

lösung in etwa 1 cm Höhe über dem Papier entweder eine 70-proz. oder 90-proz. mit Schwerbenzin gesättigte Essigsäure mittels einer feinen Pipette mit einer solchen Geschwindigkeit aufzutropfen, daß der Mittelpunkt gerade immer ganz schwach feucht war. Die Laufzeit betrug unter diesen Bedingungen bei 26° 4–5 Stdn. und der Abstand der Lösungsmittelfront vom Ausgangspunkt 10–12 cm. Das Fixieren durch Behandeln mit Kupferacetat- und Kaliumferrocyanidlösung und das zwischendurch notwendige Wässern mußten sehr sorgfältig unter gleichen, vorher festgestellten Bedingungen geschehen, um das Verschwimmen der Ringe ineinander zu verhindern.

HANS REIMLINGER

Bisdiazo-alkane, I

Reaktionen der Bisdiazo-alkane mit Acetylen

Aus dem Organisch-Chemischen Labor der European Research Associates Brüssel

(Eingegangen am 23. Dezember 1958)

Die Reihe der *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-alkylendiamine wurde dargestellt; am Beispiel des Hexamethylen-Derivates wurde die thermische Isomerisierung kinetisch und präparativ untersucht. Bei der alkalischen Behandlung entstehen die Bisdiazo-alkane, die mit Acetylen unter Druck in sehr guten Ausbeuten Bis-[pyrazolyl-(3)]-alkane liefern. Für das 1,2-Bis-[pyrazolyl-(3)]-äthan wurde ein Konstitutionsbeweis erbracht.

Seit der Entdeckung der aliphatischen Diazoverbindungen durch H. v. PECHMANN¹⁾ erfreut sich diese Verbindungsklasse auf Grund der überraschenden Vielfalt ihrer Reaktionsmöglichkeiten eines ganz besonderen Interesses, wie die ungewöhnlich große Zahl von Publikationen bis in unsere Zeit beweist. Erst vor knapp 10 Jahren wurden ihre bifunktionellen Vertreter in der Literatur zum ersten Male erwähnt²⁾ und lediglich ihr Verhalten gegenüber acidem Wasserstoff und Carbonylverbindungen untersucht³⁾.

Die Synthese der Bisdiazo-alkane folgte der klassischen Methode von H. v. PECHMANN¹⁾. Als Ausgangsprodukt wurden die Dinitrosoderivate der *N.N'*-Dicarbalkoxy²⁾- oder der *N.N'*-Bis-aminofornyl-alkylendiamine³⁾ eingesetzt; außerdem kamen die dinitrosierten Diamin-Mesityloxyd-Addukte³⁾ und das *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-hexamethylendiamin zur Anwendung⁴⁾. Für unsere Synthesen wählten wir die leicht darstellbaren und relativ stabilen Dinitroso-diacetyl-Derivate der Alkylendiamine. Die Beschäftigung mit dieser Klasse der Dinitrosoderivate schien uns von Interesse, zumal es uns gelang, ihren niedersten und für uns interessantesten Vertreter, das Dinitroso-diacetyl-methylendiamin, darzustellen.

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1888 [1894].

2) H. LETTRÉ und U. BROSE, Naturwissenschaften 36, 57 [1949].

3) TH. LIESER und G. BECK, Chem. Ber. 83, 137 [1950]; C. M. SAMOUR und J. PH. MASON, J. Amer. chem. Soc. 76, 441 [1954].

4) K. HEYNS und W. v. BEBENBURG, Chem. Ber. 86, 278 [1953].

A. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN
DER *N,N'*-DINITROSO-*N,N'*-DIACETYL-ALKYLENDIAMINE

Die Tab. 1 bietet eine Übersicht der dargestellten Dinitroso-diacetyl-diamine. Meist handelt es sich um gelbe, kristalline Verbindungen mit positiver Liebermann-Reaktion. Ihre Darstellung erfolgt am besten durch Nitrosierung der Diacetyl-diamine mit nitrosen Gasen in Eisessig/Acetanhydrid⁵⁾. Die Derivate des Trimethylen- und Pentamethylen-diamins sind explosive, orangerote Flüssigkeiten, die selbst im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren. Ihre Benzoylderivate jedoch sind kristalline Verbindungen, die relativ einfach in reinem Zustande erhalten werden.

