

Enhydrazine, 6¹⁾

Weitere Enhydrazone, Tetrahydroindazolone und Enhydrazine aus cyclischen β -Dicarbonylverbindungen

Wolfgang Sucrow*, Carl Mentzel und Marion Slopianka

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12,
Straße des 17. Juni 135 (Chemiegeb.)

Eingegangen am 30. August 1972

Aus Dimedon, 1,3-Cyclohexandion und 2-Methyl-1,3-cyclopentandion werden mit Benzaldehyd-alkylhydrazenen weitere Enhydrazone (4e, f, 5a–e, 17b–e) erhalten, die z. T. zu Enhydrazinen (19a, b, 20b, c) hydriert werden. Ferner wird die Darstellung weiterer Tetrahydroindazolone (6e, f, 7a–f, 9, 10, 13, 15) aus Dimedon und 1,3-Cyclohexandion beschrieben.

Enhydrazines, 6¹⁾

Further Enhydrazones, Tetrahydroindazolones and Enhydrazines from Cyclic β -Dicarbonyl Compounds

Dimedone, 1,3-cyclohexanedione, and 2-methyl-1,3-cyclopentanedione react with benzaldehyde alkylhydrazone to give further enhydrazones (4e, f, 5a–e, 17b–e). Some of the enhydrazones are hydrogenated to enhydrazines (19a, b, 20b, c). Additionally, the preparation of further tetrahydroindazolones (6e, f, 7a–f, 9, 10, 13, 15) from dimedone and 1,3-cyclohexanedione is described.

In der vierten Mitteilung²⁾ haben wir die Umsetzung von Dimedon (**1**) mit den Hydrazonen **3a–d** zu den carbonyl-stabilisierten Enhydrazenen **4a–d** beschrieben. Inzwischen konnten wir auch die Hydrazone **3e** und **f**³⁾ einsetzen und die Reaktion auf andere cyclische 1,3-Dicarbonylverbindungen ausdehnen. Während die Umsetzung von **1** in siedendem Benzol bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure durchgeführt wurde, erhielt man **5a–e** aus **2** am günstigsten in neutralem Benzol. In essigsaurer Medium entstehen wieder überwiegend über die hier nicht näher untersuchte Stufe der Hexahydroindazolone die 4,5,6,7-Tetrahydro-1*H*-4-indazolone (**6**, **7**). Sie besitzen die in l. c.²⁾ beschriebenen Eigenschaften. Besonders weist, wie dort diskutiert, die Verschiebung der *o*-Protonen des Aromatenrestes an C-3 auf die formulierte Struktur hin.

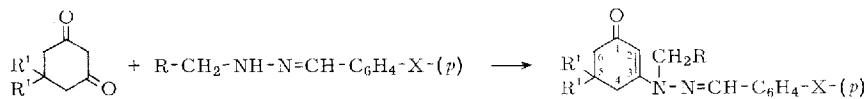
In der Reihe der Tetrahydroindazolone haben wir noch einige weitere Vertreter dargestellt. Mit Veratrumaldehyd-methylhydrazon (**8**) erhält man die Produkte **9** und

¹⁾ 5. Mitteil.: W. Sucrow und M. Slopianka, Chem. Ber. **105**, 3807 (1972).

²⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und A. Neophytou, Chem. Ber. **105**, 2143 (1972).

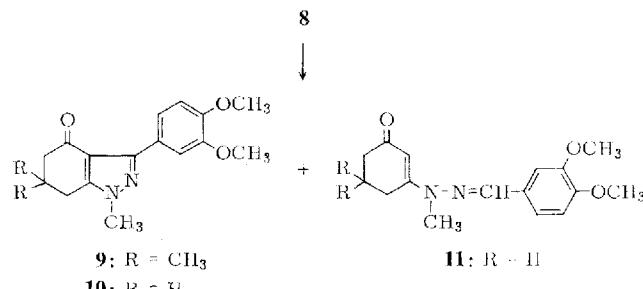
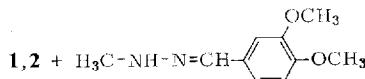
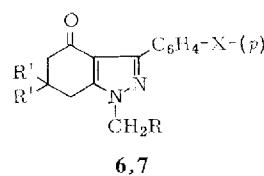
³⁾ H. Mc Kennis jr. und A. S. Yard, Analytic. Chem. **26**, 1960 (1954).

