

HELMUT DORN, ALFRED ZUBEK und GÜNTHER HILGETAG

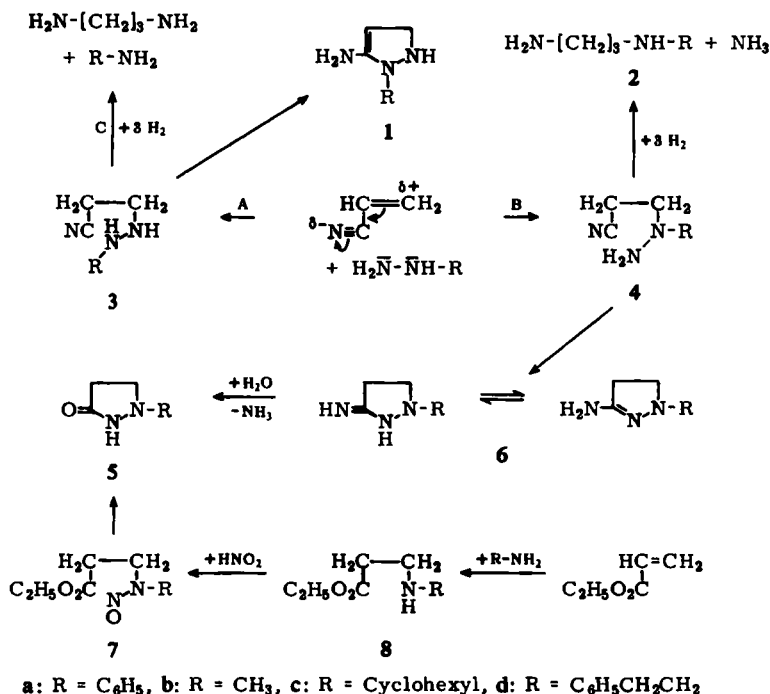
Über die Cyanäthylierung *N*-monosubstituierter Hydrazine

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

(Eingegangen am 13. März 1965)

Methyl-, Cyclohexyl- und β -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. Essigsäure¹⁾ oder besser in siedendem Äthanol²⁾ **3a** liefert, in Gegenwart von 50-proz. wäBr.



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

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

Cholin (Base) bei 40–50° dagegen **4a**¹⁾. Da Säuren und Basen den Ringschluß von **4** zu 1-substituierten 3-Imino-pyrazolidinen (**6**) bzw. von **3** zu 1-substituierten 5-Amino- Δ^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**³⁾. Analoge Reaktionen mit Alkylhydrazinen wurden zwar in einem Patent⁴⁾ beansprucht, aber nicht beschrieben.

Wir erhielten aus Methyl-, Cyclohexyl- bzw. β -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 β -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.

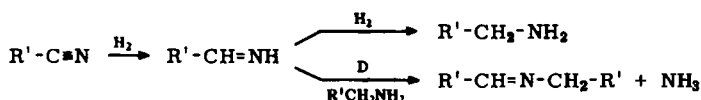
Der Reaktionsverlauf kann durch Kontrolle der reduzierenden Wirkung von Proben gegenüber Fehlingscher Lösung verfolgt werden: Monosubstituierte Hydrazine reduzieren bei Raumtemperatur, die unsymm. disubstituierten Hydrazine **4b–d** nur noch in der Siedehitze, deren Cyclisierungsprodukte **6b–d** gar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

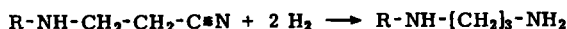


wir unter den Bedingungen der hydrogenolytischen N–N-Spaltung von **4** (20°, Normaldruck) die substituierten β -Amino-propionitrile **9a** bzw. **9b** und erhielten bei einer Wasserstoffauf-

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

⁴⁾ 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**⁵⁾ bzw. **2d**⁶⁾ 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 = C₆H₅CH₂CH₂

d: R = C₆H₅CH₂CH₂

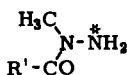
gefundene Ammoniak fast ausschließlich aus der hydrogenolytischen N–N-Spaltung stammt. Die Hydrierung von **9** mit Raney-Nickel bei 20° und Normaldruck liefert gute Ausbeuten an **2** und ist viel vorteilhafter als die bisher⁵⁾ angewandte Verfahrensweise in ammoniakgesättigtem Äthanol bei 175 atü und 100–120°.

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

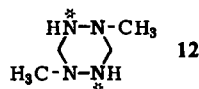
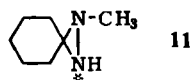
Die 3-Imino-pyrazolidine **6b–d** gehen beim Erhitzen mit Säuren unter Ammoniakabspaltung in die Pyrazolidone-(3) **5b–d** über, die wir auch auf eindeutigen Wege durch Nitrosieren der β-Amino-propionsäureester **8b–d** zu **7b–d** und Reduktion von **7b–d** mit nachfolgender Cyclisierung synthetisierten.

5a, das unter der Bezeichnung „Phenidon“ als Komponente photographischer Entwickler bekannt ist, wurde sowohl durch saure Spaltung von **6a**⁷⁾ als auch durch Reduktion von **7a** mit amalgamiertem Aluminium⁸⁾ bzw. mit Zinkstaub in Essigsäure⁹⁾ und anschließende Cyclisierung hergestellt, analog letzterem Verfahren auch **5c**¹⁰⁾.

