

# HELMUT DORN, ALFRED ZUBEK und GÜNTER HILGETAG

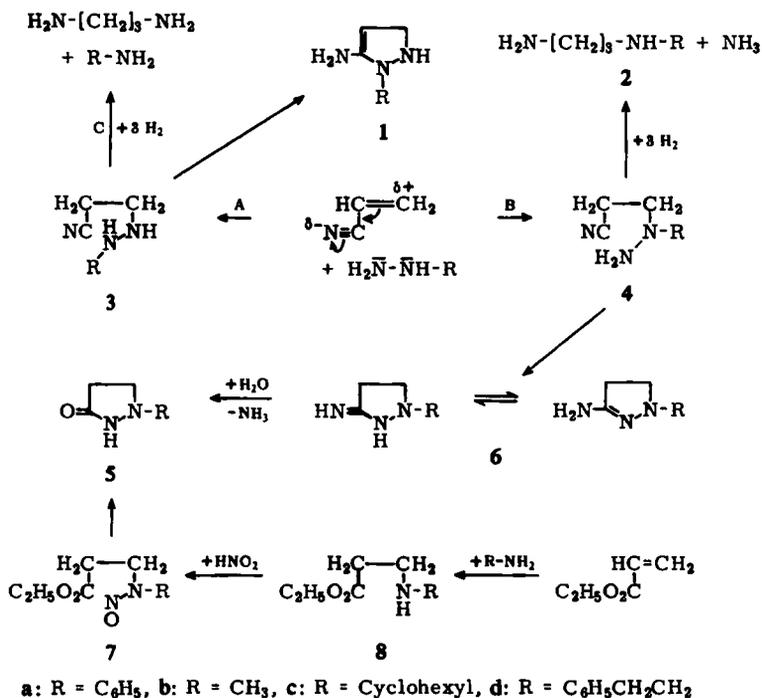
## Über die Cyanäthylierung *N*-monosubstituierter Hydrazine

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

(Eingegangen am 13. März 1965)

Methyl-, Cyclohexyl- und  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin werden im Gegensatz zu Phenylhydrazin neutral, sauer und alkalisch am substituierten *N*-Atom cyanäthyliert. Struktur und Cyclisierung der erhaltenen Produkte werden untersucht. Versuche zur Cyanäthylierung am unsubstituierten *N*-Atom verliefen negativ.

Obwohl über die Cyanäthylierung von Aminen umfangreiche Literatur existiert, ist über die Addition *N*-monosubstituierter Hydrazine an Acrylnitril bisher wenig bekannt. Sie kann grundsätzlich mit einer Anlagerung des unsubstituierten (A) oder des substituierten *N*-Atoms (B) an das positiviert C-Atom des Acrylnitrils beginnen. Beide Möglichkeiten wurden beim Phenylhydrazin realisiert, das in verd. Essigsäure<sup>1)</sup> oder besser in siedendem Äthanol<sup>2)</sup> **3a** liefert, in Gegenwart von 50-proz. wäBr.



<sup>1)</sup> S. Pietra, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 11, 78 (1953), C. A. 49, 13975 (1955).

<sup>2)</sup> P. Schmidt und J. Druey, Helv. chim. Acta 41, 306 (1958).

Cholin (Base) bei 40–50° dagegen **4a**<sup>1)</sup>. Da Säuren und Basen den Ringschluß von **4** zu 1-substituierten 3-Imino-pyrazolidinen (**6**) bzw. von **3** zu 1-substituierten 5-Amino- $\Delta^4$ -pyrazolinen (**1**) katalysieren, können aus Acrylnitril und monosubstituierten Hydrazinen unter energischeren Bedingungen auch **6** oder **1** resultieren. Tatsächlich entstehen aus Acrylnitril und Arylhydrazinen in siedendem Äthanol unter Zusatz von Natriumäthylat **6a** und im Phenylrest substituierte Derivate von **6a**<sup>3)</sup>. Analoge Reaktionen mit Alkylhydrazinen wurden zwar in einem Patent<sup>4)</sup> beansprucht, aber nicht beschrieben.

