

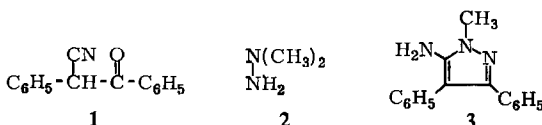
Waldemar Broser und Ulrich Bollert

## Notiz zur Reaktion von 2-Benzoyl-benzylcyanid mit 1.1-Dimethyl-hydrazin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 3. November 1965)

Bei der Umsetzung von 2-Benzoyl-benzylcyanid (**1**) mit 1.1-Dimethyl-hydrazin (**2**) ließ sich unter den angegebenen Bedingungen das entsprechende Dimethylhydrazon nicht isolieren. Als Reaktionsprodukte konnten vielmehr nachgewiesen werden: 5-Amino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol (**3**), Benzylcyanid, Benzoesäure, Benzoesäure-methylester und 1.1-Dimethyl-2-benzoyl-hydrazin.



Die Struktur von **3** wurde durch das IR- und Protonenresonanzspektrum, sowie durch eine übersichtliche Darstellung aus **1** und Monomethylhydrazin analog dem Verfahren von E. Mohr<sup>1)</sup> gesichert.

Die bei der Synthese von **3** aus **1** und **2** beobachtete Eliminierung einer Methylgruppe ist vom 1.1-Dimethyl-hydrazin (**2**) oder von seinen einfachen Hydrazonen nicht bekannt<sup>2)</sup>; im vorliegenden Fall dürfte sie durch die Bildung des stabilen Pyrazolsystems bedingt sein. Die Reaktion und ihr Chemismus werden weiter untersucht.

Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann, Technische Universität Berlin, danken wir für die Aufnahme des NMR-Spektrums.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. 5-Amino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol (**3**)

a) aus **1** und **2**: 88.4 g **1**<sup>3)</sup> (0.40 Mol) werden mit 30.0 g **2**<sup>4)</sup> (0.50 Mol) unter Rückfluß und Wasserausschluß 6 Std. erhitzt. Dabei schmilzt die Mischung langsam, und die Temperatur erreicht Werte von 150–160°. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen über Nacht bei 4° scheiden sich aus dem braunen Reaktionsprodukt helle Kristalle aus. Ausb. 27.0 g (27%). Aus Ligroin farblose Nadeln, Schmp. 168–170°.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> (249.3) Ber. C 77.08 H 6.06 N 16.86 Gef. C 76.83 H 6.00 N 16.77

<sup>1)</sup> E. Mohr, J. prakt. Chem. [2] **90**, 223 (1914).

<sup>2)</sup> G. A. Reynolds und J. A. van Allan, J. org. Chemistry **26**, 115 (1961), berichten, daß aus **2** und einer speziellen Halogenverbindung das entsprechende Monomethylhydrazinoderivat entsteht; sie nehmen an, daß nach primärer Bildung eines quartären Salzes Methylchlorid abgespalten wird.

<sup>3)</sup> F. Bodroux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 234 (1910).

<sup>4)</sup> H. H. Hatt, Org. Syntheses Coll. Vol. **II**, 211 (1943).

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol)  $230 \pm 10\%$ . IR (KBr): scharfe  $\text{NH}_2$ -Bande bei  $3320/\text{cm}$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): (TMS =  $10.0 \tau$ )  $2.76 \tau$  (Phenyl-),  $6.29 \tau$  (Methyl-),  $6.42 \tau$  (N-H-Protonen). Anzahl:  $10.0 : 3.0 : 1.6$ .

b) aus **1** und *Monomethylhydrazin*:  $4.00 \text{ g } \mathbf{1}$  ( $18.1 \text{ mMol}$ ) und  $1.00 \text{ g}$  ( $21.8 \text{ mMol}$ ) *Methylhydrazin*<sup>5)</sup> werden mit  $0.5 \text{ cm}^3$  trockenem Benzol vermischt und auf dem Wasserbad  $5 \text{ Stdn.}$  unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. scheiden sich beim Erkalten langsam Kristalle ab. Ausb.  $1.8 \text{ g}$  ( $40\%$ ). Reinigung wie unter a). Der Misch-Schmp. mit der nach a) entstandenen Substanz zeigt keine Depression.

c) *Derivate von 3*

*Hydrochlorid*: farblose Kristalle, hygroskop., Schmp.  $210^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{JCl}$  (285.8) Ber. C 67.25 H 5.64 Cl 12.40 N 14.70  
Gef. C 67.24 H 6.14 Cl 11.84 N 14.99

*Methojodid*: farblose Kristalle (Äthanol), Schmp.  $215-218^\circ$  (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{J}$  (391.3) Ber. C 52.19 H 4.64 N 10.74 Gef. C 52.53 H 4.60 N 10.95

*Diacetylverbindung*: farblose Kristalle (Äthanol), Schmp.  $119-120^\circ$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (333.4) Ber. C 72.05 H 5.74 N 12.60 Gef. C 72.13 H 5.51 N 12.31

*Dibenzoylverbindung*: farblose Kristalle (Äthanol), Schmp.  $130^\circ$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$  (457.5) Ber. C 78.75 H 5.07 N 9.18 Gef. C 79.00 H 5.03 N 9.44

*Tosylverbindung*: farblose Kristalle (Äthanol), Schmp.  $201^\circ$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (403.5) Ber. C 68.46 H 5.25 N 10.41 Gef. C 68.51 H 5.07 N 10.32

*Hydrobromid*: farblose Kristalle (Äthanol), Schmp.  $202^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{JBr}$  (330.2) Ber. C 58.19 H 4.88 Br 24.19 N 12.72  
Gef. C 58.33 H 4.74 Br 23.89 N 12.33

*Pikrat*: gelbe Nadeln (Äthanol), Schmp.  $190-191^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$  (478.4) Ber. N 17.58 Gef. N 17.80

2. *Die übrigen Bestandteile des Reaktionsgemischs von 1. a)*

Bei der Destillation des dickflüssigen Filtrats von **3** gehen bei  $6 \text{ Torr}$  zunächst bis  $100^\circ$  ca.  $25 \text{ cm}^3$  einer Flüssigkeit über, die zu etwa einem Viertel aus *Benzoesäure-methylester* und zu drei Vierteln aus *Benzylcyanid* besteht. Zwischen  $100^\circ$  und  $158^\circ$  können dann  $21 \text{ g}$  eines dicken Öls abdestilliert werden, das in der Vorlage erstarrt und ein Gemisch von *Benzoesäure* und *1.1-Dimethyl-2-benzoylhydrazin* darstellt.

<sup>5)</sup> I. c. 4), S. 395.