

## O MECHANIZMIE REAKCJI *p*-BROMOCYNAMONIANU METYLU Z HYDRAZYNĄ

Jadwiga DELES i Wanda POLACZKOWA

*Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa*

Prowadząc w różnych warunkach reakcję hydrazyny z *p*-bromocynamonianem metylu wyodrębniono kilka związków, których powstawanie i budowa pozwoliły na założenie prawdopodobnego mechanizmu reakcji.

При проведении в разных условиях реакции гидразина с метиловым эфиром *p*-бромкоричной кислоты получено несколько соединений, образование и строение которых позволило формулировать вероятный механизм реакции.

The formation and structures of compounds formed in the reaction of hydrazine with methyl *p*-bromocinnamate in various conditions enable the formulation of the probable reaction mechanism.

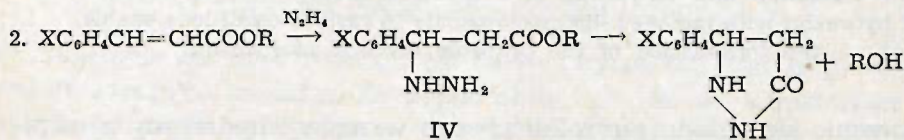
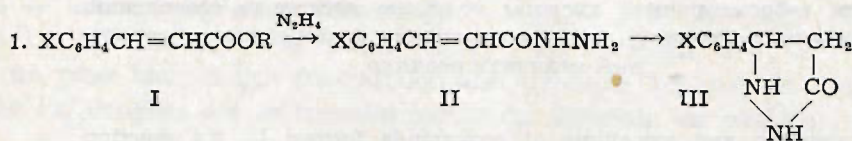
Tworzenie się układu pirazolidonowego w reakcji hydrazyny z estrami kwasów  $\alpha,\beta$ -nienasyconych zostało wielokrotnie stwierdzone. Między innymi Rothenburg<sup>1)</sup> zsyntetyzował niepodstawiony pirazolidon z kwasu akrylowego i hydratu hydrazyny. Ostatnio Brenner i Rufenacht<sup>2)</sup> działając hydratami hydrazyny na  $\alpha$ -(*N*-fenyloacetylo)-aminoakrylan metylu otrzymali zamiast spodziewanego hydrazynydu — 4-(*N*-fenyloacetylo)-aminopirazolidon-3.

Mylna interpretacja wyników reakcji hydrazyny z cynamonianem etylu<sup>3)</sup> i *m*-nitrocynamonianem etylu<sup>4)</sup> została skorygowana przez Godfredsena i Vangedala<sup>5)</sup>, którzy udowodnili, że w wymienionych reakcjach powstają odpowiednie pirazolidony, a nie hydrazynydy, jak sądzili autorzy zacytowanych prac. Do tego samego wniosku doszliśmy również opierając się na wykonanych reakcjach hydrazyny z cynamonianem etylu i jego pochodnymi\*.

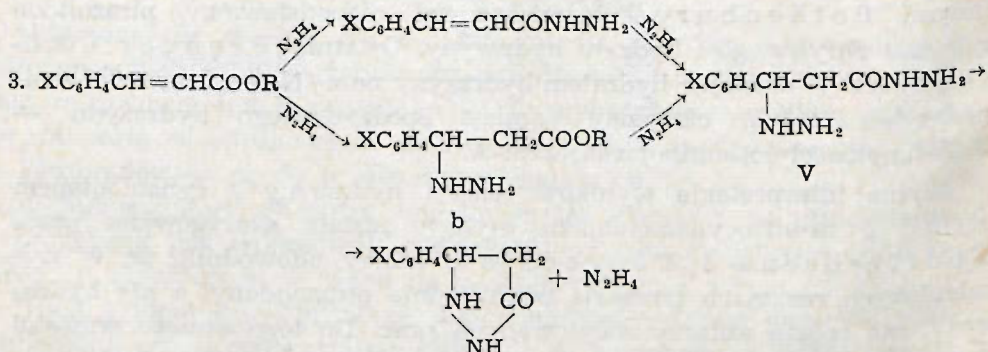
\* Praca nie opublikowana.

W reakcji estru podstawionego w pierścieniu kwasu cynamonowego z hydrazyną prócz pirazolidonu tworzą się również i inne związki. Curtius i Bleicher<sup>4)</sup> z produktów reakcji *m*-nitrocynamonianu etylu z hydrazyną wyodrębnili prócz pirazolidonu (który mylnie uważali za hydrazyd) również hydrazyd kwasu *m*-nitrocynamonowego, a Gansser i Rumpff<sup>6)</sup> w reakcji *p*-nitrocynamonianu metylu z hydrattem hydrazyny otrzymali hydrazyd kwasu *p*-nitrocynamonowego i hydrazyd kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-nitrohydrocynamonowego. Stąd wniosek, że podstawnik w pierścieniu benzenowym oraz warunki doświadczenia (stężenie, temperatura itd). muszą wpływać na wyniki reakcji, gdyż niewątpliwie wywierają niejednakowy wpływ na szybkość reakcji przyłączania, która poprzedza tworzenie się pirazolidonu, i szybkość reakcji podstawienia, która zachodzi tak w przypadku tworzenia się hydrazynu, jak i pirazolidonu. Oprócz wpływu wymienionych czynników przedmiotem naszego zainteresowania było zagadnienie, który z pierwotnych produktów reakcji hydrazyny z cynamonianem jest związkiem pośrednim, cyklizującym się na pirazolidon.

