

Reaktionen von 4,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolylium-2-dicyanmethanid mit Methanol und Singulett-Sauerstoff¹⁾

Hans Gotthardt* und Karl-Heinz Schenk

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Universität – Gesamthochschule Wuppertal, Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 29. März 1984

Reactions of 4,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolylium-2-dicyanmethanide with Methanol and Singlet Oxygen¹⁾

The mesoionic title compound **1** reacts with methanol at room temperature to form methyl benzoate and 2,2-dicyano-2'-phenyl-acetohydrazide (**4**), which thermally cyclizes to the aminopyrazole **5**. With photochemically generated singlet oxygen in the presence of methanol, **1** leads to the 1,3,4-oxadiazoline derivative **11** besides HCN and HNCO.

Obwohl zahlreiche mesoionische 6 π -Heteroarene vom Typ A²⁾ mit Mehrfachbindungssystemen synthetisch interessante Cycloadditionen eingehen^{2,3)}, wurde das Reagenz Singulett-Sauerstoff erst in relativ wenigen Fällen mit dieser Verbindungsklasse erfolgreich umgesetzt^{4–7)}. Nachstehend berichten wir ausführlich über die Reaktionen der mesoionischen Typ-A-Verbindung **1** mit Methanol und Singulett-Sauerstoff.

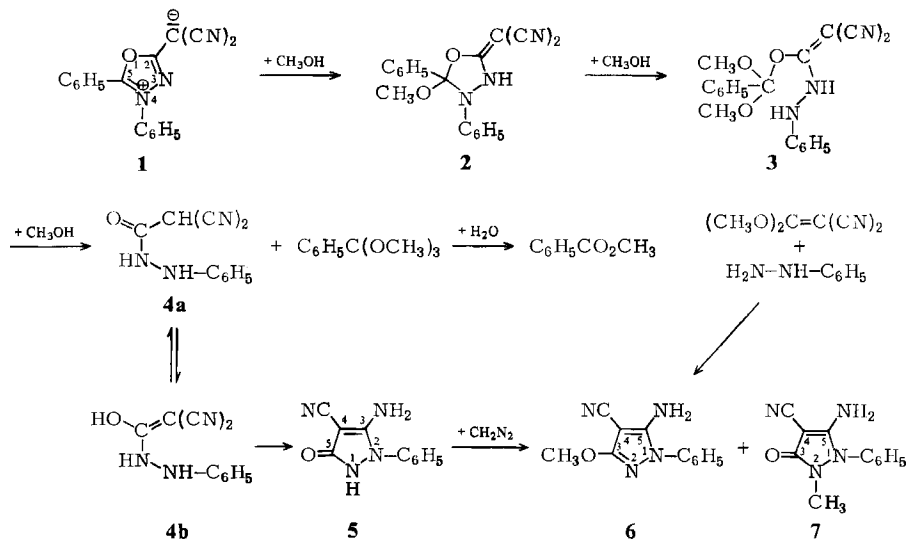
1. Reaktion des 1,3,4-Oxadiazolylium-2-dicyanmethanids **1** mit Methanol

Im Rahmen unserer Studien über die Reaktivität von **1** gegenüber Singulett-Sauerstoff fanden wir eine etwas überraschende Reaktion von **1** mit dem Lösungsmittel Methanol. So bleicht nach ca. 12stdg. Rühren einer Suspension aus **1**⁸⁾ in Methanol/Toluol unter Lichtausschluß die gelbgrüne Farbe aus, und die Aufarbeitung durch Kristallisation und Dünnschichtchromatographie liefert neben 92% **4** noch 76% Benzoesäure-methylester. In Abwesenheit von Methanol erfolgt dagegen keine Reaktion.

