

THOMAS KAUFFMANN und HORST MÜLLER

Metallhydrazide, V¹⁾**Direkte Überführung von Dienen in Azine und Pyrazole durch gleichzeitige Einwirkung von Natriumhydrazid und Hydrazin**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 26. März 1963)

Isopren, 2,3-Dimethyl-butadien und Pentadien-(1.3) reagieren in Äther bereits unterhalb von 20° mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin unter starker Ammoniak-Entwicklung; bei der entsprechenden Reaktion mit Hexadien-(2.4) muß auf 50—60° erwärmt werden. Die Umsetzung der beiden ersten Diene führt hauptsächlich zu β,β' -Dimethyl-crotonaldazin bzw. $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-crotonaldazin, die beiden anderen gehen in 3.5-Dimethyl-pyrazol bzw. 3(5)-Methyl-5(3)-äthyl-pyrazol über. Aus Isopren entsteht als Nebenprodukt 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin. Die Konstitution der Pyrazole ist durch Synthese bewiesen, die der übrigen Produkte ergibt sich aus Abbaureaktionen und den Spektren.

Natriumhydrazid addiert sich in ätherischer Lösung an Butadien unter Bildung von *N,N*-Dicrotyl-hydrazin²⁾. Dagegen reagieren die in Tab. 1 aufgeführten Diene in Äther oder Benzol nur dann mit Natriumhydrazid, wenn freies Hydrazin im Reaktionsgemisch vorliegt. Überraschenderweise verlaufen diese Reaktionen unter starker Ammoniak-Entwicklung und führen nicht zu Substitutionsprodukten des Hydrazins, sondern hauptsächlich zu Azinen oder Pyrazolen, d. h. zu wasserstoffärmeren Produkten. — Diese Reaktionen verdienen Interesse, da bisher keine Methode zur direkten Überführung von Dienen in Azine oder Pyrazole bekannt ist.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Umsetzung von Isopren, 2,3-Dimethyl-butadien-(1.3), Pentadien-(1.3) und Hexadien-(2.4) mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin sowie die Strukturaufklärung der Reaktionsprodukte.

A. DIE UMSETZUNGEN

Läßt man einer freies Hydrazin enthaltenden Suspension von Natriumhydrazid in Äther unter Eiskühlung bei $\sim 0^\circ$ Isopren zutropfen, so entwickelt sich unter starkem Temperaturanstieg und Verfärbung des Reaktionsgemisches nach Orange stürmisch Ammoniak. Unter entsprechenden Erscheinungen reagieren 2,3-Dimethyl-butadien, Pentadien-(1.3) und Hexadien-(2.4) mit Natriumhydrazid und Hydrazin, allerdings muß die Temperatur bei den beiden ersten Dienen auf 10° und beim Hexadien-(2.4) auf 50—60° erhöht werden. Dagegen reagiert 2.5-Dimethyl-hexadien-(2.4) auch bei stundenlangem Erhitzen auf 60° nicht mit dem System Natriumhydrazid/Hydrazin.

¹⁾ IV. Mitteil.: TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und W. SCHOENECK, Chem. Ber. 96, 999 [1963]

²⁾ CH. KOSEL, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1962.

Tab. 1. Umsetzungen von Dienen mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Dien (D) (vgl. Spalte 2)	Mol.-Verh. D:Hydrazid :Hydrazin	Reaktions- temp.	Reaktionsprodukte	Ausb. a) %
Isopren	1:1.3:2.6	35°	β,β' -Dimethyl-crotonaldazin (III)	62
Isopren	1:0.5:1	35°	5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V)	1.6
2.3-Dimethyl- butadien-(1.3)	1:0.9:1.8	35°	5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V) ³⁾	11.5
Pentadien-(1.3)	1:2.2:4.4	35°	$\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl- crotonaldazin (VIII)	70
Hexadien-(2.4)	1:3:2.1	50–60° ^{b)}	3.5-Dimethyl-pyrazol (XIV)	54
2.5-Dimethyl- hexadien-(2.4)	1:3:3	60° ^{b)}	3-Methyl-5-äthyl-pyrazol ⁴⁾ (XV)	53
			keine Reaktion	

a) Bez. auf eingesetztes Dien. b) Lösungsmittel: Benzol. Die übrigen Umsetzungen erfolgten in Diäthyläther.

Die Versuche, bei denen Reaktion eintrat, wurden jeweils nach dem Abklingen der Ammoniak-Entwicklung⁵⁾ durch aufeinanderfolgende Zugabe von Methanol und Wasser abgebrochen. Bei der Aufarbeitung des Hydrolysats wurde bei der Umsetzung mit Isopren bzw. 2.3-Dimethyl-butadien als Hauptprodukt eine gelbe, kristalline Base vom Schmp. 108° bzw. 110° isoliert. Bei der Umsetzung mit Pentadien-(1.3) bzw. Hexadien-(2.4) entstand dagegen ein farbloses kristallines Produkt vom Schmp. 107–108° bzw. ein farbloses Öl vom Sdp._{0.4} 80–85°. Wie im Abschnitt B. der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, handelt es sich bei den beiden gelben Produkten um β,β' -Dimethyl- bzw. $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-crotonaldazin (III bzw. VIII), bei den farblosen Basen dagegen um 3.5-Dimethyl- bzw. 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol⁴⁾ (XIV bzw. XV) (Ausbeuten s. Tab. 1). Im Gegensatz zum 3.5-Dimethyl-pyrazol⁶⁾ sind die Reaktionsprodukte III, VIII und XV anscheinend noch nicht beschrieben.

Beim Versuch mit Isopren konnte außer dem als Hauptprodukt anfallenden Azin als Nebenprodukt eine farblose ölige Base vom Sdp.₁₄ 43° isoliert werden, in der, wie ebenfalls im Abschnitt B. gezeigt wird, das 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V) vorliegen dürfte. Das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte ist vom Verhältnis Natriumhydrazid/Isopren abhängig: ein Überschuß des Hydrazids begünstigt die Bildung des Azins, ein Überschuß an Isopren die des Pyrazolins. Bei den bisher durchgeführten Versuchen betrug die Pyrazolin-Ausbeute, bezogen auf Isopren, bestenfalls 11.5%.

Formal lassen sich die oben beschriebenen Reaktionen durch die nachstehenden Bruttogleichungen darstellen:

Azinbildung aus Isopren und 2.3-Dimethyl-butadien:



Pyrazol-Bildung aus Pentadien-(1.3) und Hexadien-(2.4):



³⁾ Die übrigen, z. T. polymeren Reaktionsprodukte wurden noch nicht näher untersucht.

⁴⁾ Oder das dazu tautomere 5-Methyl-3-äthyl-pyrazol.

⁵⁾ Eine geringe Ammoniak-Entwicklung erfolgt auch nach beendeter Reaktion durch die vom Natriumhydrazid katalysierte langsame Zersetzung des Hydrazins.

⁶⁾ R. v. ROTHENBURG, J. prakt. Chem. [2] 52, 45 [1895].

