

## Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, XXIV<sup>1</sup>. Zur Reaktion von 4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dion mit Phenylhydrazonen bzw. Phenylhydrazin

Yunus Akcamur<sup>a</sup>, Gerhard Penn<sup>b</sup>, Erich Ziegler<sup>b</sup>, Heinz Sterk<sup>b</sup>,  
Gert Kollenz<sup>b,\*</sup>, Karl Peters<sup>c</sup>, Eva-Maria Peters<sup>c</sup>  
und Hans Georg von Schnering<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Organic Kimya Bölümü, Istanbul Universitesi, Mühendislik Fakültesi,  
Istanbul, Türkei

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

<sup>c</sup> Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 22. Februar 1985. Angenommen 27. März 1985)

*Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, XXIV<sup>1</sup>. Reaction of 4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dione with Phenylhydrazones and Phenylhydrazine*

4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dione (**1**) reacts with various phenylhydrazones **2** at 60–80 °C to the pyrazole carboxylic acid **3 a**, which then can be decarboxylated to 4-benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazole (**5**). **1** and phenylhydrazine combine again yielding **3 a** as the main product and the isomeric pyridazinone **6** as by-product. At higher temperatures (120–140 °C) the reaction of **1** with **2 a** leads to the formation of dibenzoyl acetic acid hydrazide derivatives **8**.

The structures of all products were confirmed by IR, MS, <sup>15</sup>N- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopic measurements, in the case of the pyridazinone **6** also by an X-ray study. **6** crystallizes with one mole DMSO monochlinally in space group P 2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) with 4 molecules **6** and DMSO per cell.

The reaction pathways leading to the compounds **3**, **6** and **8** are discussed.

(Keywords: 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazol-3-carboxylic acid; 5-Benzoyl-2,6-diphenyl-4-hydroxy-pyridazin-3-one; X-Ray structure analysis; <sup>15</sup>N and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy)

### Einleitung

4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dion (**1**) reagiert mit Schiff'schen Basen vom Typ des Benzylidenanilins auf zwei unterschiedlichen Wegen: Unter Thermolysebedingungen (120–140 °C) entstehen — wahrscheinlich über eine Dibenzoylketen-Zwischenstufe<sup>2</sup> —, instabile 4 H, 1,3-Oxazine bzw.

deren Folgeprodukte<sup>3</sup>, bei 60—80 °C hingegen resultieren letztlich Pyrrol-2,3-dion-Derivate, gebildet durch Angriff der *Schiff*'schen Base an noch nicht decarbonyliertem **1**<sup>4</sup>. Diese Ergebnisse waren der Anlaß, auch andere C=N-Doppelbildungssysteme wie z. B. Hydrazone mit dem Furandion **1** umzusetzen. Analoges Reaktionsverhalten vorausgesetzt, sollten nämlich einerseits eventuell stabilere N-amino-substituierte 4*H*, 1,3-Oxazine mit potentieller biologischer Wirksamkeit<sup>5</sup>, andererseits N-amino-substituierte Pyrroldione mit entsprechender Umlagerungsmöglichkeit zu Pyrrolo-indolen<sup>6</sup> zugänglich sein.

### Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits die ersten Versuchsergebnisse zeigten, verliefen Umsetzungen von **1** mit N-disubstituierten Hydrazonen unübersichtlich und ohne isolierbare, definierte Reaktionsprodukte. Die Phenylhydrazone **2** hingegen reagieren mit **1** je nach Reaktionsbedingungen (Temperaturbereich, Lösungsmittel) zu unterschiedlichen Produkten:

A) *Direktschmelze der beiden Komponenten auf 60 °C* oder deren *Erhitzen in trockenem Benzol auf 80 °C* führt in allen untersuchten Fällen zur Bildung eines jeweils identischen Reaktionsproduktes, nämlich der Pyrazol-3-carbonsäure (**3 a**) in Ausbeuten von 30—50%. Das Entstehen von 1,3-Oxazinen bzw. Pyrroldion-Derivaten kann demnach nicht beobachtet werden.

Im Zuge der Bildung von **3 a** wird offensichtlich der jeweilige Aldehyd- bzw. Keton-Rest eliminiert. Läßt man **1** unter analogen Bedingungen mit Phenylhydrazin reagieren, so entsteht ebenfalls die Carbonsäure **3** als Hauptprodukt. Aus der Reaktionslösung ist jedoch auch das mit **3** isomere Pyridazin-Derivat **6** in geringerer Ausbeute (10%) isolierbar.

Zur Struktursicherung von **3 a** dienten einerseits die Ergebnisse von elementaranalytischen sowie IR-, MS- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, andererseits auch einige in Schema 1 vorgestellte Folgereaktionen. IR-Absorptionsbanden bei 1725 cm<sup>-1</sup> sowie im Bereich 2500—3100 cm<sup>-1</sup> zeigen eine COOH-Funktion an (völlig analoge Absorptionen sind auch für die strukturverwandte 1-Methyl-pyrazol-3-carbonsäure gefunden worden)<sup>7</sup>; die Benzoyl-Gruppe absorbiert bei 1670 cm<sup>-1</sup>. Im Massenspektrum von **3 a** finden sich neben dem intensiven Molekülpeak *m/e* = 368 (89%) zwei Zerfallswege, die einerseits durch die erwartete COOH-Eliminierung [*m/e* = 323 (63%), *M*<sup>+</sup>-COOH], andererseits durch Verlust eines Phenyl-Restes (*m/e* = 291, 100%) charakterisiert sind. Von den weiteren intensitätsstarken Fragmentpeaks ist vor allem jener bei *m/e* = 180, (68%) für die Struktursicherung von Bedeutung, da er zweifellos das Vorhandensein einer Ph—C<sup>⊕</sup> = N—Ph-Gruppierung anzeigt.

