

beim Abkühlen eine weiße kristalline Fällung von *Silberperrhenat* geben. Das praktisch reine Salz kann ohne Zersetzung bei 110° getrocknet werden. 1.35 g AgReO_4 (3.77 mMol) werden bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß in trockenem Hexamethyldisiloxan suspendiert, und langsam wird ein Überschuß von 1 ccm *Trimethylchlorsilan* zugegeben. Wird das Gemisch anschließend 30 Min. intensiv gerührt, so wandelt sich der Bodenkörper langsam in Silberchlorid um. Die überstehende Lösung bleibt farblos und klar. Nach dem Absitzen wird unter Feuchtigkeitsausschluß rasch dekantiert und der Niederschlag einmal mit 5 ccm Hexamethyldisiloxan nachgewaschen. Beim Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Chlorsilans bei 25°/1 Torr fallen schon fast reine weiße Kristalle des Trimethylsilylperrhenats aus. Vakuumsublimation liefert ein ganz reines Produkt. Ausb. 1.02 g (3.155 mMol, entspr. 84% d. Th.).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiReO}_4$ (323.5) Ber. Re 57.6 Si 8.67 Gef. Re 57.5*, 57.2**) Si 8.36 Mol.-Gew. 331†)

*) als HReO_4 **) Nitronperrhenat †) kryoskop. in Benzol

LILLY CAPUANO

Über die Einwirkung von Diazomethan auf α -Chinolinaldehyd

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 11. Mai 1959)

α -Chinolinaldehyd wird durch überschüssige ätherische Diazomethanlösung in Abwesenheit von Methanol in 2-Acetyl-chinolin umgewandelt. Epoxydbildung wurde dabei nicht beobachtet. Zugabe von Methanol wandelt das primär entstandene 2-Acetyl-chinolin in sein Epoxyd um. — Gibt man jedoch die Diazomethanlösung zu überschüssigem α -Chinolinaldehyd, so entsteht ein neuer Cyaninfarbstoff, das 1-[Chinoly-(2)]-3-[1.2-dihydro-chinolylden-(2)]-propen-(1)-ol-(1) dessen Konstitution durch Oxydation zu dem auf andere Weise hergestellten 1.3-Dichinoly-(2)-propen-(2)-on-(1) bewiesen wurde.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf α -Aldehyde der Pyridinreihe war auf Grund allgemeiner Gesichtspunkte¹⁾ zu erwarten, daß die durch den Ringstickstoff bewirkte positive Polarisierung der α -Stellen im Pyridinkern die Bildung von Methylketon erschweren und somit die Bildung von Epoxyd fördern müsse.

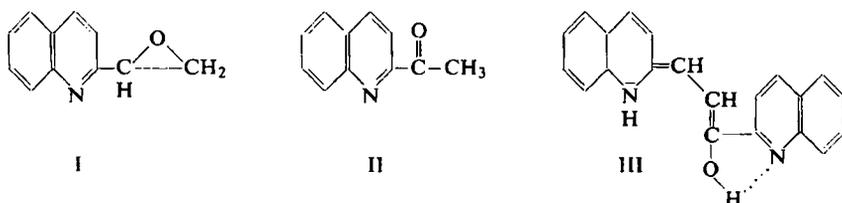
Da nach W. SCHADE²⁾ α -Pyridinaldehyd mit Diazomethan keine definierbaren Produkte liefert, wurde die Reaktion zwecks leichter Aufarbeitung am höher schmelzenden α -Chinolinaldehyd in Abwesenheit und bei Gegenwart von Methanol studiert.

