

Chem. Ber. 116, 1525 – 1530 (1983)

Enhydrazine, 35¹⁾**2-[5-Hydroxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]-fumarsäure-dimethylester***Wolfgang Sucrow*^{*a}, *Katharina Auffenberg-Weddige*^a, *Klaus-Peter Grosz*^a, *Gerhard Bredthauer*^a und *Joachim Pickardt*^bFachbereich Naturwissenschaften II (Chemie) der Universität-GH Paderborn^a,
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn, undInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^b,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

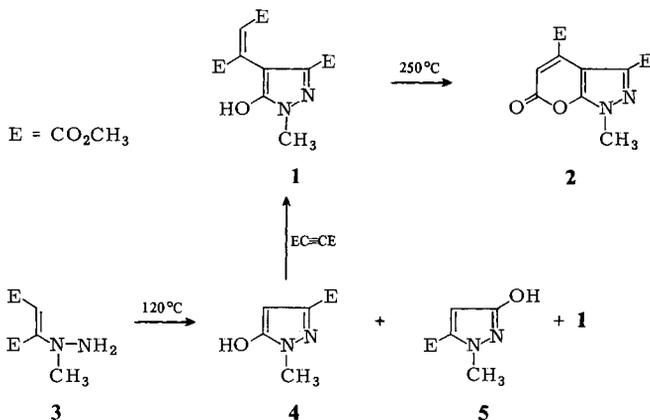
Eingegangen am 17. August 1982

Bei der Umsetzung des Pyrazolons **4** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester entsteht die Titelverbindung **1**, deren Kristallstrukturanalyse vorgelegt wird. Erhitzen von **1** führt zum Lacton **2**, das auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde.

Enehydrazines, 35¹⁾**Dimethyl 2-[5-Hydroxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]fumarate**

Reaction of the pyrazolone **4** with dimethyl acetylenedicarboxylate gives the title compound **1**, the crystal structure analysis of which is presented. Heating of **1** leads to the lactone **2**, which was synthesized through an independent route.

Bei der Cyclisierung des Enhydrazins **3** zu 5-Hydroxy-1-methyl-3-pyrazolcarbon-säure-methylester (**4**) ohne Lösungsmittel²⁾, in unpolaren Lösungsmitteln wie Xylol oder Chloroform³⁾ sowie bei Gegenwart von 2,4-Pentandion¹⁾, entstehen immer auch etwas Isomeres **5** und ein polares Nebenprodukt **1**, das in zufriedenstellender Ausbeute



aus **4** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhalten werden kann. Diese Reaktion ist basenkatalysiert. Ein Experiment ohne wesentlichen Zusatz von Base, das 61% **1** ergab, konnte nicht reproduziert werden; dies entspricht auch dem ähnlichen Befund von Ueda und Mitarbb.⁴⁾ am **4**-analogen Ethylester.

Als günstigste aus einer Reihe von Basen erwies sich der „Protonenschwamm“, *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,8-naphthalindiamin. Zwar erzielte man auch mit diesem Katalysator nur 28% **1**, aber der Umsatz betrug 56%.

Obwohl die Herstellungsweise von **1** und die Lage des Olefinprotons im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = 6.73$ für die im Titel bezeichnete Struktur sprachen, konnten die übrigen spektroskopischen Daten diese Zuordnung nicht zuverlässig erhärten. Deshalb haben wir sie durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert.

Kristallstrukturanalyse von **1***

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, die Gitterkonstanten betragen $a = 3190.5(16)$ pm, $b = 1099.5(3)$ pm und $c = 789.7(3)$ pm, die Raumgruppe ist *Pcab* (Nichtstandardaufstellung der Raumgruppe *Pbca*, Nr. 61). Aus der gemessenen Dichte von 1.4 g/cm^3 ergibt sich die Anzahl der Formeleinheiten zu $Z = 8$, die berechnete Dichte wird damit 1.43 g/cm^3 . Unter Verwendung eines automatischen Vierkreisdiffraktometers Syntex P2₁ wurden an einem Kristallsplattstück der Größe $0.35 \times 0.40 \times 0.50 \text{ mm}^3$ die Intensitäten von 1780 unabhängigen Reflexen mit $2\theta \leq 45^\circ$ ($\text{Mo-K}\alpha$) nach dem ω -Scan-Verfahren gemessen, von denen 1290 mit Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$ für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Es erfolgte eine Lorentz- und Polarisations-, jedoch keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN) gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome konnten aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Die Verfeinerung der Atomparameter aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren

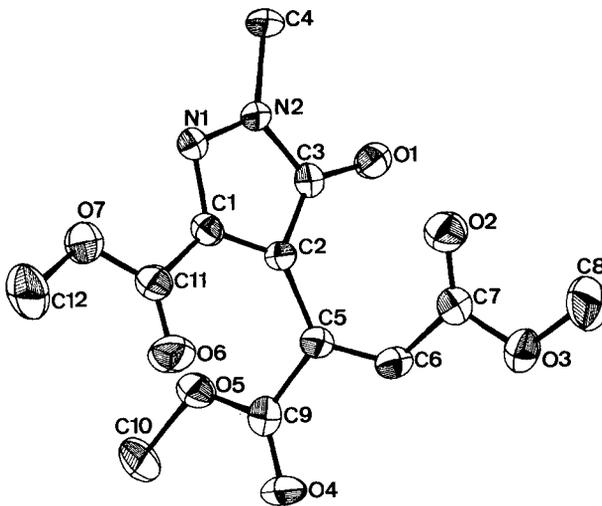


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls in kristallinem **1**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50286, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

ren und der Positionen der Wasserstoffatome mit einem festen Temperaturfaktor von $8.0 \cdot 10^4$ pm² konvergierte bei einem R -Wert von 0.046 ($R_w = 0.035$). Für sämtliche Rechnungen wurden die Programme des Syntex XTL-Strukturbestimmungspaketes benutzt.

Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls, in Tab. 1 sind die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren, in Tab. 2 und 3 wichtige Bindungslängen und -winkel im Molekül zusammengestellt.

Tab. 1. Atomparameter in kristallinem 1. Die x , y , z -Werte sind mit 10^4 multipliziert

Atom	x	y	z	B_{eq}^*
C(1)	1141(1)	1244(3)	4080(4)	2.49(16)
C(2)	1121(1)	2455(3)	3490(4)	2.32(15)
C(3)	734(1)	2516(3)	2704(5)	2.61(16)
C(4)	117(1)	1097(4)	2362(8)	3.73(22)
C(5)	1443(1)	3407(3)	3666(4)	2.48(16)
C(6)	1383(1)	4503(3)	4339(4)	2.85(18)
C(7)	1004(1)	4939(3)	5217(5)	3.08(18)
C(8)	725(2)	6594(5)	6779(7)	5.15(27)
C(9)	1881(1)	3158(3)	3057(5)	3.27(19)
C(10)	2328(1)	1822(5)	1565(9)	4.80(25)
C(11)	1480(1)	706(3)	5093(5)	2.88(19)
C(12)	1753(2)	-1078(5)	6352(8)	5.08(28)
N(1)	790(1)	622(2)	3722(3)	2.59(13)
N(2)	546(1)	1427(2)	2863(4)	2.74(14)
O(1)	529(1)	3363(2)	1836(3)	3.52(12)
O(2)	682(1)	4388(2)	5430(3)	4.59(14)
O(3)	1071(1)	6056(2)	5827(3)	3.91(13)
O(4)	2176(1)	3786(2)	3398(4)	5.67(16)
O(5)	1905(1)	2163(2)	2104(3)	3.53(13)
O(6)	1765(1)	1289(2)	5664(3)	4.53(14)
O(7)	1430(1)	-487(2)	5328(3)	3.85(13)
H(41)	5014(11)	3200(33)	1714(42)	8.00
H(42)	106(11)	416(36)	1695(48)	8.00
H(43)	4959(16)	3968(38)	3401(63)	8.00
H(61)	1615(9)	86(24)	683(33)	8.00
H(81)	4182(12)	2279(39)	2917(57)	8.00
H(82)	4551(17)	1618(49)	3910(68)	8.00
H(83)	4352(18)	1045(51)	2256(86)	8.00
H(101)	2505(19)	1547(56)	2516(82)	8.00
H(102)	2312(14)	1201(48)	812(60)	8.00
H(103)	2451(12)	2564(32)	906(46)	8.00
H(121)	3325(14)	3151(40)	3659(61)	8.00
H(122)	2932(18)	3991(40)	4185(57)	8.00
H(123)	3212(13)	4361(38)	2587(70)	8.00
H(O1)	655(13)	4063(39)	1646(59)	8.00

