

Waldemar Broser und Ulrich Bollert

Reaktion von α -Benzoyl-benzylcyanid mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. März 1971)

Die Reaktion von α -Benzoyl-benzylcyanid (**1**) mit 1.1-disubstituierten Hydrazinen (**2**) lieferte nur im Falle von 1-Methyl-1-phenyl-hydrazin (**2k**) das erwartete Hydrazone. Bei neun weiteren untersuchten Hydrazinen dagegen kommt es zu einer Eliminierung eines Substituenten und zur Bildung von 5-Amino-1-alkyl-3.4-diphenyl-pyrazolen (**3**). Die abgespaltene Alkylgruppe findet sich entweder in quartären Hydrazinium-Ionen ($N \rightarrow N$ -Transalkylierung) oder in Alkylderivaten von α -Benzoyl-benzylcyanid ($N \rightarrow O$ - sowie $N \rightarrow C$ -Transalkylierung) wieder. An gemischt substituierten Hydrazinen wird eine unterschiedliche Abspaltbarkeit der einzelnen Alkylreste festgestellt.

The Reaction of α -Benzoylbenzyl Cyanide with 1.1-Disubstituted Hydrazines

The reaction of α -benzoylbenzyl cyanide (**1**) with 1.1-disubstituted hydrazines (**2**) yielded the corresponding hydrazone only in the case of 1-methyl-1-phenylhydrazine (**2k**). In the case of nine other hydrazines the reaction resulted in the elimination of one substituent and formation of 5-amino-1-alkyl-3.4-diphenylpyrazoles (**3**). The eliminated alkyl group is found either as a quaternary hydrazinium ion ($N \rightarrow N$ -transalkylation) or as an alkyl derivative of α -benzoylbenzyl cyanide ($N \rightarrow O$ - and $N \rightarrow C$ -transalkylation). In the case of hydrazines with mixed substitution it is shown that the alkyl groups are split off at different rates.

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir über die Methylgruppenabspaltung bei der Umsetzung von α -Benzoyl-benzylcyanid (**1**) mit 1.1-Dimethyl-hydrazin (**2a**) berichtet. Dabei erhielten wir anstelle des erwarteten Hydrazons neben anderen Produkten 5-Amino-1-methyl-3.4-diphenyl-pyrazol (**3a**), das sich in gleicher Weise auch aus **1** und Monomethylhydrazin bildete.

Wir haben die Reaktion jetzt unter mildereren Bedingungen wiederholt²⁾ und zunächst eine salzartige, gelbliche Additionsverbindung (**4a**) isoliert. Die Enolat-Struktur folgt aus dem Fehlen einer Carbonylbande im IR-Spektrum. Mit Methyljodid wird **4a** in **1** und das Methojodid³⁾ von **2a** gespalten.

¹⁾ U. Bollert, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin 1965; W. Broser und U. Bollert, Chem. Ber. **99**, 1767 (1966).

²⁾ U. Bollert, Dissertation, Freie Univ. Berlin 1969.

³⁾ C. Harries und T. Haga, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 57 (1898).

		R ¹	R ²
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{HC-CN} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{i} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}^1\text{-N-R}^2 \\ \text{2} \end{array} $	2a CH ₃	CH ₃
		b CH ₃	C ₂ H ₅
		c CH ₃	C ₆ H ₁₁
		d C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
		e CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
		f CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
		g CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅
		h CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂
		i CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂
		k CH ₃	C ₃ H ₅

		R
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{3} \end{array} $	3a CH ₃	CH ₃
	b C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
	c C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁
	d CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
	e CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂

		R ¹	R ²	R ³
$ \left[\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{R}^1\text{-N}^{\oplus}\text{-NH}_2 \\ \text{R}^3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{O}^{\ominus} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-C=C-C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \\ \text{4} $	4a H	CH ₃	CH ₃	
	b H	CH ₃	C ₂ H ₅	
	c H	CH ₃	C ₆ H ₁₁	
	d CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	e CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
$ \left[\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \text{R}^1\text{-N}^{\oplus}\text{-NH}_3 \\ \text{R}^3 \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CN} \quad \text{O}^{\ominus} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-C=C-C}_6\text{H}_5 \end{array} \right] \\ \text{5} $	5a CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	b CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	
	c C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	

Die weitere Umsetzung von **4a** führte wie früher zum Pyrazol **3a**, daneben bildete sich jedoch ein farbloses 1.1.1-Trimethyl-hydrazindium-enolat (**5a**), das seinerseits sehr leicht unter Abspaltung eines Benzoyl-benzylcyanid-Bausteins in das wiederum gelbliche Enolat **4d** übergeht.

