

des Lösungsmittels resultierende leicht gelbliche Öl erstarrte auf Zusatz von Petroläther /Äthanol. Watte- bzw. styroporartige Substanz; Violett-Braunfärbung mit FeCl_3 .

b) **4b** wurde 3 h rückfließend in Cyclohexan (150 mg/45 ml) erhitzt. Das Rohprodukt war IR-identisch mit **3b**.

Anschrift: Dr. E.-U. Ketz und Prof. Dr. G. Zinner, 3300 Braunschweig, Beethovenstraße 55

[Ph 640]

Bernard Unterhalt und Ulf Pindur¹⁾

Darstellung disubstituierter 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 27. Oktober 1975).

Die α,β -ungesättigten aromatischen Oxime **1,3,4,6,7,9** liefern bei der Umsetzung mit Salpetersäure/Natriumnitrit oder Distickstofftetroxid 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide **2,5,8, 10**, deren Struktur durch Synthese und spektroskopische Untersuchungen geklärt wird. In essigsaurer Lösung erhält man, ausgehend von den Oximen **1, 3a–d, 6a**, Gemische aus 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxiden und 4-Hydroximino-4H-pyrazol-1,2-bis-oxiden, die dünn-schichtchromatographisch getrennt werden.

Preparation of Disubstituted 4-Oxo-4H-pyrazole-1,2-bis-oxides

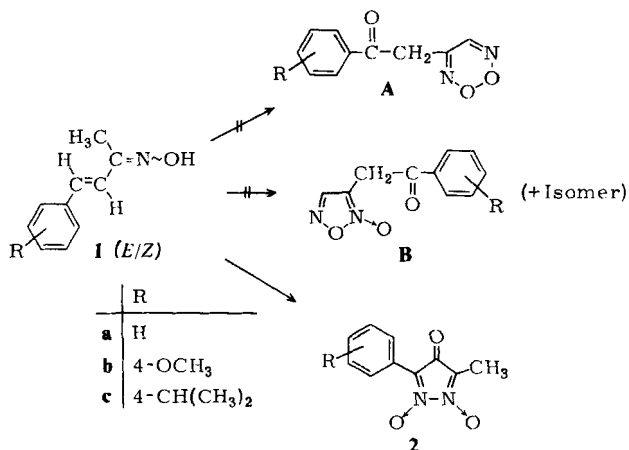
The α,β -unsaturated aromatic oximes **1, 3, 4, 6, 7, 9** react with nitric acid/sodium nitrite or nitrogen tetroxide to 4-oxo-4H-pyrazole-1,2-bis-oxides **2, 5, 8, 10**, the structures of which are elucidated by synthesis and spectroscopy. In acetic acid, mixtures of 4-oxo-4H-pyrazole-1,2-bis-oxides and 4-hydroximino-4H-pyrazole-1,2-bis-oxides from the oximes **1, 3a–d, 6a** are obtained, which are separated by thin layer chromatography.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit dem chemischen Verhalten α,β -ungesättigter aromatischer Oxime, wobei es uns gelang, unter Anwendung der präparativen Dünnschichtchromatographie die *E/Z*-Isomere **1** zu trennen und zu charakterisieren²⁾. Bei diesen Untersuchungen stießen wir auf Arbeiten von *Harries* und *Tietz*, die als erste die Einwirkung von verd. Salpetersäure/Natriumnitrit sowie Distickstofftetroxid auf die Oxime **1a–c** beschrieben und die Formel **A** für die erhaltenen roten kristal-

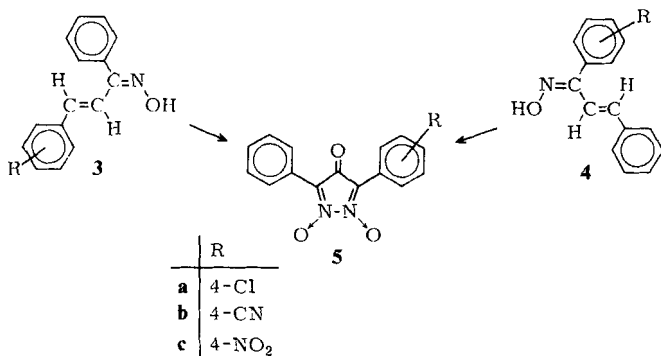
1 U. Pindur, Teil der Dissertation, Marburg 1974.