Wie Katalyseversuche mit Schwefelsäure, Triethylamin oder Pyridin lehren, unterliegt diese Reaktion von **1** mit Methanol einer Säure- bzw. Basenkatalyse. Sogar mit Kaliumhydroxid vorbehandelte Reaktionsgefäße verursachen das gleiche Phänomen. So zeigt die zeitliche Verfolgung der UV-spektroskopisch ermittelten **1**-Konzentrationsabnahme in Gegenwart obiger Katalysatoren im **1**-Konzentrations(relativ)/Zeit-Diagramm eine Gerade $y = ax + b$ mit $a = -6.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $b = 0.975$. Die **1**-Konzentrationsabnahme erfolgt somit bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von $\tau = 130 \text{ min}$, während in Abwesenheit eines Katalysators in der Quarzküvette innerhalb der Meßzeiten praktisch keine Reaktion feststellbar ist. Die hier im Zuge der Methanol-Addition beobachtete identische säure- bzw. basenkatalysierte Geschwindigkeit der Reaktion von **1** ist mit einer im Primärschritt zufällig gleichen Protonen- bzw. Methanolat-Additionsgeschwindigkeit an **1** vereinbar.

4, das bereits beim Erwärmen auf 60–70°C oder auch im Zuge der Umkristallisation zum Aminopyrazol-Derivat **5** cyclisiert, zeigt im IR-Spektrum neben NH- und OH-Banden zwei scharfe Nitrilschwingungen bei 2238 und 2219 sowie bei 1645 eine intensive C=O-Valenzschwingung

und bei 1537 cm^{-1} eine Amid-II-Bande. Vermutlich sprechen die beiden Nitrilschwingungen, die auch in 2,2-Dicyanacetamid auftreten⁹⁾, für das Vorliegen eines prototropen Tautomeriegleichgewichts zwischen den Formeln **4a** und **4b**. Bei der Cyclisierung zu **5** verschwindet die Nitrilschwingung bei 2238 cm^{-1} , und die C=O-Valenzschwingung erleidet eine Verschiebung nach 1630 cm^{-1} .



Da **4** und **5** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ übereinstimmende NMR-Spektren aufweisen, erfolgt offensichtlich in diesem Solvens bereits der Ringschluß zu **5**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer solchen Lösung bietet zwei breite Singuletts bei $\delta = 6.79$ und 7.43 im 2:6-Flächenverhältnis, wobei drei acide Protonen mit D_2O austauschbar sind. Weiterhin erscheint im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5** neben den Phenylkohlenstoffen ein Pseudotriplett bei $\delta = 62.99$ mit 2.5 Hz Separierung, das wir C-4 zuordnen, und der Nitrilkohlenstoff sowie C-3 und C-5 zeigen Resonanzsignale bei $\delta = 114.94, 153.28$ bzw. 163.33 .

Zur weiteren Konstitutionssicherung setzten wir **5** mit etherischer Diazomethan-Lösung zu einer 72:28-Mischung aus den Pyrazolen **6** und **7** um, die dünnschichtchromatographisch getrennt wurden. Das Methoxy-pyrazol **6** ist auch unabhängig aus 1,1-Dicyan-2,2-dimethoxyethan und Phenylhydrazin in 28proz. Ausbeute zugänglich. In Einklang mit Konstitution **6** findet man im IR-Spektrum zwei NH-Valenzschwingungen bei 3468 und 3378 sowie eine scharfe Nitrilschwingung bei 2219 cm^{-1} , während die C=O-Valenzschwingung fehlt. Entspricht das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** mit dem Methoxy-Singulett bei $\delta = 3.84$ der Erwartung, so tritt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unter anderem die C-4-Resonanz wie bei **5** als Pseudotriplett bei $\delta = 62.18$ mit $^3J_{\text{CH}} = 4.0\text{ Hz}$ auf, und C-3 erscheint als Quartett bei $\delta = 162.10$ mit $^3J_{\text{CH}} = 3.8\text{ Hz}$; die Singuletts bei $\delta = 113.86$ und 151.60 entsprechen dem Nitrilkohlenstoff bzw. C-5.

