

Reaktion von (Ethoxymethylen)oxalacetatdiethylester mit primären Aminen und Hydrazinen

Kurt Fickentscher^{*)}*, Eduard Günther und Gert Eckhardt

Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn^{*)},
An der Immenburg 4, D-5300 Bonn-Endenich, und
Institut für Organische Chemie der Universität Bonn

Eingegangen am 7. April 1977

Die Titelverbindung **1** cyclisiert mit primären Alkylaminen zu Pyrrolin-2,3-dionen **3**. Diese werden mit *o*-Phenylendiamin zu Pyrrolo[2,3-*b*]chinoxalinen **4** kondensiert; daneben entstehen in geringer Ausbeute rotviolette Verbindungen mit heptacyclischer Struktur **5**. Mit Phenylhydrazin sowie dessen *o*- und *p*-Nitroderivaten bildet **1** Enhydrazine **8** mit unterschiedlicher Cyclisierungstendenz zu Pyrazolen **9**.

Reaction of Diethyl (Ethoxymethylen)oxalacetate with Primary Amines and Hydrazines

The title compound **1** reacts with primary alkylamines to give pyrroline-2,3-diones **3**. These are converted with *o*-phenylenediamine into pyrrolo[2,3-*b*]quinoxalines **4** and, in low yields, into red-violet compounds **5** with heptacyclic structures. With phenylhydrazine and its *o*- and *p*-nitro derivatives **1** forms enehydrazines **8** showing different tendencies for ring closure to pyrazoles **9**.

Der von Jones¹⁾ dargestellte Diester **1** wird aufgrund seiner Mesomerieverhältnisse am Enolether-Kohlenstoff nucleophil besonders leicht angegriffen. In dieser Mitteilung werden Reaktionen mit primären Aminen und Hydrazinen beschrieben.

A) Reaktionen von **1** mit primären Aminen

Primäre Alkylamine reagieren mit **1** bereits bei Raumtemperatur unter Ringschluß zu Pyrrolin-2,3-dionen.

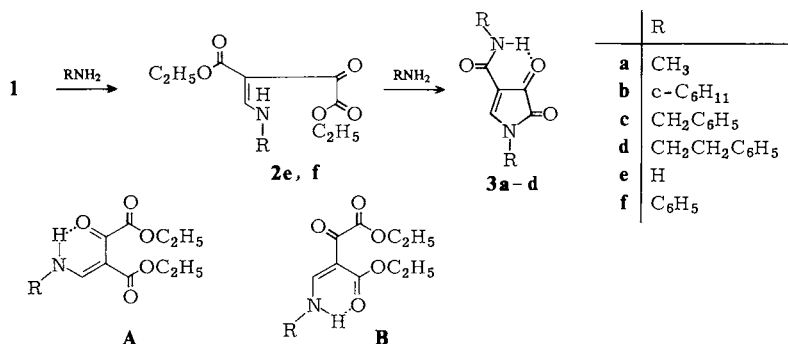
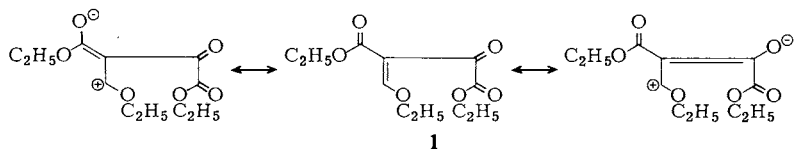
Da man aus **1** mit Ammoniak¹⁾ und Anilin unter gleichen Bedingungen die Enamine **2e, f** erhält, kann angenommen werden, daß bei der Bildung der Cyclisierungsprodukte **3a–d** intermediär zunächst die Enamine **2** entstehen. In diesen führt aber die starke Nucleophilie des Stickstoffs zum sofortigen Ringschluß mit der endständigen elektronenarmen Esterfunktion.

Zur Stereochemie der Enamine **2e, f**

Aus dem Auftreten von zwei Signalen für das Olefinproton im ¹H-NMR-Spektrum von **1** schlossen Yurugi und Mitarbb.²⁾ auf das Vorliegen eines *cis-trans*-Isomerengemisches. Dieser Befund wurde durch eigene Messungen bestätigt. Dagegen zeigen die

¹⁾ R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. **78**, 159 (1956).

