

przykładach cynamonianów z różnymi podstawnikami w pierścieniu ze względu na transmitowanie wpływu tych podstawników na łańcuch boczny jako centrum reakcji, co mogłoby znaleźć odbicie bądź w jakości produktów reakcji, bądź w stosunku w jakim one powstają.

Wychodząc z tego założenia wykonano kilka serii reakcji hydrazyny z pochodnymi cynamonianu metylu zawierającymi podstawniki o różnym wpływie elektronowym jak *p*-OCH₃, *m*- i *p*-Br*, oraz *m*- i *p*-NO₂. Analogicznych *orto*-pochodnych nie badano z obawy przed komplikacjami związanymi z ich wpływem sterycznym.

W doświadczeniach z *m*-bromo, *m*-nitro- i *p*-metoksycynamonianem metylu po 15 min. ogrzewania estru z hydrazyną w stosunku molowym 1:3 w metanolu i usunięciu rozpuszczalnika wraz z nadmiarem hydrazyny pod zm. ciśn. otrzymano w każdym przypadku mieszaninę odpowiedniego hydrazynu β-hydrazynokwasu (IV) (w przewodzie) i hydrazynu (II) (reakcje I Aa, Ba, Cb, Da; tablica 1). Niewielką ilość wyjściowego estru zregenerowano jedynie w przypadku *p*-metoksycynamonianu metylu.

Tablica 1

Reakcje w stęż. roztworze metanolowym (10 ml metanolu na 0,025 m estru) z nadmiarem hydrazyny (1 mol estru i 3 mole hydrazyny).

Reakcja	Podstawnik	Czas reakcji min	% hydrazynu II	% hydrazynu kwasu IV	% pirazolidonu III	Sposób wyodrębnienia produktów
I A a	<i>m</i> -Br	15	18,3	51,8	—	zagęszczenie
I A b	<i>m</i> -Br	15	26,6	—	48,3	rozcieńczenie wodą
I B a	<i>p</i> -Br	15	9,2	65,5	—	zagęszczenie
I B b	<i>p</i> -Br	15	10,2	—	56,4	rozcieńczenie wodą
I C b	<i>m</i> -NO ₂	15	20,0	66,8	—	zagęszczenie
I C c	<i>m</i> -NO ₂	120	24,8	48,6	—	zagęszczenie
I C d	<i>m</i> -NO ₂	15	20,0	—	38,7	rozcieńczenie wodą
I D a*	<i>p</i> -OCH ₃	15	24,4	45,6	—	zagęszczenie
I D b	<i>p</i> -OCH ₃	120	23,0	48,0	—	zagęszczenie
I D c*	<i>p</i> -OCH ₃	15	13,2	—	34,2	rozcieńczenie wodą

* W reakcjach I D a i I D c zregenerowano odpowiednio 4,2% i 26,3% *p*-metoksycynamonianu metylu.

Otrzymaną mieszaninę związków (II) i (IV) tylko w przypadku *m*-nitropochodnych można było łatwo rozdzielić przez krystalizację i w ten sposób bezpośrednio ustalić skład mieszaniny produktów. W przypadku pozostałych pochodnych (zwłaszcza *p*-OCH₃) mieszaninę produktów trudno było rozdzielić wskutek łatwego cyklizowania się związków (IV) na pirazolidony w czasie krystalizacji. Skład mieszanin po reakcji (dla pochodnych *m*- i *p*-Br oraz *p*-OCH₃) ustalono więc przez acetylowanie i rozdzielanie pochodnych acetylowych.

* Pewne reakcje z tym związkiem powtórzono w celu skontrolowania poprzednich wniosków.

Powtórzono również reakcję *p*-nitrocynamonianu metylu w warunkach opisanych przez G a n s s e r a i R u m p f a ²⁾ i po rozdzielaniu i zanalizowaniu produktów reakcji stwierdzono, że zgodnie z przypuszczeniem autorów (którzy nie analizowali hydrazydu hydrazynokwasu) powstaje w niej także hydrazyd β -hydrazyno-*p*-nitrohydrocynamonowy i hydrazyd *p*-nitrocynamonowy.

