

Enhydrazine, 24¹⁾

Pyrazolidine durch Cycloadditionen mit dem Azomethin-imin aus 2-(1-Methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester

Wolfgang Sucrow^{*)}*, Dhananjay Rau^{*)}, Axel Fehlauer^{*)} und Joachim Pickardt^{**)}

Fachbereich Naturwissenschaften II der Gesamthochschule Paderborn,

Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn^{*)}, und

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin^{**)}

Eingegangen am 6. Juli 1978

Das aus der Titelverbindung **1** basenkatalysiert gebildete Azomethin-imin **2** kann durch Dipolarophile abgefangen werden. So gibt Fumarsäure-dimethylester die Pyrazolidine **4a** und **b**, Maleinsäure-dimethylester daneben auch **4c** und **d**. Die Stereochemie der Addukte wird durch chemische Reaktionen, NMR-Spektren und – im Falle von **4b** – Kristallstrukturanalyse aufgeklärt. Acrylonitril und Fumaronitril verhalten sich ähnlich.

Enehydrazines, 24¹⁾

Pyrazolidines from Cycloadditions with the Azomethine Imine of Dimethyl 2-(1-Methylhydrazino)-maleate

The azomethine imine **2** which is formed base-catalyzed from the title compound **1** can be trapped by dipolarophiles. Thus dimethyl fumarate gives the pyrazolidines **4a** and **b**, dimethyl maleate additionally **4c** and **d**. The stereochemistry of the adducts is elucidated by chemical reactions, NMR spectra and – in the case of **4b** – crystal structure analysis. Acrylonitrile and fumaronitrile behave similarly.

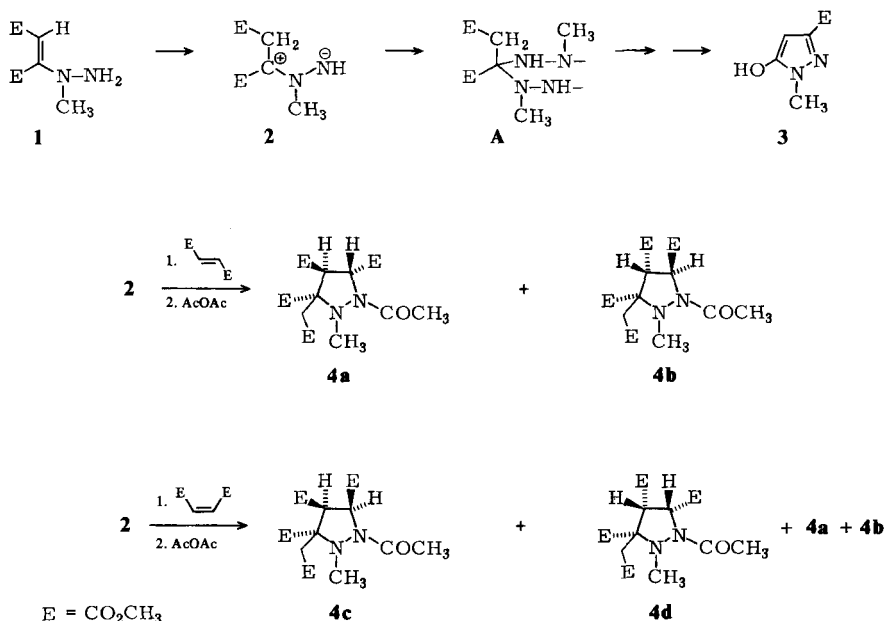
Die Cyclisierung des Enhydrazins **1** zu 5-Hydroxy-1-methyl-3-pyrazolcarbonsäure-methylester (**3**) verläuft über eine Zwischenstufe des Typs **A**¹⁾. Wir vermuteten, daß **A** über das Azomethin-imin **2** gebildet wird, und versuchten, dieses durch 1,3-Dipolare Cycloaddition abzufangen.

Reaktion von 1 mit Fumar- und Maleinsäure-dimethylester

Bei der Umsetzung von **1** mit überschüssigem Fumarsäure-dimethylester unter Stickstoff in Dimethylformamid/Triethylamin (5 : 1) bei 80°C bilden sich durch Addition an **2** zwei stereoisomere Pyrazolidine, die nur durch Acetylierung zu den stabilen, kristallinen Derivaten **4a** und **b** vor der Dehydrierung bewahrt werden können. Man isolierte 21% **4a** und 40% **4b**. Ihre Bildung erfolgt stereospezifisch²⁾ bezüglich des Fumarsäure-dimethylesters, wie an der gemeinsamen Kopplungskonstante $J_{3,4}$ ca. 9 Hz abgelesen werden kann, die hier offenbar *trans*-ständige Protonen anzeigt. Weniger spezifisch und mit geringerer Ausbeute verläuft die Addition an Maleinsäure-dimethylester, der sich unter den Bedingungen der Reaktion langsam in Fumarsäure-dimethylester umwandelt.

Deshalb isoliert man nicht nur die ebenfalls kristallinen 3,4-*cis*-Isomeren **4c** und **d** mit den Kopplungskonstanten $J_{3,4} = 10.5$ Hz, sondern in größerer Menge daneben wieder **4a** und **b**. Die geringe Ausbeute beruht z. T. auf der Schwierigkeit, die vier Isomeren zu trennen.

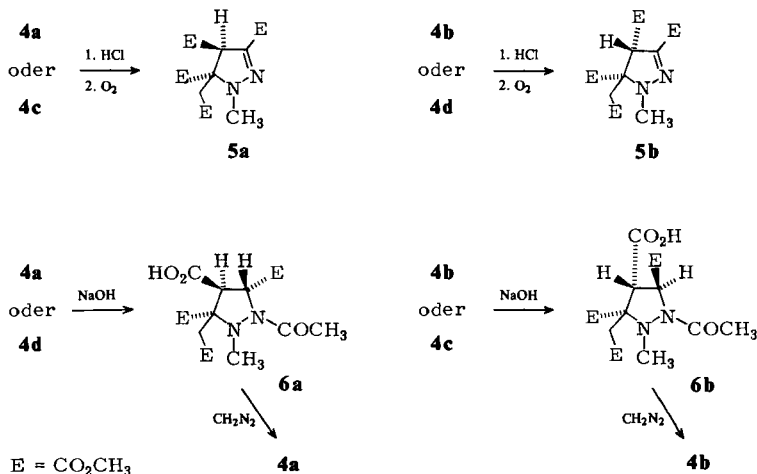
Die NMR-Spektren von **4a–d** weisen je 6 Methylsingulets auf, die Protonen der 5-Methylen-
gruppen sind außer bei **4d** anisochron, das Dublett von 3-H erscheint durch die Nachbarschaft
von N-2 bei tieferem Feld als das von 4-H.



