

Heinrich Wamhoff*) und Friedhelm Korte

Heterocyclen durch Abfangreaktionen an geöffneten Acyl-lactonen, II¹⁾

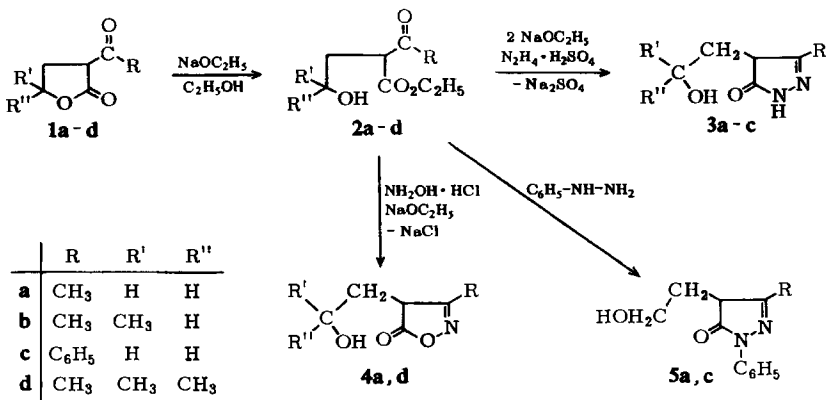
4.4-Äthylen-pyrazolone-(5) und 3-Methyl-4.4-äthylen-isoxazolone-(5) durch Ringschluß von 4-[2-Hydroxy-äthyl]-pyrazolonen-(5) und 3-Methyl-4-[2-hydroxy-äthyl]-isoxazolone-(5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn
(Eingegangen am 9. April 1966)

Aus basenkatalytisch geöffneten α -Acyl- γ -lactonen (**1**) erhält man durch Abfangreaktionen mit Hydrazin und Phenylhydrazin Pyrazolone-(5) (**3**, **5**) und in einigen Fällen mit Hydroxylamin Isoxazolone-(5) (**4**). Überraschenderweise tritt in konz. Schwefelsäure kein Ringschluß zu Dihydro-furo[2.3-*c*]pyrazolen und -[2.3-*d*]isoxazolen ein, sondern Bildung von 4.4-Äthylen-pyrazolonen-(5) (**9**) und -isoxazolonen-(5) (**8**). Die Strukturen dieser Verbindungen werden durch NMR- und IR-Spektren bewiesen.

Wie wir kürzlich zeigen konnten¹⁾, erhält man durch Abfangreaktion basenkatalytisch geöffneter α -Acyl- und α -Cyan- γ - und - δ -thiol-lactone mit geminalen Diaminen substituierte Pyrimidine. Mit der Abfangbase Hydrazin erhielten wir nun die 4-[2-Hydroxy-alkyl]-pyrazolone-(5) **3a-c** in guten Ausbeuten, mit Hydroxylamin in zwei Fällen 4-[2-Hydroxy-alkyl]-isoxazolone-(5) (**4a** und **d**).

Hydrazin ist in den bei uns geprüften Versuchen schwächer nucleophil als die vorher verwendeten Diamine und Guanidine. So findet z. B. keine Reaktion mit α -Cyan-



*) Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung 27.-30. IV. 1966 in Würzburg.

¹⁾ I. Mittel.: H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. 99, 872 (1966).

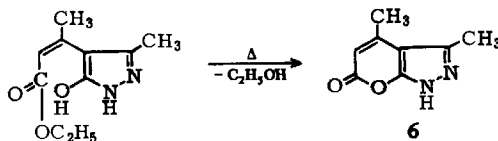
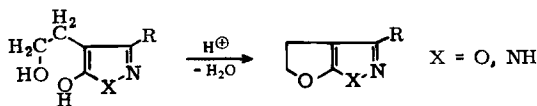
γ -butyrolacton und α -Cyan- γ -valerolacton statt. Beim *Hydroxylamin* ist die nucleophile Kraft noch schwächer ausgebildet, so daß nur die Isoxazolone **4a** und **d** erhalten werden. In allen anderen Fällen können nur Umlagerungs- und Zersetzungsprodukte der eingesetzten α -Acyl-lactone isoliert werden. Abfangreaktionen mit Hydroxylamin an geöffneten Benzofuranen führen zu phenylsubstituierten Isoxazolen²⁾.