Wir erhielten aus Methyl-, Cyclohexyl- bzw.  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin und Acrylnitril in Äthanol in schwach exothermer Reaktion **4b**, **4c** bzw. **4d**, deren Hydrochloride in siedendem Äthanol zu **6b**, **6c** bzw. **6d**·HCl cyclisieren. Die Cyclisierung von **4b–d** zu **6b–d** erfolgt auch in siedender wäßriger oder alkoholischer Lösung mit basischen Katalysatoren (Triton B, Natriumäthylat). Zusatz von Triton B oder Natriumäthylat verlangsamt die Cyanäthylierung von Methyl-, Cyclohexyl- und  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin und führt bereits bei 20° zu Gemischen von **4b–d** und **6b–d**. Bei der Cyanäthylierung in Äthanol/Eisessig von 50° isolierten wir nur die Cyclisierungsprodukte **6b–d**. Alle diese Reaktionen verlaufen mit sehr guten Ausbeuten, und wir konnten unter den genannten Bedingungen keine merkliche Addition gemäß A feststellen.

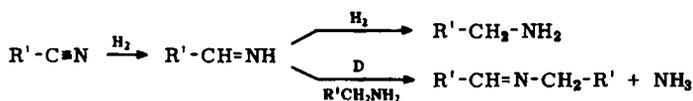
Der Reaktionsverlauf kann durch Kontrolle der reduzierenden Wirkung von Proben gegenüber Fehlingscher Lösung verfolgt werden: Monosubstituierte Hydrazine reduzieren bei Raumtemperatur, die unsymm. disubstituierten Hydrazine **4b–d** nur noch in der Siedehitze, deren Cyclisierungsprodukte **6b–d** gar nicht.

**4b–d** lassen sich mit eiskalter äthanolischer Salzsäure in die entsprechenden Hydrochloride überführen, während **3a** dabei sofort zu **1a**·2HCl (Schmp. 215–216°) cyclisiert.

Methyl-, Cyclohexyl- und  $\beta$ -Phenyl-äthylhydrazin werden an Acrylnitril neutral, sauer und alkalisch gemäß B addiert, Phenylhydrazin lagert sich dagegen neutral nach A, basenkatalysiert nach B an. Offenbar ist bei den Alkylhydrazinen das substituierte N-Atom unter allen Bedingungen infolge des +I-Effektes des Substituenten R das nucleophilere. Der elektronenanziehende Arylrest der Arylhydrazine macht in neutralem Milieu das unsubstituierte N-Atom zum nucleophileren, bei Basenkatalyse (Ablösung von H<sup>+</sup> aus dem nucleophilen Partner) dagegen das arylsubstituierte N-Atom.

Die Struktur von **4b–d** wurde durch hydrogenolytische N–N-Spaltung bewiesen, die neben den Diaminen **2b–d** nahezu 1 Mol Ammoniak pro Mol **4b–d** lieferte.

Das aus der Hydrierung von **4b** resultierende, leicht flüchtige Amin enthielt praktisch kein Methylamin, das gemäß C aus Anteilen von **3b** im Cyanäthylierungsprodukt entstehen müßte. Da Ammoniak nach D auch aus der C $\equiv$ N-Gruppe von **3** oder **4** entstehen kann, hydrierten

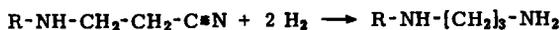


wir unter den Bedingungen der hydrogenolytischen N–N-Spaltung von **4** (20°, Normaldruck) die substituierten  $\beta$ -Amino-propionitrile **9a** bzw. **9b** und erhielten bei einer Wasserstoffauf-

<sup>3)</sup> G. F. Duffin und J. D. Kendall, J. chem. Soc. [London] 1954, 408.

<sup>4)</sup> J. D. Kendall und G. F. Duffin, Engl. Pat. 679 678, C. A. 48, 736 (1954).

nahme von 2.04 bzw. 2.06 Mol pro Mol **9a** bzw. **9b** neben **2c**<sup>5)</sup> bzw. **2d**<sup>6)</sup> nur 0.01 bzw. 0.02 Mol Ammoniak pro Mol **9a** bzw. **9b**. Daraus folgt, daß der bei der Hydrierung von **4**



**9a:** R = Cyclohexyl

**2c:** R = Cyclohexyl

**b:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

**d:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

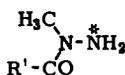
gefundene Ammoniak fast ausschließlich aus der hydrogenolytischen N–N-Spaltung stammt. Die Hydrierung von **9** mit Raney-Nickel bei 20° und Normaldruck liefert gute Ausbeuten an **2** und ist viel vorteilhafter als die bisher<sup>5)</sup> angewandte Verfahrensweise in ammoniakgesättigtem Äthanol bei 175 atü und 100–120°.