Abgesehen von der relativen Konfiguration der Zentren C-3 und C-4 blieb die stereochemische Zuordnung zunächst unsicher. Aus der von *Sustmann, Huisgen* und *Huber* beschriebenen Hochfeldverschiebung 4-*cis*-ständiger Protonen neben 5-Methylgruppen in 2-Pyrazolinen und der Zuordnung eines ähnlichen Pyrazolins³⁾ konnte unter Vorbehalt gefolgert werden, daß das bei höherem Feld erscheinende 4-H (δ ca. 3.73 in **4b** und 3.90 in **4d**) zur 5-Methoxycarbonylmethyl-Gruppe *cis*-ständig und das bei tieferem Feld erscheinende ($\delta = 4.30$ in **4a** und 4.43 in **4c**) zu dieser *trans*-ständig angeordnet sein dürfte. *Huisgen*³⁾ weist jedoch darauf hin, daß bei gesättigten 5gliedrigen Ringen größere Abweichungen der mit Hilfe von Inkrementen abgeschätzten chemischen Verschiebungen auftreten als bei 2-Pyrazolinen.

Wir haben in den Addukten **4a–d** deshalb die Amidgruppe mit Salzsäure verseift. Die dabei entstehenden Pyrazolidine werden von Luftsauerstoff spontan zu den 2-Pyrazolinen dehydriert. Diese Reaktion verläuft spezifisch: **4a** und **c** bilden das kristalline **5a**, **4b** und **d** dagegen das ölige Pyrazolin **5b**. Auf diese beiden Pyrazoline dürfen nun die Verschiebungsregeln von *Sustmann, Huisgen* und *Huber*³⁾ angewendet werden: da das 4-H in **5a** mit $\delta = 4.80$ bei tieferem Feld als in **5b** ($\delta = 4.62$) erscheint, dürfte es

in **5a** *trans*- und in **5b** *cis*-ständig zur 5-Methoxycarbonylmethyl-Gruppe angeordnet sein. Die isomeren Pyrazoline **5a** und **b** bilden sich auch, wenn man Fumarsäure- oder Maleinsäure-dimethylester mit **2** unter Luftsauerstoff umgesetzt. Aus dem erhaltenen Gemisch läßt sich **5b** jedoch nicht rein abtrennen.



Bei der alkalischen Verseifung der Pyrazolidine **4a–d** mit einem Äquivalent Natronlauge erhält man selektiv zwei Monocarbonsäuren, denen auf Grund der Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ ca. 9 Hz *trans*-Konfiguration an diesen Zentren zukommt. **4a** und **d** bilden **6a**, **4b** und **c** **6b**. Da sich die Paare **4a, d** und **4b, c** nur durch die Konfiguration an C-4 unterscheiden, muß dieses Zentrum in **4c** und **d** epimerisiert worden sein. Behandlung von **6a** und **6b** mit Diazomethan führt zu **4a** bzw. **4b** zurück.

Welche der Estergruppen in den Isomeren **4** verseift wird, kann nicht mit voller Sicherheit angegeben werden. Die im übrigen fast gleichen NMR-Spektren von **4a** und **6a** bzw. **4b** und **6b** sprechen dafür, daß es sich um die 4-Methoxycarbonylgruppe handelt. Auch sind die 4-H-Signale in **6a** und **b** als einzige zu tieferem Feld verschoben ($\delta = 4.70$ bzw. 4.02).

Die Umsetzung von **2** wurde auch mit Maleinsäure-diethylester unter Stickstoff und in normaler Atmosphäre durchgeführt. Die entstandenen Produkte entsprechen im NMR-Spektrum – mit Ausnahme der Estergruppen am C-3 und C-4 – weitgehend den Verbindungen **4a–d** und **5a, b**, die den Verbindungen **4b** und **d** entsprechenden Diethylester konnten nicht getrennt werden. Im Fall von **4a** lassen sich auf diese Weise die Methylsingulets der Estergruppen an C-5 zuordnen, und man kann mit Sicherheit aussagen, daß nicht diese von der Verseifung zu **6a** betroffen sind.

Um die zur Stereochemie von **4a–d** entwickelten Gedanken weiter abzusichern, haben wir an **4b** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

Kristallstrukturanalyse von **4b**

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle, die Gitterkonstanten betragen $a = 1448.8(6)$, $b = 1272.6(3)$ und $c = 1002.6(6)$ pm.

Ein Kristall der Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm wurde auf einem Einkristalldiffraktometer Syntex P2₁ unter Verwendung monochromatisierter Mo-K α -Strahlung vermessen. Insgesamt wurden 1800 unabhängige Reflexe mit $2\Theta \leq 50^\circ$ erhalten, von denen 1589 Intensitäten aufweisen, die größer als die doppelte Standardabweichung sind.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden bestimmt (Mutan⁴⁾) und durch Least-squares-Rechnungen verfeinert⁵⁾. Dabei wurden für die Nicht-Wasserstoff-Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt und anschließend ebenfalls verfeinert, wobei die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome zu $U = 760 \text{ pm}^2$ angesetzt und konstant gehalten wurden. Es wurde ein R-Wert von 0.049 erreicht. Die Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Tab. 2 sind die Bindungslängen und -winkel im Molekül angegeben. Die Abb. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Tab. 1. Atomlagen und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von **4b***)