Die Abfangbasen Hydrazin und Hydroxylamin werden im Reaktionsmedium durch Zugabe äquimolarer Mengen Natriumäthylat in situ erzeugt und fangen die durch einen kleinen Überschuß an Base unter Ringöffnung gebildeten α -Acyl- γ -hydroxy-ester **2a–d** ab. Phenylhydrazin liefert mit katalytischen Mengen Natriumäthylat die 4-[2-Hydroxy-äthyl]-1-phenyl-pyrazolone-(5) **5a** und **c**.

Bei den erhaltenen Pyrazolonen-(5) liegt ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der Enol- und Ketoform vor. Diese Tatsache war der Grund für zahlreiche spektroskopische Untersuchungen^{3–5)} an Pyrazolonen-(5). Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen fanden wir bei IR-Aufnahmen in DMSO oder KBr eine starke charakteristische Absorption zwischen 3500 und 2300/cm, verursacht durch eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Stickstoffatom und der enolischen Hydroxylgruppe⁶⁾. Eine Ketonbande fehlt, und man findet eine C=N-Absorption zwischen 1600 und 1625/cm als längstwellig scharf ausgebildete Bande. Bei den Isoxazolonen-(5) existiert ein ähnliches tautomeres Gleichgewicht^{7, 8)}. Jedoch findet man neben der C=N-Absorption zusätzlich eine Carbonylbande zwischen 1690 und 1730/cm⁷⁾.

Ringschluß zu 4.4-Äthylen-pyrazolonen-(5) und -isoxazolonen-(5)

Nachdem die spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, daß Isoxazolone-(5) und Pyrazolone-(5) weitgehend enolisiert sind, sollten durch intramolekulare Verätherung dieses Enols in glatter Reaktion Dihydro-furo[2.3-*c*]pyrazole und -[2.3-*d*]isoxazole erhalten werden. Unter ähnlichen Bedingungen wurde Kondensation einer endständigen Estergruppe zum ungesättigten δ -Lacton **6** gefunden⁹⁾.



2) R. Royer und E. Bisagni, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1746.

3) A. R. Katritzky und F. W. Maine, Tetrahedron [London] **20**, 299 (1964) und dort zit. Lit.

4) R. Jones, A. J. Ryan, S. Sternhell und S. E. Wright, Tetrahedron [London] **19**, 1497 (1963).

5) N. A. Evans, D. J. Whelan und R. B. Johns, Tetrahedron [London] **21**, 3351 (1965).

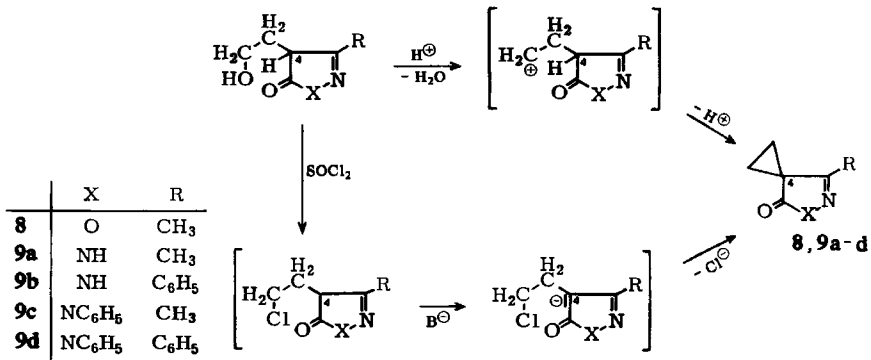
6) S. Refn, Spectrochim. Acta [Berlin] **17**, 40 (1961).

7) A. J. Boulton und A. R. Katritzky, Tetrahedron [London] **12**, 41 (1961).

8) A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Spectrochim. Acta [Berlin] **17**, 238 (1961).

9) L. Wolff, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 3036 (1905).