2 B. Unterhalt, Arch. Pharm. (Weinheim) **301**, 573 (1968), und weitere Mitteilungen. Bei den hier beschriebenen Reaktionen ist die Oxim-Konfiguration ohne Einfluß.

linen Produkte diskutierten³⁾. Wir konnten auf synthetischem Wege und durch spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die von den genannten Autoren angenommene Struktur **A** sowie die später vorgeschlagene Furoxan-Formel **B**⁴⁾ zugunsten des 3,5-disubstituierten 4-Oxo-4H-pyrazol-Systems **2** zu verlassen sind^{5,6)}.



Als Ausgangsprodukte für die Beweisführung dienten uns 1,3-Diphenyl-propenon-oxime **3** und **4**, die jeweils in einem der beiden Phenylringe gleichartig substituiert waren und bei der Behandlung mit Salpetersäure/Natriumnitrit bzw. mit Distickstoff-tetroxid identische 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide **5** ergaben. Ein Phenylrest des Grundkörpers (**3** und **4** : R = H) läßt sich zudem durch 2-Thienyl bzw. tert. Butyl ersetzen,



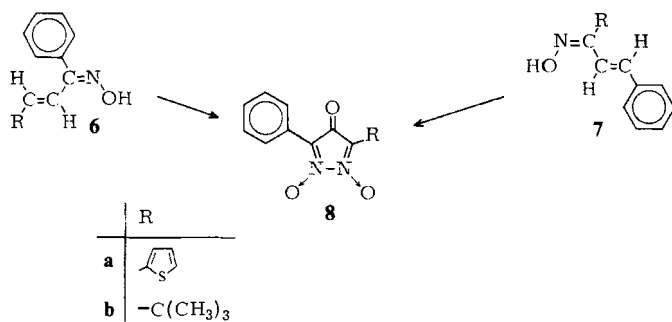
3 C. Harries und H. Tietz, Justus Liebigs Ann. Chem. 330, 241 (1904).

4 Beilsteins Handbuch der Org. Chemie, 4. Aufl., Bd. 27. S. 652, Springer, Berlin 1937.

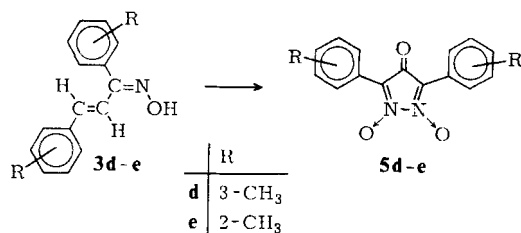
5 B. Unterhalt, Tetrahedron Lett. 1968, 1841; Arch. Pharm. (Weinheim) 300, 822 (1967).

6 Zur Nomenklatur s. B. Unterhalt, Methodicum Chemicum, Bd. 6, S. 445, Thieme-Verlag, Stuttgart 1974.

wie für die Gewinnung von **8** aus **6** und **7** gezeigt sei*:



Daneben gelang es uns u.a., in beiden Phenylringen an gleicher Position durch Methylsubstituierte Oxime **3d–e** (= **4d–e**) in symmetrische 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide **5** mit identischen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen zu überführen^{5,7)}.



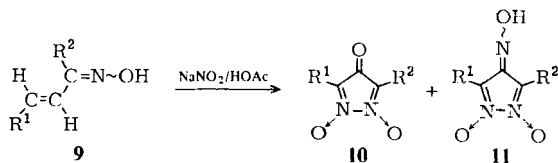
Die 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide verhalten sich nicht wie echte Ketone. Versuche zur Oximierung, Hydrazon- und Semicarbazon-Bildung sowie Kondensationen mit 1,3-Dimethylbarbitursäure oder Malonitril blieben erfolglos. Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure führte zu vollständigem Zerfall des Moleküls, worüber später berichtet werden soll.