Bildung von *Chinoly-(2)-äthylenoxyd* (I) war wider Erwarten nicht zu beobachten. Dagegen entstanden bei Ausschluß von Methanol größere Mengen *2-Acetyl-chinolin* (II). Diese Reaktion tritt im wesentlichen auf, wenn die ätherische Chinolinaldehydlösung in die Diazomethanlösung langsam eingetragen wird, also stets Diazomethan

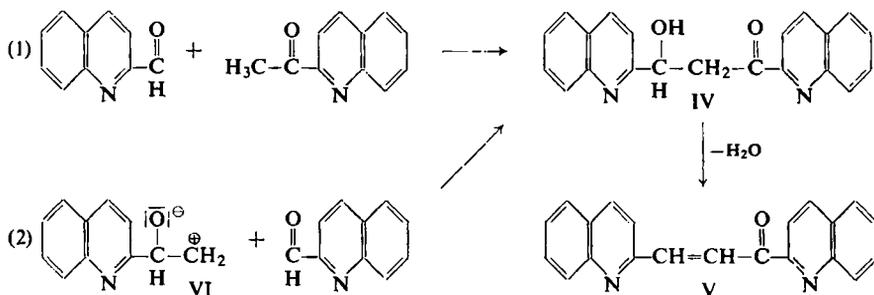
¹⁾ Vgl. F. ARNDT und B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 196 [1935].

²⁾ Privatmitteil.

im Überschuß zugegen ist. Wird hingegen Diazomethan nach und nach in die ätherische Lösung des Chinolinaldehyds gegeben, so entsteht neben II ein roter Cyaninfarbstoff, der durch ein tiefviolettetes Hydrochlorid charakterisiert ist und durch



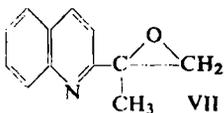
Oxydation zu dem aus 2-Acetyl-chinolin und Chinolinaldehyd mit Hilfe von alkoholischem Na-Methylat³⁾ hergestellten 1.3-Dichinoly-(2)-propen-(2)-on-(1) (V) als 1-[Chinoly-(2)]-3-[1.2-dihydro-chinolylden-(2)]-propen-(1)-ol-(1) (III) gekennzeichnet wurde. Seine Entstehung im Reaktionsgemisch mit Diazomethan ließ sich am einfachsten auf eine Aldolkondensation zwischen primär gebildetem Acetylchinolin und Chinolinaldehyd zurückführen (1): aus IV bzw. V könnte III durch Aufnahme von zwei H, vielleicht infolge einer oxydoreduktiven Disproportionierung, entstanden sein. Diese Kondensation tritt indessen unter den bei der Diazomethanreaktion eingehaltenen Versuchsbedingungen *ohne* Diazomethan *nicht* ein. Das Ausbleiben dieser Reaktion sowie die Tatsache, daß bei der Umsetzung von α -Chinolinaldehyd mit Diazomethan trotz der durch den Ringstickstoff bewirkten Erschwerung einer anionotropen H-Wanderung im labilen Zwischenprodukt VI¹⁾ beträchtliche Mengen II entstehen, läßt einen zweiten Chemismus (2) als möglich erscheinen, wenn man annimmt, daß unter dem negativierenden Einfluß des Ring-N auf das Carbonyl-C in diesem bereits alkalischen Medium der Aldehyd-H — ähnlich wie bei der Acyloinkondensation durch CN⁻-Addition — hinreichende Mobilität besitzt, um als Proton an den Sauerstoff von VI zu wandern, wobei das am Aldehyd-C verbleibende Elektronenpaar die Oktettlücke des CH₂ von VI unter Bildung eines Moleküls IV ausfüllt⁴⁾.



³⁾ In Analogie zur Darstellung von 1-[Chinoly-(4)]-3-[chinoly-(2)]-propen-(2)-on-(1) nach H. GILMAN und L. F. CASON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3469 [1950].

⁴⁾ Die Bildung von β -Ketolen analog IV wurde bereits von F. SCHLOTTERBECK beobachtet, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2559 [1909]; später auch von H. MEERWEIN und P. PÖHLS, Dissertat. P. PÖHLS, Univ. Marburg, 1931, zit. nach W. FOERST, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 404 (Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr.). Weitere Beobachtungen solcher „2:1“-Verbindungen wurden von B. EISTERT und E. KOSCH gemacht, Diplomarb. E. KOSCH, Techn. Hochschule Darmstadt 1956.