Überraschenderweise tritt dieser Ringschluß jedoch nicht ein. In konz. Schwefelsäure reagieren die Isoxazolone-(5) und Pyrazolone-(5) in der Lacton- bzw. Lactamform und bilden formal unter Wasserabspaltung zwischen dem 4-ständigen Wasserstoff und der Hydroxygruppe einen spiroverknüpften Cyclopropanring:



Das Wasserstoffatom am Kohlenstoff 4 ist, durch die Imin- und Ketogruppe stark aktiviert, als Proton leicht abspaltbar. In D₂O findet ein schneller Austausch dieses Wasserstoffatoms statt⁴⁾. Zu den gleichen Spiropyrazolonen **9a–d** gelangt man durch Chlorierung der endständigen Hydroxylgruppe mit Thionylchlorid. In Gegenwart von Basen bildet sich der Cyclopropanring nach bekanntem Mechanismus^{10–12)} unter Eliminierung eines Chlor-Ions. Jedoch sind die Ausbeuten nach diesem Verfahren schlechter. Das Pyrazolon **9c** ist mit einem bereits beschriebenen Präparat¹³⁾ identisch. Substituierte Derivate dieses Grundtyps wurden kürzlich durch Reaktion von Diazomethan mit 4-Aryliden-isoxazolonen-(5) und -pyrazolonen-(5) erhalten¹⁴⁾.

Die Strukturen der Verbindungen **8** und **9a–d** werden durch NMR- und IR-Spektren gestützt. Das Vorliegen eines Dihydro-furo[2.3-*d*]isoxazolons oder -[2.3-*c*]pyrazolons müßte durch eine für Tetrahydrofurane bekannte Signalverschiebung der dem Sauerstoff benachbarten CH₂-Gruppe nach ca. 6 τ ¹⁵⁾ gekennzeichnet sein. Die zum Sauerstoff β -ständige Methylengruppe sollte Signale um 7,5 τ liefern.

Für **8** findet man bei Aufnahme in CDCl₃ nur zwei Signale bei 8.08 und 8.24 τ mit einem Intensitätsverhältnis 3 : 4. Bei Messung einer gesättigten Lösung der gleichen Verbindung in CCl₄ beobachtet man jedoch für das Signal bei höherem Feld (8.30 τ in CCl₄) die einem A₂B₂-System entsprechende Multiplizität, während das jetzt bei 8.12 τ erscheinende Signal unverändert ein scharfes Singulett bleibt (Abbild. 1). Diese

¹⁰⁾ Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. **72**, 4 (1960), und die dort zit. Lit.

¹¹⁾ F. Korte, D. Scharf und K. H. Büchel, Liebigs Ann. Chem. **664**, 97 (1963).

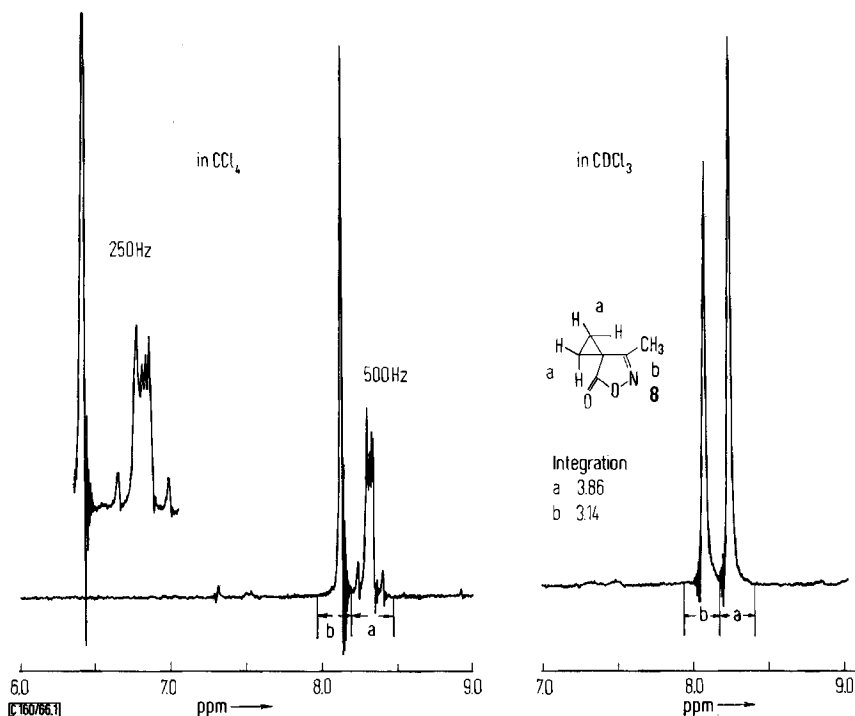
¹²⁾ P. Boldt und L. Schultz, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 1415.