Tak więc stwierdzono, że w reakcjach badanych pochodnych cynamonianu metylu z nadmiarem hydrazyny prowadzonych w roztworze metanolowym, jako produkt przyłączenia hydrazyny do podwójnego wiązania (i jednocześnie podstawienia przy karbonylowym atomie węgla) powstaje hydrazyd β -hydrazynokwasu (IV), niezależnie od rodzaju podstawnika w pierścieniu. W związku z tym nie było zrozumiałe, dlaczego C u r t i u s i B l e i c h e r ³⁾ oraz G o d t f r e d s e n i V a n g e d a l ⁴⁾ w reakcji *m*-nitrocynamonianu etylu z nadmiarem hydrazyny w roztworze etanolowym otrzymali pirazolidon (III) i niewielką ilość hydrazydu (II) a nie hydrazyd β -hydrazynokwasu (IV). Autorzy ci rozdzielili produkty reakcji, wykorzystując złą rozpuszczalność hydrazydu (II) w wodzie; po oddzieleniu tego związku z przesączu wodnego wyodrębnili stopniowo krystalizujący pirazolidon. Wobec zaobserwowanej skłonności hydrazydów hydrazynokwasów do cyklizacji w roztworze nasunęło się przypuszczenie, że pirazolidon nie był pierwotnym produktem reakcji, lecz utworzył się z hydrazydu hydrazynokwasu (IV), nie wyodrębnionego przez autorów z powodu jego dobrej rozpuszczalności w wodzie.

Chcąc się przekonać, czy istotnie rodzaj wyodrębnionego produktu (pirazolidon lub hydrazyd β -hydrazynokwasu) zależy od sposobu przeróbki mieszaniny po reakcji, prowadzono doświadczenia z *m*- i *p*-bromo- i *p*-metoksycynamonianem metylu w warunkach analogicznych jak poprzednio, z tym, że roztwór mieszanin poreakcyjnych rozcieńczono wodą. W każdym przypadku wyodrębniono zamiast hydrazydu β -hydrazynokwasu odpowiedni pirazolidon (reakcje I Ab, Bb, Dc; tablica 1). Ponadto stwierdzono również, że surowy hydrazyd β -hydrazyno-*m*-nitrohydrocynamonowy ogrzewany w roztworze wodnym przechodzi w pirazolidon (reakcja I Cd). Pirazolidony wydzielały się z roztworów stopniowo, co świadczyło, że są one produktami wtórnymi, tworzącymi się z dobrze rozpuszczalnych w roztworach wodnych hydrazydów β -hydrazynokwasów.

Jedynym hydrazydem β -hydrazynokwasu, który nie ulegał cyklizacji na pirazolidon podczas ogrzewania w roztworze wodnym był hydrazyd β -hydrazyno-*p*-nitrohydrocynamonowy.

Budowę otrzymanych pirazolidonów i izomerycznych z nimi hydrazydów (II) potwierdzono na przykładzie *p*-metoksypochodnych 5-(*p*-Metoksyfenylo)-pirazolidon-3 zidentyfikowano stwierdzając tożsamość produktu jego utlenienia z 3-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolonem-5, otrzymanym z *p*-metoksybenzoilooctanu etylu i hydrazyny przez B e ł ż e c k i e g o ⁵⁾.

Tablica 2

Wykaz związków otrzymanych w reakcjach hydrazyny z podstawionymi w pierścieniu pochodnymi cynamonianu metylu