Pyrazolin-Bildung aus Isopren:



Die Gleichungen zeigen, daß neben der formalen Hydrazin-Anlagerung — in Wirklichkeit dürfte sich Natriumhydrazid addieren — jeweils Dehydrierungsreaktionen ablaufen, so daß man von einer dehydrierenden Hydrazinierung der Diene sprechen kann. Da das bei diesen Reaktionen entwickelte Gas zu 97–99% aus Ammoniak besteht (vgl. Versuchsteil), fungiert entweder Hydrazin oder Natriumhydrazid als Dehydrierungsmittel. Ersteres würde dabei zu 2 Moll. Ammoniak reduziert, das Natriumhydrazid dagegen zu Ammoniak und Natriumamid. Da Hydrazin das im Natriumamid gebundene Ammoniak in Freiheit setzt, läßt sich aus der Menge des entwickelten Ammoniaks nicht schließen, welches der beiden möglichen Dehydrierungsmittel wirksam ist. Es ist jedoch anzunehmen, daß das freie Hydrazin für die Dehydrierungen verantwortlich ist, denn bei der Einwirkung von Natriumhydrazid auf Butadien erfolgt in Abwesenheit von freiem Hydrazin nur Hydrazid-Addition²⁾, während in Gegenwart von Hydrazin dehydrierende Hydrazinierung zu 5-Methyl- Δ^2 -pyrazolin eintritt²⁾.

Im einzelnen soll der Mechanismus der hier beschriebenen Reaktionen in einer späteren Arbeit im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumhydrazid auf Butadien behandelt werden.

B. KONSTITUTIONSAUFKLÄRUNG DER REAKTIONSPRODUKTE

a) β,β' -Dimethyl- und $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-crotonaldazin

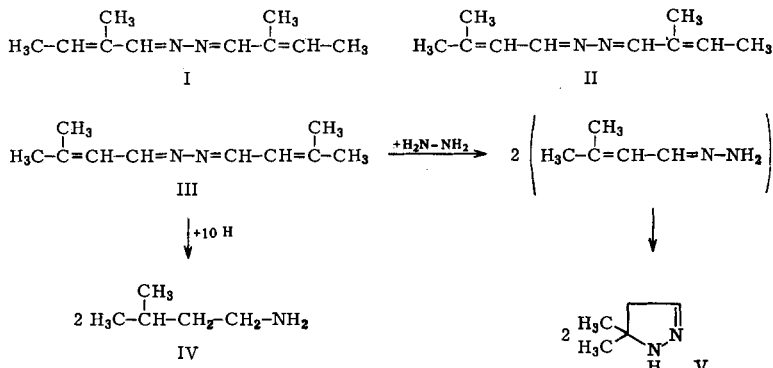
Die aus Isopren erhaltene kristalline *gelbe Verbindung vom Schmp. 108°* reagiert in wäßrig-alkoholischer Lösung neutral, bildet mit äther. Salz- bzw. Pikrinsäure ein Monohydrochlorid bzw. ein Monopikrat und besitzt den Analysenwerten und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$; aktiver Wasserstoff ist nicht enthalten. Das Absorptionsspektrum⁷⁾ ähnelt im sichtbaren und UV-Bereich dem des Crotonaldazins, das auch einen ähnlichen Schmelzpunkt (96°) aufweist. Auf Grund dieser Befunde war anzunehmen, daß ein Dimethylderivat des Crotonaldazins vorliegt. Das IR-Spektrum⁷⁾ stützt diese Annahme: die starke Bande bei 1640/cm und die schwächere Bande bei 1600/cm entsprechen der $\text{C}=\text{N}$ - bzw. $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbande des Crotonaldazins bei 1645 bzw. 1600/cm. Aufschlußreich für die Stellung der Methylgruppen ist, daß die starke, auf die out-of-plane-CH-Schwingung der Gruppierung $\text{RCH}=\text{HCR}'$ (*trans*) zurückzuführende Bande des Crotonaldazins bei 985/cm fehlt, und dafür eine starke Bande bei 860/cm auftritt, die auf die Gruppierung $\text{RCH}=\text{CR}'\text{R}''$ hindeutet⁸⁾.

Da unter den Bedingungen der Umsetzung von Natriumhydrazid mit Isopren eine Methylwanderung unwahrscheinlich ist, kamen für die Base vom Schmp. 108° in erster Linie die Strukturen I–III in Betracht.

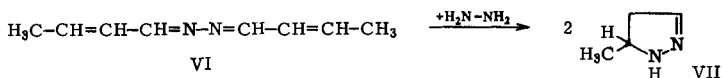
⁷⁾ HORST MÜLLER, Dissertat. Techn. Hochschule Darmstadt 1962.

⁸⁾ Vgl. L. J. BELLAMY, „The infra-red Spectra of Complex Molecules“, Methuen & Co. Ltd., London 1960.

Daß tatsächlich ein Crotonaldazin-Derivat vorliegt, geht besonders aus dem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung sowie bei der Hydrazinolyse hervor: Analog dem Crotonaldazin⁹⁾ nimmt die Base vom Schmp. 108° bei der Hydrierung mit Raney-Nickel rasch 4 Moll. und dann wesentlich langsamer ein 5. Mol. Wasserstoff auf und



bildet dabei 4-Amino-2-methyl-butan¹⁰⁾ (IV). Bei der Hydrazinolyse mit siedendem Hydrazinhydrat entsteht — analog zur Bildung von 5-Methyl- Δ^2 -pyrazolin (VII) bei der Hydrazinolyse des Crotonaldazins¹¹⁾ (VI) — eine flüssige Base, in der, wie im Abschnitt B.b) gezeigt wird, das anscheinend noch nicht beschriebene 5,5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V) vorliegt. Die Ausbeute an den Reaktionsprodukten IV und V, deren Einheitlichkeit durch die fast quantitative Überführung in das Pikrat gesichert ist, betrug 58 bzw. 71 %. Somit ist für die Base vom Schmp. 108° nicht nur die Struktur I, sondern auch die asymm. Struktur II ausgeschlossen, denn aus II könnte 4-Amino-2-methyl-butan bzw. 5,5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin höchstens in 50-proz. Ausbeute entstehen. Von den 3 in Betracht gezogenen Formeln bleibt also nur III übrig.



Die Struktur III wird noch dadurch gestützt, daß bei der C-CH₃-Bestimmung nach R. KUHN und H. ROTH¹²⁾ nur 1.86 Moll. Essigsäure gebildet wurden; aus den Verbindungen I und II hätten etwa 4 bzw. 3 Moll. Essigsäure entstehen müssen.

Die durch Umsetzung von 2,3-Dimethyl-butadien mit Natriumhydrazid und Hydrazin erhaltene *gelbe Verbindung vom Schmp. 110°* besitzt die Summenformel C₁₂H₂₀N₂; sie enthält keinen aktiven Wasserstoff, und ihr UV-Spektrum gleicht dem des β,β' -Dimethyl-crotonaldazins fast völlig. In ätherischer Lösung tritt mit Chlorwasserstoff nicht aber mit Pikrinsäure Salzbildung ein, es liegt also wie im β,β' -Dimethyl-crotonaldazin eine schwache Base vor. — Diese Befunde ließen auf die Struktur VIII schließen.