Über das Verhalten des Dinitroso-diacetyl-methylen-diamins bei der thermischen und alkalischen Behandlung wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Tab. 1. Übersicht über die hergestellten *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-diacetyl-alkylen-diamine

Dinitroso-diacetyl-Derivat von	Physikal. Eigenschaften (sämtliche Schmp. unter Zers.)
Methylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 90–91°
Äthylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 59–60°
Trimethylen-diamin	Orangerote Flüssigkeit, nicht destillierbar
Tetramethylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 82°
Pentamethylen-diamin	Orangerote Flüssigkeit, nicht destillierbar
Hexamethylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 44–45°
Decamethylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 49–50°
Dinitroso-dibenzoyl-pentamethylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 74.5–76.5°
Dinitroso-dibenzoyl-trimethylen-diamin	Gelbe Kristalle, Schmp. 83–84.5°

Neuere Untersuchungen, besonders im Arbeitskreis von R. HUISGEN^{5,6)}, beschäftigten sich mit der thermischen Isomerisierung der Nitroso-acyl-alkylamine^{4,7)}. Eine entsprechende Untersuchung der bifunktionellen Derivate wurde noch nicht durchgeführt. Wie die Ergebnisse unserer präparativen Untersuchung sowie der kinetischen Messungen im Falle des Dinitroso-diacetyl-hexamethylen-diamins zeigen, scheint zumindest für diesen speziellen Fall die Analogie zu den monofunktionellen Derivaten sehr eng zu sein. Tab. 2 bietet einen Vergleich der Geschwindigkeiten der Isomerisierung, der Aktivierungsenergien und der Aktionskonstanten von Mono- und Dinitroso-acyl-Derivaten der entsprechenden Amine⁸⁾.

Die Stickstoffentwicklung läßt sich im zeitlichen Ablauf nach dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung auswerten; die Isomerisierung erfolgt somit in beiden

⁵⁾ O. FISCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 463 [1876]; R. HUISGEN und J. REINERTSHOFER, Liebigs Ann. Chem. 574, 157 [1951].

⁶⁾ R. HUISGEN und H. REIMLINGER, Liebigs Ann. Chem. 599, 161, 183 [1956]; R. HUISGEN und C. RÜCHARDT, ebenda 601, 1, 21 [1957].

⁷⁾ M. S. NEWMAN und A. KUTNER, J. Amer. chem. Soc. 73, 4199 [1951]; M. S. NEWMAN und W. M. EDWARDS, ebenda 76, 1840 [1954]; G. NISCHK und E. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. 576, 232 [1952]; E. H. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 77, 6008, 6011, 6014 [1955]; K. HEYNS und O. F. WOYRSCH, Chem. Ber. 86, 76 [1953]; K. HEYNS und W. v. BEBENBURG, Liebigs Ann. Chem. 595, 55, 69 [1955]; K. HEYNS und A. HEINS, Liebigs Ann. Chem. 604, 133 [1957].

⁸⁾ Wegen der Fehlergrenzen der kinetischen Messung wurde auf die Wiedergabe der Aktivierungsentropie verzichtet. Sie liegt für beide Fälle in der gleichen Größenordnung.

Molekelhälften der Dinitroso-Verbindung unabhängig voneinander. Inwieweit dies noch für geringere räumliche Trennung der beiden Nitrosogruppen gilt, muß das Experiment zeigen. Mit diesen Untersuchungen wurde erstmalig eine unimolekulare Zerfallsreaktion eines bifunktionellen Derivates kinetisch verfolgt.

