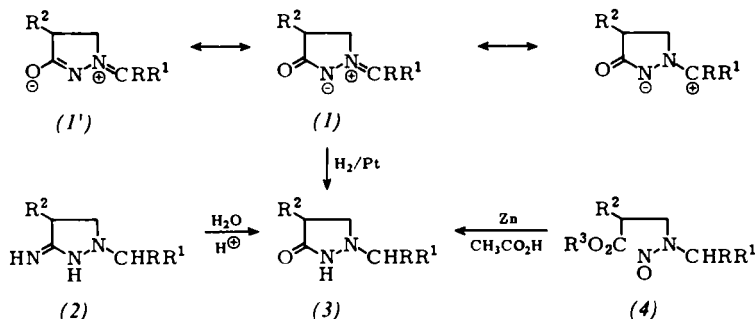


- [7] H. E. Mery u. J. R. McClellan, *Tetrahedron* 19, 749 (1963).
 [8] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 755, 773.
 [9] C. Rappe u. L. Knutsson, *Acta chem. scand.* 21, 163 (1967).
 [10] Fp = 267–269 °C aus Äthanol, Vergleich mit Präparat nach [8], dort Seite 759.
 [11] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2788 (1963).
 [12] Die Kristalle zerfließen nach kurzer Zeit unter Zersetzung.
 [13] Das Bis-diketal wurde von R. W. Hoffmann et al., *Chem. Ber.* 99, 1892 (1966), hergestellt und untersucht. Tetra(dimethylamino)äthyliden nach H. Brederick et al., *Angew. Chem.* 78, 984 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 972 (1966).

Synthesen mit 1-Alkyliden- und 1-Aralkyliden-3-pyrazolidon-*N,N*-betainen, einem neuen Typ stabiler Azomethinimine

Von H. Dorn und A. Otto^[*]

Azomethinimine wurden zwar als Zwischenstufen der Bildung von Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen aus 1,2-disubstituierten Hydrazinen und Aldehyden postuliert^[1], ihre Isolierung gelang aber nur in zwei Fällen, nämlich als tiefblaue „Anhydrobasen“ aus *N*-(Arylamino)pyridinium-jodiden^[2] und als orangerote Produkte aus Aryldiazocyaniden und Diazo-fluoren^[3]. Wir fanden, daß man aus 3-Pyrazolidon und Carbonylverbindungen mit 80–90 % Ausbeute sehr einfach stabile Azomethinimine erhält. Diese allgemein anwendbare Reaktion verläuft exotherm und kann ohne Lösungsmittel oder in Methanol durchgeführt werden. Die kristallinen Azomethinimine (1) werden nach dem Trocknen im Vakuum über P₄O₁₀ aus Alkoholen oder Dioxan umkristallisiert. Sie sind farblos, wenn man nicht in R¹ farbvertiefende Substituenten (NO₂, 4-Dialkylamino) einführt.



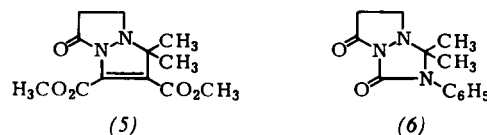
	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	ν (CO) (cm ⁻¹)	ν (C=N) (cm ⁻¹)
(1a)	CH ₃	CH ₃	H	156–160	1600 [a]	1665 [a]
(1b)	Cyclohexyliden		H	155–160	1605 [a]	1660 [a]
(1c)	H	C ₆ H ₅	H	205–208	1600 [a]	1680/1655 [a]
(1d)	H	4-Cl–C ₆ H ₄	H	214–217	1600 [a]	1675/1660 [a]
(1e)	H	4-H ₃ CO–C ₆ H ₄	H	187–189	1610 [b]	1687/1667 [b]
					1613 [a]	1680/1662 [a]
(1f)	H	2-Furyl	H	213–216	1608 [b]	1680/1655 [b]
(1g)	H	5-Nitro-2-furyl	H	Zers. ab 230	1604 [a]	1678/1658 [a]
(1h)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	139–141	1596 [a]	1668 [a]
(3a)	CH ₃	CH ₃	H	80–81	1700 [b]	
(3b)	H	C ₆ H ₁₁	H	90–91	1700 [b]	
					1685 [a]	
(3c)	H	C ₆ H ₅	H	86–87	1705 [b]	
(3d)	H	4-Cl–C ₆ H ₄	H	105–106	1695 [b]	
(3e)	H	4-H ₃ CO–C ₆ H ₄	H	57–58	1695 [b]	
(3f)	H	2-Furyl	H	59–60,5	1688 [b]	
					1696 [a]	
(3h)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	72–72,5	1698 [b]	

[a] In KBr; [b] In CHCl₃.