Ließen wir anstelle von verd. Salpetersäure/Natriumnitrit Natriumnitrit/Eisessig auf die Oxime **1** sowie **3a–d** (oder **4a–c**) bzw. **6a** (oder **7a**) einwirken³⁾, so stellten wir fest, daß dünn-schichtchromatographisch trennbare Gemische aus 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxiden **10** und 4-Hydroximino-4H-pyrazol-1,2-bis-oxiden **11** entstanden waren, während bei **3e** sowie **6b** (oder **7b**) lediglich die 4-Oxo-Verbindungen **10** anfielen.

Wir untersuchten diese Befunde systematisch, indem wir R^1 und R^2 in weiten Grenzen variierten, und gelangten zu folgender Aussage:

* Weitere Beispiele finden sich unter Lit.⁵⁾.

7 J. P. Freeman und D. L. Surbey, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4917, stellten symmetrisches 3,5-Dimethyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid vom Schmp. 109–110° dar.



	R ¹	R ²
a		-CH(CH ₃) ₂
b		-CH(CH ₃) ₂
c		-CH(CH ₃) ₂
d		-CH(CH ₃) ₂
e		-C(CH ₃) ₃

a) Ist R¹ = Phenyl oder in 3- sowie in 4-Stellung substituiertes Phenyl und R² = Methyl, Äthyl, n-Alkyl* sowie Phenyl oder in 3- bzw. 4-Position substituiertes Phenyl, so entsteht ein Gemisch aus Keton **10** und Oxim **11**.

b) Ist R¹ = Phenyl oder in 3- sowie in 4-Stellung substituiertes Phenyl und R² = Isopropyl bzw. tert. Butyl**, so erhält man offenbar aus sterischen Gründen nur das Keton **10**. Dasselbe gilt für **3e**.

Erwartungsgemäß wird dieses Schema, in dem die nach b) eingeordneten Verbindungen **9** extra beziffert sind, beim Ersatz von R¹ durch den 2-Thienyl-Rest (**9d–e**) gestützt.

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

Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren: Varian A 60 A und Varian T 60 (TMS als innerer Standard, $\delta = 0,00$ ppm, 40°) – *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 221 und 237 – *Elektronenspektren*: Zeiss-Spektralphotometer PMQ II und RPQ 20 – *Massenspektren*: GC/MS-System Varian Mat 111 (70 eV) – *Elementaranalysen*: Autoanalyser Hewlett-Packard – *Präparative Schichtchromatographie*: 20 cm x 40 cm-Platten, 2 mm dick mit Kieselgel 60 PF 254 „Merck“ beschichtet, Laufmittel Benzol/Essigester = 95/5 – *Schmelzpunkte*: Linström-Gerät (unkorrigiert).

* Die hier anfallenden Oxime sind (E/Z)-Gemische.

** Die bei R² = Isopropyl sowie tert. Butyl gewonnenen Oxime sind reine (Z)-Isomere.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxime
(Bariumcarbonat-Methode)⁸⁾

0,01 Mol Keton werden in 20 bis 30 ml Äthanol mit 1,0 g Hydroxylamin/HCl und 0,9 g Bariumcarbonat versetzt, über Nacht im schwachen Sieden gehalten, abgekühlt und nach dem Filtrieren eingengt. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, extrahiert mehrfach mit Äther, trocknet über Calciumchlorid oder Natriumsulfat, engt ein und kristallisiert um.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der substituierten 4-Oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide*³⁾

a) 2,5 g Oxim werden mit 10 bis 15 ml 15proz. Salpetersäure unter Zusatz von zwei Spatelspitzen Natriumnitrit 1 bis 2 Tage bei Raumtemp. stehen gelassen. Die auf der Flüssigkeit schwimmende rotbraune Masse wird abfiltriert, mit Äthanol angerieben, abgesaugt und umkristallisiert. Bleiben die Produkte schmierig, unterwirft man sie der präparativen DC.

b) 2,0 g Oxim werden in 20 ml absol. Äther gelöst. Man kühlt auf -5° ab, läßt innerhalb 20 Min. 3 g flüssiges Distickstofftetroxid hinzutropfen, rührt noch 10 Min. und läßt das Reaktionsgefäß dann 30 Min. bei Raumtemp. offen stehen, so daß ein Teil der nitrosen Gase verdampft. Anschließend wird eingengt und der rotbraune Rückstand chromatographiert.