10, ausgehend von **2** auch das zugehörige Enhydrazon **11**. Salicylaldehyd-methylhydrazone (**12**)⁴⁾ gibt mit **1** das Tetrahydroindazolon **13**, in dem die Lage des phenolischen Hydroxyl-Protons im NMR bei δ 10.7 ppm auf eine Wasserstoffbrücke zum Ring-Stickstoff deutet, wodurch das *o*-Proton eine besonders starke Verschiebung



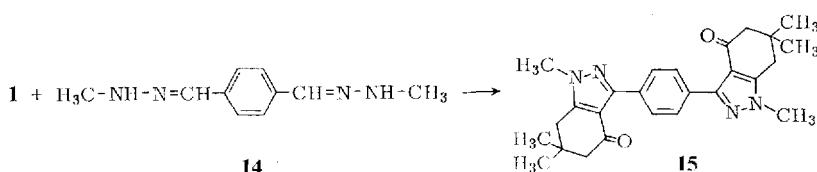
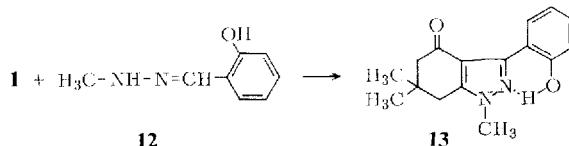
	R'	R	X		R	R'	X	
1	CH ₃	3a	C ₆ H ₅	H	4a	C ₆ H ₅	CH ₃	H
2	H	b	H	H	b	H	CH ₃	H
		c	H	OCH ₃	c	H	CH ₃	OCH ₃
		d	H	NO ₂	d	H	CH ₃	NO ₂
		e	H	Cl	e	H	CH ₃	Cl
		f	H	N(CH ₃) ₂	f	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂
					5a	C ₆ H ₅	H	H
					b	H	H	H
					c	H	H	OCH ₃
					d	H	H	NO ₂
					e	H	H	Cl

	R	R'	X
6e	H	CH ₃	Cl
f	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂
7a	C ₆ H ₅	H	H
b	H	H	H
c	H	H	OCH ₃
e	H	H	Cl
f	H	H	N(CH ₃) ₂

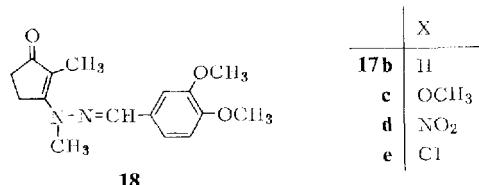
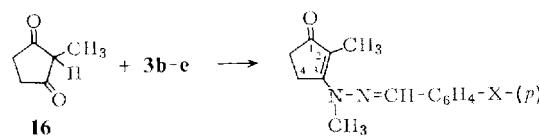
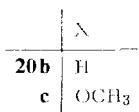
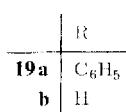
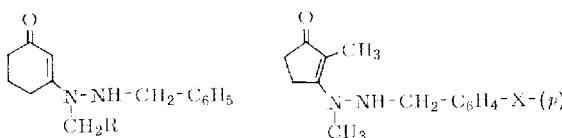


⁴⁾ R. H. Wiley und G. Irick, J. org. Chemistry **24**, 1925 (1959).

(δ 8.8 ppm) erleidet. Im Tetrahydroindazolon **15**, das aus Terephthalaldehyd-bis(methylhydrazone) (**14**) erhalten wurde, sind die Bindungen zwischen den aromatischen Ringen so frei beweglich, daß die vier aromatischen Protonen gleichwertig werden, als scharfes Singulett bei δ 8.2 ppm erscheinend.



