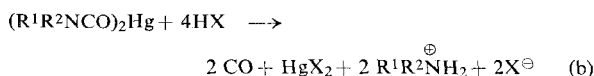


R^1R^2NH	PCO [atm]	R^1	R^2	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\tilde{\nu}_{CO}$ [cm ⁻¹]	$\tau(N-CH-)$
Dimethylamin	60	CH ₃	CH ₃	43	148–149	1555	6,72 (s), 6,10 (s)
Diäthylamin	1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	64	138–139	1575	6,29 (q), 6,58 (q)
Methylbenzylamin	1	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	67	138	1560	6,83, 6,98, 7,17, 7,22, 5,12, 5,26, 5,40, 5,43 (je s)
Pyrrolidin	1	(CH ₂) ₄		45	96	1530	6,20 (t), 6,62 (t)
Piperidin	1	(CH ₂) ₅		25	102	1555	6,26 (t), 6,47 (t)
Morpholin	1	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		20,5	196	1560	6,26 (m), 6,38 (m)

die chemischen Verschiebungen der N-CH-Protonen im NMR-Spektrum (vgl. Tab.).

Die Verbindungen sind gegen konzentrierte Schwefelsäure beständig, zersetzen sich aber in verdünnten Mineralsäuren



gemäß Gl. (b), wobei die Zerfallsgeschwindigkeit ($\tau_{1/2}$) von der Nucleophilie des Anions abhängt. Beispielsweise beträgt $\tau_{1/2}$ des Bis(N,N-diäthylcarbamoyl)quecksilbers in Eisessig/Natriumacetat (0,03 Mol/l; pH \approx 4,75) in Gegenwart von je 0,56 Mol/l Chlorid-, Bromid- und Jodidionen etwa 46, 4,2 bzw. 0,4 min.

Wie Versuche mit Bis(N,N-dimethylcarbamoyl)- und Bis(N,N-diäthylcarbamoyl)quecksilber ergaben, ist die Amino- oder die Carbamoylgruppe auf andere Atome übertragbar. So erhielten wir mit Acetylchlorid N,N-Diäthylacetamid (59 %), mit Benzylchlorid Dimethylbenzylamin (23 %) und mit Brom N,N-Diäthylcarbamoylbromid (72 %) [3].

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 209]

[1] H. W. Sternberg u. I. Wender, International Conference on Co-ordination Chemistry. Special Publications No. 13, The Chemical Society, London 1959, S. 35. R. F. Heck: Insertion Reactions of Metal Complexes, Mechanisms of Inorganic Reactions. Advances in Chemistry Series No. 49, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965; dort weitere Lit.

[2] Vgl. aber die Darstellung von $R_2NCOFe(CO)_2C_2H_5$ aus $NaFe(CO)_2C_2H_5$ und Carbamoylchloriden (R. B. King, J. Amer. chem. Soc. 85, 1918 (1963)).

[3] Isoliert als Tetraäthylharnstoff durch nachträgliche Umsetzung mit Diäthylamin.

Synthese von 3(5)-Pyrazolon und 1-substituierten 5-Pyrazolonen [1]

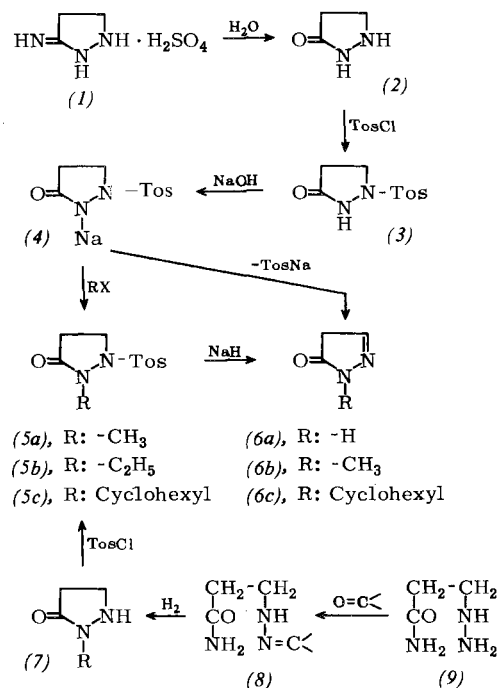
Von Dr. H. Dorn, Dr. A. Zubek und Prof. Dr. G. Hilgetag

