

1,2-Dimethyl-3,5-dioxypyrazolidin und seine Kondensationsprodukte mit Aldehyden

Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 7. Mitt.

Von

P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky*

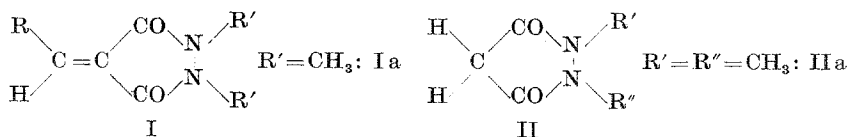
Aus der Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie
an der Universität Wien

(Eingegangen am 24. November 1967)

1,2-Dimethyl-3,5-dioxypyrazolidin wird durch direkte Umsetzung von Malonsäuredimethylester und sym-Dimethylhydrazin erhalten. Kondensation dieser Verbindung mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden liefert elektrisch neutrale organische Lewissäuren, die in bezug auf die UV-Absorption weitestgehend den entsprechenden cyclischen Isopropylidenacylalen von Alkyl- und Aryl-methylenmalonsäuren gleichen.

1,2-Dimethyl-3,5-pyrazolidinedione obtained directly from dimethyl malonate and sym.-dimethylhydrazine. Condensation with aliphatic and aromatic aldehydes leads to electrically neutral organic Lewis acids. Their UV-spectra are similar to those of the corresponding cyclic isopropylidene acylals of substituted malonic acids.

Anlässlich der Untersuchungen über die Lewissäurestärke von Verbindungen des Typs I interessierte uns die Abhängigkeit der Säurestärke vom Rest R'. Wir berichten hier nur über die Darstellung sowie die UV- und NMR-Spektren von Verbindungen mit R' = CH₃. Die pK-Werte dieser und analoger Verbindungen mit anderen Resten R' bzw. R'' werden in einer späteren Arbeit zusammenfassend mitgeteilt werden.



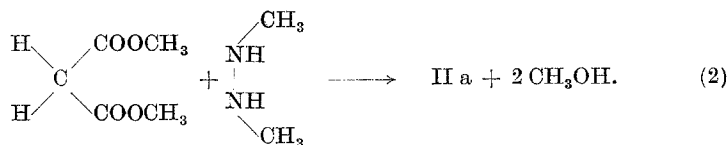
* Herrn Prof. Dr. Leopold Schmid zum 70. Geburtstag gewidmet.

Verbindungen vom Typ I sind durch Kondensation von 3,5-Dioxypyrazolidinen (II) mit Aldehyden leicht zugänglich. Während Verbindungen vom Typ II mit Arylresten¹ gut bekannt sind, weist nur ein einziges Literaturzitat auf den Heterocyclus mit R'=R''=CH₃ hin: *Dashkevich* und *Siraya*² erhielten durch Umsetzung von Kohlensuboxid und 1,2-Dimethylhydrazin mit AlCl₃ als Katalysator eine Verbindung (A), Schmp. 167—168° C.



Trotz mehrerer Versuche konnten wir die Verbindung A nach der Literaturangabe nicht erhalten.

Durch Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit 1,2-Dimethylhydrazin bei etwa 100° C (2) erhielten wir jedoch eine Verbindung vom Schmp. 93° C, die sowohl in H₂O als auch in CHCl₃ gut löslich ist:



Der Schmelzpunkt unserer Verbindung II a liegt um fast 80° C tiefer als der von den russischen Autoren für A angegebene. Eine Identität der beiden Substanzen kann deshalb mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Struktur von II a bewiesen wir durch Elementaranalyse, Massenspektrum und Kernresonanzspektrum. Die Molgewichtsspitze im MS liegt bei 128 ME und beweist, daß II a monomer vorliegt. Das NMR-Spektrum in CDCl₃ weist nur 2 Signale (Singletts) im Intensitätsverhältnis 1:3 bei den chem. Verschiebungen $\delta = 3,1$ bzw. $3,2$ ppm auf. Im Einklang mit der Struktur II a verschwindet in D₂O das weniger intensive Signal bei $\delta = 3,1$ ppm.