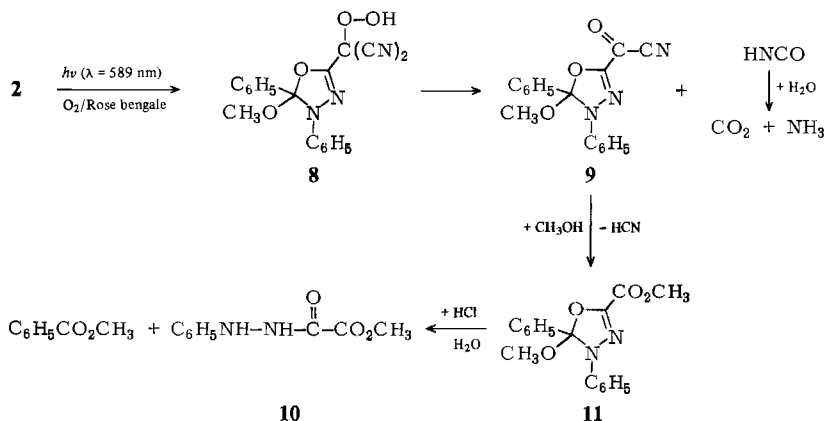
Dagegen bietet das Isomere **7** im IR-Spektrum neben den NH-Valenzschwingungen bei 3345 und 3180 und der Nitrilabsorption bei 2212 noch eine C=O-Valenzschwingung bei 1625 cm^{-1} , und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die CH_3N -Gruppe als Singulett bei $\delta = 2.79$. Schließlich sprechen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Resonanzsignale von C-4, -5 und -3 bei $\delta = 61.76, 160.25$ bzw. 167.66 für Konstitution **7**.

Die relativ leichte 4-Bildung wird offensichtlich eingeleitet durch säure- oder basenkatalysierte Addition von Methanol in 3,5-Stellung von **1** unter Bildung des Primäraddukts **2**, das durch eine

zweite Methanol-Molekel Ringöffnung zu **3** erleidet. Durch anschließende Methanolyse wird **3** in **4** und möglicherweise Orthobenzoesäure-methylester übergeführt, wobei letzterer zu Benzoesäure-methylester hydrolysiert. Daß **2** mit hoher Wahrscheinlichkeit durchlaufen wird, lehren die nachstehenden Befunde der Umsetzung von **1** mit Singulett-Sauerstoff.

2. Reaktion von **1** mit Singulett-Sauerstoff

Bestrahlt man das mesoionische Heteroaren **1** in Gegenwart von Rose bengale als Triplett-Photosensibilisator in Toluol/Methanol unter Sauerstoff-Begasung bei 5 °C bis zum Verschwinden von **1** mit Natriumlicht ($\lambda = 589 \text{ nm}$), so ergibt die Aufarbeitung 16% Oxadiazolin-Derivat **11** sowie 33% **5** und 56% Benzoesäure-methylester. Dabei sind in der Belichtungslösung noch 0.004% Methylurethan gaschromatographisch nachweisbar, und das während der Bestrahlung durch Bariumhydroxid-Lösung und verdünnte Salzsäure geleitete Abgas enthält 15% Kohlendioxid – als Bariumcarbonat gravimetrisch bestimmt – sowie Cyanwasserstoff und Ammoniak. In Abwesenheit von Methanol erfolgt dagegen keine Umsetzung.



Die Daten der Elementaranalyse, das korrekte Molekül-Ion bei $m/e = 312$ (33%) und der Basispeak bei $m/e = 176$ ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$) im Massenspektrum sowie die beiden Singulets bei $\delta = 3.32, 3.87$ und das Aromaten-Multipllett bei $\delta = 6.67 - 7.67$ im 3 : 3 : 10-Flächenverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum sind mit Konstitution **11** in Einklang. Weiterhin bietet das ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** beispielsweise Resonanzsignale für C-5 und C-2 bei $\delta = 117.47$ bzw. 142.07 . Schließlich erleidet **11** durch protonenkatalysierte Hydrolyse bei Raumtemperatur Spaltung in Benzoesäure-methylester (68%) und Oxo(phenylhydrazino)essigsäureester **10** (88%). Letzterer ist unabhängig aus Oxalsäure-dimethylester und Phenylhydrazin bereitetem **10** identisch.