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Die klassischen Synthesen [2] von 3(5)-Pyrazolon (6a) sind unbefriedigend, konnten aber bisher nicht verbessert werden. Ein neuer und präparativ günstiger Weg zu (6a) ergab sich, nachdem das neuerdings leicht erhältliche [3] 3-Amino- Δ^3 -pyrazolinium-sulfat (1) durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösung quantitativ in das bisher schwer zugängliche 3-Pyrazolidon (2) überführt werden konnte. Dieses läßt sich mit Arensulfonchloriden bei 20 °C in Methylenchlorid mit 1 Mol Pyridin als HCl-Akzeptor an einem der beiden N-Atome

sulfonylieren, z. B. mit Tosylchlorid zu 1-(p-Toluolsulfonyl)-3-pyrazolidon (3), Fp = 168–169 °C. Mit Alkali-hydroxiden entstehen aus (3) die Alkalisalze, z. B. (4), die beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. in Toluol, auf 105 °C, in wenigen Minuten 1 Mol Sulfonat abspalten, wobei in ausgezeichneter Ausbeute (6a), Fp = 163–164 °C, Fp_{lit} des 4-Phenylazo-Derivates: 195–197 °C, entsteht.

Die Sulfonat-Eliminierung aus 1-substituierten 2-Tosyl-5-pyrazolidonen (5) verläuft nicht so leicht, ist aber mit Natriumhydrid in siedendem Dioxan mit Ausbeuten von 70–90 % möglich. Damit fanden wir einen Syntheseweg zu den bisher nicht darstellbaren 1-Alkyl-5-pyrazolonen, z. B. (6b), Fp = 108–110 °C, Fp des 4-Phenylazo-Derivates: 115–117 °C; (6c), Fp = 152–153 °C, Fp des 4-Phenylazo-Derivates: 98–99 °C. Die Zwischenprodukte (5a), Fp = 128–130 °C, $\nu(CO) = 1707$ cm⁻¹, $\nu(SO_2\text{sym.}) = 1166$ cm⁻¹, $\nu(SO_2\text{asym.}) = 1352$ cm⁻¹; (5b), Fp = 126–127 °C und (5c), Fp = 118–120 °C, sind entweder durch Alkylieren der Alkalisalze (4) oder durch Umsetzung der 1-substituierten 5-Pyrazolidone (7) mit Arensulfonchloriden in Methylenchlorid mit Triäthylamin als HCl-Akzeptor bei 20 °C zugänglich.



Von den 1-substituierten 5-Pyrazolidonen (7) waren bisher nur die mit R = Aryl bekannt [4]. Durch katalytische Hydrierung [Adams-Pt, 20 °C, 200 at, Eisessig] der Hydrazone (8) aus β -Hydrazino-propionamid (9) und Ketonen sind nun auch Vertreter von (7) mit R = Alkyl erhältlich, z. B. 1-Cyclohexyl-5-pyrazolidon [(7), R = Cyclohexyl, Fp = 84,5 bis 85,5 °C] mit 43 % Ausbeute.

Die Stellung des Tosylrestes in (3) ist durch Tosylierung von 1-Methyl-3-pyrazolidon zu dem (5a) isomeren 2-(p-Toluolsulfonyl)-1-methyl-3-pyrazolidon [Fp = 111–113 °C; 1R: 1744 (CO), 1335 (SO₂ asym.), 1175 u. 1159 (SO₂ sym.)] gesichert.

Eingegangen am 9. Mai 1966 [Z 232]

[1] Redox-Spaltung von Sulfonamiden, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Dorn, G. Hilgetag u. A. Zubek, Chem. Ber. 99, 183 (1966).

[2] S. Ruhemann u. K. J. P. Orton, J. chem. Soc. (London) 1895, 1002; L. Knorr, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 253 (1896).

[3] H. Dorn u. A. Zubek, Z. Chem. 5, 457 (1965).

[4] F. Stolz, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 630 (1895); H. Dorn, A. Zubek u. G. Hilgetag, Chem. Ber. 98, 3377 (1965).