

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

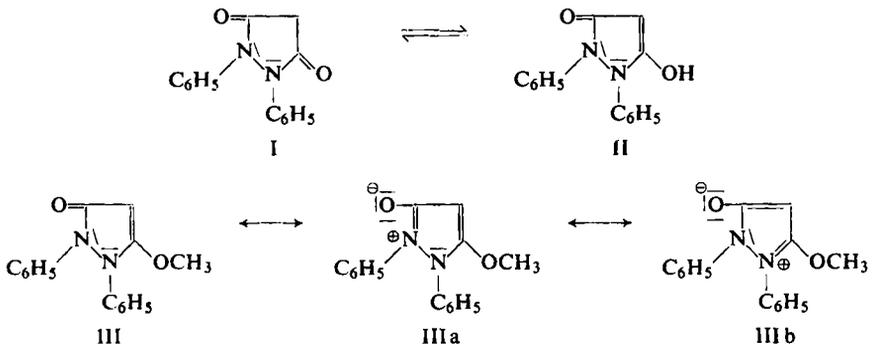
Notiz über die Tautomerieverhältnisse des 1.2-Diphenyl-3.5-dioxo-pyrazolidins

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 keimnal 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.

keine FeCl_3 -Reaktion. Diese Befunde stehen in völligem Widerspruch zu den von F. ARNDT und Mitarbb.³⁾ aus einem eingehenden Studium der Tautomerieverhältnisse cyclischer carbonamidhaltiger Systeme gefolgerten allgemeinen Gesichtspunkten. Nach diesen wäre für I trotz des symmetrischen Baus Enolbildung zu erwarten, denn erst durch die Ausbildung des Enolsystems II wird die Verbindung aromatisch.

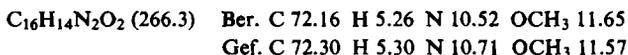
Zur Aufklärung der wahren Verhältnisse wurde das Verhalten von I gegen FeCl_3 und gegen Diazomethan in Abwesenheit und bei Gegenwart von Methanol studiert. Im Gegensatz zu Hübingers Angaben gibt I in alkoholischer Lösung intensiv blaurote FeCl_3 -Reaktion. Mit Diazomethan entstand in allen Fällen 1.2-Diphenyl-3-methoxy-pyrazolon-(5) (III) in quantitativer Ausbeute. III gibt ebenfalls positive (aber blutrote) FeCl_3 -Reaktion, obwohl es nicht mehr tautomeriefähig ist, und verhält sich insofern ähnlich wie Antipyrin. Solche Farbreaktionen lassen sich möglicherweise auf Bildung eines Komplexsalzes durch Solvation des Eisenkations mit den Zwitterionen der polaren Grenzformeln der Substanz zurückführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I wurde nach HÜBINGER²⁾ dargestellt. Schmp. 178° (aus Alkohol).

FeCl₃-Reaktion: Die alkoholische Lösung von I färbt sich mit FeCl_3 intensiv blaurot. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich freies I wieder aus.

Umsetzung von I mit Diazomethan: a) 1 g I wurde in möglichst wenig Methanol gelöst und mit einer äther. Diazomethanlösung aus 10 g Nitrosomethylharnstoff versetzt. Die Reaktion war nach wenigen Sekunden beendet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieb III in quantitat. Ausb. Farblose Nadeln, die nach Umkristallisation aus Alkohol bei 172.5° schmolzen.



Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Methanol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Petroläther. Ihre alkohol. Lösung gibt mit FeCl_3 blutrote Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, wobei sich freies III ausscheidet (durch Schmp. und Misch-Schmp. 172.5° identifiziert).

b) 1 g I wurde in 50 ccm Äther suspendiert und mit der äther. Diazomethanlösung aus 5 g Nitrosomethylharnstoff versetzt. Die Reaktion war nach wenigen Minuten beendet. Nach Verjagen des Äthers hinterblieb III in quantitat. Ausb. (Schmp. und Misch-Schmp. mit III aus Versuch a) 172.5°.

³⁾ F. ARNDT, L. LOEWE und L. ERGENER, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A 13, 103 [1948]; F. ARNDT, L. LOEWE und A. TARLAN, ebenda 13, 127 [1948].