Związek	T.t. °C	Skład	obliczono %				otrzymano %			
			C	H	N	Br	C	H	N	Br
<i>m</i> -Br hydrazyd	155—156	$C_9H_9ON_2Br$	44,79	3,76	11,62	33,14	44,72	4,07	11,92	33,02
" poch. acetylowa	222—223	$C_{11}H_{11}O_2N_2Br$			9,89				10,27	
hydrazyd hydrazyno- kwasu	107—109	$C_9H_{13}ON_4Br$	39,56	4,79	20,51	29,26	39,62	5,01	20,57	29,26
" poch. dwuacetylowa	205—206	$C_{13}H_{17}O_3N_4Br$			15,69				15,71	
pirazolidon	147—149	$C_9H_9ON_2Br$	44,79	3,76	11,62	33,14	44,98	4,12	11,85	32,97
" poch. acetylowa	201—202	$C_{11}H_{11}O_2N_2Br$			9,89				10,11	
<i>p</i> -Br* hydrazyd hydrazyno- kwasu	90,5—92	$C_9H_{13}ON_4Br$	39,56	4,79	20,51	29,26	39,35	4,79	20,83	29,11
<i>m</i> -NO ₂ hydrazyd	200—201 ⁴⁾	$C_{11}H_{11}O_4N_3$			16,85				16,72	
" poch. acetylowa	261—262									
hydrazyd hydrazyno- kwasu	106—108 ⁴⁾									
" poch. dwuacetylowa	186—188	$C_{13}H_{17}O_3N_5$			21,62				21,52	
pirazolidon	137—139 ⁴⁾									
" poch. acetylowa	169—170	$C_{11}H_{11}O_4N_3$			16,85				17,13	
<i>p</i> -NO ₂ hydrazyd	207—208 ²⁾									
hydrazyd hydrazyno- kwasu	125,5—127	$C_9H_{13}O_3N_5$	45,19	5,47	29,23		45,22	5,39	29,28	
<i>p</i> -OCH ₃ hydrazyd	136—138	$C_{10}H_{12}O_2N_2$	62,48	6,29	14,58		62,79	6,25	14,85	
" poch. acetylowa	201—203	$C_{12}H_{14}O_3N_2$			12,00				12,36	
uretan	85—86	$C_{12}H_{15}O_3N$			6,33				6,60	
poch. trójacetylowa	199—200	$C_{16}H_{22}O_6N_4$	54,85	6,32	16,00		54,52	6,70	16,23	
hydrazynu hydrazyno- kwasu	171—173	$C_{10}H_{12}O_2N_4$	62,48	6,29	14,58		62,21	6,60	14,59	
pirazolidon	174—176	$C_{12}H_{14}O_3N_2$			12,00				12,33	
" poch. acetylowa	214—216	$C_{10}H_{10}O_2N_2$			14,73				14,90	

* Inne pochodne podano w poprzedniej publikacji¹⁾

Budowę hydrazynu kwasu *p*-metokscynamonowego potwierdziło przeprowadzenie tego związku w odpowiedni azydek i uretan.

Poprzednio stwierdzono, że prowadząc reakcję *p*-bromocynamonianu metylu z nadmiarem hydrazyny w roztworze metanol-woda w temp. pokojowej uzyskuje się znacznie więcej hydrazynu (II) i odpowiednio mniej hydrazynu hydrazynokwasu (IV) niż w stęż. roztworze metanolem. Obecnie prowadzono analogiczne reakcje z *m*-bromo, *p*-metoksy- i *m*-nitrocynamonianem metylu (reakcje III), chcąc przekonać się, czy istotnie stosunek szybkości reakcji podstawienia w grupie estrowej do szybkości reakcji przyłączania do wiązania etylenowego jest większy w roztworach rozcieńczonych niż w stężonych. Otrzymane wyniki wskazują, że w przypadku estrów trudno rozpuszczalnych w mieszaninie metanol-woda (*p*-OCH₃, *m*-NO₂), gdy początkowe stężenie estru jest dużo mniejsze niż wynika z ilości odczynników wziętych do reakcji (ponieważ tylko częściowo przechodzi on do roztworu) tworzy się w reakcji znacznie więcej hydrazynu (II) niż w reakcjach I. Natomiast w przypadku dobrze rozpuszczalnego *m*-bromocynamonianu metylu wyodrębniono hydrazyn (II) i hydrazyn hydrazynokwasu (IV) w stosunku podobnym do uzyskanego w reakcji I Aa.

Stwierdzono, że niezależnie od podstawnika w pierścieniu w badanej reakcji otrzymuje się analogiczne produkty, przy czym od sposobu ich wyodrębnienia zależy, czy jednym z otrzymanych związków jest hydrazyn β-hydrazynokwasu (IV) czy też pirazolidon (III). Natomiast zaobserwowane różnice w łatwości cyklizowania się hydrazynów β-hydrazynokwasów na pirazolidony wskazują, że na tę przemianę ma wpływ podstawnik w pierścieniu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. Reakcje w stęż. roztworze metanolem z nadmiarem hydrazyny (1 mol estru i 3 mole hydrazyny)

Mieszaninę estru (0,1 mola), bezw. hydrazyny (0,3 mola) i metanolu (4 ml) ogrzewano 15 min. do wrzenia. W dośw. a z mieszaniny po reakcji oddestylowano metanol pod zmn. ciśn. ogrzewając na łaźni wodnej w temp. 30–35° i pozostałość zagęszczano w eksykatorze próżniowym nad CaCl₂ i H₂SO₄ (lub P₂O₅) do sucha. W dośw. b i c stosowano inny sposób przeróbki.