Entstammt das aus dem Belichtungsansatz isolierte Pyrazol-Derivat **5** und der Benzoesäure-methylester der oben beschriebenen Dunkelreaktion von **1** mit Methanol, so geht die **11**-Bildung offensichtlich auf das Konto einer Reaktion von **1** mit Singulett-Sauerstoff. Da jedoch **1** in Abwesenheit von Methanol keine Reaktion mit photochemisch erzeugtem Singulett-Sauerstoff eingeht, muß Methanol am Primärschritt der zu **11** führenden Reaktionssequenz beteiligt sein. Plausibel erscheint deshalb die Annahme, daß zunächst – wie im Falle der **5**-Bildung – **1** mit Methanol zum Primäraddukt **2** reagiert, das dann in Konkurrenz zur **5**-Bildung mit Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$) im Sinne einer En-Reaktion in das Hydroperoxid **8** übergeht. Anschließende Abspaltung von Isocyansäure überführt **8** in das Carbonylcyanid **9**, das unter Cyanwasserstoff-Freisetzung einer Methanolyse zum isolierten Oxadiazol **11** unterliegt. Solche Reaktionen von Carbonylcyanid-

den mit Alkoholen unter Esterbildung sind schon lange bekannt¹⁰). Die freigesetzte Isocyan säure reagiert zwar kaum mit Methanol zu Methylurethan, vielmehr gelangt der größte Anteil mit dem Sauerstoffstrom in das Abgas und wird in den nachgeschalteten Fallen zu Kohlendioxid und Ammoniak hydrolysiert.

Für die Förderung dieses Forschungsprogramms danken wir aufrichtig dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Unser Dank gilt auch der *Bayer AG* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrophotometer 397. – UV-Messungen: Perkin Elmer Spektrophotometer 550. – ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 390 (90 MHz). – ¹³C-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian FT 80 A. – Massenspektren (40 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: unkorrigiert. – Strahlungsquelle für Natrium-Licht ($\lambda = 589$ nm): 55 W-4 Na-Niederdrucklampe der Fa. Osram. – Platten für die präparative Dünnschichtchromatographie (DC): 2 mm Kieselgel 60 PF₂₅₄₊₃₆₀ der Fa. Merck; Fließmittel Benzol/Essigester (95: 5).

2,2-Dicyan-2'-phenylaceto-hydrasid (**4**) und 3-Amino-2,5-dihydro-5-oxo-2-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonitril (**5**)

a) Die gelbgrüne Suspension aus 0.200 g (0.70 mmol) 4,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazolylium-2-dicyanmethanid⁸) (**1**), 80 ml absol. Toluol und 20 ml absol. Methanol wird im Dunkeln ca. 12 h gerührt. Dann wird die farblose Lösung i. Vak. eingeeengt, der semikristalline Rückstand in Tetra-chlormethan suspendiert, ungelöstes **4** abgesaugt und das Filtrat durch DC in weiteres **4**, insgesamt 0.129 g (92%), sowie 72 mg (76%) Benzoessäure-methylester getrennt. Der Benzoessäure-methylester ist mit authent. Material identisch (IR-Vergleich). Beim Erwärmen von rohem **4** auf 60–70°C bzw. bei der Umkristallisation wird **5** mit Zers.-P. 254–255°C (aus Aceton/Benzol) erhalten. **4** und **5** zeigen in [D₆]DMSO übereinstimmende ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren.

b) *Kontrollversuch*: Ein Experiment wie unter a) beschrieben, jedoch ohne Methanol-Zusatz, zeigt nach 4 d keine Umsetzung (DC).