Von den insgesamt 8 Signalen quartärer C-Atome des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums lassen sich jene bei δ = 188.5 (Ph—C=O), 161.0 (COOH) sowie 123.0 ppm (C-4) eindeutig zuordnen. Die restlichen 5 Signale



resultieren aus den Ring-C-Atomen C-3 bzw. C-5 sowie den drei Phenyl-Resten (siehe Exp. Teil).

Die Daten der spektroskopischen Untersuchungen geben im übrigen keinerlei Hinweis auf das Vorliegen zwitterionischer Strukturen.

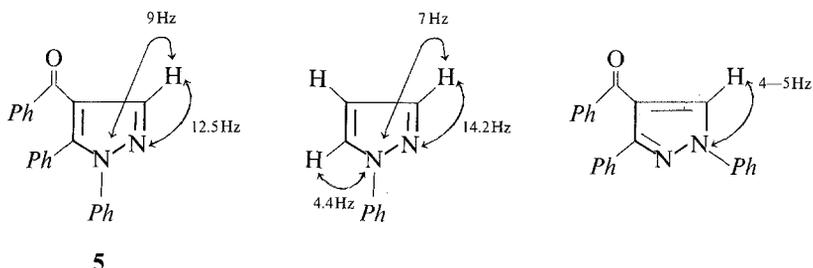
**3a** ist durch Erhitzen auf 200 °C erwartungsgemäß zum Pyrazol **5** decarboxylierbar. Letzteres ist mit dem von *Auwers*<sup>8</sup> durch Benzoylierung von 1,5-Diphenyl-pyrazol hergestellten Produkt identisch.

Das IR-Spektrum von **5** zeigt die Benzoyl-Bande bei 1655 cm<sup>-1</sup>, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt das olefinische Proton bei relativ tiefem Feld ( $\delta = 8.3$  ppm), die starke Entschirmung ist jedoch durch seine Strukturmerkmale —  $\beta$ -Stellung zur Carbonyl-Gruppe und Sitz an einer C=N-Doppelbindung („quasi“-Aldehyd-Charakter) — verständlich<sup>9</sup>. Im Massenspektrum von **5** weist das Molekülion  $m/e = 324$  auch die höchste Intensität auf. Der einzig wesentliche Fragmentierungsweg verläuft via Verlust eines Phenyl-Restes ( $m/e = 247.95\%$ ).

**3a** läßt sich außerdem leicht durch Erhitzen in Ethanol in den entsprechenden Ethylester **3b** überführen, was IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten beweisen (C=O-Banden bei 1740 bzw. 1675 cm<sup>-1</sup> sowie Signale der Ethyl-Gruppe bei  $\delta = 1.05$  bzw. 4.2 ppm).

Zur endgültigen Verifizierung der Struktur von **3** und somit auch von **5** im Hinblick auf die Frage, ob die isomere Verbindung **4** eindeutig auszuschließen ist, dienten <sup>15</sup>N-NMR-Untersuchungen an **5**: Das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von **5** weist für die N-Atome gegenüber Nitromethan als externem Standard chemische Verschiebungen von  $\delta = -73.8$  (C=N) bzw.  $-158.1$  ppm (N-Ph) auf. Die gefundenen <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N-Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{NH}} = 12.5$  Hz bzw.  $^3J_{\text{NH}} = 9$  Hz stimmen größenordnungsmäßig gut mit Literaturangaben<sup>10</sup> überein, wie Schema 2 zu entnehmen ist:

Schema 2



Aus demselben Schema ist ersichtlich, daß das Decarboxylierungsprodukt von **4** eine deutlich kleinere Kopplungskonstante  $^2J_{\text{NH}}$  von ca. 4—5 Hz aufweisen sollte<sup>10</sup>. Vom so gesicherten **5** läßt sich auf die Struktur von **3** rückschließen, dem somit das 1-Phenyl-pyrazol-3-carbonsäure-Skelett zugrunde liegt. Diese zusätzliche spektroskopische Bestätigung

der Strukturen von **5** bzw. **3a** schien auch deshalb sinnvoll, da in verschiedenen älteren Literaturangaben<sup>8,11,12</sup> die Frage der Stellungsisomerie von N-Phenyl-pyrazol-Derivaten nur auf chemischem Weg zu beantworten war.

Die funktionellen Gruppen bzw. Strukturelemente des Nebenproduktes **6** konnten mit Hilfe von IR-, MS- und <sup>1</sup>H-long range gekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren festgelegt werden (siehe Exp. Teil), eine Entscheidung über die Stellung des N-Phenyl-Restes [1-Phenyl-(**7**) oder 2-Phenyl-Derivat (**6**)] ließ sich jedoch nicht treffen. Allerdings brachte ein Vergleich der Signalintensitäten in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eines deuterierten mit einem nicht deuterierten **6** bereits deutliche Hinweise für das Vorliegen eines =CH(OH)—CO—N—*Ph*-Strukturelements. Nach Shapiro et al.<sup>13</sup> bewirkt selektive Deuterierung in <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eine deutliche Signalintensitätsabnahme aller in unmittelbarer Nachbarschaft zum deuterierten Zentrum liegenden, quartären C-Atome.