Pochodne acetylowe otrzymano przez stopniowe wprowadzenie związku do oziębionego (ok. +5°) bezwodnika octowego. Po 10–15 min. mieszaninę rozcieńczano wodą, odsączano wydzielony osad i przemywano go na sączku wodą, roztworem NaHCO₃ i znów wodą.

A. Reakcje z *m*-bromocynamonianem metylu

a. Z 6 g (ok. 0,025 mola) estru otrzymano po odparowaniu mieszaniny po reakcji do sucha 6,6 g osadu o t.t. 103–107°. Z części osadu za pomocą kilkakrotnej krystalizacji

zacji z bezw. etanolu wyodrębniono hydrazyd kwasu β -hydrazyno-*m*-bromohydrocynamonowego o t.t. 107—109° (rozkł.).

Pochodna dwuacetylowa: 0,5 g hydrazydu hydrazynokwasu acetylowano 1,5 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 0,5 g (82,5%) pochodnej dwuacetylowej o t.t. 200—204°; po krystalizacji z etanolu t.t. 205—206°.

1 g surowego osadu o t.t. 103—107° acetylowano 3 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1,1 g mieszaniny pochodnych acetylowych o t.t. 174—196°, z której za pomocą frakcyjnej krystalizacji z etanolu i rozc. etanolu wyodrębniono: 0,2 g pochodnej acetylowej hydrazydu o t.t. 220—223° (trudno rozpuszczalnej w rozc. etanolu) i 0,7 g pochodnej dwuacetylowej hydrazydu hydrazynokwasu o t.t. 203—205° (trudno rozpuszczalnej w etanolu). Przeliczając na wolny hydrazyd i hydrazyd hydrazynokwasu w 6,6 g surowej mieszaniny stanowi to 1,1 g (18,3%) hydrazydu kwasu *m*-bromocynamonowego i 3,5 (51,8%) hydrazydu kwasu β -hydrazyno-*m*-bromohydrocynamonowego.

b. Po 15 min. ogrzewania mieszaniny 3 g (ok. 0,0125 mola) estru i 1,2 g (ok. 0,0375 mola) hydrazyny w 5 ml metanolu roztwór oziębiono, rozcieńczono 10 ml wody i wstawiono do lodówki. Wytrącony przy tym osad odsączono po 2 godz. i przemyto metanolem, uzyskując 0,8 g (26,6%) surowego hydrazydu kwasu *m*-bromocynamonowego o t.t. 149—155°; po krystalizacji z 50%-owego etanolu t.t. 155—156°.

Wydzielający się stopniowo w przesączu wodno-metanolowym osad odsączono po 2 dniach, uzyskując 1,1 g surowego 5-(*m*-bromofenilo)-pirazolidonu-3 o t.t. 146—148°. Po zagęszczeniu przesączu i krystalizacji wydzielonych kryształów z rozc. etanolu otrzymano jeszcze 0,35 g pirazolidonu o t.t. 146—149° (w sumie 1,45 g czyli 48,3% pirazolidonu). Po dwukrotnej krystalizacji z metanolu t.t. 148—149°.

Pochodna acetylowa: 1 g pirazolidonu acetylowano 2 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1,1 g acetylopirazolidonu o t.t. 198—202°; po krystalizacji z etanolu — 1 g (85,4%) o t.t. 201—202°.

B. Reakcje z *p*-bromocynamonianem metylu

a. Z 4,8 g (ok. 0,02 mola) estru otrzymano 5,2 g osadu o t.t. 82—85°. Część osadu krystalizowano dwukrotnie z bezw. etanolu (czynność tę wykonano szybko, z natychmiastowym chłodzeniem gorącego roztworu), przemywając go bezw. etanolem i następnie dużymi porcjami eteru. Otrzymany hydrazyd kwasu β -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego miał t.t. 90,5—92° (rozkł.).

