

Enhydrazine, 19¹⁾

Pyrazolium-Betaine aus 1,1-Dialkylhydrazinen und Acetylen-carbonsäureestern

Wolfgang Sucrow*²⁾ und Marion Slopianka

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

Eingegangen am 6. April 1977

Die Darstellung der Pyrazolium-Betaine **1a**, **b**, **7a**, **b**, **16** und **19** sowie einige charakteristische Umsetzungen dieser Verbindungen werden beschrieben.

Enhydrazines, 19¹⁾

Pyrazolium Betaines from 1,1-Dialkylhydrazines and Acetylenecarboxylic Esters

The preparation of the pyrazolium betaines **1a**, **b**, **7a**, **b**, **16** and **19** and some typical reactions of these compounds are described.

Kürzlich fanden wir, daß sich 1,1-Dialkylhydrazine in protischen Lösungsmitteln an Acetylen-carbonsäureester zu Pyrazolium-Betainen addieren³⁾. Diese Verbindungsklasse ist noch wenig untersucht, obwohl es zahlreiche Veröffentlichungen über die um zwei Wasserstoffatome reicheren cyclischen Aminamide gibt^{4,5)}. Unseres Wissens haben nur Lockley und Lwowski⁶⁾ Pyrazolium-Betaine der hier besprochenen Art dargestellt, nämlich durch Abfangen der instabilen Aminoisocyanate mit Acetylenen, wobei andere Substitutionsmuster als bei unseren Beispielen resultieren.

Addition von 1,1-Dimethylhydrazin

Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an Propiolsäure-methylester in wäßrigem Methanol bei 0°C gibt in 40proz. Ausbeute das kristallisierende Betain **1a**. Dieses bildet leicht das Hydrochlorid **2a**, das beim Erwärmen unter Abspaltung von Chlormethan in das bekannte⁷⁾ Hydroxypyrazol **3a** übergeht. Die Konstitution **1a** geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit zwei Dubletts bei $\delta = 6.3$ und 7.9 hervor sowie aus dem Produkt der Hydrogenolyse, in deren Verlauf das Betain, anders als bei Lockley und Lwowski⁶⁾,

¹⁾ 18. Mitteil.: W. Sucrow, A. Fehlauer und U. Sandmann, Z. Naturforsch. **32b**, 1072 (1977).

²⁾ Neue Adresse: Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn, Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn.

³⁾ Vorläufige Mitteil.: W. Sucrow, M. Slopianka und V. Bardakos, Angew. Chem. **87**, 551 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 560 (1975).

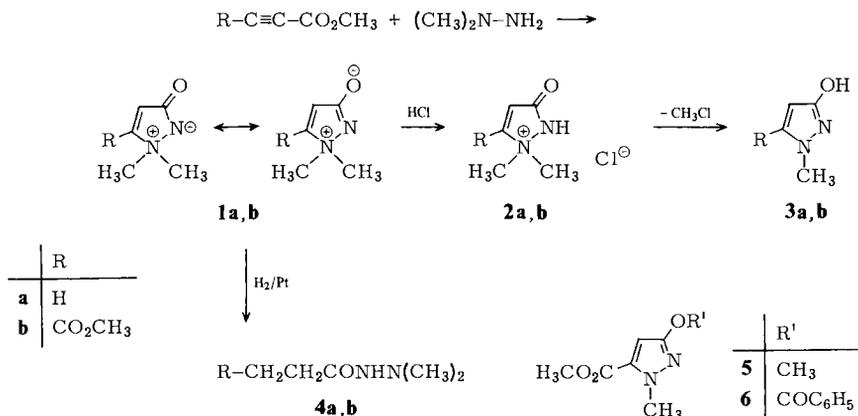
⁴⁾ W. J. Mc Killip, E. A. Sedor, B. M. Culbertson und S. Wawzonek, Chem. Rev. **73**, 255 (1973), Literaturübersicht S. 264.

⁵⁾ W. S. Wadsworth jr., J. Org. Chem. **31**, 1704 (1966); A. Le Berre und C. Porte, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 476.

⁶⁾ W. J. S. Lockley und W. Lwowski, Tetrahedron Lett. **1974**, 4263.

⁷⁾ W. Sucrow, C. Mentzel und M. Slopianka, Chem. Ber. **107**, 1318 (1974).

an der CN^\ominus -Bindung zu **4a** gespalten wird. Zur Kontrolle wurde das Propionsäure-2,2-dimethylhydrazid (**4a**) auch aus Propionsäureanhydrid und 1,1-Dimethylhydrazin dargestellt.



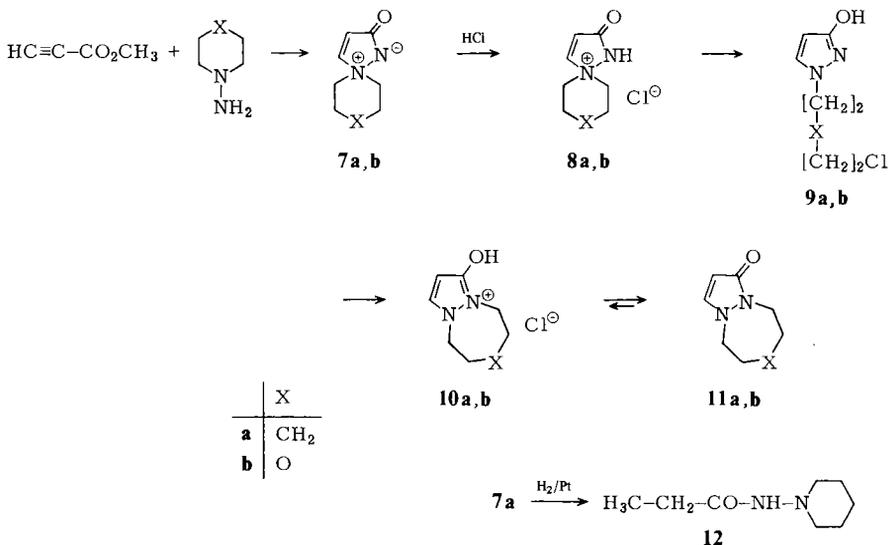
Bei der Addition von 1,1-Dimethylhydrazin in Methanol/Wasser an Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhält man analog den Betain-Ester **1b**. Dieser ist isomer mit dem von *Lockley* und *Lwowski* beschriebenen 4-Carbonsäure-methylester⁶⁾. Mit verdünnter Salzsäure bildet **1b** über das in diesem Falle instabile Hydrochlorid **2b** sofort den bekannten⁷⁾ Hydroxypyrazolester **3b**. Als Strukturbeweis dient wieder die Hydrogenolyse; das Produkt **4b** wird zur Kontrolle auch aus Bernsteinsäureanhydrid mit 1,1-Dimethylhydrazin und anschließender Veresterung der Hydrazid-säure mit Diazomethan dargestellt. Thermolyse von **1b** führt unter Wanderung eines Methylrestes vom Stickstoff zum Sauerstoff zu dem bekannten⁸⁾ Methylether **5**. Benzoylierung von **1b** gibt das Benzoyl-Derivat **6**, das auch aus **3b** direkt erhalten wird.

