

Tab. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **4** in CDCl_3 bei 26°C ; δ (ppm) gegen TMS

	N-CO-CH ₃	N-N-CH ₃	
4b	2.15	3.15/3.30	7.4 ("s", 5H), 11.2 (s, 1H, aust.)
4c	2.17	3.18/3.28	7.4 ("s", 5H), 2.40 (s, 3H)
4d	2.15	3.18/3.28/3.30	7.4 ("s", 5H), 1.1 (t, 3H), 2.8 (q, 2H)
4e	2.23/2.30	3.23/3.33/3.34	7.4 ("s", 5H), 3.2 (m, 1H), 1.2 (m, 6H)

nanzsignale (Tab. 1), was auf das Vorliegen von Rotameren⁶⁾ zurückgeführt werden kann, wie dies auch für andere Diacylhydrazine beschrieben ist⁷⁾. In dem bei -32°C aufgenommenen breitbandenkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **4e** lassen sich vier Isomere differenzieren, da für jedes der drei Carbonyl-C-Atome sowie für das ipso-Phenyl-C jeweils vier Resonanzsignale registriert werden (Abb. 1), während bei Raumtemperatur jeweils nur zwei Signale erscheinen. Die Koaleszenztemperatur liegt für alle Hydrazide **4** bei $70-80^\circ\text{C}$.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben und Geräte: Lit.¹⁾ - SC: Kieselgel 0.062-0.2. - DC: Kieselgel-Fertigplatten Merck Nr. 5554. Fließmittel: Ethylacetat (FM 1); Chloroform/Petrolether $40-60^\circ\text{C}$ /Ethylacetat 60/30/40 (FM 2); Ethanol/Toluol 100/70 (FM 3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Periodat-Oxidation der Pyrazolone **1**, **3** und **5**

Jeweils 5 mmol des entsprechenden Pyrazolons werden in 100 ml Methanol gelöst und mit 40 ml Wasser versetzt. Dazu tropft man unter Rühren die Lösung von 4.28 g (0.02 mol) Natriummetaperiodat in 60 ml Wasser und rührt anschließend noch 24 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von weiteren 100 ml Wasser wird mit Chloroform extrahiert. Die Reinigung des Rohextraktes erfolgt durch Umkristallisation oder durch SC an Kieselgel mit dem angegebenen Elutionsmittel (FM).

Oxidation von **1**

Nach AAV durch SC (Chloroform). Ausb. (%): **2a** (83); **2b** (64); **2c** (84); **2d** (98). In allen Daten ident. mit den in Lit.¹⁾ beschriebenen Substanzen.

Oxidation von **3**

Oxalsäure-mono(2-acetyl-2-methyl-1-phenyl)hydrazid (**4b**)

Die Aufarbeitung erfolgte abweichend von der AAV: der Chloroform-Extrakt aus hydrogencarbonathaltiger Lösung wird verworfen. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wird mit festem Ammoniumsulfat gesättigt und erneut mit Chloroform extrahiert. Der Rückstand dieses Chloroform-Extraktes wird aus Toluol umkristallisiert. Aus **3a** Ausb. 49%; aus **3b** Ausb. 70%. Farblose Kristalle, Schmp. $118-120^\circ\text{C}$, Rf = 0.19 (FM 3). - $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (236.2). Ber. C 55.9 H 5.12 N 11.9 Gef. C 55.7 H 5.07 N 11.8. - IR (KBr): 1740; 1710; 1660; 1630; 1495; 1240; 755 cm^{-1} . - MS (140°C): m/z = 236 (5%, M^+), 194(31), 164(33), 121(100).

2-Oxo-propansäure-2'-acetyl-2'-methyl-1'-phenylhydrazid (**4c**)

Aus **3c**⁸⁾ nach AAV durch SC (FM 1). Farbloses, zähes Öl mit Kristallisationsneigung. Ausb. 70%. Rf = 0.33 (FM 2). - $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (234.2). Ber.

C 61.5 H 6.02 N 12.0 Gef.: C 61.6 H 6.12 N 11.8. - IR (CHCl_3): 1720; 1690 (br.), 1490; 1380, 1350; 1155 cm^{-1} . - MS (90°C): m/z = 234 (< 1%, M^+), 191(76), 164(32), 122(60), 121(100).

2-Oxo-butansäure-2'-acetyl-2'-methyl-1'-phenylhydrazid (**4d**)

Aus **3d**⁸⁾ nach AAV durch SC (FM 1). Farbloses, viskoses Öl. Ausb. 67%. Rf = 0.39 (FM 2). - $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (248.3). Ber. C 62.9 H 6.50 N 11.3 Gef. C 63.0 H 6.42 N 10.9. - IR (CHCl_3): 1720; 1690 (br.); 1490; 1380 cm^{-1} . - MS (110°C): m/z = 248 (< 1%, M^+), 191(45), 164(45), 122(84), 121(100).