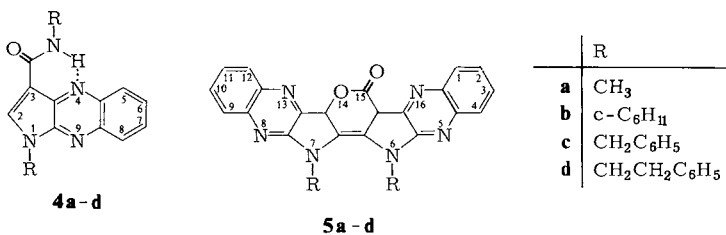
²⁾ S. Yurugi, M. Hieda, T. Fushimi, Y. Kawamatsu, H. Sugihara und M. Tomimoto, Chem. Pharm. Bull. **20**, 1513 (1972).



in CDCl₃ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der durch Kristallisation gereinigten Enamine **2e, f** keine entsprechenden mischungsbedingten Aufspaltungen, was das Vorliegen stereochemisch einheitlicher Verbindungen nahelegt. Wie zu erwarten, bilden beide Enamine intramolekulare Wasserstoffbrücken aus, die mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren leicht nachgewiesen werden können. So absorbiert bei **2e** das verbrückte H-Atom bei $\delta = 9.87$, das unverbrückte bei $\delta = 7.23$. Infolge vicinaler Kopplungen mit den nicht-äquivalenten Aminprotonen erscheint das Olefinproton als Doppeldublett bei $\delta = 8.2$ ($^3J_{180^\circ} = 16$ Hz; $^3J_{60^\circ} = 9$ Hz). Im Spektrum von **2f** beobachtet man für das Amin- und das Olefinproton je ein Dublett bei $\delta = 12.33$ bzw. 8.53 ($^3J_{180^\circ} = 14$ Hz). Nach H/D-Austausch der Aminprotonen erhält man bei beiden Verbindungen für das Olefinproton jeweils ein Singulett. Die Enamine **2e, f** liegen somit in einer der beiden *cis-trans*-isomeren Formen **A** oder **B** vor.

Zur Reaktion von **3a-d** mit *o*-Phenylendiamin

In Analogie zu Isatin³⁾ kondensieren **3a-d** an den beiden vicinalen Carbonylen der Positionen 2 und 3 mit *o*-Phenylendiamin in Isobutylalkohol/Eisessig zu Pyrrolo[2,3-*b*]chinoxalinen **4a-d**. Theoretisch könnten auch die beiden nicht vicinalen Carbonyl-



³⁾ F. D. Popp, J. Heterocycl. Chem. **6**, 125 (1969).

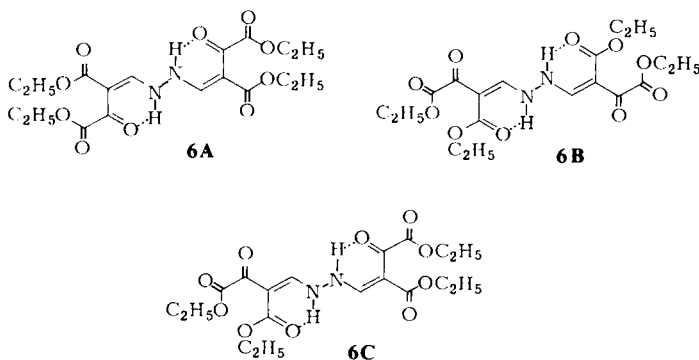
Sauerstoffe an C-3 und in der Carboxamid-Seitenkette mit *o*-Phenylendiamin zu Pyrrolo-[3,4-*b*]benzo[1,5]diazepinen reagieren, doch wäre in solchen Strukturen keine intramolekulare H-Brücke möglich, wie sie in den Verbindungen **4a–d** zwischen dem Amid-Wasserstoff und dem ringgebundenen N-4 auftritt (s. exp. Teil: IR-Messungen in CCl₄).