Die Ursache für dieses Phänomen ist in einer Abnahme des NOE (Nuclear Overhauser Effects) für die betroffenen C-Atome zu sehen<sup>13</sup>. Im Fall des hier diskutierten Pyridazinons ließen sich die beobachteten Intensitätsverluste nur mit der 2-Phenyl-Verbindung **6** — als 4-Hydroxy-Tautomeres vorliegend — vereinbaren: Es zeigten nämlich die durch ihre chemische Verschiebung sowie <sup>1</sup>H-long range Kopplung zugeordneten Signale von C-3 ( $\delta$  156.8 ppm; s), C-4 ( $\delta$  = 152.4 ppm; s) und C-5 ( $\delta$  = 119.5 ppm; s) eine deutliche, von C-6 ( $\delta$  = 146.0 ppm; t, 4 Hz) sowie den quartären Aryl-C-atomen bei  $\delta$  = 142.0 ppm (t, 8.5 Hz) bzw. 136.4 (t, 7 Hz) eine geringfügige Intensitätsabnahme. Letzteres ließe sich durch eine teilweise eingetretene Phenylkern-Deuterierung erklären. Die Benzoyl-Gruppe ( $\delta$  = 192.8 ppm; t, 4 Hz bzw.  $\delta$  = 137.2 ppm; t, 8.5 Hz) bleibt hingegen von dem Effekt unberührt.

Eine endgültige Sicherstellung der Konstitution von **6** und damit gleichzeitig eine Bestätigung sowohl der getroffenen Signalzuordnungen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als auch der Interpretation des unterschiedlichen Verhaltens in Abhängigkeit von der Deuterierung gelang durch eine Röntgenstrukturbestimmung: Im Kristall liegt **6** ebenfalls als 4-Hydroxy-Verbindung vor, wobei das Proton über eine H-Brücke zum Kristallisationsmedium *DMSO* ausgezeichnet lokalisiert ist.

**6** kristallisiert zusammen mit Kristall-*DMSO* monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten  $a = 1445.4$  (18),  $b = 1294.9$  (11),  $c = 1231.4$  (9) pm und  $\beta = 92.03$  (8)°. Die Anzahl der Moleküle und des *DMSO* in der Elementarzelle beträgt je 4, daraus berechnet sich die Dichte des Addukts zu  $d_c = 1.287$  g cm<sup>-3</sup>.

Im Gegensatz zu allen übrigen Wasserstoffatomen (siehe Exp. Teil zur Röntgenstrukturanalyse) wurde die Position des H 50 der Differenzfourier-Synthese entnommen und bei der Verfeinerung der Ortsparameter isotrop mitberücksichtigt. Der Abstand dieses H-Atoms zum O-Atom der

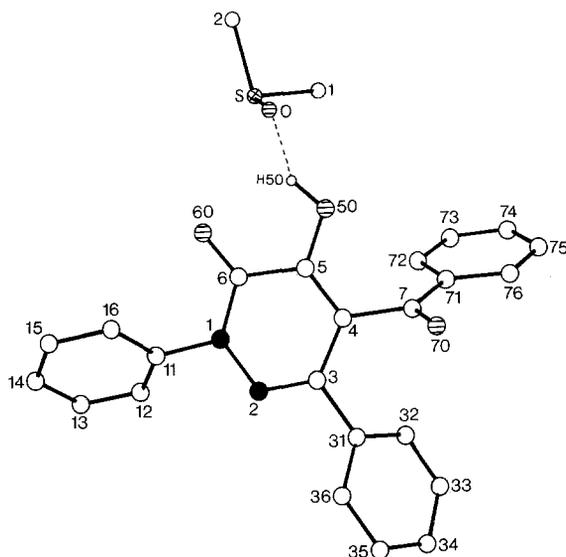


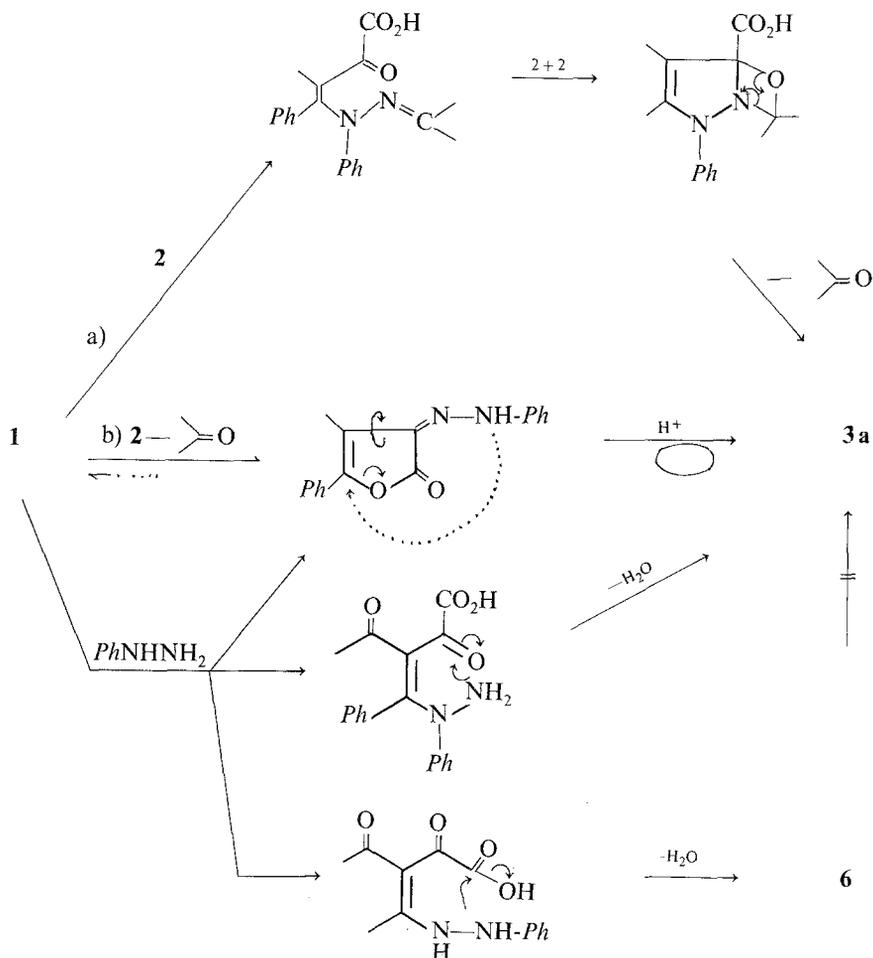
Abb. 1. Molekül **6** — *DMSO*-Assoziat mit der Benennung der Atome (Heteroatome sind gekennzeichnet: N = schwarz, O = schraffiert, S = kariert)