Bei Gegenwart von überschüssigem Diazomethan würde sich dann IV in Chinolin-aldehyd und II spalten. Gegenwart von überschüssigem Chinolin-aldehyd dagegen würde die Bildung von III fördern, dessen Stabilität mit Chelatisierung erklärbar ist.



Ist Methanol im Reaktionsgemisch zugegen, so entsteht das nächsthöhere Homologe von I, dem auf Grund seiner Identität mit dem Reaktionsprodukt von 2-Acetyl-chinolin mit Diazomethan in methanol-ätherischem Medium von den beiden möglichen isomeren Epoxydstrukturen die des α -Methyl- α -chinolyl-(2)-äthylenoxyds (VII) zukommt.

Für die Untersuchung standen mir Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE zur Verfügung, wofür ich diesen Stellen und Herrn Prof. Dr. B. EISTERT bestens danke.

Die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts durch Fr. E. RIEDSCHY ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von α -Chinolin-aldehyd mit Diazomethan

a) Einer äther. Diazomethan-Lösung aus 10 g Nitrosomethylharnstoff ließ man innerhalb von 3 Stdn. die Lösung von 1 g α -Chinolin-aldehyd in 20 ccm Äther zutropfen. Nach 1tägigem Aufbewahren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Das ölige Reaktionsprodukt erstarrte im Eis/Kochsalz-Gemisch und lieferte nach Umkristallisation aus verd. Alkohol 0.8 g 2-Acetyl-chinolin; Schmp. und Misch-Schmp. mit authent.⁵⁾ II: 53°.

b) In die Lösung von 5 g α -Chinolin-aldehyd in 50 ccm Äther wurde eine äther. Diazomethan-Lösung aus 30 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach 5 Tagen wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemperatur abgedampft, das rote ölige Reaktionsprodukt in 2 ccm Chloroform gelöst und mit 30 ccm Petroläther versetzt. Es schied sich ein rotes Öl aus, das nach Abtrennung der Chloroform/Petrolätherphase 6–7 mal mit je 15 ccm Petroläther verrieben wurde, bis eine zähe Masse zurückblieb: Rückstand A. Der Abdampfrückstand (Vak.) der Chloroform/Petrolätherphase wurde ähnlich bis zur halbfesten Konsistenz mit Petroläther digeriert: Rückstand B: Die vereinigten Petrolätherauszüge der beiden Extraktionen hinterließen nach Eindampfen i. Vak. ein rotbraunes Öl, das in 30 ccm Chloroform gelöst und an standardisiertem Al₂O₃ chromatographiert wurde. Das schwach gelb gefärbte Filtrat der Chromatographie hinterließ beim Eindampfen i. Vak. ein Öl, das im Eis/Kochsalz-Gemisch erstarrte. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhielt man 0.5–0.6 g II (Schmp. und Misch-Schmp. 53°).

1-[Chinolyl-(2)]-3-[1.2-dihydro-chinolylden-(2)]-propen-(1)-ol-(1) (III): Aus der Lösung des Rückstands B in Chloroform kristallisierten bei freiwilligem Verdunsten 0.8–1.0 g III; aus der Lösung von A in Chloroform kristallisierten auf Zusatz von wenig Petroläther bis zur ersten dauerhaften Trübung und Ankratzen noch etwa 0.5 g III: rote, oft sternförmig gruppierte Nadelchen bei freiwilliger Kristallisation, mikrokristallines Pulver durch Fällung; Schwarzfärbung bei 180°, Schmp. 195°. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 80°/16 Torr über P₂O₅ getrocknet.

