

Helmut Dorn und Albrecht Otto

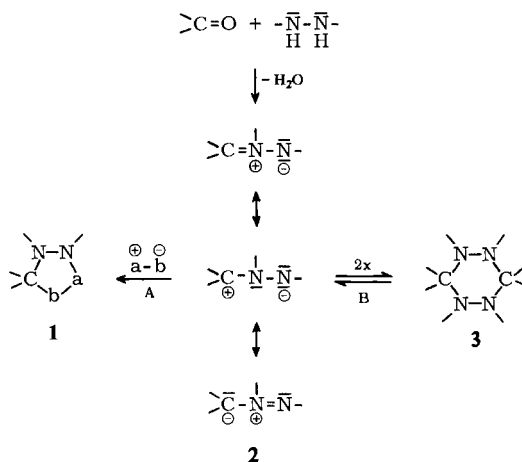
Über die Reaktion von Pyrazolidon-(3) mit Carbonylverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Eingegangen am 30. März 1968)

Pyrazolidon-(3) liefert mit beliebigen Carbonylverbindungen kristallin isolierbare Azomethinimine (16). Chemisches Verhalten, IR- und NMR-Spektren beweisen die Azomethinimin-Struktur. Die Produkte 16 werden quantitativ zu 1-substituierten Pyrazolidonen-(3) hydriert. Einige Beispiele für 1.3-dipolare Additionen werden gegeben.

Pyrazolidon-(3) ist neuerdings durch Hydrolyse des aus Acrylnitril und Hydrazin erhältlichen 3-Imino-pyrazolidins¹⁾ leicht zugänglich²⁾. Bei Reinigungsversuchen mit Aceton erhielten wir ein farbloses, kristallines Produkt, das sich als ein Azomethinimin (16b) erwies. Wir fanden, daß es sich um eine allgemeine Reaktion von Pyrazolidon-(3) (17) mit beliebigen Carbonylverbindungen handelt, die zu zahlreichen, kristallin isolierbaren Azomethiniminen 16 führt.

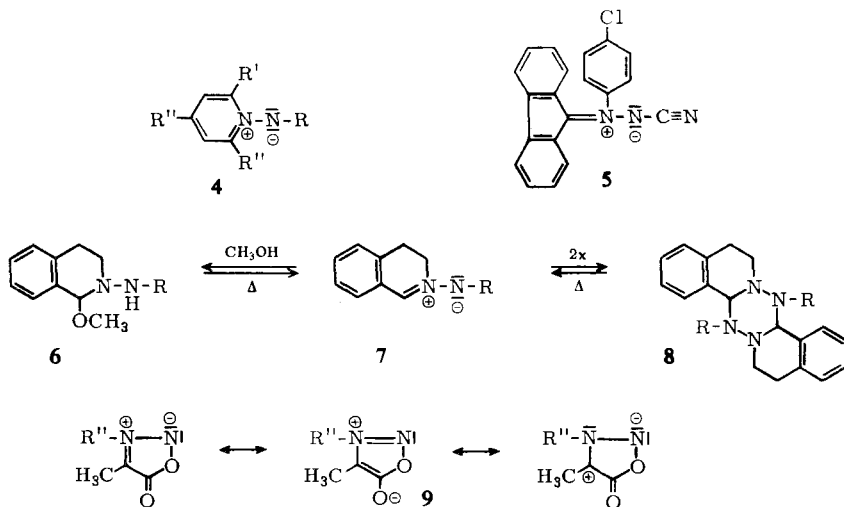


Vertreter der als N^{\oplus}, N^{\ominus} -Betaine zu betrachtenden Azomethinimine 2 konnten bisher nur in zwei sehr speziellen Fällen (4 und 5) isoliert werden. Es handelte sich um farbige, kristalline Produkte, deren Formalladungen an den beiden N-Atomen durch Mesomerie stabilisiert

¹⁾ H. Dorn und A. Zubek, Z. Chem. 5, 457 (1965).

²⁾ H. Dorn und A. Zubek, Z. Chem. 7, 150 (1967).

sind. Die dunkelblauen „Anhydrobasen“ **4** erhält man mit wäßrigen Alkalien aus *N*-Arylamino-pyridinium-jodiden³⁾, das orangefarbene **5** bildet sich unter Stickstoffentwicklung aus 4-Chlor-benzoldiazocyaniden und Diazofluoren⁴⁾. In Lösung sind rote Azomethinimine **7** beobachtet worden, die aus 2-Arylamino-3,4-dihydro-isochinolinumsalzen mit Triäthylamin in Dimethylformamid⁵⁾ oder aus 1-Methoxy-2-arylamino-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (**6**) durch thermische Spaltung⁶⁾ entstehen. Sie dimerisieren innerhalb weniger Sekunden zu Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Derivaten **8**^{5,6)}, aus denen sie umgekehrt durch Erhitzen in Lösung zurückgebildet werden. Die intermediäre Existenz von **7** folgt sowohl aus den beobachteten^{5,6)} Farbvertiefungen als auch aus zahlreichen 1,3-dipolaren Additionsreaktionen⁷⁾. Als resonanzstabilisierte Azomethinimine kann man auch die quasiaromatischen Sydnone (**9**) betrachten, die mit Dipolarophilen analog **5** und **7** 1,3-dipolare Additionen eingehen⁸⁾.



R = 4-O₂N-C₆H₄, 2,4-(O₂N)₂-C₆H₃; R' = Alkyl oder Aryl; R'' = Aryl

Abgesehen vom isolierbaren **4** und **5** sind Azomethinimine nur als Zwischenstufen 1,3-dipolarer Additionen (Weg A) und Dimerisierungen (Weg B) postuliert worden, die zu stabilen Produkten **1** bzw. zu Hexahydro-1,2,4,5-tetrazin-Derivaten **3** führen. Die Bildung von **3** über **2** ist möglich, aber nicht sicher^{9,10)}.

Stabile, kristalline Produkte aus cyclischen Hydrazinderivaten des Typs **11** und Carbonylverbindungen könnten durchaus eine Azomethinimin-Struktur **12** haben

³⁾ W. Schneider und F. Seebach, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2285 (1921); K. Dimroth, G. Arnoldy, S. v. Eicken und G. Schriffler, Liebigs Ann. Chem. **604**, 221 (1957).

⁴⁾ R. Huisgen, R. Fleischmann und A. Eckell, Tetrahedron Letters [London] **12**, 1 (1960).

⁵⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 621 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1962).

⁶⁾ E. Schmitz, Chem. Ber. **91**, 1495 (1958).

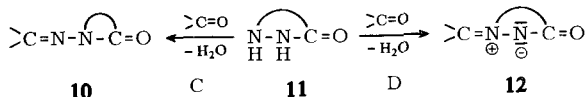
⁷⁾ R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur und H. Leitermann, Angew. Chem. **72**, 416 (1960); R. Grashey und K. Adelsberger, ebenda **74**, 292 (1962); R. Grashey, H. Leitermann, R. Schmidt und K. Adelsberger, ebenda **74**, 491 (1962).

⁸⁾ R. Huisgen, R. Grashey, H. Gotthardt und R. Schmidt, Angew. Chem. **74**, 29 (1962).

⁹⁾ R. Grashey, R. Huisgen und K. K. Sun, J. org. Chemistry **30**, 74 (1965).

¹⁰⁾ H. Dorn und H. Dilcher, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

(Reaktion D), wenn **12** nicht im Sinne der allgemeinen Reaktion B zu Hexahydro-tetrazin-Derivaten dimerisiert. Durch die benachbarte CO-Gruppe ist in **12**, ähnlich wie durch die CN-Gruppe im stabilen **5**, die negative Ladung am Stickstoff meso-meriestabilisiert.



Eine andere, bekannte Reaktionsmöglichkeit von **11** mit Carbonylverbindungen ist die Ringverengung (Weg C) zu Derivaten von *N*-Amino-Verbindungen (**10**). So reagiert z. B. 1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin mit aromatischen Aldehyden zu *N*-Arylidenamino-phthalimiden¹¹⁾, 3.6-Dioxo-hexahydro-1.2.4-triazin zu 3-Arylidenamino-hydantoinen^{12,13)}, Hexahydro-1.2.4-triazindion-(3.5) zu 1-Arylidenamino-hydantoinen¹⁴⁾ und Hexahydro-pyridazinon-(3), das eine CH₂-Gruppe mehr enthaltende Homologe des Pyrazolidons-(3), zu 1-Arylidenamino-pyrrolidonen-(3)¹⁴⁾.