II a weist in neutralem Methanol keine UV-Absorption im Bereich über 230 m μ auf. Bei Zusatz von CH₃ONa erscheint eine intensive Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 246$ m μ ($\log \epsilon = 4,3$). Dies steht gleichfalls im Einklang mit der angeführten Struktur für II a. Nach Abspaltung des aciden Protons am Methylenkohlenstoffatom war ein ähnlicher Chromophor wie im Fall des Meldrumsäureanions³ ($\lambda_{\text{max}} = 258$ m μ , $\log \epsilon = 4,1$) (III), oder des Anions von 1,2-Diphenyl-3,5-dioxypyrazolidin (II b) ($\lambda_{\text{max}} = 256$ m μ , $\log \epsilon = 4,3$) zu erwarten.

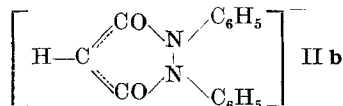
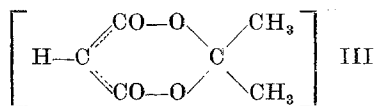
¹ P. Wiley und J. Wiley: Pyrazolones, Pyrazolidones, and derivatives aus "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" 1964, Interscience Publishers, p. 408 f.

² L. B. Dashkevich und V. M. Siraya: Zh. obsch. Khim. **32**, 2330 (1962); Chem. Abstr. **58**, 7946 c (1963).

³ L. B. Eistert und F. Geiss, Chem. Ber. **94**, 929 (1961).

Tabelle 1. UV- und NMR-Spektren

Verbindung	UV-Spektrum		NMR-Spektrum		andere
	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)\log\epsilon$	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)\log\epsilon$	Lsgsm.	Lage der Protonen	
	CH_3OH	$0,5m\text{-C}_6\text{H}_5\text{ONa}$		Olef. NCH ₃ Aromat	
II a	246	4,3	D ₂ O CDCl ₃	3,30 3,20	CH ₂ : 3,10
VI	457	4,7	CDCl ₃	7,70	CH: 4,70 (Benzyl) CH: 4,30 (Ring)
I a: R=					N(CH ₃) ₂ : 3,05
p-N(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	316	4,3	CDCl ₃	7,85	6,55 6,72 8,28 8,45
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	318	4,4	CDCl ₃	7,85	8,18 8,33 8,52 8,67
C ₆ H ₅	328	4,4	CDCl ₃	7,85	~7,4 (3) ~8,5 (2)
p-Cl-C ₆ H ₄	365	4,6	CDCl ₃	7,80	7,36 7,50 8,36 8,50
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	375	4,5	CDCl ₃	7,76	6,85 7,00 8,30 8,45
p-OH-C ₆ H ₄	360	2,9	CH ₃ OH	7,78	6,83 6,98 8,36 8,51
(CH ₃) ₂ CH	230	4,1	CCl ₄	6,87 7,05	3,12 --- CH ₃ : 1,08; 1,20 CH: 3,60—4,00



Kondensation von II a mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden nach der Methode von Cope⁴ mit Piperidin und Eisessig (1:1) als Katalysator liefert die gewünschten Produkte I a in guter Ausbeute. Die Konstitution der Verbindungen I a wurde durch Elementaranalyse und NMR-Spektren sichergestellt (Tab. 1).

