

Horst Gnichel und Hans-Jürgen Schönherr*)

Über Pyrazol-*N*-oxide aus 1.3-Dioximen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 27. Juli 1965)

Durch Umsetzung der 1.3-Dioxime **3a** und **b** in flüssigem Schwefeldioxid mit Thionylchlorid werden Pyrazol-*N*-oxide gebildet. Die Struktur wurde durch Reduktion und Deoxygenierung sowie spektroskopisch und durch Bestimmung des Dipolmomentes gesichert.

Die Beckmann-Reaktion führt bei einfachen Oximen und bei solchen Di- und Polyoximen, deren Gruppen hinreichend weit voneinander entfernt liegen, zu Säureamiden.

Bei 1.2-Dioximen tritt dagegen vorwiegend eine partielle Reaktion mit dem Beckmann-Reagens ein. Je nach Reaktionsbedingung stabilisiert sich das gebildete Imonium-Ion bzw. das durch Umlagerung entstandene Carbonium-Ion zum 1.2.6- bzw. 1.2.5-Oxadiazol¹⁾.

Über 1.3-Dioxime ist bislang nur eine Arbeit bekannt geworden. Wittig und Bangert²⁾ fanden bei ihren Untersuchungen über die Oxime des 2.6-Dimethyl-3-acetylchromons, daß die β - und γ -Form³⁾ mit konz. Schwefelsäure oder mit Phosphor-pentachlorid in Äther eine partielle Beckmann-Umlagerung eingehen und über eine *trans*-Wanderung das entsprechende 1.2.5-Oxadiazin bilden. Das Anhydrid, das 1.2.6-Oxadiazin, erhielten die Autoren aus dem β - und γ -Dioxim durch Kochen mit Alkali. Die α -Form, deren Hydroxylgruppen beide nach außen stehen, ließ sich unter diesen Bedingungen nicht zur Reaktion bringen.

Den Zusammenhang von Oximkonfiguration und Heterocyclus, der die Oximgruppe als Teil enthält, hatte Meisenheimer⁴⁾ zur absoluten Bestimmung der Oxim-Isomeren herangezogen. Durch Aufspaltung des Heterocyclus entsteht ein Oxim von nunmehr festgelegter Konfiguration, an dem die Beckmann-Umlagerung als *trans*-Wanderung bewiesen wurde.

Die Überführung der 1.3-Dioxime in Heterocyclen könnte umgekehrt eine Möglichkeit zur Festlegung ihrer Struktur sein.

Zur Prüfung dieses Weges haben wir uns zunächst einfachen 1.3-Dioximen zugewandt, und zwar den rein aliphatischen des Acetylacetons und der *meso*-Dialkylverbindungen.

*) Diplomarb., Freie Universität Berlin 1964.

1) G. Ponzio, Gazz. chim. ital. **62**, 1025 (1932), zit. nach C. **1933** I, 2409.

2) G. Wittig und F. Bangert, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2627, 2636 (1925).

3) Zur Nomenklatur der Dioxime siehe L. G. Donaruma und W. Z. Heldt in Organic Reactions **11**, 4 (1960), John Wiley & Sons Inc., New York-London.

4) J. Meisenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 3206 (1921).

1.3-Dioxime bilden sich meist nicht, solange noch *meso*-ständige Wasserstoffatome vorhanden sind, da die Entstehung des Isoxazols **2** begünstigt ist. In schwach alkalischem Medium kann aber das Acetylacetondioxim (**3c**) erhalten werden⁵⁾.