Addition von *N*-Aminopiperidin und -morpholin

Zu ähnlichen Resultaten führt auch die Umsetzung von Propionsäure-methylester mit *N*-Aminopiperidin. Man erhält das Betain **7a**, das mit verdünnter Salzsäure das stabile Hydrochlorid **8a** gibt. Bei der Thermolyse von **8a** muß das sonst als Nebenprodukt gebildete Alkylchlorid im Molekülverband verbleiben, freilich kann das entstehende 1-(5-Chlorpentyl)-3-hydroxypyrazol (**9a**) bei weiterer thermischer Belastung zu dem Hydrochlorid **10a** cyclisieren, aus dem sich das Pyrazolon **11a** freisetzen läßt. Dieses ist dem bekannten⁹⁾ 1,2-Dimethylpyrazolon analog und zeigt zwei olefinische Dubletts bei $\delta = 5.2$ und 7.1 mit einer Kopplungskonstanten von 3.3 Hz (1,2-Dimethylpyrazolon hat $\delta = 5.4$ und 7.2 , $J = 3.6$ Hz). Die Konstitution **7a** wird durch entsprechende Olefin-dubletts im NMR ($\delta = 6.4$ und 7.9) erhärtet sowie durch Hydrogenolyse zum Propionsäure-2,2-pentamethylenhydrazid **12**, das auch aus Propionsäureanhydrid und *N*-Aminopiperidin darstellbar ist.

⁸⁾ *W. Sucrow* und *M. Meyer*, Chem. Ber. **109**, 268 (1976).

⁹⁾ *F. Lingens* und *H. Schneider-Barnlöhr*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 134 (1965); *M. Begtrup*, Acta Chem. Scand. **24**, 1819 (1970); *W. Sucrow* und *K.-P. Grosz*, Chem. Ber. **109**, 2154 (1976).



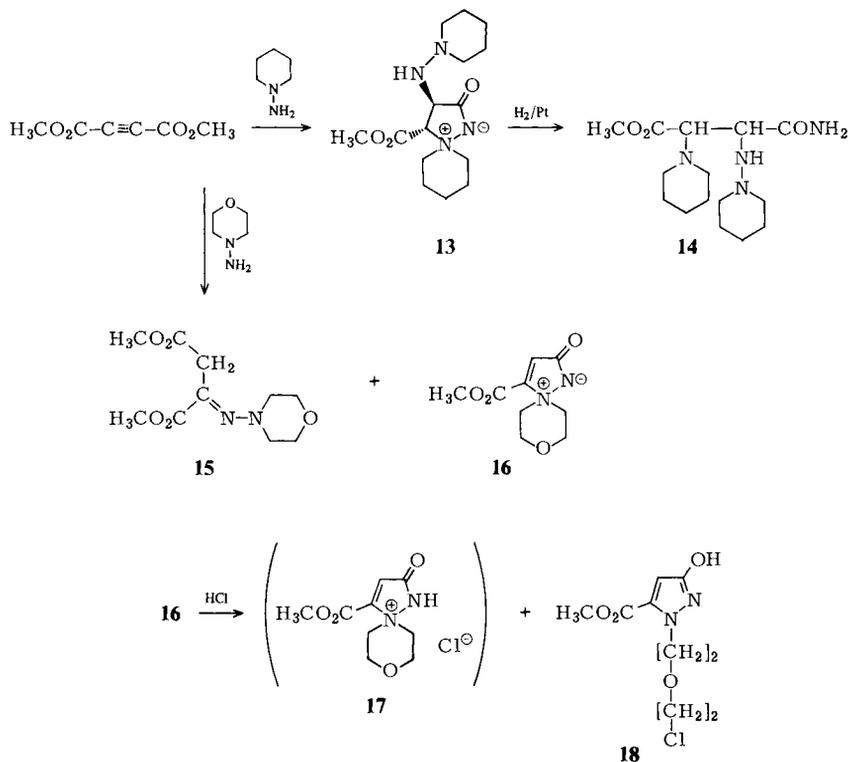
Entsprechende Resultate erhält man mit *N*-Aminomorpholin. Das Betain **7b** bildet das stabile Hydrochlorid **8b**, das beim Erhitzen in ein Gemisch des Hydroxypyrazols **9b** mit dem Pyrazolon **11b** übergeht. Nach chromatographischer Trennung kann **11b**, das als Semihydrat kristallisiert, mit verdünnter Salzsäure in das Hydrochlorid **10b** umgewandelt und als solches charakterisiert werden.

Weniger übersichtlich verläuft die Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit *N*-Aminoheterocylen. So bildet sich aus *N*-Aminopiperidin ein Betain der wahrscheinlichen Konstitution **13**. Zahlreiche Versuche mit **13** führten nicht zu definierten Produkten. Unter den Bedingungen der Acetylierung entsteht durch Fragmentierung und Umlagerung das Pyrazolon **11a**. Die katalytische Hydrierung ergibt jedoch ein Ester-amid, das die Konstitution **14** besitzen dürfte; aber auch dieses konnte nicht auf eine bekannte Verbindung zurückgeführt werden. Es entsteht jedoch in gleicher Weise wie die Hydrogenolyseprodukte der zu **13** analogen 4-Hydroxy-5-phenyl-4,5-dihydro-Betaine¹⁰⁾. Die Konfiguration von **13** wurde durch NMR-Messungen bei Gegenwart von Eu(DPM)₃ wahrscheinlich gemacht, welches die Protonen an C-4 und C-5 etwa gleichmäßig stark verschiebt. Das ist nur mit der *trans*-Anordnung der Substituenten vereinbar.