Nasuważą się trzy możliwości powstawania pirazolidonu.



a



Zmierzając do wyjaśnienia mechanizmu tworzenia się pirazolidonu i wpływu warunków reakcji na jej wyniki, jako pierwszego obiektu badań użyliśmy *p*-bromocynamonianu metylu.

Tablica

Nr reakcji	Moli $N_2H_4$ na mol estru	Ilość $CH_3OH$ na 0,025 m estru ml	Ilość $H_2O$ na 0,025 m estru ml	Czas trwania i temperatura reakcji	% zregenerowanego estru I	% hydrazynu II	% hydrazynokwasu V	% pirazolidonu IV	% dwuacylohydrazyny VI	Ogółem wyodrębniono %
I 1	3	10	—	15 min. t. wrz.	—	3,3	63,2	—	—	66,5
I 1a	3	10	—	2 godz. t. wrz.	—	4,3	80,3	—	—	84,6
I 2a	3	25	9,6	4 dni t. pokoj.	1,6	40,2	26,3	—	1,7	69,8
I 2b	3	50	10	20 min. t. wrz.	35,0	18,3	19,0	5,8	—	78,1
I 2c	3	50	—	15 min. t. wrz.	15,0	26,6	—	28,3	—	69,9
II	1	7	—	15 min. t. wrz.	46,6	8,8	—	23,0	1,7	78,1

*p*-Bromocynamonian metylu (I) ogrzewany przez 15 minut z nadmiarem hydratu hydrazyny w metanolu (reakcja I 1) daje hydrazyd kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego (V) \* i nieznaczną ilość hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego (II).

Zmiana warunków reakcji polegająca na przeprowadzeniu jej w temperaturze pokojowej w rozcieńczonym roztworze metanolowo-wodnym, z zachowaniem tych samych stosunków stechiometrycznych substratów, dała te same produkty, lecz w innych stosunkach ilościowych (reakcja I 2a). Dużo większa zawartość hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego (II) niż hydrazydu hydrazynokwasu (V) świadczy, że przy dużym rozcieńczeniu szybkość reakcji podstawienia jest znacznie większa niż szybkość reakcji przyłączenia. (Początkowe stężenie estru w roztworze wskutek jego małej rozpuszczalności w mieszaninie metanol-woda na zimno jest dużo mniejsze, niż wynika z ilości odczynników wziętych do reakcji).

Hydrazyd hydrazynokwasu ogrzewany w roztworze przekształca się w 5-(*p*-bromofenylo)-pirazolidon-3 (III). Związek ten zidentyfikowaliśmy na zasadzie stwierdzenia tożsamości produktu jego utlenienia z 3-(*p*-bromofenylo)-pirazolonem-5, otrzymanym z *p*-bromofenylopropiolanu metylu i hydrazyny. Pochodne metylowe otrzymane przez działanie dwuazometanem na wzorcowy pirazolon i produkt utlenienia pirazolidonu były również identyczne.

Łatwą cyklizację hydrazydu hydrazynokwasu stwierdziliśmy krystalizując surowy produkt i obserwując stopniowe podwyższanie się temperatury topnienia aż do ustalenia się temperatury topnienia pirazolidonu. Bardzo szybkie przeprowadzenie krystalizacji pozwoliło na otrzymanie względnie czystego hydrazydu hydrazynokwasu o stałej temperaturze topnienia; jednak zbyt mała zawartość azotu w analizowanej próbce dowodzi, że i w tym przypadku jest on zanieczyszczony pirazolidonem\*\*. W ten sposób oczyszczony hydrazyd hydrazynokwasu cyklizował się również bardzo łatwo. W reakcji cyklizacji prowadzonej bez rozpuszczalnika stwierdziliśmy wydzielanie się hydrazyny ze stopionego hydrazydu hydrazynokwasu. Przedłużając czas trwania reakcji I 1 do 2 godzin stwierdziliśmy, że i w tym przypadku produktem reakcji jest hydrazyd hydrazynokwasu z nieznaczną domieszką hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego. Wynik ten prowadzi do wniosku, że obecność hydrazyny w roztworze hamuje cyklizację hydrazydu hydrazynokwasu (reakcja I 1a).

\* W dalszym ciągu tekstu używamy skróconej nazwy „hydrazyd hydrazynokwasu”.

\*\* Zgodność wyników analizy z obliczonymi uzyskano dla pochodnej dwuacetylowej hydrazydu hydrazynokwasu, która nie mogła ulegać cyklizacji w czasie krystalizacji.

