (258,1)	46,53 46,58	3,51 3,57	16,28 16,16
6b	107-111	84	C ₁₀ H ₉ BrClN ₃ O (302,6)	39,69 40,64	3,00 3,00	13,89 14,16
6c	100-102	86	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O (320,2)	56,26 57,01	3,46 3,49	13,12 13,16
6d	140-142 (Ac.)	52	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ (303,1)	39,62 39,42	2,66 2,65	18,49 18,18
6e	86-88 (Tol./Heptan)	48	C ₁₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₃ O ₂ (288,1)	45,86 45,87	3,85 3,82	14,59 14,53
9a	144-146 (Alk.)	62	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂ (203,2/203)	59,10 59,38	4,46 4,46	20,68 20,84
9b	266-267 ^{a)} (HOAc)	65	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ (265,3/265)	67,90 67,58	4,18 4,21	15,84 15,55
9c	166-167 (Tol.)	52	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃ (233,2/233)	56,65 56,56	4,76 4,75	18,02 17,98
10a	224-226 (MeCN)	63	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ⁺ 0,5H ₂ O (211,2/202)	56,87 56,91	5,25 5,31	26,53 26,60
10b	272-274 (Alk.)	58	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O (216,2/216)	61,11 61,80	5,60 5,68	25,92 25,87
10c	180-182 (MeCN)	72	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ ·H ₂ O (250,3/232)	52,78 52,74	5,64 5,62	22,39 22,39
11a	132-134, Z. (MeCN)	30 ^{b)} 54 ^{c)}	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O (221,6/221/3)	54,20 54,11	3,64 3,62	18,96 19,05
11b	127-130 (MeOH)	25 ^{b)}	C ₁₀ H ₈ BrN ₃ O (266,1/265/7)	45,13 45,01	3,03 2,96	15,79 15,69
11c	154-156 (MeCN)	47 ^{b)}	C ₁₃ H ₁₀ BrN ₃ O (328,2/327/9)	54,89 54,83	3,07 3,09	12,80 12,88
11d	210-213, Z. (MeCN)	43 ^{b)}	C ₁₀ H ₇ ClN ₄ O ₃ (266,7/266/8)	45,03 44,96	2,65 2,57	21,00 21,04
11e	117-119 (MeCN)	40 ^{b)} 72 ^{c)}	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ O ₂ (251,7/251/3)	52,49 52,60	4,01 3,97	16,69 16,73
12a	167-169 (MeOH)	88	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂ (272,3/272)	61,75 61,23	5,92 5,91	20,58 20,43
12b	Zers.>200 (EtOH)	72	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O (256,3/256)	65,60 65,52	6,29 6,55	21,86 21,48
12c	157-159 (MeOH)	78	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O (278,3/278)	69,05 68,04	5,07 5,08	20,13 19,60
12d	157-159 (MeOH)	83	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O (292,3/292)	69,85 69,52	5,52 5,49	19,17 19,09
12e	175-177 (MeOH)	72	C ₁₆ H ₁₀ N ₄ OS (306,3/306)	62,74 62,72	3,29 3,38	18,29 18,22
13a	115-117 (MeCN)	43	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O (221,6/221/3)	54,20 54,08	3,64 3,68	18,96 18,72
13b	120-121 (MeOH)	56	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ O (283,7/283/5)	63,50 63,37	3,55 3,54	14,81 14,79
13c	106-108 (MeCN)	60	C ₁₁ H ₁₀ ClN ₃ O ₂ (251,7/251/3)	52,49 52,04	4,00 3,95	16,69 16,59
13d	196-197 (MeCN)	10	C ₁₀ H ₇ BrClN ₃ O (300,6/299/301/3)	39,95 40,09	2,35 2,33	13,98 14,03

^{a)} Lit.-F. 266-267°C [4], ^{b)} Variante A, ^{c)} Variante B

Tabelle 2 ^1H -NMR-Daten der Verbindungen **6**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13**