Hauptprodukt der Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit *N*-Aminomorpholin in wäßrigem Methanol ist das Hydrazon **15**. Dieses bildet sich in Toluol als Lösungsmittel aber mit besserer Ausbeute. Es tautomerisiert gemäß NMR-Spektrum in C₆D₆ und CD₃OD nicht und wird von Eu(DPM)₃ am Ethersauerstoff komplexiert, so daß die Ester-Methylengruppen am geringsten und das Methylen-Singulett nur wenig mehr verschoben werden.

In untergeordneter Menge entsteht in wäßrigem Methanol jedoch auch das Betain **16**. Dieses gibt bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein im NMR-Spektrum erkennbares Gemisch des Hydrochlorids **17** mit dem Hydroxypyrazolester **18**. Durch Kochen in Methanol wird alles **17** in **18** umgewandelt, das sich gut charakterisieren läßt, aber Versuche, es zum Pyrazolonester zu cyclisieren, führten nicht zu verwertbaren Resultaten.

¹⁰⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und H.-J. Vetter, Chem. Ber. **111**, 791 (1978), nachstehend.



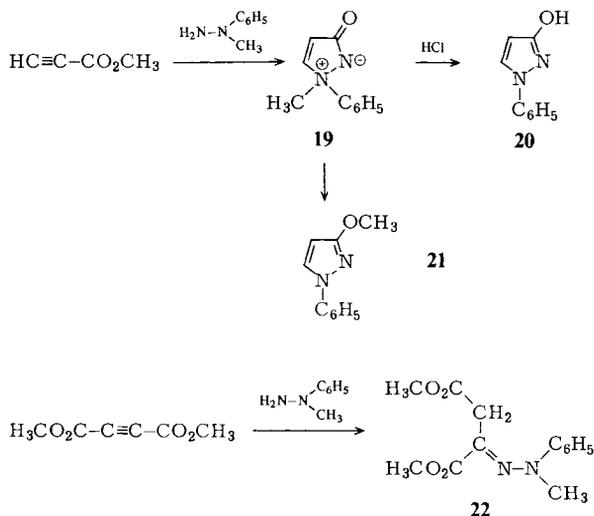
Addition von 1-Methyl-1-phenylhydrazin

Schließlich sei die Darstellung des Betains **19** aus Propiolsäure-methylester und 1-Methyl-1-phenylhydrazin erwähnt, das mit einem Molekül Wasser kristallisiert. Beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus sofort das Hydroxypyrazol **20**¹¹⁾, während die Thermolyse von **19** unter Wanderung des Methylrestes zum Methylether **21**¹¹⁾ führt.

Grundsätzlich kann beim Erhitzen von **19** entweder der Methyl- oder der Phenylrest vom Stickstoff an den Sauerstoff wandern, und mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums läßt sich nicht klären, welcher Wanderung die Struktur des Produktes entspricht. Eine sichere Unterscheidung kann jedoch mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum getroffen werden: Das Signal des Methylrestes in **21** erscheint bei $\delta = 56$ und entspricht somit mehr der Lage in Anisol (54 ppm¹²⁾) als in *N*-Methylpyrazol (38 ppm¹²⁾). Ebenso entspricht die Lage des C-1' im Phenylrest bei $\delta = 141$ eher der in *N*-Phenylpyrazol (140.5 ppm¹²⁾) als der in Diphenylether (158 ppm¹²⁾). Im übrigen stimmen alle Eigenschaften von **21** mit denen des bekannten 3-Methoxy-1-phenylpyrazols¹¹⁾ überein.

¹¹⁾ D. F. O'Brien und J. W. Gates jr., J. Org. Chem. **31**, 1538 (1966).

¹²⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 197, 203, 254, Academic Press, New York und London 1972.



Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildete mit 1-Methyl-1-phenylhydrazin in unserer Hand nur das ölige Hydrazon **22**, während andere Autoren^{13, 14)} unter praktisch gleichen Bedingungen hauptsächlich das kristallisierende, isomere Enhydrazin erhielten.

IR-Spektren und Konstitution

Die hier beschriebenen Pyrazolium-Betaine **1a**, **b**, **7a**, **b**, **16** und **19** sowie ihre Hydrochloride sind hochschmelzende, polare und zumeist hygroskopische Verbindungen, die sich am besten in Wasser und weniger gut in Methanol lösen. Während die NMR- und UV-Spektren in (deutertem) Methanol gemessen wurden, konnten die IR-Spektren nur in KBr-Preßlingen aufgenommen werden. Die IR-Spektren gewähren einen zusätzlichen Einblick in die Struktur der Verbindungen.

Die Aminamide können, wie an Formel **1a**, **b** gezeigt, durch zwei mesomere Grenzformen beschrieben werden⁴⁾. Offenkettige Aminamide zeigen eine charakteristische IR-Bande bei $1555\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, die als Hinweis auf eine starke Beteiligung der Hydrazonylio-oxid-Resonanzform gewertet wird^{4, 15)}. Auch in den hier beschriebenen Betainen tritt eine charakteristische Bande bei $1580\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ auf, die aber von einer weiteren bei $1625\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ begleitet wird. Diese letztere muß wohl der CC-Doppelbindung zugeordnet werden, denn sie fehlt in **13**. Trotzdem haben wir in den Formelbildern dieser Arbeit die übliche⁴⁾ Formulierung als Aminamid gewählt.

In den Hydrochloriden **2a**, **8a** und **8b** tritt eine neue starke Carbonylbande bei 1710 bis 1745 cm^{-1} auf, was wir als Hinweis auf eine Protonierung an N-2 werten. Dafür spricht auch die deutliche Strukturierung der sehr breiten N—H, C—H-Valenzschwingungsbanden im Bereich von $3020\text{--}3120\text{ cm}^{-1}$. — Anders ist die Situation offenbar bei den

¹³⁾ R. M. Acheson und J. M. Vernon, J. Chem. Soc. **1962**, 1148.

¹⁴⁾ N. D. Heindel, P. D. Kennewell und M. Pfau, J. Org. Chem. **35**, 80 (1970); darin scheinen die Angaben derselben Autoren, Chem. Commun. **1969**, 757, korrigiert zu sein.

¹⁵⁾ R. C. Slagel, J. Org. Chem. **33**, 1374 (1968).