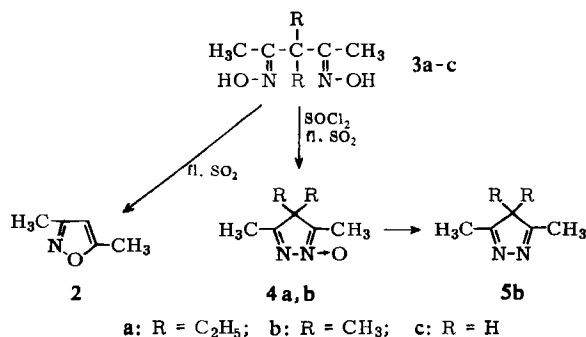
a: R = C₂H₅; b: R = CH₃; c: R = H

Wir haben deshalb die in *meso*-Stellung alkylierten Verbindungen herangezogen, so daß keine andere Möglichkeit als die der Dioximbildung besteht.

Die *ms*-Dialkylacetylacetone **1a** und **b** stellten wir analog den Vorschriften von Weygand⁶⁾ her, indem die Natriumsalze von **1c** bzw. der Monoalkylderivate mit Alkyljodid in Aceton umgesetzt wurden. Diese Methode hat den Vorteil, daß Aceton die Natriumsalze löst, so daß eine homogene Reaktion stattfindet und eine Retro-Claissen-Kondensation, wie sie in alkoholischer Alkoholat-Lösung auftritt, unterbunden wird. Dadurch konnten Ausbeuten um 80% erhalten werden. Durch Kochen in Pyridin/Äthanol mit Hydroxylammoniumchlorid ließen sich die Dioxime **3a** und **b** herstellen. Wir konnten nur ein Isomeres erhalten, und es trat auch keine Isomerisierung beim Behandeln mit Alkali oder Säure ein.

Versuche, die Dioxime **3a** und **b** mit Phosphorpentachlorid oder Schwefelsäure umzulagern, mißlingen. Auch ein Anhydrid ließ sich durch Kochen mit Alkali nicht erhalten. Mit Thionylchlorid trat dagegen eine äußerst heftige Reaktion ein. Zur Dämpfung führten wir deshalb die Umsetzung in flüssigem Schwefeldioxid bei -60° durch, wie es Striegler⁷⁾ und Tokura und Mitarbb.⁸⁾ für die Beckmann-Reaktion beschrieben haben.

Aus Acetylacetondioxim (**3c**) erhielten wir unter diesen Bedingungen das Isoxazol **2**. Die Bildung des aromatischen Heterocyclus dominiert also auch hier, so daß keine Rückschlüsse auf die Konstitution möglich sind.



5a) A. Combes, Ann. Chimie [6] **12**, 215 (1877); 5b) C. Harries und T. Haga, Ber. dtsch. chem. Ges. **32/1**, 1191 (1899).

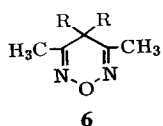
6) C. Weygand, H. Forkel und C. Bischoff, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 687 (1928).

7) A. Striegler, J. prakt. Chem. [4] **15**, 1 (1961).

8) N. Tokura, R. Tada und K. Yokojama, Bull. chem. Soc. Japan **34**, 270 (1961).

Bei der Umsetzung der Dioxime **3a** und **b** konnten wir als Hauptprodukt jeweils einen Heterocyclus isolieren, der die um ein Mol. Wasser verminderte Zusammensetzung der Ausgangsverbindung hat. Wir konnten zeigen, daß es sich um die Pyrazol-*N*-oxide **4a** und **b** handelt. Außerdem isolierten wir bei der Umsetzung von **3b** noch das Pyrazol **5b**, das durch überschüssiges Thionylchlorid oder durch schweflige Säure bei der Aufarbeitung aus **4b** entstanden ist. In kleinen Mengen fiel noch eine amorphe Substanz an, bei der sich nach Hydrolyse α -Amino-isobuttersäure chromatographisch nachweisen ließ, so daß es sich um α -Acetamino-isobuttersäure-methylamid zu handeln scheint.