C₂₁H₁₆N₂O (312.4) Ber. C 80.77 H 5.17 N 8.97

Gef. C 80.85 H 5.09 N 8.83 Mol.-Gew. 334*)

*) Kryoskop. nach RAST in Campher

⁵⁾ A. KAUFMANN, P. DÖNDLIKER und H. BURKHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2929 [1913].

Die Substanz ist in Chloroform, Alkohol und Essigester leicht löslich, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther; ferner löst sie sich etwas in siedendem Wasser. Sie zeigte in methanol. Lösung Absorptionsmaxima bei 228; 298; 430 $m\mu$ ($\epsilon = 60900$; 14100; 9460). Die alkoholische Lösung von III gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung, die sofort in Braun umschlägt. *Oxydation*: Eine kleine Probe III wurde in Benzol gelöst, mit 6 Tropfen 2 n HCl und 2 ccm Wasser versetzt und mit einer Messerspitze PbO_2 durchgeschüttelt. Die violette Farbe schlug beinahe sofort in der wäßrigen Phase in Grün, in der Benzolphase in Braun um. Das Gemisch wurde filtriert, mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Auf Zusatz von Petroläther schied sich ein gelbes Produkt aus, das sich durch Schmp. und Misch-Schmp. (160°) als identisch mit dem unten beschriebenen V erwies.

Außer der roten kristallinen besitzt III noch eine braune amorphe Form, die aus den Lösungen der roten Form beim Erhitzen oder bei rascher Ausfällung mittels Petroläthers entsteht. Sie färbt sich bei 148° schwarz, stimmt aber in Schmp. und Misch-Schmp. (195°) mit der roten Form überein und kann durch Animpfen und Ankratzen ihrer Lösungen in diese übergeführt werden. In Wasser ist sie unlöslich. Beide Formen liefern ein tiefviolettes Hydrochlorid, das durch Wasser leicht zersetzt wird, wobei die freie Base stets in der braunen Form entsteht.

Die Mutterlaugen von A und B lieferten nicht identifizierbare Harze.

c) *α -Methyl- α -chinolyl-(2)-äthyleneoxyd (VII)*: In die Lösung von 5 g *α -Chinolinaldehyd* in 25 ccm *Methanol* wurde eine äther. *Diazomethan*-Lösung aus 30 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach 1tägigem Aufbewahren und Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. wurde das braunrote ölige Reaktionsprodukt durch erschöpfende Extraktion mit Petroläther von schwerlöslichen, nicht definierbaren Verharzungsprodukten befreit, der rote ölige Abdampfrückstand (Vak.) der Petrolätherextrakte in 30 ccm Chloroform gelöst und an standardisiertem Al_2O_3 chromatographiert. Das Filtrat der Chromatographie lieferte nach Verjagen des Lösungsmittels, Kristallisieren des öligen Rückstands im Eis/Kochsalz-Gemisch und Umkristallisieren aus verd. Alkohol 1.5 g VII in farblosen Kristallen vom Schmp. 52° . Mit II trat starke Schmp.-Depression ein.

$C_{12}H_{11}NO$ (185.2) Ber. C 77.82 H 5.98 N 7.56 Gef. C 77.59 H 5.93 N 7.52

*Derivat mit 2,4-Dinitro-thiophenol*⁶⁾: Die alkoholische Lösung von VII wurde mit einer Auflösung von 2,4-Dinitro-thiophenol in einer gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung 20 Min. stehen gelassen. Das noch ölige Reaktionsprodukt wurde von der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert: gelbe Kristalle vom Schmp. 145° .

$C_{18}H_{15}N_3O_5S$ (385.4) Ber. N 10.91 S 8.32 Gef. N 10.53 S 8.35

Umsetzung von 2-Acetyl-chinolin mit Diazomethan: In die Lösung von 0.2 g II in 2 ccm Methanol wurde eine äther. *Diazomethan*-Lösung aus 2.5 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. Nach 1tägigem Aufbewahren und Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das ölige Reaktionsprodukt erschöpfend mit Petroläther extrahiert und der Abdampfrückstand der Extrakte im Eis/Kochsalz-Gemisch abgekühlt; beim Anreiben schieden sich 0.1 g Kristalle aus, die sich nach Umkristallisation aus verd. Alkohol durch Schmp. und Misch-Schmp. (52°) als identisch mit VII erwiesen.