Die Reaktion C erfolgt entweder durch Erhitzen von **11** mit überschüssigem Aldehyd ohne Lösungsmittel oder in siedendem Eisessig bzw. *n*-Butanol. In allen bekannten Fällen entsteht ein energetisch begünstigtes Fünfringsystem.

Mischt man 1 Mol Pyrazolidon-(3) (**17**) mit 1 Mol eines Aldehyds oder Ketons RR'CO, so entstehen in exothermer Reaktion mit Ausbeuten um 80–90% kristalline Azomethinimine **16**. Die mit Äther gewaschenen und über P₄O₁₀ im Exsikkator getrockneten Produkte können aus Alkoholen, Dioxan oder Methylenchlorid umkristallisiert werden. Die Vertreter mit kleinerem R und R' sind gut wasserlöslich, die mit R' = Aryl können bei vorsichtigem Arbeiten sogar aus Wasser umkristallisiert werden. Man kann die letzteren daher auch durch Zugabe der Carbonylverbindungen zur wäßrigen Lösung eines Salzes von **17** bei gleichzeitigem Zusatz eines Säureakzeptors erhalten. Die Azomethinimine **16** sind farblos, wenn man nicht Gruppen einführt, die zusätzliche Mesomeriemöglichkeiten ergeben, wie z. B. im roten **16h**.

Die oben diskutierten Reaktionsmöglichkeiten B und C ließen sich leicht ausschließen. Aus der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung von **16b** und **16e** in Dimethylsulfoxid¹⁵⁾ sowie von **16g** in Wasser folgt, daß die Produkte aus **17** und RR'CO keine Hexahydro-1.2.4.5-tetrazine **3** sind. Gemäß C müßten aus **17** und RR'CO β-Lactame entstehen, deren IR-Carbonylbanden in Lösung um 1730–1760/cm liegen. **16a–i** zeigten in KBr keine Absorption in diesem Bereich (vgl. Tab. 1). Ein Vergleich der IR-Spektren von **16g** und **16k** in KBr und in Chloroform ergab keine wesentlichen Bandenverschiebungen im interessierenden Frequenzbereich. Selbst nach mehrstündiger Reaktion von **17** mit aromatischen Aldehyden in siedendem Eisessig kann man

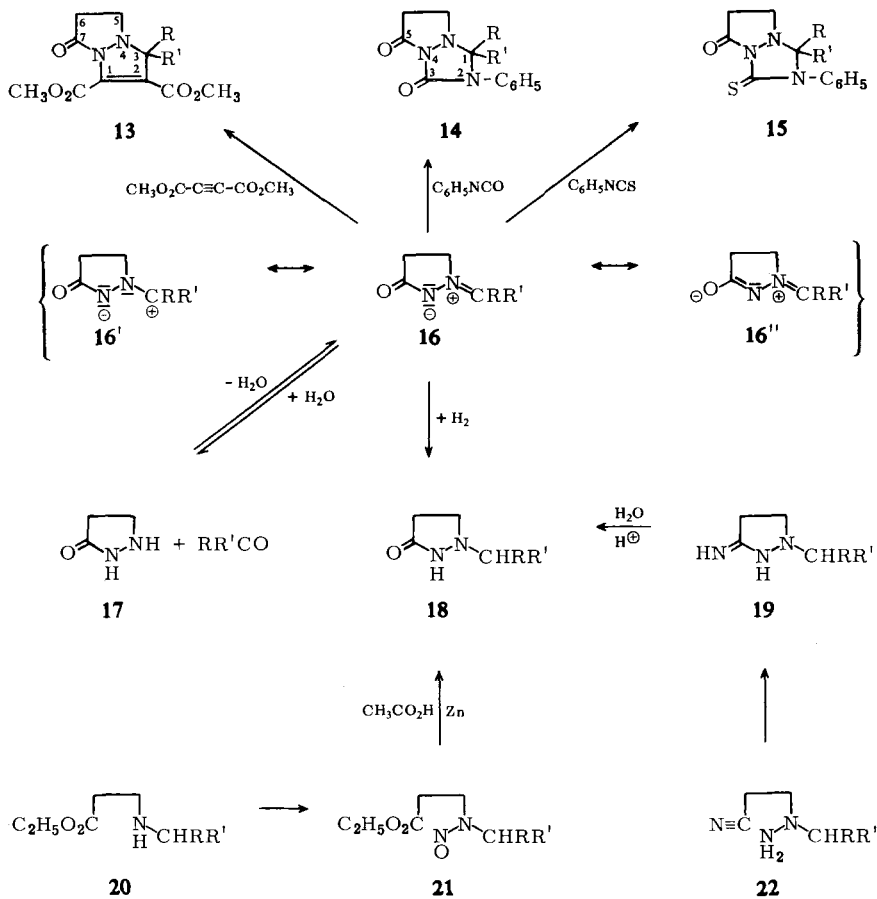
11) H. D. K. Drew und H. H. Hatt, J. chem. Soc. [London] 1937, 21.

12) J. Gante, Chem. Ber. 97, 1921 (1964).

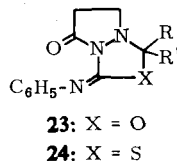
13) J. Gante vermutete und Sc. J. Gut bestätigte, daß bereits das Ausgangsprodukt die 3-Amino-hydantoin-Struktur besaß; Privatmitteil. J. Gut, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Akademie der Wissenschaften der CSSR, Prag.

14) J. Gut, A. Nováček und P. Fiedler, Vortrag auf dem Internat. Symposium über Heterocyclische Verbindungen, Schloß Reinhardsbrunn, 9. 10. 1967.

15) B. Teichmann und D. Ziebarth, J. prakt. Chem. [4] 32, 230 (1966); 33, 124 (1966).



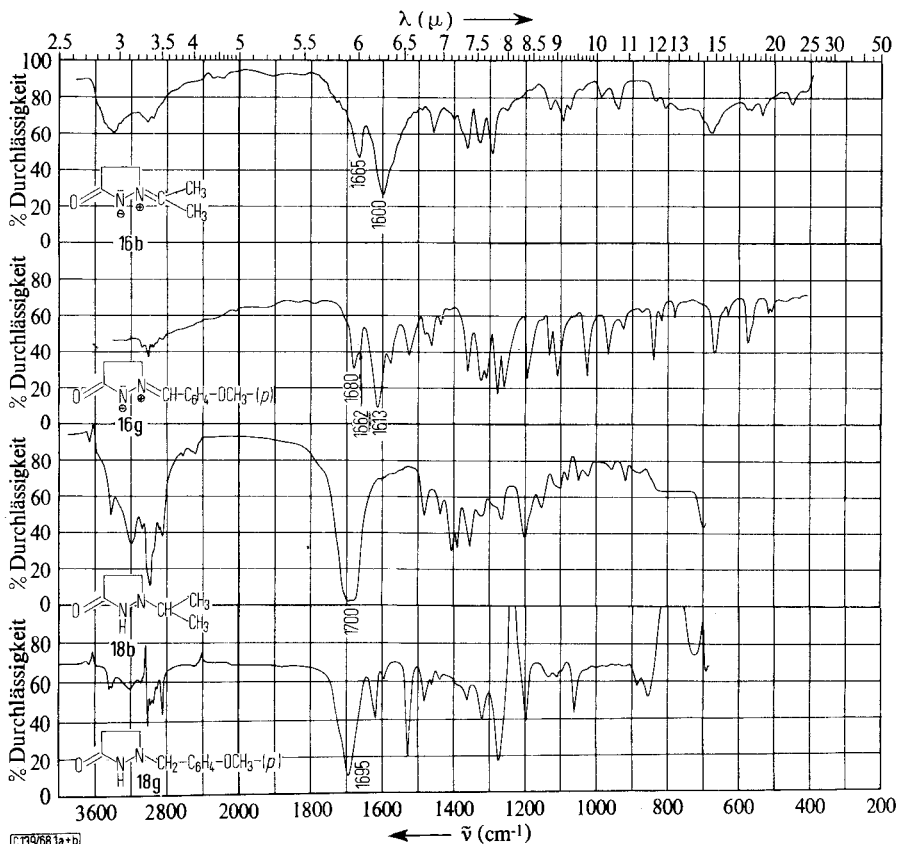
	R	R'		R	R'
a	H	CH ₃	f	H	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄
b	CH ₃	CH ₃	g	H	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄
c	-[CH ₂] ₅ -		h	H	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄
d	-CD ₂ -[CH ₂] ₃ -CD ₂ -		i	H	<i>p</i> -(ClCH ₂ CH ₂) ₂ N-C ₆ H ₄
e	H	C ₆ H ₅	k	H	Furyl-(2)-



z. B. **16e** und **16g** noch in Ausbeuten von 50% isolieren. Auch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung schließt den Weg C aus, denn man erhält aus **16** in quantitativer Ausbeute 1-substituierte Pyrazolidone-(3) (**18**), womit zugleich die Stellung von =CRR' in **16** erwiesen ist.