Przekształcenie hydrazynu hydrazynokwasu w pirazolidon potwierdza jego budowę i jest zgodne ze stwierdzoną przez Stodolę<sup>7)</sup> cyklizacją hydrazynu kwasu  $\alpha$ -(*N*-benzoilo)-amino- $\beta$ -hydrazynohydrocynamonowego oraz ze stwierdzoną przez Godfredsen a i Vangedala<sup>5)</sup> cyklizacją hydrazynu kwasu  $\beta$ -hydrazynohydrocynamonowego na odpowiednie pirazolidony. W przeciwieństwie do łatwej cyklizacji hydrazynu hydrazynokwasu (V) wymienione reakcje cyklizacji zachodziły w warunkach znacznie energiczniejszych (podczas destylacji próżniowej).

Budowę hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego potwierdziło otrzymanie identycznego związku w reakcji hydrazyny z mieszanym bezwodnikiem kwasu *p*-bromocynamonowego i etylowęgłowego (wg metody podanej przez Godfredsen a i Vangedala dla hydrazynu kwasu cynamonowego<sup>5)</sup>) oraz przeprowadzenie hydrazynu w azydek i uretan.

W celu przekonania się, czy hydrazyn kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego powstaje z hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego, czy też z produktu przyłączenia, tzn.  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonianu metylu (IV)\*, przeprowadzono próby przyłączania hydrazyny do hydrazynu II w warunkach analogicznych do stosowanych w reakcji I 1. Wynik był negatywny tak po 15, jak i po 30 minutach ogrzewania hydrazynu II z hydrazyną w metanolu. Stąd wniosek, że hydrazyn hydrazynokwasu powstaje z hydrazynoestru IV i że synteza pirazolidonu nie zachodzi według schematu 3a, natomiast może zajść wg schematu 3b.

W doświadczeniu przeprowadzonym z *p*-bromocynamonianem metylu i stechiometryczną ilością hydrazyny w warunkach podobnych do stosowanych w reakcji I 1 (reakcja II) wyodrębniono, oprócz dużej ilości niezmiennego *p*-bromocynamonianu metylu, hydrazyn kwasu *p*-bromocynamonowego i 5-(*p*-bromofenylo)-pirazolidon-3. Natomiast nie wyodrębniono hydrazynu hydrazynokwasu, co nasunęło przypuszczenie, że w tym przypadku w powstawaniu pirazolidonu pośredniczy inny związek. Tym produktem pośrednim nie może być hydrazyn kwasu *p*-bromocynamonowego, gdyż ogrzewanie metanolowego roztworu tego związku nie doprowadziło do jego cyklizacji, co jest zgodne z doświadczeniami Jerzmana<sup>8)</sup>, stwierdzającymi, że przez ogrzewanie ureidu kwasu cynamonowego nie można osiągnąć jego cyklizacji na odpowiedni uracyl, oraz z wynikami Phillipsa i Menthy<sup>9)</sup>, którzy nie mogli zcyklizować cynamoiloguanidyny na pochodną dwuhydropirymidyny, tworzącą się w reakcji cynamonianu metylu z guanidyną. Tworzenie się pirazolidonu wg schematu 1 jest zatem w stosowanych warunkach niemożliwe.

\* W dalszym ciągu tekstu używamy nazwy skróconej „hydrazynoester”.

Nasuwa się więc wniosek zgodny z wnioskami Phillipsa i Menthya<sup>9)</sup> oraz Godfredsena i Vangedala<sup>5)</sup>, że związkiem pośrednim cyklizującym się na pirazolidon w reakcji równoważnych ilości *p*-bromocynamonianu metylu i hydrazyny jest hydrazynoester IV i że w przytoczonych warunkach synteza pirazolidonu przebiega wg schematu 2. Potwierdzeniem tego wniosku byłoby wyodrębnienie hydrazynoestru w reakcji II, co mimo starannego i szybkiego rozdzielania mieszanin porakcyjnych nie dało się osiągnąć. Cyklizacja hydrazynoestru musi zatem przebiegać z dość dużą szybkością.

Słuszność poglądu, że hydrazynoester tworzy się jednak w przeprowadzonych doświadczeniach, potwierdza praca Morscha<sup>10)</sup>, który w reakcji cynamonianu etylu z amoniakiem oraz metyloaminą prócz amidów i aminoamidów otrzymał aminoestry. Potwierdza to również nasze doświadczenie, w którym z piperydyny i cynamonianu metylu otrzymałyśmy ester metylowy kwasu β-piperydynohydrocynamonowego.\*

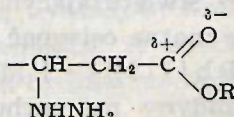
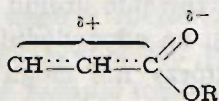
Na podstawie omówionych doświadczeń wysnułyśmy następujące wnioski:

1. Reakcja hydrazyny z *p*-bromocynamonianem metylu przebiega jednocześnie w dwóch niezależnych od siebie kierunkach: w kierunku podstawienia przy atomie węgla grupy karbonylowej (hydrazynoliza) i w kierunku przyłączania do wiązania etylenowego. Powstający w drugim przypadku hydrazynoester reaguje dalej w kierunku podstawienia przy karbonylowym atomie węgla.

