

Enhydrazine, 13<sup>1)</sup>

## Einige Produkte aus 3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester und 1-Benzyl-3-hydroxypyrazol

Wolfgang Sucrow\* und Monika Meyer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

Eingegangen am 21. Mai 1975

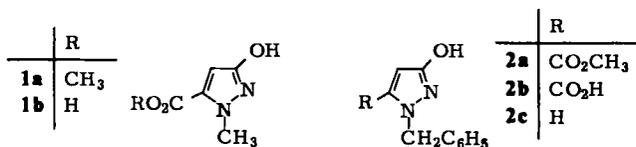
Es werden einige Ester und Äther der 3-Pyrazolone **1a**, **2c** und **6a** dargestellt, die sich von der tautomeren 3-Hydroxypyrazol-Form herleiten, in der auch die freien Ausgangsverbindungen vorliegen. Einige Substitutionen in 4-Stellung der 3-Hydroxypyrazole werden ebenfalls beschrieben.

Enehydrazines, 13<sup>1)</sup>

### Some Products from Methyl 3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolecarboxylate and 1-Benzyl-3-hydroxypyrazole

Some esters and ethers of the 3-pyrazolones **1a**, **2c** and **6a** are prepared. They are derived from the tautomeric 3-hydroxypyrazole forms in which the free starting compounds mostly occur. Some substitutions in 4-position are likewise described.

Vor einiger Zeit haben wir den im Titel genannten Ester **1a** beschrieben<sup>2)</sup>, daneben auch den entsprechenden 1-Benzyl-3-hydroxy-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**2a**)<sup>1, 2)</sup>, den wir zur Säure **2b** verseift und zum Titelpyrazol **2c** decarboxyliert haben<sup>2)</sup>. Nachdem wir an dem zu **1a** isomeren 5-Hydroxy-1-methyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester einige typische Reaktionen an der Hydroxylgruppe und an C-4 studiert hatten<sup>1)</sup>, interessierten uns solche auch an den Verbindungen **1a** und **2c**. Ähnliche Untersuchungen haben *O'Brien* und *Gates jr.* am 3-Hydroxy-1-phenylpyrazol durchgeführt<sup>3)</sup>.



1-Alkyl-3-pyrazolon-5-carbonsäureester liegen nach unseren Feststellungen praktisch ganz in der OH-Form<sup>2)</sup>, 3-Pyrazolone ohne Akzeptorgruppen in fester Form oder in nichtprotischen Lösungsmitteln ebenfalls, während in Alkohol oder Wasser auch die NH-Form am Gleichgewicht beteiligt ist<sup>4)</sup>. Von der OH-Form leitet sich auch das schon

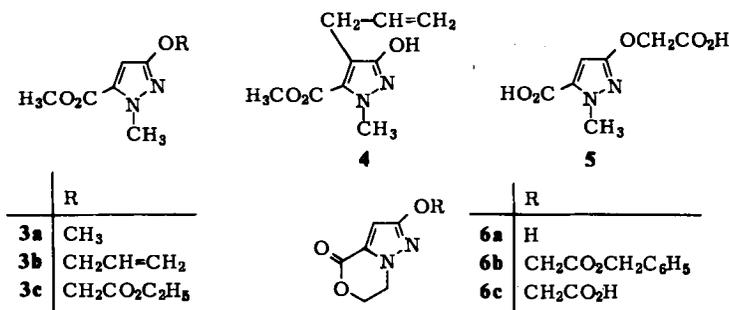
<sup>1)</sup> 12. Mitteil.: W. Sucrow und K.-P. Grosz, Chem. Ber. 109, 261 (1976), vorstehend.

<sup>2)</sup> W. Sucrow, C. Mentzel und M. Slopianka, Chem. Ber. 107, 1318 (1974).

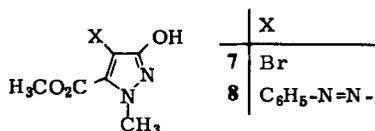
<sup>3)</sup> D. F. O'Brien und J. W. Gates jr., J. Org. Chem. 31, 1538 (1966).

