

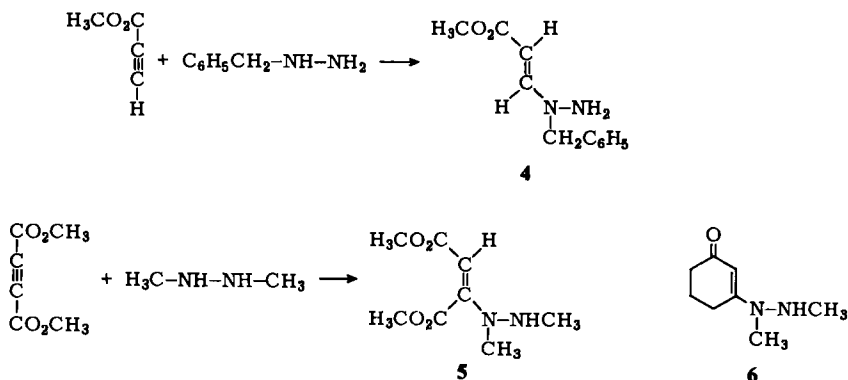


in Kaliumbromid bei 1679 und 1728  $\text{cm}^{-1}$ . Andere spektroskopische Daten finden sich im experimentellen Teil. Ungewiß blieb zunächst die Frage, ob die *E*-Konfiguration der Doppelbindung und die Stellung der Methylgruppe an N-1 korrekt sind.

Das Olefinproton läge im *Z*-Isomeren von **1** sicher tiefer. Zum Vergleich haben wir die entsprechenden Methylamino-malein- und -fumarsäure-dimethylester **2** und **3** als Gemisch hergestellt und finden erwartungsgemäß das Olefinproton des *E*-Isomeren **2** bei 4.68, das des *Z*-Isomeren **3** bei 5.09 ppm. Im Destillat des Gemisches findet sich nur noch das durch intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilere<sup>2)</sup> *Z*-Isomere. Solche Isomeren unterscheiden sich nach *Huisgen* und Mitarbb.<sup>2)</sup> charakteristisch durch ihr Dipolmoment, das für **1** zu 4.4 D bestimmt wurde, was ebenfalls für die *E*-Konfiguration spricht.

Die Komplexierung von **1** mit Tris(dipivalomethanato)europium erfolgt nicht selektiv, so daß alle NMR-Signale auch bei geringen Konzentrationen des Reagenzes zugleich verschoben werden. Im Gegensatz hierzu gestattet der nucleare Overhauser-Effekt (NOE) eine Aussage: Einstrahlung auf die N-CH<sub>3</sub>-Gruppe bei 3.05 ppm hebt die Intensität des Olefinsignals um 16%. Dieser Effekt ist nur durch die räumliche Nähe beider Gruppen in der *E*-Form interpretierbar.

Schließlich haben wir auch bei der Addition von Benzylhydrazin an Propiolsäuremethylester ein kristallines, vergleichbares Produkt **4** erhalten, in dem die *E*-Konfiguration aus der Kopplungskonstanten der beiden Olefinprotonen von 13.5 Hz direkt abgelesen werden kann.



Da alle beschriebenen Befunde für die *E*-Konfiguration der Doppelbindung in **1** sprechen, soll nun geprüft werden, ob die Zuordnung der Methylgruppe an N-1 korrekt ist. Im NMR-Spektrum von **1** erscheinen beide an Stickstoff gebundenen Protonen als ein breites Singulett, das weder bei Zusatz des Verschiebungsreagenzes noch bei Einstrahlung mit 7.23 MHz zur Entkopplung der Quadrupolwirkung des Stickstoffs aufspaltet. Die Lage des NCH<sub>3</sub>-Singulett bei 3.05 ppm spricht schon für die angenommene Struktur, da CH<sub>3</sub>-Signale am N-2 bei höherem Felde lägen. Als Modell haben wir das symmetrische Dimethylhydrazin in Äther an Acetylcendicarbonsäure-dimethylester addiert und das ölige Enhydrazin **5** erhalten, in dem das 1-NCH<sub>3</sub> bei  $\delta = 2.95$  ppm, das 2-NCH<sub>3</sub>

<sup>2)</sup> R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).





## Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in Chloroform mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian A 60, DP 60 oder HA 100 gemessen. Die Massenspektren wurden auf dem Hitachi RMU 6 oder dem CH 7 der Firma Varian MAT bei einer Ionisations-Spannung von 70 eV aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

*2-(1-Methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (1)*: Zur Lösung von 8.52 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 200 ml Äther tropfte man bei 0°C langsam unter Rühren die Lösung von 2.76 g Methylhydrazin in 20 ml Äther. Man rührte noch 1 h bei 0°C, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit wenig kaltem Äther, löste unter gelindem Erwärmen in 150–200 ml Äthanol, kristallisierte bei –20°C und erhielt 8.2 g (73%) **1**, Schmp. 89–91°C, Dipolmoment 4.38 D.

IR: 3520, 3360, 1745, 1700, 1690, 1635, 1585; (KBr): 3340 (scharf), 3240, 1728, 1679, 1640, 1570  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 280 nm ( $\epsilon = 22400$ ). – NMR:  $\text{NCH}_3$  s  $\delta$  3.05 ppm;  $\text{OCH}_3$  s 3.61, s 3.87;  $\text{NH}_2$  breites s 4.09; =CH s 4.56; nach Zusatz von 0.043 Äquiv.  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ :  $\text{NCH}_3$  s  $\delta$  3.15 ppm;  $\text{OCH}_3$  s 3.70, s 3.92;  $\text{NH}_2$  verbreitertes s 4.48; =CH s 4.72. NOE: Eine 15proz. Lösung von **1** in  $\text{CDCl}_3$  wurde im Varian EM 360 bei  $\delta = 3.05$  ppm bestrahlt, wobei die Intensität des Olefinsignals bei 4.62 ppm um 16% angehoben wurde. Der Intensitätszuwachs wurde rasch abgebaut, wenn das Zusatzfeld auch nur wenig vom Signal der  $\text{NCH}_3$ -Gruppe fortbewegt wurde. Einstrahlung bei 7.23 MHz auf dem JEOL PS-100 mit dem  $^{14}\text{N}$ -Entkopplungszusatz JEOL JNM SD-HC ergab keine Aufspaltung des NH-Signals durch Kopplung mit der  $\text{NCH}_3$ -Gruppe. – MS (90°C):  $m/e$  188 ( $\text{M}^+$ , 44%); 171 (17); 158 (10); 157 (100); 156 (40); 141 (17); 139 (30); 129 (34); 125 (10); 114 (10); 113 (15); 112 (12); 111 (13); 85 (13); 82 (45).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (188.2) Ber. C 44.68 H 6.43 N 14.80 Gef. C 44.57 H 6.45 N 14.72

*2-Methylaminofumarsäure-(und -maleinsäure-)dimethylester (3(und 2))*: Zur Lösung von 2.13 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml Äther gab man bei 0°C unter Rühren 17.5 ml einer Methylamin-Lösung aus 3.4 g Methylamin-hydrochlorid, 2.8 g Kaliumhydroxid und 1.5 ml Wasser in 50 ml Äthanol. Nach beendeter Zugabe versetzte man mit 20 ml Wasser, extrahierte mit Äther, dampfte die Ätherphase i. Vak. ein und erhielt ein Rohprodukt von 2.1 g (81%) eines 2/3-Gemisches im Verhältnis ca. 1:3.

UV von **2**: 274 nm. – NMR von **2**:  $\text{NCH}_3$  d  $\delta$  2.77 ppm; 4- $\text{OCH}_3$  s 3.65; 1- $\text{OCH}_3$  s 3.87; =CH s 4.68. – UV von **3**: 307 nm. – NMR von **3**:  $\text{NCH}_3$  d  $\delta$  3.02 ppm; 4- $\text{OCH}_3$  s 3.67; 1- $\text{OCH}_3$  s 3.85; =CH s 5.09; NH 7.7–8.3. – Bei der Kugelrohrdestillation bei 0.5 Torr/110°C (Bad) gingen 1.71 g (66%) reines **3** über. – IR: 3450, 3320, 1740, 1660, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 307 nm ( $\epsilon = 9000$ ). – NMR wie oben.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4$  (173.2) Ber. C 48.55 H 6.40 N 8.09 Gef. C 48.33 H 6.31 N 8.12

*(E)-3-(1-Benzylhydrazino)acrylsäure-methylester (4)*: Zur Lösung von 0.84 g Propiolsäuremethylester in 20 ml Äther tropfte man bei 0°C unter Rühren 1.22 g Benzylhydrazin<sup>8)</sup> in 30 ml Äther, engte i. Vak. ein und erhielt 0.80 g (39%) **4**, Schmp. 54°C.