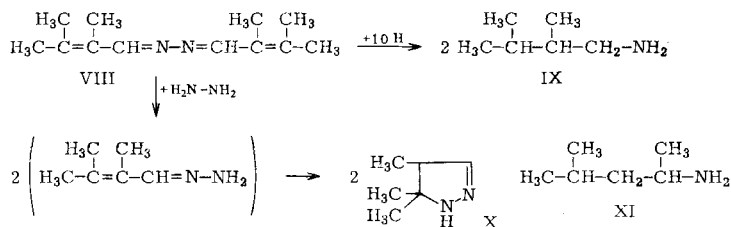
⁹⁾ J. SCHULZ, unveröffentlichter, im hiesigen Institut durchgeführter Versuch.

¹⁰⁾ A. WURTZ, Liebigs Ann. Chem. 76, 334 [1850]; Pikrat: E. SPÄTH und S. PROKOPP, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 479 [1924].

¹¹⁾ J. HLADIK, Mh. Chem. 24, 438 [1903].

¹²⁾ Vgl. H. ROTH, „Quantitative organische Mikroanalyse“, Springer-Verlag, Wien 1958. Bei der C-CH₃-Bestimmung mit der Chromsäure-Methode von R. KUHN und H. ROTH werden bei Verbindungen mit der Gruppierung C(CH₃)₂ ~0.8 Moll. Essigsäure erhalten.

Die Formel VIII wird durch folgende Befunde bestätigt: Die intensive Bande bei $\sim 1640/\text{cm}$ und die Bande geringerer Intensität bei $1600/\text{cm}$ im IR-Spektrum des Crotonaldazins und β,β' -Dimethyl-crotonaldazins, die von den CN- bzw. CC-Doppelbindungen herrühren dürften, finden sich auch im Spektrum der Base vom



Schmp. 110° (gef. 1640 und $1588/\text{cm}$). Dagegen fehlt die im Spektrum des Crotonaldazins bzw. β,β' -Dimethyl-crotonaldazins enthaltene, für die Gruppierung $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (*trans*) bzw. $\text{RCH}=\text{CR}'\text{R}''$ charakteristische Bande bei ~ 985 bzw. $\sim 860/\text{cm}$. Somit dürften sämtliche durch eine Doppelbindung verbundenen C-Atome durch Methylgruppen substituiert sein. Für die Struktur VIII spricht auch, daß bei der C-CH₃-Bestimmung 3.52 Moll. Essigsäure¹²⁾ erhalten wurden.

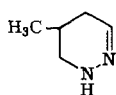
Schließlich verläuft auch die katalytische Hydrierung und die Hydrazinolyse in der erwarteten Weise: Analog zum Crotonaldazin und ihrem Dimethylderivat III nimmt die Verbindung bei der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel rasch 4 und verhältnismäßig langsam ein 5. Mol. Wasserstoff auf und geht dabei in ein primäres Amin über. Das in 73-proz. Ausbeute isolierte Amin, dessen Einheitlichkeit durch die fast quantitative Überführung in das Pikrat gesichert ist, besitzt die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ und 2 mit der Chromsäure-Methode¹²⁾ erfaßbare (gef. 1.31 Moll. Essigsäure) C-CH₃-Gruppen. Die Bandendoublets bei $3310/3250/\text{cm}$ und $1382/1368/\text{cm}$ im IR-Spektrum lassen auf eine Aminogruppe bzw. die Gruppierung $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ schließen. Somit kommen nur die Strukturen IX und XI in Betracht, von denen XI nicht zu treffen kann, da das der Hydrierung unterworfenen Azin sonst die Gruppierung $\text{RCH}=\text{CR}'\text{R}''$ enthalten müßte, was, wie gesagt, nicht der Fall ist.

Die Hydrazinolyse der Base vom Schmp. 110° sollte, wenn die Formel VIII richtig ist, zu dem Pyrazolin X führen. Tatsächlich besitzt das in 19-proz. Ausbeute erhaltene ölige, basische Hydrazinolyseprodukt die Summenformel $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, ein aktives H-Atom und zwei (gef. 1.72 Moll. Essigsäure) mit der Chromsäure-Methode¹²⁾ erfaßbare C-CH₃-Gruppen. Das IR-Spektrum der Base, die sich erwartungsgemäß mit Tosylchlorid in eine Monotosylverbindung überführen läßt, weist große Ähnlichkeit mit dem IR-Spektrum des 5-Methyl- und 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolins auf und läßt andererseits die zu erwartenden Abweichungen erkennen: Außer der für die NH-Gruppe und CN-Doppelbindung charakteristischen Bande bei 3320 bzw. $1585/\text{cm}$ findet sich die im Spektrum des 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolins enthaltene Doppelbande bei $1378/1362/\text{cm}$ wieder; somit dürfte in dem Hydrazinolyseprodukt die Gruppierung $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ vorliegen und zwar nicht in unmittelbarer Nachbarschaft zur CN-Doppelbindung, da sonst die Methylbanden etwas nach niedrigeren Frequenzen verschoben sein sollten⁸⁾. Dagegen fehlt die im IR-Spektrum des 5-Methyl- und 5.5-

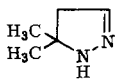
Dimethyl- Δ^2 -pyrazolins bei 1438/cm auftretende Bande, die nach R. N. JONES und A. R. H. COLE¹³⁾ für eine in einem Fünfring gelegene und einer Doppelbindung benachbarte Methylengruppe charakteristisch ist. Die dritte Methylgruppe, auf die das Ergebnis der C-CH₃-Bestimmung schließen läßt, dürfte sich daher, der Formel X entsprechend, in der 4-Stellung befinden. Daß sie nicht die 3-Stellung einnimmt, geht im übrigen daraus hervor, daß das Hydrazinolyseprodukt, wie das IR-Spektrum und die Depression beim Misch-Schmp. der Pikrate zeigt, mit dem von TH. CURTIUS und H. A. FÖRSTERLING¹⁴⁾ beschriebenen 3.5.5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolin nicht identisch ist. — Bei dem Hydrazinolyseprodukt der Base vom Schmp. 110° handelt es sich demnach um das 4.5.5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolin (X).

b) 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin

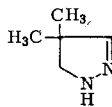
Die bei der Umsetzung von Isopren mit Natriumhydrazid und Hydrazin als Nebenprodukt erhaltene farblose *ölige Base vom Sdp.₁₄ 43°* hat die Summenformel C₅H₁₀N₂. Sie enthält ein aktives H-Atom und bildet dementsprechend mit Benzoylchlorid in Pyridin eine Monobenzoylverbindung, in der kein aktives H-Atom nachweisbar ist. Die Bande bei 3320/cm im IR-Spektrum zeigt eine NH-Gruppe an, die intensive Bande bei 1595/cm eine CN-Doppelbindung. Die Doppelbande bei 1382/1368/cm läßt auf 2 Methylgruppen schließen. Die Konstitution eines Methyl-tetrahydropyridazins, z. B. XII, ist daher sehr unwahrscheinlich, die eines Dimethyl-pyrazolins dagegen wahrscheinlich. Da mit der Chromsäure-Methode¹²⁾ nur 1 C-CH₃-Gruppe (gef. 0.73 Moll. Essigsäure) nachgewiesen werden konnte, sind von den möglichen Dimethyl-pyrazolinen nur V und XIII in Betracht zu ziehen.



