

Notizen

Enhydrazine, 20¹⁾

Pyrazolinium-Betaine aus 1,1-Dimethylhydrazin und 3-Phenylglycidsäureestern

Wolfgang Sucrow*, Marion Slopianka²⁾ und Hans-Jürgen Vetter

Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn,
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 6. April 1977

Enehydrazines, 20¹⁾

Pyrazolinium Betaines from 1,1-Dimethylhydrazine and 3-Phenylglycidic Esters

Ethyl *trans*-3-phenylglycidate and 1,1-dimethylhydrazine give the *trans*-4-hydroxy-5-phenylpyrazolinium betaine **1a**, whereas the *cis*-phenylglycidic ester forms the cyclic *cis*-betaine **1b**. Some degradation reactions are described.

Monoalkylhydrazine reagieren mit Glycidestern zu cyclischen Hydraziden^{3,4)}, unsymmetrisch disubstituierte Hydrazine ergeben mit einfachen Epoxiden und Carbonsäureestern Aminamide⁵⁾. Man darf also erwarten, daß Glycidester mit solchen Hydrazinen substituierte Pyrazolinium-Betaine bilden.

Tatsächlich entsteht aus *trans*-3-Phenylglycidsäure-ethylester und 1,1-Dimethylhydrazin beim Erwärmen in Methanol in befriedigender Ausbeute das kristallisierende Hydroxy-Betain **1a**, das wie die vorstehend beschriebenen Betaine¹⁾ hochschmelzend und sehr polar ist. Die NMR-Spektren in CD₃OD oder D₂O zeigen die beiden *N*-Methylreste wie erwartet als getrennte Singuletts, in CD₃OD bei $\delta = 2.7$ und 3.3 . Die Protonen an C-4 und C-5 liegen als zwei Dubletts bei $\delta = 4.8$ und 5.1 mit einer Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ von 9 Hz. Vorsichtige Acetylierung bei Abwesenheit von Base führt unter Erhaltung des heterocyclischen Ringes zum Acetylderivat **2a**, aber die übliche Acetylierung in Pyridin sprengt den Ring und gibt das Enolacetat **4**. Die Lage des olefinischen Protons in **4** bei $\delta = 6.7$ läßt keine sichere Entscheidung über die Konfiguration der Doppelbindung zu.

Aufschlußreicher ist die katalytische Hydrierung von **1a**, die unter Spaltung der N,N-Bindung zum 3-Dimethylamino-2-hydroxy-2,3-dihydrozimtsäureamid (**3a**) führt. Die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ im NMR-Spektrum solcher α -Aminoalkohole gestatten Aussagen über die relative Konfiguration von C-2 und C-3, besonders dann, wenn in unpolaren Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff durch intramolekulare Wasserstoffbrücken cyclische Assoziate vorliegen^{6,7)}. **3a** ist jedoch

¹⁾ 19. Mittel.: W. Sucrow und M. Slopianka, Chem. Ber. **111**, 780 (1978), vorstehend.

²⁾ Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin.

³⁾ V. F. Martynov und I. B. Belov, Zh. Obshch. Khim. **32**, 1734 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 4542 (1963)].

⁴⁾ C. Sabaté-Alduy, J. Bastide, P. Bergot und J. Lematre, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 1942.

⁵⁾ R. C. Slagel, J. Org. Chem. **33**, 1374 (1968).

⁶⁾ M. T. Maurette, A. Gaset, R. Mathis und A. Lattes, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 398.