Substituierte 4-Hydroximino-4H-pyrazol-1,2-bis-oxide

2,0 g Oxim werden in 15 ml Eisessig gelöst, auf etwa 5° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit 20 ml 10proz. wäßriger Natriumnitritlösung versetzt. Das rotbraune Produkt wird mit 20 ml Wasser vermischt, abgesaugt und mit wenig kaltem Äthanol gewaschen. Die präparative DC ergibt: obere Zone $\rightarrow$ Keton; untere Zone $\rightarrow$ Oxim.

3-(4-Chlorphenyl)-1-phenyl-propenon-oxim (3a)

2,4 g des zugehörigen Propenons (Lit.⁹⁾) liefern 58 % **3a**, Schmp. $153-154^{\circ}$ (Äthanol) [Lit.⁹⁾ 153°].

1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-propenon-oxim (4a)

2,4 g des zugehörigen Propenons (Lit.¹⁰⁾) liefern 39 % **4a**, Schmp. $144-146^{\circ}$ (Äthanol).

3-(4-Chlorphenyl)-5-phenyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (5a)

600 mg **3a** oder **4a** ergeben mit Salpetersäure/Natriumnitrit 100 mg identisches **5a** (14 % d. Th.), Schmp. $192-193^{\circ}$ (Benzol/Äthanol).

IR(KBr): 1635 cm^{-1} (C=O), 1360 cm^{-1} (N $\rightarrow$ O)

¹H-NMR (DMSO- d_6 /CCl₄): $\delta = 7,6$ ppm (m, 5H arom.), $\delta = 8,3$ ppm (m, 4H arom.)

C₁₅H₉ClN₂O₃ (300,7) Ber.: C 59,91 H 3,01 N 9,31; Gef.: C 59,46 H 3,12 N 8,90, Molmasse 300/302 (MS).

5a-Oxim: Aus **3a** bzw. **4a** bei der Behandlung mit Natriumnitrit/Eisessig in 24proz. Ausbeute (nach präparativer DC-Trennung) neben 20 % **5a**, Schmp. $214-216^{\circ}$ (Aceton/Benzol).

C₁₅H₁₀ClN₃O₃ (315,7) Ber.: C 57,06 H 3,19 N 13,31; Gef.: C 56,66 H 3,01 N 12,71.

IR (KBr): 3200 cm^{-1} (-OH), 1605 cm^{-1} (C=N), 1355 cm^{-1} (N $\rightarrow$ O)

8 J. Schmidt und J. Söll, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4257 (1907).

9 R. v. Walther und W. Raetz, J. Prakt. Chem. [2] **65**, 280 (1902).

10 W. Dilthey, J. Prakt. Chem. [2] **101**, 199 (1920).

3-(4-Cyanophenyl)-1-phenyl-propenon-oxim (3b)

2,3 g des zugehörigen Propenons (Lit.¹¹) ergeben 40 % **3b** als öliges Rohprodukt.

1-(4-Cyanophenyl)-3-phenyl-propenon-oxim (4b)

2,3 g des zugehörigen Propenons ergeben 20 % **4b** als öliges Rohprodukt.

3-(4-Cyanophenyl)-5-phenyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (5b)

2,5 g **3b** oder **4b** ergeben mit Salpetersäure/Natriumnitrit 34 % identisches **5b**, Schmp. 145–147° (Benzol/Methanol).

IR (KBr): 2230 cm⁻¹ (C≡N), 1630 cm⁻¹ (C=O), 1360 cm⁻¹ (N→O)

C₁₆H₉N₃O₃ (291,3) Ber.: C 65,97 H 3,11 N 14,42; Gef.: C 65,06 H 3,10 N 14,22.