1 g surowego osadu o t.t. 82—85° acetylowano 3 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1,1 g mieszaniny o t.t. 209—223°, z której za pomocą frakcyjnej krystalizacji z etanolu wyodrębniono 0,1 g pochodnej acetylowej hydrazydu o t.t. 250—253°* i 0,9 g pochodnej dwuacetylowej hydrazydu hydrazynokwasu o t.t. 231—233°*. Po przeliczeniu na całość surowego osadu odpowiada to 0,45 g (9,2%) hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego i 3,6 g (65,5%) hydrazydu kwasu β -hydrazyno-*p*-bromohydrocynamonowego.

b. Mieszaninę reakcyjną przygotowaną z 4,8 g (0,02 mola) estru ogrzewano 15 min. Roztwór oziębiono i rozcieńczono 15 ml wody. Wydzielili się przy tym zanieczyszczony hydrazyd, który odsączono po 10 min. Po krystalizacji z metanolu otrzymano 0,5 g (10,2%) hydrazydu kwasu *p*-bromocynamonowego o t.t. 167—169°.

Przesącz wodno-metanolowy pozostawiono i wydzielające się stopniowo kryształy odsączono po 2 dniach, uzyskując 3 g surowego 5-(*p*-bromofenilo)-pirazolidonu-3 o t.t. 146—150°; po krystalizacji z 30%-owego etanolu — 2,7 g (56,4%) o t.t. 149,5—151,5°*.

* Wzorcową pochodną acetylową otrzymano poprzednio¹⁾.

C. Reakcje z *m*-nitrocynamonianem metylu

b. Mieszaninę reakcyjną przygotowaną z 12,4 g (0,06 mola) estru ogrzewano 15 min., następnie oziębiono i wstawiono do lodówki. Po 15 min. odsączono wydzielone kryształy i przemyto je metanolem. Otrzymano 2,5 g (ok. 20%) surowego hydrazynu kwasu *m*-nitrocynamonowego o t.t. 195—199°. Przesącz zagęszczono pod zmn. ciśn. prawie do sucha, dodano do pozostałości 3 ml bezw. etanolu i odsączono 10,45 g osadu o t.t. 99—102,5°.

5,45 g osadu przekrystalizowano z bezw. etanolu. Otrzymano 4,95 g (66,8% w odniesieniu do całego surowego produktu) hydrazynu kwasu β-hydrazyno-*m*-nitrohydrocynamonowego o t.t. 106—108° (rozkł.). Po kilku krystalizacjach substancja topiła się tak samo.

Pochodna dwuacetylowa: 1,5 g hydrazynu hydrazynokwasu acetylowano 3 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1,3 g (74%) pochodnej dwuacetylowej o t.t. 186—188° (z etanolu).

c. Reakcję przeprowadzono jak poprzednio z tym, że mieszaninę reakcyjną ogrzewano 2 godz. Z 5,18 g (0,025 mola) estru otrzymano 1,3 g (24,8%) hydrazynu kwasu *m*-nitrocynamonowego i 2,9 g (48,6%) hydrazynu kwasu β-hydrazyno-*m*-nitrohydrocynamonowego.

d. 5 g surowego produktu o t.t. 99—102,5° (otrzymanego w reakcji b) rozpuszczono w 15 ml gorącej wody. Wydzielający się stopniowo osad odsączono po 2 dniach. Otrzymano 2,7 g zanieczyszczonego 5-(*m*-nitrofenylo)-pirazolidonu-3 o t.t. 103—133°; po krystalizacji z wody 2,3 g (38,7% w odniesieniu do ilości estru wziętego do reakcji) o t.t. 137—139°.

Pochodna acetylowa: 1 g pirazolidonu acetylowano 2 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 0,85 g (71%) acetylopirazolidonu o t.t. 169—170° (z etanolu).