XII



V



XIII

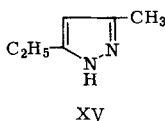
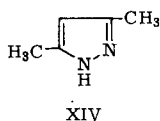
Eine Entscheidung zwischen V und XIII, von denen die letztere Formel schon deshalb kaum in Frage kommt, weil sie das Kohlenstoffgerüst des Ausgangsproduktes Isopren nicht enthält, erlaubt das IR-Spektrum: Die asymm. CH-Deformations-schwingungen von Methylene- und Methylgruppen werden durch die Nachbarschaft einer Doppelbindung nach kleineren Wellenzahlen verschoben⁸⁾. Das IR-Spektrum zeigt nun, wie es die Formel V erwarten läßt, eine Verschiebung der CH-Deformations-schwingungsbande der Methylengruppe, nicht aber der Methylgruppe. Die betreffende Bande der Methylengruppe liegt bei 1438/cm und somit genau gleich wie beim 5-Methyl- Δ^2 -pyrazolin (VII). Die beiden Basen zeigen auch sonst im IR-Spektrum zahlreiche Übereinstimmungen, und die UV-Spektren gleichen sich fast völlig. — Schließlich darf der Befund, daß die Base vom Sdp.₁₄ 43° mit dem Hydrazinolyseprodukt der Base vom Schmp. 108°, bei der es sich auf Grund der Spektren, der C-CH₃-Bestimmung und der Hydrierung zu 4-Amino-2-methyl-butan um β,β' -Dimethyl-crotonaldazin handelt, identisch ist, als starkes Argument für die Struktur V gewertet werden.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 5648 [1952].

¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 771 [1894].

c) 3.5-Dimethyl- und 3(5)-Methyl-5(3)-äthyl-pyrazol

Die bei der Umsetzung von Natriumhydrazid und Hydrazin mit Pentadien-(1.3) in 54-proz. Ausbeute erhaltene kristalline farblose Base vom Schmp. $107-108^{\circ}$ erwies sich mit dem von R. v. ROTHENBURG⁶⁾ beschriebenen 3.5-Dimethyl-pyrazol (XIV) identisch. — Auch die bei der Reaktion von Natriumhydrazid und Hydrazin mit Hexadien-(2.4) in 53-proz. Ausbeute gebildete ölige farblose Base vom Sdp._{0.4} $80-85^{\circ}$ stellt ein Pyrazol-Derivat dar. Die Verbindung wurde mit einer aus Propionylaceton und Hydrazin dargestellten Base der Summenformel $C_6H_{10}N_2$ identifiziert. Es kann sich daher nur um das noch nicht beschriebene 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol (XV) oder das dazu tautomere 5-Methyl-3-äthyl-pyrazol handeln.



Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für wertvolle finanzielle Unterstützung, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Allgemeines

Die Umsetzungen mit Natriumhydrazid wurden unter Reinstickstoff (0.02% O_2) in der früher beschriebenen¹⁵⁾, durch 1 cm dicke Plexiglas-Schutzschilder abgeschirmten Apparat durchgeführt. Die für die Umsetzungen mit Natriumhydrazid verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien waren sorgfältig getrocknet. Wasserfreies Hydrazin wurde nach der Vorschrift von G. BRAUNITZER^{16,17)} dargestellt.

2. Isopren

a) Umsetzung des Diens mit Natriumhydrazid und Hydrazin

α) Mit Natriumhydrazid-Überschuß¹⁸⁾; Vorschrift zur präparativen Darstellung von β,β' -Dimethyl-crotonaldazin (III): Wie beschrieben¹⁵⁾, wurde aus 0.24 Mol (10.0 g eines 90-proz. Präparates) Natriumamid, 0.72 Mol (23.0 g eines 98-proz. Präparates) Hydrazin und 100 ccm trockenem Äther eine auch freies Hydrazin enthaltende Natriumhydrazid-Suspension dargestellt. Die Suspension wurde mit Eis auf $\sim 0^{\circ}$ gekühlt und dann unter Reinstickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 0.185 Mol (12.6 g) frisch dest. Isopren in 20 ccm absol. Äther versetzt. Die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg sofort an, gleichzeitig setzte stürmische Gasentwicklung ein, und das Reaktionsgemisch färbte sich langsam orangefarben. Die Zugabe des Isoprens erfolgte so, daß der als Lösungsmittel dienende Äther trotz Eiskühlung beim Sieden gehalten wurde. Als nach der Zugabe des Diens die Temperatur im Reaktionsgefäß absank, wurde das Eisbad entfernt, was einen erneuten Anstieg der Reaktionstemperatur zur Folge hatte. Nach Absinken der Temperatur wurde auf 35° erwärmt, bis nach 2 Stdn. die Gasentwicklung praktisch aufgehört hatte. Das jetzt gelbe inhomogene Reaktionsgemisch wurde mit Eis auf $\sim 0^{\circ}$ gekühlt und tropfenweise mit einem Gemisch von 15 ccm Methanol und 50 ccm Äther versetzt und dann durch langsame Zugabe von 100 ccm Wasser hydrolysiert.

¹⁵⁾ TH. KAUFFMANN, CH. KOSEL und D. WOLF, Chem. Ber. **95**, 1540 [1962].

¹⁶⁾ Chem. Ber. **88**, 2029 [1955]; Gehaltsbestimmung: vgl. l. c.¹⁵⁾.

¹⁷⁾ Vgl. l. c.¹⁾, Anmerkung ²²⁾ (Explosionszwischenfall!).

¹⁸⁾ Molverhältnis: Isopren:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:1.3:2.6.

Es entstanden 2 gelbe Schichten, die im Scheidetrichter getrennt wurden. Die untere Schicht wurde nach Sättigen mit Kaliumcarbonat 4 mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde mit der oberen Schicht des Hydrolysats vereinigt und nach Trocknen mit Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad eingedampft.

Das zurückbleibende gelbe Öl wurde unter Verwendung eines Ölbadess i. Vak. destilliert. Das Destillat ging ohne Haltepunkt bei 18–20 Torr im Bereich von 35–85° über; es war anfangs farblos, gegen Ende der Destillation gelb gefärbt. Da der Kolbeninhalt sich bei höherer Temp. braun färbte, wurde die Badtemperatur nur bis 140° gesteigert. Der gelbe, ölige Destillationsrückstand kristallisierte beim Abkühlen in gelben Nadeln vom Schmp. 103–105° (7.4 g). Das blaßgelbe Destillat (7.0 g) wurde nochmals unter den oben genannten Bedingungen destilliert. Durch Absaugen des im Eisschrank größtenteils kristallin gewordenen Destillationsrückstandes wurden dabei weitere 2.1 g der Substanz vom Schmp. 103–105° erhalten; weitere 1.2 g ließen sich aus dem Rückstand gewinnen, der bei erneuter Destillation des blaßgelben 2. Destillats anfiel.