5b-Oxim: Aus **3b** bzw. **4b** bei der Behandlung mit Natriumnitrit/Eisessig in 33proz. Ausbeute (nach präparativer DC-Trennung) neben 27 % **5b**, Schmp. 178–180° (Benzol/Aceton).

C₁₆H₁₀N₄O₃ (306,3) Ber.: C 62,75 H 3,29 N 18,29; Gef.: C 62,96 H 3,17 N 17,95.

IR (KBr): 3200 cm⁻¹ (-OH), 2225 cm⁻¹ (C≡N), 1610 cm⁻¹ (C=N)

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,4–8,6 ppm (H arom.), δ = 13,85 ppm (OH)

3-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-propenon-oxim (3c)

2,5 g des zugehörigen Propenons (Lit.¹²) liefern 37 % **3c**, Schmp. 130–134° (Äthanol).

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268,3) Ber.: C 67,15 H 4,50 N 10,44; Gef.: C 67,32 H 4,50 N 10,83.

1-(4-Nitrophenyl)-3-phenyl-propenon-oxim (4c)

2,5 g des zugehörigen Propenons (Lit.¹³) liefern 37 % **4c**, Schmp. 138–140° (Äthanol).

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268,3) Ber.: C 67,15 H 4,50 N 10,44; Gef.: C 67,25 H 4,59 N 10,39.

3-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (5c)

2,5 g **3c** oder **4c** ergeben mit Salpetersäure/Natriumnitrit 0,3 g identisches **5c** (10 % d. Th.), Schmp. 189–191° (Aceton/Äthanol).

IR (KBr): 1625 cm⁻¹ (C=O), 1510 cm⁻¹ und 1345 cm⁻¹ (-NO₂)

5c-Oxim: Aus **3c** bzw. **4c** bei der Behandlung mit Natriumnitrit/Eisessig in 23proz. Ausb. (nach präparativer DC-Trennung) neben 19 % **5c**, Schmp.: 208–211°.

IR (KBr): 3200 cm⁻¹ (-OH), 1620 cm⁻¹ (C=N), 1505 cm⁻¹, 1340 cm⁻¹ (-NO₂)

3-(2-Thienyl)-1-phenyl-propenon-oxim (6a)

2,1 g Keton (Lit.¹⁴) liefern 35 % **6a**, das nach längerem Stehen bei 0° auskristallisiert, Schmp. 116–117° (verd. Äthanol).

C₁₃H₁₁NOS (229,3) Ber.: C 68,10 H 4,84 N 6,11 S 13,98; Gef.: C 68,37 H 4,53 N 6,21 S 13,90.

11 I. S. MacLean und S. T. Widdows, J. Chem. Soc., Trans. 105, 2171 (1914).

12 R. Sorge, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1068 (1902).

13 C. Weygand, Justus Liebigs Ann. Chem. 459, 115 (1927).

14 E. Grischkewitsch-Trochimowski und J. Mazurewitsch, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 44, 570 (1912) [C. 1912/II, 1561].

1-(2-Thienyl)-3-phenyl-propenon-oxim (7a)

2,1 g Keton (Lit.¹⁵) liefern 39 % **7a**, das nach längerem Stehenlassen bei 0° auskristallisiert, Schmp. 120–122° (verd. Äthanol).

C₁₃H₁₁NOS (229,3) Ber.: C 68,10 H 4,84 N 6,11 S 13,98; Gef.: C 67,78 H 4,72 N 6,16 S 14,37.

3-Phenyl-5-(2-thienyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (8a)

2,3 g Oxim **6a** oder **7a** liefern mit Salpetersäure/Natriumnitrit ein schmieriges identisches Rohprodukt, das dc gereinigt wird: Ausb. 7 %, Schmp. 178–179° (Methanol/Benzol).

IR (KBr): 1675 cm⁻¹, 1653 cm⁻¹ (C=O), 1374 cm⁻¹ (N→O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7,2–8,5 ppm (m, schlecht strukturiert, da wenig löslich)

8a-Oxim: Aus **6a** bzw. **7a** bei der Umsetzung mit Natriumnitrit/Eisessig in 24proz. Ausb. (nach präparativer DC-Trennung) neben 13 % **8a**, Schmp. 188–190° (Methanol/Aceton).