Umsetzungen von 2-Acetyl-chinolin mit α -Chinolinaldehyd

a) 1.1 g II, gelöst in 10 ccm Äther, wurden mit der Lösung von 1 g *α -Chinolinaldehyd* in 15 ccm Äther versetzt. Nach 14tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur wurden aus dem Gemisch nur die unveränderten Ausgangsstoffe zurückgewonnen.

⁶⁾ Allg. Arbeitsvorschrift nach Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 429, Verlag Georg Thieme, Stuttgart.

b) *1.3-Dichinolyl-(2)-propen-(2)-on-(1) (V)*: In die Lösung von 1.8 g *II* und 1.6 g α -Chinolinaldehyd in 6 ccm absol. Alkohol wurde langsam unter Umschütteln 1 ccm einer 10-proz. methanol. Na-Methylatlösung eingetragen. *V* schied sich sofort quantitativ aus; es wurde aus seiner Lösung in Chloroform mittels Petroläthers umgefällt: hellgelbes krist. Pulver vom Schmp. 160° (unter Schwarzfärbung).

$C_{21}H_{14}N_2O$ (330.3) Ber. C 81.28 H 4.55 N 9.03 Gef. C 81.10 H 4.78 N 8.85

Die Verbindung bildet ein grünblaues Hydrochlorid.

LILLY CAPUANO

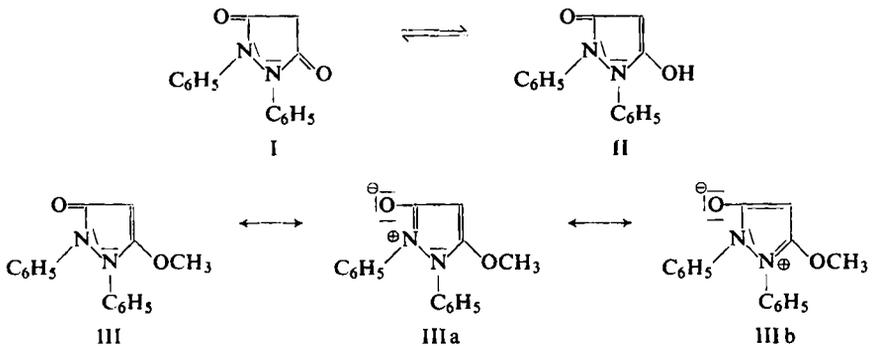
Notiz über die Tautomerieverhältnisse des 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-pyrazolidins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 20. Juni 1959)

1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin wird von Diazomethan quantitativ am Sauerstoff methyliert und gibt Farbreaktion mit $FeCl_3$. Fehlangaben im Schrifttum werden durch diese Befunde berichtigt.

In neuerer Zeit haben die Derivate des 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-pyrazolidins infolge der antipyretischen Wirkung einzelner Vertreter Bedeutung erlangt. Es schien interessant, die Tautomerieverhältnisse der Stammverbindungen dieser Gruppe genauer zu studieren.

Sowohl H. RUHKOPF¹⁾, der das 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (I) erstmalig darstellte, wie auch F. HÜBINGER²⁾ geben an, daß I im Gegensatz zu den am N einmal oder keinmal substituierten Pyrazolidinen kein Enol bildet, „obgleich durch die Mittelstellung der 4-CH₂-Gruppe auch hier eine Möglichkeit zur Enolbildung gegeben wäre“¹⁾; ersterer beruft sich auf den negativen Ausfall von Methylierungs- und Acetylierungsversuchen, letzterer beobachtet



¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 820 [1940].

²⁾ Dissertat. Univ. Freiburg 1956.