Schließlich haben wir das 2-Methyl-1,3-cyclopentandion (**16**) als ein β -Diketon eingesetzt, das keinen Ringschluß zu Tetrahydroindazolonen erleiden kann. Es ergab mit den Hydrazonen **3b-e** und **8** wieder bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfinsäure die besten Resultate. Dabei schieden sich außer bei **17d** zunächst die toluolsulfonsauren Salze der Produkte ab, die aber nicht näher untersucht wurden, da sie sich bei der Aufarbeitung mit Natronlauge unter Bildung der Enhydrazone **17b-e** und **18**

**18**

zersetzen. Im NMR-Spektrum der Verbindungen **17** zeigt die C-Methylgruppe Verbreiterung durch Kopplung mit den beiden 4-H. Im Fall von **17e** und **18** erkennt man deutliche Aufspaltung zu Triplets mit Kopplungskonstanten von 1–1.5 Hz.

Einige der Enhydrazone haben wir wieder zu Enhydrazinen hydriert, z. B. erhielten wir so **19a**, **b** und **20b**, **c** aus **5a**, **b** bzw. **17b**, **c**.

Wir danken dem *ERP-Sondervermögen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. — Unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass verdanken wir die Elementaranalysen und der *Schering AG*, Berlin, die Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in Kaliumbromid mit dem Beckman JR 9 und die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian A 60 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

p-Chlorbenzaldehyd-methylhydrazon (3e): 4.5 g Methylhydrazin in 50 ml Äther wurden zur Lösung von 12.5 g *p*-Chlorbenzaldehyd in 50 ml Äther getropft. Man kochte unter mehrmaligem Zusatz von geblümtem Magnesiumsulfat 1 h, filtrierte, wusch das Filtrat zweimal mit 40 proz. Natriumhydrogensulfatlösung und einmal mit Wasser und trocknete über NaOH. Der Rückstand des Filtrats wurde bei 0.2 Torr/110–130° (Bad) in ein Kugelrohr destilliert: 9.0 g (60%) **3e**. Zur Analyse wurde aus Toluol kristallisiert, Schmp. 46°. — NMR: H_3C s δ 2.88; NH s (breit) 5.46; C_6H_4 „d“ 7.13, „d“ 7.36 ($J = 8$ Hz); —CH= s ca. 7.31.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_2$ (168.6) Ber. C 56.98 H 5.38 N 16.61 Gef. C 56.97 H 5.30 N 16.48

*3-/2-(*p*-Chlorbenzyliden)-1-methylhydrazino-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (4e)*: Die Lösung von 0.70 g (5 mmol) Dimedon (**1**), 0.83 g (5 mmol) **3e** und 0.86 g (5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 20 ml absol. Benzol wurde 1 h am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Benzol und Wasser auf, trocknete die Benzolphase mit Natriumsulfat, filtrierte, dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Äthanol 0.78 g (53%) **4e**, Schmp. 194°. — IR: 1630, 1610 (Sch), 1575, 1555 cm^{-1} . — UV: 3595, 3495, 257, 236 nm ($\varepsilon = 42000, 41800, 7500, 6300$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.11; 6-H₂ s 2.20; 4-H₂ s 2.79; NCH₃ s 3.25; COCH= s 5.45; C_6H_4 „d“ 7.23, „d“ 7.51 ($J = 9$ Hz); N=CH s 7.51.

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}$ (290.8) Ber. C 66.09 H 6.59 N 9.63 Gef. C 66.38 H 6.81 N 9.79

p-(Dimethylamino)benzaldehyd-methylhydrazon (3f): Die Lösung von 7.45 g *p*-(Dimethylamino)benzaldehyd und 2.3 g Methylhydrazin in 100 ml Äther wurde unter mehrmaligem Zusatz von Magnesiumsulfat 2 h gekocht. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.1 Torr/150–170° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 5.0 g (57%) eines erstarrenden, orangefarbenen Öls, das wegen seiner großen Empfindlichkeit ohne genauere Charakterisierung weiterverwendet wurde (vgl. I. c.³).