Tab. 2. Kinetik der thermischen Isomerisierung „mono- und bifunktioneller“ Nitroso-acyl-alkylamine

Derivat	Halbwertszeit in Min. (°C)	$k \cdot 10^{-4}$ (sec ⁻¹)	E (kcal)	log A
<i>N</i> -Nitroso- <i>N</i> - <i>n</i> -propyl- acetamid	10.8 (95)	10.68	25.6 (±0.3)	12.2
	28.8 (85)	4.007		
	80.7 (75)	1.430		
<i>N,N'</i> -Dinitroso- <i>N,N'</i> -diacetyl- hexamethyldiamin	10.75 (95)	10.73	26.8 (±0.3)	12.9
	29.8 (85)	3.872		
	88 (75)	1.311		

Das Dinitroso-diacetyl-hexamethyldiamin liefert in Benzol bei 80° über die Stufe der Diazoester 64 % Hexan-diol-(1.6)-diacetat und 21 % Hexen-(1)-ol-(6)-acetat. Die Lösung reagiert nach der Reaktion sauer, der Gehalt an Essigsäure wurde nicht quantitativ bestimmt. Hexadien-(1.6) konnte trotz sorgfältigen Aufarbeitens der Reaktionslösung nicht gefunden werden. Die restlichen 15 % befinden sich in dem harzigen Destillationsrückstand.

B. REAKTIONEN DER BISDIAZO-ALKANE MIT ACETYLEN

Lösungen von Bisdiazio-alkanen werden durch Spaltung der Dinitroso-diacetyl-alkylen-diamine in Alkohol/Äther-Lösung mit Hilfe alkohol. Alkalis bereitet. Die orangebraunen Lösungen von unangenehmem charakteristischem Geruch sind nur in der Kälte kurze Zeit haltbar. Nach unseren Erfahrungen erlaubt ihre Eigenfarbe eine Titration mit Benzoesäure ohne Indikator. Beim Versuch, eine Bisdiazoverbindung in Substanz darzustellen, erhielten wir durch Einengen einer äther. Lösung von Bisdiazio-hexan bei tiefer Temperatur i. Vak. einen braunroten Sirup, der selbst bei -70° nicht erstarrte und der beim Erwärmen auf Raumtemperatur zuweilen explosionsartig zerfiel³⁾.

Schon H. v. PECHMANN⁹⁾ beobachtete die Additionsfähigkeit von Diazomethan an Acetylen in äther. Lösung unter Bildung von Pyrazol. Nach W. HÜCKEL und Mitarbb.¹⁰⁾ geht die Reaktion jedoch sehr langsam vonstatten; erst nach einer Woche Reaktionsdauer ist die Lösung entfärbt. Da während dieser Zeit eine relativ große Menge an Diazomethan verlorengeht, liegen die Ausbeuten maximal bei 50 % d. Th.

Die Übertragung dieser Reaktion auf Bisdiazio-alkane, deren Ätherlösungen sehr geringe Haltbarkeit zeigen, erscheint daher nur einer Untersuchung wert, wenn es gelingt, Bedingungen zur Abkürzung der Reaktionsdauer zu finden. Mit einer Acetylenlösung hoher Konzentration, d. h. Acetylen unter Druck, erzielen wir in Gegenwart von Diazomethan in Äther innerhalb weniger Stunden eine nahezu quantitat. Ausb.

⁹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2950 [1898].

¹⁰⁾ W. HÜCKEL, J. DATOW und E. SIMMERSBACH, Z. physik. Chem., Abt. A 186, 129 [1940].

an Pyrazol. Es zeigt sich, daß dabei schon der Druck des techn. Acetylen aus der Stahlflasche (12–15 at) genügt. Damit wird diese Synthese des Pyrazols die bequemste und ergiebigste aller bisher bekannten. Es gelingt uns jetzt, diese Reaktion sowohl auf die substituierten Diazoalkane als auch auf die Bisdiazo-alkane zur Synthese in 3-Stellung substituiertes Pyrazole auszudehnen. Eine Temperaturerhöhung genügt, um mit weniger nucleophilen Diazo-alkanen gute Ausbeuten zu erzielen. Tab. 3 bietet eine Zusammenstellung der aus verschiedenen Diazoalkanen gewonnenen Pyrazolderivate.