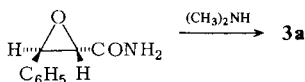
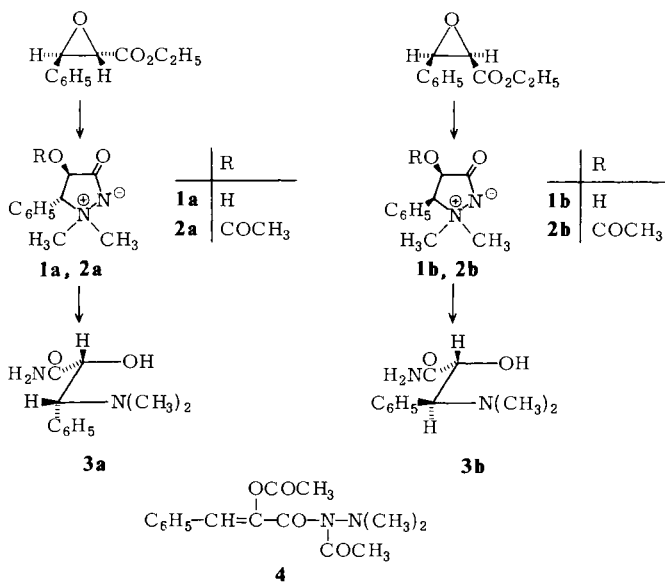
⁷⁾ M. K. Meilahn, C. N. Statham, J. L. McManaman und M. E. Munk, J. Org. Chem. **40**, 3551 (1975).

Chem. Ber. **111**, 791 – 796 (1978)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

selbst in Chloroform unlöslich, in CD_3OD beträgt seine Kopplungskonstante 4 Hz, in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 5 Hz. Sie entspricht damit der für *erythro*-Aminoalkohole in Tetrachlorkohlenstoff gefundenen^{6, 7)}, während die *threo*-Isomeren 9 Hz aufweisen. Diesem Befund dürfte jedoch nur bedingte Beweiskraft zukommen, denn die intramolekularen H-Brücken können von polaren Lösungsmitteln geöffnet werden, und die für unpolare Lösungsmittel geltende Regel, daß *threo*-Aminoalkohole und ihre Derivate auch unabhängig davon die höhere Kopplungskonstante haben^{6, 7)}, muß hier nicht gelten.

Die *erythro*-Konfiguration von **3a** wird aber durch folgenden Befund gestützt: *trans*-3-Phenylglycidsäureamid⁸⁾ wird mit Dimethylamin⁹⁾ in guter Ausbeute an C-3 geöffnet¹⁰⁾ und ergibt ein mit **3a** identisches Produkt. Da diese Reaktion sehr wahrscheinlich stereospezifisch abläuft, muß die *erythro*-Form **3a** resultieren.



Wegen der verbleibenden Unsicherheit über einen stereospezifischen und kinetisch gelenkten Ablauf dieser Reaktionen haben wir auch die diastereomere Reihe dieser Verbindungen hergestellt. Durch sorgfältige Fraktionierung eines mit Benzaldehyd und Chloressigsäure-ethylester in *tert*-Butylalkohol dargestellten 3-Phenylglycidsäure-ethylesters¹¹⁾ konnten wir das gaschromatographisch reine *cis*-Isomere^{4, 12)} gewinnen. Dieses gibt mit 1,1-Dimethylhydrazin unter den oben angegebenen Bedingungen das zu **1a** diastereomere Betain **1b**. Beide unterscheiden sich in charak-

⁸⁾ E. Fourneau und J. R. Billeter, Bull. Soc. Chim. Fr. [5] 7, 59 (1940); siehe auch N. A. Abraham und N. Hajela, C. R. Acad. Sci. **255**, 3192 (1962).

⁹⁾ V. F. Martynov und G. Olman, Zh. Obshch. Khim. **27**, 1881 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 4594 (1958)].

¹⁰⁾ J. Lehmann und F. Zymalkowski, Arch. Pharm. (Weinheim) **309**, 427 (1976).

¹¹⁾ F. W. Bachelor und R. K. Bansal, J. Org. Chem. **34**, 3600 (1969).

¹²⁾ C. C. Tung und A. J. Speziale, Chem. Ind. (London) **1963**, 1985.