¹³⁾ W. Küster, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **145**, 54 (1925).

¹⁴⁾ A. Mustafa, W. Asker, A. H. Harhash und A. M. Fleifel, Tetrahedron [London] **21**, 2215 (1965).

¹⁵⁾ High-resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra Catalog (1), Varian Associates California, Palo Alto.

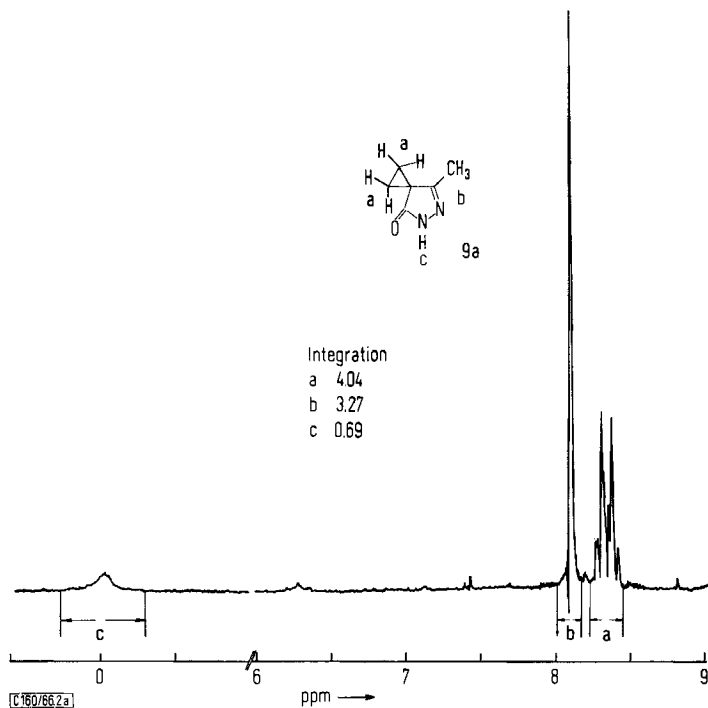
Signale stehen mit der Struktur eines 3-Methyl-4.4-äthylen-isoxazolons-(5) in Einklang. Das Signal bei 8,12 τ ist der Methylgruppe, dasjenige bei 8,30 τ den vier Protonen des Cyclopropanrings zuzuordnen.



Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von 8 bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Rechts Aufnahme in CDCl_3 , links gesättigt in CCl_4 (mit Sweep-widths 500 und 250 Hz)

Durch die Spiro-Substitution des Cyclopropanringes mit einem elektronenanziehenden heterocyclischen System werden die Signale der Cyclopropan-Protonen zu kleineren τ -Werten verschoben. Der Cyclopropan- und der in Annäherung als eben zu betrachtende Heteroring stehen im rechten Winkel zueinander. Eine durch den Cyclopropanring gezogene Symmetrie-Ebene fällt daher mit der Ringebene des Pyrazolons bzw. Isoxazolons zusammen. Bei einem heterocyclischen Ring sind daher die auf der gleichen Seite des Cyclopropanringes befindlichen Protonen jeweils magnetisch identisch, jedoch verschieden von den — unter sich wiederum identischen — Protonen auf der anderen Seite des Dreirings. Ragt jedoch ein Substituent aus der Ebene des heterocyclischen Ringes heraus, so muß sich die Abschirmung derjenigen CH_2 -Gruppe im Cyclopropanring ändern, in deren Richtung der Substituent aus der Ebene herausragt. Aus diesem Grunde darf man bei den NMR-Spektren substituierter 4.4-Äthylen-pyrazolone-(5) und -isoxazolone-(5) kompliziertere Spektren vom A_2B_2 -Typ erwarten.