Tab. 3. Übersicht über die aus Diazoalkanen mit Acetylen gewonnenen Pyrazole

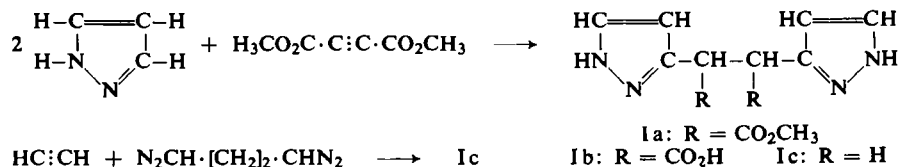
Ausgangsprodukt	Temp. °C	Ausb. an analysenreinem Produkt in % d. Th.	Endprodukt
Diazomethan	20	95	Pyrazol
Diazoäthan	20	77,3	3-Methyl-pyrazol
Diazoessigester	100	72	Pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester
β-Methoxy-diazoäthan	20	40	3-[Methoxy-methyl]-pyrazol
Bisdiazo-propan	20	85	Bis-[pyrazolyl-(3)]-methan
Bisdiazo-butan	20	90	1.2-Bis-[pyrazolyl-(3)]-äthan
Bisdiazo-pentan	20	~90 *)	1.3-Bis-[pyrazolyl-(3)]-propan
Bisdiazo-hexan	20	73	1.4-Bis-[pyrazolyl-(3)]-butan
Bisdiazo-decan	20	83	1.8-Bis-[pyrazolyl-(3)]-octan

*) Dieses Derivat konnte bis jetzt nur als Pikrat in analysenreinem Zustand erhalten werden. Die Ausbeuten sind auf Pikrat berechnet.

Die Bis-[pyrazolyl-(3)]-alkane sind farblose, schwach basische und mit Ausnahme des Trimethylen-Derivates krist. Substanzen. Sie liefern Pikrate, Oxalate sowie krist. Additionsverbindungen mit Schwermetallsalzen. Ihre IR- und UV-Spektren sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse sprechen für eine Bispyrazolyl-Struktur. Für das aus Bisdiazo-butan und Acetylen erhaltene 1.2-Bis-[pyrazolyl-(3)]-äthan wurde ein Konstitutionsbeweis auf folgendem Wege erbracht.

O. DIELS und K. ALDER¹¹⁾ beschrieben die Addition von Acetylen-dicarbon säure-dimethylester an stickstoffhaltige Heterocyklen, wie Pyrrole, Imidazole und Pyrazole. Im Falle des Pyrazols erhielten sie ein Additionsprodukt aus 2 Moll. Base und 1 Mol. Ester, für welches sie ohne Beweis die Struktur eines Bispyrazolyl-bernsteinsäure-dimethylesters vorschlugen.

Bei Wiederholung des DIELS-ALDERSchen Versuches erhielten wir das Additionsprodukt Ia in guter Ausb. Von dem Diester wurde das Verseifungs-Äquiv.-Gew. bestimmt. Die Dicarbonsäure Ib konnten wir nach mehreren Versuchen durch Erhitzen mit Natronkalk decarboxylieren.



¹¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 498, 1 [1932].

Das Decarboxylierungsprodukt Ic erwies sich nach Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit dem aus Acetylen und Bisdiazobutan erhaltenen. Ein quantitativer Vergleich der molaren UV-Absorption mit Pyrazol unter Verwendung des dem Pyrazolteil des Moleküls zugehörigen Maximums von $275\text{m}\mu$ zeigt das erwartete Verhältnis der Absorption Pyrazol/Bis-pyrazolyl-äthan von etwa 1:2.