2. Hydrazynoliza hydrazynoestru zachodzi z dużo większą szybkością niż hydrazynoliza wyjściowego estru.

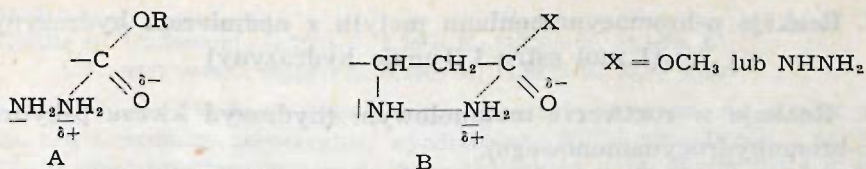
3. Zależnie od stężenia hydrazyny w roztworze hydrazynoester reaguje z wolną hydrazyną lub ulega hydrazynolizie wewnątrzcząsteczkowej (cyklizacja).

Większa szybkość hydrazynolizy hydrazynoestru niż cynamonianu jest zrozumiała, gdyż w cynamonianie na skutek sprzężenia grupy C=O z podwójnym wiązaniem w łańcuchu atom węgla grupy karbonylowej jest mniej elektrofilny od węgla grupy C=O w nasyconej cząsteczce hydrazynoestru.



Zatem szybkość tworzenia się stanu przejściowego A (w reakcji S<sub>N</sub>2) jest dla hydrazynoestru większa.

\* Praca nie opublikowana.



Większa łatwość cyklizacji hydrazynoestru w porównaniu z hydrazynodem hydrazynokwasu jest również uzasadniona, gdyż wskutek większego powinowactwa do elektronów atomu tlenu niż atomu azotu anion  $\text{OR}^{(-)}$  odrywa się z kompleksu przejściowego łatwiej niż anion  $\text{NHNH}_2^{(-)}$ , co zmniejsza możliwość rekombinacji kompleksu B.

W celu potwierdzenia wniosku 3 wykonaliśmy doświadczenie, w którym zachowując stosunki molowe substratów, jak w reakcji I 1 (duży nadmiar hydrazyny) zmniejszyliśmy stężenie hydrazyny w roztworze przez przeprowadzenie reakcji w pięciokrotnie większej ilości metanolu (reakcja I 2c). Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniliśmy pirazolidon, a nie hydrazyd hydrazynokwasu, co potwierdza słuszność poglądu, że w przypadku małego stężenia cząsteczek hydrazyny (wokół cząsteczek hydrazynoestru) zachodzi wewnątrzcząsteczkowa hydrazynoliza tego związku.

Wynik reakcji w dużym rozcieńczeniu był zupełnie inny, gdy przeprowadzano ją w roztworze metanolowo-wodnym (reakcja I 2b). W reakcji (prócz hydrazidu kwasu *p*-bromocynamonowego) powstał hydrazyd hydrazynokwasu oraz nieduża ilość pirazolidonu. Wynik ten, jak również ogólny bilans reakcji I 2b i I 2c nasuwa następujące wnioski: obecność wody zmniejsza szybkość reakcji hydrazynolizy, woda bardziej hamuje hydrazynolizę wewnątrzcząsteczkową niż reakcję z wolną hydrazyną. Z ostatnim wnioskiem zgodny jest wynik reakcji I 2a, w której stosunek wody do metanolu jest większy niż w reakcji I 2b i w której nie powstaje wcale pirazolidon.

Hamujący wpływ wody na szybkość reakcji hydrazynolizy estrów stwierdzili również Ferren, Milles i Day<sup>11)</sup>.

W reakcji *p*-bromocynamonianu metylu z hydrazyną powstaje również, zwłaszcza przy pracy ze stechiometrycznymi ilościami substratów, *N,N'*-dwi-(*p*-bromocynamoilo)-hydrazyna (VI), która bardzo utrudnia rozdzielanie mieszanin po reakcji.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Kwas *p*-bromocynamonowy o t.t. 264—265° otrzymano z aldehydu *p*-bromobenzoesowego i kwasu malonowego wobec pirydyny i niewielkiej ilości piperydyny. Wydajność 64,8%. *p*-Bromocynamonian metylu otrzymano w reakcji z dwuazometanem oraz przez estryfikację alkoholem metylowym topił się w temp. 87—89°, a nie w 79—80, jak podaje literatura<sup>12)</sup>.

Kwas *p*-bromofenylopropionowy i jego ester metylowy otrzymano wg przepisu Reimer i Tobin<sup>13)</sup>.