* $B_{eq} = 1/3(B_{11} + B_{22} + B_{33})$

Tab. 2. Bindungslängen mit Standardabweichungen in kristallinem 1

Bindung	Länge [pm]	Bindung	Länge [pm]
C(1)-C(2)	141.2(4)	C(7)-O(2)	120.4(4)
C(1)-C(11)	147.0(5)	C(7)-O(3)	133.6(4)
C(1)-N(1)	134.3(4)	C(8)-O(3)	146.0(6)
C(2)-C(3)	138.3(4)	C(9)-O(4)	120.0(4)
C(2)-C(5)	147.5(4)	C(9)-O(5)	133.0(4)
C(3)-N(2)	134.4(4)	C(10)-O(5)	146.4(5)
C(3)-O(1)	132.9(4)	C(11)-O(6)	120.1(4)
C(4)-N(2)	147.2(4)	C(11)-O(7)	133.5(4)
C(5)-C(6)	133.0(5)	C(12)-O(7)	146.2(6)
C(5)-C(9)	150.3(4)	N(1)-N(2)	135.9(4)
C(6)-C(7)	147.4(5)		

Tab. 3. Wichtige Bindungswinkel in kristallinem 1

Bindung	Winkel [°]	Bindung	Winkel [°]
C(2)-C(1)-C(11)	126.4(3)	C(5)-C(9)-O(4)	123.6(3)
C(2)-C(1)-N(1)	111.9(3)	C(5)-C(9)-O(5)	112.6(3)
C(1)-C(2)-C(3)	103.6(3)	C(1)-C(11)-O(6)	123.2(3)
C(1)-C(2)-C(5)	127.4(3)	C(1)-C(11)-O(7)	112.6(3)
C(2)-C(3)-O(1)	134.8(3)	C(1)-N(1)-N(2)	104.5(2)
C(2)-C(3)-N(2)	108.2(3)	C(3)-N(2)-C(4)	127.6(3)
C(2)-C(5)-C(6)	125.5(3)	C(3)-N(2)-N(1)	111.8(3)
C(2)-C(5)-C(9)	119.2(3)	C(7)-O(3)-C(8)	115.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)	126.9(3)	C(9)-O(5)-C(10)	115.4(3)
C(6)-C(7)-O(2)	127.0(3)	C(11)-O(7)-C(12)	115.5(3)
C(6)-C(7)-O(3)	109.7(3)		

Konstitution und Synthese des Lactons 2

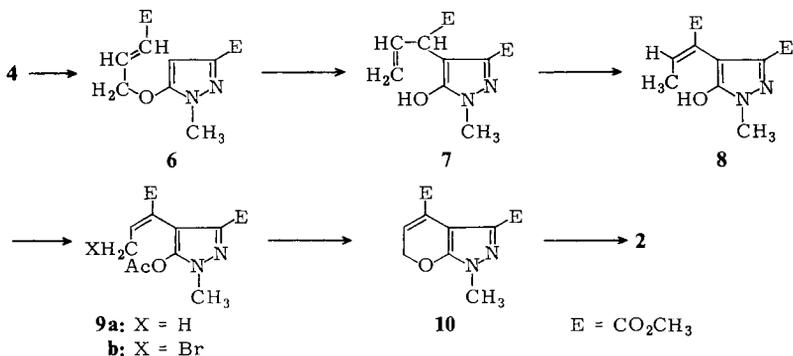
Beim Erhitzen von **1** unter Luftausschluß wird Methanol abgespalten, und es bildet sich das kristalline Lacton **2**. Den entsprechenden Monoethylester erhielten *Ueda* und Mitarbb.⁴⁾ als Nebenprodukt ihrer oben erwähnten Reaktion. Überraschenderweise erscheint das Proton bei $\delta = 6.26$ etwa gleichauf mit dem 3-H von Cumarin (6.42), doch kann die Estergruppe aus der Ebene des Pyronsystems herausgedreht sein und so ihren Einfluß auf das Pyronproton einbüßen. Die Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} könnte zu einer solchen Estergruppe gehören.

Die spektroskopischen Eigenschaften von **2** und der Vergleich mit ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen⁵⁾ gestatteten aber nach unserem Ermessen nicht, die Kon-

stitution eines Fünfring-Lactons auszuschließen, das sich durch Cyclisierung über die dem Pyrazolring benachbarte Estergruppe gebildet haben könnte.