IR: 3690, 3430 (breit), 3310, 1740, 1690, 1640 (Sch.), 1620  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 278 nm ( $\epsilon = 23800$ ). – NMR:  $\text{OCH}_3$  s  $\delta$  3.62 ppm;  $\text{CH}_2$  s 4.35 (konzentrationsabhängig); 2-H d 4.83 ( $J = 13.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  schmales m 7.23; 3-H d 7.82 (konzentrationsabhängig;  $J = 13.5$  Hz). Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

<sup>8)</sup> J. H. Biel, A. E. Drukker, T. F. Mitchell, E. P. Sprengeler, P. A. Nuhfer, A. C. Conway und A. Horita, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2805 (1959).

*2-(1,2-Dimethylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (5)*: Zur Lösung von 1.42 g Acetylen-dicarbonensäure-dimethylester in 20 ml Äther tropfte man bei 0°C unter Rühren 0.60 g 1,2-Dimethylhydrazin in 30 ml Äther. Man zog den Äther kalt i. Vak. ab und erhielt 1.69 g (90%) hochempfindliches 5.

IR (CCl<sub>4</sub>): 3680, 3480 (breit), 3320, 1740, 1690, 1590 cm<sup>-1</sup>. — UV: 277 nm (ε = 21 700). — NMR: 2-NCH<sub>3</sub> s δ 2.55 ppm; 1-NCH<sub>3</sub> s 2.95; 4-OCH<sub>3</sub> s 3.60; 1-OCH<sub>3</sub> s 3.85; =CH s 4.47. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

*2-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (7)*: Die Lösung von 0.24 g 1 und 0.14 g Benzaldehyd in 20 ml Äthanol wurde 2 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.24 g (68%) 7, Schmp. 142°C (Lit.<sup>4)</sup> Schmp. 144°C), Spektren wie in l. c.<sup>4)</sup>.

NMR: NCH<sub>3</sub> s δ 3.15 ppm; OCH<sub>3</sub> s 3.65, s 3.96; COCH = s 4.97; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH = m 7.2–7.6; nach Zusatz von 0.13 Äquiv. Eu(DPM)<sub>3</sub>: NCH<sub>3</sub> s δ 3.20 ppm; OCH<sub>3</sub> s 4.15, s 4.06; COCH = s 5.51; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH = m 7.2–7.4, m 7.4–7.6.

*2-(2-Cyclohexyliden-1-methylhydrazino)maleinsäure-methylester (8)*: Man rührte die Lösung von 0.38 g 1 und 0.20 g Cyclohexanon in 8 ml Äthanol 4 h bei 50°C, dampfte i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Äther auf, filtrierte von unlöslichem 3-Hydroxy-1-methyl-pyrazol-5-carbonsäure-methylester (16), dampfte das Filtrat i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/160–170°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.38 g (71%) öliges 8, alle spektroskopischen Daten wie in l. c.<sup>1)</sup>. Durch Verwendung eines Überschusses an Cyclohexanon kann die Ausbeute auf 85% gesteigert werden.

*2-(2-Isopropyliden-1-methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (9)*: Man versetzte die Lösung von 0.40 g 1 in 8 ml Aceton mit 0.2 ml eines Gemisches aus Eisessig und Methanol (1 : 5), kochte 2 h, dampfte i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Äther auf, filtrierte von unlöslichem 16, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/160–170°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.37 g (76%) öliges 9, alle spektroskopischen Daten wie in l. c.<sup>1)</sup>.

*2-(2,2-Diacetyl-1-methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (10)*: Man versetzte die Lösung von 0.20 g 1 in 6 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 12 h bei Raumtemp. i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester/Methanol (7 : 2 : 1) an 30 g Kieselgel, kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff und erhielt 0.12 g (41%) 10, Schmp. 76°C.

IR: 1740, 1705 (Sch.) cm<sup>-1</sup>. — UV: 265 nm (ε = 17300). — NMR: CH<sub>3</sub>CO s δ 2.44 ppm (6H); CH<sub>3</sub>N s 3.18; CH<sub>3</sub>O s 3.68, s 3.87; =CH s 4.90.

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (272.3) Ber. C 48.53 H 5.92 N 10.29 Gef. C 48.71 H 5.93 N 10.23

*2-(2-Acetyl-1-methylhydrazino)maleinsäure-methylester (11)*: Man rührte die Lösung von 0.19 g 1 in 4 ml Chloroform und 1 ml Acetanhydrid 6 h bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester/Methanol (7 : 2 : 1) an 30 g Kieselgel und erhielt neben 60 mg 16 0.13 g (56%) in der Kälte festes, amorphes 11.