D. Reakcje z *p*-metoksy cynamonianem metylu

a. Z 9,6 g (ok. 0,05 mola) estru otrzymano po odparowaniu mieszaniny po reakcyjnej do sucha 10,4 g osadu o t.t. 77—84°. Osad przemyto 100 ml eteru; otrzymano 9,7 g produktu o t.t. 82—86° (rozkł.). Z przesączu eterowego wyodrębniono 0,4 g wyjściowego estru.

Podczas krystalizacji próbek produktu z bezw. etanolu, metanolu i mieszaniny metanol-eter obserwowano podwyższenie się i rozciągnięcie granic t.t. Po kilkukrotnej krystalizacji z metanolu otrzymano 5-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolidon-3 o t.t. 171—173°.

Zawartość azotu w hydrazydzie β-hydrazyno-*p*-metoksyhydrocynamonowym wynosi 24,9% N, w pirazolidonie 14,58% N. Surowy produkt o t.t. 82—86° przemyty dwukrotnie eterem zawierał 22,57%, 22,82% N.

Pochodna acetylowa pirazolidonu: 1 g pirazolidonu acetylowano 2 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1 g (82%) acetylopirazolidonu o t.t. 174—176° (z rozc. etanolu).

1,7 g osadu o t.t. 82—86° acetylowano 5 ml bezwodnika octowego. Mieszaninę rozcieńczono wodą i odsączono wytrącony osad, uzyskując 0,5 g surowej pochodnej acetylowej hydrazynu kwasu *p*-metoksy cynamonowego o t.t. 197—203°. Po krystalizacji z rozc. etanolu związek miał t.t. 200—203° i nie wykazywał obniżenia t.t. w mieszaninie z wzorcem.

Przesącz po pierwszej frakcji zagęszczono w temp. pokojowej. Z pozostałości usunięto wodę i kwas octowy przez kilkakrotne dodanie bezw. etanolu i oddestylowanie. Pozostałą żywicowatą masę rozpuszczono w 5 ml etanolu i wytrącono eterem 1,7 g osadu o t.t. 180—192°. Po dwukrotnej krystalizacji z etanolu uzyskano 1,5 g związku o t.t. 199—200°, którego skład ustalony na podstawie wyników analizy odpowiada składowi pochodnej trójacetylowej hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*p*-metoksyhydrocynamonowego.

W odniesieniu do całości surowego produktu ilości wyodrębnionych pochodnych acetylowych odpowiadają 2,34 g (24,4%) hydrazynu kwasu *p*-metoksyhydrocynamonowego i 5,1 g (45,6%) hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*p*-metoksyhydrocynamonowego.

b. Doświadczenie prowadzono jak poprzednio z tym, że mieszaninę ogrzewano 2 godz. Z 4,8 g (ok. 0,025 mola) estru otrzymano 1,35 g pochodnej acetylowej hydrazynu i 4,3 g pochodnej trójacetylowej hydrazynu hydrazynokwasu, co odpowiada 1,1 g (ok. 23) hydrazynu kwasu *p*-metoksyhydrocynamonowego. i 2,7 g (ok. 48%) hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*p*-metoksyhydrocynamonowego.

c. Po ogrzaniu do wrzenia przez 15 min. mieszaniny reakcyjnej, przygotowanej z 3,8 g (ok. 0,02 mola) estru, roztwór oziębiono i dodano 10 ml wody. Po 20 min. odsączono wydzielony osad (A) (2,3 g) o t.t. 81—110°. Przesącz zagęszczano pod zmn. ciśn. odsączając kolejno frakcje: 0,6 g o t.t. 135—150° (B) i 0,5 g o t.t. 159—168° (C). Z frakcji C po krystalizacji z rozc. etanolu i z frakcji B po krystalizacji z rozc. etanolu i następnie z metanolu, wyodrębniono 0,8 g zanieczyszczonego 5-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolidonu-3 o t.t. 163—168°.

Do frakcji A dodano 10 ml eteru, odsączono i przemyto eterem nierozpuszczony osad. Z przesączu eterowego wyodrębniono 1 g (26,3%) wyjściowego estru. Z osadu nierozpuszczonego w eterze wyodrębniono za pomocą krystalizacji z metanolu 0,5 g zanieczyszczonego pirazolidonu o t.t. 163—165° (razem z poprzednim 1,3 g czyli 34,2%) i 0,5 g (13,2%) zanieczyszczonego hydrazynu kwasu *p*-metoksyhydrocynamonowego o t.t. 130—134°.