3-Methyl-4,4-äthylen-pyrazolon-(5) (**9a**) liefert bei 90 MHz eine Aufspaltung des Signals der Cyclopropan-Protonen (Abbild. 2).



Abbild. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von 3-Methyl-4,4-äthylen-pyrazolon-(5) (**9a**) bei 90 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard

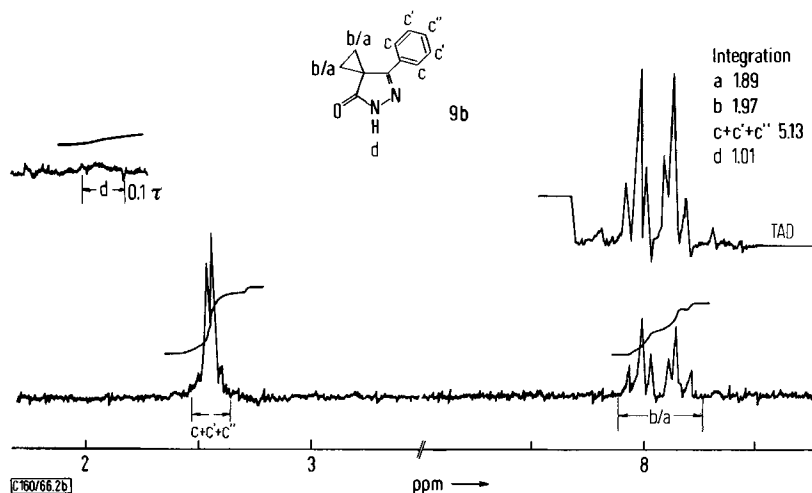
Ist die 3-Stellung im Pyrazolonring durch einen Phenyl-Rest substituiert, so ist die Differenz der chemischen Verschiebungen der Protonen auf beiden Seiten des Cyclopropanringes — offenbar infolge des unterschiedlichen Abstandes vom magnetisch stark anisotropen Phenylring — größer. Daher wird bereits bei 60 MHz die für A_2B_2 -Systeme charakteristische Aufspaltung der Signale beobachtet (Abbild. 3).

Über NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Ringsysteme und die Abhängigkeit der magnetischen Abschirmungsparameter vom verwendeten Lösungsmittel werden wir in Kürze berichten.

Die folgende Tabelle zeigt die wichtigsten IR-Banden der 4,4-Äthylen-pyrazolone-(5) und des 3-Methyl-4,4-äthylen-isoxazolons-(5) sowie zu Vergleichszwecken des 3,4,4-Trimethyl-pyrazolons-(5)¹⁶⁾.

Wie bei allen 4,4-disubstituierten Pyrazolonen-(5) und Isoxazolonen-(5) ist eine Tautomerie nicht mehr möglich^{3,7)}, so daß eine reine „Lacton“- bzw. „Lactam“-form vorliegt. Man findet eine gute Übereinstimmung mit den bekannten Werten

¹⁶⁾ H. J. Backer und W. Meyer, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **45**, 86 (1926); P. E. Verkade und J. Dhont, ebenda **64**, 170 (1945).



Abbild. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum des 3-Phenyl-4,4-äthylen-pyrazolon-(5) (9b) bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard

IR-Banden der 4,4-Äthylen-pyrazolone 9a–d und des 4,4-Äthylen-isoxazolons 8 (cm⁻¹, CHCl₃)

Verbindung	ν_{NH} frei	ν_{NH} ass.	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
3,4,4-Trimethyl-pyrazolon-(5)	3460	3240	1715	1610
8	—	—	1785	1595
9a	3460	3240	1705	1595
9b	3460	3240	1710	1580
9c	—	—	1700	1595
9d	—	—	1705	1600

4,4-substituierter Pyrazolone-(5) und Isoxazolone-(5). In einigen Fällen gelingt es, die für Cyclopropane typischen Valenz- und Deformations-Schwingungen^{17, 18)} bei 835–855, 1035–1040 und 3095/cm zu erkennen, die bei 3,4,4-Trimethyl-pyrazolon fehlen. Meist findet jedoch Überlagerung durch andere Banden statt, so daß eine genaue Zuordnung schwierig ist.