Hydrochloriden **10a, b**. Hier erscheint die Schwingung mit der höchsten Frequenz im weiteren Carbonylbereich bei 1590 cm^{-1} , und die UV-Spektren mit ihren Maxima bei 234 bzw. 240 nm und Schultern bei 250 nm, sowie auch die IR-Spektren insgesamt, erinnern schon auffallend an jene der 3-Hydroxypyrazole⁷⁾. Wir haben diese Verbindungen deshalb als Hydroxypyrazolium-Salze formuliert.

Wir danken der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit sowie der *Schering AG*, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faab verdanken wir die Elementaranalysen. — Herrn Dr. V. Bardakos, Gast von der Nationalen Technischen Hochschule Athen, danken wir für vorbereitende Experimente, Herrn Dr. R. Zeisberg und Fräulein A. Elsner für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9, KBr. — UV: Beckman DK 1, Methanol „Uvasol“. — ^1H -NMR: Varian DP 60 oder HA 100, CD_3OD , TMS als innerer Standard, δ in ppm. — ^{13}C -NMR: Varian CFT 20, CD_3OD , Multiplizitäten aus „off-resonance“ Spektrum. — MS: Varian MAT CH 7, 70 eV. — Schmp.: Kofler-Heizbank.

(1,1-Dimethylpyrazol-3-yl)oxid (**1a**): Zur Lösung von 1.68 g Propionsäure-methylester in 40 ml Methanol/Wasser (1:1) tropfte man bei 0°C die Lösung von 1.20 g 1,1-Dimethylhydrazin in 20 ml Methanol/Wasser, rührte 30 min bei 0°C sowie 30 min bei Raumtemp. und dampfte i. Vak. ein. Aus Methanol 0.87 g (39%) **1a**, Schmp. 230°C .

IR: 3060, 2850, 2840, 1640, 1590 cm^{-1} . — UV: 254 nm ($\epsilon = 1790$). — NMR: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 3.31$; 4-H d 6.32 ($J = 3.2\text{ Hz}$); 5-H d 7.94 ($J = 3.2\text{ Hz}$). — MS: $m/e = 112$ (M^+ , 100%); 97 (30); 83 (52); 42 (85).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (112.1) Ber. C 53.56 H 7.19 N 24.98 Gef. C 53.63 H 7.15 N 24.92

1,1-Dimethyl-3-oxo-2,3-dihydropyrazolium-chlorid (**2a**): Man löste 0.10 g **1a** in 6 ml 1 N HCl, ließ einige h bei Raumtemp. stehen, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 82 mg (62%) **2a**, Schmp. 170°C (Zers.).

IR: 2550–3150 mit Spitzen bei 3094, 3040; 1745 cm^{-1} . — UV: 231 nm ($\epsilon = 1100$). — NMR: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 3.60$; 4-H d 6.85; 5-H d 8.39 ($J = 3.2\text{ Hz}$).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}$ (148.6) Ber. C 40.42 H 6.11 N 18.85 Gef. C 40.17 H 6.10 N 18.61

Thermolyse von **2a**: Man erhitzte 40 mg **2a** 5 min unter Stickstoff auf 200°C , kristallisierte nach dem Abkühlen aus Toluol und erhielt 20 mg (76%) **3a**, Schmp. 127°C . — Spektren wie bei Lit.⁷⁾.

Propionsäure-2,2-dimethylhydrazid (**4a**)

a) Man schüttelte die Lösung von 0.10 g **1a** in 30 ml Methanol 30 min unter Wasserstoff mit 40 mg Platinoxid, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Petrolether und erhielt 70 mg (68%) **4a**, Schmp. $49-50^\circ\text{C}$.

IR (CCl_4): 3180, 3080, 1655 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3): CH_3CH_2 t $\delta = 1.14$, t 1.16; q 2.11, q 2.48; NCH_3 s 2.51, s 2.61.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (116.2) Ber. C 51.70 H 10.41 N 24.12 Gef. C 51.71 H 10.44 N 24.14

b) Zu 2.6 g Propionsäureanhydrid in 20 ml Ethanol tropfte man bei 0°C 1.2 g 1,1-Dimethylhydrazin in 20 ml Ethanol, rührte 30 min bei 0°C , 30 min bei Raumtemp. und 1 h in der Siedehitze. Anschließend destillierte man bei 0.2 Torr/60– 80°C (Bad) unumgesetztes Anhydrid und bei 100– 120°C (Bad) 2.0 g **4a** in ein Kugelrohr. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Petrol-

ether/Cyclohexan 1.26 g (54%) **4a**, Schmp. 50–51°C (Misch.-Schmp. mit **4a** aus a) 48–50°C). – Spektren wie oben.

(5-Methoxycarbonyl-1,1-dimethylpyrazol-3-yl)oxid (**1b**): Zur Lösung von 1.42 g Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in 10 ml Methanol/Wasser (1:1) tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.60 g 1,1-Dimethylhydrazin in 10 ml Methanol/Wasser (1:1), rührte 30 min bei 0°C sowie 30 min bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.68 g (40%) **1b**, Schmp. 242°C.

IR: 3060, 3030, 2850, 1717, 1662, 1625, 1592 cm^{-1} . – UV: 299, 211 nm ($\epsilon = 1000, 10300$). – $^1\text{H-NMR}$: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 3.54$; OCH_3 s 3.99; 4-H s 7.15. – $^{13}\text{C-NMR}$: OCH_3 q $\delta = 54.0$; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ q 55.4; C-4 d 133.2; C-5 m 154.2; 5-CO q 158.9; C-3 d 175.3. – MS: $m/e = 170$ (M^+ , 30%); 156 (30); 155 (18); 142 (25); 125 (18); 112 (100); 111 (33).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.46 Gef. C 49.25 H 6.09 N 16.67

3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**3b**): Man versetzte 0.10 g **1b** bei Raumtemp. mit 5 ml 1 N HCl und dampfte nach 20 min sehr vorsichtig i. Vak. ein. Der kristalline Rückstand bestand nach NMR aus etwa gleichen Teilen Hydrochlorid **2b** ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 3.68$; OCH_3 s 3.99; 4-H s 7.57) und dem Pyrazolester **3b** (OCH_3 s $\delta = 3.85$; NCH_3 s 3.97; 4-H s 6.10, vgl. Lit.⁷⁾. Nach Kristallisation aus Methanol erhielt man nur 54 mg (59%) **3b**, Schmp. 197°C, Spektren wie in Lit.⁷⁾.