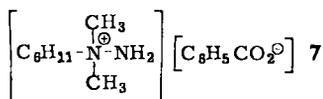
Umgekehrt wandelt sich **4d** in Gegenwart von überschüssigem **1** sehr leicht in **5a** um. Bei der Umsetzung von **4d** mit Methyljodid erhielten wir wie aus **4a** 1.1.1-Trimethylhydraziniumjodid³⁾, daneben aber *trans*- α -Methoxy- α' -cyan-stilben⁴⁾ (**6a**), während sich mit Äthyljodid neben dem gleichen Hydraziniumsalz die Äthoxyverbindung **6b** bildete.

4) P. B. Russell und N. Whittaker, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1310 (1952).

	R ¹	R ²
6a	OCH ₃	C ₆ H ₅
b	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅
c	OCH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₅	OCH ₂ C ₆ H ₅

4d ließ sich auch aus 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumjodid, Silberoxid und **1** direkt herstellen.

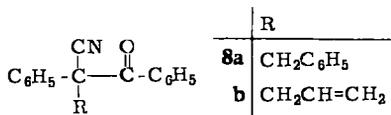
Analog zur Verbindung **4a** ließen sich aus **1** und 1-Methyl-1-äthyl-hydrazin (**2b**) bzw. 1-Methyl-1-cyclohexyl-hydrazin (**2c**) die Salze **4b** und **4c** gewinnen, während ein entsprechender Versuch im Falle des 1.1-Diäthyl-hydrazins (**2d**) erfolglos blieb. Gemeinsam war diesen drei Hydrazinen jedoch, daß es bei der weiteren Reaktion mit **1** zu einer Alkylgruppen-Eliminierung und zur Bildung quartärer Hydraziniumsalze kam. Aus **2b** erhielten wir die Verbindung **5b**, die sich nur wesentlich schwieriger in das Salz **4e** umwandeln ließ als **5a** in **4d**. Bei **5c**, das wir aus **1** und **2d** herstellten, war eine solche Umwandlung überhaupt nicht mehr möglich. Im Falle von **2c** hatte das quartäre Salz die Struktur eines 1.1-Dimethyl-1-cyclohexyl-hydraziniumbenzoats (**7**).



Bei der Umsetzung von **1** mit **2d** hatte sich neben **5c** das 1-Äthyl-pyrazol **3b** gebildet. Dasselbe Pyrazolderivat **3b** konnten wir auch aus dem Reaktionsprodukt von **2b** isolieren, in geringerer Menge fanden wir aber auch **3a**. Die quantitative Auswertung ergab ein Verhältnis von **3b** zu **3a** wie 4 : 1. Das annähernd gleiche Verhältnis fanden wir bei **2c** zwischen den Pyrazolen **3a** und **3c**. Die Abspaltbarkeit des Cyclohexylrestes war also größer und die des Äthylrestes kleiner als die der Methylgruppe.

Ein von den bisher besprochenen Hydrazinen **2a**–**2d** abweichendes Verhalten beobachteten wir bei den Verbindungen 1.1-Dibenzyl-hydrazin (**2e**), 1-Methyl-1-benzyl-hydrazin (**2f**), 1-Allyl-1-benzyl-hydrazin (**2g**), 1.1-Diallyl-hydrazin (**2h**) und 1-Methyl-1-allyl-hydrazin (**2i**). Hier gelang es uns nicht, kristalline Enolate der Strukturen **4** und **5** zu isolieren, obwohl in gleicher Weise die Alkylgruppenabspaltung und anschließende Pyrazolbildung erfolgten. So entstand aus **2e** und **2f** das Pyrazol **3d**. Dasselbe Verbindung machte im Reaktionsprodukt von **2g** nur 3% der Pyrazolgesamtmenge aus neben 97% **3e**. **3e** bildet sich auch aus den Hydrazinen **2h** und **2i**. Hier wächst also die Abspaltbarkeit der Alkylreste in der Reihenfolge: Methyl < Allyl < Benzyl.

Den abgespaltenen Substituenten fanden wir bei diesen Hydrazinen in Form von Benzyl- bzw. Allylderivaten von **1** wieder. Im Falle der Benzylverbindungen isolierten wir die beiden Isomeren **6c** und **8a**. Beim Versuch, **6c** aus **1** und Benzylbromid direkt



zu synthetisieren, erhielten wir neben **8a** das zu **6c** isomere *cis*-Derivat **6d**. **6c** entsteht dagegen aus **1** und Phenyl diazomethan analog der Synthese von **6a** aus **1** und Diazomethan⁴⁾.