Das farblose 3. Destillat (3.8 g) trennte sich in zwei Schichten. Die untere bestand, wie durch Überführung in das Pikrat gezeigt wurde, im wesentlichen aus Hydrazin. Die obere Schicht enthielt neben Hydrazin 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin. Die Trennung der beiden Basen erfolgte wie unter 2.a, β) beschrieben. Die Ausbeute an dem als Pikrat (1.0 g) isolierten 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V) betrug 1.6%.

Die 3 Fraktionen der gelben kristallinen Substanz wurden zusammengefaßt. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) erhielt man 9.5 g gelbe Nadeln vom konst. Schmp. 108°. Wie im allgemeinen Teil begründet, liegt in der Verbindung, die in Wasser und Methanol wenig, in Äther und Chloroform dagegen gut löslich ist, β , β' -Dimethyl-crotonaldazin (III) vor. Ausb. 62%.

$C_{10}H_{16}N_2$ (164.2) Ber. C 73.20 H 8.82 N 17.05 ²¹²⁾ C-CH₃ 18.24
 Gef. C 73.36 H 9.77 N 16.84 C-CH₃ 16.96
 Mol.-Gew. 166 (kryoskop. in Benzol)

Das aus Äther mit überschüssiger äther. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 128°.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (393.4) Ber. C 49.00 H 4.87 N 17.85 Gef. C 49.17 H 5.03 N 17.66

Das aus Äthanol mit äthanol. Pikrolonsäure gefällte *Monopikrolonat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 150°.

$C_{10}H_{16}N_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (428.4) Ber. C 56.06 H 5.65 N 19.62 Gef. C 56.20 H 5.79 N 20.24

β) Mit Isopren-Überschuß¹⁹⁾; Präparative Darstellung von 5.5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V): Auf 3 Ansätze verteilt, wurden in Äther 0.83 Mol (56.4 g) Isopren mit 0.42 Mol Natriumhydrazid und 0.83 Mol Hydrazin zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung und Hydrolyse des Reaktionsgemisches erfolgten wie bei 2.a, α). Die bei der Hydrolyse entstandenen 2 gelbgefärbten Schichten der 3 Ansätze wurden getrennt, die wäßrige nach Sättigung mit Kaliumcarbonat 3 mal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Phasen hinterließen beim Abdampfen des Lösungsmittels 73.0 g blaßgelbes Öl. Bei dessen Destillation bei 14–15 Torr gingen bis zu einer Badtemperatur von 120° zwischen 45 und 60° ohne Haltepunkt 54.5 g nahezu farbloses Öl über. Als Rückstand verblieben 12.3 g braunes, zähflüssiges Öl, das auch bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank nicht kristallisierte.

Das ölige Destillat wurde unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit eiskalter halbkonz. Schwefelsäure versetzt, bis die Lösung mineralsauer war, und dann eine Stde. bei 0° gehalten.

¹⁹⁾ Molverhältnis: Isopren:Natriumhydrazid:Hydrazin = 1:0.5:1.

Nach Absaugen des ausgefallenen Hydrazinsulfats wurde unter Rühren und unter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaktion tropfenweise konz. Natronlauge zugesetzt. Vom ausgefallenen Natriumsulfat wurde abdekantiert und die dekantierte Lösung sowie das Natriumsulfat mehrmals mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten Ätherauszüge blieben 34.5 g eines rötlich gefärbten Öles zurück. Dessen Destillation ergab 11.6 g farblose Base vom Sdp.₁₄ 43—48°. Aus dem gelbgefärbten, braunen, zähflüssigen Destillationsrückstand, dessen nähere Untersuchung noch aussteht, kristallisierte auch bei längerem Aufbewahren im Eisschrank nichts aus. Aus der Rohbase vom Sdp.₁₄ 43—48° wurden durch zweimalige Redestillation 8.7 g farblose ölige Base vom Sdp.₁₄ 43° erhalten, bei der es sich, wie im allgemeinen Teil dargelegt, um das anscheinend noch nicht beschriebene 5,5-Dimethyl- Δ^2 -pyrazolin (V) handelt. Ausb. 21 % bzw. 11.5 %, bez. auf Natriumhydrazid bzw. Isopren. Die Base ist in Wasser mäßig löslich. An der Luft geht sie allmählich in eine braune harzige Masse über. Im Kühlschrank unter Stickstoff aufbewahrt, ist sie lange Zeit unverändert haltbar.

$C_5H_{10}N_2$ (98.1) Ber. C 61.20 H 10.28 N 28.50 ¹¹²⁾ C-CH₃ 15.28
 Gef. C 60.55 H 10.07 N 27.63 C-CH₃ 13.22
 Ber. 1 akt. H 1.03
 Gef. akt. H bei 24° 1.01; bei 90° 1.05

Das aus Äther mit überschüss. Pikrinsäure gefällte *Monopikrat* schmilzt konst. bei 156° (Plättchen aus Äthanol).

$C_5H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (327.0) Ber. C 40.40 H 4.10 N 21.21 ¹¹²⁾ C-CH₃ 4.60
 Gef. C 40.47 H 4.24 N 21.68 C-CH₃ 5.18, 4.24

Zur Darstellung der Benzoylverbindung ließ man einer Lösung von 0.5 g der Base in 20.0 g Pyridin unter Eiskühlung langsam überschüss. Benzoylchlorid zutropfen. Nach 3 Tagen bei Raumtemperatur wurde das jetzt dunkelbraune Reaktionsgemisch mit 100 ccm Wasser versetzt und nach 5 Stdn. 3 mal mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen des getrockneten Ätherauszuges — zur Entfernung des Pyridins zuletzt i. Vak. — blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das beim Verreiben kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 0.1 g farblose, plättchenförmige Kristalle vom konst. Schmp. 100°. Bei der Zerewitinoff-Bestimmung konnte kein aktiver Wasserstoff nachgewiesen werden.