3-Methoxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**5**): Man sublimierte 0.10 g **1b** bei 0.2 Torr/170–190°C (Bad) und erhielt 40 mg (40%) **5**, Schmp. 60°C, Spektren wie in Lit.⁸⁾.

3-Benzoyloxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**6**)

a) Zur Lösung von 50 mg **1b** in 3 ml absol. Pyridin gab man 50 mg Benzoylchlorid. Nach 17 h bei Raumtemp. setzte man ein Körnchen Eis hinzu, rührte 30 min, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit CH_2Cl_2 an 10 g Kieselgel, kristallisierte aus Methanol und erhielt 57 mg (75%) **6**, Schmp. 75°C.

IR (CCl_4): 1755, 1730 cm^{-1} . – UV: 232 nm ($\epsilon = 24400$). – NMR (CDCl_3): OCH_3 s $\delta = 3.89$; NCH_3 s 4.16; 4-H s 6.83; C_6H_5 m 7.4–7.7 (3H), m 8.1–8.3 (2H). – MS: $m/e = 260$ (14%); 229 (7); 105 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (260.3) Ber. C 60.00 H 4.65 N 10.76 Gef. C 60.04 H 5.12 N 10.37

b) Man setzte 50 mg **3b** genau wie unter a) um und erhielt 61 mg (46%) **6**, Schmp. 75°C, Spektren wie unter a).

Bernsteinsäure-methylester-(2,2-dimethylhydrazid) (**5**)

a) Man schüttelte die Lösung von 0.10 g **1b** in 30 ml Methanol 30 min mit 30 mg Platinoxid unter Wasserstoff, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, destillierte den Rückstand bei 0.2 Torr/150 bis 170°C (Bad) in ein Kugelrohr, kristallisierte aus Toluol und erhielt 79 mg (77%) **4b**, Schmp. 95°C.

IR (CHCl_3): 3290, 1730, 1665 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 2.52$; CH_2 m 2.3–2.8; OCH_3 s 3.66; NH 6.5.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (174.2) Ber. C 48.26 H 8.10 N 16.08 Gef. C 48.57 H 8.21 N 16.35

b) Zur Lösung von 1.0 g Bernsteinsäureanhydrid in 3 ml Acetonitril tropfte man bei 0°C 0.60 g 1,1-Dimethylhydrazin in 3 ml Acetonitril, rührte 30 min, saugte ab, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.60 g (37%) Bernsteinsäure-mono(2,2-dimethylhydrazid), Schmp. 155–157°C.

IR: 2400–3300 (strukturiert), 1710, 1630 cm^{-1} . – NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): CH_2 m $\delta = 2.1$ –2.6; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.47.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (160.2) Ber. C 44.99 H 7.55 N 17.49 Gef. C 44.88 H 7.53 N 17.40

0.10 g Säure wurden mit ether. Diazomethanlösung übergossen. Nach Beendigung der Reaktion dampfte man i. Vak. ein, kristallisierte aus Toluol und erhielt 77 mg (72%) **4b**, Schmp. 95°C, Spektren wie unter a).

Spiro[piperidin-1,1'-pyrazol-3'-yl]o-oxid ((1,1-Pentamethylenpyrazol-3-yl)oxid, 7a): Zur Lösung von 1.68 g Propiolsäure-methylester in 20 ml Methanol/Wasser (1:1) tropfte man bei 0°C 2.0 g *N*-Aminopiperidin in 20 ml Methanol/Wasser (1:1), rührte 30 min bei 0°C sowie 30 min bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 1.16 g (38%) **7a**, Schmp. 221°C.

IR: 3070, 3000, 1625, 1580 cm^{-1} . — UV: 256 nm ($\epsilon = 1800$). — $^1\text{H-NMR}$: $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m $\delta = 1.4-2.4$; $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ m 2.9–3.8; 4-H d 6.37; 5-H d 7.94 ($J = 3.2$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\beta,\gamma\text{-CH}_2$ t $\delta = 21.0$, t 22.3; $\alpha\text{-CH}_2$ t 63.2; C-4 125.4; C-5 153.5; C-3 176.2.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 63.00 H 8.25 N 18.61

3-Oxospiro[piperidin-1,1'-(4'-pyrazolin-1'-ium)]-chlorid (3-Oxo-1,1-pentamethylen-2,3-dihydro-pyrazolium-chlorid, 8a): Man erwärmte 0.20 g **7a** 1 h in 3 ml 1 N HCl, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.15 g (60%) **8a**, Schmp. 190°C.

IR: 2400–3200 mit Spitzen bei 3090, 3030; 1727, 1710 cm^{-1} . — UV: 229 nm ($\epsilon = 1300$). — NMR: $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m $\delta = 1.5-2.5$; $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ m 3.3–3.6, m 3.8–4.1; 4-H d 6.92; 5-H d 8.49 ($J = 3.5$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ (188.7) Ber. C 50.93 H 6.95 N 14.85 Gef. C 50.93 H 6.99 N 14.73

1-(5-Chlorpentyl)-3-hydroxypyrazol (9a): Aus 0.20 g **7a** wurde das Hydrochlorid **8a** wie oben dargestellt und als Rohprodukt 3 min unter Stickstoff auf 220°C erhitzt. Man chromatographierte an 10 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$ Ethanol 0.10 g (40%) **9a** und mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$ (1:1) 50 mg (25%) **10a** (siehe unten). Aus Methanol 72 mg (29%) **9a**, Schmp. 85°C.

IR: 2600–3400, 1620, 1525 cm^{-1} . — UV: 255 (Sch.), 228 nm ($\epsilon = 350, 6200$). — NMR: $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m $\delta = 1.0-2.0$; CH_2Cl t 3.50; CH_2N t 3.88; 4-H d 5.47; 5-H d 7.25 ($J = 2.3$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ (188.7) Ber. C 50.93 H 6.95 N 14.85 Gef. C 51.08 H 6.82 N 14.69

1-Hydroxy-6,7,8,9-tetrahydro-5H-pyrazolo[1,2-a]diazepin-10-ium-chlorid (3-Hydroxy-1,2-pentamethylenpyrazolium-chlorid, 10a): Bei längerem Erhitzen als bei **9a** erhält man nur **10a**, aus Methanol 137 mg (55%), Schmp. 175°C (Zers.).