C₁₃H₉N₃O₃S (287,3) Ber.: C 54,34 H 3,15 N 14,62 S 11,16; Gef.: C 54,08 H 3,14 N 13,95 S 11,58.

IR (KBr): 3200 cm⁻¹ (-OH), 1605 cm⁻¹, 1565 cm⁻¹ (C=N+ Aromaten-Banden, 1374 cm⁻¹ (N→O))

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 7,5 ppm (m, 7H), δ = 8,3 ppm (qu., 1H), δ = 13,90 ppm (-OH)

4,4-Dimethyl-1-phenyl-2-pentenon-oxim (6b)

1,9 g durch Kondensation von Pivalaldehyd mit Acetophenon im Alkalischen gewonnenes Keton (Sdp._{0,3}; 110–112°) ergeben 49 % **6b**, Schmp. 99–100° (Äthanol)

C₁₃H₁₇NO (203,3) Ber.: C 76,82 H 8,42 N 6,89; Gef.: C 76,60 H 8,74 N 6,76.

3-Tert.-butyl-5-phenyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (8b)

2,0 g **6b** liefern mit Salpetersäure/Natriumnitrit 21 % **8b**, Schmp. 105–107° (Äthanol). **8b** stimmt mit der auf dem anderen Weg gewonnenen Substanz (Lit.⁵) in allen Eigenschaften überein.

1,3-Bis(3-methylphenyl)-propenon-oxim (3d)

2,4 g durch Kondensation von 3-Methylbenzaldehyd mit 3-Methylacetophenon im Alkalischen gewonnenes Keton (Sdp._{0,2}; 190–192°, n_D²⁰; 1,6435) liefern 80 % **3d**, Schmp. 108–110° (verd. Äthanol).

C₁₇H₁₇NO (251,3) Ber.: C 81,24 H 6,81 N 5,57; Gef.: C 81,44 H 6,99 N 5,47.

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = 2,31 ppm (s, CH₃), δ = 2,35 ppm (s, CH₃), δ = 6,80 ppm (d, H_α, J = 16 Hz), δ = 7,80 ppm (d, H_β, J = 16 Hz) δ = 7,3 ppm (m, H arom.)

3,5-Bis(3-methylphenyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (5d)

2,5 g **3d** liefern mit Salpetersäure/Natriumnitrit 17 % **5d**, Schmp. 142–145° (Äthanol/Benzol).

C₁₇H₁₄N₂O₃ (294,3) Ber.: C 69,37 H 4,79 N 9,51; Gef.: C 69,68 H 4,59 N 9,15.

IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=O), 1350 cm⁻¹ (N→O)

¹H-NMR (Aceton-d₆): δ = 2,42 ppm (s, 2 x CH₃), δ = 7,5 ppm (m, 4H), δ = 8,2 ppm (m, 4H)

5d-Oxim: Aus **3d** bei der Umsetzung mit Natriumnitrit/Eisessig in 13proz. Ausbeute (nach präparativer DC-Trennung) neben 7 % **5d**, Schmp. 181–182° (Aceton/Methanol).

15 H. Brunswig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 2895 (1886).

$C_{17}H_{15}N_3O_3$ (309,3) Ber.: C 66,01 H 4,88 N 13,58; Gef.: C 65,30 H 4,91 N 13,26.

IR (KBr): 3200 cm^{-1} (-OH), $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ (C=N- und Aromaten-Banden)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2,40\text{ ppm}$ (s, 2 x CH_3), $\delta = 7,4\text{ ppm} + 8,1\text{ ppm}$ (H arom.), $\delta = 13,80\text{ ppm}$ (-OH)

1,3-Bis(2-methylphenyl)-propenon-oxim (3e)

2,4 g durch Kondensation von 2-Methylbenzaldehyd mit 2-Methylacetophen im Alkalischen gewonnenes Keton (Sdp._{0,1}: $143\text{--}146^\circ$, n_D^{20} : 1,6236) liefern 80 % **3e**, Schmp. $118\text{--}120^\circ$ (verd. Äthanol).