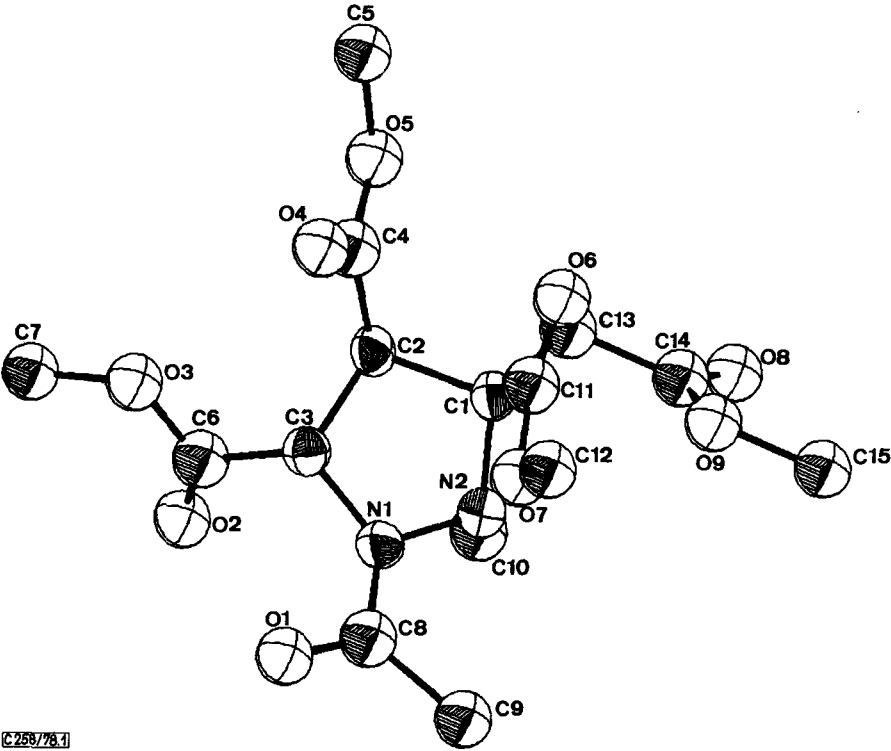
Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N(1)	628 (3)	4235 (3)	3113 (4)	340 (21)	265 (19)	327 (20)	19 (18)	-54 (18)	-28 (18)
N(2)	686 (3)	3538 (3)	4219 (4)	337 (21)	305 (21)	296 (19)	23 (19)	-8 (18)	-1 (18)
C(11)	1259 (3)	2658 (4)	3718 (5)	291 (24)	296 (23)	264 (23)	3 (20)	-26 (20)	11 (21)
C(2)	944 (3)	2559 (4)	2209 (4)	295 (23)	261 (25)	289 (24)	9 (21)	-57 (20)	2 (21)
C(3)	775 (3)	3716 (3)	1824 (4)	295 (24)	277 (24)	289 (22)	16 (20)	-9 (21)	-25 (21)
C(4)	1636 (3)	2020 (4)	1319 (5)	333 (25)	357 (26)	345 (27)	69 (21)	-86 (23)	-39 (23)
C(5)	2134 (5)	359 (6)	551 (9)	670 (51)	554 (43)	1424 (78)	192 (39)	163 (55)	-346 (51)
C(6)	-48 (3)	380 (4)	894 (5)	411 (27)	284 (26)	349 (26)	9 (22)	-48 (22)	24 (23)
C(7)	-476 (4)	3451 (6)	-1361 (6)	597 (39)	791 (44)	405 (33)	100 (36)	-188 (31)	-76 (35)
C(8)	799 (4)	5270 (4)	3240 (5)	373 (27)	283 (25)	480 (30)	16 (22)	-99 (26)	-55 (24)
C(9)	858 (5)	5699 (4)	4651 (6)	746 (42)	392 (31)	514 (35)	67 (33)	-141 (36)	-170 (30)
C(10)	-261 (4)	3241 (4)	4634 (6)	341 (28)	547 (35)	459 (31)	59 (26)	85 (26)	20 (29)
C(11)	2293 (3)	2927 (4)	3743 (5)	323 (25)	435 (27)	279 (24)	23 (21)	-50 (22)	44 (23)
C(12)	3428 (4)	4250 (6)	3791 (8)	432 (35)	728 (42)	848 (53)	-261 (33)	-86 (39)	29 (44)
C(13)	1102 (3)	1619 (4)	4468 (5)	416 (28)	309 (26)	328 (27)	5 (23)	-24 (22)	42 (23)
C(14)	1265 (4)	1707 (4)	5973 (5)	499 (32)	373 (28)	354 (28)	68 (24)	-2 (24)	89 (24)
C(15)	2197 (5)	2474 (5)	7660 (6)	869 (50)	793 (54)	378 (32)	4 (48)	-169 (34)	-45 (38)
O(1)	860 (3)	5826 (3)	2249 (4)	562 (23)	296 (19)	550 (22)	-11 (19)	-64 (21)	60 (18)
O(2)	-811 (2)	4060 (3)	1172 (4)	359 (19)	688 (25)	469 (21)	122 (20)	-69 (19)	-95 (21)
O(3)	227 (2)	3488 (3)	-316 (3)	416 (20)	689 (26)	344 (18)	108 (21)	-105 (17)	-70 (21)
O(4)	2230 (2)	2445 (3)	706 (4)	425 (21)	466 (22)	475 (21)	0 (19)	91 (18)	-13 (20)
O(5)	1478 (2)	982 (3)	1339 (4)	413 (20)	313 (19)	782 (28)	39 (16)	90 (22)	-139 (21)
O(6)	2877 (2)	2269 (3)	3585 (4)	320 (18)	502 (22)	592 (24)	62 (17)	-39 (19)	-73 (21)
O(7)	2454 (2)	3949 (3)	3854 (4)	312 (18)	369 (19)	639 (25)	-73 (15)	-78 (19)	6 (20)
O(8)	833 (3)	1222 (4)	6771 (4)	820 (31)	752 (31)	467 (23)	-131 (29)	29 (25)	131 (24)
O(9)	1946 (3)	2357 (4)	6254 (4)	655 (25)	686 (28)	320 (19)	-185 (24)	-92 (20)	19 (22)
H(21)	388 (41)	2157 (48)	2132 (62)						
H(31)	1410 (40)	4008 (49)	1336 (65)						
H(51)	2520 (46)	435 (51)	967 (68)						
H(52)	1888 (43)	208 (49)	-521 (68)						
H(53)	1934 (44)	-462 (50)	755 (68)						
H(71)	-541 (42)	4180 (50)	-1591 (63)						
H(72)	-1059 (42)	3152 (47)	-1185 (63)						
H(73)	-181 (45)	2819 (51)	-2031 (65)						
H(91)	120 (44)	5678 (48)	5228 (68)						
H(92)	1291 (43)	5256 (52)	5154 (73)						
H(93)	917 (45)	6153 (50)	4722 (63)						
H(101)	-651 (44)	3910 (50)	4882 (62)						
H(102)	-315 (44)	2857 (50)	5481 (63)						
H(103)	-580 (42)	2864 (50)	4067 (64)						
H(121)	3456 (42)	5102 (53)	3598 (69)						
H(122)	3532 (44)	4157 (51)	4416 (69)						
H(123)	3728 (43)	4031 (52)	3005 (67)						
H(131)	485 (43)	1362 (48)	4353 (63)						
H(132)	1501 (42)	1110 (48)	4148 (63)						
H(151)	2061 (45)	3198 (51)	7725 (65)						
H(152)	1594 (44)	2656 (52)	8059 (68)						
H(153)	2548 (41)	1809 (49)	8014 (62)						

*) Lageparameter $\times 10^4$, U_{ij} in pm^2 ,
die Temperaturfaktoren haben die Form:
$$T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2h^2U_{11} + b^*{}^2k^2U_{22} + c^*{}^2l^2U_{33} + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2b^*c^*lU_{23})]$$
.