Die 1-substituierten Pyrazolidone-(3) **18a**, **18b**, **18c** und **18e** synthetisierten wir zwecks Sicherung der Struktur **18** auf eindeutigen Wege. Sie waren mit den aus **16a**, **16b**, **16c** und **16e** hergestellten identisch (vgl. Tab. 2). **18a** – **c** erhielten wir durch Reduktion

der *N*-Nitroso- β -amino-propionsäureester **21a–c**. Letztere gewinnt man durch Nitrosieren der durch Addition von $RR'CHNH_2$ an Acrylester leicht zugänglichen β -Amino-propionsäureester **20a–c**. Dieser Syntheseweg ist für **18c**^{16,17)} sowie für verschiedene 1-Aryl-pyrazolidone-(3)^{18,19)} beschrieben, die als Komponenten photographischer Entwickler Bedeutung haben. Er ist als präparative Methode nur für 1-Aryl-pyrazolidone-(3) brauchbar. Die saure Hydrolyse von 3-Imino-1-benzyl-pyrazolidin (**19e**), das wir durch Cyclisieren von 1-[β -Cyan-äthyl]-1-benzyl-hydrazin (**22e**)²⁰⁾ erhielten, lieferte **18e**. Der letztgenannte Syntheseweg über **19** ist zwar allgemein anwendbar¹⁷⁾, erfordert aber als Ausgangsprodukt für **22** monosubstituierte Hydrazine. Er ist daher, ähnlich wie der Weg über die Nitrosoverbindungen **21**,



Abbild. 1. IR-Spektren von **16b** und **16g** (in KBr) sowie von **18b** und **18g** (in $CHCl_3$), aufgenommen mit dem Gerät UR 10, Jena

16) R. B. Schurin, O. E. Lischenok, V. L. Abritalin und N. I. Simonowa, J. allg. Chem. (russ.) **31**, 2758 (1961), C. A. **56**, 10128 (1962).

17) H. Dorn, A. Zubek und G. Hilgetag, Chem. Ber. **98**, 3377 (1965).

18) C. Harries und G. Loth, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 513 (1896).

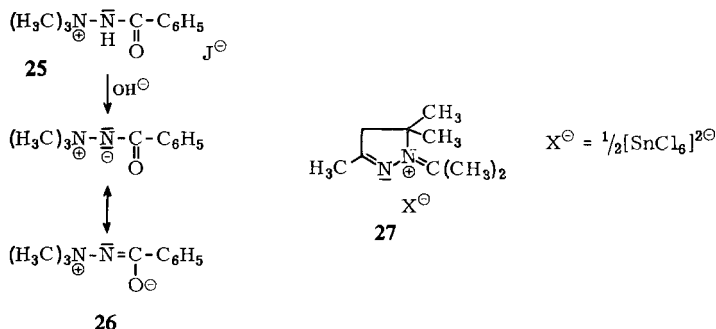
19) N. J. Ssimonowa, Sowjet. Pat. 129659, C. **1964**, 11-2302.

20) H. Dorn und K. Walter, Z. Chem. **7**, 151 (1967).

besonders für 1-Aryl-pyrazolidone-(3)²¹⁾ geeignet. Über die Azomethinimine **16** sind nunmehr²²⁾, abgesehen von 1-arylsubstituierten, beliebige 1-substituierte Pyrazolidone-(3) (**18**) sehr leicht zugänglich geworden, zumal eine Zwischenisolierung der Azomethinimine **16** zur Gewinnung von **18** überflüssig ist.

Selbst in wäßrigen Lösungen äquimolarer Mengen von Carbonylverbindungen RR'CO und von **17** oder Salzen von **17** ist genügend **16** im Gleichgewicht vorhanden, um eine schnelle und quantitative Hydrierung zu **18** bei Normaldruck zu ermöglichen.

Die IR-Spektren von **16a**–**i** (Beispiele s. Abbild. 1) stimmen mit der Azomethinimin-Struktur **16** überein. Sie enthalten (Tab. 1) intensive Banden um 1600 und ca. 1670/cm. Die ersteren, zugleich intensivsten, ordnen wir der Carbonylschwingung zu. Es ist bekannt²³⁾, daß die Carbonylfrequenz durch resonanzstabilisierte Wechselwirkungen nach niedrigeren Frequenzen verschoben wird, z. B. für C=O in Konjugation mit einer aliphatischen C=C-Bindung um 40/cm. Die relativ niedrige Carbonylfrequenz von **16** stützt die oben geäußerte Ansicht, daß die negative Formalladung am N durch die benachbarte Carbonylgruppe stabilisiert wird (**16''**), was auch



die Ursache für die Stabilität und erhebliche Bildungstendenz der Azomethinimine **16** sein dürfte. Als Modellsubstanz für die Carbonylfunktion in **16** kann man das *N*-Trimethylamin-benzimid (**26**) heranziehen. **26** entsteht aus dem Hydraziniumjodid **25** durch vorsichtige Alkalibehandlung^{24,25)}. Für **25** wurde $\nu(\text{CO})$ bei 1675, für **26** bei 1600/cm gefunden²⁵⁾.

Für die semicyclische C=N-Valenzschwingung sind ebenfalls Modellverbindungen bekannt, nämlich die aus Bis-[3.5.5-trimethyl-pyrazolinium]-hexachlorostannat und Carbonylverbindungen entstehenden Salze²⁶⁾. Das IR-Spektrum (in Nujol) von **27** zeigte die semicyclische C=N-Valenzschwingung bei 1646, die endocyclische bei 1633/cm²⁷⁾.

²¹⁾ G. F. Duffin und J. D. Kendall, J. chem. Soc. [London] **1954**, 408; *Ilford Ltd.* (Erf. J. D. Kendall und G. F. Duffin), Engl. Pat. 679677, C. A. **48**, 736 (1954).

²²⁾ Patente angemeldet.

