

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER und WOLFGANG RESEMANN

Säureamid-Reaktionen, XXX¹⁾

Synthesen von Pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidinen

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 24. Mai 1962)

Es wird eine einfache Synthese von 3-Hydroxy-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidinen durch Erhitzen von 3-Amino-pyrazolon-(5) mit Trisformaminomethan bzw. Formamid beschrieben. Aus den 2-Alkyl- oder 2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) entstehen je nach den Reaktionsbedingungen neben den Pyrazolo-pyrimidinen auch Pyrazolylmethyl-pyrazolonimide.

In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die Synthese von Pyrimido[4.5-*d*]pyrimidinen und Dipyrimido[4.5-*b*:5'.4'-*e*]pyridinen aus 4-Amino-uracilen und Trisformaminomethan bzw. Formamid. Den Reaktionsablauf der Umsetzung mit Formamid deuteten wir durch die Annahme der intermediären Bildung von 4-Amino-5-iminomethyl-uracilen.

Diese einfache, in sehr guten Ausbeuten verlaufende Synthese di- und tricyclischer heterocyclischer Systeme übertrugen wir nun auf andere heterocyclische Aminoverbindungen mit Enaminstruktur.

Ausgehend von den leicht zugänglichen 3-Amino-pyrazolon-(5) lassen sich mit Trisformaminomethan bzw. Formamid Pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidine, Strukturanaloga von Purinen, herstellen.

3-Amino-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidine synthetisierten P. SCHMIDT und Mitarbb.²⁾ durch Angliederung eines Pyrazolringes an in 4- und 5-Stellung geeignet substituierte Pyrimidine mit Hydrazinen.

Das 2-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidin (II) erhielten wir durch Umsetzung von 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) einmal mit Trisformaminomethan in Dimethylformamid als Lösungsmittel nach 3stdg. Reaktion bei 160°, zum anderen mit Formamid nach ³/₄stdg. Reaktion bei 190°.

Um die Stellung des Phenylkerns in II zu beweisen, führten wir unter extremen Bedingungen (50 at H₂, 150°) eine hydrierende Spaltung des Pyrazolringes zum 4-Amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-anilid (V) durch, das sich mit 2*n* NaOH zur bekannten 4-Amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)³⁾ verseifen ließ. E. C. TAYLOR und J. W. BARTON⁴⁾ beschreiben die hydrierende Spaltung von Pyrazolo[3.4-*b*]pyridinen.

¹⁾ XXXIX. Mittell.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und R. SAUTER, Chem. Ber. **95**, 2049 [1962].

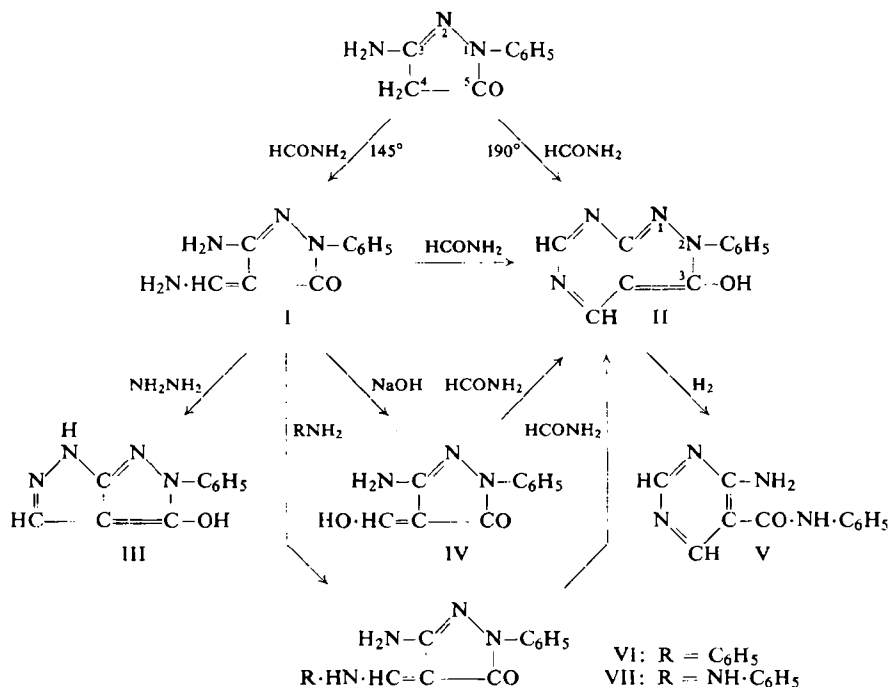
²⁾ P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER, M. WILHELM und J. DRUEY, Helv. chim. Acta **42**, 763 [1959].