In Übereinstimmung mit der Struktur wurde aus **4c** die 4-Nitro-benzal-Verbindung (0.74 Mol/Mol **4c**) erhalten.

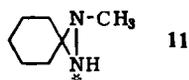
Die 3-Imino-pyrazolidine **6b–d** gehen beim Erhitzen mit Säuren unter Ammoniakabspaltung in die Pyrazolidone-(3) **5b–d** über, die wir auch auf eindeutigen Wege durch Nitrosieren der β-Amino-propionsäureester **8b–d** zu **7b–d** und Reduktion von **7b–d** mit nachfolgender Cyclisierung synthetisierten.

**5a**, das unter der Bezeichnung „Phenidon“ als Komponente photographischer Entwickler bekannt ist, wurde sowohl durch saure Spaltung von **6a**<sup>7)</sup> als auch durch Reduktion von **7a** mit amalgamiertem Aluminium<sup>8)</sup> bzw. mit Zinkstaub in Essigsäure<sup>9)</sup> und anschließende Cyclisierung hergestellt, analog letzterem Verfahren auch **5c**<sup>10)</sup>.

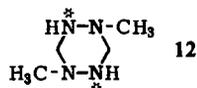
Da 5-Amino-1-alkyl-Δ<sup>4</sup>-pyrazoline (**1**) als Zwischenprodukte für die Synthese der bisher unbekanntenen 5-Amino-1-alkyl-pyrazole interessierten, versuchten wir, die Cyanäthylierung der Hydrazine R–NH–NH<sub>2</sub> (R = Methyl, Cyclohexyl oder β-Phenyl-äthyl) im Sinne von **A** zu erzwingen, indem wir den Wasserstoff am substituierten N-Atom durch eine leicht wieder abspaltbare Gruppierung ersetzten. Als Ausgangsprodukte boten sich 1-Acyl-1-alkyl-hydrazine sowie cyclische Aminale, wie z. B. 1-substituierte Diaziridine und 1,4-disubstituierte Hexahydro-*s*-tetrazine, an. **10b**<sup>11)</sup>, **11**<sup>12)</sup> und **12**<sup>13)</sup> lassen sich zwar an den mit \* bezeichneten N-Atomen acylieren, entsprechende Cyanäthylierungsprodukte konnten wir jedoch nicht isolieren.



**10a:** R' = H      **c:** R' = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**b:** R' = CH<sub>3</sub>    **d:** R' = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>



**11**



**12**

<sup>5)</sup> D. S. Tarbell, N. Shakespeare, C. J. Claus und J. F. Bunnell, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1217 (1946).

<sup>6)</sup> Amer. Pat. 3 126 381, C. A. **60**, 14517 (1964).

<sup>7)</sup> J. D. Kendall und G. F. Duffin, Engl. Pat. 679 677, C. A. **48**, 736 (1954).

<sup>8)</sup> C. Harries und G. Loth, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 513 (1896).

<sup>9)</sup> UdSSR Pat. 129 659, C. **1964**, 2302.

<sup>10)</sup> 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).

<sup>11)</sup> R. L. Hinman und D. Fulton, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1895 (1958).

<sup>12)</sup> E. Schmitz und D. Habisch, Rev. Chim. [Bucarest] **7**, 1281 (1962).

<sup>13)</sup> E. Schmitz und R. Ohme, Mber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **6**, 429 (1964); R. Ohme, Diplomarb., Humboldt-Univ. Berlin 1959.

1-Methyl-1-acyl-hydrazine waren noch vor kurzem schwer zugänglich, **10b** z. B. durch hydrolytische Spaltung des *N*-Methyl-*N*-acetyl-hydrazons des Diacetyl<sup>14)</sup>. Die Bildung von Gemischen aus 1-Methyl-1-acyl- (**10**) und vorwiegend 1-Methyl-2-acyl-hydrazinen bei der Reaktion von Methylestern mit Methylhydrazin ist sterisch bedingt; denn Essigsäure-methylester liefert nach anschließender Umsetzung mit 4-Nitro-benzaldehyd 20–23%, Propionsäure-methylester 11–13% bzw. Isobuttersäure-methylester nur Spuren des 4-Nitro-benzal-Derivats von **10b**, **10c** bzw. **10d**<sup>11)</sup>. Wir erhielten mit Ameisensäure-methylester 94.5% **10a**. Für die Acylierung von Methylhydrazin mit Acetanhydrid zu **10b** (vgl. l. c.<sup>11)</sup>) geben wir eine Arbeitsvorschrift.