Fräulein *H. Zinn* und Herrn *W. Pinske* möchten wir für die Mithilfe bei der Durchführung der Versuche unseren Dank aussprechen. Herrn Dr. *H. Weitkamp* und Herrn *J. van Katwijk*, Shell Grundlagenforschung GmbH, Schloß Birlinghoven, sowie Herrn *H. Lander*, Organisch-Chemisches Institut Bonn, danken wir für die Aufnahmen der NMR- und Massen-Spektren. Der *Stiftung Volkswagenwerk* schulden wir Dank für eine Sachbeihilfe.

¹⁷⁾ Vgl. *C. N. R. Rao*, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, S. 144ff., Academic Press, New York (1963).

¹⁸⁾ *H. Weitkamp, U. Hasserodt und F. Korte*, *Chem. Ber.* **95**, 2280 (1962).

Beschreibung der Versuche

(mitbearbeitet von H. Zinn und W. Pinske)

Die UV-Spektren wurden in Methanol mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 1, die IR-Spektren in Dimethylsulfoxid und KBr mit den Perkin-Elmer Spektrophotometern 237 und 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit) aufgenommen. Für die Aufnahmen der NMR-Spektren diente bei 90 MHz ein Trüb-Täuber KIS 2-, bei 60 MHz ein Varian A 60-Spektrometer (innerer Standard Tetramethylsilan). Die Molekulargewichte wurden aus den höchsten Massenbanden von Massenspektren bestimmt. Die Aufnahme erfolgte mit dem doppelt fokussierenden Massenspektrometer CEC 21/110 mit Direkteinlaß. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Labor A. Bernhardt, Mülheim-Ruhr.

Die Herstellung der α -Acyl- γ -lactone ist in l. c.^{19,20} beschrieben.

3-Methyl-4-[2-hydroxy-äthyl]-pyrazolon-(5) (3a): 46 g (2 g-Atom) Natrium werden in 1 l absol. Äthanol gelöst. In die abgekühlte Lösung trägt man 130 g (1 Mol) Hydrazinsulfat ein und rührt $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kälte. Nun fügt man 128 g (1 Mol) α -Acetyl- γ -butyrolacton (1a) zu und läßt die Lösung unter Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß sieden. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Das ausgefallene Pyrazolon wird abfiltriert und mit Eiswasser gewaschen. Aus Äthanol farblose Kristalle. Ausb. 87.5 g (60%), Schmp. 182°.

IR: (DMSO) $\nu_{C=N}$ 1610, (KBr) 1605/cm.

UV: λ_{max} 248.5 m μ (log ϵ = 3.65).

C₆H₁₀N₂O₂ (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 Gef. C 50.88 H 7.18 N 19.66

3-Methyl-4-[2-hydroxy-propyl]-pyrazolon-(5) (3b): Wie vorstehend aus 7.8 g (0.4 g-Atom) Natrium, 120 ccm absol. Äthanol, 19.3 g (170 mMol) α -Acetyl- γ -valerolacton (1b) und 22.1 g (170 mMol) Hydrazinsulfat, Ausb. 18.6 g (70%). Aus Äthanol Schmp. 159°.

IR: (DMSO) $\nu_{C=N}$ 1600, (KBr) 1610/cm.

UV: λ_{max} 248 m μ (log ϵ = 3.71).

C₇H₁₂N₂O₂ (156.2) Ber. C 53.83 H 7.74 N 17.94 Gef. C 53.84 H 7.89 N 17.81

4-[2-Hydroxy-äthyl]-3-phenyl-pyrazolon-(5) (3c): Analog 3a erhält man aus 10.4 g (0.44 g-Atom) Natrium in 120 ccm absol. Äthanol, 26 g (200 mMol) Hydrazinsulfat und 38 g (200 mMol) α -Benzoyl- γ -butyrolacton (1c) nach 46 Stdn. Sieden unter Rückfluß 18 g 3c (44%). Aus Äthanol feine Nadeln vom Schmp. 166–167°.