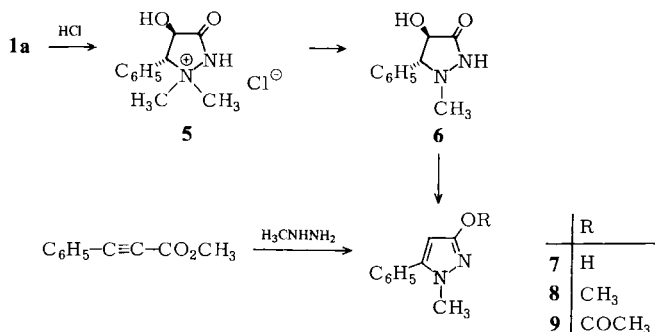
teristischer Weise im NMR-Spektrum. In CD_3OD liegen die *N*-Methyl-Singulets von **1b** bei $\delta = 3.0$ und 3.2 und die Dubletts der Protonen an C-4 und C-5 bei $\delta = 4.6$ und 4.9 mit einer Kopplungskonstanten $J_{4,5} = 6$ Hz. In keinem der beiden Diastereomeren sind die Signale des anderen zu beobachten. In ähnlicher Weise unterscheidet sich das durch milde Acetylierung von **1b** erhaltene Acetat **2b** von seinem Diastereomeren **2a**, jedoch führt die Acetylierung von **1b** in Pyridin zu demselben Enolacetat **4** wie aus **1a**.

Katalytische Hydrierung von **1b** gibt einen nach R_F -Wert, Schmelzpunkt und NMR-Spektrum von **3a** verschiedenen α -Aminoalkohol **3b**, dessen Kopplungskonstante $J_{2,3}$ in CD_3OD und in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ca. 7 Hz beträgt, während 9 Hz für *threo*- α -Aminoalkohole in Tetrachlorkohlenstoff⁶⁾ charakteristisch sind; **3b** besitzt also die *threo*-Konfiguration.

Die Misch.-Zersetzungspunkte zwischen den diastereomeren Paaren **1a, b** und **2a, b** sind deprimiert, besonders stark der Misch.-Schmelzpunkt zwischen den epimeren Hydrierungsprodukten **3a** und **b**.

Die zumindest stereoselektive Bildung von **1a** aus *trans*- und **1b** aus *cis*-3-Phenylglycidsäureethylester beweist, daß die Öffnung der Epoxide durch das Hydrazin erwartungsgemäß von der Bauchseite her in der 3-Position erfolgt und den Betainen **1a** und **2a** die *trans*-, den Betainen **1b** und **2b** aber die *cis*-Konfiguration zukommen muß. Diese Selektivität findet eine genaue Parallele in der Umsetzung der *trans*- und *cis*-3-Phenylglycidester mit Methylhydrazin zu *trans*- bzw. *cis*-4-Hydroxy-1-methyl-5-phenyl-3-pyrazolidinonen⁴⁾, welche in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ auch fast die gleichen Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ haben wie **1a** und **1b** in CD_3OD .

Beide Diastereomere **1a** und **1b** konnten nicht dehydratisiert werden, und auch ihre Acetate **2a, b** ließen sich nicht definiert thermisch fragmentieren. Mit Salzsäure bildet **1a** ein stabiles



Hydrochlorid **5**, das wie die Hydrochloride der Pyrazolium-Betaine¹⁾ eine starke Carbonylschwingung bei 1740 cm^{-1} aufweist. Beim Erhitzen fragmentiert **5** zu dem bekannten^{3, 4)} hygroskopischen Pyrazolidinon **6**, das beim weiteren Erhitzen glatter als etwa die Betaine **1a, b** Wasser abspaltet und das bekannte^{4, 13)} 3-Hydroxy-1-methyl-5-phenylpyrazol (**7**) bildet. Dieses wird am einfachsten aus Phenylpropionsäure-methylester und Methylhydrazin erhalten. Ergänzend haben wir zur weiteren Charakterisierung noch den Methylether **8** und das Acetoxypyrazol **9** dargestellt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit sowie der *Schering AG*, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen. — Der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin unter Leitung von Frau Dr. U. Faaß verdanken wir die Elementaranalysen, Fräulein M. Meyer danken wir für die Durchführung einiger Versuche.