Während die Aufarbeitung von Cyanäthylierungsansätzen von **10b** ohne Katalysator oder mit Triton B **10b** zurücklieferte, bildete sich mit Natronlauge bei 20° ein Gemisch von **4b** und **6b**, das offenbar durch Acetylspaltung aus **10b** und anschließende Cyanäthylung gemäß B entstand.

Für die Darstellung mono- und bis-sulfonylierter Derivate von **1** (R = Alkyl) fanden wir einfache, nicht über A verlaufende Synthesewege<sup>15)</sup>.

Aus Cyclohexylhydrazin und  $\beta$ -Chlor-propionitril in Äthanol wurden 50% **6c**·HCl, aus Methylhydrazin mit  $\beta$ -Chlor-propionitril in Äthanol oder mit  $\beta$ -Methoxy-propionitril in äthanolischer Salzsäure 50% **6b**·HCl isoliert.

Herrn Prof. Dr. A. Rieche, Direktor des Instituts für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, haben wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu danken.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE \*)

*1-Methyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-1-[ $\beta$ -cyan-äthyl]-hydrazin (4b, 4c, 4d)*: In die Lösung von 0.20 Mol *N*-monosubstituiertem Hydrazin in 100 ccm Äthanol werden unter Rühren und gelegentlichem Kühlen 0.21 Mol Acrylnitril so zugetropft, daß 30° nicht überschritten werden. Nach 15stdg. Stehenlassen wird Äthanol abdestilliert und **4b–d** (Tab. I) i. Vak. destilliert, Ausb. 95–100%.

0.50 Mol Cyclohexylhydrazin, 0.55 Mol Acrylnitril und 100 ccm Methanol werden gemischt, wobei schwache Erwärmung eintritt, dann 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach reduziert eine Probe Fehlingsche Lösung bei 20° nicht mehr. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 81.30 g eines farblosen Produktes,  $n_D^{20}$  1.4881. 36.50 g davon werden i. Vak. destilliert und ergeben 35.05 g (94%) **4c**, Sdp.<sub>0.01</sub> 108–110°,  $n_D^{20}$  1.4910; 20 g davon werden nochmals i. Vak. in 4 Fraktionen destilliert, die alle  $n_D^{20}$  1.4910 haben.

2.00 g **4c**, 1.90 g 4-Nitro-benzaldehyd und 13 ccm Äthanol werden 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus der auf –10° abgekühlten Lösung werden 2.30 g, aus der auf die Hälfte eingedampften Mutterlauge weitere 0.30 g des 4-Nitro-benzal-Derivates von **4c** (0.74 Mol/Mol **4c**) vom Schmp. 142–149° isoliert, nach Aufkochen mit 7 ccm Äthanol und Abkühlen auf –10° 2.54 g gelbe Nadeln, Schmp. 148.5–150°.

$C_{16}H_{20}N_4O_2$  (300.4) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 63.75 H 6.94 N 18.75

*1-Methyl-, 1-Cyclohexyl-, 1-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-3-imino-pyrazolidin (6b, 6c, 6d)*

a) Die Lösung von 50 mMol **4b–d** in 30 ccm Propanol wird nach Zugabe von 1.0 ccm 40-proz. methanol. Triton B oder 0.2 g NaOH 3 Stdn. bei 90–95° gerührt. Danach wird der Katalysator mit verd. Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel entfernt; die als Rückstand

\*) Die Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt.

<sup>14)</sup> K. Ronco, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. chim. Acta 39, 1253 (1956).