*DMSO*-Gruppe beträgt 180 pm. Er zeigt, zusammen mit dem Abstand von O—O 50 = 260 pm, die Existenz einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung. Der Winkel O—H 50—O 50 ist, wahrscheinlich aus Packungsgründen, etwas geknickt; er beträgt 158°. Der Pyridazinon-Ring ist praktisch planar. Die Bindungslängen und -winkel zeigen keine auffallenden Abweichungen und stimmen mit den entsprechenden Daten eines vergleichbaren Pyridazinon-Derivates<sup>14</sup> gut überein. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, daß, wie der einschlägigen Übersichtsliteratur<sup>15,16</sup> zu entnehmen ist, aus der Reihe monocyclischer, 2 N-Atome enthaltender 6-Ring-Heterocyclen nur sehr vereinzelt Moleküle mit Pyridazin-Gerüst vermessen wurden, wohingegen eine Fülle an Vergleichsmaterial für Verbindungen der Pyrimidin- und Pyrazin-Reihe vorliegt.

Für die Bildung der Pyrazol-carbonsäure **3a** aus **1** und den Phenylhydrazonen **2** bieten sich vor allem 2 Varianten an (siehe Schema 3).

Beide Wege (a und b) durchlaufen als entscheidenden Schritt eine Carbonyl-Austauschreaktion der Hydrazone-Gruppierung: Weg a) nach primärem, nucleophilen Angriff der freien NH-Funktion an der durch das gekreuzt konjugierte Doppelbindungssystem in **1** stark positivierten C-5-Position und dadurch ausgelöster Ringöffnung; Weg b) als Primärreaktionsschritt an der „echten“ Keto-Gruppe an C-3 von **1**, wobei in diesem

Schema 3



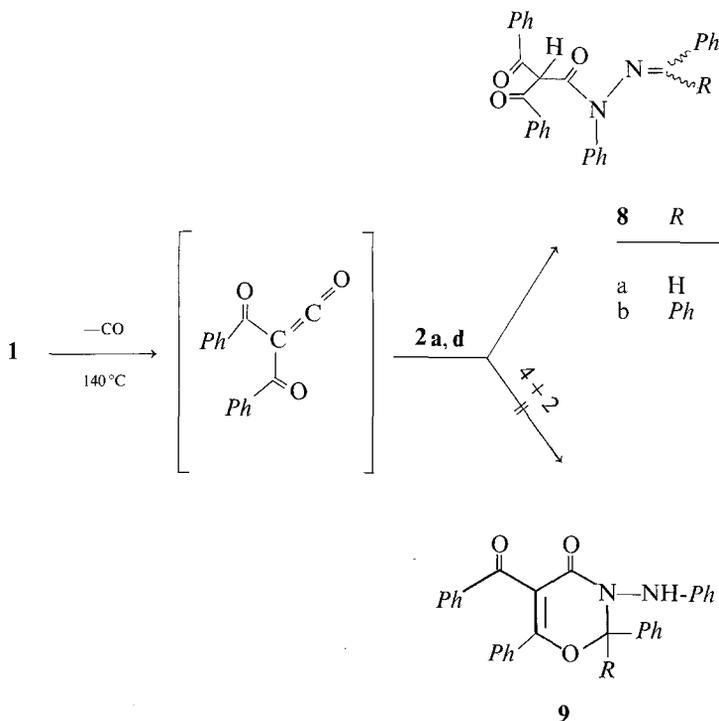
Fall die zu erwartende Gleichgewichtseinstellung durch die Bildung des Endprodukts **3 a** ständig zu dessen Gunsten verschoben wird.

Derartige Carbonyl-Austausch-Reaktionen an Hydrazonen sind sowohl unter protischen als auch aprotischen Bedingungen durchführbar<sup>17, 18</sup>. Vor allem in letzterem Fall kann diese Reaktion formal als  $2+2$ -Cycloaddition mit anschließender Cycloreversion verstanden werden. Die präparative Verwirklichung einer derartigen 1,3-Oxazetidin-Synthese steht jedoch noch aus<sup>19</sup>. Auch eine dem Weg b) völlig analoge,  $\text{H}^+$ -katalysierte Umlagerung eines Furan-2,3-dion-3-phenylhydrazons in die entsprechende Pyrazolcarbonsäure ist bereits beschrieben<sup>20</sup>.

Über die 3-Phenylhydrazone-Verbindung von **1** als Zwischenstufe könnte auch die Umsetzung von **1** mit Phenylhydrazin zu **3 a** verlaufen<sup>12,20,21</sup>. Andererseits ist auch ein nucleophiler Primärangriff des Phenylhydrazins am C-5 in **1** im Sinne einer *Michael*-Addition leicht verständlich und führt — je nachdem, ob die „weiche“ NH- oder die „harte“ NH<sub>2</sub>-Gruppe des Phenylhydrazins attackiert — zwanglos zu den Reaktionsprodukten **3 a** bzw. **6** (siehe Schema 3). Für beide Reaktionsvarianten gibt es zahlreiche Beispiele aus der Hydrazinchemie, wobei sowohl jeweils nur ein<sup>12,22–25</sup>, als auch beide möglichen isomeren Produkte entstehen<sup>26–28</sup>. Eine denkbare Ringverengung **6** → **3 a**, wie sie an einigen Beispielen der Pyridazinon-Reihe gefunden wurde<sup>29</sup>, ist im hier diskutierten Fall auszuschließen, da einerseits **6** unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht in **3 a** überführbar ist, andererseits auch nicht **3 a**, sondern die isomere Pyrazol-carbonsäure **4** entstehen müßte.