$C_{12}H_{14}N_2O$ (202.2) Ber. C 71.25 H 6.97 N 13.85
 Gef. C 71.20 H 6.81 N 13.79 Mol.-Gew. 216.2 (kryoskop. in Benzol)

b) Umsetzungen mit β,β' -Dimethyl-crotonaldazin (III)

α) Katalyt. Hydrierung zu 4-Amino-2-methyl-butan (IV): In einer Hydrierbirne wurde eine Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) der Base vom Schmp. 108° in 150 ccm Methanol mit 500 mg frisch bereitetem, vorhydriertem Raney-Nickel unter Wasserstoff geschüttelt. Nach ~2 Stdn. waren 4 Mol Wasserstoff aufgenommen. Nach insgesamt 14 Stdn. und Aufnahme von weiteren 0.75 Mol Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Der Katalysator wurde mit Methanol gewaschen. Das blaßgelbe Filtrat wurde mit 5 ccm konz. Salzsäure angesäuert, bei 20 Torr eingedampft, und der teils ölige, teils kristalline Rückstand zur Entfernung einer gelben Verunreinigung mehrmals mit Äther digeriert. Der Rückstand wurde mit Äther überschichtet, unter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaktion tropfenweise mit konz. Kalilauge versetzt und nach Abtrennung des Äthers 2 mal ausgeäthert. Beim Eindampfen der vereinigten getrockneten Ätherauszüge erhielt man ein gelbbräunliches Öl, das durch Destillation gereinigt wurde. Die im Bereich 93—99° übergegangene farblose ölige Base wurde aus äther. Lösung mit äther. Pikrinsäure gefällt. Durch Umkristallisieren des Niederschlags aus Äthanol erhielt man 5.5 g (58 % d. Th.) eines Pikrats vom Schmp. 134—135°, das durch Analyse sowie Misch-Schmp.

und IR-Spektrum mit authent. 4-Amino-2-methyl-butan-pikrat (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 132–134° identifiziert wurde. Das aus dem Pikrat dargestellte Hydrochlorid zeigte den Schmp. 215° (Lit.²⁰⁾: Schmp. 215°).

β) *Überführung in 5.5-Dimethyl-Δ²-pyrazolin (V) durch Hydrazinolyse*: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurden 3.5 g (0.021 Mol) der Base vom Schmp. 108° in 10.5 g (0.21 Mol) Hydrazinhydrat suspendiert. Dann wurde im Ölbad zum Sieden erhitzt, wobei zunächst eine gelbe Lösung entstand, die sich nach 3 Stdn. weitgehend entfärbt hatte. Die beim Abkühlen gebildeten beiden Schichten wurden getrennt. Die untere wurde nach Sättigen mit Kaliumcarbonat dreimal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt, die obere wurde mit dem Ätherauszug vereinigt. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wurde der Äther abdestilliert und das als Rückstand verbleibende Öl destilliert. Es ging bis auf 0.3 g eines zähen gelben Rückstandes als farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 56° über. Das Öl (2.9 g) wurde durch das IR-Spektrum sowie den Misch-Schmp. der Pikrate mit dem unter 2. a, β) beschriebenen 5.5-Dimethyl-Δ²-pyrazolin (V) identifiziert. Ausb. 71%.

γ) *Hydrolytische Spaltung*: Beim Versuch⁷⁾, die Base vom Schmp. 108° durch 3stdg. Erhitzen mit verd. Salzsäure hydrolytisch zu spalten, schieden sich an der Kolbenwand braune Harze ab. Es gelang nicht, aus dem stehend nach Aldehyd riechenden Reaktionsgemisch den erwarteten β-Methyl-crotonaldehyd zu isolieren.

3. 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)

a) *Umsetzung des Diens mit Natriumhydrazid und Hydrazin zu α,β,α',β'-Tetramethyl-crotonaldazin (VIII)*: Wie beschrieben, wurde aus 0.30 Mol (13.0 g eines 90-proz. Präparates-Natriumamid, 0.90 Mol (28.8 g eines 99-proz. Präparates) Hydrazin und 100 ccm absol. Äther eine auch freies Hydrazin (0.6 Mol) enthaltende äther. Suspension von Natriumhydrazid (0.30 Mol) dargestellt. In die gerührte, mit Eis auf ~0° gekühlte Suspension ließ man unter Reinstickstoff eine Lösung von 0.34 Mol (27.8 g) 2.3-Dimethyl-butadien in 10 ccm Äther langsam eintropfen. Da im Gegensatz zur entsprechenden Umsetzung mit Isopren keine erkennbare Reaktion erfolgte, wurde nach der Zugabe des Diens das Eisbad entfernt. Bei 5–6° setzte Gasentwicklung, langsame Verfärbung nach Orange und beschleunigte Temperaturerhöhung ein. Im Laufe von 10 Min. stieg die Temperatur auf 30°. Als die Temperatur zu fallen begann, wurde 2 Stdn. auf 34° erwärmt, wobei anfangs nochmals stürmische Gasentwicklung einsetzte. Das jetzt tiefgelbe Reaktionsgemisch wurde, wie unter 2. a, α) beschrieben, hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung des gelben Hydrolysats erfolgte zunächst wie bei 2. a, α). Die vereinigten Ätherauszüge wurden jedoch nicht eingedampft, sondern zur Entfernung von Hydrazin und anderen stark basischen Bestandteilen mit 100 ccm 2*n* HCl ausgeschüttelt. Wie die Farbe des salzsauren Auszugs zeigte, ging dabei ein Teil des gelben Hauptreaktionsprodukts in den salzsauren Auszug. Durch 5maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther ließ sich die gelbe Verbindung jedoch weitgehend aus der wäßr. Phase zurückgewinnen. Sämtliche Ätherphasen wurden vereinigt und nach Trocknen mit Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad eingedampft. Als Rückstand hinterblieben 23.5 g (70%) nahezu reines (Schmp. 107°) α,β,α',β'-Tetramethyl-crotonaldazin (VIII). Die reine Substanz, die bei 110° schmilzt, erhält man durch Umkristallisieren aus Cyclohexan oder durch Sublimieren i. Vak. bei 60°. — Die Substanz ist in Methanol wenig und in Wasser sehr wenig löslich. In Petroläther (50–70°) löst sie sich in der Kälte wenig, in der Wärme dagegen gut; in Äther oder Chloroform ist sie leicht löslich. — Bei der Zerewitinoff-Bestimmung ließ sich kein akt. Wasserstoff nachweisen.

C₁₂H₂₀N₂ (192.4) Ber. C 75.05 H 10.46 N 14.58 412) C-CH₃ 31.20
 Gef. C 74.90 H 10.37 N 14.85 C-CH₃ 27.41
 Mol.-Gew. 213 (kryoskop. in Benzol)

²⁰⁾ G. BARGER und F. D. WHITE, Biochem. J. 17, 827 [1923].

Im Gegensatz zum β,β' -Dimethyl-crotonaldazin vermag Pikrinsäure in äther. Lösung mit der Verbindung vom Schmp. 110° kein Salz zu bilden; beim Vereinigen der äther. Lösungen der Komponenten tritt weder Farbvertiefung noch Bildung eines Niederschlages ein. Äther. Salzsäure fällt die Verbindung vom Schmp. 110° aus äther. Lösung als amorphes, blaßgelbes *Hydrochlorid* vom Schmp. 146° , das — auch unter Äther — bald schmierig wird. Mit äther. Perchlorsäure wurde ein gelbes *Monoperchlorat* vom Schmp. 165° erhalten. Bei Versuchen, das Salz aus Methanol oder Aceton umzukristallisieren, trat Zersetzung ein.