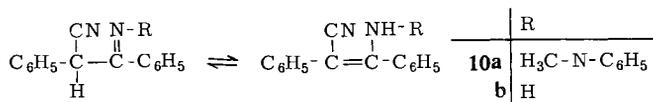
Aus dem Umsetzungsprodukt von **2e** konnten wir ferner 1.1-Dibenzyl-2-benzylidenhydrazin⁵⁾ abtrennen, eine Verbindung, von der bekannt ist, daß sie sich an der Luft sehr leicht aus Tribenzylhydrazin⁶⁾, aber unter bestimmten Bedingungen auch aus **2e** bildet⁵⁾.

Aus der Reihe der Allylderivate von **1** gelang es uns lediglich, die Verbindung **8b** im Reaktionsgemisch eindeutig nachzuweisen. Die entsprechende Fraktion eines Säulenchromatogrammes besaß das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht 261 und in ihrem IR-Spektrum eine Ketobande. Bei der Reaktion des rohen **8b** mit Phenylhydrazin ließ sich anstelle des Phenylhydrazons nur 1-Phenyl-2-benzoylhydrazin⁷⁾ isolieren, und sowohl die saure als auch die alkalische Verseifung lieferten — gleichfalls unter Spaltung des Moleküls — Benzoesäure und Allyl-phenyl-essigsäure⁸⁾ nebeneinander.

Diese solvolytische Molekülsplaltung beobachteten wir auch an **1** mit den Hydrazinen **2a** — **i** als Nebenreaktion. Als Produkte erhielten wir neben Benzylcyanid jeweils die entsprechenden Benzoylderivate **9a** — **i**, von denen sechs bisher unbekannt waren.

	R ¹	R ²
9a ⁹⁾	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	CH ₃	C ₆ H ₁₁
d ¹⁰⁾	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
e ¹¹⁾	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
f	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅
g	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ C ₆ H ₅
h	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂
i	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂

Ganz anders als die bisher besprochenen Hydrazine verhielt sich 1-Methyl-1-phenylhydrazin (**2k**) in der Reaktion mit **1**. Als Produkt konnten wir nur das Hydrazon **10a** isolieren, das nicht in der Hydrazon-, sondern in der tautomeren Enhydrazin-Struktur



10

5) M. Busch und B. Weiß, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 2702 (1900).

6) J. Kenner und J. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1112.

7) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **190**, 125 (1878).

8) W. Wislicenus und K. Goldstein, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2601 (1896).

9) R. L. Hinman, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1647 (1956).

10) K. Basileiados, Bull. Soc. chim. France **3**, 160 (1936).

11) G. Eberhardt und R. Behrend, Liebigs Ann. Chem. **329**, 364 (1903).

vorzuliegen scheint. Das IR-Spektrum weist nämlich eine Bande bei 3220/cm auf, die einer NH-Valenzschwingung zugeordnet werden muß. Ähnlich liegt beim entsprechenden Ketimin **10b** (in alkoholischer Lösung) praktisch nur die Enaminform vor¹²⁾.

Diskussion

Stellt man Überlegungen über die Art der Eliminierung der Alkylgruppen an, so scheint uns die befriedigendste Lösung eine kationische Abspaltung der Substituenten aus Hydrazinium-Ionen zu sein. Diese Annahme stützt sich vor allem darauf, daß als Zwischenprodukte aus **1** und den Hydrazinen Salze gebildet werden. Diese ließen sich zwar nur in drei Fällen in Substanz fassen, doch ist anzunehmen, daß es auch bei den übrigen Hydrazinen zu einer Salzbildung kommt. Von dem Hydrazinium-Kation wird — abgesehen vom Hydrazin **2k** — ein Substituent entweder auf ein weiteres Dialkylhydrazin-Molekül unter Quartärsalzbildung ($N \rightarrow N$ -Transalkylierung bei **2a—d**) oder auf das Anion von **1** unter Bildung der entsprechenden *O*- bzw. *C*-Alkyl-derivate ($N \rightarrow O$ - bzw. $N \rightarrow C$ -Transalkylierung bei **2e—i**) übertragen. Das übrigbleibende Monoalkylhydrazin reagiert mit **1** dann in übersichtlicher Weise zum Pyrazolderivat **3**.