Unter den Bedingungen zur Darstellung von **4a–d** kondensieren zwei Moleküle **4a–d** in einer oxidativen Cyclisierungsreaktion in geringen Ausbeuten zu rotviolett, in allen üblichen Lösungsmitteln schwer löslichen Verbindungen der Struktur **5a–d** mit bisher unbekanntem Gerüst aus sieben anellierten Ringen. Während an C-2 zweier Moleküle **4a–d** oxidative C–C-Verknüpfung stattfindet, reagieren die beiden *N*-Alkylcarboxamid-Seitenketten an C-3 miteinander unter Abspaltung von *N,N'*-Dialkylharnstoff (s. exp. Teil: dünnschichtchromatographischer Nachweis von *N,N'*-Dimethyl- und *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff). Bei gleichzeitiger formaler Addition von H₂O bildet sich zwischen den beiden Molekülhälften eine Lactongruppierung als weitere Brücke aus. Weitere Hinweise auf die Struktur von **5a–d** ergeben sich aus analytischen Daten: Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **5a** (s. exp. Teil) fallen die Singulets für die beiden Methylgruppen an N-6 und N-7 bei $\delta = 3.56$ fast vollständig zusammen. Ebenfalls als Singulets erscheinen 13b-H bei $\delta = 3.62$ und 15a-H bei $\delta = 2.17$; für **5b** werden die entsprechenden Signale bei $\delta = 3.55$ (13b-H) und bei $\delta = 2.0$ (15a-H) gefunden. Durch fehlenden H/D-Austausch mit CD₃OD im Massenspektrometer sowie durch das Fehlen einer OH-Bande im IR-Spektrum von **5a** (CCl₄-Lösung) kann eine Hydroxylgruppe im Molekül ausgeschlossen werden.

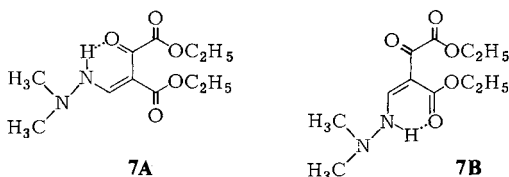
B) Reaktion von **1** mit Hydrazinen

Je nach Art des eingesetzten Hydrazins beobachtet man einen unterschiedlichen Verlauf der Reaktion. In allen Fällen entstehen zunächst die entsprechenden Enhydrazine. Diese bilden bei der Umsetzung von **1** mit Hydrazin und *N,N*-Dialkylhydrazinen die einzigen Reaktionsprodukte.

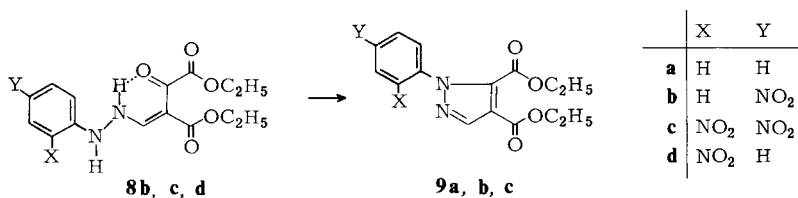
Mit Hydrazin entsteht erwartungsgemäß das symmetrische **6**. Dessen ¹H-NMR-Spektrum (s. exp. Teil) zeigt nach H/D-Austausch für die beiden olefinischen Protonen ein scharfes Singulett. Vor dem Austausch erhält man für die beiden NH- und die beiden =CH-Protonen komplexe Signale, was auf das Vorliegen eines Konformerengemisches schließen läßt (**6A,B,C**).



Dagegen bildet sich mit *N,N*-Dimethylhydrazin Verbindung **7** in der **A-** oder **B-**Form, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. exp. Teil) hervorgeht: das olefinische Proton erscheint als deutliches Dublett.



Bei der Reaktion von **1** mit Phenylhydrazin läßt sich das zugehörige Enhydrazin nicht isolieren. Bereits bei Raumtemperatur, schneller beim Erhitzen sowie beim Versuch zur Trocknung über Phosphor(V)-oxid im Vakuum cyclisiert die Verbindung zum Pyrazol **9a**.



Die mit *p*- bzw. *o*-Nitrophenylhydrazin sowie mit dem 2,4-Dinitroderivat entstehenden, bei Raumtemperatur stabilen Enhydrazine **8b, c, d** liegen, wie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn von **8b, d** (s. exp. Teil) zeigen, ebenfalls in einer der beiden – dem Enhydrazin **7** analogen – *cis-trans*-isomeren Formen **A** oder **B** vor.

Auch bei diesen Verbindungen ist intramolekularer Ringschluß zu den entsprechenden Pyrazolen möglich, doch ist die Bereitschaft dazu sehr unterschiedlich, je nach Anzahl und Position der kernständigen Nitrogruppen. Am leichtesten cyclisiert die *p*-Nitroverbindung **8b**, die bereits durch 30minütiges Erhitzen in Ethanol mit 88proz. Ausbeute in **9b** übergeht.