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel in 4b

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N(1)– N(2)	142.3(5)	C(4)– O(4)	118.8(6)	N(2)– N(1)– C(3)	113.4(3)	C(3)– C(6)– O(2)	127.4(5)
N(1)– C(3)	146.7(6)	C(4)– O(5)	134.1(6)	N(2)– N(1)– C(8)	121.7(4)	C(3)– C(6)– O(3)	107.5(4)
N(1)– C(8)	134.7(6)	C(5)– O(5)	146.8(9)	C(3)– N(1)– C(8)	119.8(4)	O(2)– C(6)– O(3)	125.0(5)
N(2)– C(1)	148.2(6)	C(6)– O(2)	118.7(6)	N(1)– N(2)– C(1)	103.9(3)	N(1)– C(8)– C(9)	116.8(4)
N(2)– C(10)	148.4(7)	C(6)– O(3)	133.8(6)	N(1)– N(2)– C(10)	108.8(4)	N(1)– C(8)– O(1)	120.2(4)
C(1)– C(2)	158.6(6)	C(7)– O(3)	146.3(7)	C(1)– N(2)– C(10)	114.9(4)	C(9)– C(8)– O(1)	123.0(4)
C(1)– C(11)	153.7(6)	C(8)– O(1)	122.3(6)	N(2)– C(1)– C(2)	102.8(3)	C(1)– C(11)– O(6)	121.9(4)
C(1)– C(13)	153.8(7)	C(11)– O(6)	120.0(6)	N(2)– C(1)– C(11)	111.8(8)	C(1)– C(11)– O(7)	113.0(4)
C(2)– C(3)	154.1(7)	C(11)– O(7)	132.6(6)	N(2)– C(1)– C(13)	113.6(4)	O(6)– C(11)– O(7)	124.8(4)
C(2)– C(4)	150.7(7)	C(12)– O(7)	146.4(7)	C(2)– C(1)– C(11)	108.3(4)	C(1)– C(13)– C(14)	113.4(4)
C(3)– C(6)	151.8(7)	C(14)– O(8)	118.8(7)	C(2)– C(1)– C(13)	110.9(4)	C(13)– C(14)– O(8)	123.0(5)
C(8)– C(9)	151.8(7)	C(14)– O(9)	131.9(7)	C(11)– C(1)– C(13)	109.1(4)	C(13)– C(14)– O(9)	111.8(4)
C(13)– C(14)	153.2(7)	C(15)– O(9)	146.4(7)	C(1)– C(2)– C(3)	102.1(4)	O(8)– C(14)– O(9)	125.2(5)
				C(1)– C(2)– C(4)	114.1(4)	C(6)– O(3)– C(7)	116.8(4)
				C(3)– C(2)– C(4)	113.1(4)	C(4)– O(5)– C(5)	114.4(4)
				N(1)– C(3)– C(2)	103.5(3)	C(11)– O(7)– C(12)	115.0(4)
				N(1)– C(3)– C(6)	113.2(4)	C(14)– O(9)– C(15)	117.1(5)
				C(2)– C(3)– C(6)	110.3(4)		
				C(2)– C(4)– O(4)	125.5(5)		
				C(2)– C(4)– O(5)	109.1(4)		
				O(4)– C(4)– O(5)	125.4(5)		

C 258/78.1



C 258/78.1

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 4b

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag für den Bau von **4b**. In Tab. 3 ist die Gleichung der Ausgleichsebene durch die Ringatome N(1), N(2), C(1), C(2) und C(3) angegeben (aus Zweckmäßigkeitsgründen wird bei der Kristallstrukturanalyse eine vom Rest der Arbeit abweichende Zählweise verwendet), ferner werden die Abstände einiger wichtiger Atome von dieser Ausgleichsebene aufgeführt. Die Kohlenstoffatome C(4) und C(11) liegen oberhalb, C(6) dagegen unterhalb dieser Ebene. Daraus folgt, daß die Estergruppen an C(1) und C(2) in *cis*-Stellung zueinander stehen, während die Estergruppe an C(3) *trans*-ständig zu der am Atom C(2) angeordnet ist.

Tab. 3. Ausgleichsebene durch den Fünfring und Abstände einiger Atome von dieser Ebene

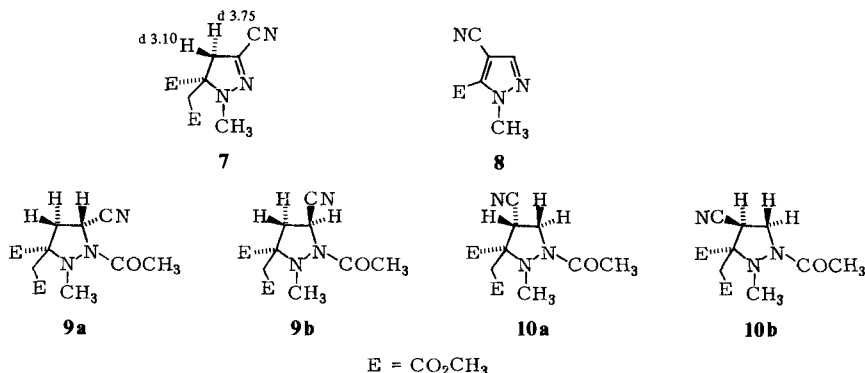
Atome, durch welche die Ebene definiert ist, Abstände in pm		Atome außerhalb der Ebene, Abstände in pm	
N(1)	6.0	C(4)	54.5
N(2)	-18.6	C(6)	-98.0
C(1)	23.3	C(8)	73.3
C(2)	-18.8	C(10)	-161.8
C(3)	8.0	C(11)	175.9
		C(13)	-44.5
Ebenengleichung ^{a)} :			
$0.9418 \cdot X + 0.3348 \cdot Y - 0.0304 \cdot Z - 250.45 = 0$			

^{a)} X, Y, und Z sind orthogonale Koordinaten in pm.

Die Bindungslängen und -winkel im Molekül entsprechen den Erwartungswerten, lediglich der Abstand C(1)–C(2) erscheint etwas zu lang.

Reaktion von 1 mit Acrylonitril

Bei der Umsetzung von 1 mit Acrylonitril in 60°C warmem DMF/Triethylamin (7 : 1) unter Luftsauerstoff erhält man 14% öliges 3-Cyanpyrazolin 7 und 43% 4-Cyan-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (8). Dieses Pyrazolderivat ist offenbar aus einem 4-Cyan-2-pyrazolin durch Eliminierung von Essigsäure-methylester im Sinne einer Retro-Michael-Addition entstanden. Dazu ist die Aktivierung des 4-H durch eine 4-ständige Nitrilgruppe erforderlich, denn 7 bildet auch bei der Destillation bei 200°C kein Pyrazol. Das Verhältnis der Ausbeuten von 8 und 7 zeigt deutlich die Regioselektivität in Richtung auf eine Michael-Addition²⁾.



Im NMR-Spektrum von **7** sind die beiden 4-H-Dubletts klar im Sinne der Inkremente von *Sustmann, Huisgen* und *Huber*³⁾ unterschieden: Das zur Methoxycarbonylmethyl-Gruppe *cis*-ständige 4-H erscheint bei höherem Feld ($\delta = 3.10$), das *trans*-ständige bei tieferem ($\delta = 3.75$).

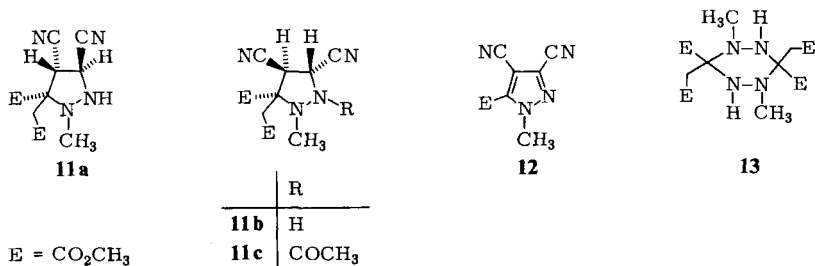
Fängt man das Azomethin-imin **2** mit Acrylonitril unter Ausschluß von Luftsauerstoff ab und acetyliert sofort, so erhält man alle vier isomeren Pyrazolidine **9a, b** und **10a, b**. Die Trennung ist sehr mühevoll, und nicht zuletzt deshalb sind auch die Ausbeuten gering, **10a** konnte nur unter Abwandlung der Reaktionsbedingungen rein erhalten werden.