Utlenianie 5-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolidonu-3

Do zawiesiny 3,84 g (0,02 mola) pirazolidonu w 70 ml pirydyny chłodzonej lodem, wkropiono powoli, mieszając, roztwór 9,98 g (0,04 mola) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w wodzie. Mieszaninę rozcieńczono 500 ml wody i odsączono wydzielony osad. Dodano do niego 15 ml stęż. HCl i utworzony chlorowodorek pirazolonu odsączono i rozłożyło NaHCO_3 . Otrzymano 2,8 g (ok. 74%) surowego pirazolonu i t.t. 203—210°. Po kilkakrotnej krystalizacji z 70%-owego etanolu, związek miał t.t. 214—216° i nie wykazywał depresji t.t. w mieszaninie z 3-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolonem-5, otrzymanym z *p*-metoksybenzoilooctanu etylu i hydrazyny przez Bełżeckiego⁵).

II. Reakcja *p*-nitrocynamonianu metylu z nadmiarem hydrazyny

4,14 g (0,02 mola) *p*-nitrocynamonianu metylu, 2 g (ok. 0,06 mola) hydrazyny i 140 ml metanolu ogrzewano do wrzenia 2 godz. Po oddestylowaniu ok. połowy użytego metanolu, roztwór oziębiono i odsączono 0,8 g (19,3%) surowego hydrazynu kwasu *p*-nitrocynamonowego o t.t. 202—204°. Po krystalizacji z metanolu t.t. 207—208°.

Roztwór po odsączeniu hydrazynu zagęszczono do około 10 ml i odsączono 2,7 g hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*p*-nitrohydrocynamonowego o t.t. 124—127°; po krystalizacji z etanolu — 2,4 g (50,2%) o t.t. 125,5—127° (rozkl.).

III. Reakcje z nadmiarem hydrazyny w rozc. roztworze metanolowo-wodnym w temp. pokojowej

Reakcje prowadzono w sposób następujący: do 0,05 mola estru dodawano 50 ml metanolu i do otrzymanej zawiesiny wprowadzono 0,15 mola hydrazyny w 20 ml wody. Mieszaninę pozostawiono w temp. pokojowej często wstrząsając. Po 4 dniach odsączono pierwszą frakcją kryształów i przesącz zateżono w temp. pokojowej odsączając kolejno wydzielone osady. Ostatnią frakcją otrzymywano przez odparowanie przesączu do sucha w eksykatorze próżniowym.

A. Reakcja z *m*-bromocynamonianem metylu

Z 6 g (ok. 0,025 mola) estru wyodrębniono: 1,3 g (21,7%) hydrazynu kwasu *m*-bromocynamonowego o t.t. 153—156° (frakcja I i II) i 3,3 g (48,5%) surowego hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*m*-bromohydrocynamonowego o t.t. 92—100° (frakcja po zagęszczeniu do sucha). Hydrazyn kwasu *p*-bromocynamonowego krystalizowany kilkakrotnie z rozc. etanolu miał t.t. 155—156°.

Pochodna acetylowa hydrazynu: 0,5 g hydrazynu acetylowano 1 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 0,5 g (85%) N-acetylo-N'-(*m*-bromocynamoilo)-hydrazyny o t.t. 222—223° (z 70%-owego etanolu).

B. Reakcja z *m*-nitrocynamonianem metylu

Z 10,35 g (ok. 0,05 mola) estru wyodrębniono: 1,2 g (11,6%) wyjściowego estru (frakcja I), 4,2 g (40,6%) hydrazynu kwasu *m*-nitrocynamonowego o t.t. 200—201° (frakcja I), i 2,7 g (22,6%) hydrazynu kwasu β -hydrazyno-*m*-nitrocynamonowego o t.t. 106—108° (frakcja po zagęszczeniu do sucha). Ester i hydrazyn znajdujące się w frakcji I kryształów rozdzielono za pomocą krystalizacji z mieszaniny metanol-benzen (1:4), w której hydrazyn rozpuszcza się znacznie trudniej niż ester. Ester i hydrazyn hydrazynokwasu krystalizowano z metanolu.