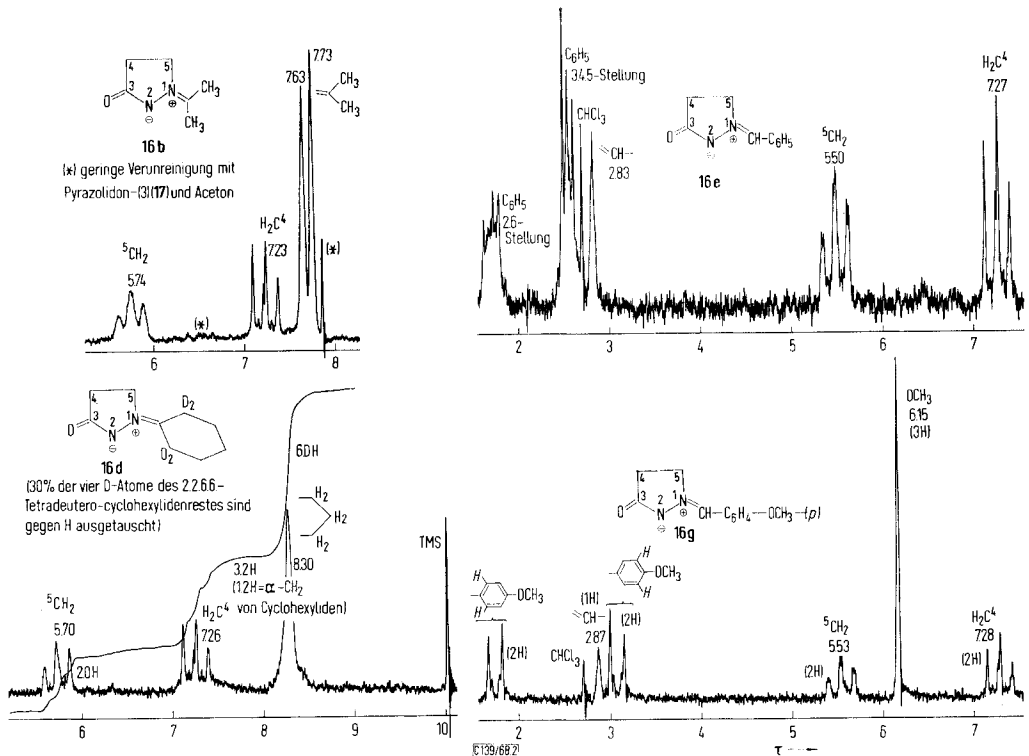
²³⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 105, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

²⁴⁾ R. L. Hinman und M. C. Flores, J. org. Chemistry **24**, 660 (1959).

²⁵⁾ M. S. Gibson und A. W. Murray, J. chem. Soc. [London] **1965**, 880.

²⁶⁾ W. Pugh, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2423, 2429.

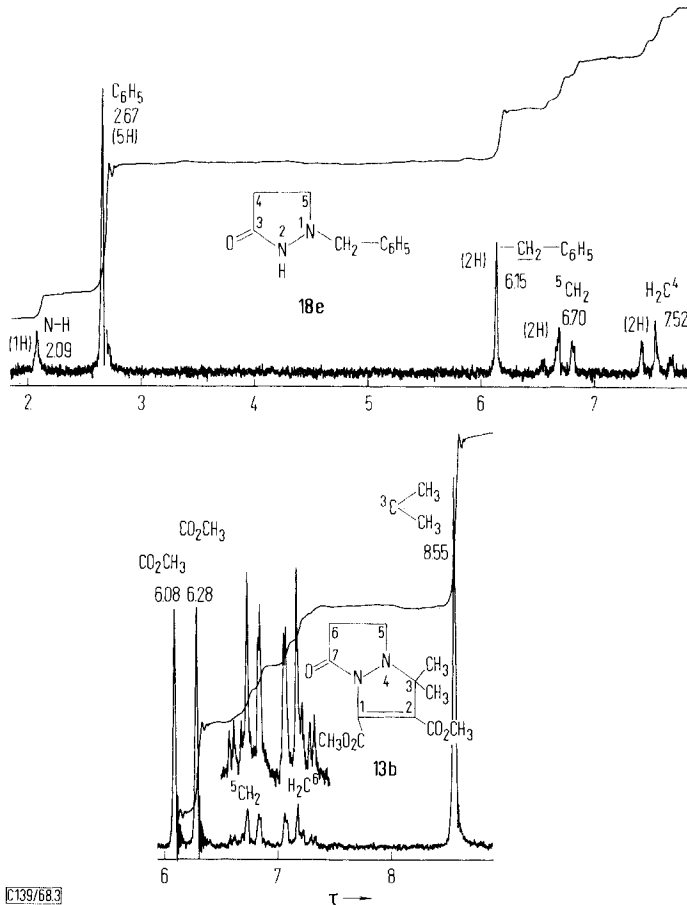
²⁷⁾ J. Elguero und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1965**, 2961.



Abbild. 2. Protonenresonanz (60 MHz) von **16b** (50 mg), **16d** (61 mg), **16e** (25 mg) und **16g** (25mg) in 0.50 ccm CDCl₃, Tetramethylsilan (TMS) als innerer Standard

Die Protonenresonanzspektren der Azomethinimine **16** (Beispiele s. Abbild. 2) enthalten zwei aufgespaltene Triplets für die beiden CH₂-Gruppen des Pyrazolidon-Systems, von denen das stark verbreiterte um τ 5.5–5.7 den CH₂-Protonen neben N und das bei höherem Feld um τ 7.25 liegende den CH₂-Protonen neben CO zukommt. Die Methylsignale von **16b** erscheinen als zwei Singulets (τ 7.63 und 7.73), vergleichsweise wurden die beiden Methylsignale von **27** bei τ 7.30 und 7.39 (in (CD₃)₂SO, TMS)²⁷ gefunden. Um die störenden α -Protonen im Cyclohexylrest von **16c** auszuschließen, stellten wir aus **17** und 2.2.6.6-Tetradeutero-cyclohexanon **16d** her. Wie das NMR-Spektrum (Abbild. 2) zeigt, erfolgt dabei durch das bei der Reaktion freigesetzte H₂O ein sehr schneller D/H-Austausch (30% der vier α -D-Atome in **16d** sind durch H ersetzt). Auch die NMR-Spektren der Vertreter mit aromatischem R' entsprechen der Azomethinimin-Struktur **16**, das Signal für N=CH- erscheint bei τ 2.83 (**16e**) bzw. 2.87 (**16g**). Ein Vergleich der A₂B₂-Systeme für die beiden Ring-CH₂-Gruppen in 1-Benzyl-pyrazolidon-(3) (**18e**) (Abbild. 3), in alkylsubstituierten (**16b** bzw. **16d**) und in arylsubstituierten Azomethiniminen (**16g** bzw. **16e**) (Abbild. 2) zeigt deutlich die abnehmende Abschirmung der dem Ring-N-Atom benachbarten Ring-CH₂-Protonen mit zunehmender Positivierung des N-Atoms. Das aufgespaltene Triplett

(A₂-Teil) für $-\text{CH}_2(\text{Ring})-\text{N}-$ findet man bei τ 6.70 (**18e**), 5.74 (**16b**) und 5.50 (**16e**). Dagegen ist die Lage des B₂-Teiles (τ 7.52 für **18e**, 7.27 für **16e**) nur wenig unterschiedlich.



Abbild. 3. Protonenresonanz (60 MHz) von **18e** (25 mg in 0.40 ccm CDCl_3 , TMS) und **13b** (60.0 mg in 0.45 ccm CDCl_3 , TMS)

In Umkehrung der Bildungsreaktion lassen sich die Azomethinimine **16** hydrolytisch in die Ausgangsprodukte **17** und $\text{RR}'\text{CO}$ spalten, z. B. durch kurzes Erhitzen von 1 Mol **16** und 1 Mol einer Säure, z. B. *p*-Toluolsulfonsäure, in Wasser. Man kann dann $\text{RR}'\text{CO}$ quantitativ als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon ausfällen. Destilliert man $\text{RR}'\text{CO}$ ab, so bleibt quantitativ das Salz aus **17** und der entsprechende Säure zurück. Es ist auch möglich, in **16** die Gruppe $=\text{CRR}'$ gegen eine andere auszutauschen, z. B. erhält man durch Erhitzen molarer Mengen von **16b** und Anisaldehyd in absol. Äthanol **16g**.

Eine durch die Sextett-Grenzstruktur **16'** ausgedrückte Positivierung des exocyclischen C-Atoms in **16** zeigt sich in der Bereitschaft zu 1,3-dipolaren Additionen, vor allem der Vertreter mit aliphatischem R und R'. Als Beispiel stellten wir die Bicyclen **13**, **14** und **15** her.

13b entsteht mit 92% Ausbeute aus **16b** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester bereits in siedendem Methylenchlorid. In Übereinstimmung mit der Formulierung zeigt das NMR-Spektrum (60 MHz; CDCl₃, TMS; Abbild. 3) zwei Signale für CO₂CH₃ (τ 6.08, 6.28), ein Signal (6 H) für 2 CH₃ (τ 8.55, d. h. bei wesentlich höherem Feld als für **16b**) und ein A₂B₂-System für die beiden Ring-CH₂-Gruppen, dessen A₂-Teil (für CH₂-N) man, ähnlich wie in 1-substituierten Pyrazolidonen-(3) (**18**), um τ 6.7 findet.