$C_{12}H_{20}N_2 \cdot HClO_4$ (292.8) Ber. C 49.23 H 7.23 N 9.57 Gef. C 48.86 H 6.90 N 9.68

b) *Umsetzungen mit $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-crotonaldazin (VIII)*

α) *Katalyt. Hydrierung zu 4-Amino-2.3-dimethyl-butan (IX)*: In einer Hydrierbirne wurde eine Suspension von 5.0 g (0.026 Mol) des beim Versuch 3. a) erhaltenen *Aldazins* in 200 ccm Methanol mit 1 g frisch vorbereitetem, vorhydriertem Raney-Nickel bei Raumtemp. unter Wasserstoff geschüttelt. 4 Mol *Wasserstoff* wurden verhältnismäßig rasch (13 Stdn.) aufgenommen, ein 5. Mol nur noch sehr langsam (22 Stdn.). Die bei der Hydrierung entstandene klare, nahezu farblose Lösung wurde wie bei 2. b, α) aufgearbeitet. Bei der Destillation der Base gingen bei $32^\circ/20$ Torr 3.2 g farblose ölige Base über; 0.9 g gelbliches Öl, aus dem sich keine kristalline Substanz gewinnen ließ, blieb als Rückstand. Das beim Eindampfen der vereinigten Ätherauszüge erhaltene Destillat enthielt, wie durch Fällung des Hydrochlorids mit äther. Salzsäure ermittelt wurde, weitere 0.6 g der Base vom Sdp.₂₀ 32° , in der auf Grund der analytischen Daten, des IR-Spektrums und der Bildungsweise das *4-Amino-2.3-dimethyl-butan* (IX) vorliegt. Ausb. 73%.

$C_6H_{15}N$ (101.2) Ber. C 71.22 H 14.94 N 13.84 Gef. C 71.19 H 14.64 N 14.25

Das *Monohydrochlorid* der Base erhielt man durch Füllen aus Äther mit überschüssiger äther. Salzsäure, Lösen des Niederschlages in wenig Äthanol und Ausfällen durch Versetzen mit Äther: Nadeln vom konst. Schmp. 256° (Zers.).

$C_6H_{15}N \cdot HCl$ (137.6) Ber. C 52.35 H 11.71 Cl 25.80 N 10.18
Gef. C 52.65 H 11.44 Cl 25.61 N 10.81

Das aus äther. Lösung gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser konstant bei 174° .

$C_6H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (330.4) Ber. C 43.65 H 5.49 N 16.95
Gef. C 43.34, 43.50 H 5.37, 5.85 N 17.18
Ber. 2¹²) $C-CH_3$ 9.08 Gef. $C-CH_3$ 5.97

Zur Darstellung des *Phenylthioharnstoffs* wurden 0.35 g der Base vom Sdp.₂₀ 32° mit 0.50 g *Phenylsenfö*l versetzt. Unter Wärmeentwicklung bildete sich ein zähes Öl, das nach mehreren Tagen kristallin erstarrte. Aus der äthanol. Lösung der Kristalle schieden sich auf Zusatz von Wasser glänzende Plättchen vom konst. Schmp. 80° ab.

$C_{13}H_{20}N_2S$ (236.4) Ber. C 66.18 H 8.52 N 11.84 S 13.54
Gef. C 66.04 H 7.92 N 12.00 S 13.44

β) *Überführung in 4.5.5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolin (X) durch Hydrazinolyse*: Die Hydrazinolyse (6stdg. Erhitzen unter Rückfluß) von 7.0 g (0.036 Mol) der Substanz vom Schmp. 110° mit 20.0 g (0.40 Mol) *Hydrazinhydrat* und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgten analog zu 2. b, β). Bei der Destillation der gelben öligen Rohbase gingen 4.8 g farblose ölige Base vom Sdp.₂₀ $80-85^\circ$ über, als Rückstand hinterblieben 2.5 g nahezu reines Ausgangsprodukt. Die Base vom Sdp.₂₀ $80-85^\circ$ wurde unter Eiskühlung mit 10 ccm eiskalter halbkonz. Schwefelsäure versetzt, wobei sich neben wenig Hydrazinsulfat 1.9 g der Ausgangssubstanz vom Schmp. 110° abschieden. Der Niederschlag wurde sofort abgesaugt, das

Filtrat unter Eiskühlung mit kalter konz. Natronlauge versetzt und 3 mal mit je 30 ccm Äther extrahiert. Beim Eindampfen der getrockneten Ätherauszüge hinterblieb ein fast farbloses Öl, das bei 12 Torr quantitativ zwischen 62 und 64° überging. Nach der Art der Darstellung, den Analysenwerten und dem IR-Spektrum (vgl. allgemeiner Teil) handelt es sich um das anscheinend noch nicht beschriebene 4.5.5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolin (X). Ausb. 1.5 g (18.6%).

$C_6H_{12}N_2$ (112.2) Ber. C 64.24 H 10.78 N 24.98 ²¹² C-CH₃ 26.80

Gef. C 64.44 H 10.87 N 25.53 C-CH₃ 23.04

Das aus Äther gefällte *Monopikrat* schmolz nach Umkristallisieren aus Äthanol konst. bei 151°.

$C_6H_{12}N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ (341.3) Ber. C 42.40 H 4.49 N 20.50 Gef. C 42.87 H 4.71 N 20.25

Zur Darstellung des *Tosylats* wurden 1.0 g der Base vom Sdp.₁₂ 62–64° mit der äquimolaren Menge (1.7 g) *p*-Toluolsulfochlorid in 10 ccm Pyridin versetzt. Nach 24 Stdn. wurde mit 2*n* H₂SO₄ angesäuert. Es fiel ein rötlicher kristalliner Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abgesaugt (0.9 g) und in Methanol gelöst. Bei Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 98° ab.

$C_{13}H_{18}N_2O_2S$ (266.4) Ber. C 58.40 H 7.16 N 10.48 Gef. C 58.44 H 6.81 N 10.52