Ein weiteres Argument für einen kationischen Reaktionsmechanismus ist die Abhängigkeit der Umsetzung von der Basizität der Hydrazine. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten geht mit der Abnahme ihrer Basizität genau konform. Die Hydrazine **2a—2d** waren von den von uns untersuchten die stärksten Basen¹³⁾ (pK_a 7.00). Für **2e—2i** fanden wir Basizitäten zwischen 5.67 und 6.68, und **2k** (keine Transalkylierung) besaß einen pK_a -Wert von 4.70 (Lit.: 4.98¹⁴⁾) bei 25°.

Beschreibung der Versuche¹⁵⁾

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer-Spektrograph 257, für die UV-Spektren ein Beckman-DK 2 und für die Massenspektren ein Varian M 66.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt. Die Ausbeuteangaben sind die Durchschnittswerte mehrerer Ansätze, die Schmp. sind nicht korrigiert. Die Reinigung der hergestellten Substanzen erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Umkristallisation aus Ligroin.

Hydraziniumsalze 4 von α -Benzoyl-benzylcyanid (1): 2.21 g (0.01 Mol) **1**¹⁶⁾ wurden in Äther, Benzol oder Essigester gelöst und langsam mit 0.01 Mol **2a**¹⁷⁾ (bzw. **2b**¹⁸⁾ oder **2c**¹⁹⁾) versetzt. Die abgeschiedenen Salze wurden abgesaugt, aus Essigester oder Äthanol/Ligroin umkristallisiert und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet (Tab. 1).

¹²⁾ P. B. Russell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2654 (1952).

¹³⁾ W. Broser und U. Bollert, Z. Naturforsch., im Druck.

¹⁴⁾ H. H. Stroh und G. Westphal, Chem. Ber. **97**, 83 (1964).

¹⁵⁾ Für eingehendere Angaben siehe l. c. ²⁾.

¹⁶⁾ F. Bodroux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 234 (1910).

¹⁷⁾ H. H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 211 (1943).

¹⁸⁾ S. Wawzonek, J. Chua, E. L. Yeakey und W. Mc Killip, J. org. Chemistry **28**, 2376 (1963).

¹⁹⁾ K. A. Jensen, H. R. Baccaro, O. Buchardt, G. E. Olsen, C. Pedersen und J. Toft, Acta chem. scand. **15**, 1118 (1961).

Tab. 1. Schmelzpunkte, Analysen und Ausbeuten der Hydraziniumsalze **4** von **1**

-hydrazinium-[1.2-diphenyl- 2-cyan-äthenolat-(1)]	Schmp. Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
1.1-Dimethyl- (4a)	120–138° 94%	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O (281.4)	Ber. 72.57 Gef. 72.66	6.81 6.71	14.94 14.91
1-Methyl-1-äthyl- (4b)	129–130° 93%	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O (295.4)	Ber. 73.19 Gef. 72.78	7.17 6.96	14.23 14.34
1-Methyl-1-cyclohexyl- (4c)	102° 82%	C ₂₂ H ₂₇ N ₃ O (349.5)	Ber. 75.61 Gef. 75.61	7.79 7.89	12.02 11.81
1.1.1-Trimethyl- (4d)	172–174° 95% ^{a)}	C ₁₈ H ₂₁ N ₃ O (295.4)	Ber. 73.19 Gef. 73.57	7.17 7.12	14.23 14.13
1.1-Dimethyl-äthyl- (4e)	140° 10% ^{b)}	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O (309.4)	Ber. 73.75 Gef. 74.01	7.49 7.30	13.58 13.29

^{a)} Die Lösung von **5a** in wenig absol. Aceton wird mit absol. Äther bis zur Trübung versetzt.

^{b)} **5b** wird wie unter ^{a)} behandelt, dabei fällt es zu 90% wieder aus. Nach Absaugen läßt sich durch Zugabe von weiterem Äther aus der Mutterlauge **4e** isolieren.