Die Dipolarophile Phenylisocyanat bzw. Phenylsenföle können mit **16** grundsätzlich zwei isomere Additionsprodukte liefern, nämlich **14** und **23** bzw. **15** und **24**. Während sich Phenylisocyanat an verschiedene 1,3-Dipole formal als C₆H₅-N[⊖]-C[⊕]=O addierte⁵⁾, sind für Phenylsenföle 1,3-Dipoladditionsprodukte bekannt, z. B. an Diphenylnitrilimin²⁸⁾, die sich formal von C₆H₅-N[⊖]-C[⊕]=S und von C₆H₅-N=C[⊕]-S[⊖] als dipolarophile Partner ableiten lassen. Die letztere Variante führte zu heterocyclischen Systemen mit einer semicyclischen C₆H₅-N=C-Gruppierung mit $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1575/cm (in KBr)²⁸⁾. Das IR-Spektrum (in KBr und CHCl₃) des aus **16b** und Phenylsenföle isolierten **15b** zeigt zwischen 1410 und 1740/cm keine $\nu(\text{C}=\text{N})$ zuzuordnende Bande, aber eine starke CO-Bande bei 1743 (in KBr) bzw. 1746/cm (in CHCl₃). Im IR-Spektrum (in KBr und CHCl₃) des aus **16b** und Phenylisocyanat in siedendem Methylenchlorid nahezu quantitativ entstehenden **14b** findet man zwischen 1400 und 1690/cm ebenfalls keine $\nu(\text{C}=\text{N})$ zuzuordnende Bande, dagegen zwei CO-Banden (1763 und 1692/cm in KBr; 1780 und 1706/cm in CHCl₃), von denen die höherfrequente besonders intensiv ist. Das NMR-Spektrum von **14b** (60 MHz; CDCl₃, TMS) enthält, ähnlich wie das von **13b**, ein Signal (6 H) für 2 CH₃ (τ 8.57) und ein A₂B₂-System, dessen A₂-Teil (für CH₂-N) man, ähnlich wie in **18**, um τ 6.7 findet.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren möchten wir Herrn Dr. E. Gründemann, für die Aufnahme der IR-Spektren Herrn Dr. H.-J. Weigmann, Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, herzlich danken. Fräulein E. Leibnitz danken wir für ihre tüchtige Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren sind mit dem Spektrometer Varian A 60 A bei normaler Arbeitstemperatur aufgenommen. Die Schmelzpunkte bestimmten wir auf dem Mikroheiztisch nach Boetius.

1-Isopropyliden-pyrazolidon-(3)-betain 16b: Das zur Herstellung der Azomethinimine **16** verwendete *Pyrazolidon-(3)* (**17**) wurde jeweils aus 17·HCl mit der äquiv. Menge *Natrium-methylat* in absol. Methanol freigesetzt, die methanol. Lösung von **17** vom abgeschiedenen Natriumchlorid abgesaugt und im Rotationsverdampfer bis zur Gewichtskonstanz eingeengt.

17.80 g (0.207 Mol) **17** und 12.60 g (0.217 Mol) *Aceton* werden verrührt. Nach 1–2 Min. erwärmt sich die Mischung, wird homogen und kristallisiert dann beim Abkühlen durch. Das farblose Produkt (Tafeln) wird unter absol. Äther zerkleinert, mit absol. Äther durchgearbeitet, abgesaugt und i. Vak. 3 Tage über P₄O₁₀ getrocknet, 23.60 g (90.2%) **16b**, Schmp. 143–156°. Der Suspension von 8.20 g dieses Produkts in 30 ccm siedendem absol. Aceton wurde, bis alles gelöst war, absol. Methanol (7 ccm) zugesetzt und das bei Raumtemp.

²⁸⁾ R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

in farblosen Blättchen abgeschiedene **16b** (5.50 g) 10 Stdn. bei 20° und 2 Stdn. bei 60° i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet, Schmp. 156–160°. **16b** kristallisiert aus Isopropylalkohol in farblosen Blättchen, es ist in Wasser und in Methylenchlorid leicht löslich. Analyse s. Tab. 1.

Das primär anfallende kristalline Produkt schmilzt vor der Trocknung über P₄O₁₀ bei 58–62°; bei weiterem langsamen Erhitzen auf dem Mikroheiztisch wachsen aus der Schmelze nadelförmige Kristalle, die zwischen 120 und 130° wieder schmelzen. Das Primärkristallisat ist in Wasser, Methanol und Äthanol leicht, in Methylenchlorid dagegen schwer löslich. Es handelt sich um ein *Monohydrat* von **16b**, dessen Kristallwasser bei 20° im Ölpumpenvak. ohne Trockenmittel entfernt werden kann. Nach dieser Behandlung ist das Produkt in Methylenchlorid leicht löslich und schmilzt um 130°.

1-Cyclohexyliden-pyrazolidon-(3)-betain 16c: 8.61 g (0.100 Mol) **17** und 10.0 g (0.102 Mol) *Cyclohexanon* werden verrührt. Die Mischung erwärmt sich nach 1–2 Min., wird homogen und kristallisiert dann beim Abkühlen durch (farblose Tafeln). Nach Zerkleinern unter absol. Äther, Waschen mit absol. Äther und 2 Tagen i. Vak. über P₄O₁₀ 15.6 g (94.0%) **16c**, Schmp. 139–152°. Aus der Lösung von 5.0 g davon in 30 ccm siedendem absol. Dioxan kristallisieren 3.0 g **16c**, nach 15 Stdn. bei 20° und 2 Stdn. bei 60° i. Vak. über P₄O₁₀ Schmp. 155–160° (Tab. 1).

1-[2.2.6.6-Tetradeutero-cyclohexyliden]-pyrazolidon-(3)-betain 16d: Analog **16c** aus 1.122 g (13.05 mMol) **17** und 1.400 g (13.70 mMol) *2.2.6.6-Tetradeutero-cyclohexanon* (nach dem 60 MHz-NMR-Spektrum in CDCl₃ frei von α -CH₂) hergestellt. Wegen des D/H-Austausches durch das im Laufe der Reaktion freigesetzte H₂O ist so schnell wie möglich zu arbeiten: Reaktionsdauer 5 Min., absol. Ätherwäsche und anschließendes Abpressen auf Ton 10 Min., dann sofort i. Vak. über P₄O₁₀ trocknen; 1.759 g (79.4%) farbloses, kristallines **16d**; C₉H₁₀D₄N₂O (170.3). Aus der Lösung von 890 mg davon in 8 ccm siedendem absol. Dioxan kristallisieren 610 mg farblose Tafeln, nach 3 Stdn. bei 20° und 2 Stdn. bei 60° i. Vak. über P₄O₁₀ Schmp. 153–160°.

1-Benzyliden-pyrazolidon-(3)-betain 16e

a) 17.2 g (0.20 Mol) **17**, 10 ccm absol. Methanol und 22.3 g (0.21 Mol) *Benzaldehyd* werden verrührt, wobei sich die Mischung auf 50–60° erwärmt. Das nach 2 Stdn. auskristallisierte, schwach gelbliche **16e** wird zweimal mit je 30 ccm absol. Äther gewaschen und 1 Stde. bei 60° getrocknet, 28.5 g (82.0%), Schmp. 190–200°, aus absol. Äthanol 24.0 g farblose schmale Blättchen, Schmp. 205–208° (Tab. 1).

b) In die Lösung von 6.13 g (50.0 mMol) **17**·HCl in 12 ccm Wasser werden 50.0 mMol *KHCO₃* eingetragen und nach 10 Min. unter Rühren 5.31 g (50.0 mMol) *Benzaldehyd* zuge tropft. Nach einigen Min. beginnt die Abscheidung von **16e**, das nach 30 Min. Nachrühren abgesaugt, mit Äther gewaschen, 30 Min. bei 80° und noch 60 Min. bei 100° getrocknet wird, 6.30 g (72.2%), Schmp. 203–208°; aus absol. Äthanol Schmp. 205–208°, keine Depression mit **16e** nach a).

c) 4.31 g (50.0 mMol) **17**, 100 ccm Eisessig und 5.31 g (50.0 mMol) *Benzaldehyd* werden 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man destilliert i. Vak. den Eisessig ab und verteilt den Rest davon durch zweimaliges Aufnehmen des goldgelben Rückstandes in Äthanol und Einengen i. Vak. 4.00 g des Rückstandes (8.66 g) hinterlassen nach Durcharbeiten mit 10 ccm absol. Äthanol, Waschen mit Äther und Trocknen bei 80° 1.70 g **16e** (entspricht 0.42 Mol **16e**/Mol **17**), Schmp. 195–206°, aus Äthanol Schmp. 205–208°, keine Depression mit **16e** nach a).