¹³⁾ K. v. Auwers und H. Mauss, J. Prakt. Chem. [2] **110**, 204 (1925).

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9 oder Perkin Elmer 177, KBr. – UV: Beckman DK 1, Methanol „Uvasol“. – NMR: Varian A 60, DP 60, EM 390 oder HA 100, CD₃OD, TMS als innerer Standard, δ in ppm. – MS: Varian MAT CH 7, 70 eV. – Schmelzpunkte: Büchi SMP-20.

trans-(4-Hydroxy-1,1-dimethyl-5-phenyl-4,5-dihydropyrazol-3-yl)oxid (**1a**): Zur Lösung von 1.92 g *trans*-3-Phenylglycidsäure-ethylester in 10 ml Methanol tropfte man 0.60 g 1,1-Dimethylhydrazin in 10 ml Methanol, rührte 1 h bei Raumtemp. sowie 1 h in der Siedehitze, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Methanol, dem etwas Ethanol zugesetzt wurde, und erhielt 0.86 g (42%) **1a**, Schmp. 193 °C (Zers., auf der Kofler-Heizbank 240 °C!), $R_F = 0.25$ (CH₂Cl₂/Methanol 1:1).

IR: 2800–3600, 1610, 1584 (Sch.) cm⁻¹. – NMR: N(CH₃)₂ s $\delta = 2.75$, s 3.28; 4-, 5-H d 4.84, d 5.14 ($J = 9$ Hz); C₆H₅ m 7.5–7.65 (3H), m 7.65–7.8 (2H); in D₂O: N(CH₃)₂ s $\delta = 2.66$, s 3.15; 4-, 5-H d 4.79, d 5.25 ($J = 10.5$ Hz); C₆H₅ „s“ 7.51. – MS: $m/e = 206$ (M⁺, 4%); 134 (20); 120 (63); 91 (100).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.2) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 64.17 H 7.13 N 13.92

trans-(4-Acetoxy-1,1-dimethyl-5-phenyl-4,5-dihydropyrazol-3-yl)oxid (**2a**): Man löste 0.10 g **1a** in 10 ml Acetanhydrid, dampfte nach 5 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Aceton und erhielt 36 mg (30%) **2a**, Schmp. 196 °C (Zers.), $R_F = 0.25$ (CH₂Cl₂/30% Methanol).

IR: 1750, 1634, 1590 (Sch.) cm⁻¹. – NMR (D₂O): CH₃CO s $\delta = 2.05$; NCH₃ s 2.80, s 3.30; 5-H d 5.20; 4-H d 6.38 ($J = 8.5$ Hz); C₆H₅ schmales m 5.77. – MS: $m/e = 248$ (M⁺, 2%); 241 (1); 205 (6); 188 (18); 174 (33); 162 (38); 134 (67); 120 (100).

C₁₃H₁₆N₂O₃ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.51 H 6.49 N 11.32

erythro-3-Dimethylamino-2-hydroxy-2,3-dihydrozimtsäureamid (**3a**)

a) Man schüttelte die Lösung von 0.10 g **1a** in 30 ml Methanol 30 min mit 20 mg Platinoxid unter Wasserstoff, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Chloroform und erhielt 0.07 g (69%) **3a**, Schmp. 166 °C (Kofler-Heizbank), $R_F = 0.29$ (CH₂Cl₂/30% Methanol).

IR: 2700–3600 mit Spitzen bei 3400, 2860, 2840, 2780; 1670 cm⁻¹. – NMR: N(CH₃)₂ s $\delta = 2.26$ (6H); 3-H d 3.45; 2-H d 4.61 ($J = 4$ Hz); C₆H₅ m 7.2–7.45; in [D₆]DMSO: N(CH₃)₂ s $\delta = 2.12$ (6H); 3-H d 3.48; 2-H d 5.18 ($J = 5$ Hz); C₆H₅ „s“ 7.22; NH 4.4, 6.9. – MS: $m/e = 208$ (M⁺; 0.1%); 189 (0.4); 174 (1); 164 (4); 135 (33); 134 (100).