<sup>4)</sup> H. Dorn, J. Prakt. Chem. 315, 382 (1973).

früher von uns beschriebene Acetat von **1a** ab<sup>2)</sup>. Umsetzung von **1a**<sup>2, 5)</sup> mit Methyljodid in Aceton führt zum *O*-Methyläther **3a**, und entsprechend bildet sich mit Allylbromid der Allyläther **3b**, der bei 250 °C Claisen-Umlagerung<sup>3)</sup> zur 4-Allyl-Verbindung **4** erleidet. Mit Bromessigsäure-äthylester erhält man den Äther **3c**, den wir zu der vielleicht pharmakologisch interessanten Dicarbonsäure **5** verseift haben. Die UV-Spektren von **3a**, **b**, **c** und **5** sind dem von **1a** fast gleich, was das Vorliegen von **1a** in der 3-Hydroxypyrazol-Form bestätigt. Dasselbe gilt für die inzwischen genauer charakterisierte Säure **1b**. Ebenfalls im Hinblick auf pharmakologische Verwendung wurde das früher von uns beschriebene Lacton **6a**<sup>2)</sup> mit Bromessigsäure-benzylester veräthert. Der Ester **6b** kann dann ohne Beeinträchtigung des Lactonringes hydrierend zur Säure **6c** gespalten werden.



Als weitere Substitutionen in 4-Stellung haben wir die Bromierung zum Bromid **7** und die Azokupplung mit Benzoldiazoniumchlorid zur Azoverbindung **8** vorgenommen. Solche Azoderivate, die sich vom 3-Pyrazolon ableiten, liegen normalerweise in der Hydroxy-azo-Form vor<sup>4, 6)</sup>, die zwischen 1610 und 2200 cm<sup>-1</sup> keine zum Pyrazolonring gehörende IR-Bande aufweist<sup>4)</sup> und im NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> für die Wasserstoffbrücke der OH-Gruppe zum Azostickstoff ein typisches Signal bei  $\delta$  ca. 9.5 ppm zeigt<sup>4, 6)</sup>. Tatsächlich besitzt **8** neben der Ester-Carbonylbande bei 1725 cm<sup>-1</sup> das nächsttiefere IR-Signal erst bei 1580 cm<sup>-1</sup>, und die OH-Gruppe im NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> erscheint als breites Signal um 8.9 ppm.



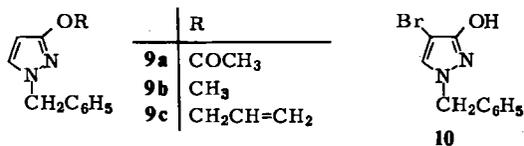
Verseifung des Esters **2a** führt zur jetzt näher charakterisierten 1-Benzyl-3-hydroxy-5-pyrazolcarbonsäure (**2b**), die zum bekannten 1-Benzyl-3-hydroxypyrazol (**2c**)<sup>2, 7)</sup> decarboxyliert wird. Auch dieses läßt sich mit Acetanhydrid in Pyridin glatt zum Acetat **9a** und mit Methyljodid in Aceton in guter Ausbeute zum Methyläther **9b** umsetzen. Dieser zeigt im UV-Spektrum nur die Bande bei 228 nm, während die bei **2c** beobachtete Schulter bei 258 nm der NH-Form von **2c** zugeschrieben werden muß. Auch der Allyläther **9c**

<sup>3)</sup> A. Fehlauer, K.-P. Grosz, M. Slopianka, W. Sucrow, W. J. S. Lockley und W. Lwowski, Chem. Ber. 109, 253 (1976).

<sup>6)</sup> F. A. Snavely und C. H. Yoder, J. Org. Chem. 33, 513 (1968).

<sup>7)</sup> H. Dorn und A. Otto, Tetrahedron 24, 6809 (1968).

bildet sich glatt, aber seine Claisen-Umlagerung konnte nicht erreicht werden. Ebenso gelang die Kupplung von **2c** mit Benzoldiazoniumchlorid nicht. Bromierung von **2c** gibt aber in befriedigender Ausbeute das Bromid **10**.



Wir danken dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, sowie der Schering AG, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass verdanken wir die Elementaranalysen.

## Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in Kaliumbromid-Preßlingen mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian A 60, DP 60 oder HA 100 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

**3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure (1b):** Die Lösung von 2,2 g Methylester **1a**<sup>2,5)</sup> und 5,2 g Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol und 30 ml Wasser wurde 30 min erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saugte die ausgefallene Säure ab, kristallisierte aus Methanol und erhielt 1,8 g (90%) **1b**, Schmp. 264°C (Zers.).

IR: 2200–3700, 1700, 1570 cm<sup>-1</sup>. — UV: 267, 225 nm (ε = 3300, 10200). — NMR([D<sub>6</sub>]DMSO): CH<sub>3</sub> s δ 3.87 ppm; CH = s 5.96.