3-Methyl-2-oxo-butansäure-2'-acetyl-2'-methyl-1'-phenylhydrazid (**4e**)

Aus **3e**⁸⁾ nach AAV durch SC (FM 1). Ausb. 94%. Farblose Kristalle, Schmp. $50-52^\circ\text{C}$ (Ether). Rf = 0.35 (FM 2). - $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (262.3). Ber. C 64.1 H 6.92 N 10.7 Gef. C 64.1 H 6.99 N 10.6. - IR (CHCl_3): 1720; 1690 (br.); 1490; 1375 cm^{-1} . - MS (40°C): m/z = 262 (< 1%, M^+), 191(81), 164(83), 122(66), 121(100).

Oxidation von **5**

Tetrahydro-1-methyl-2-phenyl-1,2-diazocin-3,4,8(5H)-trion (**6a**)

Aus **5a**⁹⁾ nach AAV durch SC (FM 2). Ausb. 85%. Farblose Kristalle, Schmp. $128-129^\circ\text{C}$ (Ether). Rf = 0.40 (FM 2). - $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (246.3). Ber. C 63.4 H 5.73 N 11.4 Gef. C 63.2 H 5.84 N 11.5. - IR (KBr): 1715; 1670 (br.); 1590, 1495; 1380 (br.); 1150; 1065; 760; 695 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.4 (m, 5H), 3.05 (s, 3H), 2.7 (m, 4H), 2.3 (m, 2H). - MS (80°C): m/z = 246 (12%, M^+), 218(45), 190(31), 122(62), 121(100), 77(78).

Hexahydro-1-methyl-2-phenyl-1,2-diazocin-3,4,9-trion (**6b**)

Aus **5b**¹⁰⁾ nach AAV durch SC (FM 2). Ausb. 74%. Farblose Kristalle. Schmp. $129-130^\circ\text{C}$ (Ether). Rf = 0.43 (FM 2). - $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (260.3). Ber. C 64.6 H 6.20 N 10.8 Gef. C 64.7 H 6.17 N 10.7. - IR (KBr): 1720; 1680 (br.); 1590; 1485; 1450; 1400; 1370 (br.); 1120; 1105; 840; 760; 695 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 (m, 5H), 3.10 (s, 3H), 2.9 (m, 2H), 2.6 (m, 2H), 2.0 (m, 4H). - MS (130°C): m/z = 260 (6%, M^+), 232(16), 204(18), 122(68), 121(100), 77(75).

Das für die Darstellung von **6c** benötigte **5c** wird durch Alkylierung von 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-2-phenyl-cycloheptapyrazol-3(2H)-on¹¹⁾ mit Methylidid analog Lit.¹²⁾ dargestellt: farblose Kristalle, Schmp. $81-83^\circ\text{C}$ (Ether). Rf = 0.22 (FM 2). - $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.3). Ber. C 74.4 H 7.49 N 11.6 Gef. C 74.3 H 7.43 N 11.6. - IR (KBr): 1660; 1620; 1490; 1310; 1140; 770; 700 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.4 (m, 5H), 2.95 (s, 3H), 2.6 (m, 4H), 1.8 (m, 6H). MS (80°C): m/z = 242 (60%, M^+), 150(65), 77(100).

Hexahydro-1-methyl-2-phenyl-1,2-diazocin-3,4,10(5H)-trion (**6c**)

Aus **5c** nach AAV durch SC (FM 2). Ausb. 83%. Farblose Kristalle, Schmp. $129-131^\circ\text{C}$ (Toluol). Rf = 0.58 (FM 2). - $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (274.3). Ber. C 65.7 H 6.61 N 10.2 Gef. C 65.7 H 6.54 N 10.3. - IR (KBr): 1720; 1668; 1370 (br.); 1225; 765; 690 cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.4 (m, 5H), 3.15 (s, 3H), 3.0 (m, 2H), 2.5-1.5 (br. m, 8H). MS (120°C): m/z = 274 (2%, M^+), 246(5), 202(17), 122(100), 121(65).

Literatur

- 1 H. J. Duchstein, G. Ruch-Zaske, G. Holzmann, E. Wollenberg und H. Weber, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **321**, 25 (1988).
- 2 J. A. C. van Pinxteren und M. E. Verloop, *Pharm. Weekblad* **107**, 469 (1972); *CA* **77**, 143768g (1972).
- 3 J. R. Mahajan, B. J. Nunes, H. C. Araujo und G. A. L. Ferreira, *J. Chem. Res. (M)* **1979**, 3158 und *ibidem (S)* **1979**, 284.
- 4 Y. Otsuji, S. Nakanishi, N. Ohmura und K. Mizuno, *Synthesis* **1983**, 390.
- 5 L. J. Dolby und D. L. Booth, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1049 (1966).
- 6 H. Kessler, *Angew. Chemie* **82**, 244 (1970).
- 7 P. Bouchet, J. Elguero, R. Jacquier und J.-M. Pereillo, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 2264 (1972).
- 8 Y. Sawa, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **57**, 953 (1937); *CA* **32**, 2533 (1938).
- 9 C. Mannich, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **267**, 699 (1929).
- 10 H. Ruhkopf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 941 (1937).
- 11 W. Dieckmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 2470 (1922).
- 12 R. P. Williams, V. J. Bauer und S. R. Safir, *J. Méd. Chem.* **13**, 773 (1970).

[Ph 449]