B) Bei Erhitzen von **1** und **2 a, d** in trockenem Xylol auf 140 °C entsteht das Dibenzoylessigsäurehydrazid-Derivat **8** und nicht das erwartete 1,3-Oxazinon **9** (siehe Schema 4).

Schema 4



Die Konstitution von **8** konnte eindeutig durch das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ermittelt werden.

Die mit den angeführten Kopplungskonstanten dublettierten Signale bei  $\delta = 62.8$  (130 Hz) und 142.0 (190 Hz) sind dem  $\text{sp}^3$ -C-Atom bzw. dem Kohlenstoff der  $\text{N}=\text{C}$ -Doppelbindung zuzuordnen<sup>30</sup>. Die 1,3-Oxazinon-Struktur **9** scheidet somit eindeutig aus, da das entsprechende  $\text{sp}^3$ -C-Atom in **9** im Bereich 85—95 ppm zu erwarten wäre<sup>1,31,32</sup>. Außerdem fände das Dublett bei 142.0 ppm in **9** keine Erklärung. Das Proton am  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoff koppelt offensichtlich nur mit dem Säurehydrazid-Carbonyl-C-Atom ( $^2J_{\text{H}} = 7.5$  Hz), wofür sicherlich sterische Gründe maßgebend sind.

Die Hydrazide **8** liegen somit in der Keto-Form vor, was auch aus den IR-Spektren ersichtlich ist, die keine OH-Assoziat-Banden aufweisen; die Signale der beiden CH-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen im Aromaten-Bereich. Auch die zu **8** strukturanaloge Dibenzoylessigsäure-anilide liegen nach Ziegler et al.<sup>33</sup> in der Keto-Form vor.

Die Dibenzoylessigsäure-Derivate **8** sollten durch Addition des jeweiligen Phenylhydrazons **2** über dessen freie NH-Funktion an intermediär durch Thermolyse von **1** gebildetes Dibenzoylketen entstehen, dessen prinzipielle Existenzfähigkeit kürzlich von Wentrup et al.<sup>2</sup> bewiesen werden konnte. Ganz analog reagiert auch Benzalphenylhydrazon mit Diphenylketen<sup>34</sup> bzw. Benzoylketen<sup>35</sup> zu den entsprechenden Diphenyl- bzw. Benzoyl-essigsäurehydraziden. Offensichtlich ist in all diesen Fällen der nucleophile Angriff der NH-Gruppe am Keten begünstigt gegenüber einer — ursprünglich erwarteten — 4 + 2- bzw. 2 + 2-Cycloaddition der Hydrazon—C=N-Doppelbindung an die jeweilige Keten-Funktion.

## Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Mod 1106. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 298.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 360 (*TMS* interner Standard).  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren: Varian XL 200 (*TMS* interner Standard). Massenspektren: Varian MAT 111. Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert.

### 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazol-3-carbonsäure (**3a**)

*Allgemeine Vorschrift:* a) **1** und das jeweilige Phenylhydrazon **2a—d** werden im Molverhältnis 1:1 gut vermischt und unter Wasserausschluß 10—15 min (Reaktionszeit für **2d**: 2 d) auf 70—80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen reibt man die Schmelze mit trockenem Ether an und kristallisiert aus Methanol um; Ausbeute 30—50% d. Th.; Schmp. 195—197 °C. b) Man erhitzt **1** und das jeweilige Hydrazon **2a—d** (Molverhältnis 1:1) in trockenem Benzol (z. B. für 1 mmol 5 ml Benzol) ca. 1 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen fällt **3a** kristallin an. Ausbeute wie unter a). c) 2 g **1** und 0.7 ml Phenylhydrazin (Molverhältnis 1:1) in 30 ml

Benzol siedend 1 h unter Rückfluß. Beim Erkalten der Lösung kristallisieren 1.3 g (49% d. Th.) **3a**.

$C_{23}H_{16}N_2O_3$  (368.4). Ber. C 75.00 H 4.35 N 7.60.  
Gef. C 75.20 H 4.50 N 7.47.

IR (KBr): 3 100—2 500 (b, OH), 1 725, 1 670 (s, C=O).

$^1H$ -NMR ( $d_6$ -DMSO): 7.2—8.0 (m, Aromat).

$^{13}C$ -NMR ( $d_6$ -DMSO): 188.5, 161.0, 142.0, 138.5, 137.5, 133.0, 132.0, 123.0 (quartäre C).

MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 368 ( $M^+$ , 89), 323 (63), 291 (100), 219 (43), 180 (68), 105 (10).

#### 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (**3b**)

0.2 g **3a** reagieren in 2 ml siedendem Ethanol unter Zusatz kat. Mengen HCl 12 N 2 h. Nach Entfernen des Ethanols am Rotavapor wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 180 mg (64% d. Th.); Schmp. 157—158 °C.

$C_{25}H_{20}N_2O_3$  (396.45). Ber. C 75.74 H 5.05 N 7.07.  
Gef. C 75.48 H 4.93 N 6.97.

IR (KBr): 1 740, 1 675 (s, CO).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1.05 (t, 3 H), 4.2 (qu, 2 H), 7.2—8.0 (m, Aromat, 15 H).

#### 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-pyrazol<sup>8</sup> (**5**)

Man erhitzt 0.4 g **3a** auf 200—210 °C bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 20 min). Der Rückstand kristallisiert nach Anreiben mit wenig Ether und ist aus Methanol zu reinigen. Ausbeute 0.15 g (42% d. Th.); Schmp. 142—143 °C (Lit.<sup>8</sup>): 144—145 °C.

IR (KBr): 1 655 (s, CO).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7.3—8.1 (m, Aromat), 8.3 (s, 1 H).

MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 324 ( $M^+$ , 100), 323 (85), 247 (95).

#### 5-Benzoyl-2,6-diphenyl-4-hydroxy-pyridazin-3-on (**6**)

Die bei der Herstellung von **3a**, Variante c) verbliebene Mutterlauge wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Butanol umkristallisiert. Ausbeute 0.25 g (10% d. Th.); Schmp. 240—242 °C.

$C_{23}H_{16}N_2O_3$  (368.4). Ber. C 74.98 H 4.50 N 7.60.  
Gef. C 74.95 H 4.57 N 7.57.

IR (KBr): 3 300—2 900 (b, OH), 1 670, 1 650 (s, CO).

$^1H$ -NMR ( $d_6$ -DMSO): 5.0 (b, 1 H, mit  $D_2O$  ausschüttelbar), 7.2—8.0 (m, Aromat).

$^{13}C$ -NMR ( $d_6$ -DMSO): 192.8 (t, 4 Hz), 156.8 (s), 152.4 (s), 146.0 (t, 4 Hz), 142.0 (t, 8.5 Hz), 137.0 (t, 8.5 Hz), 136.4 (t, 7 Hz), 119.5 (s).

MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 368 ( $M^+$ , 74), 340 (30), 339 (28), 262 (25), 105 (100).

#### *N'*-Benzyliden-*N*-phenyl-dibenzoylessigsäure-hydrazid (**8a**)

0.78 g (4.0 mmol) **2a** werden in 10 ml trockenem Xylol gelöst und auf 135—140 °C erwärmt. Zu dieser Lösung tropft man bei 135 °C innerhalb von 30 min eine

Suspension von 0.56 g (2 mmol) **1** in 50 ml Xylol portionsweise zu. Das beim Abkühlen bereits ausfallende Rohprodukt wurde nochmals aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute 0.46 g (52% d. Th.); die farblosen Nadeln schmelzen bei 203—205°C.

$C_{29}H_{22}N_2O_3$  (446.5). Ber. C 78.03 H 4.93 N 6.28.  
Gef. C 78.32 H 4.74 N 6.18.

IR (KBr): 1 680 (s, b, CO).

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7.0—8.2 (m, breit, Aromat, 2H).

$^{13}C$ -NMR ( $d_6$ -DMSO): 192.4 (t, 4Hz), 167.0 (d, 7.5 Hz), 142.0 (d,  $J_H = 190$  Hz; t,  $^3J_H = 4$  Hz), 138.0 (t, 4 Hz), 137.0 (t, 7.5 Hz), 62.8 (d,  $J_H = 130$  Hz).

MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 446 ( $M^+$ , 3), 341 (3), 250 (7), 196 (83), 105 (100).

#### *N'*-Diphenylmethylen-*N*-phenyl-dibenzoylessigsäure-hydrazid (**8b**)

Wie vorstehend beschrieben tropft man 0.56 g (2 mmol) **1**, suspendiert in Xylol, bei 135°C zu einer Lösung von 1.1 g (4 mmol) **2d** in Xylol. Nach beendeter Zugabe wird das Xylol am Rotavapor entfernt und der Rückstand mit Ether angerieben. Man erhält 0.38 g (36% d. Th.) **8b** (aus Ethanol). Schmp. 136—137°C.

$C_{36}H_{25}N_2O_3$  (522.6). Ber. C 80.46 H 4.98 N 5.36.  
Gef. C 80.26 H 4.88 N 5.32.

IR (KBr): 1 685 (s, breit, CO).

#### Röntgenstrukturanalyse von **6**

Für die Datensammlung am automatischen Vierkreisdiffraktometer P3 (Syntex) wurde ein farbloser, transparenter Kristall mit den Abmessungen  $0.7 \times 0.4 \times 1.1$  mm verwendet. Auf der Basis von 15 Reflexen konnten die Zellparameter bestimmt werden. Die Intensitäten von 3048 unabhängigen Reflexen  $hkl$  wurden nach dem  $\omega$ -Verfahren (MoK $_{\alpha}$ , Graphitmonochromator) mit einem Scan-Bereich von 1° gemessen. Im Bereich von  $3.5^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  wurden 2 854 Reflexe  $hkl$  mit  $F \geq 3\sigma(F)$  erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL 83<sup>36</sup> auf einer Eclipse S/250. Mit Hilfe Direkter Methoden ließen sich die Phasenbeziehungen von 200 Strukturfaktoren und damit der größte Teil der Atompositionen des Molekülgerüsts festlegen. Anschließend dreidimensionale *Fouriersynthesen* sicherten die Positionen aller Nichtwasserstoffatome. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab schließlich  $R = 0.049$  bei anisotroper Beschreibung und unter Einschluß der Wasserstoffatome. Deren Positionen wurden geometrisch berechnet und mit konstantem, isotropem  $U$  bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tabelle 1 enthält die Ortsparameter und die thermischen Parameter, die wichtigsten Bindungsabstände sind Tabelle 2, die wesentlichen Bindungswinkel Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 1. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ); die  $U_{eq}$  wurden aus den anisotropen Temperaturkoeffizienten berechnet