Zur Absicherung der Pyronstruktur haben wir das Lacton **2** deshalb auf folgendem unabhängigen Weg synthetisiert: Umsetzung von **4** mit 4-Bromcrotonsäure-methylester gibt den Ether **6**, dessen *Claisen*-Umlagerung zu **7** führt. Durch Kochen in Pyridin wird die endständige Doppelbindung in die Konjugation zur Estergruppe verschoben. Dabei bildet sich überwiegend der *E*-konfigurierte Crotonsäureester **8**. Kleine Anteile des *Z*-Isomeren lassen sich chromatographisch abtrennen, obwohl die Polarität beider Diastereomere sehr ähnlich ist. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *E*-Isomeren **8** liegt das Olefin-Quartett tiefer ($\delta = 7.01$) als im *Z*-Isomeren (6.28); mit den Methyl-Dubletts verhält es sich umgekehrt ($\delta = 1.72$ bzw. 2.14).

Der Crotonsäureester **8** wird zu **9a** acetyliert und dieses mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) zu **9b** bromiert. Beim Versuch, **9b** mit Natriumacetat in das Diacetoxyderivat umzuwandeln, erhält man das stabile Pyran **10**, das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Dublett bei $\delta = 5.04$ für die Methylengruppe und ein Triplett bei 6.10 für das Olefin-H zeigt.



Zahlreiche Versuche zur Umwandlung von **10** in **2** schlugen fehl. Hierzu zählen besonders die NBS-Bromierungen, Oxidationen mit Selenoxid, verschiedenen Chrom(VI)-Verbindungen, Quecksilber(II)- und Kupfer(II)-acetat, Rutheniumtetroxid und Benzyltriethylammonium-permanganat. Nur mit aktivem Mangandioxid in siedendem Xylol erhielten wir eine kleine Menge (3%) des gesuchten **2**, das in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Produkt übereinstimmte.

Wir danken der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums (für G. B.) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Schering AG* (Berlin) für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

IR: Beckman IR 9 und Perkin-Elmer 177; KBr-Preßlinge. – UV: Varian Techtron 635 M; Methanol „Uvasol“. – $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390; CDCl_3 , TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 311 A; 70 eV, 220°C. – Schmelzpunkte: Büchi SMP 20. – DC: Merck, Fertigplatten, Kieselgel 60F₂₅₄, Laufmittel Dichlormethan/Essigester/Methanol (7 : 2 : 1).

2-[5-Hydroxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]fumar säure-dimethylester (**1**)

a) Zur Lösung von 0.30 g (1.92 mmol) **4** und 0.30 g (2.11 mmol) Acetylcrotonsäure-dimethylester in 20 ml Acetonitril gab man 0.2 ml einer Lösung von 10 mg *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,8-

naphthalindiamin in 50 ml Methanol und kochte 1 h, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH_2Cl_2 /Essigester/Methanol (7:2:1) an 30 g Kieselgel und eluierte 0.15 g unumgesetztes **4** und danach **1**, aus Methanol 0.16 g (28%), Schmp. 184–187 °C (Zers.), $R_F = 0.16$. – IR: 2800–3700, 1720, 1700 (Sch.), 1630, 1570 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 316 (br., 3.34), 224 nm (4.07). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.62, 3.65, 3.68, 3.69$ (4s; 12H, 3 OCH_3 und NCH_3), 6.73 (s; 1H, 3-H). – MS: $m/e = 298$ (8%, M^+), 267 (23%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 266 (100%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}$), 239 (9%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 238 (12%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 235 (9%, 267 – CH_3OH), 207 (26%, 239 – CH_3OH), 206 (2%, 238 – CH_3OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$ (298.3) Ber. C 48.33 H 4.73 N 9.39 Gef. C 48.44 H 4.73 N 9.37

b) Man kochte die Lösung von 18.8 g (0.1 mol) **3**² und 1.2 g *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Xylol 2 h, saugte nach dem Abkühlen die Kristalle von **4** ab und kristallisierte aus Methanol, 9.7 g (62%), Schmp. 195 °C, $R_F = 0.37$, Spektren wie in Lit.²). Das Filtrat wurde i. Vak. eingedampft, in CH_2Cl_2 gelöst, mit Wasser gewaschen und an 400 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit CH_2Cl_2 /20% Essigester eluierte man etwas **5**, unter vorsichtigem Zusatz von Methanol (1–2%) weiteres **4** und schließlich rohes **1**, aus Methanol 1.72 g (12%), Schmp. 184–187 °C (Zers.), $R_F = 0.16$, Spektren wie oben.

