

der Isomerisierung eine ausgeprägtere Ladungslokalisierung erforderlich macht als derjenige der Topomerisierung^[11].

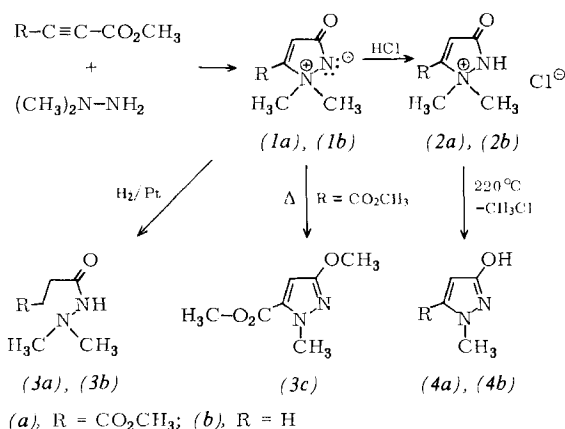
Eingegangen am 30. April 1975,
in gekürzter Form am 20. Mai 1975 [Z 250]

- [1] So erfordert die Rotation von *trans*-Bindungen im [18]Annulen eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 16.1$ kcal/mol [2], während das [17]Annulen-Anion [3] und das [16]Annulen-Dianion selbst beim Erwärmen auf 140°C [4] keine Linienverbreiterung im ¹H-NMR-Spektrum zeigen.
- [2] J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971); F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).
- [3] G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 350 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 325 (1973); G. Schröder, persönliche Mitteilung.
- [4] J. F. M. Oth, G. Anthoine u. J. M. Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6265.
- [5] G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).
- [6] Herrn Prof. G. Binsch, Universität München, danken wir für wertvolle Hinweise und das Programm DNMR II.
- [7] S. Forsén u. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963); F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 89, 760 (1967).
- [8] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 161 ff.; Herrn Prof. L. Bieberbach danken wir für die Mithilfe bei einigen mathematischen Problemen.
- [9] S. Masamune, K. Hojo, K. Hojo, G. Bigam u. D. L. Rabenstein, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4966 (1971).
- [10] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2852 (1963); E. A. Lalancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).
- [11] G. Boche u. A. Bieberbach, noch unveröffentlicht.

Stabile Pyrazolium-Betaine durch Addition von 1,1-Dialkylhydrazinen an Acetylen-carbonsäureester

Von Wolfgang Sucrow, Marion Slopianka und Vasilios Bardakos^[*]

Während die Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an α,β -ungesättigte Ester zu Pyrazolinium-Betainen schon vor längerer Zeit beschrieben wurde^[1], war die analoge Reaktion mit Acetylen-carbonsäureestern nicht bekannt. Drei der dabei erwarteten Pyrazolium-Betaine erhielten Lockley und Lwowski^[2] kürzlich durch Abfangen von Aminoisocyanaten mit Acetylenen, doch ist das Substitutionsmuster dieser Reaktion anders als bei der hier beschriebenen direkten Darstellung.



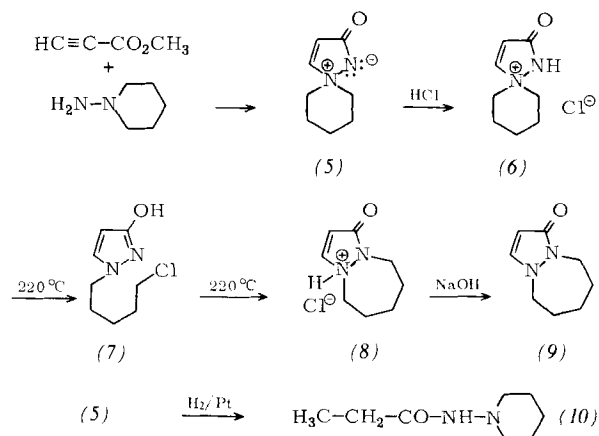
Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an Acetylen-carbonsäure-dimethylester in wäbrigem Äthanol bei 0°C gibt in