$C_{17}H_{17}NO$ (251,3) Ber.: C 81,24 H 6,81 N 5,57; Gef.: C 81,62 H 6,97 N 5,57.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 2,20\text{ ppm}$ (s, CH_3), $\delta = 2,27\text{ ppm}$ (s, CH_3), $\delta = 6,75\text{ ppm}$ (d, H_α , $J = 16\text{ Hz}$), $\delta = 7,80\text{ ppm}$ (d, H_β , $J = 16\text{ Hz}$), $\delta = 7,2\text{--}7,8\text{ ppm}$ (m, H arom.).

3,5-Bis(2-methylphenyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (5e)

2,5 g **3e** liefern 17 % **5e**, Schmp. $160\text{--}162^\circ$ (Benzol/Aceton).

$C_{17}H_{14}N_2O_3$ (294,3) Ber.: C 69,37 H 4,79 N 9,51; Gef.: C 69,63 H 4,70 N 9,51.

IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=O), 1360 cm^{-1} (N $\rightarrow$ O)

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 2,42\text{ ppm}$ (s, 2 x CH_3), $\delta = 7,5\text{ ppm}$ (breites s, H arom.)

4-Methyl-1-phenyl-1-pentenon-oxim (9a)

1,7 g Keton (Lit.¹⁶⁾) liefern 64 % **9a**, Schmp. $134\text{--}135^\circ$ (Äthanol).

3-Isopropyl-5-phenyl-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (10a)

Mit allen Oxidantien entsteht nur **10a**. So ergeben 2,5 g **9a** mit Salpetersäure/Natriumnitrit 29 % **10a**, Schmp. $133\text{--}134^\circ$ (Äthanol/Benzol).

$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (232,2) Ber.: C 62,06 H 5,20 N 12,06; Gef.: C 61,75 H 4,76 N 12,17.

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (C=O), 1335 cm^{-1} (N $\rightarrow$ O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1,18\text{ ppm}$ (d, $J = 7\text{ Hz}$, 2 x CH_3), $\delta = 3,20\text{ ppm}$ (sept., $J = 7\text{ Hz}$), $\delta = 7,5\text{ ppm} + 8,3\text{ ppm}$ (H arom. 3 : 2)

4-Methyl-1-(4-fluorphenyl)-1-pentenon-oxim (9b)

3,8 g Keton (Sdp._{0,4}: $105\text{--}107^\circ$, n_D^{20} : 1,5396) ergeben 19 % **9b**, Schmp. $108\text{--}110^\circ$ (Äthanol).

$C_{12}H_{14}FNO$ (207,4) Ber.: C 69,54 H 6,80 N 6,75; Gef.: C 69,00 H 6,48 N 6,58.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 1,10\text{ ppm}$ (d, $J = 7\text{ Hz}$, 2 x CH_3), $\delta = 2,90\text{ ppm}$ (sept., $J = 7\text{ Hz}$), $\delta = 6,95\text{ ppm}$ (d, H_α , 16 Hz), $\delta = 7,1\text{--}7,8\text{ ppm}$ ($H_\beta + \text{H arom.}$), $\delta = 10,90\text{ ppm}$ (OH)

3-Isopropyl-5-(4-fluorphenyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (10b)

Mit allen Oxidantien entsteht nur **10b**. So ergeben 2,0 g **9b** mit Salpetersäure/Natriumnitrit 42 % **10b**, Schmp. $130\text{--}133^\circ$ (Äthanol/Benzol).

$C_{12}H_{11}FN_2O_3$ (250,2) Ber.: C 57,60 H 4,43 N 11,19; Gef.: C 57,42 H 4,29 N 11,16.