Herrn Dr. H. G. VIEHE danke ich für anregende Diskussionen. Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprogrammes ausgeführt, welches durch die UNION CARBIDE CORPORATION, New York, unterstützt wird. Den Direktoren unseres Instituts, Herrn Dr. R. H. GILLETTE und Herrn Dr. C. E. SUNDERLIN, sind wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹²⁾

(Mitbearbeitet von F. BILLIAU, I. LITVIN und A. v. OVERSTRAETEN)

Darstellung der N.N'-diacylierten Alkylendiamine

Die Acylierung der Alkylendiamine erfolgte nach SCHOTTEN-BAUMANN. Reinausb. ungefähr 90 % d. Th. Dabei wurde gemäß folgendem Beispiel verfahren:

N.N'-Dibenzoyl-pentamethylendiamin: Einer Lösung von 22.8 g *Pentamethylendiamin* in 200 ccm 10-proz. Natronlauge ließ man langsam 71.4 g *Benzoylchlorid* unter kräftigem Rühren und unter Kühlung zutropfen. Dabei wurde die Temperatur unter 0° gehalten. Nach der Zugabe des Benzoylchlorids rührte man noch 1 Stde. Anschließend wurde der farblose Niederschlag abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde einmal aus Benzol umkristallisiert. Schmp. $133.5-135.5^{\circ}$ ¹³⁾, Ausb. 91 % d. Th.

N.N'-Diacetyl-methylendiamin wurde nach G. PULVERMACHER¹⁴⁾ aus Formaldehyd und Acetamid dargestellt. Schmp. 200° (aus Methanol), Ausb. 65 % d. Th.

Die Nitrosierung der Diacyl-alkylendiamine

Die Nitrosierung erfolgt am zweckmäßigsten in Eisessig/Acetanhydrid mit nitrosen Gasen⁵⁾. Nach Dunkelgrünfärbung der Lösung wurde diese auf Eis und Eiswasser gegossen, wobei die Dinitroso-Derivate als feinkrist., hellgelbe, schaumige Masse ausfielen. Anschließendes Lösen in Äther, Neutralisieren mit Hydrogencarbonat und Verdampfen des Lösungsmittels hinterließ die folgenden Produkte in analysenreinem Zustand:

N.N'-Dinitroso-N.N'-diacetyl-methylendiamin: Schmp. $90-91^{\circ}$ (Zers.).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (188.1) Ber. C 31.92 H 4.28 N 29.78 Gef. C 32.00 H 4.10 N 29.51

N.N'-Dinitroso-N.N'-diacetyl-äthylendiamin: Schmp. $59-60^{\circ}$ (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (202.2) Ber. N 27.71 Gef. N 27.79

N.N'-Dinitroso-N.N'-diacetyl-tetramethylendiamin: Schmp. 82° (Zers.).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ (230.2) Ber. N 24.24 Gef. N 24.25

N.N'-Dinitroso-N.N'-diacetyl-decamethylendiamin: Schmp. $49-50^{\circ}$ (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ (314.4) Ber. C 53.48 H 8.33 N 17.82 Gef. C 53.56 H 8.22 N 17.55

¹²⁾ Die Elementaranalysen wurden von Herrn GEYER und Fräulein GRAF in unserem Institut ausgeführt.

¹³⁾ V. UDRANSKY und L. BAUMANN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 13, 567 [1889]; B. BRAUN, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 3588 [1904]; J. v. BRAUN und W. PINKERNELLE, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1056 [1934].

¹⁴⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 310 [1892].

N.N'-Dinitroso-*N.N'*-dibenzoyl-trimethylendiamin: Schmp. 83–84.5° (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_4O_4$ (340.3) Ber. N 16.46 Gef. N 16.35

N.N'-Dinitroso-*N.N'*-dibenzoyl-pentamethylendiamin: Schmp. 74.5–76.5° (Zers.).

$C_{19}H_{20}N_4O_4$ (368.4) Ber. N 15.21 Gef. N 15.34

N.N'-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-trimethylendiamin und *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-pentamethylendiamin konnten nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. Sie fielen als orangerote Öle an, die sich beim Destillieren zersetzen.

N-Nitroso-N-[β-methoxy-äthyl]-acetamid wurde, wie oben beschrieben, durch Nitrosierung des Säureamids als orangerote Flüssigkeit erhalten. Sdp._{0.01} 42°, n_D^{20} 1.443.

$C_5H_{10}N_2O_3$ (146.2) Ber. N 19.03 Gef. N 19.04

Die azotometrische Messung der Isomerisierungsgeschwindigkeit

Die apparativen Einzelheiten wurden schon beschrieben^{15,16}. Als Thermostatenfüllung verwendeten wir Wasser bis zu Temperaturen von 85°, für höhere Temperaturen Glycerin. Die Doppelbestimmungen wurden in 1-Methyl-naphthalin (Sdp. 243°) als Solvens durchgeführt.