Das 2,4-Dinitro-Analoge **8c** erfordert zum Ringschluß zu **9c** bereits 24stündiges Kochen in Isobutylalkohol, wobei in geringer Menge noch weitere Reaktionsprodukte entstehen, die nicht näher untersucht wurden.

Die *o*-Nitroverbindung **8d** cyclisiert unter gleichen Bedingungen selbst nach 36stündiger Reaktion nur teilweise; auch dabei bilden sich weitere, nur schwer zu trennende Reaktionsprodukte. Die schwache Cyclisierungstendenz von **8c, d** führen wir auf zusätzliche H-Brücken zu einer *ortho*-ständigen aromatischen Nitrogruppe im Molekül zurück.

Im Gegensatz zu den Phenylhydrazinen, in welchen der unsubstituierte Stickstoff deutlich nucleophiler als der substituierte ist, reagiert Methylhydrazin mit **1** zu einem Gemisch aus mehreren hydrophilen Verbindungen, die nicht näher untersucht wurden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für Sachbeihilfen. Herrn Dr. J. Kurz vom Forschungszentrum Aprath der Bayer AG in Wuppertal-Elberfeld danken wir bestens für die Anfertigung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn von **5a, b** und Herrn Prof. E. Breitmaier vom hiesigen Institut für Organische Chemie für Diskussionsbeiträge. Fräulein U. Reinboth sind wir für gewissenhafte Laborarbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Schmp.-Mikroskop (Angaben unkorrigiert). – IR-Spektren: Beckman 20A (KBr) und Perkin-Elmer 221 (CCl₄). – ¹H-NMR-Spektren: Varian T-60 (TMS innerer Standard mit δ = 0). – UV-Spektren: Beckman DB-GT. – Massenspektren (Nieder- und Hochauflösung): AEI MS-9, MS-3074 und MS-5074 (Datensystem DS-50, Temp. der Ionenquelle 180–240°C, Elektronenenergie 70 eV).

(Ethoxymethylen)oxalessigsäure-diethylester (**1**) sowie (Aminomethylen)oxalessigsäure-diethylester (**2e**) wurden nach der Lit.¹⁾ erhalten.

(Anilinomethylen)oxalessigsäure-diethylester (**2f**): Zu 2.44 g (10 mmol) **1** gibt man tropfenweise 1.86 g (20 mmol) frisch dest. Anilin und läßt 24 h bei Raumtemp. stehen. Nach Zugabe von 20 ml Toluol/THF (1:1) kocht man 3 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und läßt die gelbbraune, ölige Masse an der Luft kristallisieren. Das Kristallinat wird i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Rohausb. 2.6 g (87%). Farblose Kristalle (aus wasserfreiem Ether), Schmp. 63°C.

MS: M⁺ m/e = 291.1100 (ber. 291.1107 für C₁₅H₁₇NO₃). – IR (KBr): 2970 (νCH), 1720 und 1690 (νC=O), 1630 (νC=O; νC=C), 1590 und 1570 cm⁻¹ (νC=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (2 t, 2 CH₃), 4.3 (2 q, 2 OCH₂), 7.3 (m, 5 arom. H), 8.53 (d, CH=) und 12.33 (d, NH).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **3a–d**: 2.44 g (10 mmol) **1** werden unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 20 mmol Amin versetzt. Danach rührt man 24 h bei Raumtemp. weiter. Der kristalline Niederschlag wird bei 80°C getrocknet.

1,N-Dimethyl-4,5-dioxo-2-pyrrolin-3-carboxamid (**3a**): Mit 35proz. wäbr. Methylamin-Lösung (20 mmol CH₃NH₂, entspr. 1.78 g Lösung). Nach der Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 0.84 g (50%) farblose, mikrokristalline Nadelchen (aus Isopropylalkohol), Schmp. 275°C (subl. ab 178°C).

MS: M⁺ m/e = 168.0540 (ber. 168.0535 für C₇H₈N₂O₃). – IR (KBr): 3300 (νNH ass.), 3040, 3000 und 2950 (νCH), 1765 und 1730 (νC=O), 1660 (νC=O, Amidbande I; νC=C), 1505 cm⁻¹ (δNH; νO=C–N, Amidbande II). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.95 (s, CH₃), 3.1 (s, CH₃) und 7.9 (s, CH=), Signal für ass. NH-Proton nicht lokalisierbar.