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (C=O), 1325 cm^{-1} (N $\rightarrow$ O)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): $\delta = 1,38\text{ ppm}$ (d, $J = 7\text{ Hz}$, 2 x CH_3), $\delta = 3,20\text{ ppm}$ (sept., $J = 7\text{ Hz}$), $\delta = 7,25\text{ ppm}$ ($J_{AB} = 9\text{ Hz}$, $J_{AX} = 8\text{ Hz}$), $\delta = 8,43\text{ ppm}$ ($J_{BX} = 6\text{ Hz}$)

3-Isopropyl-5-(4-chlorphenyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (10c)

Mit allen Oxidantien entsteht nur **10c**, so ergibt 1,0 g **9c**¹⁶⁾ mit Salpetersäure/Natriumnitrit 25 % **10c**, Schmp. 116–118° (Methanol).

C₁₂H₁₁ClN₂O₃ (266,7) Ber.: C 54,04 H 4,15 N 10,50; Gef.: C 53,94 H 4,12 N 10,62.

IR (KBr): 1640 cm⁻¹ (C=O), 1338 cm⁻¹ (N→O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,32 ppm (d, J = 7 Hz, 2 x CH₃), δ = 3,20 ppm (sept., J = 7 Hz), δ = 7,5 ppm + 8,3 ppm (A₂B₂, H arom.)

4-Methyl-1-(2-thienyl)-1-pentenon-oxim (9d)

9,0 g Keton (Sdp._{0,05}: 234–235°, n_D²⁰: 1,5638) liefern 54 % **9d**, Schmp. 110–111° (Äthanol).

C₁₀H₁₃NOS (195,3) Ber.: C 61,50 H 6,71 N 7,17 S 16,41; Gef.: C 60,75 H 6,54 N 7,27 S 15,96.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,09 ppm (d, J = 7 Hz, 2 x CH₃), δ = 3,00 ppm (sept, J = 7 Hz), δ = 7,0–8,1 ppm (H_α + H_β + H arom.), δ = 11,0 ppm (OH)

3-Isopropyl-5-(2-thienyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (10d)

Mit allen Oxidantien entsteht nur **10d**. So liefern 2,5 g **9d** mit Salpetersäure/Natriumnitrit 15 % **10d**, Schmp. 90–91° (Äthanol/Benzol).

C₁₀H₁₀N₂O₃S (238,3) Ber.: C 50,41 H 4,23 N 11,75 S 13,45; Gef.: C 50,41 H 4,30 N 11,20 S 13,38.

IR (KBr): 1638 cm⁻¹ (C=O), 1320 cm⁻¹ (N→O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,36 ppm (d, J = 7 Hz, 2 x CH₃), δ = 3,21 ppm (sept., J = 7 Hz), δ = 7,3 ppm (m, H₄), δ = 7,7 ppm (m, H₅), δ = 8,2 ppm (m, H₃)

4,4-Dimethyl-1-(2-thienyl)-1-pentenon-oxim (9e)

1,9 g Keton (Sdp._{0,2}: 110–111°, n_D²⁰: 1,6680) liefern 19 % **9e**, Schmp. 82–83° (Äthanol).

C₁₁H₁₅NOS (209,3) Ber.: C 63,12 H 7,22 N 6,69 S 15,31; Gef.: C 62,86 H 7,09 N 6,73 S 15,64.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,21 ppm (s, 3 x CH₃), δ = 6,50 ppm (d, H_α, J = 16 Hz), δ = 7,0–8,0 ppm (H_β + H_{arom.})

3-Tert.butyl-5-(2-thienyl)-4-oxo-4H-pyrazol-1,2-bis-oxid (10e)

Mit allen Oxidantien entsteht nur **10e**. So ergeben 2,0 g **9e** mit Salpetersäure/Natriumnitrit 31 % **10e**, Schmp. 108–110° (Methanol/Benzol).

C₁₁H₁₂N₂O₃S (252,3) Ber.: C 52,37 H 4,79 N 11,10 S 12,70; Gef.: C 51,87 H 4,88 N 11,15 S 13,20.

IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=O), 1322 cm⁻¹ (N→O)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,48 ppm (s, 3 x CH₃), δ = 7,3 ppm (m, H₄), δ = 7,7 ppm (m, H₅), δ = 8,2 ppm (m, H₃).