³⁾ D. J. BROWN und L. N. SHORT, J. chem. Soc. [London] **1953**, 331.

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 2448 [1959].

Setzt man 1-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit Formamid bei 145° um, so kann man nach 30 Min. eine methanollösliche Zwischenverbindung I isolieren, deren Reindarstellung jedoch an der großen Temperaturempfindlichkeit scheitert. Beim Kochen von I mit 2*n* NaOH entweicht Ammoniak, und nach Ansäuern mit Salzsäure erhält man das 1-Phenyl-3-amino-4-hydroxymethylen-pyrazolon-(5) (IV).

Mit Anilin entstand unter Austritt von Ammoniak 1-Phenyl-3-amino-4-anilino-methylen-pyrazolon-(5) (VI), mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-amino-4-phenylhydrazinomethylen-pyrazolon-(5) (VII). Bei der Umsetzung mit Hydrazin erhielten wir 2-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-*c*]pyrazol (III). Die Verbindungen I, IV, VI und VII gehen nach kurzem Kochen mit Formamid in II über.



Bei der Umsetzung von 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit Trisformaminomethan erhielten wir das zu II isomere 1-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidin (VIIIa) und außerdem — je nach Reaktionsbedingung — eine weitere Verbindung IXa: Beim gemeinsamen Erhitzen der Reaktionspartner in Dimethylformamid auf 150° erhielten wir 47% VIIIa neben 17% IXa. Läßt man jedoch das 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5), in Dimethylformamid gelöst, in die auf 150° erwärmte Lösung von Trisformaminomethan in Dimethylformamid eintropfen, so daß während der Reaktion stets ein großer Überschuß an Trisformaminomethan vorliegt, so erhält man nach 3 stdg. Reaktionsdauer VIIIa in 60-proz. Ausbeute und IXa nur in Spuren. Gibt man aber umgekehrt das Trisformaminomethan in die auf 150° erwärmte Lösung des 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolons-(5) in Dimethylformamid (großer

Pyrazolon-Überschuß während der Reaktion), so erhält man nach 2stdg. Reaktionsdauer IXa in 45% Ausbeute. Die Überführung von IXa in VIIIa gelang uns durch Kochen mit Formamid.

Die Umsetzung von 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit Formamid ergab bei 115–145° vorwiegend IXa, bei höheren Temperaturen (175–190°) überwiegend VIIIa. Die Ausbeuten hingen auch noch von der jeweiligen Reaktionsdauer ab (Tab.).

Übersicht über die bei der Umsetzung von 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit Formamid erhaltenen Reaktionsprodukte VIIIa und IXa (in % d. Th.)

Ölbad-temp. °C	Reaktionsdauer (Stdn.)							
	1/2	1	1 1/2	2	3	4	8	15
115	19 IX a	25 IX a		31 IX a		39 IX a	57 IXa	76 IXa
130	23 IX a							
145	32 IX a	43 IX a		50 IX a	62 IX a	51 IX a		
				10 VIII a	24 VIII a			
160	42 IX a	47 IX a		22 IX a	2 IX a	—		
	8 VIII a	30 VIII a		33 VIII a	50 VIII a	78 VIII a		
175	28 IX a	5 IX a						
	31 VIII a	75 VIII a	85 VIII a	78 VIII a				
190	2 IX a							
	66 VIII a	86 VIII a	87 VIII a	85 VIII a				