Nr.	δ -Werte in ppm, J in Hz
6a ^{a)}	2,29 (s,3H,Me), 7,4-7,7 (m,5H,Ar), 9,13 (s,1H,NH)
6b ^{a)}	2,30 (s,3H,Me), 7,4-7,7 (m,5H,Ar), 8,68 (s,1H,NH)
6c ^{a)}	7,1-7,6 (m,10H,Ar), 9,12 (s,1H,NH)
6d ^{a)}	2,15 (s,3H,Me), 7,86/8,29 (AB,4H,J=9,Ar), 10,66 (s,1H,NH)
6e ^{a)}	1,36/4,13 (t,3H,q,2H,Et), 7,4-7,7 (m,5H,Ar), 8,84 (s,1H,NH)
9a ^{a)}	2,26 (s,3H,Me), 7,3-7,5 (m,5H,Ar), 9,70 (s,1H,NH)
9b ^{b)}	7,3-8,0 (m,10H,Ar), 12,36 (s,1H,NH)
9c ^{a)}	1,38/4,24 (t,3H,q,2H,Et), 7,2-7,6 (m,5H,Ar), 9,81 (s,1H,NH)
10a ^{b)}	2,20 (s,3H,Me), 7,2-7,5 (m,6H,Ar,NH), 7,93 (s,1H,NH)
10b ^{a)}	2,21 (s,3H,Me), 3,03 (d,3H,J=5,MeNH), 5,80 (s,1H,NH), 7,0-7,6 (m,5H,Ar)
10c ^{b)}	1,29/4,18 (t,3H,q,2H,Et), 7,2-7,5 (m,5H,Ar), 7,66 (s,1H,NH), 8,25 (s,1H,NH)
11a ^{a)}	2,41 (s,3H,Me), 7,4-7,5 (m,3H,Ar), 8,35-8,45 (m,2H,Ar)
11b ^{a)}	2,43 (s,3H,Me), 7,4-7,5 (m,3H,Ar), 8,3-8,5 (m,2H,Ar)
11c ^{a)}	7,4-7,7 (m,8H,Ar), 8,38 (dd,2H,J=6/3)
11d ^{a)}	2,47 (s,3H,Me), 8,29/8,46 (AB,4H,J=9,Ar)
11e ^{a)}	1,51/4,70 (t,3H,q,2H,Et), 7,3-7,5 (m,3H,Ar), 8,3-8,4 (m,2H,Ar)
12a ^{a)}	2,37 (s,3H,Me), 3,78 (s,8H,Morph.), 7,3-7,5 (m,3H,Ar), 8,01 (d,2H,J=7,Ar)
12b ^{a)}	2,40 (s,3H,Me), 1,8-2,0/3,8-3,9 (m,8H,Pyrr.), 7,3-7,5 (m,3H,Ar), 8,01 (d,2H,J=8,Ar)
12c ^{a)}	2,72 (d,3H,J=6,Me), 7,3-7,5 (m,8H,Ar), 8,04 (dd,2H,J=7/1,Ar)
12d ^{a)}	3,06 (s,6H,Me), 7,2-7,4 (m,8H,Ar), 7,93 (d,2H,J=7,Ar)
12e ^{a)}	7,2-7,4 (m,8H,Ar), 7,9-8,0 (m,2H,Ar)
13a ^{a)}	2,28 (s,3H,Me), 7,19 (t,1H,J=8,Ar), 7,38 (t,2H,J=8,Ar), 7,80 (d,2H,J=8,Ar)
13b ^{a)}	7,2-7,6 (m,6H,Ar), 7,90 (d,2H,J=8,Ar), 7,9-8,1 (m,2H,Ar)
13c ^{a)}	1,45/4,44 (t,3H,q,2H,Et), 7,1-7,2 (m,1H,Ar), 7,36 (t,2H,J=8,Ar), 7,81 (d,2H,J=8,Ar)
13d ^{a)}	2,28 (s,3H,Me), 7,50/7,72 (AB,4H,J=9,Ar)

a) CDCl_3 , b) $\text{DMSO}-d_6$ **2-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3,5-dione (9a-c)**

Die Lösung von 1 mmol N-Chloramid **6** (**9a** aus **6a** oder **6b**, **9b** aus **6c**, **9c** aus **6e**) in 4 ml 2 n NaOH wird 30 Min. auf 50°C erwärmt, danach mit 2 n HCl neutralisiert. Dabei fällt das Reaktionsprodukt aus, ggf. kann durch Verdünnen mit Wasser weiteres Produkt gefällt werden.