C₁₁H₁₆N₂O₂ (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.27 H 7.83 N 13.18

b) Man erhitzte 0.50 g 3-Phenylglycidsäureamid⁸⁾, Schmp. 148 °C (Lit.⁸⁾ Schmp. 148 °C [IR: 3400 (breit), 1670 cm⁻¹. – NMR: 2-, 3-H d 3.42, d 3.95 ($J = 2$ Hz); C₆H₅ s 7.30. – MS: $m/e = 163$ (M⁺, 13%); 135 (45); 107 (60); 106 (82); 91 (100)] mit 0.45 g Dimethylamin 17 h im geschlossenen Rohr auf 130 °C, kristallisierte nach dem Öffnen aus CHCl₃ und erhielt 0.29 g (45%) **3a**, Schmp. 166 °C (Kofler-Heizbank), Spektren wie oben.

2-Acetoxyzimtsäure-(1-acetyl-2,2-dimethylhydrazid) (**4**): Man löste 0.15 g **1a** in 4 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Petroether und erhielt 0.14 g (66%) **4**, Schmp. 70 °C.

IR (CHCl₃): 1760, 1705 cm⁻¹. – UV: 308, 218 nm ($\epsilon = 17600, 13200$). – NMR: CH₃CO s $\delta = 2.27$, s 2.32; NCH₃ s 2.83 (6H); 3-H s 6.70; C₆H₅ m 7.2–7.7. – MS: $m/e = 290$ (M⁺, 17%); 248 (58); 206 (53); 189 (78); 164 (11); 147 (25); 134 (39); 133 (50); 118 (100); 102 (64).

C₁₅H₁₈N₂O₄ (290.3) Ber. C 62.06 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.00 H 6.40 N 9.72

cis-3-Phenylglycidsäure-ethylester: Aus 60 g Benzaldehyd und 68.4 g Chloressigsäure-ethylester bereitete man mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol nach Lit.¹¹⁾ 62.2 g (58%) 3-Phenyl-

glycidsäure-ethylester, der nach GC (Varian 2400, Strömungsgeschwindigkeit 30 ml N₂/min, Papiervorschub 50 cm/h mit 1.5% OV 17 auf Chromosorb G, AW 80/100, 3 ft × $\frac{1}{4}$ "', Säulentemp. 125 °C) aus ca. 20% *cis*- (Retentionszeit 24 mm) und 80% *trans*-3-Phenylglycidsäure-ethylester (Retentionszeit 32 mm) bestand. Durch wiederholte Destillation an einer Drehbandkolonne trennte man daraus 7.5 g (7%) *cis*-3-Phenylglycidsäure-ethylester, Sdp. 119 °C/2 Torr ab, im GC einheitlich.

NMR (CDCl₃): C₂H₅ t δ = 1.00, q 3.97; 2-H d 3.78; 3-H d 4.23 (*J* = 4.8 Hz); C₆H₅ m 7.2–7.5, in Einklang mit den Literaturangaben^{4,12}), während das *trans*-Isomere C₂H₅ t δ = 1.31, q 4.24; 2-H d 3.45; 3-H d 4.05 (*J* = 2 Hz); C₆H₅ „s“ 7.31 zeigt.

cis-(4-Hydroxy-1,1-dimethyl-5-phenyl-4,5-dihydropyrazol-3-yl)oxid (**1b**): Wie bei **1a** erhielt man aus 1.92 g *cis*-3-Phenylglycidsäure-ethylester aus Methanol 0.38 g (18%) **1b**, Schmp. 208 °C (Zers.), Misch.-Zersetzungspunkt mit **1a** 190 °C, *R_F* = 0.24 (CH₂Cl₂/Methanol 1:1).