c) *Katalyseversuche*: Je 50.0 ml einer Stammlösung aus 70.7 mg **1** in 500.0 ml Toluol/Dichlormethan (3: 1) versetzt man im 100-ml-Meßkolben mit 20.0 ml absol. Methanol, 1.0 ml einer 1: 10⁴ verdünnten Lösung aus Triethylamin, Pyridin oder konz. Schwefelsäure in Toluol/Dichlormethan (3: 1) und füllt mit Toluol auf. Die zeitliche Verfolgung der UV-spektroskopischen Extinktionsabnahme von **1** bei $\lambda = 395$ nm (22°C) liefert im Diagramm relative I-Konzentration/Zeit eine Gerade $y = ax + b$ mit $a = -6.07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $b = 0.975$. Ohne Zusatz von Base oder Säure beobachtet man in der 1-cm-Quarzküvette innerhalb der Meßzeit (140 min) keine wesentliche I-Konzentrationsänderung, jedoch bei vorangegangener Spülung des Meßkolbens mit verd. methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und anschließend zweimal mit dest. Wasser erzielt man das gleiche Ergebnis wie bei Zusatz katalytischer Mengen Säure oder Base.

4: IR (KBr): 3450, 3400, 3330, 3220, 3185, 3070 (NH), 2800–2300 (breit), 2238, 2219 (C≡N), 1645 (C=O), 1598, 1537 cm⁻¹ (Amid II).

5: IR (KBr): 3475, 3360 (NH), 3260–2300 breite Bande mit Maxima bei 3178, 3060, 3000, 2930, 2840, 2785, 2710, 2620, 2560 (CH, NH), 2219 (C≡N), 1630 (C=O), 1597, 1545, 1535, 1498 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 6.79$ (br. s; 2H, NH₂), 7.43 (br. s; 6H, C₆H₅, NH), 3 NH-Protonen sind mit D₂O austauschbar. – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 62.99$ (pseudo-t, 2.5 Hz Separierung; C-4), 114.94 (C≡N), 124.26 (m; 2 o-C), 127.69 (m; p-C), 129.86 (m; 2 m-C), 137.66

(m; s-C), 153.28 (C-3), 163.33 (C=O). – MS (220°C): m/e = 201 (14%), 200 (100, M⁺), 199 (11), 183 (3), 171 (6), 155 (5), 119 (6), 107 (14), 103 (6), 92 (10), 91 (14), 78 (13), 77 (23), 67 (36).

C₁₀H₈N₄O (200.2) Ber. C 59.99 H 4.03 N 27.99

Gef. C 59.88 H 3.95 N 28.24

Molmasse 208 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Überführung von 5 in 5-Amino-3-methoxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonitril (6) und 5-Amino-2,3-dihydro-2-methyl-3-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-carbonitril (7): Die Lösung aus 0.500 g (2.50 mmol) **5**, 40 ml Methanol und 5 ml Wasser wird bis zur bleibenden Gelbfärbung mit einer etherischen Diazomethan-Lösung versetzt und nach 1 h i. Vak. eingengt. Trennung des kristallinen Rückstands durch DC liefert aus der oberen Zone 0.265 g (50%) **6**, farblose verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 151 – 152°C (aus Chloroform/Petrolether), während die untere Bande 0.101 g (19%) **7**, farblose Kristalle mit Zers.-P. 234 – 235°C (Gasentwicklung, aus Toluol/Ethanol), ergibt.

Unabhängige Synthese von 6: Zur gerührten Lösung aus 0.500 g (3.62 mmol) 1,1-Dicyan-2,2-dimethoxyethen¹¹⁾ in 15 ml Chloroform tropft man innerhalb 5 min unter Eis/Kochsalz-Kühlung 0.390 g (3.61 mmol) Phenylhydrazin in 10 ml Chloroform, rührt 12 h bei Raumtemp. und kocht anschließend 30 min unter Rückfluß. Nach Filtrieren wird i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Dichlormethan/Petrolether zu 0.123 g **6** umkristallisiert. DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands liefert weitere 95 mg. Gesamtausb. 0.218 g (28%) mit Zers.-P. 151 – 152°C, identisch mit obigem Präparat (Misch.-Schmp., IR-, ¹H-NMR-Vergleich).