1,6-Dihydro-1-methyl-6-oxopyrano[2,3-c]pyrazol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (2): Man erhitzte 0.10 g (0.34 mmol) **1** unter Stickstoff 2 min im Ölbad von 250 °C, kühlte ab und kristallisierte aus Ethanol, 73 mg (82%), Schmp. 148 °C, $R_F = 0.40$ (CH_2Cl_2 /10% Essigester). Wenn nach der Thermolyse Zersetzungsprodukte am Startpunkt sichtbar sind, kann das Rohprodukt mit CH_2Cl_2 /1% Essigester an 10 g Kieselgel 60 chromatographiert werden. – IR: 1750, 1725, 1595, 1570 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 322 (3.97), 243 (Sch., 3.54), 226 nm (3.43). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.93, 3.94, 3.95$ (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 6.26 (s; 1H, 5-H). – MS: $m/e = 266$ (100%, M^+), 235 (30%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 206 (23%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 205 (30%, 206 – H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$ (266.2) Ber. C 49.63 H 3.79 N 10.52 Gef. C 49.61 H 3.84 N 10.54

4-[3-(Methoxycarbonyl)-1-methyl-5-pyrazolyloxy]crotonsäure-methylester (6): Die Lösung von 6.24 g (0.04 mol) **4** und 8.44 g (0.04 mol) 85proz. 4-Bromcrotonsäure-methylester in 720 ml Aceton wurde 6 h mit 5.50 g Kaliumcarbonat gekocht. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte mit CH_2Cl_2 /1% Essigester an 400 g Kieselgel 60, aus Toluol 6.36 g (63%), Schmp. 122 °C, $R_F = 0.69$. – IR: 3150, 1700–1740 cm^{-1} (br.). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 253 (Sch., 3.43), 220 (Sch., 4.03), 208 nm (4.09). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.74, 3.77, 3.89$ (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 4.74 (dd, $J = 4.5$ und 2 Hz; 2H, CH_2), 6.07 (s; 1H, 4'-H); 6.15 (dt, $J = 16$ und 2 Hz; 1H, 2-H), 7.03 (dt, $J = 16$ und 4.5 Hz; 1H, 3-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (254.2) Ber. C 51.97 H 5.55 N 11.02 Gef. C 51.85 H 5.60 N 11.03

2-[5-Hydroxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]-3-butensäure-methylester (7): Man kochte 5.28 g (21 mmol) **6** 2.5 h in 130 ml Xylol, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus Toluol unter Zusatz von wenig Petroleumbenzin, Ausb. 4.01 g (76%), Schmp. 100 °C, $R_F = 0.43$. – IR: 2000–3600, 1735, 1715 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 305 (3.18), 231 (3.82), 206 nm (3.75). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.57, 3.63, 3.69$ (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 4.57 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$), 4.92 (dt, $J = 1.7$ und 16.5 Hz, 1H, $=\text{CH}_2$), 5.03 (dt, $J = 1.7$ und 10.5 Hz; 1H, $=\text{CH}_2$), 6.22 (ddd, $J = 7.5, 10.5$ und 16.5 Hz; 1H, $=\text{CH}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (254.2) Ber. C 51.97 H 5.55 N 11.02 Gef. C 52.02 H 5.63 N 10.96

2-[5-Hydroxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]crotonsäure-methylester (8): Man erhitzte die Lösung von 3.81 g (15 mmol) **7** 1 h in 50 ml Pyridin, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH_2Cl_2 /20% Essigester an 200 g Kieselgel 60 und kristallisierte aus Essigsäure-ethyl-

ester. Die erste Fraktion ergab Kristalle vom Schmp. 240 °C, $R_F = 0.40$. – $^1\text{H-NMR}$ (Zusatz von $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.14$ (d, $J = 8$ Hz; 3H, CH_3CH), 3.65, 3.70, 3.81 (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 6.28 (q, $J = 7$ Hz; 1H, =CH). Der Hauptteil gab Kristalle vom Schmp. 158 °C, $R_F = 0.40$. – IR: 2000–3600, 1720 (br.), 1710, 1640 cm^{-1} . – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 315 (3.23), 228 (Sch., 4.13), 210 nm (4.20). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.72$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3CH), 3.72, 3.76, 3.80 (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 7.01 (q, $J = 7$ Hz; 1H, =CH). Ausbeute zusammen 3.09 g (81%), wegen des geringen Anteil an Z-Isomerem setzte man das Gemisch regelmäßig ohne besondere Trennung in die weitere Reaktion ein.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ (254.2) Ber. C 51.97 H 5.55 N 11.02 Gef. C 52.11 H 5.62 N 11.07