## I. Reakcje *p*-bromocynamonianu metylu z nadmiarem hydrazyny (1 mol estru i 3 mole hydrazyny)

### 1. Reakcja w roztworze metanolowym (hydrazyd kwasu $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego).

6 g (ok. 0,025 m) *p*-bromocynamonianu metylu, 3,65 g (0,075 m) 100%-owego hydratu hydrazyny i 10 ml metanolu ogrzewano do wrzenia przez 15 minut. Mieszanie zagęszczono do sucha w eksykatorze próżniowym nad kwasem siarkowym; pozostały osad wyrobiono z 2 ml etanolu i odsączono. Otrzymano 6,2 g substancji o t.t. 70—78° (z rozkładem). Poddano ją kilkakrotnemu wymywaniu dużymi porcjami eteru (hydrazyd hydrazynokwasu jest prawie nierozpuszczalny w eterze) i osad o t.t. 73—80° (5,4 g) przekryształizowano z etanolu (krystalizację wykonano szybko, aby uniknąć cyklizacji). Otrzymano 4,3 g substancji o t.t. 78—83° (rozkł.) (63,3% teor.).

Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu t.t. 81,5—83° (rozkł.). Z ekstraktów eterowych wyodrębniono ok. 0,2 g hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 163—166,5°.

Analiza:

$C_9H_{13}ON_4Br$  — Obliczono: 20,51% N;  
otrzymano: 19,69%, 19,75% N.\*

Pochodna dwuacetylowa. Do 2,5 ml bezwodnika octowego oziębnego w lodzie wprowadzono stopniowo 1 g hydrazydu hydrazynokwasu. Zawiesinę starannie wymieszano i po 15 minutach rozcieńczono 10 ml wody. Wydzielony osad odsączono i przemyto roztworem  $NaHCO_3$ , a następnie wodą. Surowy produkt o t.t. 220—227° krystalizowano z 70%-owego etanolu. Otrzymano 1,1 g (78,5%) związku o t.t. 234—235°.

Analiza:

$C_{13}H_{17}O_3N_4Br$  — Obliczono: 43,70% C, 4,80% H, 15,69% N, 22,37% Br;  
otrzymano: 43,99% C, 4,81% H, 15,83% N, 22,13% Br.

1a. Reakcję przeprowadzono tak, jak w doświadczeniu I 1 z tym, że mieszaninę reagującą ogrzewano do wrzenia przez 2 godziny. 3 g surowego produktu zacetylowano w sposób podany wyżej. Otrzymano 3,6 g produktu, z którego wyodrębniono 3,15 g pochodnej dwuacetylowej hydrazydu hydrazynokwasu i 0,15 g *N*-acetylo-*N'*-(*p*-bromocynamoil)-hydrazyny o t.t. 253—255°. Odpowiada to 2,41 g (80,3%) hydrazydu hydrazynokwasu i 0,13 g (4,3%) hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego.

### Cyklizacja hydrazydu kwasu $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego na 5-(*p*-bromofenilo)-pirazolidon-3.

a. 1,5 g (ok. 0,006 m) hydrazydu hydrazynokwasu ogrzewano w ciągu  $\frac{1}{2}$  godz. do temp. 110—112°. Po stopieniu hydrazyd penił się silnie, a na ściankach naczynia skraplała się hydrazyna. Produkt reakcji przekryształizowano z 30%-owego etanolu. Otrzymano 0,9 g (62,1%) pirazolidonu o t.t. 148—151°. Po dwukrotnej krystalizacji z 70%-owego etanolu t.t. produktu 149,5—151,5°.

\* Przyczyna niezgodności wyniku analizy z wartością obliczoną została omówiona w części teoretycznej.



## Analiza:

$C_9H_9ON_2Br$  — Obliczono: 44,79% C, 3,76% H, 11,62% N, 33,14% Br;  
otrzymano: 44,80% C, 3,74% H, 11,67% N, 33,08% Br.

b. 1 g hydrazynu hydrazynokwasu w 2 ml metanolu ogrzewano do wrzenia przez 15 minut. Z mieszaniny poreakcyjnej wyodrębniono 0,15 g pirazolidonu o t.t. 146—149°, 0,1 g niezmienionego hydrazynu hydrazynokwasu o t.t. 76—79° i 0,4 g osadu o t.t. 117—136° (prawdopodobnie mieszanina pirazolidonu i hydrazynu hydrazynokwasu).

Pochodna jednoacetylowa: 1 g pirazolidonu zacetylowano w sposób podany w doświadczeniu I 1. Surowy osad (1,1 g) o t.t. 187—201,5° przekrystalizowano z rozcieńczonego etanolu. Otrzymano 1 g związku o t.t. 200,5—202°. Wydajność 85,4%.

## Analiza:

$C_{11}H_{11}C_2N_2Br$  — Obliczono: 9,89% N;  
otrzymano: 10,19% N.

Pochodna dwuacetylowa: 1 g pirazolidonu i 3 ml bezwodnika octowego ogrzewano do wrzenia przez 1 godz. Po ostudzeniu i rozcieńczeniu roztworu wodą wydzielił się olej, który szybko zakrzystalizował. Surowy produkt (1,25 g) przekrystalizowano z benzenu; otrzymano 0,95 g (70,4%) związku o t.t. 138—139,5°.

## Analiza:

$C_{13}H_{13}O_2N_2Br$  — Obliczono: 8,62% N, 24,58% Br;  
otrzymano: 8,82% N, 24,59% Br.