<sup>15)</sup> H. Dorn, G. Hilgetag und A. Zubek, Chem. Ber. 98, 3368 (1965), vorstehend.

erhaltenen Verbindungen **6b–d** werden i. Vak. destilliert, am besten unter Stickstoff, Ausb. 80–85%. Die freien Basen **6b–d** bilden farblose Kristalle, die sich an der Luft allmählich rot färben. Durch Zugabe entsprechender Säuren zu Äthanol. Lösungen von **6b–d** bekommt man die haltbaren Salze (Tab. 1), die aus Äthanol umkristallisiert werden; Schmp. der Pikrate (aus Äthanol) 147–148° (von **6b**), 167–168° (von **6c**), 163–164° (von **6d**).

b) Zur Äthanol. Lösung von 50 mMol **4b–d** werden 50 mMol 4–6 *n* Äthanol. Salzsäure gegeben. Man läßt so lange unter Rückfluß sieden, bis eine Probe Fehlingsche Lösung in der Hitze nicht mehr reduziert (30 Min. bis 3 Stdn. in Abhängigkeit von R), destilliert dann Äthanol ab und erhält mit 80-proz. Ausb. **6b–d** · HCl.

c) In die Mischung von 0.10 Mol *Methyl-, Cyclohexyl- oder β-Phenyl-äthylhydrazin*, 0.10 Mol Essigsäure und 20 ccm Äthanol wird 0.10 Mol *Acrylnitril* getropft und dann bei 50° gerührt, bis Fehlingsche Lösung in der Hitze nicht mehr reduziert wird (1–5 Stdn., die Reaktionsgeschwindigkeit ist für **4b** > **4c** > **4d**). Dann werden unter Kühlen 0.10 Mol *Natrium-äthylat* zugegeben, Äthanol abdestilliert, **6b–d** in 30 ccm Methylenchlorid aufgenommen und vom Natriumacetat abgenutscht. Die mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Methylenchloridlösung wird i. Vak. eingeeengt, und **6b–d** werden i. Vak. destilliert, Ausb. 85–95%.

d) Zu 0.10 Mol *Methyl-, Cyclohexyl- oder β-Phenyl-äthylhydrazin* und 1 ccm 40-proz. methanol. Triton B oder Äthanol. Natriumäthylat in 50 ccm Äthanol werden 0.11 Mol *Acrylnitril* so zugetropft, daß 20° nicht überschritten werden. Dann wird bei 20° gerührt, bis Fehlingsche Lösung nur noch in der Hitze, aber nicht mehr bei 20° reduziert wird (8–17 Stdn.). Der Katalysator wird mit Äthanol. Salzsäure neutralisiert und nach Abziehen des Lösungsmittels das entstandene Gemisch von **4b–d** (60–90%) und **6b–d** (40–10%) i. Vak. aufdestilliert, Gesamtausb. an **4b–d** und **6b–d** 90–96%.

*Hydrogenolytische N–N-Spaltung von 4b–d*: 40 mMol **4b–d** in 100 ccm absol. Methanol werden in Gegenwart von 6 g Raney-Nickel bei 20° und Normaldruck bis zur Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme (2.9–3.1 Mol H<sub>2</sub>/Mol **4b–d**) hydriert (17–30 Stdn.). Die eiskalte Lösung wird dekantiert, das Raney-Nickel zweimal mit je 10 ccm absol. Methanol gewaschen, die Lösung mit Äthanol. Salzsäure auf pH 4 gebracht und zur Trockne eingeeengt. Zum Rückstand wird in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter langsam 50-proz. Natronlauge getropft, schwach erwärmt und das leicht flüchtige *Amin* mit einem Stickstoffstrom in 4 hintereinandergeschaltete Absorptionsgefäße mit Äthanol. Salzsäure getrieben (4 1/2 Stdn.). Nach Abziehen des Äthanol verbleiben 0.98 (aus **4b**), 0.96 (aus **4c**) bzw. 0.96 (aus **4d**) Mol NH<sub>4</sub>Cl/Mol **4**. Eine C, H-Bestimmung des aus **4b** erhaltenen flüchtigen Aminhydrochlorids (Gef. C 0.24 H 7.78) zeigt, daß der Gehalt an CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> · HCl maximal 1.3% beträgt, mit großer Wahrscheinlichkeit aber weit weniger, da p. a. NH<sub>4</sub>Cl ähnliche Werte ergibt. Aus der alkalischen Lösung werden die *N*-monosubstituierten *1,3-Diamino-propane* mit Äther extrahiert und nach Abziehen des Äthers aus dem mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Extrakt i. Vak. destilliert, Ausb. 33.2% (**2b**), 29.6% (**2c**), 34.0% (**2d**); Schmp. von **2b** · 2HCl 189–190° (Lit.<sup>16</sup>): 189–191°, **2b** · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 224–227° (Lit.<sup>5</sup>): 224.5–226.5°; von **2c** · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 182–183° (Lit.<sup>5</sup>): 182.5–183.5°; von **2d** · 2HCl 284–288° (Lit.<sup>6</sup>): 285–291°, **2d** · 2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 181–183° (Äthanol), keine Schmp.-Depression mit dem durch Hydrieren von **9b** gewonnenen Dipikrat.