Tab. 2. Schmelzpunkte, Analysen und Ausbeuten der Hydrazindium-(1.2)-Salze **5** von **1**

-hydrazindium-(1.2)-bis-[1.2- diphenyl-2-cyan-äthenolat-(1)]	Schmp. Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
1.1.1-Trimethyl- (5a)	138° 1.80 g	C ₃₃ H ₃₂ N ₄ O ₂ (516.7)	Ber. 76.72 Gef. 77.11	6.24 6.34	10.85 10.84
1.1-Dimethyl-1-äthyl- (5b)	139–140° 2.10 g	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ O ₂ (530.7)	Ber. 76.95 Gef. 77.14	6.46 6.16	10.56 10.50
1.1.1-Triäthyl- (5c)	107–108° 1.01 g	C ₃₆ H ₃₈ N ₄ O ₂ (558.7)	Ber. 77.39 Gef. 77.18	6.86 6.92	10.03 10.15

Umsetzung von **1** mit den Hydrazinen **2d–k**: 4.42 g (0.02 Mol) **1** und 0.02 Mol 1.1-Dialkylhydrazin (**2d**²⁰, **2e**²¹, **2f**²², **2g**²³, **2h**²⁴, **2i**¹⁹, **2k**²⁵) bzw. 0.02 Mol der Salze **4a**, **4b** oder **4c** wurden in 20 ccm trockenem Benzol an einem mit Benzol gefüllten Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Wurde eine Additionsverbindung eingesetzt, so hatte sich diese nach 3–4 Stdn. gelöst. Nach 8 Stdn. wurde die Reaktion abgebrochen. Bei **4a**, **4b** und **2d** ließen sich durch Zugabe von 5–10 ccm Äther zu dem vom Benzol befreiten Reaktionsprodukt die Salze **5a**, **5b** bzw. **5c** abtrennen (Tab. 2).

Neben **5a** fiel bei der Umsetzung von **4a** auch die Hauptmenge von **3a** (1.86 g) aus.

Die weitere Auftrennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Säulen 70 × 3 cm, Kieselgel 0.05–0.20 mm, E. Merck). Da lediglich die am schnellsten durchlaufende Fraktion farbig war (gelb), wurden die Fraktionen zur weiteren Identifizierung ihrer Bestandteile dünnschichtchromatographisch an Kieselgel GF₂₅₄ (E. Merck) untersucht. Die dabei ermittelten R_F -Werte dienen zur Charakterisierung der einzelnen Komponenten. Um gute Trenneffekte zu erzielen, durfte nicht mehr als 1/20 des Reaktionsproduktes auf eine

²⁰⁾ H. G. Kazmirowski, H. Goldhahn und E. Carstens, Dtsch. Pat. (DDR) 23001 (Cl. 12q) (25. 4. 1962), C. A. **58**, 6746a (1963).

²¹⁾ T. Curtius und H. Franzen, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 552 (1901).

²²⁾ J. H. Biel, A. E. Drukker, T. E. Mitchell, E. P. Sprengeler, P. A. Nuhfer, A. C. Conway und A. Horita, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2805 (1959).

²³⁾ L. A. Carpino, A. A. Santilli und R. W. Murray, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2728 (1960).

²⁴⁾ O. Westphal, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 769 (1941).

²⁵⁾ H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer und R. A. Rowe, J. Amer. chem. Soc. **77**, 790 (1955).

Säule eingesetzt werden. Als Laufmittel verwendeten wir zunächst jeweils ein Gemisch Benzol/Isopropylalkohol (2:1) und trennten anschließend die schneller durchlaufenden Fraktionen mit Mischungen weiter auf, die einen höheren Gehalt an Benzol enthielten (Tab. 3).

Tab. 3. Schmelzpunkte, Analysen, R_F -Werte und Ausbeuten der Pyrazole 3

5-Amino-...-3.4-diphenyl-pyrazol	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			$R_F^{a)}$	Ausb. aus [g]		
			C	H	N				
-1-methyl- (3a)	168—170°	$C_{16}H_{15}N_3$ (249.3)				1) 0.56	2a	3.01	
							2b	0.30	
							2c	1.37	
							2f	1.88	
							2i	1.06	
-1-äthyl- (3b)	140°	$C_{17}H_{17}N_3$ (263.4)	Ber.	77.53	6.51	15.96	1) 0.63	2b	1.26
			Gef.	77.61	6.52	16.19		2d	1.26
-1-cyclohexyl- (3c)	156°	$C_{21}H_{23}N_3$ (317.4)	Ber.	79.46	7.30	13.24	1) 0.79	2c	0.35 ^{b)}
			Gef.	79.78	7.48	13.39			
-1-benzyl- (3d)	149—150°	$C_{22}H_{19}N_3$ (325.4)	Ber.	81.21	5.88	12.91	2) 0.67	2e	2.37 ^{c)}
			Gef.	81.55	5.91	12.85		3) 0.62	2g
-1-allyl- (3e)	118—120°	$C_{18}H_{17}N_3$ (275.4)	Ber.	78.52	6.22	15.26	3) 0.47	2g	2.15
			Gef.	78.28	6.12	15.15		2h	1.90

^{a)} Laufmittel: 1) Benzol/Isopropylalkohol 2:1; 2) 5:1; 3) 10:1.