## 2. Reakcje w roztworach rozcieńczonych

### a. Reakcja w roztworze metanolowo-wodnym w temperaturze pokojowej (hydrazyd kwasu *p*-bromocynamonowego).

Do zawiesiny 12,05 g (0,05 m) *p*-bromocynamonianu metylu w 50 ml metanolu dodano 24 g (0,15 m) 20%-owego wodnego roztworu hydrazyny i pozostawiono w temperaturze pokojowej często wstrząsając. Po 4 dniach odsączono znajdujące się w mieszaninie kryształy, a roztwór zatężono w eksykatorze próżniowym odsączając kolejno wydzielone osady. Z otrzymanych w ten sposób frakcji wyodrębniono za pomocą krystalizacji (metanol, 70%-owy etanol): 0,2g (1,6%) wyjściowego estru (frakcja I-a), 4,35 g (40,2%) hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 163—166,5° (frakcja I-a, II-a i III-a), 0,7 g (1,7%) zanieczyszczonej  $N,N'$ -dwu-*p*-bromocynamoilu-hydrazyny o t.t. 292—298° (przesącze metanolowe), oraz z ostatnich frakcji (IV, V) 2,8 g (26,3%) hydrazynu kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego o t.t. 79—82° (rozkł.), który oczyszczono jak w doświadczeniu I 1. Związek ten zidentyfikowano, przeprowadzając go w pochodną acetylową, jak w doświadczeniu I 1.

Próbkę hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego do analizy przekrystalizowano kilkakrotnie z etanolu. T.t. 167,5—169°.

## Analiza:

$C_9H_9ON_2Br$  — Obliczono: 44,79% C, 3,76% H, 11,62% N, 33,14% Br;  
otrzymano: 44,94% C, 3,97% H, 11,86% N, 32,97% Br.

Pochodna acetylowa: z 0,5 g hydrazynu zacetylowanego analogicznie jak w doświadczeniu I 1 otrzymano 0,6 g osadu, po krystalizacji z 70%-owego etanolu 0,5 g N-acetylo-N'-(*p*-bromocynamilo)-hydrazyny o t.t. 255—256,5°. Wydajność 85,5%.

Analiza:

$C_{11}H_{11}O_2N_2Br$  — Obliczono: 9,89% N;  
otrzymano: 9,74% N.

*p*-Bromostyrylouretan etylu: Do roztworu 2,4 g (ok. 0,01 m) hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego w 50 ml kwasu octowego, oziębionego do +5° dodano mieszając 0,69 g (0,01 m)  $NaNO_2$  w 5 ml wody. Po 10 minutach dodano 10 ml zimnej wody; bezbarwne osad odsączono i wysuszono nad  $P_2O_5$  i KOH. Otrzymano 1,9 g surowego azydku o t.t. 93—94° (rozkł.).

Do azydku dodano 25 ml bezwodnego etanolu i ogrzewano przez 2 godziny. Nadmiar etanolu usunięto i pozostałość krystalizowano z etanolu. Otrzymano 1,5 g (55,5%) osadu o t.t. 127—128°.

Analiza:

$C_{11}H_{12}O_2NBr$  — Obliczono: 5,18% N, 29,58% Br;  
otrzymano: 5,44% N, 29,71% Br.

### b. Reakcja we wrzącym roztworze metanol-woda.

6 g (ok. 0,025 m) *p*-bromocynamonianu metylu, 3,75 g (0,075 m) hydratu hydrazyny, 50 ml metanolu i 10 ml wody ogrzewano przez 20 minut do wrzenia. (Ester rozpuścił się po 5 minutach ogrzewania). Mieszaninę poreakcyjną przerabiano tak, jak w doświadczeniu „a”. Wyodrębniono z niej 2,1 g (35%) wyjściowego estru, 1,1 g (18,8%) hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 163—167° oraz 1,3 g (19%) hydrazynu kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego o t.t. 80—83° (rozkł.). Przesącz etanolowy po pierwszej krystalizacji hydrazynu hydrazynokwasu zagęszczono w eksykatorze próżniowym i pozostałą żywicowatą masę zacetylowano. Wyodrębniono 0,4 g pochodnej jednoacetylowej 5-(*p*-bromofenilo)-pirazolidonu-3 o t.t. 199—201° (brak depresji t.t. w mieszaninie z wzorcem), co odpowiada zawartości 0,34 g (5,8%) pirazolidonu.

### c. Reakcja w rozcieńczonym roztworze metanolem.

6 g (ok. 0,025 m) *p*-bromocynamonianu metylu, 3,75 g (0,075 m) hydratu hydrazyny i 50 ml metanolu ogrzewano do wrzenia przez 15 minut. Po zagęszczeniu roztworu (w warunkach zwykle stosowanych) do około połowy objętości odsączono pierwszą frakcją kryształów. Przesącz rozcieńczono 5 ml wody i zagęszczano dalej, odsączając kolejne osady. Z pierwszych dwóch frakcji wyodrębniono za pomocą wymywania eterem 0,9 g (15%) wyjściowego estru. Wszystkie frakcje poddano (oddzielnie) frakcjonowanej krystalizacji z 30%-owego etanolu. Wyodrębniono z nich 1,6 g (26,6%) hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 163,5—167° i 1,7 g (28,3%) 5-(*p*-bromofenilo)-pirazolidonu-3 o t.t. 145—148°. (Hydrazyn rozpuszcza się w wodzie i etanolu trudniej niż pirazolidon).