	x	y	z	U
N(1)	3292(1)	1093(2)	6801(2)	51(1)*
N(2)	4243(2)	1097(2)	6748(2)	51(1)*
C(3)	4596(2)	1465(2)	5856(2)	49(1)*
C(4)	4032(2)	1852(2)	4953(2)	49(1)*
C(5)	3096(2)	1780(2)	5011(2)	50(1)*
C(6)	2667(2)	1361(2)	5977(2)	51(1)*
C(7)	4460(2)	2442(2)	4031(2)	53(1)*
C(11)	2956(2)	639(2)	7797(2)	52(1)*
C(12)	3297(2)	-313(2)	8134(2)	60(1)*
C(13)	2948(2)	-769(2)	9061(2)	70(1)*
C(14)	2273(2)	-270(3)	9629(2)	79(1)*
C(15)	1945(2)	679(3)	9294(2)	79(1)*
C(16)	2288(2)	1146(3)	8374(2)	69(1)*
C(31)	5631(2)	1435(2)	5834(2)	48(1)*
C(32)	6074(2)	1145(2)	4889(2)	55(1)*
C(33)	7033(2)	1100(2)	4869(3)	66(1)*
C(34)	7564(2)	1360(3)	5789(3)	78(1)*
C(35)	7126(2)	1646(3)	6726(3)	79(1)*
C(36)	6167(2)	1675(2)	6755(2)	62(1)*
O(50)	2530(1)	2123(2)	4205(1)	62(1)*
O(60)	1821(1)	1259(2)	6037(2)	67(1)*
O(70)	4811(2)	3287(2)	4252(2)	74(1)*
C(71)	4431(2)	2017(2)	2918(2)	54(1)*
C(72)	4000(2)	1072(2)	2667(2)	63(1)*
C(73)	3980(2)	698(3)	1615(2)	78(1)*
C(74)	4396(2)	1268(3)	798(2)	86(1)*
C(75)	4849(2)	2181(3)	1041(2)	80(1)*
C(76)	4868(2)	2566(2)	2092(2)	67(1)*
S	390(1)	711(1)	3413(1)	86(1)*
O	781(1)	1737(2)	3807(2)	75(1)*
C(1)	806(4)	514(4)	2116(4)	164(3)*
C(2)	-769(3)	997(5)	3042(6)	175(3)*

Tabelle 2. Bindungslängen (pm)

N(1)-N(2)	137.8(3)	N(1)-C(6)	137.9(3)
N(1)-C(11)	146.0(3)	N(2)-C(3)	131.6(3)
C(3)-C(4)	144.5(4)	C(3)-C(31)	149.8(4)
C(4)-C(5)	136.0(4)	C(4)-C(7)	151.9(4)
C(5)-C(6)	146.6(4)	C(5)-O(50)	133.9(3)
C(6)-O(60)	123.4(3)	C(7)-O(70)	123.2(3)
C(7)-C(71)	147.6(4)	C(11)-C(12)	138.4(4)
C(11)-C(16)	138.4(4)	C(12)-C(13)	139.6(4)
C(13)-C(14)	138.1(4)	C(14)-C(15)	137.4(5)
C(15)-C(16)	139.1(4)	C(31)-C(32)	139.9(4)
C(31)-C(36)	138.5(4)	C(32)-C(33)	138.9(4)
C(33)-C(34)	138.7(5)	C(34)-C(35)	138.6(5)
C(35)-C(36)	138.8(4)	O(50)-H(50)	83.9(28)
C(71)-C(72)	140.3(4)	C(71)-C(76)	140.8(4)
C(72)-C(73)	138.2(4)	C(73)-C(74)	140.1(5)
C(74)-C(75)	137.8(5)	C(75)-C(76)	138.6(4)
S-O	151.6(2)	S-C(1)	174.6(5)
S-C(2)	175.9(5)		

Tabelle 3. Bindungswinkel (°)

N(2)-N(1)-C(6)	126.4(2)	N(2)-N(1)-C(11)	113.8(2)
C(6)-N(1)-C(11)	119.4(2)	N(1)-N(2)-C(3)	117.2(2)
N(2)-C(3)-C(4)	122.9(2)	N(2)-C(3)-C(31)	115.0(2)
C(4)-C(3)-C(31)	122.1(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.1(2)
C(3)-C(4)-C(7)	121.1(2)	C(5)-C(4)-C(7)	120.4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.2(2)	C(4)-C(5)-O(50)	121.4(2)
C(6)-C(5)-O(50)	117.3(2)	N(1)-C(6)-C(5)	113.9(2)
N(1)-C(6)-O(60)	123.7(2)	C(5)-C(6)-O(60)	122.5(2)
C(4)-C(7)-O(70)	117.2(2)	C(4)-C(7)-C(71)	120.5(2)
O(70)-C(7)-C(71)	122.3(2)	N(1)-C(11)-C(12)	119.0(2)
N(1)-C(11)-C(16)	119.9(2)	C(12)-C(11)-C(16)	121.1(2)
C(11)-C(12)-C(13)	119.1(3)	C(12)-C(13)-C(14)	119.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.6(3)	C(14)-C(15)-C(16)	120.3(3)
C(11)-C(16)-C(15)	119.1(3)	C(3)-C(31)-C(32)	120.6(2)
C(3)-C(31)-C(36)	120.6(2)	C(32)-C(31)-C(36)	118.8(2)
C(31)-C(32)-C(33)	120.8(3)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0(3)
C(33)-C(34)-C(35)	119.3(3)	C(34)-C(35)-C(36)	121.0(3)
C(31)-C(36)-C(35)	120.2(3)	C(5)-O(50)-H(50)	115.5(18)
C(7)-C(71)-C(72)	121.8(2)	C(7)-C(71)-C(76)	119.0(2)
C(72)-C(71)-C(76)	119.2(2)	C(71)-C(72)-C(73)	120.5(3)
C(72)-C(73)-C(74)	119.5(3)	C(73)-C(74)-C(75)	120.6(3)
C(74)-C(75)-C(76)	120.3(3)	C(71)-C(76)-C(75)	119.9(3)
O-S-C(1)	106.5(2)	O-S-C(2)	103.8(2)
C(1)-S-C(2)	98.6(3)		

