

Darstellung und Eigenschaften von *N*-Acetyl-pyrazolen

von Josef Barthel und Georg Schmeer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, D-66 Saarbrücken

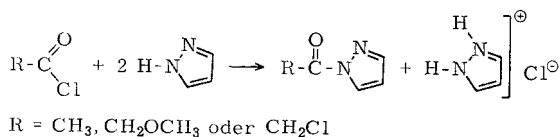
Eingegangen am 23. April 1970

Es werden *N*-Methoxyacetyl- und *N*-Chloracetyl-pyrazol aus Pyrazol und den entsprechenden Säurechloriden hergestellt; ihre Eigenschaften werden zusammen mit denen verwandter Substanzen diskutiert.

Preparation and Properties of N-Acyl-pyrazoles

The preparation of *N*-methoxyacetyl- and *N*-chloroacetyl-pyrazole from pyrazole and the corresponding acid chlorides is described; their properties are discussed together with those of related substances.

Im Rahmen kinetischer Messungen der Hydrolyse von Carbonamiden¹⁾ wurden die Geschwindigkeitskonstanten der basischen Hydrolyse von *N*-Acetyl-pyrrol, *N*-Acetyl-, *N*-Methoxyacetyl- und *N*-Chloracetyl-pyrazol sowie von *N*-Acetyl-imidazol in Wasser ermittelt. Hierzu wurden *N*-Methoxyacetyl- und *N*-Chloracetyl-pyrazol nach der Methode von Wieland und Schneider²⁾ neu dargestellt, die anderen Verbindungen nach bekannten Angaben^{2–4)}.



Die Substanzen sind außerordentlich Hydrolyse-empfindlich, so daß bei den Versuchen auf absoluten Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet werden muß. Diese Empfindlichkeit, die sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten der basischen Hydrolyse (Tab. 1) zeigt, rührt daher, daß das freie Elektronenpaar des Amidstickstoffs an der Ringmesomerie beteiligt ist, so daß sich die bei aliphatischen Amiden ausgeprägte Carbonamidmesomerie nicht ausbilden kann.

¹⁾ J. Barthel und G. Schmeer, Z. physik. Chem. (N. F.), im Druck (1970).

²⁾ Th. Wieland und G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. **580**, 159 (1953).

³⁾ G. L. Ciamician, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4200 (1904).

⁴⁾ L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 714 (1895).

Die Carbonyl-Banden in den IR-Spektren stimmen, soweit bekannt, mit angegebenen Daten⁵⁾ überein (Tab. 1). Sie zeigen bei Vergrößerung der Polarität des Substituenten⁶⁾ und bei Vermehrung der N-Atome im heterocyclischen Ring⁷⁾ die typische Verschiebung zu höheren Frequenzen.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten bei 25° sowie Aktivierungsgrößen und Wellenzahlen der Carbonyl-Banden bei maximaler Absorption

Substanz	k [l/Mol · Min]	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [Cl/Mol]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm ⁻¹]
N-Acetyl-pyrrol	83.7	7.5	-32.5	1730 (1732) ⁵⁾
N-Acetyl-pyrazol	4140	9.4	-17.8	1742
N-Methoxyacetyl-pyrazol	61930	8.5	-16.1	1754
N-Chloracetyl-pyrazol	928000	9.8	-6.5	1761
N-Acetyl-imidazol	18200	9.2	-16.4	1745 (1747) ⁵⁾

Beschreibung der Versuche

Die Durchführung der *kinetischen Messungen* ist bereits beschrieben¹⁾.

N-Methoxyacetyl- und *N-Chloracetyl-pyrazol*. — *Allgemeine Vorschrift:* Zu 0.4 Mol *heterocyclischem Amin* in 200 ccm absol. Äther werden bei intensiver Kühlung (<0°) und unter gutem Rühren 0.2 Mol des entsprechenden *Säurechlorids* in 100 ccm trockenem Äther tropfenweise gegeben. Nach 1stdg. Rühren wird das ausgeschiedene Amin-hydrochlorid abfiltriert, die äther. Lösung unter schwachem Erwärmen eingedampft und die verbleibende Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Ausbeute nahezu quantitativ; Daten in Tab. 2.

Tabelle 2. Physikalische Konstanten und Analysendaten

Pyrazol	Sdp./Torr	n_D^{20}	% Ausbeute ^{a)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
					C	H	N
N-Methoxyacetyl-	82°/1	1.4959	60	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ (140.2)	Ber. 51.42 Gef. 51.3	5.74 5.77	19.99 20.9
N-Chloracetyl-	64°/1	1.5270	50	C ₅ H ₅ ClN ₂ O (144.6)	Ber. 41.54 Gef. 41.2	3.49 3.38	19.38 19.5

a) Die Ausbeute an Rohprodukt ist wesentlich höher.

⁵⁾ W. Otting, Chem. Ber. **89**, 1940 (1956).

⁶⁾ E. J. Hartwell, R. E. Richards und H. W. Thompson, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1436.

⁷⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. **89**, 1927 (1956).