IR: 3288 (breit), 1750, 1710 cm<sup>-1</sup>. — UV: 271 nm (ε = 18900). — NMR: CH<sub>3</sub>CO s δ 1.97 ppm; CH<sub>3</sub>N s 3.12; CH<sub>3</sub>O s 3.67, s 3.90; =CH s 4.83.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (230.2) Ber. C 46.95 H 6.13 N 12.17 Gef. C 46.66 H 6.18 N 11.99

*1,4-Dimethyl-2-tetrazen-1,4-bis(maleinsäure-dimethylester) (12)*: Zur Lösung von 1.0 g 1 in 100 ml Chloroform gab man die Lösung von 1.5 g Kaliumpermanganat in 100 ml Wasser und rührte 15 min unter Kühlung. Man filtrierte vom MnO<sub>2</sub>, trennte die Phasen, wusch die wäbr. Phase mit CHCl<sub>3</sub>, kristallisierte den Rückstand der gesammelten Chloroformphasen aus CCl<sub>4</sub>/CHCl<sub>3</sub> und erhielt 0.50 g (51%) 12, Schmp. 194°C (Zers.).

IR: 1750, 1710, 1600 cm<sup>-1</sup>. — UV: 352, 256 nm (ε = 37900, 3000, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz sind die Extinktionen vermutlich zu niedrig). — NMR: NCH<sub>3</sub> s δ 3.21 ppm; OCH<sub>3</sub>

s 3.71, s 3.93; =CH s 5.16. – MS (185°C):  $m/e$  372 ( $M^+$ , 6%); 313 (36); 253 (9); 172 (16); 113 (43), 103 (43); 82 (100).

$C_{14}H_{20}N_4O_8$  (372.3) Ber. C 45.16 H 5.41 N 15.05 Gef. C 45.12 H 5.44 N 15.13

*1,4-Dibenzyl-2-tetrazen-1,4-bis[(E)-acrylsäure-methylester]* (13): Zur Lösung von 1.0 g 4 in 100 ml Chloroform gab man die Lösung von 1.5 g Kaliumpermanganat in 100 ml Wasser und rührte 15 min unter Kühlung. Man filtrierte vom  $MnO_2$ , trennte die Phasen, wusch die wäbr. Phase mit  $CHCl_3$ , kristallisierte den Rückstand der gesammelten Chloroformphasen aus  $CCl_4$  und erhielt 0.44 g (44%) 13, Schmp. 149°C.

IR: 1700, 1610  $cm^{-1}$ . – UV: 354, 264 nm ( $\epsilon = 19100, 5700$ , wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz sind die Extinktionen vermutlich zu niedrig). – NMR:  $OCH_3$  s  $\delta$  3.67 ppm;  $CH_2$  s 4.96;  $C-CH = d$  5.16 ( $J = 13.5$  Hz);  $C_6H_5$  m 7.0–7.2, m 7.2–7.4;  $N-CH = d$  7.95 ( $J = 13.5$  Hz). – MS (140°C):  $m/e$  408 ( $M^+$ , 49%); 380 (12); 349 (13); 91 (100).

$C_{22}H_{24}N_4O_4$  (408.5) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.60 H 5.85 N 13.85

*1,4-Dimethyl-2-tetrazen-1,4-bis[(E)-acrylsäure-methylester]* (15): Zur Lösung von 1.68 g Propiolsäure-methylester in 40 ml Äther tropfte man langsam unter Rühren bei 0°C die Lösung von 0.92 g Methylhydrazin in 60 ml Äther. Anschließend zog man den Äther in der Kälte i. Vak. ab und erhielt einen festen Rückstand von rohem (E)-3-(1-Methylhydrazino)acrylsäure-methylester (14), Schmp. unter 0°C. – IR: 3700, 3620, 3430, 1740, 1690, 1620  $cm^{-1}$ . – UV: 278 nm ( $\epsilon = 25000$ ). – NMR:  $NCH_3$  s  $\delta$  3.09 ppm;  $OCH_3$  s 3.63;  $C-CH = d$  4.66;  $N-CH = d$  7.52 ( $J = 13$  Hz).

Man löste das Produkt in 100 ml Chloroform, setzte die Lösung von 3.0 g Kaliumpermanganat in 100 ml Wasser zu und rührte 15 min unter Kühlung. Anschließend filtrierte man vom ausgeschiedenen  $MnO_2$ , trennte die Phasen, wusch die wäbr. Phase mit  $CHCl_3$ , chromatographierte den Rückstand der vereinigten Chloroformphasen mit Petroläther/30% Essigester an 100 g basischem Aluminiumoxid, Akt.-St. III, kristallisierte aus  $CCl_4$  und erhielt 0.13 g (3%) 15, Schmp. 185°C.