Identyfikacji obu związków dokonano na zasadzie braku depresji t.t. ich mieszanin z substancjami wzorcowymi.

Hydrazynu kwasu  $\beta$ -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego z mieszaniny po-reakcyjnej nie wyodrębniono.

## II. Reakcja *p*-bromocynamonianu metylu ze stechiometryczną ilością hydrazyny

6 g (ok. 0,025 m) *p*-bromocynamonianu metylu, 1,25 g (0,025 m) hydratu hydrazyny i 7 ml metanolu ogrzewano do wrzenia przez 15 minut. Mieszaninę poreakcyjną zagęszczono, jak zwykle. Po godzinie odsączono i przemyto metanolem 2,5 g wyjściowego *p*-bromocynamonianu metylu. Przesącz rozcieńczono 50 ml oziębionej w lodzie wody, odsączono wydzielony osad (A), roztwór wodny wyekstrahowano eterem i tym samym eterem wymyło wysuszony osad A. Przesącz wodno-metanolowy po ekstrakcji eterem zagęszczono prawie do sucha i odsączono wydzielony osad (B). Osady A i B krystalizowano oddzielnie (metanol, rozcieńczony etanol). Wyodrębniono z nich: 0,45 g hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 165—167° (osad A), 1,3 g 5-(*p*-bromofenylo)-pirazolidonu-3 o t.t. 147—149° (osad A i B) i 0,2 g zanieczyszczonej *N,N'*-dwu-(*p*-bromocynamoilo)-hydrazyny o t.t. 272—285° (osad A).

Z przesączu eterowego po oddestylowaniu eteru otrzymano 0,7 g mazistego osadu, który zacytlowano. Otrzymano 0,5 g osadu o t.t. 91—181°, z którego wyodrębniono za pomocą ekstrakcji eterem 0,3 g wyjściowego *p*-bromocynamonianu metylu; część nierozpuszczona w eterze (0,2 g osadu o t.t. 168—188°) stanowiła mieszaninę acetylopirazolidonu i *N*-acetylo-*N'*-(*p*-bromocynamoilo)-hydrazyny, którą rozdzielono przez krystalizację z rozcieńczonego metanolu.

## Reakcja hydrazyny z mieszanym bezwodnikiem kwasu *p*-bromocynamonowego i etylowęgłowego.

Do zawiesiny 5,3 g (0,02 m) *p*-bromocynamonianu potasu w 250 ml bezwodnego chlorku metylenu, chłodzonej lodem z solą, dodano 6 ml 1%owego roztworu pirydyny w chlorku metylenu i następnie wkropiono jednocześnie mieszając 2,17 g (0,02 m) chloromrówczanu etylu. Po dwóch godzinach mieszania w temp. -2 do +2° otrzymaną zawiesinę wprowadzono powoli do mieszaniny 0,96 g (0,03 m) bezwodnej hydrazyny w 50 ml chlorku metylenu, jednocześnie mieszając. Osad odsączono, z przesączu usunęło rozpuszczalnik, pozostałość połączono z osadem odsączonym i dobrze przemyto wodą. Otrzymano 4,1 g produktu o t.t. 157—270°, z którego za pomocą wielokrotnej krystalizacji z mieszaniny benzen-etanol uzyskano 1,2 g (25%) hydrazynu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 167—169,5°. (T.t. mieszaniny z hydrazylem otrzymanym w reakcji I 2a była identyczna).

Z przesączów po krystalizacji wyodrębniono zanieczyszczoną *N,N'*-dwu-(*p*-bromocynamoilo)-hydrazynę o t.t. 263—310°; po wielokrotnej krystalizacji z etanolu t.t. 306—310° (rozkł.).

Analiza:

$C_{18}H_{14}O_2N_2Br_2$  — Obliczono: 6,22% N;  
otrzymano: 6,60% N.

## 3-(*p*-bromofenylo)-pirazolon-5.

Do roztworu 5,7 g (ok. 0,024 m) *p*-bromofenylopropiolanu metylu w 20 ml metanolu dodano 2,5 g (0,05 m) hydratu hydrazyny. Mieszaninę ogrzano przez godzinę na łaźni wodnej i zagęszczono, jak zwykle. Pozostały osad, po wymyciu 5 ml gorącej wody, krystalizowano z rozcieńczonego etanolu. Otrzymano 5 g (87,7%) 3-(*p*-bromofenylo)-pirazolonu-5 o t.t. 244,5—246,5°.

## Analiza:

$C_9H_7ON_2Br$  — Obliczono: 11,72% N;  
otrzymano: 11,95% N.