Unsere Annahme, daß es sich bei der Verbindung IXa in Analogie zu unseren Umsetzungen von 4-Amino-uracil mit Trisformaminomethan bzw. Formamid¹⁾ um ein entsprechendes tricyclisches Dipyrazolo-pyridin handeln könnte, traf nicht zu. Auf Grund der Analysenergebnisse sehen wir IXa als 1-Phenyl-3-hydroxy-4-[1-phenyl-3-hydroxy-5-amino-pyrazolyl-(4)-methyl]-pyrazolon-(5)-imid an; der Pyridinring wird unter den Reaktionsbedingungen nicht geschlossen.

Als Beweis für die Konstitution von IXa kann die Umsetzung von 1*H*-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit Orthoameisensäure-äthylester angesehen werden, die ebenfalls zu dem ringoffenen Produkt IXa führt. Analoge Umsetzungen mit Orthoameisensäure-äthylester führte L. CLAISEN⁵⁾ mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch und erhielt das entsprechende Oxonol.

Die Konstitution von VIIIa wurde durch die Identität mit der von uns⁶⁾ aus 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin mit Phenylhydrazin synthetisierten Verbindung bewiesen.

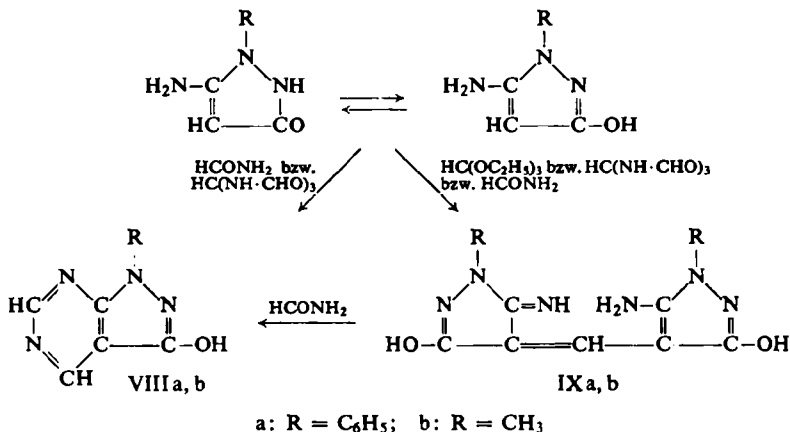
Die Umsetzung des 1*H*-2-Methyl-3-amino-pyrazolons-(5) mit Trisformaminomethan führte nach 30 Min. langem Erhitzen auf 160° in 88-proz. Ausbeute zu dem Pyrazolylmethyl-pyrazolonimid IXb, beim Eintropfen des in Dimethylformamid gelösten 1*H*-2-Methyl-3-amino-pyrazolons-(5) in die auf 150° erwärmte Lösung des Trisformaminomethans in Dimethylformamid jedoch nur zu 29% IXb neben 33% des Pyrazolo[3.4-*d*]pyrimidins VIIIb.

Mit Formamid gelang bei 190° die Überführung von IXb in VIIIb, das auch in 56-proz. Ausbeute bei Umsetzung von 1*H*-2-Methyl-3-amino-pyrazolon-(5) mit

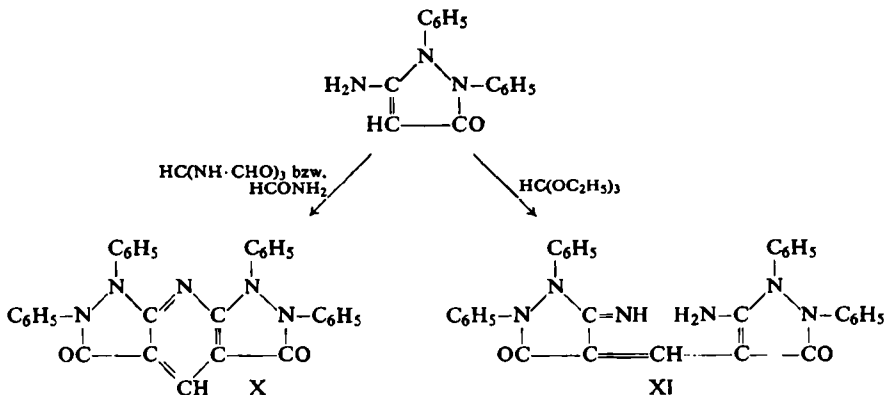
⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 297, 37 [1897].