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1620, $\nu_{C=C}$ (Aromat) 1600, 1505/cm.

UV: λ_{max} 247 m μ (log ϵ = 4.12).

C₁₁H₁₂N₂O₂ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.52 H 6.00 N 13.67

3-Methyl-4-[2-hydroxy-äthyl]-isoxazon-(5) (4a): Zu einer Lösung von 23 g (1 g-Atom) Natrium in 700 ccm absol. Äthanol gibt man nach Abkühlen 69.5 g (1 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und rührt $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kälte. Nach Zufügen von 128 g (1 Mol) α -Acetyl- γ -butyrolacton (1a) hält man 24 Stdn. unter Rückfluß. Aufarbeitung, wie für 3a beschrieben, ergibt 100.5 g (70%) 4a. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 113–114°.

IR: (DMSO) $\nu_{C=O}$ 1725, $\nu_{C=N}$ 1625, (KBr) $\nu_{C=O}$ 1690, $\nu_{C=N}$ 1605/cm.

UV: λ_{max} 257.5 m μ (log ϵ = 4.00).

C₆H₉NO₃ (143.1) Ber. C 50.36 H 6.33 N 9.79 Gef. C 50.61 H 6.29 N 9.70

¹⁹⁾ S. Zusammenfassung F. Korte und K. H. Büchel, Angew. Chem. 71, 709 (1959).

²⁰⁾ I. L. Knaunyanz, G. W. Tschelinzew, E. O. Ossentrowa, C. R. Acad. Sci. URSS 1, 312 (1934), C. 1934 II, 2381.

3-Methyl-4-[2-hydroxy-2-methyl-propyl]-isoxazon-(5) (**4d**): Analog **4a** aus 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 100 ccm absol. Äthanol, 6.95 g (100 mMol) Hydroxylaminhydrochlorid und 15.6 g (100 mMol) α -Acetyl- γ -methyl- γ -valerolacton (**1d**). Ausb. 3.6 g (21%). Aus Äthanol Schmp. 142–144°.

IR: (DMSO) $\nu_{C=O}$ 1725, $\nu_{C=N}$ 1610, (KBr) $\nu_{C=O}$ 1690, $\nu_{C=N}$ 1610/cm.

UV: λ_{max} 257.5 m μ (log ϵ = 4.03).

$C_8H_{13}NO_3$ (171.2) Ber. C 56.12 H 7.65 N 8.18 Gef. C 56.40 H 7.67 N 8.01

3-Methyl-4-[2-hydroxy-äthyl]-1-phenyl-pyrazolon-(5) (**5a**): 1.15 g (0.05 g-Atom) Natrium werden in 170 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach Zufügen von 38.4 g (300 mMol) α -Acetyl- γ -butyrolacton (**1a**) und 32.4 g (300 mMol) Phenylhydrazin erhitzt man 24 Stdn. zum Sieden. Nach Neutralisation mit Eisessig wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gründlich durchgeschüttelt. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man einen gelblichen Sirup. Ausb. 45 g (72%). Die Substanz ist für die Weiterverarbeitung genügend rein.

IR (CHCl₃): $\nu_{C=N}$ 1600/cm.

UV: λ_{max} 248 m μ (log ϵ = 4.00).

4-[2-Hydroxy-äthyl]-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) (**5c**): Analog **5a** aus 19 g (100 mMol) α -Benzoyl- γ -butyrolacton (**1c**) und 10.8 g (100 mMol) Phenylhydrazin in einer Lösung von 0.23 g (0.01 g-Atom) Natrium in 170 ccm absol. Äthanol. Ausb. 24.6 g (88%). Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 154–156°.

IR (KBr): $\nu_{C=N}$ 1600/cm.

UV: λ_{max} (log ϵ) 265, 208 m μ (4.12, 4.42).

