

Zur Durchführung der Synthese ist die Reindarstellung des betr. Hydrazons nicht nötig, ohne Isolierung desselben kann sie in einem Arbeitsgang durchgeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

2.4-Diphenyl-3-methyl-pyrazo-6-pyrrolidon.

2-Phenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin: Eine Benzol-Lösung (100 ccm) von 11 g Benzaldehyd und 10 g alkohol. Ammoniak (gesättigt) wird unter Umschütteln mit 16 g Acetyl-brenztraubensäure-ester versetzt. Nach 24 Stdn. werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Benzol umgelöst. Schmp. 195–196°. Ihre wäßrige Lösung färbt FeCl_3 -Lösung weinrot.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (217). Ber. N 6.45. Gef. N 6.61.

Phenyl-hydrazon: Beim Kochen von 21.7 g Diketo-pyrrolidin mit 10.8 g Phenyl-hydrazin in 400 ccm absol. Alkohol während 3 Stdn. tritt keine Lösung der Krystalle ein, sondern nur ein Farbenumschlag in gelb. Die Krystalle werden abgesaugt und aus Alkohol (85-proz.) umgelöst. Schmp. 217°. Heißes Alkali spaltet Phenyl-hydrazin ab.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (307). Ber. N 13.68. Gef. N 13.74.

Kondensation: Man kocht das Phenyl-hydrazon, evtl. ohne es zu isolieren, in dem gleichen Vol. absol. Alkohol nach Zusatz von 2 ccm konz. H_2SO_4 noch 1 Stde. weiter, filtriert dann und saugt nach 48 Stdn. die abgeschiedenen farblosen Krystalle ab. Aus Alkohol umgelöst, schmelzen sie bei 214–215°. Die Verbindung ist unlöslich in H_2O , Alkali, Äther; sie ist geschmacklos.

4.700 mg Sbst.: 12.180 mg CO_2 , 2.200 mg H_2O . — 3.60 mg Sbst.: 0.465 ccm N (23°, 757 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ (289). Ber. C 74.74, H 5.19, N 14.53.

Gef. „ 74.32, „ 5.23, N 14.80.

In analoger Weise wurden dargestellt:

1-Methyl-2-phenyl-3.4-dimethyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ vom Schmp. 250–255° (bei vorhergehend. Sintern) durch Kondensation des aus Methyl-hydrazin und 1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin entstandenen Methyl-hydrazons vom Schmp. 204–205°. Das Diketo-pyrrolidin vom Schmp. 215–216° (unter vorhergehend. Erweichung) wird erhalten aus Methylamin, Benzaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in alkohol. Lösung (heftige Reaktion).

2-Piperonyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ vom Schmp. 216–217° aus dem Phenyl-hydrazon des 2-Piperonyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidins und das Diketo-pyrrolidin vom Schmp. 158–159° durch Kondensation von Piperonal, Ammoniak und Acetyl-brenztraubensäure-ester in alkohol. Lösung.

1.2.4-Triphenyl-3-methyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}_3$, Schmp. 174–175°, aus dem Hydrazon des 1.2-Diphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidins; das Diketo-pyrrolidin vom Schmp. 229–231° (unt. Zers.) wurde bereits von Schiff (s. o.) dargestellt.

1.2-Diphenyl-3-methyl-4-p-tolyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, Schmp. 158–159°, durch Kondensation des aus *p*-Tolyl-hydra-

zin und 1.2-Diphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin gebildeten Hydrations vom Schmp. 218° (unt. Zers.).

1-*m*-Tolyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_2N_3$, vom Schmp. 167–169°, aus dem Phenylhydrazon des 1-*m*-Tolyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin und dieses letztere vom Schmp. 186–188° aus *m*-Toluidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung.

1-*o*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_3N_3$, vom Schmp. 161–163° aus dem Phenylhydrazon des 1-*o*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin. Das Diketo-pyrrolidin entsteht durch Kondensation von *o*-Anisidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung. Schmp. 218–220° (Bräunung von 210° ab).

1-*p*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-methyl-4-phenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{26}H_{23}O_3N_3$, Schmp. 162–164°, aus dem Hydrazon des 1-*p*-Methoxyphenyl-2-*p*-methoxyphenyl-3-acetyl-4.5-diketo-pyrrolidin und dieses letztere (Schmp. 163–164°) aus *p*-Anisidin, Anisaldehyd und Acetyl-brenztraubensäure-ester in Benzol-Lösung.

1.2.3.4-Tetraphenyl-pyrazo-6-pyrrolidon, $C_{29}H_{21}ON_3$, Schmp. 195–197°, durch Kondensation des Phenylhydrazons des 1.2-Diphenyl-3-benzoyl-4.5-diketo-pyrrolidins⁹⁾.

Alle angeführten Verbindungen wurden durch Analysen kontrolliert.

471. Julius v. Braun und Ernst Anton: Über den Zerfall quartärer Ammoniumhydroxyde (VI. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(E ngegangen am 6. November 1931.)

Die quartären Ammoniumhydroxyde, deren Zerfall eine so wichtige Rolle sowohl für Konstitutions-Forschungen als auch in präparativer Beziehung (Darstellung von Olefinen) spielt, werden bis jetzt ausschließlich aus quartären Halogeniden – in der Regel aus Jodiden – durch Umsetzung mit Silberoxyd gewonnen. Insbesondere erfolgt die am häufigsten angewandte Darstellung von quartären Verbindungen $R.N(CH_3)_3.J$ und $(R)(R')N(CH_3)_2.J$ bzw. $R>N(CH_3)_2.J$ aus primären Aminen $R.NH_2$, bzw. sekundären Iminen $R.NH.R'$ und $R>NH$ so, daß das basische Ausgangsmaterial entweder erschöpfend mit JCH_3 behandelt wird, oder daß man die Methylierung mit $SO_2(OCH_3)_2$ vornimmt und dann mit JK das quartäre Jodid fällt.

Die Arbeitsmethode besitzt zwei Nachteile: sie ist einmal recht kostspielig, so daß ihre Anwendung auf große Mengen Ausgangsmaterial oft aus pekuniären Gründen undurchführbar ist, und sie bietet präparativ ungemein große, manchmal unüberwindliche Schwierigkeiten im Gebiete der höhermolekularen quartären Basen: denn die Silberverbindungen verteilen sich in wäßrigen Lösungen dieser Stoffe kolloidal in großer Menge und lassen sich oft weder durch langes Erwärmen, noch durch Zentrifugieren u. dgl.

⁹⁾ Darst. dieses letzteren s. Borsche, B. 42, 4084 [1909].