*1-Amino-3-cyclohexylamino- (2c) und 1-Amino-3-[β-phenyl-äthylamino]-propan (2d)*: 7.61 g (50.0 mMol) **9a** (Sdp.<sub>12</sub> 133–134°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4750) bzw. 8.71 g (50.0 mMol) **9b** (Sdp.<sub>0.01</sub> 126 bis 130°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5280) werden in 100 ccm Methanol unter Zusatz von 7 g Raney-Nickel bei 20° und Normaldruck 4 Stdn. hydriert. Nach 3 Stdn. ist die *Wasserstoff*-Aufnahme, 2290 ccm bzw.

<sup>16</sup>) Engl. Pat. 795758, C. A. 53, 418 (1959).

2310 ccm (korr.), beendet. Die Lösung wird aufgearbeitet wie bei der hydrogenolytischen N—N-Spaltung von **4b—d**. In den Absorptionsgefäßen mit Äthanol. Salzsäure verbleiben 34 bzw. 70 mg rohes  $NH_4Cl$ , das bis auf einen geringen Rückstand sublimiert. Aus der alkalischen Lösung werden mit Äther 6.90 g bzw. 8.05 g eines gelben Öls extrahiert, das nach Destillieren i. Vak. 4.55 g (62%) **2c**, Sdp.  $0.06$  63°,  $n_D^{20}$  1.4808, *Dipikrat*: Schmp. 182—183°, ergibt bzw. 4.70 g (49%) **2d**, Sdp.  $0.05$  87—89°,  $n_D^{20}$  1.5290, *Dipikrat*: Schmp. 181—183°.

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$  (636.5) Ber. C 43.48 H 3.81 N 17.62

Gef. C 43.53 H 4.18 N 17.45

Die Ausb. an **2c** und **2d** steigt an, wenn die nur analytisch interessante Austreibung flüchtigen Amins weggelassen wird.

*β*-[*β*-Phenyl-äthylamino]-propionsäure-äthylester (**8d**): Äquimolare Mengen *Acrylsäure-äthylester* und *β*-Phenyl-äthylamin werden vermischt und nach 24stdg. Stehenlassen bei 20° destilliert, Ausb. 87% **8d**, Sdp.  $0.01$  124—126°,  $n_D^{20}$  1.5050.

$C_{13}H_{19}NO_2$  (221.3) Ber. C 70.55 H 8.66 N 6.34 Gef. C 70.25 H 8.12 N 6.63

*N*-Substituierte *N*-Nitroso-*β*-amino-propionsäure-äthylester (**7b—d**): Zu 0.10 Mol **8b**<sup>17)</sup>, **8c**<sup>18)</sup> bzw. **8d**, 25 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser wird unter Rühren bei 0° die Lösung von 0.15 Mol *Natriumnitrit* in 25 ccm Wasser getropft, 1 Stde. bei 0° nachgerührt, mit 90 ccm Wasser verdünnt mit NaCl gesättigt und mit Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers aus dem mit  $Na_2SO_4$  getrockneten Extrakt werden die gelben Nitrosamine **7b—d** (Tab. 1) i. Vak. destilliert, Ausb. 86.0%, 89.5% bzw. 88.3%.