^{b)} Dieses Pyrazol wurde aus der rohen Chromatographie-Fraktion mit äther. Salzsäure als Hydrochlorid ausgefällt und aus dem Hydrochlorid anschließend mit Natronlauge in Freiheit gesetzt.

5-Amino-1-cyclohexyl-3.4-diphenyl-pyrazol-hydrochlorid: Schmp. 200—204°.

$C_{21}H_{24}N_3Cl$ (353.9) Ber. C 71.27 H 6.84 N 11.87 Gef. C 71.40 H 6.85 N 11.86

^{c)} Die Hauptmenge von **3d** (2.09 g) wird vor der chromatographischen Trennung analog wie die Salze **5a**—**c** isoliert. **9e** besitzt den gleichen R_F -Wert (vgl. Tab. 6).

^{d)} Kristallisation aus der Chromatographie-Fraktion mit Ligroin unter Zusatz von wenig Äther.

Nur im Falle des Reaktionsproduktes von **2k** verzichteten wir auf eine chromatographische Trennung. Die nach dem Abziehen des Benzols zurückbleibende Mischung lieferte aus Äthanol farblose Kristalle von α -[2-Methyl-2-phenyl-hydrazino]- α' -cyan-stilben (**10a**). Ausb. 79%, Schmp. 135°.

$C_{22}H_{19}N_3$ (325.4) Ber. C 81.20 H 5.89 N 12.91 Gef. C 81.41 H 5.75 N 13.09

IR (KBr): 3220 (NH), 2185/cm (CN).

Alkylderivat von **1**

Spaltung von **4a** und **4d** mit Alkyljodiden: 0.80 g **4a** bzw. **4d** in 10 ccm Aceton wurden mit 1.00 ccm Alkyljodid (s. Tab. 4) versetzt. Bereits nach kurzem Stehenlassen fielen lange farblose Nadeln von 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumjodid³⁾. Schmp. 238° (Zers.) (Lit.: 235°). Das Filtrat des Hydraziniumsalzes wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und filtriert, um auch die letzten Spuren des Salzes zu entfernen. Der Äther wurde wieder abdestilliert und das zurückbleibende Öl durch Verreiben mit Ligroin zur Kristallisation gebracht.

Tab. 4. Ausbeuten bei der Spaltung von **4a** und **4d**

Ausgangs-substanz	Alkyljodid	Reaktionsprodukt	% Ausb.
4a	CH_3J	1	90
4d	CH_3J	6a	65
4d	C_2H_5J	6b	61

trans- α -Äthoxy- α' -cyan-stilben (**6b**), Schmp. 79°.

C₁₇H₁₅NO (249.3) Ber. C 81.90 H 6.07 N 5.62 Gef. C 81.80 H 5.87 N 5.69
IR (KBr): 2210/cm. — UV s. Tab. 5.

Benzilyerung von 1 mit Benzylbromid: 2.21 g **1** wurden mit 0.23 g feingeschnittenem Natrium in absol. Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß zum Natriumsalz von **1** umgesetzt. Nachdem sich das Natrium vollständig gelöst hatte, wurde *Benzylbromid* (2 ccm) zugegeben und die Mischung 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Natriumbromid in Wasser gelöst, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Vertreiben des Benzols wurde der Rückstand in 9 ccm Äthanol heiß gelöst. Über Nacht kamen 0.56 g farblose, durchsichtige Prismen von **8a** und 1.12 g farblose, fächerförmige Kristalle von **6d**, die undurchsichtig waren und deshalb durch Auslesen leicht von **8a** zu trennen waren.

cis- α -Benzylxy- α' -cyan-stilben (**6d**): Schmp. 135°.

C₂₂H₁₇NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.87 H 5.41 N 4.45
IR (KBr): 2220/cm. — UV s. Tab. 5.

*α -Benzyl- α -benzoyl-benzylcyanid (**8a**)*: Schmp. 110°.

C₂₂H₁₇NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.82 H 5.36 N 4.49
IR (KBr): 2239 (CN), 1695/cm (CO).