⁶⁾ H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und E. H. SCHWEIZER, Chem. Ber. 95, 956 [1962].

Formamid bei 190° (30 Min. Reaktionsdauer) entstand. Die Identität von VIIIb mit der von uns⁵⁾ aus 4-Chlor-5-carbäthoxy-pyrimidin und Methylhydrazin und die von IXb mit der aus 1*H*-2-Methyl-3-amino-pyrazolon-(5) und Orthoameisensäure-äthylester erhaltenen Verbindung beweisen die Konstitution von VIIIb und IXb.



Aus dem 1,2-Diphenyl-3-amino-pyrazolon-(5) entstand sowohl mit Trisformaminomethan (6 Stdn. bei 140°) in 37-proz. Ausbeute als auch mit Formamid (60 Min. bei 190°) in 31-proz. Ausb. eine Verbindung (X), deren Analysenwerte auf das Vorliegen des tricyclischen Bispyrazolono-pyridins schließen lassen. Das erwartete 1,2-Diphenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3,4-*d*]pyrimidin war nicht entstanden. Bei dem Versuch, X aus Orthoameisensäure-äthylester und 1,2-Diphenyl-3-amino-pyrazolon-(5) zu synthetisieren, resultierte eine in Äthanol leicht lösliche Verbindung, der wir auf Grund ihrer analytischen Daten die Struktur XI zuschreiben. Sie ließ sich nur als



Pikrat analysenrein isolieren. Mit 2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) in alkoholischer Lösung ging XI in 40-proz. Ausbeute in das wesentlich stabilere IX a über.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin (II): a) 54 g *l*-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁷⁾, 75 g *Trisformaminomethan*, 2 g *p*-Toluolsulfonsäure und 200 ccm Dimethylformamid werden 3 Stdn. auf 160° erhitzt (Steigrohr), nach 48stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 29.5 g orangefarbene Kristalle, Schmp. 300°. Durch Einengen des Filtrates erhält man weitere 8 g. Gesamtausb. 37.5 g (58% d. Th.); aus Methanol oder Wasser orangefarbene Nadelchen, Schmp. 322° (Zers.).

$C_{11}H_8N_4O$ (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 Gef. C 62.10 H 3.85 N 26.69

b) 7 g *l*-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁷⁾ und 25 ccm *Formamid* werden 45 Min. im vorgeheizten Ölbad auf 190° erhitzt (Steigrohr); nach 1–2-tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur werden die orangefarbenen Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausb. 4.9 g (57% d. Th.); Schmp. und Misch-Schmp. 322° (Zers.).

4-Amino-pyrimidin-carbonsäure-(5)-anilid (V): 14 g II, 10 g alkoholfuchtes Raney-Nickel und 150 ccm Äthanol werden im Schüttelautoklaven unter 50 at H_2 innerhalb von 4 Stdn. auf 150° erhitzt, nach dem Abkühlenlassen im Autoklaven wird das Reaktionsgemisch aufgeköcht, von Raney-Nickel abgesaugt, das Filtrat eingengt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 4.9 g (35% d. Th.), Schmp. 256°; farblose Kristalle (aus Wasser oder wenig Äthanol), Schmp. 258°.

$C_{11}H_{10}N_4O$ (214.2) Ber. C 61.67 H 4.71 N 26.16 Gef. C 61.70 H 5.01 N 26.00

4-Amino-pyrimidin-carbonsäure-(5): 2 g V und 20 ccm 2*n* NaOH werden 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten mit Eisessig neutralisiert und die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 0.8 g (62% d. Th.); aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. 284° (Lit.³⁾: 278–281°.