IR: 2000–3200, 1570 (breit) cm^{-1} . — UV: 254 (Sch.), 234 nm ($\epsilon = 3600, 6800$). — NMR: $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m $\delta = 1.90$; NCH_2 m 4.40; 4-H d (breit) 5.89; 5-H d (breit) 8.00 ($J = 3.2$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$ (188.7) Ber. C 50.93 H 6.95 N 14.85 Gef. C 50.63 H 6.88 N 14.69

6,7,8,9-Tetrahydro-1H,5H-pyrazolo[1,2-a]diazepin-1-on (1,2-Pentamethylen-3-pyrazolon, 11a): Man versetzte 50 mg **10a** mit 2 ml 1 N NaOH, dampfte i. Vak. ein, nahm mit CHCl_3 auf, filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, kristallisierte aus $\text{CHCl}_2/\text{CCl}_4$ und erhielt 31 mg (77%) **11a** als hygroskopische Kristalle, Schmp. 84°C.

IR (CHCl_3): 1615, 1535 cm^{-1} . — UV: 254 nm ($\epsilon = 7500$). — $^1\text{H-NMR}$: $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m $\delta = 1.78$; CH_2N m um 4.0; 4-H d 5.22; 5-H d 7.45 ($J = 3.1$ Hz); in CDCl_3 : m $\delta = 1.77$, m um 3.9; d 5.22, d 7.10 ($J = 3.6$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): CCH_2C $\delta = 28.6, 29.07, 29.14$; NCH_2 41.8, 51.3; C-4 91.9; C-5 135.4; C-3 163.4.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (152.2) Ber. C 63.13 H 7.95 N 18.41 Gef. C 62.92 H 7.95 N 17.82

N-Piperidinopropionamid (Propionsäure-2,2-pentamethylenhydrazid, 12)

a) Man schüttelte die Lösung von 0.10 g **7a** in 40 ml Methanol 30 min unter Wasserstoff mit 40 mg Platinoxid, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Toluol und erhielt 0.08 g (78%) **12**, Schmp. 88°C.

IR (CCl₄): 3180; 3080, 1655 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): CH₃ t δ = 1.13; C[CH₂]₃C m 1.3–1.9; CH₂CO, CH₂N strukturiertes m 1.9–3.0; NH 6.8.

C₈H₁₆N₂O (156.2) Ber. C 61.51 H 10.32 N 17.93 Gef. C 61.54 H 10.34 N 17.94

b) Man gab 0.50 g *N*-Aminopiperidin in 10 ml Ethanol zu 0.65 g Propionsäureanhydrid in 10 ml Ethanol rührte je 30 min bei 0°C sowie Raumtemp. und 1 h bei Siedehitze, dampfte i. Vak. ein, destillierte den Rückstand bei 0.2 Torr/120–160°C (Bad) in ein Kugelrohr, kristallisierte aus Toluol und erhielt 0.45 g (58%) **12**, Schmp. 88°C. — Spektren wie unter a).

Spiro[morpholin-1,1'-pyrazol-3'-yl]o-oxid ([1,1-(3-Oxapentamethylen)pyrazol-3-yl]o)oxid, **7b**): Man tropfte 1.02 g *N*-Aminomorpholin in 10 ml Methanol/Wasser (1 : 1) bei 0°C zu 0.84 g Propionsäure-methylester in 10 ml Methanol, rührte 30 min bei 0°C sowie 1 h bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.99 g (64%) **7b**, Schmp. 230°C (Zers.).

IR: 3070, 1635, 1595 cm⁻¹. — UV: 256 nm (ε = 1700). — ¹H-NMR: CH₂ m δ = 2.9, m 3.1 (zus. 2H), strukturiertes m 3.6–4.5 (6H); 4-H d 6.47; 5-H d 7.99 (*J* = 3.3 Hz). — ¹³C-NMR: CH₂ t δ = 62.8, t 63.9; C-4 dd 126.0; C-5 dd 154.5; C-3 d 178.0.

C₇H₁₀N₂O₂ (154.2) Ber. C 54.54 H 6.54 N 18.17 Gef. C 54.45 H 6.49 N 18.10

3'-Oxaspiro[morpholin-1,1'-(4'-pyrazolin-1'-ium)]-chlorid (1,1-(3-Oxapentamethylen)-3-oxo-2,3-dihydropyrazolium-chlorid, **8b**): Man löste 0.20 g **7b** in 10 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.17 g (69%) **8b**, Schmp. 186°C.

IR: 2200–3150 mit Spitzen bei 3120, 3080, 3020; 1740, 1660, 1580 cm⁻¹. UV: 239 nm (ε = 1000). — NMR (D₂O, TMS als äußerer Standard): CH₂ m δ = 3.8–4.9; 4-H d 7.38; 5-H d 8.78 (*J* = 3.7 Hz).

C₇H₁₁ClN₂O₂ (190.6) Ber. C 44.11 H 5.82 N 14.70 Gef. C 44.33 H 5.91 N 14.64

1-[2-(2-Chlorethoxy)ethyl]-3-hydroxypyrazol (**9b**): Man destillierte 0.10 g **8b** bei 0.2 Torr/180–200°C (Bad) in ein Kugelrohr, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.07 g (70%) **9b**, Schmp. 98°C.

IR: 2400–3200, 1630, 1545 cm⁻¹. — UV: 255, 227 nm (ε = 450, 6000). — NMR (CDCl₃): CH₂O, CH₂Cl t δ = 3.59, t 3.61, t 3.79; NCH₂ t 4.10; 4-H d 5.58; 5-H d 7.24 (*J* = 2.2 Hz).

C₇H₁₁ClN₂O₂ (190.6) Ber. C 44.11 H 5.82 N 14.70 Gef. C 44.03 H 5.81 N 14.46

5,6,8,9-Tetrahydro-1H-pyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-1-on (**11b**): Man erhitze 0.30 g **8b** im Metallbad unter Stickstoff 5 min auf 220°C, chromatographierte an 60 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂/1% Methanol 0.19 g (63%) **9b** und mit CH₂Cl₂/5% Methanol 77 mg (32%) **11b**, das nicht umkristallisiert werden konnte, Schmp. ca. 120°C.