Die Zuordnung ergibt sich zunächst aus der Forderung, daß die Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den 3-H- und 4-H-Signalen in **9a, b** größer sein muß als in **10a, b**, da in **9a, b** N-2 und die Nitrilgruppe zugleich auf 3-H einwirken. Die beiden Methylenprotonen in der 4-Position von **9a** und **b** unterscheiden sich sehr stark untereinander. Wir haben das jeweils bei höherem Feld liegende *cis*-ständig zur 5-Methoxycarbonylmethylen-Gruppe angenommen. Über die Kopplungskonstanten ($J_{3,4-trans}$ ca. 8, $J_{3,4-cis}$ ca. 10 Hz) kann die 3-Nitrilgruppe in **9a** dann *trans*- und in **9b** *cis*-ständig zur 5-Methoxycarbonylmethyl-Gruppe angeordnet werden. In **9a** wird diese Zuordnung durch einen unerwarteten Befund zusätzlich bestätigt: Das tiefliegende 4-H-Signal ($\delta = 3.36$) erscheint nicht nur als Doppeldublett mit Kopplungskonstanten von $J_{3,4-trans} = 8$ und $J_{4,4} = 14$ Hz, sondern es ist zusätzlich durch eine W-Kopplung von 2 Hz aufgespalten. Diese Kopplung kann auch an einem der beiden anisochronen Protonen der 5-Methylengruppe beobachtet werden. Eine W-förmige Anordnung kann hier jedoch nach Modellbetrachtungen nur dann vorliegen, wenn das fragliche 4-Proton *trans*-ständig zur 5-Methoxycarbonylmethylen-Gruppe steht. Mit den im experimentellen Teil angegebenen Daten konnte der Bereich CH_2-4 und der 5- CH_2 -Gruppe im NMR von **9a** korrekt simuliert werden.

Im Paar **10a, b** liegen die 4-H-Doppeldubletts ebenfalls um ca. 0.7 ppm auseinander. Wir haben deshalb das Isomere mit dem höheren 4-H-Signal ($\delta = 3.59$) der Formel **10a**, das mit dem tieferen ($\delta = 4.26$) **10b** zugeordnet. Über die Kopplungskonstanten kann man die beiden Doppeldubletts der CH_2-3 -Gruppen unterscheiden.

Reaktionen von **1** mit Fumaronitril

Die Reaktion von **1** mit Fumaronitril in Dimethylformamid/Triethylamin (5:1) ist nach 30 min beendet. Man erhält in mäßiger Ausbeute die beiden kristallinen Pyrazolidine **11a** und **b**, die während der kurzen Reaktionszeit gegen Dehydrierung stabil sind. In beiden scheint die *trans*-Konfiguration des Dinitrils bewahrt worden zu sein, denn die Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ sind 4 Hz bei **11a** und 6 Hz bei **11b**.



Die Signale für die 4-Protonen sind aber so ähnlich ($\delta = 4.08$ für **11a** und 4.13 für **11b**), daß sie für eine Zuordnung der Stereochemie nicht herangezogen werden können. Das letzte Signal und die der 3-Protonen sind vom NH-Signal überdeckt und können erst nach Austausch mit D₂O abgelesen werden.

Von den beiden Isomeren läßt sich nur **11b** zu **11c** acetylieren. Die Acetylverbindung zeigt $J_{3,4} = 7.5$ Hz, und das 4-H-Signal liegt mit $\delta = 4.63$ so tief, daß es zur 5-Methoxycarbonylmethyl-Gruppe *trans*-ständig angeordnet sein dürfte. Daraus folgt dann auch die Stereochemie von **11a** und **b**. Bei längerer Behandlung von **11a** und **b** mit DMF/Triethylamin unter Luftsauerstoff bei 60°C bilden sich wohl 2-Pyrazoline, die aber unter diesen Bedingungen Essigester zum Pyrazol **12** eliminieren.

Schlußbetrachtung

Die Resultate unserer Untersuchungen beweisen, daß das Azomethin-imin **2** unter den angewandten Bedingungen gebildet wird. Da Azomethin-imine bei Abwesenheit von Dipolarophilen zu Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen dimerisieren⁶⁾, vermuten wir, daß der Zwischenstufe **A** bei der obenerwähnten Cyclisierung die Konstitution **13** zukommt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit sowie der Schering AG, Berlin, für großzügige Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177, KBr. — UV: Varian Techtron 635 M, Methanol „Uvasol“. — NMR: Varian EM 390, CDCl₃, TMS als innerer Standard, δ -Werte. — MS: Varian MAT 311 A, 70 eV. — Schmelzpunkte: Büchi, SMP-20.

Umsetzung von 1 mit Fumarsäure-dimethylester: Man erwärmte die Lösung von 1.88 g (10 mmol) **1** und 2.88 g (20 mmol) Fumarsäure-dimethylester in DMF/Triethylamin (5:1) unter Stickstoff 6 h auf 80°C. Nach Zusatz von Acetanhydrid erwärmte man noch 2 h, belüftete, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte an einer langen Säule mit 600 g Kieselgel 60. Mit CH₂Cl₂/Essigester/Methanol (75:20:5) eluierte man (3*R*,4*S*,5*S*;3*S*,4*R*,5*R*)-2-Acetyl-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-3,4,5-pyrazolidintricarbonsäure-trimethylester (**4a**), aus Ether 0.80 g (21%), Schmp. 136°C.

IR: 1740–1760, 1680 cm⁻¹. — NMR: COCH₃ $\delta = 2.20$; NCH₃ δ 2.56; 5-CH₂ δ 2.93, δ 3.10 ($J = 16.5$ Hz); OCH₃ δ 3.61, δ 3.70, δ 3.76, δ 3.83; 4-H δ 4.30; 3-H δ 5.10 ($J = 9.3$ Hz). — MS: $m/e = 374$ (M⁺, 35%); 332 (77); 301 (38); 273 (100); 239 (83); 213 (56); 181 (27).

C₁₅H₂₂N₂O₉ (374.4) Ber. C 48.13 H 5.92 N 7.48

4a Gef. C 48.12 H 6.05 N 7.81 **4c** Gef. C 48.21 H 5.90 N 7.47

4b Gef. C 48.33 H 5.94 N 7.52 **4d** Gef. C 48.06 H 6.01 N 7.49

Mit CH₂Cl₂/Essigester/Methanol (65:20:15) eluierte man (3*S*,4*R*,5*S*;3*R*,4*S*,5*R*)-2-Acetyl-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-3,4,5-pyrazolidintricarbonsäure-trimethylester (**4b**), aus Ether 1.50 g (40%), Schmp. 103°C.

IR: 1755, 1730, 1670 cm⁻¹. — NMR: COCH₃ $\delta = 2.25$; NCH₃ δ 2.67; 5-CH₂ δ 2.82, δ 3.51 ($J = 16.5$ Hz); OCH₃ δ 3.67, δ 3.72, δ 3.77 (6H); 4-H 3.72–3.75 (verdeckt); 3-H δ 5.12 ($J = 9.0$ Hz). — MS wie bei **4a**.