1,N-Dicyclohexyl-4,5-dioxo-2-pyrrolin-3-carboxamid (**3b**): Aus 2.44 g (10 mmol) **1** und 2.4 g (24.2 mmol) Cyclohexylamin in 10 ml Ethanol Ausb. 2.72 g (89%) farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 254°C (subl. ab 215°C).

MS: M⁺ m/e = 304.1778 (ber. 304.1787 für C₁₇H₂₄N₂O₃). – IR (KBr): 3280 und 3240 (νNH), 2940, 2860 und 2820 (νCH), 1765 und 1715 (νC=O), 1660 und 1630 (νC=O, Amidbande I; νC=C), 1495 cm⁻¹ (δNH; νO=C–N, Amidbande II).

1,N-Dibenzyl-4,5-dioxo-2-pyrrolin-3-carboxamid (**3c**): Aus 2.44 g (10 mmol) **1** und 4.0 g (37.3 mmol) Benzylamin Ausb. 2.14 g (67%) farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 155°C.

MS: M⁺ m/e = 320.1170 (ber. 320.1161 für C₁₉H₁₆N₂O₃). – IR (KBr): 3260 (νNH), 3070, 3040, 2970 und 2940 (νCH), 1770 und 1720 (νC=O), 1660 und 1630 (νC=O, Amidbande I; νC=C), 1490 cm⁻¹ (δNH; νO=C–N, Amidbande II).

4,5-Dioxo-1,N-bis(2-phenylethyl)-2-pyrrolin-3-carboxamid (**3d**): Aus 2.44 g (10 mmol) **1** in 10 ml Methanol und 2.42 g (20 mmol) 2-Phenylethylamin werden nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß 2.35 g (67%) farblose, lange Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 185°C, erhalten.

MS: M⁺ m/e = 348.1479 (ber. 348.1474 für C₂₁H₂₀N₂O₃). – IR (KBr): 3240 (νNH), 3000, 2920 und 2840 (νCH), 1750 und 1710 (νC=O), 1665 und 1620 (νC=O, Amidbande I, νC=C), 1485 cm⁻¹ (δNH; νO=C–N, Amidbande II).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **4a–d** und **5a–d**: 1 mmol **3** und 0.32 g (1 mmol) *o*-Phenylendiamin (*o*-PDA) werden in 20 ml Isobutylalkohol mit 0.1 g (ca. 5 Tropfen) Eisessig

36 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom unlöslichen rotviolett **5** ab und läßt bei 0°C erkalten, wobei **4** auskristallisiert, das bei 80°C getrocknet wird.

1,N-Dimethyl-1H-pyrrolo[2,3-b]chinoxalin-3-carboxamid (4a): Aus 0.34 g (2 mmol) **3a** und 0.24 g (2.2 mmol) *o*-PDA 0.22 g (45%) farblose Nadeln (aus Isobutylalkohol), Schmp. 228–231°C (subl. ab 185°C).

MS: $M^+ m/e = 240.1012$ (ber. 240.1011 für $C_{13}H_{12}N_4O$). – IR (KBr): 3270 (νNH ass.), 3050, 3000, 2970, 2940 und 2920 (νCH), 1690 und 1640 (νC=O, Amidbande I; νC=N, νC=C), 1575 und 1525 cm^{-1} (νC=C; δNH; νO=C–N, Amidbande II). – IR (CCl_4 , 6.2×10^{-4} M): νNH ass. bei 3273 cm^{-1} . – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 3.3$ (2 zusammenfallende s, 2 CH_3) und 7.9 (m, 4 arom. H + 1 CH=), Signal für ass. NH-Proton nicht lokalisierbar. – UV (Dimethylsulfoxid): λ_{max} (log ϵ) = 259 (7.8), 279 (7.9), 310 (7.9), 372 (8.0), 391 nm (8.3).

DC-Nachweis von *N,N'*-Dimethylharnstoff auf Kieselgel G (Merck) durch Vergleich mit authent. Material: Laufmittel Chloroform/Ethylmethylketon/Aceton (70:15:15, V/V) und Chloroform/Ethylmethylketon/Ethylacetat (70:15:15, V/V), Detektion: Ioddampf.

6,7-Dimethyl-6,7,13b,15a-tetrahydro-15H-pyrano[2'',3''':4,5;4'',5''':5',4']dipyrrolo[2,3-b:2',3'-b']dichinoxalin-15-on (5a): Das bei **4a** erhaltene **5a** wird aus Chloroform/Ethanol (1:5) umkristallisiert. Ausb. 15 mg (3.7%) feine, rotviolette Nadelchen, Zers.-P. über 330°C (subl. ab 290°C).