IR (CHCl₃): 1620 (breit), 1535 cm⁻¹. — UV: 254 nm (ε = 7800). — NMR: CH₂O m δ = 3.7–3.9; CH₂N m 4.1–4.3; 4-H d 5.28, 5-H d 7.51 (*J* = 3.1 Hz); in CDCl₃: m δ = 3.6–4.2; d 5.24, d 7.11 (*J* = 3.4 Hz). Die Substanz ist hygroskopisch und liegt nach dem Trocknen bei 0.2 Torr als Semihydrat vor.

C₇H₁₀N₂O₂ · ½ H₂O (163.2) Ber. C 51.53 H 6.79 N 17.17 Gef. C 51.52 H 6.69 N 17.12

1-Hydroxy-5,6,8,9-tetrahydropyrazolo[1,2-d][1,4,5]oxadiazepin-10-ium-chlorid (3-Hydroxy-1,2-(3-oxapentamethylen)pyrazolium-chlorid, **10b**): Man löste 30 mg **11b** in 2 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Essigester und erhielt 23 mg (62%) **10b**, Schmp. 177°C.

IR: 2200–3200, 1590, 1555, 1500 cm⁻¹. — UV: 250 (Sch.), 240 nm (ε = 5300, 5500). — NMR: OCH₂ m δ = 3.9–4.0; NCH₂ m 4.45–4.65; 4-H d 5.92; 5-H d 7.99 (*J* = 3.2 Hz).

C₇H₁₁ClN₂O₂ (190.6) Ber. C 44.11 H 5.82 N 14.70 Gef. C 44.17 H 5.84 N 14.77

trans-5-Methoxycarbonyl-4-(piperidinoamino)spiro[piperidin-1,1'-(2'-pyrazolin-3-yl)]-oxid (*trans*-[5-Methoxycarbonyl-1,1-pentamethylen-4-(2,2-pentamethylenhydrazino)-4,5-dihydropyrazol-

3-ylid]oxid, **13**): Zu 2.84 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml Methanol und 20 ml Wasser tropfte man bei 0°C 4.0 g *N*-Aminopiperidin in 20 ml Methanol und 20 ml Wasser, rührte je 30 min bei 0°C sowie Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 1.68 g (27%) **13**, Schmp. 180°C.

IR: 3440, 3210 (Sch.), 1739, 1600 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): CH_2 m $\delta = 1.0\text{--}2.0$, m 2.0–2.9, 3.0–3.7; OCH_3 s 3.90; 4-,5-H d 4.19, d 4.52 ($J = 9.5$ Hz); nach Zusatz von 0.07 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: OCH_3 3.97; 4-,5-H 4.54, 4.88; nach Zusatz von 0.14 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: OCH_3 4.04; 4-,5-H 4.89, 5.21. – MS: $m/e = 310$ (M^+ , 4%); 279 (2); 268 (5); 267 (4); 251 (1); 237 (2); 236 (3); 235 (2); 226 (22); 210 (53); 184 (62); 155 (56); 152 (85); 151 (52); 142 (76); 125 (100); 100 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ (310.4) Ber. C 58.04 H 8.44 N 18.05 Gef. C 58.15 H 8.41 N 18.11

„Acetylierung“ von **13**: Man löste 50 mg **13** in 4 ml absol. Pyridin und 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus CHCl_3 und erhielt 23 mg (94%) **11a**, der Schmp. der hygroskopischen Kristalle konnte nicht bestimmt werden. Spektren wie oben. Man löste 30 mg **11a** aus **13** in 3 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 27 mg (89%) **10a**, Schmp. 175°C, Spektren wie oben.

2-Piperidino-3-(piperidinoamino)bernsteinsäure-4-amid-1-methylester (**14**): Man schüttelte die Lösung von 0.10 g **13** in 30 ml Methanol 30 min unter Wasserstoff mit 20 mg Platinoxid, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Ether/Petrolether und erhielt 71 mg (71%) **14**, Schmp. 126°C.

IR: 3195, 3030, 1730, 1675 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\text{C}[\text{CH}_2]_3\text{C}$ m δ ca. 1.5; NCH_2 m ca. 2.55; CHN d 3.37, d 3.85 ($J = 9.5$ Hz); NH 5.9, 7.9. – MS: $m/e = 312$ (M^+ , 1%); 183 (1); 157 (18); 156 (100); 139 (74).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3$ (312.4) Ber. C 57.67 H 9.03 N 17.93 Gef. C 57.35 H 8.93 N 17.78

Umsetzung von *N*-Aminomorpholin mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: Zu 1.42 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 7 ml Methanol und 3 ml Wasser tropfte man bei 0°C 1.02 g *N*-Aminomorpholin in 7 ml Methanol und 3 ml Wasser, rührte je 30 min bei 0°C sowie Raumtemp., dampfte ein, kristallisierte aus Methanol/Essigester und erhielt 0.19 g (9%) 5'-Methoxycarbonylspiro[morpholin-1,1'-pyrazol-3-ylid]oxid (**16**), Schmp. 242°C (Zers.). – IR: 1735, 1660, 1605 cm^{-1} . – UV: 298, 210 nm ($\epsilon = 1400, 9900$). – NMR: CH_2 m $\delta = 2.7\text{--}3.1$ (2H), m 3.4–4.6 (6H); OCH_3 s 3.97; 4-H s 7.20.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (212.2) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.20 Gef. C 50.60 H 5.81 N 13.00

Aus der Mutterlauge kristallisierten anschließend 0.61 g (25%) Oxalessigsäure-dimethylester-(3-oxapentamethylen)hydrazon (**15**), Schmp. 78°C. – IR (CCl_4): 1740, 1720 cm^{-1} . – NMR: $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ m $\delta = 2.9\text{--}3.0$; OCH_3 s 3.68, s 3.80; CCH_2C s 3.73; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ m 3.7–3.8; in CDCl_3 : $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ m $\delta = 2.95\text{--}3.05$; OCH_3 s 3.72, s 3.88; CCH_2C s 3.74; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ m 3.7–3.9; in C_6D_6 : $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ m $\delta = 2.7\text{--}2.8$; OCH_3 s 3.34, s 3.47; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ m 3.45–3.55; CCH_2C s 3.58, keine Änderungen beim Stehenlassen der Lösungen. – In CCl_4 : $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ „t“ $\delta = 2.97$; OCH_3 s 3.69, s 3.85; CCH_2C s 3.71; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ „t“ 3.78; nach Zusatz von 0.035 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ 3.31; OCH_3 3.80, 3.96; CCH_2C 3.86; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ 4.45; nach Zusatz von 0.07 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ 3.75; OCH_3 3.89, 4.07; CCH_2C 4.19; $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ 5.26. – MS: $m/e = 244$ (M^+ , 47%); 213 (15); 212 (6); 185 (21); 160 (55); 126 (74); 99 (53); 85 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (244.2) Ber. C 49.18 H 6.60 N 11.47 Gef. C 49.25 H 6.81 N 11.42

Oxalessigsäure-dimethylester-(3-oxapentamethylen)hydrazon (**15**): Zu 1.42 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml Toluol tropfte man bei 0°C 1.02 g *N*-Aminomorpholin in 10 ml Toluol, rührte 1 h bei Raumtemp., dampfte ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 1.33 g (54%) **15**, Schmp. 78°C, Spektren wie oben.