In den Mutterlaugen fand man keine NMR-Signale von **4c** oder **4d**.

(3*S*,4*S*,5*S*;3*R*,4*R*,5*R*)- und (3*R*,4*R*,5*S*;3*S*,4*S*,5*R*)-2-Acetyl-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-3,4,5-pyrazolidintricarbonsäure-trimethylester (**4c** und **d**): Man erwärmte die Lösung von 1.88 g (10 mmol) **1** und 9.0 g (ca. 0.05 mol) Maleinsäure-dimethylester in DMF/Triethylamin (5:1) unter Stickstoff 24 h auf 80°C. Nach Aufarbeitung wie oben eluierte man mit CH₂Cl₂/Essigester/Methanol (75:20:5) **4a**, aus Ether 0.41 g (11%), Schmp. 136°C, Spektren wie oben; unter gradueller Steigerung des Methanolanteils eluierte man **4c**, aus Ether 0.24 g (6%), Schmp. 156°C.

IR: 1755–1735, 1660 cm^{-1} . — NMR: COCH_3 s δ = 2.06; NCH_3 s 2.81; 5- CH_2 d 2.89, d 3.21 (J = 16.5 Hz); OCH_3 s 3.66 (6H), s 3.68, s 3.70; 4-H d 4.43; 3-H d 5.30 (J = 10.5 Hz). — MS wie bei **4a**.

Mit CH_2Cl_2 /Essigester/Methanol (65:20:15) eluierte man **4b**, aus Ether 0.46 g (12%), Schmp. 103°C, Spektren wie oben, und anschließend **4d**, aus Ether 0.20 g (5%), Schmp. 114°C.

IR: 1730–1760, 1615 cm^{-1} . — NMR: COCH_3 s δ = 2.22; NCH_3 s 2.87; 5- CH_2 s 2.83; 4-H d 3.90; 3-H d 5.05 (J = 10.5 Hz). — MS wie bei **4a**.

(4*R*,5*S*;4*S*,5*R*)-5-(Methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-2-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (**5a**)

a) Die Lösung von 0.10 g (0.27 mmol) **4a**, 0.5 ml konz. Salzsäure und 0.5 ml Methanol wurde 3 h gekocht. Man verdünnte mit Wasser, neutralisierte mit Natronlauge, schüttelte mit CH_2Cl_2 aus und kristallisierte den Rückstand aus Ether, 54 mg (61%) **5a**, Schmp. 73°C.

IR: 1735–1750, 1715, 1700, 1560 cm^{-1} . — UV: λ_{max} = 306 nm (ϵ = 16700). — NMR: NCH_3 s δ = 3.07; 5- CH_2 d 2.93, d 3.27 (J = 16.5 Hz); OCH_3 s 3.66, s 3.68, s 3.78, s 3.81; 4-H s 4.80. In der Mutterlauge keine Signale von **5b**. — MS: m/e = 330 (M^+ , 4%); 271 (16); 239 (100); 225 (36); 206, 207 (64).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$ (330.3) Ber. C 47.27 H 5.49 N 8.48 Gef. C 47.31 H 5.45 N 8.18

b) Man setzte 0.10 g **4c** wie unter a) um, aus Ether 42 mg (48%) **5a**, Schmp. 73°C, Spektren wie oben. In der Mutterlauge keine Signale von **5b**.

(4*S*,5*S*;4*R*,5*R*)-5-(Methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-2-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (**5b**)

a) Man setzte 0.10 g **4b** wie bei **4a** um und destillierte bei 0.05 Torr/180°C (Bad) in ein Kugelrohr, 54 mg (61%) **5b**.

IR: 1755, 1745, 1735, 1710, 1560 cm^{-1} . — UV: λ_{max} = 306 nm (ϵ = 15000). — NMR: 5- CH_2 s δ = 3.00; NCH_3 s 3.20; OCH_3 s 3.70, s 3.72, s 3.75, s 3.80; 4-H s 4.62. Im Rohprodukt keine Signale von **5a**. — MS wie bei **5a**.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8$ (330.3) Ber. C 47.27 H 5.49 N 8.48 Gef. C 47.75 H 5.57 N 8.53

b) Man setzte 0.10 g **4d** wie bei **4a** um und destillierte bei 0.05 Torr/180°C (Bad) in ein Kugelrohr, 62 mg (70%) **5b**, Spektren wie oben, im Rohprodukt keine Signale von **5a**.

Reaktion von 1 mit Fumar- und Maleinsäure-dimethylester unter Luft: Man erwärmte die Lösung von 0.94 g (5 mmol) **1** und 1.60 g (1.1 mmol) Maleinsäure-dimethylester in 4 ml DMF/Triethylamin (5:1) 24 h auf 80°C. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographierte man an 300 g Kieselgel 60 und eluierte mit CH_2Cl_2 /10–15% Essigester **5a**, aus Ether 0.18 g (11%), Schmp. 73°C, Spektren wie oben. Anschließend eluierte man ein öliges Gemisch aus **5a** und **b**, das nicht getrennt werden konnte, NMR-Spektrum von **5b** wie oben.

Die Umsetzung mit Fumarsäure-dimethylester wurde analog durchgeführt und führte zum gleichen Resultat.

Partielle Verseifung von **4a** und **d**

a) Die Lösung von 0.10 g (0.27 mmol) **4a** und 10.8 mg (0.27 mmol) Natriumhydroxid in 40 ml Methanol wurde 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, nahm mit Wasser auf, säuerte mit verd. Salzsäure an und schüttelte mit CH_2Cl_2 aus. Aus CHCl_3 74 mg (76%) (3*R*,4*S*,5*S*;3*S*,4*R*,5*R*)-2-Acetyl-3,5-bis(methoxycarbonyl)-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-4-pyrazolidincarbonsäure (**6a**), Schmp. 190°C.

IR: 1720–1770, 1620 cm^{-1} . — NMR: COCH_3 s δ = 2.27; NCH_3 s 2.53; 5- CH_2 d 2.82, d 3.10 (J = 16.5 Hz); OCH_3 s 3.62, s 3.72, s 3.85; 4-H d 4.70; 3-H d 5.09 (J = 9.3 Hz). In der Mutterlauge

keine Signale von **6b**. — MS: m/e = 360 (M^+ , 21%); 318 (96); 301 (31); 299 (29); 287 (54); 259 (100); 239 (81); 181 (69).

$C_{14}H_{20}N_2O_9$ (360.3) Ber. C 46.67 H 5.59 N 7.77

6a Gef. C 46.80 H 5.32 N 7.73

6b Gef. C 46.84 H 5.65 N 7.74

b) Man verfuhr genauso mit 0.10 g **4d** und erhielt aus $CHCl_3$ 82 mg (84%) **6a**, Schmp. 190°C, Spektren wie oben; in der Mutterlauge keine Signale von **6b**.

Partielle Verseifung von **4b** und **c**

a) Man verseifte 0.10 g **4b** wie bei **4a** und erhielt aus $CHCl_3$ 70 mg (72%) (3*S*,4*R*,5*S*; 3*R*,4*S*,5*R*)-2-Acetyl-3,5-bis(methoxycarbonyl)-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-4-pyrazolidincarbonsäure (**6b**), Schmp. 184°C.