Die japanischen Autoren⁸⁾ erhielten aus Cyclohexandion-(1.2)-dioxim unter den gleichen Reaktionsbedingungen 4.5.6.7-Tetrahydro-2.1.3-benzoxadiazol. Es lag deshalb nahe, bei dem von uns erhaltenen Heterocyclus zunächst eine



Anhydridbildung zum 1.2.6-Oxadiazin (**6**) anzunehmen. Das NMR-Spektrum der Verbindung **4a** läßt aber diese Möglichkeit ausscheiden, da zwei Signale für die Methylgruppen bei 7.89 und 8.07 τ auftreten, so daß kein symmetrisches Molekül (**6**) vorliegen kann.

Die UV-Absorption der Verbindungen **4a** und **b** in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt eine hypsochrome Verschiebung mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (Tab.). Diese negative Solvatochromie ist ein Zeichen für ein bereits im Grundzustand polares Molekül⁹⁾.

Abhängigkeit der UV-Absorption von **4a** und **b** vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	DK [D]	λ [m μ]	4a $\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ [m μ]	4b $\epsilon \cdot 10^{-3}$
Wasser	80.4	259.5	2.880	256.5	2.780
Methanol	33.6	266.5	2.835	—	—
Äthanol	24.3	269.5	2.810	266.0	2.710
Methylenchlorid	9.1	280.0	2.560	—	—
Dioxan	2.2	286.5	2.480	283.0	1.940
Cyclohexan	2.0	291.5	2.100	—	—

Das Dipolmoment von **4a**, das wir in Benzol zu 6.8 D bestimmten^{*)}, steht hiermit im Einklang. Diese starke Polarität bestätigt das Vorliegen eines extranuclearen Sauerstoffs und hat ihre Analogie beim Pyridin-*N*-oxid (4.19 D) und *N*-Phenylsnydon (6.5 D)¹⁰⁾.

Die Existenz eines *N*-Oxids wird auch durch das IR-Spektrum des Hydrochlorids von **4a** bestätigt^{**)}. Die starke breite Bande bei 2100/cm ist für Hydrochloride von *N*-Oxiden charakteristisch^{11,12)} und wird von der protonierten *N*-Oxidgruppe erzeugt.

*) Nach G. Hedestrand, Z. physik. Chem. (B) **2**, 428 (1929).

***) Die IR-Spektren sollen in der Kartei Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., referiert werden.

9) ^{a)} M. Pestemer und D. Brück in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 3/2, S. 734, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955; ^{b)} K. Dimroth, Angew. Chem. **72**, 783 (1960); ^{c)} K. Dimroth, Ch. Reichardt, Th. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 4 (1963).

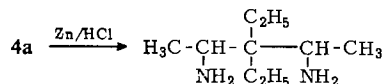
10) A. Albert, Chemie der Heterocyclen, S. 344, 346, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1962.

11) D. Cook, Chem. and Ind. **1963**, 607.

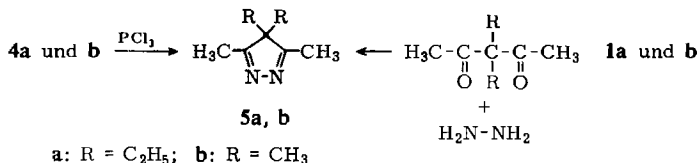
12) M. Szafran, Bull. Acad. polon. Sci. **XI**, 498 (1963).

Die Zusammensetzung der Verbindungen läßt für ein *N*-Oxid einen Imidazol- oder Pyrazolring zu. Die Entscheidung für das Pyrazol-*N*-oxid (**4**) ließ sich durch Reduktion und Deoxygenierung erbringen.

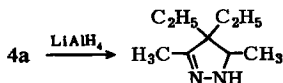
Über die Reduktion von Imidazolon-*N*-oxid mit Zink/Essigsäure hat *Dornow*¹³⁾ vor kurzem berichtet; sie führt zu Imidazol-Derivaten. Weitere Reduktion bewirkt Ringöffnung unter Austritt eines Aldehyds. Die Reduktion von **4a** mit Zink in Salzsäure bei Raumtemperatur führte zu einem primären Diamin von gleicher Kohlenstoffzahl wie die Ausgangsverbindung, so daß ein 2,4-Diamino-3,3-diäthyl-pentan vorliegt, das nur aus einem Pyrazol entstehen kann.