*1*-Methyl-, *1*-Cyclohexyl-, *1*-[*β*-Phenyl-äthyl]-pyrazolidon-(3) (**5b**, **5c**, **5d**)

a) 50 mMol *3*-Imino-pyrazolidin **6b—d**, 10 ccm Wasser und 4 ccm konz. *Schwefelsäure* werden einige Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt, mit 40-proz. *Natronlauge* alkaliert, **5b—d** mit Methylchlorid extrahiert und der Extrakt über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Methylchlorids verbleibt **5b** als Öl, **5c** und **5d** kristallisieren, Ausb. 45.0, 71.5 bzw. 83.0%. In Äthanol werden mit den entsprechenden Säuren die Salze hergestellt und durch Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt.

b) In die Lösung von 0.10 Mol **7b—d** in 25 ccm Eisessig werden innerhalb von 3 Stdn. unter kräftigem Rühren bei 0° 15 g *Zinkstaub* eingetragen. Am andern Morgen wird mit 125 ccm Wasser verdünnt, 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, heiß abgefrittet, das abgekühlte Filtrat mit NaCl gesättigt und mit insgesamt 170 ccm Methylchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit wenig kalt gesättigter *Natriumhydrogencarbonatlösung* geschüttelt und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Methylchlorids verbleibt **5b** als Öl, **5c** und **5d** kristallisieren, Ausb. 30.0, 53.5 bzw. 85.3%. Die nach a) oder b) gewonnenen Pyrazolidone, deren Oxalate und Pikrate (Tab. 2) haben gleiche Schmp. und geben untereinander keine Schmp.-Depressionen; Schmp. der Pikrate (aus Äthanol) 144—145° (von **5b**), 169—171° (von **5c**), 139—140° (von **5d**).

*1*-Methyl-*1*-formyl-hydrazin (**10a**): Zu 0.10 Mol *Methylhydrazin* werden 0.11 Mol *Ameisensäure-methylester* so getropft, daß 30° nicht überschritten werden. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei Raumtemperatur wird i. Vak. destilliert, Ausb. 94.5%, Sdp.  $0.03$  50—51°. Durch 30 Min. Sieden äquimol. Mengen von **10a** und *4*-Nitro-benzaldehyd in Äthanol erhält man das *4*-Nitro-benzal-Derivat von **10a** in quantitat. Ausb., gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 219—222°.

$C_9H_9N_3O_3$  (207.2) Ber. N 20.28 Gef. N 20.18

<sup>17)</sup> D. W. Adamson, J. chem. Soc. [London] 1949 Suppl., 144; R. W. Holley und A. D. Holley, J. Amer. chem. Soc. 71, 2127 (1949).

<sup>18)</sup> P. L. Southwick und R. P. Crouch, J. Amer. chem. Soc. 75, 3416 (1953).

Tab. 1. 1-Substituierte 1-[β-Cyan-äthyl]-hydrazine (4b–d), 3-Imino-pyrazolidine (6b–d) und *N*-substituierte *N*-Nitroso-β-amino-propionsäure-äthylester (7b–d)

Verbindung	Sdp./Torr.	$n_D^{20}$	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber.			Gef.			
						C	H	N	C	H	N	Cl
4b	104–106°/13	1.4565		$C_4H_6N_3$	99.1	48.46	9.15	42.39	48.75	9.22	42.67	
4b·HCl(*)			121–122°	$C_4H_{10}N_3Cl$	135.6			30.99	26.15		31.19	25.78
4c	106–107°/0.2	1.4910		$C_9H_{17}N_3$	167.3	64.62	10.24	25.12	64.30	9.88	25.76	
4c·HCl(*)			118–120°	$C_9H_{19}N_3Cl$	203.7			20.63	17.41		20.84	17.53
4d	136–141°/0.02	1.5380		$C_{11}H_{15}N_3$	189.3			22.20			22.00	
6b(**)	113–114°/12		64°	$C_4H_9N_3$	99.1							
6b·HCl(*)			208–210°	$C_4H_{10}N_3Cl$	135.6	35.40	7.45	26.15	35.15	7.38	25.96	
6b·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)			208–210°	$C_4H_9N_3 \cdot C_2H_2O_4$	189.2	38.09	5.87	22.21	38.46	6.15	22.22	
6c(**)	111–113°/0.2		103–104°	$C_9H_{17}N_3$	167.3	64.62	10.24	25.12	64.87	10.04	25.37	
6c·HCl(*)			235–236°	$C_9H_{18}N_3Cl$	203.7	53.07	8.90	20.63	53.41	8.74	20.19	17.17
6c·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)			169–170°	$C_9H_{17}N_3 \cdot C_2H_2O_4$	257.3	51.35	7.44	16.33	50.96	7.39	16.68	
6d(***)	140°/0.01		116–117°	$C_{11}H_{15}N_3$	189.3	69.87	7.99	22.20	70.08	7.97	22.19	
6d·HCl(*)			187–188°	$C_{11}H_{16}N_3Cl$	225.7			18.62	15.73		18.88	15.67
6d·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)			198–199°	$C_{11}H_{15}N_3 \cdot C_2H_2O_4$	279.3	55.91	5.86	15.05	55.34	5.74	15.16	
7b	135–137°/12	1.4569		$C_6H_{12}N_2O_3$	160.2			17.50			17.20	
7c	118°/0.02	1.4819		$C_{11}H_{20}N_2O_3$	228.3			12.27			12.23	
7d	139°/0.02	1.5179		$C_{13}H_{18}N_2O_3$	250.3			11.21			11.51	