[*] Prof. Dr. W. Sucrow und M. Slopianka
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

Dr. V. Bardakos
Laboratorium für Organische Chemie der Nationalen Technischen Hochschule Athen (Griechenland)
Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin

40proz. Ausbeute das Betain (1a), dessen instabiles Hydrogenchlorid (2a) unter Abspaltung von Chlormethan zum bekannten 3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (4a)^[3] reagiert. Thermolyse von (1a) führt unter Methyl-Verschiebung zum Methyläther (3c), doch findet die Hydrogenolyse von (1a) im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lockley und Lwowski^[2] hauptsächlich an der =C-N-Bindung statt und führt zum (auch unabhängig synthetisierten) Bernsteinsäure-Derivat (3a).

Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an Propionsäure-methylester gibt das Betain (1b), dessen stabiles Hydrogenchlorid (2b) zum 3-Hydroxy-1-methylpyrazol (4b)^[3] thermolysiert wird. Die direkte Thermolyse von (1b) ist weniger übersichtlich als die von (1a); die Hydrogenolyse von (1b) ergibt überwiegend Propionsäure-N,N-dimethylhydrazid (3b).



Die Spaltung der Pyrazoliumchloride vom Typ (2) unter Eliminierung von Alkylhalogenid kann besonders klar am Additionsprodukt (5) aus 1-Aminopiperidin und Propionsäure-methylester beobachtet werden. Das Hydrogenchlorid (6) zerfällt thermisch zum 1-(5-Chlorpentyl)-3-hydroxypyrazol (7), das bei längerem Erhitzen zum Hydrogenchlorid (8) cyclisiert, aus dem die Base (9) freigesetzt wird. Auch (5) gibt bei der Hydrogenolyse hauptsächlich das substituierte Hydrazid der Propionsäure (10).

Alle Verbindungen sind durch spektrale Daten und korrekte Elementaranalysen belegt.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1.68 g (20 mmol) Propionsäure-methylester in 40 ml Methanol/Wasser (1:1) tropft man bei 0°C die Lösung von 1.20 g (20 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 20 ml Methanol/Wasser, rührt 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemperatur und dampft im Vakuum ein. Aus Methanol kristallisieren 0.87 g (39%) (1b), Fp = 230°C; IR (KBr): 1640, 1590 cm⁻¹; ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 3.31 (s, N(CH₃)₂); 6.32 (d, $\overset{\ominus}{\text{O}}\text{C}-\text{CH}=\text{N}$); 7.94 (d, $\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CH}=\text{N}$, J = 3.2 Hz); Massenspektrum (70 eV): m/e: 112 (M⁺, 100%), 97 (30%), 83 (52%), 42 (85%).

Eingegangen am 23. April 1975 [Z 246]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55781-83-4 / (1b): 36555-26-7 / (2a): 55781-84-5 / (2b): 55781-85-6 / (3a): 28402-64-4 / (3b): 17883-59-9 / (3c): 55781-86-7 / (4a): 52867-42-2 / (4b): 52867-35-3 / (5): 55781-87-8 / (6): 55781-88-9 / (7): 55781-89-0 / (8): 55781-90-3 / (9): 55781-91-4 / (10): 55781-92-5 / Acetylen-carbonsäuredimethylester: 762-42-5 / Propionsäure-methylester: 922-67-8 / 1,1-Dimethylhydrazin: 57-14-7 / 1-Aminopiperidin: 2213-43-6.

- [1] N. P. Zapevalova u. T. A. Sokolova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1442; N. P. Zapevalova, L. A. Ovsyannikova u. T. A. Sokolova, ibid. 1966, 2200; Chem. Abstr. 63, 16329 (1965); 66, 85394 (1967).
- [2] W. J. S. Lockley u. W. Lwowski, Tetrahedron Lett. 1974, 4263.
- [3] W. Sucrow, C. Mentzel u. M. Slopianka, Chem. Ber. 107, 1318 (1974).