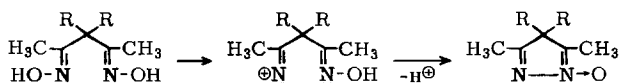
Durch Umsetzung mit Phosphortrichlorid erhielten wir aus **4a** und **b** die Pyrazole **5a** und **b**, die mit den aus den Diketonen **1a** und **b** mit Hydrazin erhaltenen¹⁴⁾ in Form der Pikrate und des Methojodids (für **5a**) identisch waren.



Von cyclischen Nitronen ist bekannt, daß sie durch LiAlH₄ in cyclische Hydroxylamin-Derivate übergeführt werden; aus Δ¹-Pyrrolin-*N*-oxid wurde *N*-Hydroxypyrrolidin erhalten¹⁵⁾. Das Pyrazol-*N*-oxid **4a** wird dagegen in das Pyrazolin übergeführt. Die Konstitution der Verbindung ergibt sich aus der IR-Absorption der C=N-Valenzschwingung bei 1575/cm sowie durch das Fehlen einer Hydroxylabsorption der einfach acylierten Verbindung.



Die Entstehung eines Pyrazol-*N*-oxids aus dem 1,3-Dioxim läßt sich verstehen, wenn das Dioxim als α-Isomeres vorliegt. Durch das Beckmann-Reagens wird einseitig ein Imonium-Ion gebildet, das sich ohne Umlagerung zum Pyrazol-*N*-oxid stabilisiert. Zwar könnte sich aus der γ-Form das gleiche Imonium-Ion bilden, wenn die nach innen stehende Hydroxylgruppe als erste reagiert, was jedoch nach den Untersuchungen von *Wittig* nicht der Fall ist. Die niedrige Reaktionstemperatur



¹³⁾ A. *Dornow*, H.-H. *Marquardt* und H. *Paucksch*, Chem. Ber. **97**, 2165 (1964).

¹⁴⁾ K. v. *Auwers* und F. *Bergmann*, Liebigs Ann. Chem. **472**, 300, 303 (1929).

¹⁵⁾ J. *Thesing* und W. *Sirrenberg*, Chem. Ber. **92**, 1748 (1959).

dürfte für das Ausbleiben der Umlagerung verantwortlich sein, denn unter den gleichen Bedingungen findet auch beim Cyclohexandion-(1.2)-dioxim⁸⁾ und bei α -Nitroximen¹⁶⁾ keine Umlagerung statt.

Die Existenz jeweils eines Oxim-Isomeren ist für die aliphatische Reihe charakteristisch. Daß hier die α -Form gebildet wird, dürfte auf größere sterische Behinderung der Hydroxylgruppen durch die *meso*-ständigen Alkylreste gegenüber den endständigen Methylresten zurückzuführen sein, denn bei den α -Amino-ketoximen fanden wir ebenfalls, daß α -ständige Alkylreste die Oximgruppe in *trans*-Stellung zwingen¹⁷⁾.

Herrn Dr. Ch. Arndt und Herrn Dr. E. Winterfeldt, Technische Universität Berlin, danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

3-Alkyl-pentandione-(2.4): Zu 120 ccm *Acetylaceton* (1c) in 1.5 l trockenem Äther gibt man innerhalb von 2 Stdn. unter kräftigem Rühren 23 g feingeschnittenes *Natrium*. Nach 20 Stdn. wird das *Salz* abgesaugt, mit Äther gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 122 g (100 %).

1.0 Mol Natriumsalz werden mit 1.1 Mol *Alkyljodid* in 1 l absol. Aceton bis zur neutralen Reaktion gekocht. Nach Abdestillieren des Acetons wird in 250 ccm Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die getrocknete Lösung fraktioniert.