Zerfall des N.N'-Dinitroso-N.N'-diacetyl-hexamethylendiamins in Benzol

9.09 g *N.N'*-Dinitroso-*N.N'*-diacetyl-hexamethylendiamin wurden in 500 ccm absol. Benzol gelöst und unter Rühren während 2 Tagen bis zum negativen Liebermann-Test auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit wäbr. Hydrogencarbonatlösung neutralisiert und das Solvens über eine Kolonne abdestilliert. Im Destillat konnten keine ungesättigten Bindungen nachgewiesen werden. Der Rückstand ergab bei der Destillation 2 Fraktionen:

1. Frakt.: 1.0 g *Hexen-(1)-ol-(6)-acetat*, Sdp.₁₅ 66–68° (Lit.¹⁷): Sdp.₁₆ 69°.

2. Frakt.: 4.5 g *Hexandiol-(1.6)-diacetat*, Sdp._{4.5} 119–121° (Lit.¹⁸): Sdp.₃ 103.5–106°.

Rückstand: Dunkles Harz 0.5 g.

Reaktionen der Diazo- und Bisdiazo-alkane mit Acetylen unter Druck

Die Durchführung soll am Beispiel des Diazomethans ausführlich beschrieben werden.

Pyrazol: 6.2 g *Diazomethan*, in 600 ccm Äther gelöst, gibt man in einen Rührautoklaven. Man preßt techn. *Acetylen* aus der Stahlflasche (12–15 at) auf und rührt einige Stdn. bei Raumtemperatur. Der Äther wird anschließend abdestilliert und der krist. Rückstand vom Schmp. 65–69° einmal aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 69° (Lit.¹⁹): 69–70°. Ausb. 9.5 g (95 % d. Th.).

3-Methyl-pyrazol: Aus 7.5 g *Diazoäthan* in Äther wurden 8.5 g (77 % d. Th.) an *3-Methyl-pyrazol* vom Sdp.₁₈ 98–99° erhalten (Lit.²⁰): Sdp.₇₅₂ 204°.

Pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester: Aus 4.5 g *Diazoessigester* in 500 ccm Dioxan bei 100° (Enddruck 36 at) wurden 4 g (72 % d. Th.) *Pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester* vom Schmp. 159.5–160.5° erhalten.

$C_6H_8N_2O_2$ (140.1) Ber. C 51.42 H 5.75 N 19.99 Gef. C 51.55 H 5.79 N 19.83

¹⁵) R. HUISGEN und G. HORELD, Liebigs Ann. Chem. **562**, 137 [1949].

¹⁶) Vgl. R. HUISGEN in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 142, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁷) J. COLONGE und M. REYMERMIER, Bull. Soc. chim. France **1955**, 1531.

¹⁸) Engl. Pat. 652329 vom 18. April 1951 (Bataafsche Petroleum Maatschappij); C. A. **46**, 1029a [1952].

¹⁹) E. BUCHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 2165 [1889].

²⁰) L. KNORR, Liebigs Ann. Chem. **279**, 229 [1894].

Bei der Darstellung der Bisdiazio-alkane wurde im Prinzip verfahren, wie bereits von K. HEYNS und W. v. BEBENBURG⁴⁾ für den Fall des Bisdiazio-hexans beschrieben wurde. Einige Änderungen der Reaktionsbedingungen führten zu Ausb. bis zu 83 % d. Th.

| *Bisdiazio-hexan*: 5 g *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-diacetyl-hexamethylendiamin löste man in einem Gemisch von 70 ccm Äther und 35 ccm Äthanol, kühlte auf -15° und ließ eine Lösung von ungefähr 1.8 g NaOH in 18 ccm Äthanol zutropfen. Anschließend wurde die Lösung mit Eiswasser im Scheidetrichter mehrfach gewaschen bis zur neutralen Reaktion. Die Titration mit Benzoesäure ergab eine Ausb. von 83 % d. Th.