5-Imino-2-phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin-3-one (10a, c)

Die Lösung von 1 mmol N-Chloramid **6** (**10a** aus **6a** oder **6b**, **10c** aus **6e**) in 5 ml konz. NH_3 wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 Min. kann das auskristallisierte Produkt abgesaugt werden.

6-Methyl-5-methylamino-2-phenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin-3-on (10b)

1 mmol **6a** oder **6b** wird in 3 ml 30%iger wäßr. Methylamin-Lösung bei Raumtemperatur 1 Std. geschüttelt, das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

1-Arylimino-4-halogen-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-ide (11a-e)

Variante A: Man verfährt wie z.B. für **6a** beschrieben, läßt aber die neutralisierten Lösungen oder Suspensionen über Nacht bei Raumtemperatur stehen und fällt dann ggf. weiter mit Wasser.

Variante B: Man kocht die Lösung von **6** 10 Min. in Alkohol, fällt mit Wasser und kristallisiert um.

1-Phenylimino-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-ide (12a, b, e)

1 mmol **11a** bzw. **11c** wird in 2,5 ml DMF mit 2,5 mmol des Nucleophils (Morpholin, Pyrrolidin bzw. KSCN) 30 Min. bei 50°C gehalten. Durch Zusatz von Eiswasser wird das Rohprodukt gefällt und dann umkristallisiert.

4-Methyl- u. 4-Dimethylamino-5-phenyl-1-phenylimino-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-ide (12c, d)

0,328 g (1 mmol) **11c** in 10 ml Toluol werden mit 1 ml 30%iger wäßr. Methyl- bzw. Dimethylamin-Lösung 3 Std. (**12c**) bzw. 10 Min. (**12d**) bei Raumtemperatur gerührt. Man engt am Rotationsverdampfer bis zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand um.

4-Chlorimino-1-phenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-one (13a-c)

Man verfährt wie z.B. für **6a** beschrieben, setzt aber die doppelte Menge NaOCl (für **13b** Molverhältnis 1:1,1) ein. Nach Neutralisation mit HCl wird 15 Min. nachgerührt und ggf. weiter mit Wasser ausgefällt.

1-(4-Bromphenyl)-4-chlorimino-3-methyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-on (13d)

Man verfährt mit 0,268 g (1 mmol) **5b** so wie z.B. für **13a** beschrieben. Aus dem vollständig mit Wasser ausgefallenen Rohprodukt (0,233 g Gemisch aus **11b**, **13a** und **13d**, ca. 1:1:0,6 ^1H -NMR-spektroskopisch) erhält man nach Trocknung und Umkristallisation 0,029 g **13d**.

Tabelle 3 ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **6**, **9**, **10**, **11**, **12**, **13** (δ -Werte in ppm)