MS: $M^+ m/e = 408.1331$ (ber. 408.1335 für $C_{23}H_{16}N_6O_2$). – IR (KBr): 3060, 3040 und 2940 (νCH), 1720 (νC=O), 1650, 1615, 1595 und 1570 cm^{-1} (νC=N, νC=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.17$ (s, 15a-H), 3.56 (2 zusammenfallende s, 2 CH_3), 3.62 (s, 13b-H), 7.5–8.3 (Signalkomplex, 8 arom. H). – UV (Dimethylsulfoxid): λ_{max} (log ϵ) = 260 (8.3), 302 (8.1), 373 (sh), 391 (sh), 522 nm (7.9).

1,N-Dicyclohexyl-1H-pyrrolo[2,3-b]chinoxalin-3-carboxamid (4b): Aus 0.31 g (1.02 mmol) **3b** und 0.14 g (1.3 mmol) *o*-PDA: 0.18 g (48%) farblose Prismen (aus Methanol), Schmp. 230 bis 231°C.

MS: $M^+ m/e = 376.2266$ (ber. 376.2263 für $C_{23}H_{28}N_4O$). – IR (KBr): 3070, 3025, 2940, 2860 und 2830 (νCH), 1690, 1640 und 1620 (νC=O); νC=N; νC=C), 1590, 1570 und 1525 cm^{-1} (νC=C; δNH; νO=C–N, Amidbande II). – IR (CCl_4 , 4.8×10^{-4} M): νNH ass. bei 3253 cm^{-1} .

DC-Nachweis von *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff erfolgte analog *N,N'*-Dimethylharnstoff bei **4a**.

6,7-Dicyclohexyl-6,7,13b,15a-tetrahydro-15H-pyrano[2'',3''':4,5;4'',5''':5',4']dipyrrolo[2,3-b:2',3'-b']dichinoxalin-15-on (5b): Das bei **4b** erhaltene **5b** wird aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 18 mg (6.5%) mikrokristalline, rotviolette Nadelchen, Zers.-P. über 350°C (subl. ab 290°C in langen Nadeln).

MS: $M^+ m/e = 544.2584$ (ber. 544.2587 für $C_{33}H_{32}N_6O_2$). – IR (KBr): 3060, 3000, 2930 und 2850 (νCH), 1710 (νCH), 1710 (νC=O), 1660, 1610, 1590 und 1565 cm^{-1} (νC=N; νC=C).

1,N-Dibenzyl-1H-pyrrolo[2,3-b]chinoxalin-3-carboxamid (4c): Aus 0.32 g (1 mmol) **3c** und 0.14 g (1.3 mmol) *o*-PDA: 0.12 g (31%) lange, farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 199°C.

MS: $M^+ m/e = 392.1629$ (ber. 392.1637 für $C_{25}H_{20}N_4O$). – IR (KBr): 3300 (νNH ass.), 3060, 3030, 2970 und 2930 (νCH), 1690, 1650 und 1625 (νC=O, Amidbande I, νC=N, νC=C), 1590, 1575 und 1530 cm^{-1} (νC=C; δNH; νO=C–N, Amidbande II). – IR (CCl_4 , 4.1×10^{-4} M): νNH ass. bei 3271 cm^{-1} .

6,7-Dibenzyl-6,7,13b,15a-tetrahydro-15H-pyrano[2'',3''':4,5;4'',5''':5',4']dipyrrolo[2,3-b:2',3'-b']dichinoxalin-15-on (5c): Das bei **4c** erhaltene **5c** wird aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 15 mg (5.4%) mikrokristalline, rotviolette Nadelchen, Schmp. 305–307°C.

MS: $M^+ m/e = 560.1952$ (ber. 560.1961 für $C_{35}H_{24}N_6O_2$). – IR (KBr): 3060, 3030, 2920 und 2850 (νCH), 1720 (νC=O), 1660, 1620, 1600 und 1550 cm^{-1} (νC=N; νC=C).

1,N-Bis(2-phenylethyl)-1H-pyrrolo[2,3-b]chinoxalin-3-carboxamid (4d): Aus 0.35 g (1 mmol) **3d** und 0.12 g (1.1 mmol) *o*-PDA: 0.39 g (93%) farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. 176°C.