## Literatur

- <sup>1</sup> XXIII. Mitt. Kollenz G., Penn G., Ott W., Peters K., Peters E. M., Schnering H. G. v., Chem. Ber. **117**, 1310 (1984).
- <sup>2</sup> Wentrup C., Winter H. W., Gross G., Netsch K. P., Kollenz G., Ott W., Biedermann A. G., Angew. Chem. **96**, 791 (1984); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23**, 802 (1984).
- <sup>3</sup> Ziegler E., Kollenz G., Ott W., Synthesis **1973**, 679.
- <sup>4</sup> Ott W., Kollenz G., Ziegler E., Synthesis **1975**, 433.
- <sup>5</sup> Eckstein Z., Urbanski T., 1,3-Oxazine-Derivatives in Adv. Heterocycl. Chem. Vol. **23**, p. 1 (Katritzky A. R., ed.). New York: Academic Press. 1978.
- <sup>6</sup> Kollenz G., Monatsh. Chem. **109**, 249 (1978); dort weitere Literaturhinweise.
- <sup>7</sup> Mecke R., in DMS-Katalog, Nr. 10053. Verlag Chemie. 1967.
- <sup>8</sup> Auwers K. v., Mauss H., J. f. Prakt. Chem. **177**, 311 (1927).
- <sup>9</sup> Hesse M., Meier H., Zeeh B., Spektroskop. Methoden in der Org. Chemie, S. 169. Stuttgart: G. Thieme. 1984.
- <sup>10</sup> a) Martin G. J., Martin M. L., Gouesnard J. P., <sup>15</sup>N-NMR-Spectroscopy, p. 221. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1981; b) Hawkes G. E., Randall E. W., Ehugero J., Marazine C. J., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1977**, 1024.
- <sup>11</sup> a) Auwers K. v., Schmidt W., Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 528 (1925); b) Auwers K. v., Wunderling H., ibid. **67**, 644 (1934).
- <sup>12</sup> a) Cusmano S., Gazz. chim. ital. **70**, 227 (1940); b) Panizzi L., ibid. **73**, 13 (1943).
- <sup>13</sup> a) Shapiro M. J., Kohle A. D., Org. Magn. Res. **12**, 235 (1979); b) Shapiro M. J., Kolpak M. X., Lemke T. L., J. Org. Chem. **1984**, 187.
- <sup>14</sup> Cucka P., Acta Cryst. **16**, 318 (1963).
- <sup>15</sup> Katritzky A. R., Physical Methods in Heterocycl. Chem., Vol. V ff. New York: Academic Press. 1972.
- <sup>16</sup> Kennard O., Watson D. G., Molecular Structures and Dimensions. Vol. 1-15 (1935-1983), Bibliography, University Press Cambridge, U.K.
- <sup>17</sup> Bayer O., in: Methoden der Org. Chemie, Houben-Weyl-Müller, Bd. VII/1, S. 474. Stuttgart: G. Thieme. 1954; b) Stetter H., ibid. Bd. VII/2 a, S. 804. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- <sup>18</sup> Maynes S. R., Pelavin L., Erker G., J. Org. Chem. **40**, 3302 (1975).
- <sup>19</sup> Lwowski W., in: Compr. Heterocycl. Chem. Vol. 7, p. 475 (Katritzky A. R., Rees Ch. W., eds.). Oxford: Pergamon Press. 1984.
- <sup>20</sup> Khattab S. A., Shawali S. A., Farag A. M., J. Chem. Eng. Data **22**, 104 (1977); Chem. Abstr. **86**, 120940 (1977).
- <sup>21</sup> Seki K., Isegawa J., Fukuda M., Ohki M., Chem. Pharm. Bull. **32**, 1568 (1984).
- <sup>22</sup> Kost A. N., Grandberg I. I., in: Adv. Heterocycl. Chem. Vol. 6, 369 (Katritzky A. R., ed.). New York: Academic Press. 1966.
- <sup>23</sup> Eiden F., Teupe E. G., Arch. Pharm. **312**, 863 (1979); dort weitere Literaturhinweise.
- <sup>24</sup> Schantl J. G., Karpellus P., Prean M., Tetrahedron **38**, 2643 (1982).
- <sup>25</sup> Abdalla M. M., Soliman E. A., Hamed A. A., Osman M. W., Egypt. J. Chem. **23**, 93 (1980).
- <sup>26</sup> Rudolf W. D., Augustin M., J. f. Prakt. Chem. **323**, 55 (1981).
- <sup>27</sup> Kurihara T., Uno T., Sakamoto Y., J. Heterocycl. Chem. **17**, 231 (1980).
- <sup>28</sup> Gelin S., Deshayes Ch., Chabannet M., J. Heterocycl. Chem. **16**, 1117 (1979); dort weitere Literaturhinweise.
- <sup>29</sup> Tisler M., Stanovnik B., in: Adv. Heterocycl. Chem. Vol. 9, p. 313 (Katritzky A. R., ed.). New York: Academic Press. 1968; ibid. Vol. 24, p. 426. 1979.
- <sup>30</sup> Naulet N., Filleux M. L., Martin G. J., Pornet J., Org. Magn. Res. **7**, 326 (1975).

- <sup>31</sup> *Katritzky A. R., Baker V. J., Brito-Palma F. M. S.*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2** **1980**, 1739.
- <sup>32</sup> a) *Jäger V., Buß V.*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 101; b) *Jäger V., Buß V., Schwab W.*, *ibid.* **1980**, 122.
- <sup>33</sup> *Ziegler E., Kollenz G., Ott W.*, Synthesis **1973**, 679.
- <sup>34</sup> *Staudinger H.*, Liebigs Ann. Chem. **355**, 60 (1907).
- <sup>35</sup> *Andreichikov Y. S., Ionov Y. V., Aleksandrov B. B., Onorin A. A.*, USSR Pat. 810677 (7. 3. 1981) Chem. Abstr. **95**, 61809 (1981).
- <sup>36</sup> *Sheldrick G. M.*, SHELXTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Universität Göttingen, 1983.