*3-/2-[*p*-(Dimethylamino)benzyliden]-1-methylhydrazino-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (4f)*: 0.70 g (5 mmol) **1**, 0.89 g (5 mmol) **3f** und 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **4e** umgesetzt. Man chromatographierte mit Essigester an 75 g Kieselgel, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.23 g (15%) **4f**, Schmp. 198°. — IR: 1620, 1600, 1560 (bröt), 1535 cm^{-1} . — UV: 381, 328 (Sch), 308, 292, 238 nm ($\varepsilon = 50600, 11600, 11600, 11600, 9400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.09; 6-H₂ s 2.16; 4-H₂ s 2.79; N(CH₃)₂ s 2.95; NCH₃ s 3.19; COCH= s 5.37; C_6H_4 „d“ 6.59, „d“ 7.42 ($J = 9$ Hz); N=CH s 7.49.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ (299.4) Ber. C 72.21 H 8.42 N 14.03 Gef. C 72.56 H 8.61 N 13.88

3-(*l*-Benzyl-2-benzylidenhydrazino)-2-cyclohexen-1-on (5a**):** Die Lösung von 2.24 g (20 mmol) 1,3-Cyclohexandion (**2**) und 4.2 g **3a** in 100 ml absol. Benzol wurde 3 h am Wassersabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 250 g Kieselgel und eluierte mit Methylenchlorid 1.5 g **7a** (s. unten) und mit CH_2Cl_2 /15% Essigester 1.6 g (27%) **5a**, aus Toluol Schmp. 147°. — IR: 1640 (breit), 1570 (breit), 1510 cm^{-1} . — UV: 353, 342, 254, 230 nm ($\epsilon = 54200, 53000, 8700, 8700$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.9–2.6; 4-H₂ t 3.15; NCH₂ s 5.11; COCH= s 5.58; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-$ m 7.0–7.6, m 7.6–7.8.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (304.4) Ber. C 78.92 H 6.62 N 9.20 Gef. C 79.21 H 6.61 N 9.17

3-(2-Benzyliden-*l*-methylhydrazino)-2-cyclohexen-1-on (5b**):** 0.56 g (5 mmol) **2** und 0.67 g (5 mmol) **3b** wurden wie vorstehend umgesetzt. Man chromatographierte mit CH_2Cl_2 /20% Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt 0.34 g (30%) **5b**, aus Äthanol Schmp. 152°. — IR: 1660, 1630, 1610, 1575, 1550 cm^{-1} . — UV: 355, 344, 252, 228 nm ($\epsilon = 53100, 51500, 8500, 10300$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.8–2.5; 4-H₂ t 2.92; NCH₃ s 3.27; COCH= s 3.40; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-$ m 7.1–7.3, m 7.3–7.6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (228.3) Ber. C 73.66 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.92 H 7.36 N 12.24

Bei Gegenwart von 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure betrug die Ausb. nur 0.14 g (12%).

3-[2-(*p*-Methoxybenzyliden)-*l*-methylhydrazino]-2-cyclohexen-1-on (5c**):** 0.56 g (5 mmol) **2** und 0.82 g (5 mmol) **3c** wurden wie bei **5a** umgesetzt. Man chromatographierte mit CH_2Cl_2 /20% Essigester und erhielt 0.40 g (31%) **5c**, aus Äthanol Schmp. 132°. — IR: 1645, 1610, 1585, 1565, 1520 cm^{-1} . — UV: 354, 265 nm ($\epsilon = 48200, 9200$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.7–2.5; 4-H₂ t 2.97; NCH₃ s 3.26; OCH₃ s 3.81; COCH= s 5.47; C_6H_4 , „d“ 6.82, „d“ 7.53 ($J = 9$ Hz); N—CH s 7.57.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (258.3) Ber. C 69.74 H 7.02 N 10.84 Gef. C 70.16 H 7.22 N 10.94

3-[*l*-Methyl-2-(*p*-nitrobenzyliden)hydrazino]-2-cyclohexen-1-on (5d**):** 0.56 g (5 mmol) **2** und 0.90 g (5 mmol) **3d** wurden wie bei **5a** umgesetzt. Man chromatographierte mit CH_2Cl_2 /25% Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt aus Äthanol 0.29 g (21%) **5d**, Schmp. 159°. — IR: 1605, 1545, 1510 cm^{-1} . — UV: 382, 298, 258 nm ($\epsilon = 36500, 13200, 7600$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.8–2.6; 4-H₂ t 3.02; NCH₃ s 3.37; COCH= s 5.62; N—CH s 7.70; C_6H_4 , „d“ 7.78, „d“ 8.23 ($J = 8.5$ Hz).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (273.3) Ber. C 61.53 H 5.53 N 15.38 Gef. C 61.76 H 5.49 N 15.16