Alkylderivate bei der Umsetzung von 1 mit den Hydrazinen: **6c** und **8a** ließen sich aus den öligen Chromatographiefraktionen mit Ligroin zur Kristallisation bringen, im Falle von **8b** mißlang dieser Versuch. Wir fanden folgende R_F-Werte:

Laufmittel: Benzol/Isopropylalkohol (2 : 1) **6c**: 0.78, **8a**: 0.78, **8b**: 0.78
Benzol **6c**: 0.34, **8a**: 0.51, **8b**: 0.49

trans- α -Benzylxy- α' -cyan-stilben (**6c**), Schmp. 135°.

C₂₂H₁₇NO (311.4) Ber. C 84.86 H 5.50 N 4.50 Gef. C 84.78 H 5.53 N 4.58
IR (KBr): 2205/cm.

*Rohes α -Allyl- α -benzoyl-benzylcyanid (**8b**)*: IR (Film): 2210 (CN), 1675/cm (CO).

MS: *m/e* 261 (M), 220 (M — Allyl), 204 (M — [O-Allyl]) 105 (Benzoyl), 77 (Phenyl).

Ausbeuten:

6c: aus **2e** 0.16 g, aus **2f** 0.14 g, aus **2g** 0.33 g;

8a: aus **2e** 0.05 g, aus **2f** 0.02 g, aus **2g** 0.51 g;

8b (roh): aus **2h** 0.40 g, aus **2i** 0.56 g.

Tab. 5. UV-Spektren der Alkoxy stilbene in Äthanol

Stilben	λ_{\max} [nm]	lg ϵ_{\max}	λ_{\max} [nm]	lg ϵ_{\max}
6a ²⁶⁾			283	4.20
6b			285	4.20
6c			286	4.23
6d	228	4.23	294	4.05

Umsetzung von 8b mit Phenylhydrazin: 78 mg rohes **8b** wurden in 5 ccm Benzol mit 40 mg *Phenylhydrazin* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Benzols wurde der Rückstand aus Ligroin unter Zusatz von etwas Äther umkristallisiert. Farblose Nadeln von *1-Phenyl-2-benzoyl-hydrazin*⁷⁾, Ausb. 45 mg (68%).

²⁶⁾ P. B. Russell und E. Csendes, J. Amer. chem. Soc. 76, 5714 (1954).

Verseifung von 8b: 45 mg rohes **8b** wurden mit 2 ccm konz. äthanol. *Kalilauge* 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Alkohol abgezogen, der Rückstand in der Kälte mit 2 ccm Wasser aufgenommen, unter Kühlung mit 10proz. Salzsäure angesäuert und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Die wäßr. Phase wurde noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten äther. Lösungen über CaCl_2 und Eindampfen hinterblieb ein Rückstand von 30 mg, den wir mit einem Tropfen *Thionylchlorid* auf dem Wasserbad erhitzen und nach 5 Min. vorsichtig mit 1 ccm konz. *Ammoniak* versetzten. Das dabei gebildete Öl lösten wir wieder in Äther und trockneten über CaCl_2 . Nach Abziehen des Äthers blieben 24 mg zurück, die aus Ligroin/Äther umkristallisiert wurden. Neben 7 mg *Benzamid*, das wir durch sein IR-Spektrum identifizierten²⁷⁾, schieden sich etwas mehr als 5 mg *α -Allyl- α -phenyl-acetamid*²⁸⁾ ab.

MS: *m/e* 175 (M, 37%), 174 (7%), 135 (16%), 134 (M-Allyl, 14%), 133 (9%), 132 (67%), 131 (M-(CO-NH₂), 100%).

Die saure Verseifung wurde durch 4stdg. Erhitzen von rohem **8b** in 85proz. *Schwefelsäure* auf 100° ausgeführt. Anschließend wurde unter Kühlung mit Wasser verdünnt und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Die Aufarbeitung und Überführung in die Amide erfolgte wie oben.

1.1-Dimethyl-1-cyclohexyl-hydraziniumbenzoat (7): 0.02 Mol **4c** wurden in 20 ccm trockenem Benzol an einem mit Benzol gefüllten Wasserabscheider unter Rückfluß 8 Stdn. erhitzt. Ein Fünftel dieser Lösung wurde eingedampft und viermal mit je 20 ccm Ligroin ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde in 10 ccm Aceton gelöst und dann mit Äther bis fast zur Trübung versetzt. Nach einer Woche waren neben **3a** und **9c** auch große farblose Spieße von **7** auskristallisiert, die sich auf Grund ihrer geringen Löslichkeit in absol. Aceton leicht von den beiden anderen Komponenten abtrennen ließen. Die Kristalle wurden aus Ligroin unter Zusatz von sehr wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 20 mg farblose Blättchen, Schmp. 184–185°.