Umsetzung von 16 mit Salzsäure: Man löste 0.10 g **16** in 5 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein und erkannte im NMR des Rohprodukts Signale des Hydrochlorids **17** (OCH_3 s $\delta = 4.02$; 4-H s 7.70) und des Hydroxypyrazols **18** (siehe unten). Nach 30 min Kochen in Methanol dampfte man ein, kristallisierte aus Essigester und erhielt 0.08 g (68%) reines **18**, Schmp. 100°C.

IR (CHCl_3): 2500–3400, 1725, 1560 cm^{-1} . – UV: 271, 229 nm ($\epsilon = 3800, 11500$). – NMR (CDCl_3): OCH_2 , CH_2Cl m $\delta = 3.4\text{--}3.8$; OCH_3 s 3.87; NCH_2 t 4.59; 4-H s 6.15.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (248.7) Ber. C 43.47 H 5.27 N 11.27 Gef. C 43.69 H 5.28 N 11.16

(1-Methyl-1-phenylpyrazol-3-yl)oxid (19): Zu 0.84 g Propiolsäure-methylester in 6 ml Methanol und 4 ml Wasser tropfte man bei 0°C 1.22 g 1-Methyl-1-phenylhydrazin in 6 ml Methanol und 4 ml Wasser, rührte je 30 min bei 0°C sowie Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Essigester und erhielt 0.53 g (30%) **19**, Schmp. 156°C.

IR: 1630, 1585 cm^{-1} . – UV: 257 nm ($\epsilon = 1900$). – $^1\text{H-NMR}$: CH_3 s $\delta = 3.68$; 4-H d 6.40; 5-H d 8.32 ($J = 3.2$ Hz); C_6H_5 m 7.3–7.6 (3H), m 7.7–7.9 (2H). – $^{13}\text{C-NMR}$: CH_3 q $\delta = 56.9$; C-4 dd 124.2; C-5 ddq 156.5; C-3 d 178.5; C-1' tq 146.9; C-2' d (?) 121.9; C-3' d (?) 131.1; C-4' dt 131.4.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (192.2) Ber. C 62.49 H 6.29 N 14.57 Gef. C 62.58 H 5.64 N 14.84

3-Hydroxy-1-phenylpyrazol (20): Man löste 0.10 g **19** in 3 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.08 g (87%) **20**, Schmp. 155°C (Lit.¹¹) Schmp. 154–155°C).

IR: 2350–3500, 1600, 1560, 1535 cm^{-1} . – UV: 269 nm ($\epsilon = 17400$) (Lit.¹¹) 272 nm, $\epsilon = 19100$. – NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$): 4-H d $\delta = 5.76$; C_6H_5 m 7.0–7.7; 5-H d 7.99 ($J = 2.6$ Hz); OH 9.97 (Lit.¹¹) 4-H d $\delta = 5.89$; 5-H d 8.25 ($J = 3$ Hz); OH 10.24 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

3-Methoxy-1-phenylpyrazol (21): Man destillierte 0.33 g **19** bei 0.2 Torr/180–200°C in ein Kugelrohr, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 50 g Kieselgel, dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/110–130°C in ein Kugelrohr und erhielt 0.28 g (85%) **21** (Lit.¹¹) Sdp. 96–98°C/0.35 Torr).

IR (CHCl_3): 1600, 1545, 1508 cm^{-1} . – UV: 265 nm ($\epsilon = 18500$) (Lit.¹¹) 272 nm, $\epsilon = 17400$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 s $\delta = 3.95$; 4-H d 5.82; C_6H_5 m 7.1–7.6; 5-H d 7.67 ($J = 2.4$ Hz) (Lit.¹¹) CH_3 s $\delta = 3.95$; 4-H d 5.86; 5-H d 7.67 ($J = 2.5$ Hz), C_6H_5 7.2–7.9). – $^{13}\text{C-NMR}$: OCH_3 $\delta = 56.0$; C-4 94.0; C-5 129.7; C-3 166.7; C-2', -6' 118.8; C-4' 126.4; C-3', -5' 130.3; C-1' 141.4.

Oxalessigsäure-dimethylester-methylphenylhydrazon (22): Zu 1.42 g Acetylcendicarbonsäure-dimethylester in 10 ml Methanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 1.22 g 1-Methyl-1-phenylhydrazin in 10 ml Methanol, rührte 30 min bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$ Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt ein Öl, das bei 0.2 Torr/170 bis 190°C (Bad) in ein Kugelrohr destilliert wurde: 1.62 g (61%) **22**.

IR (CCl_4): 1745, 1715 cm^{-1} . – UV: 321, 292 (Sch.), 236 nm ($\epsilon = 8500, 7000, 9900$). – NMR (CDCl_3): NCH_3 s $\delta = 3.48$; CCH_2C s (?) 3.54; OCH_3 s 3.60, s 3.85; C_6H_5 m 6.9–7.4; ein sehr kleines Signal bei $\delta = 4.95$ könnte auf die Enhydrazin-Form deuten, aber die zugehörigen CH_3 -Singulets konnten nicht separat erkannt werden; in C_6D_6 : NCH_3 s $\delta = 3.02$; OCH_3 s 3.27, s 3.52; CCH_2C schmales m 3.47; C_6H_5 m 6.7–7.2, außerdem ein sehr schwaches Signal bei $\delta = 5.07$. – MS: $m/e = 264$ (M^+ , 54%); 205 (28); 203 (34); 159 (30); 145 (52); 106 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10 N 10.60 Gef. C 58.98 H 6.12 N 10.48