2-[5-Acetoxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]crotonsäure-methylester (9a): Man kochte die Lösung von 2.54 g (10 mmol) **8** in 25 ml Pyridin und 50 ml Acetanhydrid 90 min, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus Essigsäure-ethylester, Ausb. 2.78 g (94%), Schmp. 72 °C, $R_F = 0.63$. – IR: 1785, 1715, 1650 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.74$ (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3CH), 1.99 (s; 3H, CH_3CO), 3.72, 3.80, 3.87 (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 7.20 (q, $J = 7$ Hz; 1H, =CH). Die Substanz war schwer zu reinigen, deshalb wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

2-[5-Acetoxy-3-(methoxycarbonyl)-1-methyl-4-pyrazolyl]-4-bromcrotonsäure-methylester (9b): Man löste 2.0 g (6.7 mmol) **9a** unter vorsichtigem Erwärmen in 100 ml CCl_4 , gab 1.28 g (72 mmol) NBS und 0.4 g Azobisisobutyronitril hinzu und kochte 150 min. Nach dem Abkühlen saugte man 0.70 g (98%) Succinimid ab, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte aus Methanol, Ausb. 2.08 g (82%), Schmp. 131 °C, $R_F = 0.65$. – IR: 1790, 1710, 1650 cm^{-1} . – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 217 nm (4.28). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.36$ (s; 3H, CH_3CO), 3.74, 3.80, 3.86 (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 3.87 (d, halb verdeckt; ca. 2H, CH_2), 7.20 (t, $J = 9$ Hz; 1H, =CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BrN}_2\text{O}_6$ (375.2) Ber. C 41.62 H 4.03 N 7.47 Gef. C 41.54 H 4.04 N 7.32

1,6-Dihydro-1-methyl-pyranol[2,3-c]pyrazol-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (10): Man kochte die Lösung von 1.5 g (4.0 mmol) **9b**, 1.31 g wasserfreiem Natriumacetat und 0.5 g Kaliumiodid in 50 ml Aceton 2 h, dampfte i. Vak. ein, nahm mit Wasser auf, schüttelte mit CH_2Cl_2 aus und chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$ Essigester an 100 g Kieselgel. Aus Methanol 0.67 g (68%), Schmp. 132 °C, $R_F = 0.74$. – IR: 1710–1740 cm^{-1} (br.). – UV: λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 303 (3.86), 339 (4.08), 210 nm (4.26). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.71$, 3.80, 3.88 (3s; 9H, 2 OCH_3 , NCH_3), 5.04 (d, $J = 4.5$ Hz; 2H, CH_2), 6.10 (t, $J = 4.5$ Hz; 1H, =CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ (252.2) Ber. C 52.38 H 4.80 N 11.11 Gef. C 52.07 H 4.94 N 11.39

Mangandioxid-Oxidation von 10: Zur Lösung von 0.25 g (1.0 mmol) **10** in 30 ml Xylol gab man 1 g aktiven Braunstein, kochte 2 h, gab noch 1 g Braunstein zu und kochte weitere 3 h. Nach dem Abkühlen filtrierte man rasch über eine kurze Säule mit 100 g Kieselgel und wusch mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester nach. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus Methanol, 8 mg (3%), Schmp. 147 °C, $R_F = 0.40$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester), Spektren wie bei 2.

- Mittel.: W. Sucrow und G. Bredthauer, Chem. Ber. **116**, 1520 (1983), vorstehend.
- A. Fehlauer, K.-P. Grosz, M. Slopianka, W. Sucrow, W. J. S. Lockley und W. Lwowski, Chem. Ber. **109**, 253 (1976).
- W. Sucrow, F. Lübbe und A. Fehlauer, Chem. Ber. **112**, 1712 (1979).
- T. Ueda, H. Mase, N. Oda und I. Ito, Chem. Pharm. Bull. **29**, 3522 (1981).
- Z. B. H. Dorn und T. Müller, Z. Chem. **20**, 1 (1980); M. Kawai, T. Matsuura und R. Nakashima, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1590 (1970); S. Goya, A. Takadate, T. Tanaka und F. Nakashima, Yakugaku Zasshi **100**, 289 (1980); F. R. Hewgill, D. G. Hewitt, G. B. Howie und W. L. Spencer, Aust. J. Chem. **30**, 1971 (1977); S. Furukawa und M. Watanabe, Yakugaku Zasshi **92**, 1561 (1972).

[257/82]