Auf Grund ihres Molekulargewichts und ihres chemischen Verhaltens können die Produkte (1) weder Hexahydro-1,2,4,5-tetrazine noch β-Lactame sein. Ihre säurekatalysierte Hydrolyse liefert quantitativ die Ausgangsstoffe zurück. Die katalytische Hydrierung (Methanol, Adams-Pt, Normaldruck) führt mit quantitativer Ausbeute zu 1-substituierten 3-Pyrazolidonen (3). Da neuerdings 3-Pyrazolidon^[4] und dessen C-Alkyl-Derivate^[5] leicht zugänglich sind, bedeutet diese Reaktion eine sehr einfache Synthese 1-substituierter 3-Pyrazolidone^[6].

Die Stellung von CRR¹ in (1) und (3) folgt aus der Synthese von (3a) und (3b) über die *N*-Nitroso-β-aminopropionsäure-ester (4) und von (3c) durch saure Hydrolyse des durch Cyclisieren von 1-Benzyl-1-(β-cyanäthyl)hydrazin^[7] gewonnenen 1-Benzyl-3-iminopyrazolidins (2c).

In Übereinstimmung mit der Azomethinimin-Struktur zeigen die IR-Spektren von (1) intensive Banden um 1670 und 1600 cm⁻¹, von denen die letzteren, intensiveren der Carbonylschwingung zuzuordnen sind. Ihre Verschiebung nach niederen Frequenzen im Vergleich zu den entsprechenden Pyrazolidonen weist auf die Beteiligung der Grenzstruktur (1') hin. Die NMR-Spektren von (1a), (1c), (1e) und der aus 2,2,6,6-Tetradeuteriocyclohexanon synthetisierten, zu (1b) analogen Verbindung entsprechen der Azomethinimin-Struktur (1); (1a) (in CDCl₃) zeigt für die beiden Methylgruppen zwei Singulets bei τ = 7,62 und 7,73.



Mit Dipolarophilen liefern die Azomethinimine (1) in sehr guten Ausbeuten Azapyrrolizidine, u.a. Dimethyl(5,5-dimethyl-1-oxo-Δ⁶-pyrazolidino[1,2-*a*]pyrazolin-6,7-dicarboxy-

lat) (5) [Fp = 138–139 °C] und 5,5-Dimethyl-6-phenyl-pyrazolidino[1,2-*a*]triazolidin-1,7-dion (6) [Fp = 135–137 °C].

Eingegangen am 18. Dezember 1967 [Z 687]

[*] Dr. H. Dorn und Dipl.-Chem. A. Otto
 Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
 DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] E. Schmitz, *Chem. Ber.* 91, 1495 (1958); R. Grashey, R. Huisgen u. K. K. Sun, *J. org. Chemistry* 30, 74 (1965); G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter u. H. Böhlke, *Chem. Ber.* 99, 1678 (1966).

[2] W. Schneider u. F. Seebach, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 54, 2285 (1921); K. Dimroth, G. Arnoldy, S. v. Eicken u. G. Schiffer, *Liebigs Ann. Chem.* 604, 221 (1957).

[3] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, *Tetrahedron Letters* 1960, 1.

[4] H. Dorn u. A. Zubek, *Z. Chem.* 7, 150 (1967).

[5] Th. Lieser u. K. Kemmner, *Chem. Ber.* 84, 10 (1951); H. Stetter u. K. Findeisen, *ibid.* 98, 3231 (1965).

[6] Patente angemeldet.

[7] H. Dorn u. K. Walter, *Z. Chem.* 7, 151 (1967).