IR: 1700, 1610  $cm^{-1}$ . – UV: 352, 256 nm ( $\epsilon = 45800, 12100$ ). – NMR:  $NCH_3$  s  $\delta$  3.25 ppm;  $OCH_3$  s 3.72;  $C-CH = d$  5.18;  $NCH = d$  7.96 ( $J = 13.5$  Hz). – MS (110°C):  $m/e$  256 ( $M^+$ , 87%); 224 (16); 197 (52); 114 (59); 86 (81); 82 (91); 45 (100). – Das Produkt ist empfindlich und schwer zu reinigen.

$C_{10}H_{16}N_4O_4$  (256.3) Ber. C 46.87 H 6.29 N 21.86 Gef. C 46.85 H 6.26 N 21.76

*3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester* (16) aus 1: Die Lösung von 100 mg 1 in 10 ml Benzol/Eisessig (1 : 1) wurde 30 min gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 76 mg (92%) 16, Schmp. 196°C (Lit.<sup>6</sup> Schmp. 197°C), Spektren wie in l. c.<sup>6</sup>, jedoch muß die korrekte Zuordnung im NMR-Spektrum lauten:  $OCH_3$  s  $\delta$  3.82 ppm;  $NCH_3$  s 3.91. – Das Kristallisat ist nach DC frei von 17, aber in der Mutterlauge sind neben 16 ( $R_F$  0.38 in  $CH_2Cl_2/20\%$  Essigester) ca. 10% 17 ( $R_F$  0.12) nachzuweisen.

*5-Hydroxy-1-methyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester* (17): Man erhitzte 0.70 g 1 5 min auf 100°C, dabei schmolz das Enhydrazin, entwickelte Methanol und verfestigte sich wieder. Das Produkt enthielt ca. 95% 17 ( $R_F$  0.12 in  $CH_2Cl_2/20\%$  Essigester) neben ca. 5% 16 ( $R_F$  0.38) und wurde durch Chromatographie mit  $CH_2Cl_2/5\%$  Methanol an 100 g Kieselgel gereinigt. Man kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.42 g (72%) 17, Schmp. 195°C.

IR (KBr): 2100–3500, 1720, 1580, 1538, 1385, 1285, 1180, 1025, 758  $cm^{-1}$ . – UV: 253 (Sch.), 223 nm ( $\epsilon = 3000, 10300$ ), keine wesentliche Veränderung bei Zusatz von Wasser. – NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $NCH_3$  s  $\delta$  3.62 ppm;  $OCH_3$  s 3.76; =CH s 5.80; OH breites s 11.33. – MS (150°C):  $m/e$  156 ( $M^+$ , 100%); 141 (3); 128 (11); 126 (10); 125 (60); 124 (63), 113 (10), 98 (16), 97 (14); 96 (10); 85 (23).

$C_6H_8N_2O_3$  (156.1) Ber. C 46.15 H 5.16 N 17.94 Gef. C 46.08 H 5.39 N 17.92

*5-Hydroxy-1-methyl-3-pyrazolcarbonsäure-äthylester aus 17*: Man kochte die Lösung von 0.25 g **17** und 0.50 g Kaliumhydroxid in 4 ml Wasser und 12 ml Äthanol 30 min, dampfte i. Vak. ein, nahm mit wenig Wasser auf und filtrierte die Lösung durch eine kurze Säule mit saurem Ionenaustauscher I der Fa. Merck. Das eingedampfte Filtrat ergab 0.17 g (75 %) der Carbonsäure, die ohne weitere Charakterisierung in 20 ml Äthanol gelöst wurde. Man setzte 2 ml konz. Schwefelsäure zu, kochte 5 h, engte i. Vak. ein, setzte Wasser zu, schüttelte mehrfach mit Methylenchlorid aus, kristallisierte aus Methanol und erhielt 43 mg (21 %) des Äthylesters, Schmp. 149°C (Lit.<sup>7)</sup> Schmp. 148–150°C).

IR (KBr): 2100–3500, 1726, 1575  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 253 (Sch.), 223 nm ( $\epsilon = 3300, 12100$ ). – NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\text{CCH}_3$  t  $\delta$  1.25 ppm;  $\text{NCH}_3$  s 3.58;  $\text{CH}_2$  q 4.18;  $=\text{CH}$  s 5.77; OH breites s 11.32.

[225/75]