3-[2-(*p*-Chlorbenzyliden)-*l*-methylhydrazino]-2-cyclohexen-1-on (5e**):** 0.56 g (5 mmol) **2** und 0.83 g (5 mmol) **3e** wurden wie bei **5a** umgesetzt. Man chromatographierte mit CH_2Cl_2 /10% Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt aus Äthanol 0.41 g (31%) **5e**, Schmp. 151°. — IR: 1630, 1570, 1550, 1535 (Sch.) cm^{-1} . — UV: 358, 347, 254, 235 nm ($\epsilon = 59200, 58900, 9400, 8100$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.8–2.5; 4-H₂ t 2.97; NCH₃ s 3.27; COCH= s 5.52; C_6H_4 , „d“ 7.29, „d“ 7.57 ($J = 8$ Hz); N—CH s 7.60.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$ (262.7) Ber. C 64.00 H 5.76 N 10.66 Gef. C 63.96 H 5.67 N 10.68

Mit Zusatz von 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure betrug die Ausb. nur 91 mg (7%).

3-(*p*-Chlorphenyl)-*l*,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolon (6e**):** Die Lösung von 0.70 g (5 mmol) Dimedon (**1**), 0.84 g (5 mmol) **3e** und 0.3 ml Eisessig in 20 ml absol. Benzol wurde 1 h am Wassersabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Äthanol

0.81 g (56%) **6e**, Schmp. 190°. — IR: 1665, 1504, 1450 cm⁻¹. — UV: 266, 232 nm ($\epsilon = 13\,700$, 25800).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.13; 5-, 7-H₂ s 2.33, s 2.59; NCH₃ s 3.72; C₆H₄,,d[“] 7.22, ,d[“] 7.98 ($J = 9$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$ (288.8) Ber. C 66.55 H 5.93 N 9.70 Gef. C 66.47 H 5.92 N 9.72

3-(p-Dimethylaminophenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**6f**): 0.70 g (5 mmol) **1** und 0.89 g (5 mmol) **3f** wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Äthanol 0.70 g eines Produkts, das außer **6f** noch das schwer abtrennbar Dimeronederivat des *p*-(Dimethylamino)benzaldehyds⁵⁾ enthielt. Sorgfältige Chromatographie mit CH₂Cl₂/10% Essigester gab 0.31 g (21%) reines **6f**, aus Äthanol Schmp. 198°. — IR: 1665, 1615, 1562, 1540, 1505 cm⁻¹. — UV: 320 (breit), 279, 251 nm ($\epsilon = 16\,300$, 13400, 24800).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; 5-, 7-H₂ s 2.31, s 2.52; N(CH₃)₂ s 2.91; NCH₃ s 3.68; C₆H₄,,d[“] 6.63, ,d[“] 7.96 ($J = 9$ Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ (297.4) Ber. C 72.70 H 7.80 N 14.13 Gef. C 72.47 H 7.80 N 13.91

1-Benzyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**7a**): 0.56 g (5 mmol) 1,3-Cyclohexandion (**2**), 1.05 g (5 mmol) **3a** und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 75 g Kieselgel und eluierte mit Methylenchlorid 0.38 g (41%) **7a**, aus Toluol/Petroläther Schmp. 94°. — IR: 1670, 1610 cm⁻¹. — UV: 257, 229 nm ($\epsilon = 10\,800$, 27300).

NMR: 6-H₂ m δ 1.9—2.3; 5-, 7-H₂ m 2.3—2.9; NCH₂ s 5.35; C₆H₅ m 7.2—7.6 (8 H), m 8.0—8.2 (2 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (302.4) Ber. C 79.44 H 6.00 N 9.26 Gef. C 79.46 H 6.01 N 9.07

Mit CH₂Cl₂/15% Essigester eluierte man noch 0.20 g (13%) **5a**.

1-Methyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**7b**): 0.56 g (5 mmol) **2**, 0.67 g **3b** und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 75 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂/10% Essigester 0.49 g (43%) **7b**, aus Methanol Schmp. 106°. — IR: 1660, 1504 cm⁻¹. — UV: 259, 226 nm ($\epsilon = 10\,200$, 21300).