872 mg (5.00 mMol) des nach c) gewonnenen **16e** lieferten bei der Hydrierung in 20 ccm absol. Methanol bei 20° und Normaldruck (Dauer: 6 Min.) in Gegenwart von 20 mg *Adams-Platin* 100% *1-Benzyl-pyrazolidon-(3)* (**18e**) vom Schmp. 85–86.5°, aus Di-n-butyläther Schmp. 86–87°, keine Depression mit **18e** aus **19e**.

1-[4-Methoxy-benzyliden]-pyrazolidon-(3)-betain 16g

a) Die gut durchgerührte Mischung von 12.90 g (0.150 Mol) **17**, 4 ccm absol. Methanol und 22.40 g (0.165 Mol) *4-Methoxy-benzaldehyd* erwärmt sich auf ca. 60°. Das beim Abkühlen auskristallisierte **16g** wird mit 10 ccm absol. Äthanol und Äther gewaschen und bei 80° getrocknet, 24.50 g (80.0%), Schmp. 182–187°. Aus der siedenden Lösung von 20.0 g davon in 60 ccm absol. Äthanol kristallisieren 16.0 g **16g**, farblose Nadeln, Schmp. 187–189°. Die Lösung einer Probe von **16g** in Wasser von 25° blieb 2 Stdn. stehen; beim Abkühlen im Eisbad kristallisierten Nadeln, Schmp. 187–189° (Tab. 1).

b) Die Lösung aus 2.88 g (20.0 mMol) **16b**·H₂O (Primärkristallinat, mit absol. Aceton gewaschen, nicht über P₄O₁₀ getrocknet), 2.72 g (20.0 mMol) *4-Methoxy-benzaldehyd* und 12 ccm absol. Äthanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen auskristallisierten Nadeln werden mit wenig absol. Äthanol und mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet, 2.30 g (56.4%) **16g**, Schmp. 183–189°, aus Äthanol farblose Nadeln, Schmp. 187–189°.

1-[4-Chlor-benzyliden]-pyrazolidon-(3)-betain 16f: Analog **16g** a) erhält man aus **17** und *4-Chlor-benzaldehyd* 17.3 g (82.9%) **16f** vom Schmp. 195–213°; aus der Lösung von 10.0 g davon in 100 ccm siedendem absol. Äthanol kristallisieren 8.6 g farbloses **16f**, Schmp. 214–217° (Tab. 1).

1-[4-Dimethylamino-benzyliden]-pyrazolidon-(3)-betain 16h: 8.61 g (0.100 Mol) **17**, 15.67 g (0.105 Mol) *4-Dimethylamino-benzaldehyd* und 50 ccm absol. Methanol werden 3 Min. zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wird das auskristallisierte dunkelrote **16h** abgesaugt, mit 10 ccm absol. Äthanol und mit absol. Äther gewaschen und bei 80° getrocknet, 16.2 g, Schmp. 239–242°. Aus der Mutterlauge fällt der Waschäther weitere 3.1 g (zusammen 89.0%) vom Schmp. 238–241°; aus absol. Methanol dunkelrote Nadeln, Schmp. 244–246° (Tab. 1).

1-[4-[Bis-(2-chlor-äthyl)-amino]-benzyliden]-pyrazolidon-(3)-betain 16i: 8.61 g (0.100 Mol) **17**, 25.8 g (0.105 Mol) *4-[Bis-(2-chlor-äthyl)-amino]-benzaldehyd* und 40 ccm absol. Methanol werden 2–3 Min. zum Sieden erhitzt. **16i** kristallisiert über Nacht nicht aus. Es wird mit absol. Äther als gelbes Produkt ausgefällt, das mit absol. Äther gewaschen und 30 Min. bei 80° getrocknet wird, 25.2 g (80.2%), Schmp. 132–140°, aus absol. Dioxan schwach gelbe Nadeln, Schmp. 142–145°. Zur Analyse wurden 1.30 g **16i** aus 10 ccm Chlorbenzol umkristallisiert, mit absol. Äther gewaschen und 3 Stdn. bei 60° i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet, 1.20 g, Schmp. 152–156° (Tab. 1).

1-Furfuryliden-pyrazolidon-(3)-betain 16k: Analog **16g** a) erhält man aus **17** und *Furfurol* 11.8 g (72.0%) **16k** vom Schmp. 198–204°, aus Äthanol (mit Aktivkohle) farblose Quader, Schmp. 213–216° (Tab. 1).

Pyrazolidon-(3)-p-toluolsulfonat (17·TosOH) und -pikrat (17·Pikr.): Man gibt zur heißen Lösung von 2.45 g (20.0 mMol) **17**·HCl in 10 ccm Wasser die heiße Lösung von 5.58 g (20.0 mMol) *Silbersalz der p-Toluolsulfonsäure* in 20 ccm Wasser, saugt vom AgCl ab, engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den farblosen kristallinen Rückstand (4.50 g, 87.0%) aus Äthanol um, Schmp. 180–184°. Aus der wäßr. Lösung von **17**·TosOH wird mit 25proz. *Lithiumpikrat*-Lösung **17**·Pikr. ausgefällt, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. in geschlossener Kapillare 185–189°.

Hydrolytische Spaltung von 16b: 126.2 mg (1.000 mMol) **16b**, 190.2 mg (1.000 mMol) *p-Toluolsulfonsäure-monohydrat* und 10 ccm Wasser werden 10 Min. auf 50° erwärmt, in 10 Min. auf 20° abgekühlt, unter Rühren zu 100 ccm einer *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* (DNP)-Lösung (2.50 g DNP in 50 ccm konz. *Schwefelsäure* auf 1.00 l mit Wasser verdünnt) gegeben,

Tab. 1. Analysen, $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$ der Azomethinimine **16b**, **16c** und **16e-k**; IR-Spektren aufgenommen mit dem Spektrographen Zeiss UR 10, Jena

	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N(Cl)
16b	1600	1665	C ₆ H ₁₀ N ₂ O (126.2) ^{a)}	Ber. 57.10	7.99	22.20
	(KBr)	(KBr)		Gef. 57.17	7.96	22.53
16c	1605	1660	C ₉ H ₁₄ N ₂ O (166.2)	Ber. 65.03	8.49	
	(KBr)	(KBr)		Gef. 65.11	8.38	
16e	1600	1680/1655	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O (174.2) ^{b)}	Ber. 68.94	5.78	
	(KBr)	(KBr)		Gef. 68.95	5.69	
16f	1600	1675/1660	C ₁₀ H ₉ ClN ₂ O (208.7)	Ber. 57.54	4.35	(16.99)
	(KBr)	(KBr)		Gef. 57.80	4.54	(17.23)
16g	1613	1680/1662	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204.2) ^{c)}	Ber. 64.68	5.92	
	(KBr)	(KBr)		Gef. 64.78	6.17	
16h	1610	1687/1667	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O (217.3)	Ber. 66.32	6.96	19.34
	(CHCl ₃)	(CHCl ₃)		Gef. 66.62	6.76	19.55
16i	1603	Sh 1665/1648	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O (314.2)	Ber.		(22.57)
	(KBr)	(KBr)		Gef.		(22.60)
16k	1604	1678/1658	C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ (164.2)	Ber. 58.52	4.91	17.06
	(KBr)	(KBr)		Gef. 58.51	5.20	17.29
	1608 (CHCl ₃)	1680/1655 (CHCl ₃)				

^{a)} Gef. Mol.-Gew. 111 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid).

^{b)} Gef. Mol.-Gew. 167 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid).