1-Phenyl-3-amino-4-aminomethylen-pyrazolon-(5) (I): 7 g *l*-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁷⁾ und 25 ccm *Formamid* werden im vorgeheizten Ölbad 30 Min. auf 145° unter gelegentlichem Umrühren erhitzt (Steigrohr), nach 1–2-tägigem Stehenlassen wird das rötliche Reaktionsprodukt abgesaugt, mit einem Äther/Aceton-Gemisch (1:1) gewaschen und über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet. Ausb. 6 g (74% d. Th.). Eine Umkristallisation gelang nicht.

1-Phenyl-3-amino-4-hydroxymethylen-pyrazolon-(5) (IV): 2 g I werden mit 40 ccm 2*n* NaOH 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei starke Ammoniakentwicklung erfolgt. Nach Erkalten wird vorsichtig mit konz. Salzsäure neutralisiert, der ausgefallene flockige Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.1 g (54% d. Th.), bis 350° kein Schmp. Zur Analyse wird 2mal aus 1*n* natronalkalischer Lösung mit konz. Salzsäure umgefällt.

$C_{10}H_9N_3O_2 \cdot 1/2 H_2O$ (212.2) Ber. C 56.60 H 4.75 N 19.80 Gef. C 56.97 H 4.50 N 19.93

1-Phenyl-3-amino-4-anilinomethylen-pyrazolon-(5) (VI): 2 g I und 10 ccm *Anilin* werden 2 Stdn. auf 90–100° erhitzt (Steigrohr), wobei starke Ammoniakentwicklung erfolgt. Nach Erkalten wird mit Äthanol verdünnt und mit Eisessig neutralisiert, in der Siedehitze bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, nach Erkalten der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.6 g (57% d. Th.), Schmp. 100–110°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser und Trocknen über P_2O_5 i. Vak. gelbe Kristalle, Schmp. 145°.

$C_{16}H_{14}N_4O$ (278.3) Ber. C 69.05 H 5.07 N 20.13 Gef. C 69.78 H 5.19 N 20.00

1-Phenyl-3-amino-4-phenylhydrazinomethylen-pyrazolon-(5) (VII): 2 g I und 5 ccm *Phenylhydrazin* werden 90 Min. auf 60–70° erhitzt (Steigrohr, starke Ammoniak-Entwicklung),

⁷⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 708 [1955].

mit Äthanol aufgeschlämmt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.9 g (30% d. Th.), Schmp. 200° (Zers.), 223° (aus Dimethylformamid/Äthanol).

$C_{16}H_{15}N_5O$ (293.3) Ber. C 65.51 H 5.15 N 23.88 Gef. C 65.77 H 5.20 N 24.07

2-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-c]pyrazol (III): 2 g I und 5 ccm (98-proz.) Hydrazinhydrat werden 30 Min. auf 70–75° erhitzt (Steigrohr, starke Ammoniak-Entwicklung), mit Äthanol aufgenommen, mit Eisessig neutralisiert und mit einem Glasstab angerieben. Das ausgefallene gelbe Produkt wird abgesaugt, Ausb. 0.55 g (28% d. Th.), Schmp. 260° (Zers.), 288° (Zers.) (aus Dimethylformamid/Äthanol).

$C_{10}H_8N_4O$ (200.2) Ber. C 59.99 H 4.02 N 27.98 Gef. C 59.52 H 4.17 N 27.98

2-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin (II) aus I, IV, VI oder VII nach 30 Min. langem Erhitzen mit Formamid auf 190°; Schmp. und Misch-Schmp. 322° (Zers.).