3-Äthyl-pentandion-(2.4): Ausb. 85 %, Sdp. 179–180° (Lit.¹⁸⁾: 178–179°, Sdp.₁₃ 67–70°.

3-Methyl-pentandion-(2.4): Ausb. 84 %, Sdp. 168–170° (Lit.¹⁹⁾: 169°, Sdp.₁₃ 64–65°.

3.3-Dialkyl-pentandione-(2.4) (1a und b): Das *Monoalkylacetylaceton* wurde wie bei 1c in das Natriumsalz übergeführt und in Aceton mit *Alkyljodid* alkyliert. *Na-Salz des 3-Äthyl-pentandions-(2.4)*: Ausb. 94 %. *Na-Salz des 3-Methyl-pentandions-(2.4)*: Ausb. 70 %.

3.3-Diäthyl-pentandion-(2.4) (1a): Ausb. 81 %, Sdp. 202–205° (Lit.¹⁸⁾: 200–205°, Sdp.₁₂ 75–78°.

Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]: Orangegelbe Prismen aus Äthanol/Essigester vom Schmp. 215–218° (Zers.).

$C_{21}H_{24}N_8O_8$ (516.5) Ber. C 48.80 H 4.65 Gef. C 48.28 H 4.73

3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4) (1b): Ausb. 78 %, Sdp. 176–178° (Lit.²⁰⁾: 175–177°, Sdp.₁₃ 67–69°.

3.3-Dialkyl-pentandion-(2.4)-dioxime (3): 0.5 Mol 1a oder b und 100 g *Hydroxylammoniumchlorid* werden in 300 ccm Pyridin/Äthanol (1 : 1) 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren i. Vak. versetzt man mit Wasser und kristallisiert das Rohprodukt im Heißextraktor um.

3.3-Diäthyl-pentandion-(2.4)-dioxim (3a): Ausb. 58 %. Prismen aus Äthanol vom Schmp. 259–260° (Zers.).

IR (KBr): 3300 (ss, ν OH), 1665/cm (w, ν C=N).

$C_9H_{18}N_2O_2$ (186.3) Ber. C 58.02 H 9.74 N 15.04 Gef. C 57.96 H 9.63 N 14.94

16) D. Klamann, W. Koser, P. Weyerstahl und M. Fligge, Chem. Ber. **98**, 1831 (1965).

17) H. Gnitchel, Chem. Ber. **98**, 567 (1965).

18) A. Combes, Ann. Chimie [6] **12**, 247 (1887).

19) W. R. Dunstan und T. S. Dymond, J. chem. Soc. [London] **59**, 428 (1891).

20) A. Combes und C. Combes, Bull. Soc. chim. France [3] **7**, 783 (1892).

3.3-Dimethyl-pentandion-(2.4)-dioxim (3b): Ausb. 38%. Prismen aus Wasser, Nadeln aus Chloroform vom Schmp. 188°.

IR (KBr): 3250 (ss, ν OH), 1660 (w, ν C=N), 930/cm (ss, ν N—O).

$C_7H_{14}N_2O_2$ (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.71 Gef. C 53.41 H 9.23 N 17.68

Dimethyläther von 3b: 1.00 g **3b** in 20 ccm *n* NaOH versetzt man mit 1.75 g *Dimethylsulfat* und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Das Öl wird abgetrennt und nach der Kristallisation aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (30%), Schmp. 78°.

$C_9H_{18}N_2O_2$ (186.3) Ber. C 58.02 H 9.74 N 15.04 Gef. C 57.93 H 9.46 N 15.10

Diacetat von 3b: 1.0 g **3b** und 15 ccm *Acetanhydrid* erwärmt man 3 Stdn. auf dem Wasserbad, läßt dann über Nacht stehen und konzentriert i. Vak. Aus Petroläther/Äthanol (10:1) Ausb. 1.3 g (85%), Prismen vom Schmp. 63–64°.