MS: $M^+ m/e = 420.1955$ (ber. 420.1950 für $C_{27}H_{24}N_4O$). – IR (KBr): 3070, 3030 und 2950 (vCH), 1710, 1655 und 1615 (vC=O, Amidbande I; vC=N; vC=C), 1600, 1565 und 1520 cm^{-1} (vC=C; δ NH; vO=C–N, Amidbande II). – IR (CCl_4 , 3.6×10^{-4} M): vNH ass. bei 3267 cm^{-1} .

6,7-Bis(2-phenylethyl)-6,7,13b,15a-tetrahydro-15H-pyrano[2',3':4,5:4',5':5',4']dipyrrolo[2,3-b:2',3'-b']dichinoxalin-15-on (5d): Das bei **4d** erhaltene **5d** wird aus Benzol/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 15 mg (5.1%) mikrokristalline, rotviolette Substanz, Schmp. 186°C (subl. ab 175°C in Nadeln).

MS: $M^+ m/e = 588.2285$ (ber. 588.2274 für $C_{37}H_{28}N_6O_2$). – IR (KBr): 3070, 3030, 2950 und 2850 (vCH), 1710 (vC=O), 1655, 1615, 1600 und 1565 cm^{-1} (vC=N; vC=C).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 6, 7, 8b–d: 5.0 g (20 mmol) **1** werden unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer Lösung bzw. Suspension von 20 mmol (für **6** nur 10 mmol) des jeweiligen Hydrazins in 20 ml Ethanol versetzt. Man rührt weitere 2 h bei Raumtemp., filtriert den Niederschlag ab und trocknet i. Vak. über P_2O_5 .

{2-[2,3-Bis(ethoxycarbonyl)-3-oxo-1-propenyl]hydrazinomethylen}oxalessigsäure-diethylester (6): Mit 0.5 g Hydrazinhydrat, Ausb. 5.9 g (68%) farblose Blättchen (aus Ethanol/Wasser), Schmp. 145–146°C.

MS: $M^+ m/e = 428.1418$ (ber. 428.1431 für $C_{18}H_{24}N_2O_{10}$). – IR (KBr): 3180 (vNH ass.), 3000, 2940 und 2920 (vCH), 1740, 1700 und 1640 (vC=O) und 1570 cm^{-1} (vC=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.4$ (2 t, 2 CH_3), 4.4 (2 q, 2 OCH_2), 8.2–8.5 (Signalkomplex, 2 CH=; nach H/D-Austausch scharfes s), 11.2 (breites d, $J = 12$ Hz) und 12.3 (breites Signal): zusammen 2 ass. NH.

(2,2-Dimethylhydrazinomethylen)oxalessigsäure-diethylester (7): Mit 1.2 g *N,N*-Dimethylhydrazin, Ausb. 4.9 g (95%) farblose Nadeln (aus Methanol/Wasser), Schmp. 75°C.

MS: $M^+ m/e = 258.1250$ (ber. 258.1216 für $C_{11}H_{18}N_2O_5$). – IR (KBr): 3160 (vNH ass.), 2980, 2940 und 2910 (vCH), 1750, 1700 und 1640 (vC=O) und 1580 cm^{-1} (vC=C). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.4$ (2 t, 2 CH_3), 4.3 (2 zusammenfallende q, 2 OCH_2), 8.3 (d, $J = 12$ Hz, CH=; nach H/D-Austausch scharfes s bei 8.4) und 11 (breites d, $J = 12$ Hz, ass. NH).

[2-(4-Nitrophenyl)hydrazinomethylen]oxalessigsäure-diethylester (8b): Mit 2.8 g 4-Nitrophenylhydrazin, Ausb. 5.1 g (72%) hellgelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 158–159°C.

MS: $M^+ m/e = 351.1025$ (ber. 351.1066 für $C_{15}H_{17}N_3O_7$). – IR (KBr): 3280 (vNH), 3190 (vNH ass.), 2980, 2930 und 2900 (vCH), 1710, 1640 und 1600 (vC=O), 1580 (vC=C) und 1525 cm^{-1} (asymm. νNO_2). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.3$ (2 t, 2 CH_3), 4.3 (2 q, 2 OCH_2), 6.9–8.2 (4 arom. H), 7.5 (s, nicht ass. NH), 8.2 (d, $J = 10$ Hz, CH=; nach H/D-Austausch scharfes s) und 11.3 (breites d, $J = 10$ Hz, ass. NH).