Pochodną metylową 3-(*p*-bromofenylo)-pirazolonu-5 otrzymano przez działanie dwuazometanem na zawiesinę pirazolonu w mieszaninie eter-metanol\*. Z 1 g pirazolonu (w 10 ml eteru i 1 ml metanolu) otrzymano 0,7 g (66%) metylopirazolonu o t.t. 192—194° (z benzenu).

## Analiza:

$C_{10}H_9ON_2Br$  — Obliczono: 11,07% N, 31,54% Br;  
otrzymano: 11,08% N, 31,41% Br.

**Utlenianie 5-(*p*-bromofenylo)-pirazolidonu-3.**

1,81 g (0,0075 m) 5-(*p*-bromofenylo)-pirazolidonu-3 rozpuszczono w 50 ml 1%-owego HCl i do roztworu dodano porcjami 3,8 g (0,015 m)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  rozpuszczonego w 5%-owym HCl. Ciemnoczerwoną mieszaninę ogrzano przez 15 minut na łaźni wodnej (zżółknięcie roztworu). Mieszaninę zalkalizowano 10%-owym NaOH; ogrzano przez 1 godz. na łaźni wodnej i odsączono osad wodorotlenków  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ , który przemyto kilkakrotnie (przez dekantację) gorącym 1%-owym NaOH. Alkaliczny roztwór ogrzano z węglem i zakwaszono 10%-owym HCl do pH = 5. Otrzymano 1,1 g substancji o t.t. 214—226°. Po krystalizacji z rozcieńczonego etanolu otrzymano 0,8 g (44,4%) 3-(*p*-bromofenylo)-pirazolonu-5 o t.t. 244—246°. Mieszanina otrzymanego związku z 3-(bromofenylo)-pirazolonem-5, otrzymanym z *p*-bromofenylopropiolanu metylu, nie wykazywała obniżenia temperatury topnienia.

Pochodna metylowa (0,3 g o t.t. 191—193°), otrzymana z 0,5 g pirazolonu w reakcji z dwuazometanem, była identyczna z metylopirazolonem otrzymanym z wzorcowego pirazolonu, co stwierdzono na podstawie braku depresji t.t. mieszaniny obu związków.

Otrzymano 10.VII.1957.

## LITERATURA CYTOWANA

1. Rothenburg R., *J. prakt. Chem.*, (2) **51**, 72 (1895).
2. Brenner M., Rüfenacht K., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1832 (1953).
3. Muckermann E. J., *Ber.*, **42**, 3449 (1909).
4. Curtius T., Bleicher P. A., *J. prakt. Chem.*, (2) **107**, 86 (1924).
5. Godtfredsen W. O., Vangedal S., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1498 (1955).
6. Gansser Ch., Rumpf P., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1423 (1953).
7. Stodola F. H., *J. Org. Chem.*, **13**, 757 (1948).
8. Jerzmanowska-Sienkiewiczowa Z., *Roczniki Chem.*, **15**, 510 (1935).
9. Phillips A. P., Mentha J., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 574 (1954).
10. Morsch K., *Monatsh.*, **61**, 299 (1932).
11. Ferren C. A., Miller J. G., Day A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 70 (1957).
12. Krauss R., *Ber.*, **37**, 223 (1904).
13. Reimer M., Tobin E., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2490 (1941).

\* Metanol dodano w celu przyspieszenia reakcji, która w skutek nieznacznej rozpuszczalności pirazolonu w eterze miała bardzo wolny przebieg.

**ON THE MECHANISM OF THE REACTION OF METHYL  
*p*-BROMOCINNAMATE WITH HYDRAZINE**

by J. DELES and W. POLACZKOWA

*Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa*

In the study of the action of hydrazine on methyl-*p*-bromocinnamate in various conditions the following compounds were isolated: *p*-bromocinnamic hydrazide,  $\beta$ -hydrazino-*p*-bromohydrocinnamic hydrazide and 5-(*p*-bromophenyl)-pyrazolidone-3.

It is suggested that the latter compound is formed depending on the reaction conditions from  $\beta$ -hydrazino-*p*-bromohydrocinnamic hydrazide or from intermediate (non-isolated) methyl  $\beta$ -hydrazino-*p*-bromohydrocinnamate.

Other conclusions deduced from experiments are as follows:

1. The reaction of hydrazine with methyl-*p*-bromocinnamate runs in two ways independently (from each other): by substitution at the carbonyl atom (hydrazinolysis) and by addition to the ethylenic bond. The hydrazinoester formed in the second case undergoes further substitution at the carbonyl carbon atom.

2. Hydrazinolysis of the hydrazinoester proceeds much faster than the hydrazinolysis of the initial ester.

3. Depending on the hydrazine concentration in the solution the hydrazinoester reacts with free hydrazine or undergoes intramolecular hydrazinolysis (cyclisation).

4. The cyclisation of hydrazinoacid hydrazide is much slower than the cyclisation of hydrazinoester.

5. Water reduces the hydrazinolysis rate and inhibits more the intra- than the intermolecular reaction.