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (142.1) Ber. C 42.26 H 4.26 N 19.71 Gef. C 41.99 H 4.24 N 19.62

**1-Benzyl-3-hydroxy-5-pyrazolcarbonsäure (2b):** Die Lösung von 1,0 g Methylester **2a** und 2,5 g Kaliumhydroxid in 30 ml Methanol und 30 ml Wasser wurde 30 min erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saugte die ausgefallene Säure ab, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0,67 g (71%) **2b**, Schmp. 255°C (Zers.).

IR: 2200–3600, 1700, 1565, 1490 cm<sup>-1</sup>. — UV: 266, 225 nm (ε = 3700, 8400). — NMR([D<sub>6</sub>]DMSO): CH<sub>2</sub> s δ 5.46 ppm; CH = s 6.00; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> m um 7.2; OH breites Signal um 9.8.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (218.2) Ber. C 60.55 H 4.62 N 12.84 Gef. C 60.42 H 4.57 N 12.94

**3-Methoxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (3a):** Die Lösung von 0,16 g **1a** und 0,14 g Methyljodid in 20 ml Aceton wurde 2 h mit 0,18 g Kaliumcarbonat erhitzt. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, arbeitete mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Wasser auf, chromatographierte den Rückstand der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phase mit Methylchlorid an 20 g Kieselgel, kristallisierte aus Petroläther und erhielt 0,11 g (63%) **3a**, Schmp. 60°C.

IR (CCl<sub>4</sub>): 1730, 1550, 1490 cm<sup>-1</sup>. — UV: 269, 225 nm (ε = 3800, 11900). — NMR: CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> s δ 3.88 ppm; COCH<sub>3</sub> s 3.90; NCH<sub>3</sub> s 4.07 (Zuordnung dieser drei Signale unsicher); CH = s 6.21. — MS (auf dem CH 7 der Fa. Varian MAT bei 70 eV und 160°C in der Ionenquelle): m/e 170 (M<sup>+</sup>, 93%); 155 (17); 128 (19); 106 (25); 82 (100).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.46 H 5.97 N 16.46

**3-Allyloxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (3b):** Die Lösung von 0.64 g **1a** und 0.52 g Allylbromid in 25 ml Aceton wurde mit 0.55 g Kaliumcarbonat 12 h erhitzt. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, arbeitete mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Wasser auf, destillierte den  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Rückstand bei 0.3 Torr/130°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.63 g (78%) **3b**.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3095, 1730, 1650, 1550, 1485, 995, 931  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 270, 226 nm ( $\epsilon = 3900, 15500$ ). – NMR:  $\text{OCH}_3$  s  $\delta$  3.82 ppm;  $\text{NCH}_3$  s 4.00;  $\text{OCH}_2$  aufgespaltenes d 4.61 ( $J = 5$  Hz);  $=\text{CH}_2$  verbreitertes d 5.20 ( $J$  ca. 10 Hz), verbreitertes d 5.30 ( $J$  ca. 17 Hz);  $=\text{CH}$  ddt 6.03 ( $J$  ca. 5, 10 und 17 Hz); 4-H s 6.14.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (196.2) Ber. C 55.09 H 6.16 N 14.28 Gef. C 55.12 H 6.14 N 14.09

**4-Allyl-3-hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (4):** 0.10 g **3b** wurden 30 min unter Stickstoff auf 250°C erhitzt. Man chromatographierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/20\%$  Essigester an 10 g Kieselgel, kristallisierte aus Methanol/Wasser (4:1) und erhielt 0.04 g (40%) **4**, Schmp. 116°C.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2400–3600, 1725, 1640, 1550, 998, 915  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 278, 233 nm ( $\epsilon = 3800, 9200$ ). – NMR:  $\text{CH}_2$  aufgespaltenes d  $\delta$  3.37 ppm;  $\text{OCH}_3$  s 3.90;  $\text{NCH}_3$  s 4.00;  $=\text{CH}_2$  aufgespaltenes d 4.95 ( $J$  ca. 11 Hz), aufgespaltenes d 4.98 ( $J$  ca. 15 Hz);  $=\text{CH}$  ddt 5.93 ( $J$  ca. 6, 11 und 15 Hz); OH 10.1 (breit).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (196.2) Ber. C 55.09 H 6.16 N 14.28 Gef. C 55.10 H 6.12 N 14.08

**3-Äthoxycarbonylmethoxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (3c):** Die Lösung von 1.37 g **1a** und 1.0 ml Bromessigsäure-äthylester in 50 ml Aceton wurde 3 h mit 1.22 g Kaliumcarbonat erhitzt. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, arbeitete mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser auf, destillierte den  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Rückstand bei 0.2 Torr/120–135°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 2.0 g (94%) **3c**, das zu Kristallen vom Schmp. 53°C erstarrte.