[2-(2,4-Dinitrophenyl)hydrazinomethylen]oxalessigsäure-diethylester (8c): Mit 4.0 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Ausb. 5.3 g (76%) gelbe Nadelchen (aus Methanol), Schmp. 179°C.

MS: $M^+ m/e = 396.0903$ (ber. 396.0917 für $C_{15}H_{16}N_4O_9$). – IR (KBr): 3300 und 3190 (vNH ass.), 2980 (vCH), 1770, 1700 und 1615 (vC=O), 1570 (vC=C), 1530 und 1510 cm^{-1} (asymm. νNO_2). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 1.2$ (2 t, 2 CH_3), 4.2 (2 q, 2 OCH_2), 7.3–8.9 (3 arom. H), 8.2 (s, CH=) und 11 (sehr breites Signal, 2 ass. NH).

[2-(2-Nitrophenyl)hydrazinomethylen]oxalessigsäure-diethylester (8d): Mit 2.8 g 2-Nitrophenylhydrazin, Ausb. 5.8 g (76%) hellbraune Nadeln (aus Methanol), Schmp. 148°C.

MS: $M^+ m/e = 351.1057$ (ber. 351.1066 für $C_{15}H_{17}N_3O_7$). – IR (KBr): 3340 und 3200 (vNH ass.), 2980 (vCH), 1750, 1700 und 1620 (vC=O), 1580 (vC=C) und 1530 cm^{-1} (asymm. νNO_2). – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 1.3$ (2 t, 2 CH_3), 4.3 (2 q, 2 OCH_2), 7.0–8.2 (4 arom. H), 8.2 (d, $J =$

9 Hz, CH = ; nach H/D-Austausch scharfes s), 10.1 (breites s, 1 NH, ass. mit NO₂) und 11.4 (breites d, $J = 9$ Hz, 1 ass. NH).

1-Phenyl-4,5-pyrazoldicarbonsäure-diethylester (9a): 5.0 g (20 mmol) **1** werden tropfenweise mit einer Lösung von 2.16 g (20 mmol) Phenylhydrazin in 20 ml Ethanol versetzt. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt das ölige Reaktionsprodukt durch Destillation i. Feinvak. bei 0.01 Torr. Ausb. 5.1 g (87%) farbloses Öl, Sdp. 157–160°C/0.01 Torr.

MS: $M^+ m/e = 288.1102$ (ber. 288.1110 für C₁₅H₁₆N₂O₄). – IR (Film): 2980 (νCH), 1740 und 1720 (νC=O), 1685 und 1560 cm⁻¹ (νC=N; νC=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (2 t, 2 CH₃), 4.4 (2 q, 2 OCH₂), 7.5 (s, 5 arom. H) und 8.1 (s, CH=).

1-(4-Nitrophenyl)-4,5-pyrazoldicarbonsäure-diethylester (9b): 3.5 g (10 mmol) **8b** werden in 100 ml Ethanol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand abfiltriert und über P₂O₅ i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.9 g (88%) hellgelbe Blättchen (aus Methanol), Schmp. 73–75°C.

MS: $M^+ m/e = 333.0941$ (ber. 333.0961 für C₁₅H₁₅N₃O₆). – IR (KBr): 2980 (νCH), 1745 und 1720 (νC=O), 1620 und 1600 (νC=N; νC=C), 1555 und 1540 (asymm. νNO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (2 t, 2 CH₃), 4.4 (2 q, 2 OCH₂), 7.8–8.4 (4 arom. H) und 8.2 (s, CH=).

1-(2,4-Dinitrophenyl)-4,5-pyrazoldicarbonsäure-diethylester (9c): 4.0 g (10 mmol) **8c** werden in 100 ml Isobutylalkohol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das ölige Rohprodukt 2 mal an Kieselgel 60 (Merck) gereinigt (Ethanol/n-Hexan 9:1, V/V). Ausb. 1.6 g (43%) eines gelben Öls; Zers. bei Versuchen zur Sdp.-Bestimmung i. Hochvak.

MS: $M^+ m/e = 378.0825$ (ber. 378.0811 für C₁₅H₁₄N₄O₈). – IR (Film): 2980 (νCH), 1740 und 1725 (νC=O), 1690 und 1615 (νC=N; νC=C) und 1545 cm⁻¹ (asymm. νNO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (2 t, 2 CH₃), 4.4 (2 q, 2 OCH₂), 7.9–9.0 (3 arom. H) und 8.2 (s, CH=).

[428/75]