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 72.76 H 5.92 N 9.99

Ringschluß zu 4.4-Äthylen-pyrazolon-(5) und -isoxazon-(5) — Allgemeine Vorschrift: 10 mMol **3–5** werden mit ca. 30–40 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Unter Selbsterwärmung tritt Lösung ein. Man hält 2 Stdn. auf 80–90° und gießt anschließend auf Eis. Nach Neutralisation mit Natriumhydroxid bis zur alkalischen Reaktion extrahiert man 24–36 Stdn. im Schwerphasenextraktor mit Chloroform. Die Substanz hinterbleibt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels.

3-Methyl-4.4-äthylen-isoxazon-(5) (**8**): Aus 2.8 g **4a** (20 mMol) erhält man 1.32 g (53%) **8** nach 2stdg. Erhitzen auf 80°. Das Produkt fällt als Öl an und kristallisiert sehr spontan nach Anreiben mit einem Glasstab. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 50–51°. IR: s. Tab. S. 2967.

UV: λ_{max} 219 m μ (log ϵ = 3.52).

$C_6H_7NO_2$ (125.1) Ber. C 57.59 H 5.64 N 11.20

Gef. C 57.79 H 5.68 N 11.18 Mol.-Gew. 125

3-Methyl-4.4-äthylen-pyrazolon-(5) (**9a**): Aus 1.4 g (10 mMol) **3a**, Ausb. 750 mg (62%). Aus Äthanol feine Nadeln vom Schmp. 149–150°. IR: s. Tab. S. 2967.

UV: λ_{max} 252 m μ (log ϵ = 3.69).

$C_6H_8N_2O$ (124.1) Ber. C 58.05 H 6.50 N 22.57

Gef. C 58.25 H 6.52 N 22.61 Mol.-Gew. 124

4.4-Äthylen-3-phenyl-pyrazolon-(5) (**9b**): Aus 4.06 g (20 mMol) **3c**, Ausb. 2.3 g (62%). Aus Äthanol feine Nadelchen, Schmp. 174°. IR: s. Tab. S. 2967.

UV: λ_{max} (log ϵ) 287, 218 m μ (4.09, 3.88).

$C_{11}H_{10}N_2O$ (186.2) Ber. C 70.95 H 5.41 N 15.05

Gef. C 70.92 H 5.42 N 15.21 Mol.-Gew. 186

3-Methyl-4.4-äthylen-1-phenyl-pyrazolon-(5) (**9c**): Aus 5 g (22 mMol) **5a**, Ausb. 1.2 g (28%). Aus Äthanol derbe Spieße vom Schmp. 72° (Lit.¹³): 72–73°. IR: s. Tab. S. 2967.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 242, 208 m μ (4.06, 4.28).

$C_{12}H_{12}N_2O$ (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99

Gef. C 71.92 H 6.06 N 14.21 Mol.-Gew. 200

4.4-Äthylen-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) (**9d**): Aus 4.06 g (20 mMol) **5c** werden 2.3 g (62%) **9d** erhalten. Aus Äthanol feine gelbliche Nadeln. Schmp. 75–76°. IR: s. Tab. S. 2967.

UV: λ_{\max} (log ϵ) 300, 253, 208 m μ (4.02, 4.29, 4.40).

$C_{17}H_{14}N_2O$ (262.3) Ber. C 77.84 H 5.38 N 10.68

Gef. C 77.92 H 5.62 N 10.80 Mol.-Gew. 262

3-Methyl-4.4-äthylen-pyrazolon-(5) (**9a**) als Beispiel für einen Ringschluß über das Chlorid: 25 g (200 mMol) **3a** werden in 100 ccm trockenem Chloroform suspendiert. Nach Kühlung auf 0° werden 23.8 g (200 mMol) *Thionylchlorid* zugefügt. Man läßt nach 15 Min. auf Raumtemperatur kommen und erwärmt weitere 30 Min. auf 40°. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in eine Lösung von 9.2 g (0.4 g-Atom) *Natrium* in 150 ccm absol. *Äthanol* bei Raumtemperatur eingerührt. Nach 24 Stdn. Rühren in der Kälte wird vom ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung eingedampft. Nach Extraktion des Rückstandes mit Chloroform und Eindampfen des Lösungsmittels erhält man 2.6 g (11%) **9a**.

[160/66]