1-Phenyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin (VIIIa): a) Eine Lösung von 13 g 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁸⁾ in 60 ccm Dimethylformamid läßt man langsam in die auf 150° erhitzte Lösung von 18 g Trisformaminomethan in 50 ccm Dimethylformamid eintropfen. Nach 3-stdg. Reaktionsdauer bei 150° (Steigrohr) wird das in Spuren entstandene IXa (s. u.) aus der heißen Reaktionslösung abgesaugt (Glasfilternutsche), das Reaktionsprodukt nach Erkalten des Filtrates abgesaugt (7.5 g), das Filtrat in Wasser eingegossen und weitere 2 g Reaktionsprodukt abgesaugt. Gesamtausb. 9.5 g (60% d. Th.), Schmp. 285°; nach Umkristallisieren aus Äthanol farblose, sublimierbare Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach l. c.⁶⁾ dargestellten Verbindung 292°.

$C_{11}H_8N_4O$ (212.2) Ber. C 62.25 H 3.80 N 26.40 Gef. C 62.88 H 3.68 N 26.11

b) 3.5 g 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁸⁾ und 12.5 ccm Formamid werden 1½ Stdn. auf 190° erhitzt (Steigrohr), heiß abgesaugt, mit warmer 2n NaOH gewaschen, das alkalische Filtrat mit Eisessig angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.7 g (87% d. Th.), Schmp. 260°; nach Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 293°.

1-Phenyl-3-hydroxy-4-[1-phenyl-3-hydroxy-5-amino-pyrazolyl-(4)-metylen]-pyrazolon-(5)-imid (IXa): a) Zu der auf 150° erwärmten Lösung von 7 g 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁸⁾ in 80 ccm Dimethylformamid gibt man 7.24 g feinstgepulvertes Trisformaminomethan spatelweise zu. Nach 2stdg. Reaktionsdauer bei 150° wird der bereits während der Reaktion ausfallende rote blättrige Niederschlag abgesaugt. Ausb. 3.5 g (45% d. Th.), Schmp. 288°. Zur Analyse wird die Verbindung je zweimal mit Wasser und Aceton aufgekocht.

$C_{19}H_{16}N_6O_2$ (360.4) Ber. C 63.32 H 4.48 N 23.32 Gef. C 63.85 H 4.49 N 23.08

b) 3.5 g 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁸⁾ werden mit 12.5 ccm Formamid im vorgeheizten Ölbad 15 Stdn. auf 115° erhitzt (Steigrohr); das rote blättrige Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 2.75 g (76% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 288°, der sich nach Umkristallisieren aus Eisessig nicht verändert.

c) 3.5 g 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁸⁾ werden mit 2.96 g Orthoameisensäure-äthylester und 10 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 2 g (55% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 288°.

Die Verbindung IXa geht beim Erhitzen mit Formamid auf 190° in VIIIa über, Schmp. und Misch-Schmp. 292°.

1-Methyl-3-hydroxy-4-[1-methyl-3-hydroxy-pyrazolyl-(4)-metylen]-pyrazolon-(5)-imid (IXb): a) 2.6 g 1H-2-Methyl-3-amino-pyrazolon-(5)⁹⁾ und 3.8 g Trisformaminomethan

⁸⁾ A. WEISSBERGER und H. D. PORTER, J. Amer. chem. Soc. 65, 52 [1943].

⁹⁾ B. GRAHAM, H. D. PORTER und A. WEISSBERGER, J. Amer. chem. Soc. 71, 983 [1949].

werden in 40 ccm Dimethylformamid 30 Min. auf 160° erhitzt (Steigrohr), der ausgefallene rote Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 2.4 g (88% d. Th.), Schmp. 300° (Zers.); nach Umkristallisieren aus Eisessig rote Nadelchen, Schmp. 308° (Zers.).

$C_9H_{12}N_6O_2$ (236.2) Ber. C 45.76 H 5.12 N 35.58 Gef. C 45.66 H 5.07 N 35.63

b) 1.3 g *1H-2-Methyl-3-amino-pyrazolon-(5)*⁹⁾ werden mit 2 g *Orthoameisensäure-äthylester* und 5 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Aceton aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Ausb. 0.4 g (29% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 308° (Zers.).