6: IR (KBr): 3468, 3378 (NH), 3060, 3045, 2990, 2950 (CH), 2219 (C≡N), 1632 (NH-Deform.), 1595 (C=C), 1576, 1513 cm⁻¹ (Aromatenbanden). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.84 (s; 3H, OCH₃), 6.77 (s; 2H, NH₂, Signal verschwindet nach D₂O-Austausch), 7.48 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 55.68 (q, J = 146.7 Hz; OCH₃), 62.18 (pseudo-t, ³J_{CH} = 4.0 Hz; C-4), 113.86 (s; C≡N), 123.96 (m; 2 o-C), 127.32 (m; p-C), 129.45 (m; 2 m-C), 137.69 (m; s-C), 151.60 (s; C-5), 162.10 (q, ³J_{CH} = 3.8 Hz; C-3).

7: IR (KBr): 3345, 3180 (NH), 3070, 3050, 2920, 2840 (CH), 2212 (C≡N), 1625 (C=O), 1590, 1570, 1510 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.79 (s; 3H, NCH₃), 7.20–7.70 (m; 7H, C₆H₅, NH₂, 2H mit D₂O austauschbar). – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]DMSO): δ = 31.98 (NCH₃), 61.76 (C-4), 114.75 (C≡N), 127.27 (2 o-C), 129.46 (p-C), 130.08 (2 m-C), 136.08 (s-C), 160.25 (C-5), 167.66 (C=O).

C₁₁H₁₀N₄O (214.2) Ber. C 61.67 H 4.71 N 26.16 **6:** Gef. C 61.29 H 4.57 N 25.93

7: Gef. C 61.49 H 4.70 N 26.20

4,5-Dihydro-5-methoxy-4,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazol-2-carbonsäure-methylester (**11**) und **5**

a) Die kräftig gerührte Mischung aus 1.142 g (3.99 mmol) **1**⁸⁾, 0.192 g Rose bengale, 1040 ml absol. Toluol und 260 ml absol. Methanol bestrahlt man intern bei 5°C unter Sauerstoff-Begasung 6 d, engt i. Vak. ein, nimmt in wenig Dichlormethan auf und trennt Rose bengale an einer ca. 1 cm hohen Kieselgelschicht durch SC ab. Den i. Vak. erhaltenen Eindampfdruckstand löst man in 30 ml Methanol, saugt nach 2 d Stehenlassen im Tiefkühlschrank die ausgeschiedenen, sternförmig verwachsenen, farblosen Nadeln ab und kristallisiert aus Methanol (Klärung mit Aktivkohle) zu 0.199 g (16%) **11** mit Zers.-P. 116 – 117°C um. Die eingengte Primärmutterlauge erbringt als zweite Kristallfraktion **5**. Trennung des Mutterlaugenrückstands durch DC liefert neben 0.306 g (56%) Benzoesäure-methylester noch **5**, insgesamt 0.267 g (33%), mit Zers.-P. 254 bis 255°C (aus Methanol). **5** ist mit dem oben erhaltenen Produkt identisch (IR-, ¹H-NMR-Vergleich, Misch.-Schmp.). Zur Erfassung gasförmiger Produkte leitet man das Abgas während der Belichtung durch eine Bariumhydroxid-Lösung, wobei 0.120 g (15%) Bariumcarbonat ausfallen, und anschließend durch verd. Salzsäure. Das Filtrat der Bariumhydroxid-Lösung enthält Cyanid-Ionen (Nachweis als Berliner Blau), während in der verd. Salzsäure-Lösung Ammonium-Ionen

nachweisbar sind (Neßlers Reagenz). Gaschromatographisch lassen sich in der Belichtungslösung 0.004% Methylurethan nachweisen.

b) *Kontrollversuch*: Ein Versuch wie unter a) beschrieben zeigt ohne Methanol-Zusatz keine Umsetzung.