Bis-[pyrazolyl-(3)]-methan: 5 g *Bisdiazio-propan* gaben unter den obigen Bedingungen mit Acetylen 6.3 g *Bis*-[pyrazolyl-(3)]-methan vom Schmp. $129.5-130^{\circ}$ (aus Dioxan); Ausb. 85 % d. Th. Gelbes Pikrat mit Schmp. 172° .

$C_7H_8N_4$ (148.2) Ber. C 56.74 H 5.44 N 37.81 Gef. C 56.68 H 5.30 N 37.70

1.2-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-äthan (Ic): 6.2 g *Bisdiazio-butan* lieferten 8.25 g (90 % d. Th.), die nach Umkristallisieren aus Wasser Schmp. 152.5° aufwiesen. Gelbes Pikrat vom Schmp. 183° (Zers.).

$C_8H_{10}N_4$ (162.2) Ber. C 59.24 H 6.21 Gef. C 59.03 H 6.08

1.3-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-propan: Das Rohprodukt der Reaktion von *Bisdiazio-pentan* und Acetylen fiel bei mehreren Versuchen als farbloses Öl an, welches weder zur Kristallisation gebracht noch destilliert werden konnte. Es liefert ein krist., gelbes Pikrat vom Schmp. 169° . Die Analyse des Pikrats zeigt ein Mol.-Verhältnis 1.3-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-propan/Pikrinsäure von 1:2.

$C_9H_{12}N_4 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ (634.4) Ber. C 39.76 H 2.86 N 22.08 Gef. C 39.67 H 2.79 N 22.13

1.4-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-butan: Aus 6.2 g *Bisdiazio-hexan* wurden 6.2 g (73 % d. Th.) vom Schmp. 97.5° (aus Wasser) erhalten. Gelbes Pikrat mit Schmp. 190° ; farbloses Oxalat vom Schmp. 167° . Mit folgenden Schwermetallsalzen wurden die Additionsverbindungen dargestellt: $AuCl_3$, orangegelbe Kristalle vom Schmp. 161° ; $PtCl_2$, orangefarbene Kristalle, die bei 230° sintern; $HgCl_2$, farblose Kristalle, die sich bei 240° zersetzen; farbl. Silbersalz vom Schmp. 225° .

$C_{10}H_{14}N_4$ (190.2) Ber. C 63.13 H 7.42 N 29.45 Gef. C 63.33 H 7.44 N 29.49

1.8-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-octan: Aus 4.2 g *Bisdiazio-decan* wurden 4.8 g (83 % d. Th.) vom Schmp. $88.5-89.5^{\circ}$ (aus Benzol) erhalten. Schmp. des Pikrats 169° .

$C_{14}H_{22}N_4$ (246.3) Ber. C 68.25 H 9.00 Gef. C 68.39 H 8.80

3-[Methoxy-methyl]-pyrazol: β -Methoxy-diazoäthan wurde aus *N*-Nitroso-*N*-[β -methoxy-äthyl]-acetamid auf analogem Wege bereitet, wie beim *Bisdiazio-hexan* (s. oben) beschrieben. Ausb. 70 % d. Th. Bei der Druckreaktion mit Acetylen wurden 40 % d. Th. 3-[Methoxy-methyl]-pyrazol vom Sdp._{0.1} 70° erhalten. Gelbes Pikrat, Schmp. 44° .

$C_5H_8N_2O$ (112.1) Ber. C 53.53 H 7.19 Gef. C 53.69 H 7.03

1.2-*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-äthan (Ic) aus α,α' -*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-bernsteinsäure-dimethylester (Ia): Das Additionsprodukt Ia¹¹⁾ aus 2 Moll. Pyrazol und 1 Mol. Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester erhielten wir mit 79-proz. Ausb.; 1.772 g Ia wurden mit 50 ccm 2*n* methanol. KOH während 2 Stdn. und nach Zugabe von 20 ccm Wasser nochmals $1\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Titration der Lösung mit 1.8*n* HCl ergab ein Verseifungs-Äquiv.-Gew. von 139.5 (ber. 139.2).