^{c)} Gef. Mol.-Gew. 197 (kryoskop. in Wasser).

mit 300 ccm Wasser verdünnt und 2 Stdn. nachgerührt. Das ausgefallene *Aceton*-[2,4-dinitrophenylhydrazon] wird mit 2n H₂SO₄ und Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet, 242.6 mg (ber. 238.2 mg).

Ein analoger Ansatz hinterließ nach Einengen i. Vak. 253.6 mg (98.2%) 17·TosOH, Schmp. (Äthanol) 180–184°; Schmp. des daraus erhaltenen (s. o.) 17·Pikr. 185–189° in geschlossener Kapillare.

Hydrolytische Spaltung von 16c: 1.662 g (10.00 mMol) **16c**, 30 ccm Wasser und 1.902 g (10.00 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat werden 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Von der im Meßkolben mit Äthanol auf 100 ccm verdünnten Lösung wird in zweimal 10.00 ccm wie oben Cyclohexanon als 2,4-Dinitrophenylhydrazon (87.5%) ausgefällt. Der Rest (80.00 ccm) wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der farblose kristalline Rückstand noch zweimal in 20 ccm absol Methanol aufgenommen und erneut zur Trockne gebracht, 2.057 g (99.6%) 17·TosOH, Schmp. (Äthanol) 180–183°; Schmp. in geschlossener Kapillare des daraus erhaltenen (s. o.) 17·Pikr. 185–189°.

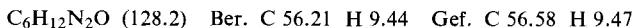
Hydrolytische Spaltung von 16e: Zur Lösung von 1.742 g (10.00 mMol) **16e** in 25 ccm Wasser gibt man 1.902 g (10.00 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und destilliert dann mit Wasserdampf den Benzaldehyd ab. Das Destillat (ca. 30 ccm) wird im Meßkolben mit Äthanol auf 100 ccm verdünnt und in 10.00 ccm davon Benzaldehyd wie oben als 2,4-Dinitrophenylhydrazon bestimmt, 283.2 mg (98.9%). Die wie oben aufgearbeitete Hydrolyselösung hinterließ 2.556 g (99.0%) 17·TosOH, Schmp. (Äthanol) 180–183°; Schmp. in geschlossener Kapillare des daraus erhaltenen (s. o.) 17·Pikr. 185–189°.

C₃H₇N₂O]C₆H₂N₃O₇ (315.2) Ber. C 34.29 H 2.88 N 22.22 Gef. C 34.39 H 2.69 N 22.29

1-Isopropyl-pyrazolidon-(3) (18b)

a) (*Methode A*): Man gibt 2.90 g (50.0 mMol) *Aceton* zur Lösung von 6.13 g (50.0 mMol) **17**·HCl in 20 ccm Wasser, läßt 1 Stde. bei Raumtemp. stehen und hydriert dann in Gegenwart von 100 mg *Adams-Platin* bei 30° und Normaldruck, wobei in 5 Stdn. 50.0 mMol *Wasserstoff* aufgenommen werden. Die vom Katalysator abgesaugte Lösung hinterläßt nach Einengen i. Vak., wiederholtem Aufnehmen des kristallinen Rückstandes mit Methanol und erneutem Einengen i. Vak. 7.90 g (97.0%) farbloses kristallines **18b**·HCl, aus n-Propanol Schmp. 154–156°, keine Depression mit **18b**·HCl, das aus **18b** nach c) mit Äthanol. HCl-Lösung gewonnen wurde. Die Lösung von 5.80 g (35.1 mMol) des rohen **18b**·HCl in 25 ccm Methanol läßt man 60 Min. mit 3.51 g (35.1 mMol) feingepulvertem *KHCO*₃ reagieren. Die vom KCl abgesaugte Lösung hinterläßt nach Abziehen des Methanols i. Vak. 4.30 g (95.4%) farbloses, kristallines **18b**, Schmp. 74–76°, aus Äther Prismen, Schmp. 80–81°; Sdp._{0,9} 106°.

b) (*Methode B*): Man hydriert die Lösung von 7.56 g (60.0 mMol) **16b** (Primärkristallisiert mit Äther gewaschen und 4 Tage bei 20° über *P*₄*O*₁₀ getrocknet, Schmp. 143–156°) in 50 ccm absol. Methanol in Gegenwart von 100 mg *Adams-Platin* 100 Min. (60.0 mMol *H*₂-Aufnahme) bei 25°. Die vom Katalysator abgesaugte, mit Aktivkohle entfärbte und i. Vak. zur Trockne eingeeengte Lösung hinterläßt 7.60 g (98.8%) farbloses kristallines **18b**, Schmp. 76–78°, aus Äther Prismen vom Schmp. 80–81°, keine Depression mit **18b** nach c); IR-Spektrum (in *CHCl*₃) übereinstimmend mit dem von **18b** nach c), $\nu(\text{CO})$ 1700/cm.



c) Analog l. c.¹⁷⁾ erhält man aus *Acrylsäure-äthylester* und *Isopropylamin* β -*Isopropylamino-propionsäure-äthylester* (**20b**) (70.4%), Sdp.₁₂ 75–76°, und daraus mit *NaNO*₂ in 50proz. *Essigsäure N-Nitroso-β-isopropylamino-propionsäure-äthylester* (**21b**) (81.9%), Sdp._{0,01} 71–72°, n_D^{20} 1.4512. **21b** wird analog l. c.¹⁷⁾ mit *Zinkstaub* in *Eisessig* reduziert. Abweichend von l. c.¹⁷⁾ wird vor der Methylenchlorid-Extraktion von **18b** mit *K*₂*CO*₃ auf pH 8 eingestellt, und dann werden die wäßr. Phase sowie das basische Zinkcarbonat getrennt mit Methylenchlorid extrahiert, Ausb. an rohem **18b** 24.9%, aus Äther farblose Prismen, Schmp. 80–81°.

1-Äthyl-pyrazolidon-(3) (18a): β -*Äthylamino-propionsäure-äthylester* (**20a**)²⁹⁾ wird in 50proz. *Essigsäure* analog l. c.¹⁷⁾ zum *N-Nitroso-β-äthylamino-propionsäure-äthylester* (**21a**) (75.4%) nitrosiert, Sdp._{0,01} 72–73°, n_D^{20} 1.4530. Die Reduktion von **21a** mit *Zinkstaub* in *Essigsäure* analog **21b** (s. o.) lieferte ein Öl, dessen Destillation 25.1% **18a** vom Sdp._{0,08} 76.5–79.5° ergab, n_D^{20} 1.4943; Schmp. des daraus gewonnenen **18a**-Oxalats 171–173° (Äthanol), keine Depression mit **18a**-Oxalat aus **18a**, das nach Methode A gewonnen wurde. Das IR-Spektrum (Film) von **18a** aus **21a** stimmte mit dem von **18a** aus **17**·HCl und Acetaldehyd (Methode A) überein. Analyt. Daten s. Tab. 2.

1-Benzyl-pyrazolidon-(3) (18e): Unter Rühren gibt man zur Lösung von 43.8 g (0.25 Mol) *N-[2-Cyan-äthyl]-N-benzyl-hydrazin* (**22e**)²⁰⁾ in 50 ccm absol. Äthanol 76 ccm Äthanol. *Salzsäure* (0.25 Mol HCl), wobei die Temp. auf ca. 50° steigt, und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß. Beim Erkalten fällt *3-Imino-1-benzyl-pyrazolidin-hydrochlorid* (**19e**·HCl) aus (35.0 g, 66.2%), das mit Äthanol gewaschen und bei 70° getrocknet wird, farblose Kristalle vom Schmp. 233–237°.

33.8 g (0.16 Mol) **19e**·HCl, 64 ccm Wasser und 12.8 ccm konz. *Schwefelsäure* werden 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit 40proz. *Natronlauge* neutralisiert. Man trennt das als obere Phase abgeschiedene **18e** ab, schüttelt die wäßr. Phase mit insgesamt 180 ccm Methylenchlorid aus und nimmt das abgetrennte **18e** darin auf. Die über *Na*₂*SO*₄

²⁹⁾ D. W. Adamson, J. chem. Soc. [London] Suppl. 1, 1949, 144.