4. Umsetzung von Pentadien-(1.3) mit Natriumhydrazid und Hydrazin zu 3.5-Dimethyl-pyrazol (XIV)

In eine Suspension von 0.35 Mol (15.0 g eines 90-proz. Präparates) *Natriumamid* in 100 ccm absol. Benzol ließ man unter Rühren 1.05 Mol (34.0 g eines 99-proz. Präparates) *Hydrazin* eintropfen, erwärmte zur vollständigen Hydrazid-Bildung noch 15 Min. auf 30–40°, kühlte dann mit einem Eisbad auf ~5° und ließ unter Rühren langsam eine Mischung von 0.16 Mol (10.9 g) *Pentadien*-(1.3) und 10 ccm Benzol zutropfen. Da keine erkennbare Reaktion eintrat, wurde die Temperatur langsam gesteigert. Ab 10–12° setzte unter Wärme- und Gasentwicklung eine Reaktion ein, die sich auch durch langsame Verfärbung nach Orange bemerkbar machte. Im Laufe der *Pentadien*-Zugabe stieg die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 25°. Sobald die Temperatur absank, wurde noch 6 Stdn. auf 60° erwärmt, wobei anfangs starke Gasentwicklung eintrat. Das jetzt braungelbe Reaktionsgemisch wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Mischung von 20 ccm Methanol und 60 ccm Äther versetzt und dann durch langsame Zugabe von 100 ccm Wasser hydrolysiert. Die dabei entstandenen beiden Phasen wurden getrennt, die untere wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal ausgeäthert. Beim Eindampfen der vereinigten, getrockneten Ätherphasen auf dem Wasserbad blieb ein gelbliches Öl zurück. Bei dessen Destillation i. Vak. gingen 3.4 g farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 42–53° über. Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu schmutziggelben Kristallen vom Schmp. 103–106°. Das Destillat vom Sdp.₂₀ 42–53° wurde wiederholt i. Vak. destilliert, wobei eine immer kleiner werdende Menge der Substanz vom Schmp. 103–106° zurückblieb. Insgesamt wurden 8.2 g dieser noch unreinen Base gewonnen. Durch Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°), wobei etwas Tierkohle zugesetzt wurde, wurden daraus 8.3 g (54%, ber. für 3.5-Dimethyl-pyrazol) reine Base vom konst. Schmp. 107–108° erhalten. Auch die Sublimation bei 80 Torr ist zur Reinigung gut geeignet. Die Base wurde durch die Analyse sowie durch den Vergleich (Misch-Schmp.; IR-Spektrum) mit einem authent. Präparat⁶⁾ eindeutig als 3.5-Dimethyl-pyrazol identifiziert. — Das 3.5-Dimethyl-pyrazol liegt wie auch andere Pyrazole²¹⁾ in Benzol dimer vor: $C_{10}H_{16}N_4$ (192.2) Mol.-Gew. gef. 208 (kryoskop. in Benzol).

²¹⁾ Vgl. R. C. ELDERFIELD, „Heterocyclic Compounds“, Bd. 5, S. 91, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

5. Umsetzung von Hexadien-(2.4) mit Natriumhydrazid und Hydrazin zu 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol⁴⁾ (XV)

Wie beschrieben¹⁵⁾, wurde eine auch 0.16 Mol freies Hydrazin enthaltende Suspension von 0.23 Mol Natriumhydrazid in 100 ccm absol. Benzol dargestellt. Beim Zutropfenlassen einer Mischung aus 0.077 Mol (6.5 g) Hexadien-(2.4) und 10 ccm Benzol zur eiskalten Hydrazid-Suspension erfolgte keine erkennbare Reaktion. Die Temperatur im Reaktionsgefäß wurde langsam gesteigert. Bei etwa 50° setzte eine an der Verfärbung des Reaktionsgemisches nach Tiefgelb und an der verstärkten Gasentwicklung (vgl. Anm.⁵⁾) erkennbare Reaktion ein. Es wurde auf 60° erhitzt, bis nach 8 Stdn. die Gasentwicklung fast aufgehört hatte. Die Hydrolyse erfolgte unter Eiskühlung wie bei 2. a, α). Das aus zwei Phasen bestehende Hydrolysat war farblos. Die wäbr. Phase wurde unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und dreimal mit je 70 ccm Benzol ausgeschüttelt. Der Benzolextrakt wurde mit der oberen Schicht des Hydrolysats vereinigt und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad eingedampft. Bei der Hochvak.-Destillation des als Rückstand erhaltenen gelben Öls gingen nach einem aus Hydrazin bestehenden geringen Vorlauf 4.8 g (53%) eines farblosen Öls vom Sdp._{0.4} 80–85° über, das sich mit dem unter 6. beschriebenen 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol⁴⁾ identisch erwies (IR-Spektrum, Misch-Schmp. der Pikrate).

6. Darstellung von 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol⁴⁾ (XV) aus Propionylaceton und Hydrazin

In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben wurden 6.5 g (0.05 Mol) Hydrazinsulfat in 40 ccm 10-proz. Natronlauge unter Eiskühlung gelöst. Man erwärmte auf 15° und ließ innerhalb von 10 Min. 5.7 g (0.05 Mol) Propionylaceton²²⁾ zutropfen. Danach wurde noch eine Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit 40 ccm Wasser bildeten sich zwei Schichten, die getrennt wurden. Die untere wurde 3 mal ausgeäthert, der Ätherauszug mit der oberen Schicht vereinigt, über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb ein grünlichgelbes Öl, dessen Hauptmenge bei 0.4 Torr zwischen 80–85° überging. Ausb. 4.1 g (80%). Auf Grund der Analyse, der Art der Darstellung und des IR-Spektrums handelt es sich um das anscheinend noch nicht beschriebene 3-Methyl-5-äthyl-pyrazol⁴⁾. Die Base ist mit der unter 5. beschriebenen Base vom Sdp._{0.4} 80–85° identisch.

$C_6H_{10}N_2$ (110.2) Ber. C 65.40 H 9.15 N 25.41 Gef. C 65.29 H 9.25 N 25.17

Das aus Äther gefällte Monopikrat schmolz nach Umkristallisieren aus Wasser konst. bei 147–148°.

$C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (339.3) Ber. C 42.55 H 3.87 N 20.62 Gef. C 42.42 H 3.89 N 20.52

7. Gasanalysen

Die unter 2. a, α) und 4. beschriebene Umsetzung von Isopren bzw. Pentadien-(1.3) mit Natriumhydrazid und Hydrazin wurde mit geringen Abweichungen wiederholt. — Zur Vervollständigung der Hydrazidbildung wurde nach Hinzufügen des Hydrazins zur — benzoischen — Hydrazidsuspension 20 Min. auf 40° erwärmt. Anschließend wurde das bei der Hydrazidbildung entwickelte NH_3 -Gas mit Stickstoff aus der Apparatur gespült. Nach Abstellen des Stickstoffstromes ließ man das Isopren bzw. Pentadien-(1.3) in die 40° warme Hydrazid-Suspension eintropfen, wobei stetige Gasentwicklung erfolgte. Als nach Zugabe

²²⁾ L. CLAISEN und E. F. EHRHARDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1014 [1889].

von $\frac{3}{4}$ der Dienmenge angenommen werden konnte, daß das Abgas entsprechend dem bei der Reaktion entwickelten Gas zusammengesetzt ist, wurde das Gas zur Identifizierung des basischen Bestandteiles durch äther. Pikrinsäure geleitet. Es fiel reines *Ammonium-pikrat* (IR-Spektrum) aus. Der geringe nichtbasische Anteil erwies sich als unbrennbar und dürfte daher aus Stickstoff bestehen. Zur Ermittlung des NH_3 -Anteils leitete man das Abgas bis zum Farbumschlag durch eine abgemessene Menge n HCl, die etwas Methylorange enthielt, und fing das nichtabsorbierte Gas in einem Meßzylinder auf. In mehreren aufeinanderfolgenden Messungen wurde so bei beiden Versuchen der NH_3 -Anteil des Abgases konstant zu 97–99% ermittelt.