Nr.	C1	C2	C3	Ar i	o	m	p	R ¹	
6a ^{a)}	161,9	135,7	155,7	152,1	123,2	129,8	133,0	13,3	
6b ^{a)}	163,0	129,4	157,3	152,1	123,3	129,7	132,8	15,3	
6e ^{a)}	161,2	125,3	162,0	152,0	123,5	129,8	133,6	70,3/15,4	
	C3	C5	C6	Ar/R ¹				R ¹	R ²
9a ^{a)}	148,2	156,7	144,4	139,5	124,8	128,8	127,9	16,2	
9b ^{b)}	147,8	156,4	141,6	140,2	125,4	128,6	127,7		
				131,9	128,0	128,2	129,7		
9c ^{a)}	148,0	152,1	147,7	139,8	124,4	128,8	127,5	64,5/13,9	
10a ^{b)}	153,2	158,7	134,2	141,9	125,0	128,2	126,7	17,0	
10b ^{a)}	152,9	156,8	134,3	141,8	125,0	128,2	126,6	16,8	27,5
10c ^{a)}	153,7	153,8	142,2	141,7	124,6	128,5	126,8	64,0/14,1	
	C3	C4	C5	Ar/R ¹				R ¹	X
11a ^{a)}	174,7	126,4	151,3	144,7	129,3	130,1	133,0	9,8	
11b ^{a)}	175,3	116,7	154,2	144,6	129,3	130,0	133,0	10,9	
11c ^{a)}	174,8	117,4	154,1	144,9	129,3	130,2	133,3		
				124,6	128,4	130,9	131,0		
11d ^{a)}	174,5	126,8	152,4	148,3	129,8	124,4	148,2	10,0	
11e ^{a)}	174,1	100,0	156,0	144,3	129,2	130,0	132,9	71,7/15,3	
12a ^{a)}	176,4	122,4	138,2	145,3	128,3	128,8	130,4	10,7	67,0
									48,5
12b ^{a)}	175,4	116,5	137,5	145,9	127,4	128,6	129,2	10,3	50,4
									25,2
12c ^{a)}	175,7	120,0	138,2	145,5	128,9	128,7	130,5		31,6
				127,3	127,8	132,3	128,8		
12d ^{a)}	175,1	122,2	139,8	145,7	127,9	128,5	129,7		42,0
				129,0	127,7	132,6	128,8		
12e ^{a)}	174,2	118,2	154,8	144,7	129,4	130,5	134,1		104,5
				123,3	128,6	131,0	131,9		
13a ^{a)}	147,2	162,8	150,4	137,0	118,5	129,0	126,0	12,4	
13b ^{a)}	145,1	162,4	150,4	137,0	118,9	129,1	126,3		
				128,1	128,0	128,8	131,1		
13c ^{a)}	157,2	152,8	148,9	137,2	118,4	129,0	125,7	65,8	
								14,1	
13d ^{a)}	147,6	162,7	150,4	136,0	119,9	132,1	132,1	12,5	

a) CDCl_3 , b) DMSO-D_6

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von 4-Brom-5-methyl-1-phenylimino-2,3-dihydro-1H-pyrazolium-3-on-2-id (**11b**)

Molekül: Bindung	A Abstand (Å) ^{a)}	B	C
Br – C2	1,841(6)	1,852(6)	1,849(5)
O – C3	1,210(8)	1,193(10)	1,202(8)
C1 – C2	1,321(9)	1,296(10)	1,318(8)
C1 – C4	1,472(8)	1,485(11)	1,471(10)
C1 – N2	1,473(7)	1,492(8)	1,466(7)
C2 – C3	1,484(7)	1,507(12)	1,487(9)
C3 – N1	1,387(9)	1,408(8)	1,393(6)
N1 – N2	1,343(7)	1,317(9)	1,348(7)
N2 – N20	1,264(8)	1,273(7)	1,279(6)
N20 – C11	1,420(7)	1,436(8)	1,404(7)
	Winkel (grad) ^{a)}		
C2 – C1 – N2	104,4(5)	103,9(6)	104,5(5)
C1 – C2 – C3	108,4(5)	109,5(6)	108,9(5)
C2 – C3 – N1	109,2(5)	107,5(6)	108,6(5)
C3 – N1 – N2	104,3(4)	104,6(5)	104,3(4)
C1 – N2 – N1	113,6(4)	114,6(5)	113,8(4)
N1 – N2 – N20	129,2(5)	129,7(5)	128,6(5)
C1 – N2 – N20	117,2(5)	115,7(5)	117,6(5)
N2 – N20 – C11	121,4(5)	119,7(5)	122,2(5)

^{a)} Standardabweichungen in Klammern

4-(5-Hydroxy-1,3-diphenyl-1H-pyrazol-4-ylimino)-1,3-diphenyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-5-on (14)

0,284 g (1 mmol) **13b** werden in 25 ml Eisessig gelöst, mit 1 ml gesättigter wäßr. KI-Lösung versetzt, 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt und das dabei ausgefallene Produkt abgesaugt. Ausb. 0,090 g (37%), F. 253–255°C (DMF), Lit.-F. 252°C [14].

2,5-Diphenyl-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäure (15a)

Man gibt zu 0,284 g (1 mmol) **13b** in 5 ml Ethanol tropfenweise 2 n NaOH bis zur Entfärbung der Lösung, säuert mit HCl an und fällt ggf. weiter mit Wasser. Ausb. 0,191 g (72%), F. 215–218°C (MeCN), Lit.-F. 215°C [15].