IR: 1720–1770, 1620 cm^{-1} . — NMR: $COCH_3$ s δ = 2.37; NCH_3 s 2.58; 5- CH_2 d 2.83, d 3.63 (J = 16.5 Hz); OCH_3 s 3.67, s 3.73, s 3.77; 4-H d 4.02; 3-H d 4.98 (J = 9.0 Hz). In der Mutterlauge keine Signale von **6a**. — MS: m/e = 360 (M^+ , 14%); 318 (84); 301 (38); 299 (13); 269 (35); 259 (100); 239 (67); 181 (56).

c) Man verseifte 0.10 g **4c** genauso und erhielt aus $CHCl_3$ 62 mg (64%) **6b**, Schmp. 184°C, Spektren wie oben, in der Mutterlauge keine Signale von **6a**.

Rückveresterung von **6a**: Man versetzte die Lösung von 30 mg **6a** in 2 ml Methanol/Wasser (10:1) mit etherischer Diazomethanolösung, bis die Gelbfärbung bestehen blieb, dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus Ether: 30 mg (96%) **4a**, Schmp. 136°C, Spektren wie oben.

Rückveresterung von **6b**: Man setzte 30 mg **6b** wie vorstehend um und erhielt aus Ether 28 mg (90%) **4b**, Schmp. 103°C, Spektren wie oben.

Reaktion von **1** mit Acrylonitril unter Luft: Man erwärmte die Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **1** und 0.33 g (6.2 mmol) Acrylonitril in 4.6 ml DMF/Triethylamin (7:1) 3 h auf 60°C, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH_2Cl_2 /Essigester/Methanol (7:2:1) an 150 g Kieselgel und trennte den Rückstand des Eluats (0.63 g) durch Kugelrohrdestillation bei 0.5 Torr. Bei 130°C (Bad) erhielt man 4-Cyan-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (**8**), aus CCl_4 0.38 g (43%), Schmp. 80°C (Kofler-Heizbank).

IR: 2243, 1738 cm^{-1} . — UV: λ_{max} = 239 nm (ϵ = 9500). — NMR: NCH_3 s δ = 4.01; OCH_3 s 4.23; 3-H s 7.82. — MS: m/e = 165 (M^+), 164, 150, 139, 134, 106.

$C_7H_7N_3O_2$ (165.2) Ber. C 50.91 H 4.27 N 25.44 Gef. C 51.15 H 4.47 N 25.19

Bei 200°C (Bad) erhielt man 0.18 g (14%) öligen 3-Cyan-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-2-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester (**7**).

IR: 2220, 1740, 1540 cm^{-1} . — UV: λ_{max} 295.5 nm (ϵ = 12900). — NMR: NCH_3 s δ = 3.08; 5- CH_2 d 2.72, d 3.21 (J = 16.5 Hz); 4-H *cis* zu 5- $CH_2CO_2CH_3$ d 3.10; 4-H *trans* zu 5- $CH_2CO_2CH_3$ d 3.75 (J = 17.3 Hz); OCH_3 s 3.74, s 3.84. — MS: m/e = 239.0893, ber. 239.0906 (M^+); 166, 165, 106.

$C_{10}H_{13}N_3O_4$ (239.2) Ber. C 50.21 H 5.98 N 17.56 Gef. C 50.38 H 5.41 N 17.25

(3*R*,5*R*;3*S*,5*S*)-, (3*S*,5*R*;3*R*,5*S*)-2-Acetyl-3-cyan- und (4*R*,5*R*;4*S*,5*S*)-2-Acetyl-4-cyan-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-5-pyrazolidincarbonsäure-methylester (**9a**, **9b** und **10b**): Die Lösung von 1.88 g (10 mmol) **1** und 6 ml Acrylonitril in 10 ml DMF/Triethylamin (5:1) wurde in einer Stickstoffatmosphäre 24 h auf 80°C erwärmt. Man setzte 2 ml Acetanhydrid zu, erwärmte noch 2 h, belüftete, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte das erhaltene Öl (2.7 g) an 300 g Kieselgel 60. Mit CH_2Cl_2 /10% Essigester eluierte man 0.34 g Gemisch von **9a** und **9b**, das durch fraktionierte Kristallisation aus Ether (**9b** schwerer löslich) getrennt wurde.

9a, 50 mg (2%), Schmp. 138°C. — IR: 2245, 1730–1755, 1675 cm^{-1} . — NMR: $COCH_3$ s δ = 2.18; NCH_3 s 2.63; 5- CH_2 d 2.86 (J = 16.5 Hz), dd 3.23 (J = 2.0 und 16.5 Hz); 4-H *cis* zu

5-CH₂CO₂CH₃ dd 2.73 (*J* = 10.0 und 14.0 Hz); 4-H *trans* zu 5-CH₂CO₂CH₃ ddd 3.36 (*J* = 2.0, 8.0 und 14.0 Hz); OCH₃ s 3.64, s 3.82; 3-H dd 4.86 (*J* = 8.0 und 10.0 Hz); mit den zu 5-CH₂, CH₂-4 und 3-H gegebenen δ - und *J*-Werten konnte dieser Teil des NMR-Spektrums mit einem ITR-CAL-Programm und einem Rechner PN 28 auf einem Bruker WP 60 korrekt simuliert werden ⁷⁾. — MS: *m/e* = 283 (*M*⁺, 9%); 241 (100); 224 (33); 210 (37); 182 (26); 166 (67).

C₁₂H₁₇N₃O₅ (283.3) Ber. C 50.88 H 6.05 N 14.83

9a Gef. C 50.87 H 6.05 N 14.86

9b Gef. C 50.52 H 5.94 N 14.88

10b Gef. C 50.83 H 6.06 N 15.11

9b, 110 mg (4%), Schmp. 148°C. — IR: 2250, 1730–1755, 1675 cm⁻¹. — NMR: COCH₃ s δ = 2.08; NCH₃ s 2.73; 4-H *cis* zu 5-CH₂CO₂CH₃ dd 2.48 (*J* = 8 und 13.5 Hz); 4-H *trans* zu 5-CH₂CO₂CH₃ dd 3.36 (*J* = 9.5 und 13.5 Hz); 5-CH₂ d 2.72, d 3.23 (*J* = 16 Hz); OCH₃ s 3.67, s 3.70; 3-H dd 5.09 (8 und 9.5 Hz). — MS: *m/e* = 283 (*M*⁺, 9%); 241 (100); 224 (35); 210 (26).

Mit CH₂Cl₂/20% Essigester eluierte man 0.31 g (11%) 10b, aus Ether Schmp. 118°C. — IR: 2245, 1735–1755, 1675 cm⁻¹. — NMR: COCH₃ s δ = 2.03; NCH₃ s 2.72; 5-CH₂ d 3.07, d 3.40 (*J* = 16.5 Hz); 3-H *cis* zu 5-CH₂CO₂CH₃ dd 3.71 (*J* = 4 und 11.5 Hz); 3-H *trans* zu 5-CH₂CO₂CH₃ dd 4.61 (*J* = 10 und 11.5 Hz); OCH₃ s 3.73, s 3.74; 4-H dd 4.26 (*J* = 4 und 10 Hz). — MS: *m/e* = 283 (*M*⁺, 24%); 240 (80%); 224 (40); 210 (36); 182 (94); 166 (100).