IR: 1748, 1734, 1542, 1480  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 265, 225 nm ( $\epsilon = 3600, 11300$ ). – NMR:  $\text{C}_2\text{H}_5$  t  $\delta$  1.31 ppm, q 4.26;  $\text{OCH}_3$  s 3.87;  $\text{NCH}_3$  s 4.02;  $\text{CH}_2\text{O}$  s 4.75;  $=\text{CH}$  s 6.25.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$  (242.2) Ber. C 49.59 H 5.83 N 11.56 Gef. C 49.57 H 5.79 N 11.57

**3-Carboxymethoxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure (5):** Die Lösung von 2.0 g **3c** und 4.0 g Kaliumhydroxid in 50 ml Äthanol und 10 ml Wasser wurde 30 min erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, versetzte mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saugte die Säure ab, kristallisierte aus Wasser und erhielt 1.23 g (74%) **5**, Schmp. 226°C (Zers.).

IR: 2300–3700, 1720 (breit), 1550, 1500  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 258, 223 nm ( $\epsilon = 3200, 9800$ ). – NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\text{NCH}_3$  s  $\delta$  3.92 ppm;  $\text{CH}_2$  s 4.67;  $=\text{CH}$  s 6.22; OH 7.0–8.0.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$  (200.2) Ber. C 42.01 H 4.03 N 14.00 Gef. C 41.78 H 4.10 N 13.62

**2-Benzoyloxycarbonylmethoxy-6,7-dihydro-4H-pyrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-4-on (6b):** Die Lösung von 0.70 g Lacton **6a**<sup>2)</sup> und 1.10 g Bromessigsäure-benzylester in 100 ml Aceton wurde 3 h mit 0.63 g Kaliumcarbonat gekocht. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, arbeitete mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser auf, destillierte den  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Rückstand bei 0.2 Torr/180–210°C (Bad) in ein Kugelrohr, kristallisierte das Destillat aus Toluol und erhielt 1.10 g (80%) **6b**, Schmp. 71°C.

IR: 1760, 1740, 1492  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 272, 229 nm ( $\epsilon = 2400, 10000$ ). – NMR: Ring- $\text{CH}_2$  m um  $\delta$  4.13 ppm, m um 4.62;  $\text{OCH}_2\text{CO}$  s 4.78;  $\text{OCH}_2\text{Ph}$  s 5.20;  $=\text{CH}$  s 6.37;  $\text{C}_6\text{H}_5$  s 7.32.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$  (302.3) Ber. C 59.60 H 4.67 N 9.27 Gef. C 59.68 H 4.64 N 8.59

**2-Carboxymethoxy-6,7-dihydro-4H-pyrazolo[5,1-c][1,4]oxazin-4-on (6c):** Die Lösung von 1.0 g **6b** in 100 ml Essigester wurde 30 min mit 200 mg Palladium/Bariumsulfat unter Wasserstoff geschüttelt. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Aceton und erhielt 0.52 g (74%) **6c**, Schmp. 201°C.

IR: 2400–3600, 1740, 1550, 1495  $\text{cm}^{-1}$ . — NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO): Ring- $\text{CH}_2$  t  $\delta$  4.30 ppm, t 4.72;  $\text{COCH}_2$  s 4.73;  $=\text{CH}$  s 6.42.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$  (212.2) Ber. C 45.29 H 3.80 N 13.20 Gef. C 45.88 H 3.81 N 13.28

**4-Brom-3-hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (7):** Zur Lösung von 0.25 g **1a** in 8 ml Chloroform tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren die Lösung von 0.27 g Brom in 4 ml Chloroform. Nach dem Verblässen der Bromfarbe dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.25 g (66%) **7**, Schmp. 229°C.

IR: 2400–3600, 1720, 1560, 1460  $\text{cm}^{-1}$ . — UV: 281, 235 nm ( $\epsilon = 5000, 9900$ ). — NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO/ $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3\text{O}$  s  $\delta$  3.86 ppm,  $\text{CH}_3\text{N}$  s 3.92; OH 10.6.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{BrN}_2\text{O}_3$  (235.0) Ber. C 30.66 H 3.00 Br 34.00 N 11.92  
Gef. C 30.59 H 2.98 Br 34.09 N 11.87

**3-Hydroxy-1-methyl-4-phenylazo-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (8):** 14 ml einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung aus 4.65 g Anilin, 50 ml halbkonz. Salzsäure, 3.45 g Natriumnitrit, 1.0 g Harnstoff und 20 ml Wasser wurden bei 0°C zur Lösung von 0.31 g **1a** und 2.5 g Natriumcarbonat in 100 ml Wasser getropft. Man rührte 1 h bei 0°C, säuerte an, zog mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus, chromatographierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an 50 g Kieselgel, kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff und erhielt 0.19 g (37%) **8**, Schmp. 144°C.