Pochodna acetylowa hydrazynu: 1 g hydrazynu acetylowano 2 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1 g (83,3%) N-acetylo-N'-(*m*-nitrocynamoilo)-hydrazyny o t.t. 261—262° (z 70%-owego etanolu).

C. Reakcja z *p*-metoksycynamonianem metylu

Z 9,6 g (0,05 mola) estru wyodrębniono: 1,6 g (16,6%) wyjściowego estru (frakcja I, II i III), 3 g (31,2%) surowego hydrazynu kwasu *p*-metoksycynamonowego o t.t. 118—132° (frakcja II i III) i 2,4 g (25%) surowego 5-(*p*-metoksyfenylo)-pirazolidonu-3 o t.t. 160—164° (frakcja IV i V). Po krystalizacji z metanolu pirazolidon (1,6 g) miał t.t. 167—170°. Mieszaninę estru i hydrazynu (frakcja II i III) rozdzielano wymywając ester eterem. Surowy hydrazyn krystalizowano kilkakrotnie z rozc. metanolu. Otrzymano 1,8 g o t.t. 136—138°.

Pochodna acetylowa hydrazynu: 1 g hydrazynu acetylowano 2 ml bezwodnika octowego. Otrzymano 1,1 g (90%) N-acetylo-N'-(*p*-metoksycynamoilo)-hydrazyny o t.t. 201—203 (z rozc. etanolu).

p-Metoksystyrylouretan etylu: do 0,58 g (ok. 0,003 mola) hydrazynu dodano 15 ml kwasu octowego i po oziębieniu mieszaniny poniżej +8° wprowadzono mieszając 0,21 g (0,003 mola) NaNO₂ w 1 ml wody. Po rozcieńczeniu 10 ml wody odsączono i wysuszono nad P₂O₅ i KOH 0,5 g azydku o t.t. 98—99° (rozkl.).

Do azydku dodano 8 ml bezw. etanolu i ogrzewano 2 godz. Roztwór zagęszczono do małej objętości i odsączono 0,4 g (60%) uretanu o t.t. 83–86°. Po krystalizacji z benzyny t.t. uretanu 85–86°.

Otrzymano 4.VI.1961.

LITERATURA CYTOWANA

1. Deles J., Polaczkowa W., *Roczniki Chem.*, **32**, 1243 (1958).
2. Gansser Ch., Rumpf P., *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1423 (1953).
3. Curtius T., Bleicher P. A., *J. prakt. chem.*, [2] **107**, 86 (1924).
4. Godtfredsen W. O., Vangedal S., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1498 (1955).
5. Bełżecki Cz., *Roczniki Chem.*, **32**, 769 (1958).

ON THE REACTION OF HYDRAZINE WITH RING SUBSTITUTED DERIVATIVES OF METHYL CINNAMATE

by J. DELES and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

In the reaction of methyl *m*- and *p*-bromo-, *m*- and *p*-nitro and *p*-methoxycinnamate with excess of hydrazine in methanolic solution followed by evaporation of the reaction mixture to dryness (at 30°C) hydrazides of correspondingly substituted β -hydrazinohydrocinnamic acid (IV) and of correspondingly substituted cinnamic acid (II) were obtained in each case.

Some hydrazides of β -hydrazinohydrocinnamic acids (*m*-Br, *p*-Br and *p*-OCH₃) show a tendency to cyclisation to corresponding pyrazolidones during crystallisation. In these cases the reaction products were separated as acetyl derivatives.

By diluting the reaction mixture with water instead of evaporating it to dryness the pyrazolidones (III) instead of β -hydrazinohydrocinnamic hydrazides (IV) were obtained (with the exception of *p*-nitro derivative). The gradual separation of pyrazolidones from aqueous solutions indicates that they are secondary products formed by cyclisation of β -hydrazinohydrocinnamic hydrazides (IV) readily soluble in water.

Our experiments show then that independently of the type of ring substituent, the reaction of substituted methyl cinnamates with excess of hydrazine leads to analogous products. The effect of the ring substituent manifests itself in the smaller or greater cyclisation tendency of β -hydrazinohydrocinnamic hydrazides to pyrazolidones.

The compounds prepared are listed in Table 2.