1-Methyl-3-hydroxy-pyrazolo[3.4-d]pyrimidin (VIIIb): a) 3.2 g *1H-2-Methyl-3-amino-pyrazolon-(5)*⁹⁾ und 10 ccm *Formamid* werden 30 Min. auf 190° erhitzt (Steigrohr), wobei der anfänglich ausgefallene rote Niederschlag (IXb) wieder in Lösung geht. Nach Erkalten wird das ausgefallene gelbliche Rohprodukt abgesaugt, Ausb. 2.4 g (56% d. Th.), Schmp. 271°. *VIIIb* wird nach Umkristallisieren aus absol. Äthanol farblos, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach l. c.⁶⁾ dargestellten Verbindung 276°.

$C_6H_6N_4O$ (150.1) Ber. C 48.00 H 4.03 N 37.32 Gef. C 47.97 H 3.89 N 37.23

b) 4 g *IXb* und 25 ccm *Formamid* werden 30 Min. auf 190° erhitzt, wobei vollständige Lösung eintritt. Nach Erkalten werden 2.1 g Reaktionsprodukt vom Schmp. 277° abgesaugt, nach Einengen des Filtrates werden weitere 1.5 g gewonnen. Gesamtausbeute 3.6 g (70% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 277°.

1.2.6.7-Tetraphenyl-3.5-dioxo-dipyrzolo[3.4-b:4'.3'-e]pyridin (X): a) 2.5 g *1.2-Diphenyl-3-amino-pyrazolon-(5)*¹⁰⁾, 2 g *Trisformaminomethan*, 15 ccm Dimethylformamid und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure werden 6 Stdn. auf 140° erhitzt (Steigrohr), nach 1–2-tägigem Stehenlassen werden 0.8 g Rohprodukt (Schmp. 273–278°) abgesaugt und weitere 0.15 g (Schmp. 250°) nach Versetzen des Filtrates mit Äthanol. Gesamtausb. 0.95 g (37% d. Th.); farblose Kristalle, Schmp. 282° (aus Äthanol).

$C_{31}H_{21}N_5O_2$ (495.5) Ber. C 75.16 H 4.27 N 14.14 Gef. C 74.67 H 4.24 N 14.69

b) 2.5 g *1.2-Diphenyl-3-amino-pyrazolon-(5)*¹⁰⁾ werden mit 10 ccm *Formamid* und 0.1 ccm Schwefelsäure 60 Min. auf 190° erhitzt (Steigrohr), noch warm mit Methanol aufgenommen und nach Erkalten die ausgefallene Verbindung abgesaugt. Ausb. 0.8 g (31% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 282°.

1.2-Diphenyl-3-oxo-4-[1.2-diphenyl-3-oxo-5-amino-pyrazolinyl-(4)-methylene]-pyrazolidon-(5)-imid (XI): 2.5 g *1.2-Diphenyl-3-amino-pyrazolon-(5)*¹⁰⁾ werden mit 2 g *Orthoameisensäure-äthylester* und 10 ccm Eisessig 15 Min. unter Rückfluß erhitzt; das Reaktionsgemisch wird mit Natriumacetat versetzt und in Wasser gegossen. Die hierbei ausgefallene flockige gelbe Verbindung wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 2.5 g (98% d. Th.), Schmp. 145–148°. *Pikrat*, gelbliche Nadelchen, Schmp. 264° (aus Äthanol).

$C_{31}H_{24}N_6O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (741.3) Ber. C 59.84 H 3.66 N 16.97 Gef. C 59.74 H 3.44 N 16.39

Umsetzung von XI mit 1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5) zu IXa: 0.35 g XI und 0.25 g *1H-2-Phenyl-3-amino-pyrazolon-(5)*⁸⁾ werden mit 10 ccm Äthanol und 1 ccm Eisessig 90 Min. unter Rückfluß erhitzt; der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt. Ausb. 0.1 g (40% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 288°.

¹⁰⁾ M. A. MCGEE, H. D. MURDOCH, G. T. NEWBOLD, J. REDPATH und T. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1960, 1989.