NMR: 5-, 6-, 7-H₂ m δ 1.9—2.9; NCH₃ s 3.78; C₆H₅ m 7.3—7.6 (3 H), 8.05—8.3 (2 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (226.3) Ber. C 74.31 H 6.24 N 12.38 Gef. C 74.02 H 6.30 N 12.18

Mit CH₂Cl₂/20% Essigester eluierte man 0.29 g (25%) **5b**.

3-(p-Methoxyphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**7c**): 0.56 g (5 mmol) **2**, 0.82 g (5 mmol) **3c** und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man chromatographierte den Rückstand an 75 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂/5% Essigester 0.31 g (23%) **7c**, Schmp. 167°. — IR: 1670, 1610, 1580 cm⁻¹. — UV: 280, 236.5 nm ($\epsilon = 8900$, 19200).

NMR: 6-H₂ m δ 1.9—2.3; 5-, 7-H₂ m 2.3—2.6, t 2.73; NCH₃ s 3.75; OCH₃ s 3.81; C₆H₄,,d[“] 6.85, ,d[“] 7.98 ($J = 9$ Hz).

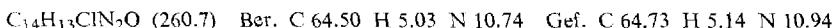
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.46 H 6.45 N 11.02

Mit CH₂Cl₂/20% Essigester eluierte man 0.13 g (10%) **5c**.

3-(p-Chlorphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**7e**): 0.56 g (5 mmol) **2**, 0.84 g **3e** und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.53 g (41%) **7e**, Schmp. 201°. — IR: 1660 cm⁻¹. — UV: 265, 231 nm ($\epsilon = 12\,000$, 23800).

⁵⁾ E. C. Hornig und M. G. Hornig, J. org. Chemistry **11**, 95 (1946).

NMR: 6-H₂ m δ 1.9–2.3; 5-, 7-H₂ m 2.3–2.6, t 2.75; NCH₃ s 3.75; C₆H₄, d 7.27, d 7.99 (*J* = 8 Hz).



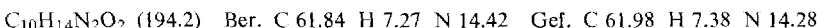
*3-(*p*-Dimethylaminophenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolon (7f): 0.56 g (5 mmol) 2, 0.89 g (5 mmol) 3f und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei 6e umgesetzt. Man arbeitete wie bei 6f auf und eluierte mit CH₂Cl₂/15% Essigester 0.13 g (10%) 7f, aus Methanol Schmp. 215°. – IR: 1655, 1611, 1560, 1540, 1504 cm⁻¹. – UV: 320 (breit), 278, 249.5, 205 nm (ε = 12200, 9600, 17000, 25000).*

NMR: 5-, 6-H₂ m 1.9–2.6; 7-H₂ t 2.73; N(CH₃)₂ s 2.98; NCH₃ s 3.70; C₆H₄, d 6.81, d 8.09 (*J* = 9 Hz).



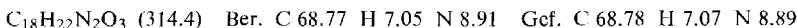
Veratrumaldehyd-methylhydrazon (8): Man tropfte 4.6 g Methylhydrazin in 60 ml absol. Äther zur Lösung von 16.6 g Veratrumaldehyd in 40 ml Äther und kochte unter mehrmaligem Zusatz von Magnesiumsulfat 3 h. Anschließend wurde abgesaugt und das Gemisch von 8 und Magnesiumsulfat mit Toluol ausgezogen, aus dem 9.7 g (50%) 8 kristallisierten, Schmp. 109°.

NMR: NCH₃ s δ 2.91; OCH₃ s 3.84, s 3.88; NH ~5.2 (breit); aromat. H d 6.81 (*J* = 8 Hz), dd 6.97 (*J* = 2, 8 Hz), d 7.28 (*J* = 2 Hz); –CH= s 7.48.



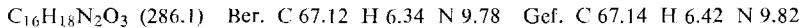
*3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolon* (9): 0.70 g (5 mmol) 1, 0.97 g (5 mmol) 8 und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei 6e umgesetzt. Man chromatographierte mit CH₂Cl₂/10% Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt aus Äthanol 0.90 g (57%) 9, Schmp. 146°. – IR: 1666 cm⁻¹. – UV: 298 (breit), 265 (Sch.), 236.5 nm (ε = 9200, 8400, 23 600).