IR: 2500–3600, 1590 cm⁻¹. – NMR: N(CH₃)₂ s δ = 2.98, s 3.16; 4-, 5-H d 4.60, d 4.86 (*J* = 6 Hz); C₆H₅ m 7.4–7.6 (3H), m 7.7–7.9 (2H); in D₂O: N(CH₃)₂ s δ = 2.81, s 3.18; 4-, 5-H d 4.91, d 5.03 (*J* = 6 Hz); C₆H₅ „s“ 7.47. – MS: *m/e* 206 (M⁺, 2%); 188 (3); 174 (4); 163 (10); 148 (6); 134 (100); 120 (70); 91 (89).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.2) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 63.40 H 6.89 N 13.56

Man engte das Filtrat auf 5 ml ein, setzte noch 0.90 g 1,1-Dimethylhydrazin zu und erhielt weitere 0.64 g **1b**, Eigenschaften wie oben, zusammen 50%.

cis-(4-Acetoxy-1,1-dimethyl-5-phenyl-4,5-dihydropyrazol-3-yl)oxid (**2b**): Wie bei **2a** lieferten 0.10 g **1b** 42 mg (35%) **2b**, Schmp. 189 °C (Zers.), Misch.-Zersetzungspunkt mit **2a** 181 °C, *R_F* = 0.21 (CH₂Cl₂/30% Methanol).

IR: 1756, 1615, 1585 (Sch.) cm⁻¹. – NMR (D₂O): COCH₃ s δ = 1.91; N(CH₃)₂ s 2.88, s 3.35; 4-, 5-H d 5.42, d 5.95 (*J* = 7.5 Hz); C₆H₅ „s“ 7.45.

C₁₃H₁₆N₂O₃ (248.3) Ber. C 62.89 H 6.50 N 11.28 Gef. C 62.67 H 6.54 N 11.47

threo-3-Dimethylamino-2-hydroxy-2,3-dihydrozimtsäureamid (**3b**): 0.10 g **1b** wurden wie **1a** hydriert und lieferten 0.33 g (33%) **3b**, Schmp. 148 °C, Misch.-Schmp. mit **3a** 130 °C, *R_F* = 0.32 (CH₂Cl₂/30% Methanol).

IR: 2750–3650 mit Spitzen bei 3350, 2860, 2820, 2780; 1668 cm⁻¹. – NMR: N(CH₃)₂ s δ = 2.21 (6H); 3-H d 3.70; 2-H d 4.32 (*J* = 7.5 Hz); C₆H₅ „s“ 7.33; in [D₆]DMSO: N(CH₃)₂ s δ = 2.16 (6H); 2-, 3-H d 3.78, d 4.20 (*J* = 7 Hz); C₆H₅ „s“ 7.29; NH 4.5, 7.0.

C₁₁H₁₆N₂O₂ (208.3) Ber. C 63.44 H 7.74 N 13.45 Gef. C 63.37 H 7.83 N 13.46

„Acetylierung“ von **1b**: Man löste 0.10 g **1b** in 4 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Petrolether und erhielt 54 mg (38%) **4**, Schmp. 70 °C, Spektren wie oben.

trans-4-Hydroxy-1,1-dimethyl-3-oxo-5-phenylpyrazolidinium-chlorid (**5**): Man löste 0.20 g **1a** in 10 ml 1 N HCl, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.19 g (81%) **5**, Schmp. 225 °C (Zers.).

IR: 2400–3600, 1740, 1620 cm⁻¹. – NMR (D₂O, TMS äußerer Standard): N(CH₃)₂ s δ = 3.63, s 4.10; 4-, 5-H d 5.80, d 6.11 (*J* = 11 Hz); C₆H₅ „s“ 8.26.