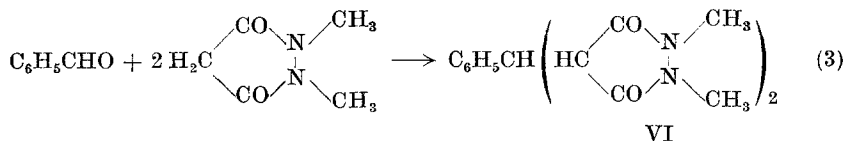
Tabelle 2*

Verbindung	M	Schmp.	Lsgm.	Farbe	Ausb.	umkrist. aus**:
II a	128	93	—	farblos	25%	CHCl ₃ /DIPÄ
VI	344	176	Benzol	farblos	44%	Benzol/PÄ
I a: R =						
p-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄ —	259	168	Benzol	hellrot	89%	Benzol/PÄ
p-NO ₂ —C ₆ H ₄ —	261	203	CHCl ₃	violett	50%	CHCl ₃ /PÄ
C ₆ H ₅ —	216	113	Benzol	violett	89%	Benzol/PÄ
p-Cl—C ₆ H ₄ —	250	157	CHCl ₃	dunkelrot	62%	Benzol/PÄ
p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	246	121	Benzol	hellrot	98%	Benzol/PÄ
p-OH—C ₆ H ₄ —	232	212	CHCl ₃	orange	40%	CHCl ₃ /PÄ
(CH ₃) ₂ CH—	182	51	Benzol	orange	41%	dest. Kugelrohr

* Sämtliche Kondensationsprodukte wurden analysiert. Die gefundenen Werte stimmen mit den berechneten zufriedenstellend überein.

** PÄ = Petroläther; DIPÄ = Di-isopropyl-äther

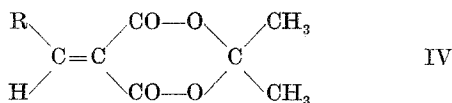
Direkte Kondensationsversuche ohne Anwendung eines Wasserabscheiders führen zu Michaeladditionsprodukten (VI) (3):



Die UV-Absorptionsspektren aller Kondensationsprodukte I a waren denen der entsprechenden Methylenmeldrumsäuren (IV) sehr ähnlich⁵.

⁴ A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff und E. Hardenbergh, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3455 (1941).

⁵ P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Tetrahedron **1966**, Suppl. 8, part II, 463.



In alkalischem Methanol konnten bei allen Verbindungen Lewissäureeigenschaften nachgewiesen werden⁵. Eine Ausnahme bildet nur das Kondensationsprodukt aus p-Hydroxybenzaldehyd, bei dem durch CH₃ONa-Zusatz das phenolische Proton abgespalten wird. Hier treten 2 Absorptionsmaxima auf (Tab. 1).

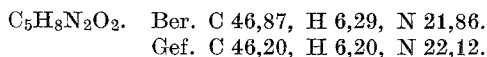
Experimenteller Teil

a) Wasserfreies Dimethylhydrazin

1,2-Dimethylhydrazin · 2 HCl⁶ wurde mit einem Überschuß an fester KOH versetzt. Das bei der anschließenden Destillation bis 90° C übergehende Produkt wurde 5 Stdn. über KOH und 2 Tage über BaO getrocknet. Redestillation liefert die wasserfr. Base; Sdp. 79—80° C, Ausb. = 75%.

b) Darstellung von II a

5 g 1,2-Dimethylhydrazin und 11,7 g Malonsäuredimethylester wurden 6 Stdn. auf 75° C und dann noch eine Stde. auf 110° C erhitzt. Anschließend wurde bei 0,4 Torr destilliert. Das Produkt geht bei 108—120° C über und erstarrt im Kühler. Es wurde 2mal aus CHCl₃ und Diisopropyläther umkristallisiert. Schmp. 93° C. Ausb. 2,8 g (25%).



c) Darstellung von I a

Eine Lösung von 0,65 g (0,005 Mol) II a und 0,008 Mol Aldehyd in 50 ml Benzol oder CHCl₃ wurde 30 Min. am Wasserabscheider gekocht und dann eingedampft. Der Rückstand wurde 2mal aus dem jeweils angegebenen Lsgsm. umkristallisiert (Tab. 2).

Die UV-Spektren wurden auf einem Gerät Spectronic 505 der Firma Bausch & Lomb, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A-Spektrometer aufgenommen.

Herrn Dozent Dr. H. Budzikiewicz, Techn. Hochschule Braunschweig, danken wir die Aufnahme des Massenspektrums; Frau Dr. Inge Schuster sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn H. Bieler für die Durchführung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

⁶ J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2577 (1909).