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (264.4) Ber. C 68.15 H 9.19 N 10.60 Gef. C 67.89 H 9.02 N 10.49

Synthese von 4d: In einem kleinen Rundkolben wurden 442 mg **1**, 404 mg *1.1.1-Trimethyl-hydraziniumjodid*³⁾ und 232 mg trockenes *Silberoxid* mit 5 ccm Äthanol vermischt, 5 Min. geschüttelt und schließlich noch 5 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Danach war die Farbe des Silberoxids verschwunden, und es hatte sich ein gelber Niederschlag von Silberjodid gebildet. Nach dem Erkalten wurde filtriert, der Rückstand mit Äthanol gewaschen und die alkoholische Lösung eingedampft. Umfällen des erhaltenen Öls aus Aceton/Äther lieferte 340 mg **4d** (58%).

*1.1-Dibenzyl-2-benzyliden-hydrazin*⁵⁾: Für diese Verbindung fanden wir mit Benzol als Laufmittel einen R_F -Wert von 0.64. Die Isolierung aus der entsprechenden Chromatographiefraktion des Reaktionsproduktes von **1** mit **2e** erfolgte durch Kristallisation mit Methanol. Ausb. 0.63 g.

1.1-Dialkyl-2-benzoyl-hydrazine 9: In eine Lösung von 5.0 mMol des *Dialkylhydrazins* in 3 ccm Pyridin wurden unter Kühlung langsam 5.0 mMol *Benzoylchlorid* getropft. Die Mischung wurde über Nacht stehengelassen. Nach Zusatz von 30 ccm 20proz. *Kalilauge* schied sich ein Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die äther. Lösung wurde über KOH-Plättchen getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. eingedampft, bis kein Pyridin mehr überging. Der Rückstand wurde mit Äther/Ligroin zur Kristallisation gebracht (Tab. 6).

Ausbeuten: **9b** 49%, **9c** 60%, **9d** 59%, **9f** 59%, **9g** 82%, **9h** 38%, **9i** 45%.

²⁷⁾ Dokumentation d. Molekülspektroskopie, Nr. 7538, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, aus M. St. C. Flett, Collection of I. C. I. Dyestuffs Division, Manchester.

²⁸⁾ P. Ramart und P. Amagat, Ann. Chimie (10) **8**, 272 (1927).

Tab. 6. Schmelzpunkte, Analysen, R_F -Werte und Ausbeuten der 1.1-Dialkyl-2-benzoylhydrazine

-2-benzoyl-hydrazin	Schmp. Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			R_F ^{a)}
			C	H	N	
1.1-Dimethyl- ⁹⁾ (9a)	106° 0.68 g					0.25
1-Methyl-1-äthyl- (9b)	99–101° 0.40 g	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178.2)	Ber. 67.38 Gef. 67.32	7.92 7.82	15.72 15.88	0.35
1-Methyl-1-cyclohexyl- (9c)	114–116° 1.28 g	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O (232.3)	Ber. 72.38 Gef. 72.02	8.68 8.52	12.06 12.33	0.62
1.1-Diäthyl- ¹⁰⁾ (9d)	123–124° ^{b)} 0.57 g	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O (192.3)	Ber. 68.72 Gef. 68.70	8.38 8.20	14.57 14.64	0.47
1.1-Dibenzyl- ¹¹⁾ (9e)	167–168° 0.13 g					0.57 ^{c)}
1-Methyl-1-benzyl- (9f)	102–104° 0.54 g	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O (240.3)	Ber. 74.97 Gef. 74.96	6.71 6.78	11.66 11.69	0.62
1-Allyl-1-benzyl- (9g)	88–90° 0.79 g	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O (266.3)	Ber. 76.66 Gef. 76.37	6.81 6.75	10.52 10.41	0.54
1.1-Diallyl- (9h)	110–112° 0.67 g	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O (216.3)	Ber. 72.19 Gef. 71.96	7.46 7.52	12.96 12.70	0.40
1-Methyl-1-allyl- (9i)	94–95° 0.25 g	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O (190.2)	Ber. 69.44 Gef. 69.63	7.42 7.36	14.73 14.98	0.48

a) Laufmittel: Benzol/Isopropylalkohol 2:1).

b) Lit.-Schmp. 112–113°.

c) **9e** erscheint in derselben Fraktion wie **3d** (vgl. Tab. 3).