IR (KBr): 1760 (ss, ν C=O), 1620 (s, ν C=N), 1190–1210/cm (ss).

$C_{11}H_{18}N_2O_4$ (242.3) Ber. C 54.52 H 7.49 N 11.57 Gef. C 54.76 H 7.77 N 11.66

3.5-Dimethyl-4.4-däthyl-pyrazol-*N*-oxid (4a): 50 mMol **3a** werden in 200 ccm flüssigem Schwefeldioxid aufgeschlämmt und bei –60 bis –70° 4.1 ccm *Thionylchlorid* zugesetzt. Nach 30 Min. läßt man bei Raumtemperatur im Luftstrom abdampfen und entfernt die Reste i. Vak. Das zurückbleibende honigfarbene Öl nimmt man in Eiswasser auf, versetzt mit Natriumcarbonat und extrahiert mit Chloroform. Die über Na_2SO_4 getrocknete Lösung wird i. Vak. eingedampft, das Öl durch mehrfaches Abdestillieren von Methylenchlorid zur Kristallisation gebracht und der Rückstand mit Äther aus der Hülse umkristallisiert. Ausb. 6.3 g (75%), Prismen aus Äther vom Schmp. 105–106°. Dipolmoment in Benzol bei 20°: 6.76 D.

IR (CCl_4): 1616 (m), 1577 (ss) (ν C=N), 1460 (m), 1410 (w), 1380 (m), 1292 (s), 1272 (s), 1240 (s), 1177/cm (ss).

NMR (CCl_4)*: 9.42 (tr.), 8.22 (qu.), 8.07 (s.), 7.89 τ (s.).

$C_9H_{16}N_2O$ (168.2) Ber. C 64.26 H 9.53 N 16.66 Gef. C 64.82 H 9.70 N 16.30

Hydrochlorid: Aus der Lösung von **4a** in trockenem Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert durch Zugabe von äther. *HCl* das Salz aus. Schmp. 110–111° im zugeschmolzenen Rohr; sehr hygroscopisch.

IR (KBr): 2000–2174 (ss, ν OH), 1647 (m), 1600/cm (s) (ν C=N).

$C_9H_{17}N_2O]Cl$ (204.7) Ber. Cl 17.32 N 13.69 Gef. Cl 17.06 N 13.61

Pikrat: Schmp. 114°, gelbe Nadeln aus Benzol/Tetrachlorkohlenstoff.

$C_9H_{17}N_2O]C_6H_2N_3O_7$ (397.3) Ber. C 45.35 H 4.82 N 17.63

Gef. C 44.98 H 4.60 N 17.50

3.4.4.5-Tetramethyl-pyrazol-*N*-oxid (4b): 50 mMol **3b** setzt man wie vorstehend mit *Thionylchlorid* um. Aus trockenem Äther Ausb. 2.8 g (40%), Schmp. 93–94°; sehr hygroscopisch.

IR (CCl_4): 1615 (s), 1580 (ss) (ν C=N), 1460 (m), 1430 (m), 1395 (m), 1380 (m), 1346 (ss), 1265 (ss), 1170 (ss), 1115/cm (ss).

$C_7H_{12}N_2O$ (140.2) Ber. C 59.96 H 8.63 N 19.98 Gef. C 60.07 H 8.80 N 20.07

Aus der Mutterlauge erhält man durch Destillation i. Vak. **3.4.4.5-Tetramethyl-pyrazol (5b)**, Ausb. 2.5 g (40%).

*) Varian A 60, 60 MHz, TMS als innerer Standard.

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 191–192° (Zers.).

$C_7H_{13}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (353.3) Ber. C 44.19 H 4.28 N 19.81
Gef. C 44.91 H 4.35 N 19.69

Zeigt mit authent. Produkt (Lit.¹⁴): 192° keine Schmp.-Depression.