\*) Umkristallisiert aus Äthanol. \*\*) Aus Diisopropyläther. \*\*\*) Aus Benzol.

Tab. 2. 1-Substituierte Pyrazolidone-(3) (5b–d)

Verbindung	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Ber.			Gef.			
				C	H	N	C	H	N	Cl
5b·HCl(*)	188–190°	$C_4H_9N_2OCl$	136.6			20.51	25.95		20.36	26.16
5b·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)	155–156°	$C_4H_8N_2O \cdot C_2H_2O_4$	190.2	37.90	5.31	14.74	38.33	5.72	14.53	
5c(**)	82–83°	$C_9H_{16}N_2O$	168.2			16.61			16.36	
5c·HCl(*)	192–195°	$C_9H_{17}N_2OCl$	204.7	52.80	8.37	13.69	52.67	8.30	13.52	17.26
5c·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)	201–203°	$C_9H_{16}N_2O \cdot C_2H_2O_4$	258.3	51.16	7.03	10.85	51.44	7.03	10.58	
5d(**)	108–109°	$C_{11}H_{14}N_2O$	190.2			14.73			14.52	
5d·HCl(*)	162–165°	$C_{11}H_{15}N_2OCl$	226.7	58.28	6.67	12.36	58.54	6.88	12.45	15.81
5d·C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (*)	192–194°	$C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_2H_2O_4$	280.3			9.98			9.79	

\*) Umkristallisiert aus Äthanol. \*\*) Aus Benzol.

*1-Methyl-1-acetyl-hydrazin (10b)*: Die Mischung von 68 g (0.50 Mol) *Methylhydrazin-oxalat*<sup>19)</sup>, 44 g *NaOH* und 150 ccm Wasser wird unter Erwärmen gerührt. Dabei werden 160 ccm eines Methylhydrazin/Wasser-Gemisches abdestilliert. Der jodometrisch bestimmte Gehalt an Methylhydrazin (1  $\text{CH}_3\text{NHNH}_2$  verbraucht 2  $\text{J}_2$ ) beträgt 0.343 Mol. In die Mischung werden unter Rühren und Kühlen mit Eis 33.2 ccm (0.343 Mol) *Acetanhydrid* so getropft, daß eine Innentemperatur von 15° nicht überschritten wird. Nach weiteren 15 Min. Rühren bei Raumtemperatur wird i. Vak. (Badtemperatur maximal 35°) eingeeengt, dem Rückstand werden 30 ccm Äthanol zugesetzt, dieses i. Vak. entfernt und der Rest destilliert, Ausb. 30.5 g (70%) **10b**,  $\text{Sdp}_{0.2}$  57–60°,  $n_D^{20}$  1.4326. **10b** reduziert Fehlingsche Lösung nach einigen Min. bei Raumtemperatur (Abspaltung von Acetyl); Schmp. des *4-Nitro-benzal-Derivats* 187–188° (Äthanol), des *4-Methoxy-benzal-Derivats* (wäbr. Äthanol) 88–89°, keine Schmp.-Depression mit den entsprechenden Benzal-Derivaten, die aus **10b** nach l. c.<sup>14)</sup> gewonnen wurden.

<sup>19)</sup> R. Ohme, Dissertat. Humboldt-Univ. Berlin 1962; E. Schmitz und D. Habisch, Chem. Ber. **95**, 680 (1962). [129/65]