Zur Isolierung der α,α' -*Bis*-[pyrazolyl-(3)]-bernsteinsäure (Ib) wurde die alkalische Lösung zur Trockne eingedampft, das Salz in wenig Wasser gelöst, mit HCl angesäuert und die

Säure mit Äther kontinuierlich extrahiert. Schmp. 150–151° (unter Anhydridbildung). Ausb. 87.5% d. Th.

Zur Decarboxylierung der Säure wurden 1 g mit 6 g Natronkalk und 2 g Glaspulver fein verrieben und bei 1 Torr einige Min. auf 150° erwärmt, abgekühlt und bei 10⁻⁵ Torr 3 mal sublimiert. Das Sublimat wurde aus Wasser umkristallisiert und schmolz bei 152°. Misch-Schmp. mit der aus Acetylen und Bisdiazo-butan dargestellten Verb. I c 152°. Die IR-Spektren beider Substanzen sind identisch.

Nachtrag b. d. Korr.: 1.4-Bis-[1.2-diacetyl-pyrazolyl-(3)]-butan: Dargestellt durch 5 Min. langes Rückflußkochen von 1.4-Bis-[pyrazolyl-(3)]-butan in einem Überschuß von Acetanhydrid. Farblose Kristalle vom Schmp. 84° (aus Methanol).

C₁₄H₁₈N₄O₂ (274.3) Ber. C 61.30 H 6.61 N 20.43 Gef. C. 61.50 H 6.59 N 20.33

MARGARETE MENGELBERG

2-[α -Amino-alkyl]-benzimidazole

Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Die 2-[α -Amino-alkyl]-benzimidazole Ia bis IVa lassen sich mit guten Ausbeuten durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin mit den *N-p*-Tosyl- oder *N*-Carbobenzyloxy-Derivaten von Amino-iminoäther-hydrochloriden und nachfolgende Abspaltung der Tosyl- bzw. der Carbobenzyloxy-Gruppe darstellen. Bei Verbindungen mit verzweigtem Alkyl-Rest tritt als Konkurrenz-Reaktion zum Benzimidazol-Ringschluß die Zersetzung des Iminoäther-hydrochlorids zum Säureamid ein.

Von den 2-[α -Amino-alkyl]-benzimidazolen ist bisher nur der einfachste Vertreter, das 2-Aminomethyl-benzimidazol (Ia), in präparativem Maßstab dargestellt worden, und zwar durch Verschmelzen von *o*-Phenylendiamin mit Hippursäure bei 160° und nachfolgende Hydrolyse mit heißer konzentrierter Salzsäure¹⁾. Da die Umsetzung des *o*-Phenylendiamins mit anderen *N*-Benzoylaminosäuren noch höhere Reaktionstemperaturen erfordert²⁾ und da zudem die Abspaltung des Benzoyl-Restes aus den Kondensationsprodukten anscheinend unbefriedigend verläuft, wurde nach einer unter milderen Bedingungen durchführbaren Darstellungsmethode für 2-[α -Amino-alkyl]-benzimidazole gesucht. Als geeignete Ausgangsstoffe erwiesen sich die *N-p*-Tosyl- und die *N*-Carbobenzyloxy-Derivate der α -Amino-iminoäther, die kürzlich zur Synthese von 2-[α -Amino-alkyl]-4.5-dihydro-imidazolen herangezogen worden sind³⁾. Sowohl [*N-p*-Tosyl-amino]- als auch [*N*-Carbobenzyloxy-amino]-acetimino-äthyläther-hydrochlorid setzten sich mit *o*-Phenylendiamin in siedendem Methanol glatt um unter Bildung des 2-[*p*-Tosylamino-methyl]- bzw. des 2-[Carbobenzyloxyamino-methyl]-

¹⁾ G. K. HUGHES und F. LIONS, J. Proc. Roy. Soc. New South Wales 71, 209 [1938].

²⁾ R. CRAWFORD und J. T. EDWARD, J. chem. Soc. [London] 1956, 673.

³⁾ M. MENGELBERG, Chem. Ber. 91, 1961 [1958].