Tab. 2. Hydrierung der Azomethinime **16** zu 1-substituierten Pyrazolidonen-(3) (**18a**, **18c**, **18e-k**)

-pyrazolidon-(3)	$\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	Hydrierzeit Meth., Temp.	Ausb. %	Schmp./Sdp. umkrist. aus	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N(Cl)	Analyse
1-Äthyl- (18a)	1680 (Film)	20 Stdn. A ^a , 30—35° 22 Stdn.	100 b)	93—94°/0.1 Torr n_D^{20} 1.4960 76—78°/0.01 Torr n_D^{20} 1.4962	C ₃ H ₁₀ N ₂ O (114.2) C ₃ H ₁₀ N ₂ O (114.2)				
18a -Oxalat		A ^a , A ^c	92.0 e)	171—173° Äthanol	C ₃ H ₁₁ N ₂ O[C ₂ HO ₄ (204.2)	Ber. 41.17	5.92	13.72	Gef. 41.22 5.83 14.07
1-Cyclohexyl- (18c)	1700 ^d (CHCl ₃)	6 1/2 Stdn. B ^b , 21—30°	99.1 r)	90—91° Nadeln, Äther	C ₉ H ₁₆ N ₂ O (168.2)	Ber. 64.26	9.59	16.66	Gef. 64.65 9.26 16.92
1-Benzyl- (18e)	1706 (CHCl ₃)	1 Stde. B ^b , 25°	99.4 r)	86—87° Nadeln, Bu ₂ O	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O (176.2)	Ber. 68.16	6.86		Gef. 67.64 6.74
1-[4-Chlor-benzyl]- (18f)	1695 (CHCl ₃)	1 Stde. B ^b , 20°	97.4 r)	105—106° Benzol/ Cyclohexan	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₂ O (210.7)	Ber. 57.00	5.26	(16.82)	Gef. 57.00 5.06 (16.75)
1-[4-Methoxy-benzyl]- (18g)	1695 (CHCl ₃)	1 1/2 Stdn. B ^b , 21°	100 g)	57—58° Äther	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₂ (206.2)	Ber. 64.07	6.84		Gef. 63.67 6.68
1-[4-Dimethylamino-benzyl]- (18h)	1694 (CHCl ₃)	2 Stdn. B ^b , 22°	100 g)	126—127° Benzol/ Cyclohexan	C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O (219.3)	Ber. 65.72	7.81		Gef. 65.94 7.62
1-{4-[Bis-(2-chlor-äthyl)-amino]-benzyl}- (18i)		8 1/2 Stdn. B ^b , 20° B	100	Öl	C ₁₄ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ O (316.2)				
18i -Oxalat		B	77.4 ^h)	175—177° Blättchen, Methanol	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ O[C ₂ HO ₄ (406.3)	Ber. 47.29	5.21	(17.45)	Gef. 47.20 5.19 (17.14)
1-Furfuryl- (18k)	1688 ^k (CHCl ₃)	4 1/2 Stdn. B ^b , 35°	98.8 g)	59—60.5° Benzol/ Cyclohexan	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ (166.2)	Ber. 57.81	6.06	18.86	Gef. 58.03 6.00 18.68

Bu₂O = Di-n-butyläther. ^a) Mit frisch dest. Acetaldehyd. ^b) 18a·HCl; daraus mit 1 Mol KHC₂O₃/Mol 18a·HCl in Methanol **18a** (92.0%) freigesetzt und i. Vak. (Bad von 130—160°) destilliert. ^c) Mit Paralehd. ^d) Rotes **18a**: Die vom Katalysator abseugte Hydrierlösung wird nach Zusatz von 1 Mol KHCO₃/Mol **18a**·HCl eingengt, **18a** in absol. Methanol aufgenommen, die Lösung vom KCl abseugt und i. Vak. zur Trockne eingengt. ^e) Aus 10.0 mmol **18a** und 10.0 mmol Oxalsäure-dihydrat in 10 cm Äthanol. ^f) IR-Spektrum (in CHCl₃) übereinstimmend mit dem von **18c** aus **21c**¹⁷⁾; $\nu(\text{CO})$ 1685/cm (in KBr). ^g) Kristalliner Rückstand der i. Vak. zur Trockne eingengten Hydrierlösung; Schmp. 3—7° unter dem der analysenreinen Substanz. ^h) Lösungsmittelmenge größer als für **18b**. ⁱ) Aus rohem **18i** (1 Mol) mit 1.1 Mol äthanol. Oxalsäure-dihydrat; bezogen auf **16i**. ^k) 1696/cm (in KBr).

getrocknete Lösung hinterläßt nach Abziehen des Methylenchlorids 25.0 g (89.0%) **18e** vom Schmp. 79–83°, aus Di-n-butyläther farblose Nadeln, Schmp. 86–87°, keine Depression mit **18e** aus **16e**. Mit Äthanol. *Oxalsäure* liefert **18e** aus **19e** ein *Oxalat* vom Schmp. 179–180° (Äthanol), keine Depression mit **18e**-Oxalat, das über **16e** gewonnen wurde.

$C_{10}H_{13}N_2O]C_2HO_4$ (266.2) Ber. C 54.14 H 5.31 Gef. C 54.10 H 5.57

Die IR-Spektren des über **19e** und des über **16e** erhaltenen **18e** stimmen überein.

7-Oxo-3.3-dimethyl-1.2-bis-methoxycarbonyl-6.7-dihydro-3H.5H-pyrazolo [1.2-a] pyrazol (13b): Man kocht die Lösung aus 2.050 g (16.3 mMol) **16b**, 2.309 g (16.3 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 25 ccm absol. Methylenchlorid 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß. Die klare gelbe Lösung hinterläßt nach Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt i. Vak. bei 80° (45 Min.), 3.997 g (91.6%) **13b**, gelbe Kristalle aus n-Propanol, Schmp. 138–139°. Die Gelbfärbung von **13b** bleibt sowohl bei Behandlung mit Aktivkohle (in n-Propanol) als auch mit Aluminiumoxid (in Methylenchlorid) bestehen.

$C_{12}H_{16}N_2O_5$ (268.3) Ber. C 53.72 H 6.01 N 10.44 Gef. C 53.98 H 6.08 N 10.83

3.5-Dioxo-1.1-dimethyl-2-phenyl-perhydro-pyrazolo[1.2-a]-s-triazol (14b): Man kocht die Lösung aus 2.524 g (20.0 mMol) **16b**, 2.382 g (20.0 mMol) *Phenylisocyanat* und 20 ccm absol. Methylenchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß, zieht das Methylenchlorid ab und beläßt den kristallinen Rückstand 60 Min. bei 60° i. Vak. ; 4.792 g (97.6%) **14b**, aus n-Propanol farblose Stäbchen, Schmp. 135–138°. **14b** schmilzt innerhalb von 3°, wenn man es bei 130° auf den Mikroheiztisch aufbringt; bei längerem Erhitzen erfolgt Zersetzung in Umkehrung der Bildungsreaktion.

$C_{13}H_{15}N_3O_2$ (245.3) Ber. C 63.65 H 6.16 N 17.13 Gef. C 63.38 H 6.09 N 16.99

5-Oxo-3-thioxo-1.1-dimethyl-2-phenyl-perhydro-pyrazolo[1.2-a]-s-triazol (15b): 3.79 g (30.0 mMol) **16b**, 4.06 g (30.0 mMol) *Phenylsenföl* und 15 ccm absol. Chloroform werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Aus dem Rückstand wird zunächst mit dreimal 10 ccm Äther das unumgesetzte Phenylsenföl, dann mit 20 ccm Wasser **16b** abgetrennt und sofort anschließend mit insgesamt 40 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Der über Na_2SO_4 getrocknete Chloroformextrakt hinterläßt nach Einengen i. Vak. 2.72 g eines festen Produktes, von dem nach Durcharbeiten mit 10 ccm Methanol von 20° 1.21 g (15.4%) farbloses kristallines **15b** ungelöst bleiben, Schmp. 127–128°, aus n-Propanol Schmp. 128–129°.

$C_{13}H_{15}N_3OS$ (261.4) Ber. C 59.73 H 5.78 S 12.27 Gef. C 60.07 H 6.00 S 12.45

[139/68]