

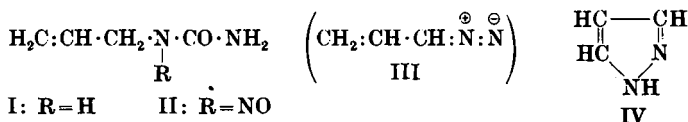
237. Joachim Marx und Lieselotte Marx-Moll: Notiz zur Synthese des Pyrazols über *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff

[Aus dem Forschungslaboratorium der Fa. R. W. Moll & Co., Mülheim-Ruhr-Styrum]
(Eingegangen am 2. August 1954)

Die Vorstufe des Pyrazols, das Vinyldiazomethan, aus dem es durch Umlagerung entsteht, läßt sich leicht aus *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff synthetisieren.

Zur Darstellung des Pyrazols werden gewöhnlich die Methoden von S. Nirdlinger¹⁾, Ch. O. Hurd u. S. C. Lui²⁾ oder D. W. Adamson u. J. Kenner³⁾ angewandt. Die Letztgenannten stellen die Vorstufe des Pyrazols, das Vinyldiazomethan, über das entsprechende Nitrosoketon, Nirdlinger, später von Hurd und Lui modifiziert, über das *N*-Nitroso-*N*-allyl-urethan dar.

Ausgehend von den Arbeiten von F. Arndt und J. Amende⁴⁾ und F. Arndt und H. Scholz⁵⁾ über höhere Diazomethanhomologe aus Alkyl-nitroso-harnstoffen wurde von uns *N*-Allyl-harnstoff und *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff hergestellt, aus dem nach den üblichen Methoden das Vinylhomologe des Diazomethans in Freiheit gesetzt wurde.



Während die Ausbeuten der Stufen *N*-Allyl-harnstoff (I) und *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff (II) durchaus befriedigen, sind die Ausbeuten an Vinyldiazomethan und Pyrazol schlecht. Als Nebenprodukt entstand eine von uns noch nicht identifizierte Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ 36°.

Beschreibung der Versuche

N-Allyl-harnstoff (I): 70 g Allylamin-hydrochlorid und 170 g isocyansaures Kalium (techn.) werden in 450 ccm Wasser gelöst, innerhalb von 15 Min. auf 80° erhitzt und filtriert. Das auf dem Wasserbad trocken gedampfte Produkt wird im Mörser zerkleinert und 3mal mit 50 ccm siedendem Alkohol digeriert. Die alkohol. Auszüge werden auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Zur Weiterverarbeitung ist das Produkt genügend rein. Zur Analyse wird 3mal aus Alkohol umkristallisiert. Ausb. an Allylharnstoff (I) 51 g (67,8% d.Th., bez. auf Allylamin-hydrochlorid). Weiße verfilzte Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol; Schmp. 78,8°.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_2$ (100.1) Ber. C 47.98 H 8.05 N 27.98 Gef. C 47.9. H 8.1. N 27.95

N-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff (II): 10 g I in 25 ccm Wasser gelöst, werden bei 0° mit einem gekühlten Gemisch von 6 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird auf 0 bis 5° gehalten und unter kräftigem Rühren läßt man langsam 8 g Natriumnitrit in 20–25 ccm Wasser zutropfen. Die Temperatur darf 0° nicht überschreiten. Wegen stark gesundheitsschädlicher Gasentwicklung ist die Umsetzung unter einem gut ziehenden Abzug durchzuführen. Nach beendeter Reaktion

¹⁾ Amer. chem. J. **43**, 381 [1910].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 2656 [1935].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1935**, 289 [1935].

⁴⁾ Z. angew. Chem. **43**, 444 [1930].

⁵⁾ Angew. Chem. **46**, 47 [1933].

wird sofort durch eine Fritte abgesaugt, das Rohprodukt 2 mal mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Der entstandene *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff läßt sich aus Wasser oder Methanol umkristallisieren. Ausb. 6.5 g (50.5% d.Th.). Schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 79.2°.

$C_4H_7O_2N_3$ (129.1) Ber. C 37.20 H 5.39 N 32.53 Gef. C 37.19 H 5.44 N 32.52

Überführung von *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff in Vinyl Diazomethan und Pyrazol (IV): Das Vinyl Diazomethan wird aus einer Lösung von 20 g II in 60 ccm Äther, die man zu 20 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser unter Kühlung und Rühren langsam zutropfen läßt, in Freiheit gesetzt. Dann wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und der durch das gelöste Vinyl Diazomethan rot bis rotorange gefärbte Äther abgetrennt. Im Verlauf von 36 Stdn. entfärbt sich die Lösung und wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. an Pyrazol 2.1 g (18.6% d.Th.), bez. auf *N*-Nitroso-*N*-allyl-harnstoff. Sdp.₇₆₀ 186–188°; Schmp. 70°. Pikrat: Schmp. 160°.

238. Hans Beyer und Harald Drews: Über Thiazole, XXIII. Mitteil.*): Über die Nitrosierung von 2-Amino-thiazolen und 3-Methyl-thiazolon-(2)-imiden

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald]

(Eingegangen am 6. August 1954)

Bei Diazotierungsversuchen von 2-Amino-4-phenyl- und 2-Amino-4-methyl-thiazol entstehen vorwiegend 5-Nitroso-Derivate, die sich entweder mit Schwefliger Säure als Additionsverbindungen oder nach der Reduktion zu 5-Amino-Derivaten als 5-Benzal-amino-Verbindungen abfangen lassen.

Die am Ringstickstoff methylierten Thiazolon-(2)-imide reagieren mit Salpetriger Säure zu Nitrosaminen, die zu Thiazolon-(2)-hydrazonen reduzierbar sind. Aus diesen erhält man durch Kondensation mit Benzaldehyd die betreffenden Azine.

Zunächst sollte untersucht werden, ob die von uns in früheren Mitteil.¹⁾ beschriebenen Thiazolyl-(2)-hydrazine auch direkt durch Diazotierung von 2-Amino-thiazolen und anschließende Reduktion darstellbar sind.

Die ersten in dieser Richtung unternommenen Versuche, das 2-Amino-4-phenyl-thiazol in absolut alkoholischer Lösung mit Isoamylnitrit oder in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit zu diazotieren und das möglicherweise gebildete Diazoniumsalz mit Zink und Eisessig zu reduzieren, führten zu keinem kristallisierten Produkt. Das gleiche negative Ergebnis hatten M. Wolmann²⁾ und E. Näf³⁾ bei ähnlichen Versuchen, Thiazolyl-(2)-hydrazine auf diesem Wege zu gewinnen, beobachtet.

Es gelang uns, aus der Reduktionslösung auf Zugabe von Benzaldehyd eine kristallisierte Benzalverbindung I vom Schmp. 181° zu isolieren, die zwar die gleiche Summenformel wie das früher von uns hergestellte Benzaldehyd-

*) XXII. Mitteil.: H. Beyer, W. Lässig u. U. Schultz, Chem. Ber. 87, 1401 [1954]; vergl. H. Drews, Dissertat. Greifswald, 1953.

¹⁾ H. Beyer, H. Höhn u. W. Lässig, Chem. Ber. 85, 1122 [1952]; H. Beyer, W. Lässig u. G. Ruhlig, Chem. Ber. 86, 764 [1953]; H. Beyer, W. Lässig, E. Bulka u. D. Behrens, Chem. Ber. 87, 1392 [1954].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 259, 283 [1890].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 265, 118 [1891].