IR (KBr): 3200–3700, 1725, 1580, 1500  $\text{cm}^{-1}$ . — UV: 356, 250 (Sch.), 240 (Sch.), 222 nm ( $\epsilon = 18400, 6300, 7500, 11300$ ). — NMR:  $\text{NCH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  s  $\delta$  3.98, s 4.04;  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.3–7.5, m 7.6–7.7; OH 8.5–9.3.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$  (260.3) Ber. C 55.38 H 4.65 N 21.53 Gef. C 55.54 H 4.72 N 21.20

**3-Acetoxy-1-benzylpyrazol (9a):** Man löste 0.34 g **2c** in 15 ml Pyridin und 7 ml Acetanhydrid, dampfte nach 16 h bei Raumtemp. i. Vak. ein, destillierte bei 0.3 Torr/175°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.38 g (90%) **9a**.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1795 (Sch.), 1770, 1530  $\text{cm}^{-1}$ . — UV: 216 nm (Schulter zur Endabsorption) ( $\epsilon = 10400$ ). — NMR:  $\text{CH}_3$  s  $\delta$  2.23 ppm;  $\text{CH}_2$  s 5.15; 4-H d 6.09 ( $J = 2.3$  Hz); 5-H und  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.0–7.4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.95 Gef. C 66.69 H 5.60 N 13.03

**1-Benzyl-3-methoxy-pyrazol (9b):** Die Lösung von 0.17 g **2c** und 0.14 g Methyljodid in 20 ml Aceton wurde 2 h mit 0.18 g Kaliumcarbonat erhitzt. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, arbeitete mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Wasser auf, chromatographierte mit Methylenchlorid an 20 g Kieselgel, destillierte bei 0.3 Torr/140°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.15 g (82%) **9b**.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1550, 1500  $\text{cm}^{-1}$ . — UV: 228 nm ( $\epsilon = 8200$ ). — NMR:  $\text{CH}_3$  s  $\delta$  3.83 ppm;  $\text{CH}_2$  s 5.07; 4-H d 5.60; 5-H d 7.06 ( $J = 2.3$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  breites s 7.23.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.43 H 6.41 N 14.89

**3-Allyloxy-1-benzylpyrazol (9c):** Die Lösung von 0.10 g **2c** und 0.08 g Allylbromid in 20 ml Aceton wurde 15 h mit 0.09 g Kaliumcarbonat erhitzt. Man filtrierte, schüttelte das Filtrat mit verd. Natronlauge und Wasser, dampfte nach Trocknen i. Vak. ein, destillierte bei 0.3 Torr/170°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.08 g (65%) **9c**.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3070, 1670, 1650 (Sch., alle schwach), 1540, 1490, 995, 980, 930  $\text{cm}^{-1}$ . — UV: 266, 228 nm ( $\epsilon = 3400, 7900$ ). — NMR:  $\text{OCH}_2$  dt  $\delta$  4.66 ppm ( $J = 0.9$  und 5 Hz);  $\text{NCH}_2$  s 5.11;  $=\text{CH}_2$  aufgespaltenes d 5.20 ( $J$  ca. 10 Hz), aufgespaltenes d 5.35 ( $J$  ca. 17 Hz); 5-H d 7.10 ( $J = 2.3$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.1–7.4.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (214.3) Ber. C 72.87 H 6.59 N 13.07 Gef. C 72.95 H 6.58 N 12.56

Das Produkt der Claisen-Umlagerung konnte weder nach Erhitzen auf 260°C noch nach Kochen in Xylol isoliert werden.

*1-Benzyl-4-brom-3-hydroxypyrazol (10)*: Zur Lösung von 0.17 g **2c** in 10 ml Chloroform tropfte man bei Raumtemp. die Lösung von 0.18 g Brom in 5 ml Chloroform. Nach dem Verblässen der Bromfarbe dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.17 g (69 %) **10**, Schmp. 253 °C.

IR: 2200–3600, 1550  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: 238 nm ( $\epsilon = 7400$ ). – NMR ( $[\text{D}_6]$ DMSO/ $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_2$  s  $\delta$  5.06 ppm;  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.2–7.3; 5-H s 7.65.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$  (253.1) Ber. C 47.46 H 3.58 N 11.07 Gef. C 47.27 H 3.57 N 11.01

[227/75]