C₁₁H₁₅ClN₂O₂ (242.7) Ber. C 54.44 H 6.23 N 11.54 Gef. C 53.96 H 6.21 N 12.09

trans-4-Hydroxy-1-methyl-5-phenylpyrazolidin-3-on (**6**): Man erhitzte 0.17 g **5** unter Stickstoff 5 min auf 220 °C, chromatographierte an 50 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂/5% Methanol 48 mg **7** (siehe unten) sowie mit CH₂Cl₂/10% Methanol 92 mg (70%) **6**, aus CCl₄ hygroskopische Kristalle, Schmp. 191 °C (Lit. Schmp. 189–191 °C³), 204 °C⁴).

IR: 2800–3600, 1698 cm^{-1} (Lit.⁴⁾ 3250, 1700 cm^{-1}). – NMR: CH_3 s $\delta = 2.49$; 5-H d 3.54; 4-H d 4.23 ($J = 10.5$ Hz); C_6H_5 m 7.3–7.6 (Lit.⁴⁾ in $[\text{D}_6]$ DMSO: 5-H d 3.43; 4-H „q“ 4.05 ($J = 10$ Hz). – MS: $m/e = 193$ ($\text{M}^+ + 1$, 12%); 192 (M^+ , 4); 175 (8); 174 (8); 119 (48); 118 (100); 92 (12); 91 (14).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ (205.7) Ber. C 58.38 H 6.61 N 13.62 Gef. C 58.47 H 6.69 N 14.11

3-Hydroxy-1-methyl-5-phenylpyrazol (7)

a) Man erhitzte 50 mg **6** einige min im Metallbad unter Stickstoff auf 220°C, kristallisierte aus CCl_4 und erhielt 31 mg (73%) **7**, Schmp. nach mehrfacher Kristallisation aus Ethanol 160°C (Lit. Schmp. 161°C¹³, 163°C⁴).

IR (CHCl_3): 2400–3400, 1560, 1525 cm^{-1} . – UV: 240, 205 nm ($\epsilon = 13200, 22600$). – NMR (CDCl_3): CH_3 s $\delta = 3.71$; 4-H s 5.72; C_6H_5 s 7.43 (Lit.⁴ in Pyridin: CH_3 $\delta = 3.68$; 4-H 6). – MS: $m/e = 174$ (M^+ , 100%); 173 (43); 129 (11); 103 (21); 102 (24); 91 (14).

b) Zu 0.32 g Phenylpropionsäure-methylester in 15 ml Glyme tropfte man bei 0°C 0.10 g Methylhydrazin in 10 ml Glyme, rührte 1 h bei Raumtemp. und 2 h bei Siedehitze, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 50 g Kieselgel, kristallisierte aus Toluol und erhielt 0.24 g (69%) **7**, Schmp. nach mehrfacher Kristallisation aus Ethanol 160°C, Spektren wie bei a).

3-Methoxy-1-methyl-5-phenylpyrazol (8): Man kochte die Lösung von 0.17 g **7**, 0.14 g Methyljodid und 0.16 g Kaliumcarbonat in 20 ml Aceton 2 h, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/3\%$ Essigester an 30 g Kieselgel, destillierte den Rückstand bei 0.2 Torr/160°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.10 g (54%) öliges **8**.

IR (CCl_4): 1560, 1520 cm^{-1} . – UV: 238 nm ($\epsilon = 12000$). – NMR (CDCl_3): NCH_3 s $\delta = 3.67$; OCH_3 s 3.88; 4-H s 5.67; C_6H_5 s 7.37.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.26 H 6.60 N 14.64

3-Acetoxy-1-methyl-5-phenylpyrazol (9): Man löste 0.10 g **7** in 2 ml Pyridin und 2 ml Acetanhydrid, dampfte nach 17 h i. Vak. ein, destillierte den Rückstand bei 0.2 Torr/210°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.09 g (73%) öliges **9**.

IR (CCl_4): 1795 (Sch.), 1770 cm^{-1} . – UV: 238, 205 nm ($\epsilon = 14000, 23400$). – NMR (CDCl_3): COCH_3 s $\delta = 2.28$; NCH_3 s 3.78; 4-H s 6.13; C_6H_5 s 7.42.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.95 Gef. C 66.70 H 5.81 N 12.94

[120/77]