In einzelnen Fällen ließ sich aus der äther. Lösung in geringen Mengen eine amorphe Substanz isolieren, die nach Hydrolyse (20 Stdn. mit konz. Salzsäure) *α*-Amino-isobuttersäure lieferte, wie der chromatographische Vergleich ergab.

3.5-Dimethyl-isoxazol (2): 6.6 g **1c** wurden, wie vorstehend beschrieben, mit *Thionylchlorid* in flüssigem Schwefeldioxid umgesetzt und 4.0 g **2** (81 %) isoliert. Sdp. 140° (Lit.²¹): 141–142°).

Umsetzung von 4a und b mit Phosphortrichlorid: 1.0 g **4a** in 15 ccm Chloroform und 0.6 ccm PCl_3 werden 30 Min. im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 0.7 g **3.5-Dimethyl-4.4-diäthyl-pyrazol (5a)**.

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 189–190°, Misch-Schmp. mit authent. Produkt (Lit.¹⁴): 193° ohne Depression.

Methojodid: Schmp. 182–183° aus Äthanol/Äther (Lit.¹⁴): 186°, keine Schmp.-Depression.

Aus **4b** wurde analog **3.4.4.5-Tetramethyl-pyrazol (5b)** erhalten.

Pikrat: Schmp. 191–192° (Zers.) (Lit.¹⁴): 192°).

Reduktion von 4a mit Zink/Salzsäure: 2.0 g **4a** reduziert man mit 4 g *Zinkspänen* in halb-konz. *Salzsäure* bei Raumtemp., schüttelt dann die mit Ammoniak alkalisierte Lösung mehrfach mit Äther aus und trocknet über KOH. Nach Abdestillieren hinterbleiben 1.3 g (70 %) **2.4-Diamino-3.3-diäthyl-pentan**, das bei 80°/1 Torr destilliert wird. Es entwickelt in der Kälte mit salpetriger Säure Stickstoff.

Dihydrochlorid: Schmp. 270–273° (Zers.) aus Äthanol/Äther.

$C_9H_{24}N_2]2Cl$ (231.2) Ber. C 46.75 H 10.46 Cl 30.67 N 12.12
Gef. C 46.13 H 9.64 Cl 30.95 N 12.38

Pikrat: Gelbe Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 205–208°.

$C_9H_{24}N_2]2C_6H_2N_3O_7$ (616.5) Ber. C 40.91 H 4.57 N 18.17
Gef. C 41.01 H 4.52 N 18.58

Bis-[3.5-dinitro-benzoyl]-Verbindung: Gelbbraune Nadeln aus Äthanol vom Schmp. 276–277° (Zers.).

$C_{23}H_{26}N_6O_{10}$ (546.5) Ber. C 50.54 H 4.79 N 15.38 Gef. C 50.97 H 4.95 N 15.24

Reduktion von 4a mit LiAlH₄: 0.93 g **4a** und 1.9 g *LiAlH₄* kocht man 4 Stdn. in 25 ccm Dioxan unter Rückfluß. Nach Zugabe von 10 ccm 15 *n* NaOH unter Kühlung wird dekantiert und der Rückstand in konz. Natronlauge aufgenommen. Nach mehrmaliger Extraktion mit Äther werden beide organischen Lösungen über KOH getrocknet und das nach dem Eindampfen zurückbleibende **3.5-Dimethyl-4.4-diäthyl-Δ²-pyrazolin** (0.54 g, 62 %) bei 80°/1 Torr destilliert.

IR (Chloroform): 3350 (w, νNH), 1685 (s, δNH), 1575/cm (m, νC=N).

3.5-Dinitro-benzoyl-Verbindung: Gelbe Prismen aus wäbr. Äthanol vom Schmp. 108–109°.

$C_{16}H_{20}N_4O_5$ (358.4) Ber. C 53.62 H 5.65 N 15.63 Gef. C 54.44 H 5.91 N 16.07

²¹) L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3900 (1891).