2,5-Diphenyl-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylester (15b)

In eine Lösung von 0,284 g (1 mmol) **13b** in 5 ml abs. Methanol werden unter Eiskühlung 2 ml einer 0,57 m NaOMe-Lösung gegeben und das nach 15 Min. auskristallisierte Produkt abgesaugt. Ausb. 0,095 g (34%), F. 88°C (MeOH), Lit.-F. 88°C [15].

2,5-Diphenyl-2H-1,2,3-triazol-4-carbonsäureamid (15c)

In eine Lösung von 0,284 g (1 mmol) **13b** in 5 ml Ethanol wird NH₃ bis zur Entfärbung der Lösung eingeleitet. Man fällt mit Wasser und kristallisiert um. Ausb. 0,200 g (76%), F. 205–206°C (EtOH), Lit.-F. 205–206°C [13].

Röntgenstrukturanalyse von 11b

Raumgruppe $P\bar{1}$, Gitterkonstanten: $a = 7,403$ (2) Å, $b = 13,664$ (2) Å, $c = 17,325$ (3) Å, $\alpha = 68,42$ (1)°, $\beta = 81,35$ (2)°, $\gamma = 76,66$ (2)°, $V = 1581,5$ (6) Å³, $Z = 6$, $D_x = 1,676$ g/cm³, $F(000) = 792$, $\mu = 51,66$ cm⁻¹, $\lambda = 1,542$ Å, $T = 298$ K

Strukturlösung: SHELXS 86 [16], Parameterverfeinerung: SHELX 76 [17]

Die Kristallstruktur enthält drei symmetrieunabhängige Moleküle, deren geometrische Daten auszugsweise in Tab. 4 aufgeführt sind.²⁾

Literatur

- [1] K. Kirschke, B. Costisella, M. Ramm, B. Schulz, J. Prakt. Chem. **332** (1990) 143
- [2] K. Kirschke, G. Lutze, E. Schmitz, J. Prakt. Chem. **326** (1984) 367
- [3] A. R. Katritzki, C. W. Rees, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, 1. Aufl., Bd. 3, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press 1984, S. 389
- [4] W. Ried, K. Schöpke, Justus Liebigs Ann. Chem. **1988**, 141
- [5] G. Lutze, K. Kirschke, P. Hübner, E. Schmitz, M. Ramm, N. Krauss, J. Prakt. Chem. **335** (1993) 169
- [6] C.P. Hadjantoniu-Maroulis, A. J. Maroulis, A. Terzis, D. Mentzafos, J. Org. Chem. **57** (1992) 2252
- [7] R. C. Kerber, P. J. Heffron, J. Org. Chem. **37** (1972) 1592
- [8] A. J. Boulton, N. Henderson, A. K. Powell, B. R. F. Brakke, A. T. H. Lenstra, L. J. Vanmaele, J. Org. Chem. **56** (1991) 5278
- [9] H. Dorn, A. Otto, Chem. Ber. **101** (1968) 3287
- [10] W. Sucrow, M. Slopianka, Chem. Ber. **111** (1978) 780
- [11] K. Kirschke, R.-J. Kuban, B. Schulz, J. Prakt. Chem. **330** (1988) 517
- [12] D. Zeigan, E. Kleinpeter, H. Wilde, G. Mann, J. Prakt. Chem. **323** (1981) 188
- [13] E. Schmitz, G. Lutze, Z. Chem. **26** (1986) 165
- [14] B. Böttcher, F. Bauer, Justus Liebigs Ann. Chem. **568** (1950) 227
- [15] S. K. Singh, L. A. Summers, J. Heterocycl. Chem. **24** (1987) 933
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, Crystallographic Computing 3, ed. by G. M. Sheldrick, C. Kruger, R. Goddard, Oxford Univ. Press 1985, S. 175
- [17] G. M. Sheldrick, SHELX 76, Programm for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England 1976

Korrespondenzanschrift:

Dr. G. Lutze
Zentrum für Selektive Organische Synthese
Rudower Chaussee 5
D-12489 Berlin

²⁾ Weitere Einzelheiten der Kristallstruktur können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Ges. f. wiss.-techn. Informationen mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57102, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.