11: IR (KBr): 3058, 3017, 2998, 2950, 2842 (CH), 1748 (C=O), 1606, 1598, 1579 (C=C), 1305, 1278 (C-N), C-O), 769, 753, 702, 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.32$ (s; 3H, OCH_3), 3.87 (s; 3H, CO_2CH_3), 6.67–7.67 (m; 10H, 2 C_6H_5). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 50.07$ (q, $J = 144.7$ Hz; OCH_3), 52.77 (q, $J = 148.6$ Hz; OCH_3), 114.89 (m; 2 C, Aromaten-C), 117.47 (m; C-5), 121.92 (m; 1 C, Aromaten-C), 126.65 (m; 2 C, Aromaten-C), 128.33 (m; 2 C, Aromaten-C), 128.76 (m; 2 C, Aromaten-C), 129.89 (m; 1 C, Aromaten-C), 135.79 (m; 1 C, Aromaten-C), 138.99 (m; 1 C, Aromaten-C), 142.07 (s; C-2), 156.26 (q, $^3J_{\text{CH}} = 4.1$ Hz; CO_2CH_3). – MS (220°C): $m/e = 313$ (7.5%), 312 (33, M^+), 281 (7.5, $\text{M}^+ - 31$), 253 (2), 177 (13), 176 (100, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$), 105 (9), 97 (5), 92 (9), 91 (90, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 85 (5), 71 (6), 57 (8).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (312.3) Ber. C 65.38 H 5.16 N 8.97 Gef. C 65.37 H 5.14 N 9.20

Überführung von 11 in Oxo(2-phenylhydrazino)essigsäure-methylester (10): Nach 2 d Stehenlassen bei Raumtemp. einer Lösung aus 37.7 mg (0.12 mmol) 11, 2.0 ml Aceton, 0.5 ml Wasser und einem Tropfen 2 N HCl engt man i. Wasserstrahlvak. (Bad < 25°C) ein, wobei nach Anreiben des öligen Rückstands mit 2.0 ml Ether 10.0 mg 10 als farblose Blättchen mit Schmp. 144.5–146°C anfallen. DC-Trennung des Mutterlaugenrückstands mit Toluol/Ether (9:1) liefert neben 11.2 mg (68%) Benzoesäure-methylester (IR-Vergleich mit authent. Material) weitere 10.7 mg 10, Gesamtausb. 20.7 mg (88%).

Unabhängige Synthese von 10: Zur gesättigten etherischen Lösung aus 1.24 g (10.5 mmol) Oxalsäure-dimethylester tropft man unter Schütteln 1.10 g (10.2 mmol) Phenylhydrazin, saugt nach 5 h den Kristallbrei ab, wäscht mit Ether, kocht das Kristallisat 5 min in 20 ml Methanol, filtriert und versetzt das heiße Filtrat mit 10 ml Wasser. Es scheiden sich 0.460 g (23%) farblose Nadeln mit Schmp. 145.5–146°C ab, identisch mit obigem Abbauprodukt (Misch.-Schmp., IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich). – IR (KBr): 3277 (NH), 3095, 3050, 2995, 2940 (CH), 1740, 1708, 1685 (C=O), 1601 (C=C), 760, 751, 700 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93$ (s; 3H, OCH_3), 6.17 (br. s; 1H, NH), 6.65–7.50 (m; 5H, C_6H_5), 8.72 (br. s; 1H, NH).

1) Aus der Diplomarbeit K.-H. Schenk, Univ. Wuppertal 1982.

2) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, Adv. Heterocycl. Chem. **19**, 1 (1976).

3) C. G. Newton und C. A. Ramsden, Tetrahedron **38**, 2965 (1982).

4) B. Hansen, N. Harrit, A. Holm, N. H. Toubro und K. T. Potts, Tetrahedron **35**, 229 (1979).

5) V. Bhat, V. M. Dixit, B. G. Ugarker, A. M. Trozzolo und M. V. George, J. Org. Chem. **44**, 2957 (1979).

6) H. Kato, K. Tani, H. Kurumisawa und Y. Tamura, Chem. Lett. **1980**, 717.

7) H. Gotthardt, O. M. Huss und S. Schoy-Tribbensee, Chem. Ber. **114**, 285 (1981).

8) R. Grashey, M. Baumann und R. Hamprecht, Tetrahedron Lett. **1970**, 5083.

9) S. Trofimenko, E. L. Little und H. F. Mower, J. Org. Chem. **27**, 433 (1962).

10) H. Hübner, Liebigs Ann. Chem. **124**, 315 (1862).

11) W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2788 (1958).