(4*S*,5*R*;4*R*,5*S*)-2-Acetyl-4-cyan-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-5-pyrazolidincarbonsäure-methylester (10a): Die Lösung von 0.94 g (5 mmol) 1 und 0.38 g (7.2 mmol) Acrylonitril in 5 ml DMF/Triethylamin (7:1) wurde in einer Stickstoffatmosphäre 3 h auf 60°C erwärmt. Man arbeitete wie oben auf, chromatographierte mit CH₂Cl₂/Essigester/Methanol (7:2:1) an 100 g Kieselgel und erhielt aus Ether 0.11 g (8%) 10a, Schmp. 193°C (Kofler-Heizbank).

IR: 2260, 1745 (breit), 1725, 1668 cm⁻¹. — NMR: COCH₃ s δ = 2.13; NCH₃ s 2.64; 5-CH₂ d 2.85, d 3.07 (*J* = 16.5 Hz); OCH₃ s 3.77, s 3.85; 4-H „t“ 3.59; CH₂-3 dd 4.06, dd 4.16. Die Kopplungskonstanten der 3- und 4-H-Signale konnten erst nach Entzerrung mit 0.03 Äquivv. Eu(DPM)₃ abgelesen werden: COCH₃ δ = 2.51; NCH₃ 2.77; 5-CH₂ 2.97, 3.18; OCH₃ 3.79, 3.90; 4-H dd 3.66 (*J* = 8 und 10 Hz); 3-H *cis* zu CH₂CO₂CH₃ dd 4.22 (*J* = 10 und 11.5 Hz); 3-H *trans* zu CH₂CO₂CH₃ dd 4.49 (*J* = 8 und 11.5 Hz).

C₁₂H₁₇N₃O₅ (283.3) Ber. C 50.88 H 6.05 N 14.83 Gef. C 50.45 H 5.82 N 14.95

Reaktion von 1 mit Fumaronitril: Die Lösung von 0.94 g (5 mmol) 1 und 1.0 g (12.8 mmol) Fumaronitril in 5 ml DMF/Triethylamin (5:1) wurde 30 min auf 60°C erwärmt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte an 300 g Kieselgel 60 und eluierte mit CH₂Cl₂/20% Essigester (3*R*,4*S*,5*S*; 3*S*,4*R*,5*R*)-3,4-Dicyan-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-5-pyrazolidincarbonsäure-methylester (11b), aus Ether 90 mg (7%), Schmp. 95°C.

IR: 3180, 2258, 1710–1720 cm⁻¹. — NMR: NCH₃ s δ = 2.44; 5-CH₂ d 2.87, d 3.30 (*J* = 16.5 Hz); OCH₃ s 3.73, s 3.80; NH m 3.9–4.2; nach Zusatz von D₂O: 4-H d 4.13; 3-H d 4.28 (*J* = 6 Hz). — MS: *m/e* = 266 (*M*⁺, 70%); 235 (13); 208 (36); 207 (100); 193 (89).

C₁₁H₁₄N₄O₄ (266.3) Ber. C 49.62 H 5.26 N 21.04

11b Gef. C 49.68 H 5.22 N 21.12

11a Gef. C 49.69 H 5.26 N 20.89

Mit CH₂Cl₂/20% Essigester/1–8% Methanol eluierte man (3*S*,4*R*,5*S*; 3*R*,4*S*,5*R*)-3,4-Dicyan-5-(methoxycarbonylmethyl)-1-methyl-5-pyrazolidincarbonsäure-methylester (11a), aus Ether 0.14 g (11%), Schmp. 120°C.

IR: 3165, 2258, 1740, 1720 cm⁻¹. — NMR: NCH₃ s δ = 2.50; 5-CH₂ d 2.73, d 3.16 (*J* = 16.5 Hz); OCH₃ s 3.73, s 3.77; 4-H d 4.08 (*J* = 4.2 Hz); NH m 4.3–4.6; nach Zusatz von D₂O: 3-H d 4.45 (*J* = 4.2 Hz). — MS: *m/e* = 266 (*M*⁺, 84%); 235 (7); 208 (36); 207 (100); 193 (85).

Acetylierung von 11b: Man erwärmte 50 mg **11b** 1 h in überschüssigem Acetanhydrid, dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Methanol 44 mg (76%) **11c**, Schmp. 128°C.

IR: 2260, 1760, 1740, 1680 cm^{-1} . — NMR: COCH_3 s δ = 2.20; NCH_3 s 2.70; 5-CH_2 d 2.70, d 3.17 (J = 16.5 Hz); OCH_3 s 3.70, s 3.90; 4-H d 4.63; 3-H d 5.25 (J = 7.5 Hz). — MS: m/e = 308 (M^+ , 4%); 266 (93); 235 (63); 225 (17); 207 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_5$ (308.3) Ber. C 50.65 H 5.29 N 18.17 Gef. C 50.74 H 5.11 N 18.47

3,4-Dicyan-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (12): Man erwärmte die Lösung von 50 mg (0.19 mmol) **11b** 16 h in DMF/Triethylamin (5:1), dampfte i. Vak. ein, filtrierte mit CH_2Cl_2 an 10 g Kieselgel und erhielt aus Ether 29 mg (81%) **12**, Schmp. 108°C.

IR: 2250, 1735–1755, 1540 cm^{-1} . — UV: λ_{max} = 238.5 nm (Sch.) (ϵ = 6900). — NMR: NCH_3 s δ = 4.08; OCH_3 s 4.33. — MS: m/e = 190 (M^+ , 62%); 189 (62); 186 (100); 159 (58).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 50.53 H 3.18 N 29.46 Gef. C 50.49 H 3.18 N 29.44

Literatur

- ¹⁾ 23. Mitteil.: W. Sucrow, F. Lübke und A. Fehlauer, Chem. Ber. **112**, 1712 (1978), vorstehend.
- ²⁾ Vgl. R. Huisgen und A. Eckell, Chem. Ber. **110**, 540 (1977); W. Oppolzer, Tetrahedron Lett. **1970**, 2199.
- ³⁾ R. Sustmann, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **100**, 1802 (1967); das erwähnte Pyrazolin ist Nr. 27 der Tab. 5. Die chemischen Verschiebungen der beiden 4-H sind dort versehentlich vertauscht; wir danken Herrn Prof. Dr. R. Huisgen, München, für eine Diskussion des Einflusses der $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Gruppe.
- ⁴⁾ P. Main, M. Woolfson und R. Germain, MULTAN, a Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of New York 1971.
- ⁵⁾ J. M. Stewart, Editor, The XRAY System, Version of 1976, Technical Report TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
- ⁶⁾ R. Grashey, R. Huisgen, K. K. Sun und R. M. Moriarty, J. Org. Chem. **30**, 74 (1965).
- ⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Paderborn, für die Durchführung der Simulierung.

[258/78]