Da 5-Amino-1-alkyl-Δ⁴-pyrazoline (**1**) als Zwischenprodukte für die Synthese der bisher unbekannten 5-Amino-1-alkyl-pyrazole interessierten, versuchten wir, die Cyanäthylierung der Hydrazine R–NH–NH₂ (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**¹¹⁾, **11**¹²⁾ und **12**¹³⁾ lassen sich zwar an den mit * bezeichneten N-Atomen acylieren, entsprechende Cyanäthylierungsprodukte konnten wir jedoch nicht isolieren.



10a: R' = H **c:** R' = C₂H₅
b: R' = CH₃ **d:** R' = *i*-C₃H₇



⁵⁾ D. S. Tarbell, N. Shakespeare, C. J. Claus und J. F. Bunnett, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1217 (1946).

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

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

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

⁹⁾ UdSSR Pat. 129 659, C. **1964**, 2302.

¹⁰⁾ 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).

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

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

¹³⁾ 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 Diacetyl¹⁴⁾. 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**¹¹⁾. Wir erhielten mit Ameisensäure-methylester 94.5 % **10a**. Für die Acylierung von Methylhydrazin mit Acetanhydrid zu **10b** (vgl. l. c.¹¹⁾) 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 Acetylabspaltung aus **10b** und anschließende Cyanäthylierung gemäß B entstand.

Für die Darstellung mono- und bis-sulfonylierter Derivate von **1** (R = Alkyl) fanden wir einfache, nicht über A verlaufende Synthesewege¹⁵⁾.

Aus Cyclohexylhydrazin und β -Chlor-propionitril in Äthanol wurden 50 % **6c**·HCl, aus Methylhydrazin mit β -Chlor-propionitril in Äthanol oder mit β -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-[β -Phenyl-äthyl]-1-[β -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._{0.01} 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 eingengengten 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°.

C₁₆H₂₀N₄O₂ (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-[β -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.

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

¹⁵⁾ 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. I), 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 Natriumäthylat zugegeben, Äthanol abdestilliert, **6b–d** in 30 ccm Methylenchlorid aufgenommen und vom Natriumacetat abgenutscht. Die mit Na₂SO₄ 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 H₂/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 (4½ Stdn.). Nach Abziehen des Äthanol verbleiben 0.98 (aus **4b**), 0.96 (aus **4c**) bzw. 0.96 (aus **4d**) Mol NH₄Cl/Mol **4**. Eine C, H-Bestimmung des aus **4b** erhaltenen flüchtigen Aminhydrochlorids (Gef. C 0.24 H 7.78) zeigt, daß der Gehalt an CH₃NH₂ · HCl maximal 1.3% beträgt, mit großer Wahrscheinlichkeit aber weit weniger, da p. a. NH₄Cl 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 Na₂SO₄ getrockneten Extrakt i. Vak. destilliert, Ausb. 33.2% (**2b**), 29.6% (**2c**), 34.0% (**2d**); Schmp. von **2b** · 2HCl 189–190° (Lit.¹⁶): 189–191°), **2b** · 2C₆H₃N₃O₇ 224–227° (Lit.⁵): 224.5–226.5°); von **2c** · 2C₆H₃N₃O₇ 182–183° (Lit.⁵): 182.5–183.5°); von **2d** · 2HCl 284–288° (Lit.⁶): 285–291°), **2d** · 2C₆H₃N₃O₇ 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.₁₂ 133–134°, n_D^{20} 1.4750) bzw. 8.71 g (50.0 mMol) **9b** (Sdp._{0.01} 126 bis 130°, n_D^{20} 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.

¹⁶) 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**¹⁷⁾, **8c**¹⁸⁾ 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 Methylenchlorid extrahiert und der Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Methylenchlorids 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 Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wird mit wenig kalt gesättigter *Natriumhydrogencarbonatlösung* geschüttelt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Methylenchlorids 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

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

¹⁸⁾ 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
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°	$C_9H_{18}N_3Cl$	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 ₂ H ₂ O ₄ *)			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 ₂ H ₂ O ₄ *)			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 ₂ H ₂ O ₄ *)			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
5b·HCl(*)	188–190°	$C_4H_9N_2OCl$	136.6			20.51	25.95		20.36
5b·C ₂ H ₂ O ₄ *)	155–156°	$C_4H_8N_2O \cdot C_2H_2O_4$	190.2	37.90	5.31	14.74		38.33	5.72
5c(**)	82–83°	$C_9H_{16}N_2O$	168.2			16.61			14.53
5c·HCl(*)	192–195°	$C_9H_{17}N_2OCl$	204.7	52.80	8.37	13.69	17.32	52.67	8.30
5c·C ₂ H ₂ O ₄ *)	201–203°	$C_9H_{16}N_2O \cdot C_2H_2O_4$	258.3	51.16	7.03	10.85		51.44	7.03
5d(**)	108–109°	$C_{11}H_{14}N_2O$	190.2			14.73			10.58
5d·HCl(*)	162–165°	$C_{11}H_{15}N_2OCl$	226.7	58.28	6.67	12.36	15.64	58.54	6.88
5d·C ₂ H ₂ O ₄ *)	192–194°	$C_{11}H_{14}N_2O \cdot C_2H_2O_4$	280.3			9.98			12.45

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

1-Methyl-1-acetyl-hydrazin (10b): Die Mischung von 68 g (0.50 Mol) *Methylhydrazin-oxalat*¹⁹⁾, 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 CH_3NHNH_2 verbraucht 2 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**, 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.¹⁴⁾ gewonnen wurden.

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