NMR: (H₃C)₂C s δ 1.13; 5-, 7-H₂ s 2.39, s 2.62; NCH₃ s 3.79; OCH₃ s 3.91, s 4.00; aromat. H d 6.91 (*J* = 8.5 Hz), dd 7.82 (*J* = 2, 8.5 Hz), d 8.01 (*J* = 2 Hz).



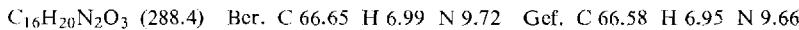
Umsetzung von 8 mit 2: 0.56 g (5 mmol) 2, 0.97 g (5 mmol) 8 und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei 6e umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte an 75 g Kieselgel und eluierte mit CH₂Cl₂/5% Essigester 0.40 g (28%) 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolon (10), aus Äthanol Schmp. 149°. – IR: 1610 cm⁻¹. – UV: 295, 237 nm (ε = 7400, 19900).

NMR: 6-H₂ m δ 1.9–2.3; 5-, 7-H₂ m 2.3–2.6, t 2.75; NCH₃ s 3.76; OCH₃ s 3.86, s 3.95; aromat. H d 6.84 (*J* = 8.5 Hz), dd 7.69 (*J* = 2 und 8.5 Hz), d 7.87 (*J* = 2 Hz).



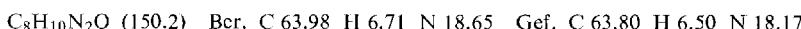
Mit CH₂Cl₂/20% Essigester eluierte man 60 mg (4%) 3-[2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-1-methylhydrazino]-2-cyclohexen-1-on (11), aus Äthanol Schmp. 154°. – IR: 1615, 1585, 1550, 1515 cm⁻¹. – UV: 359 (breit), 267, 233 (Sch.), 218 (Sch.) nm (ε = 52 500, 9000, 9000, 12 500).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.8–2.5; 4-H₂ t 2.93; NCH₃ s 3.23; OCH₃ s 3.85, s 3.88; COCH= s 5.42; aromat. H d 6.75 (*J* = 8.5 Hz), dd 7.05 (*J* = 2 und 8.5 Hz), d 7.15 (*J* = 2 Hz); N–CH s 7.51.



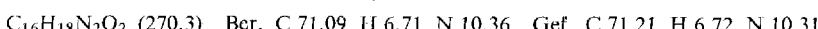
Salicylaldehyd-methylhydrazon (12): Man tropfte 12.2 g Salicylaldehyd zur Lösung von 4.6 g Methylhydrazin in 100 ml absol. Äther und kochte 3 h unter mehrmaligem Zusatz von geglühtem Magnesiumsulfat. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat über K₂CO₃ getrocknet

und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Toluol 6.09 g (41%) **12**, Schmp. 53° (Lit.⁴): Schmp. 46°. — NMR: H₃C s δ 2.92; aromat. H m 6.7—7.0, m 7.0—7.3; —CH—s 7.62.



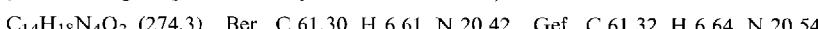
3-(o-Hydroxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon (**13**): 0.70 g (5 mmol) **1**, 0.75 g (5 mmol) **12** und 0.3 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Man chromatographierte mit CH₂Cl₂/5% Essigester und erhielt aus Äthanol 0.49 g (36%) **13**, Schmp. 159°. — IR: 3445, 1670, 1585 cm⁻¹. — UV: 307, 280 (Sch.), 259, 229 nm (ε = 6800, 5600, 8400, 15800).

NMR: (H₃C)₂C s δ 1.06; 5-, 7-H₂ s 2.35, s 2.42; NCH₃ s 3.63; aromat. H m 6.7—7.4 (3 H), dd 8.79 (J = 2 und 8 Hz); OH 10.7 (breit).



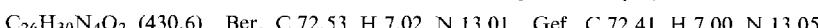
Terephthalaldehyd-bis(methylhydrazone) (**14**): Man tropfte 2.3 g Methylhydrazin in 25 ml Äther zur Lösung von 3.35 g Terephthalaldehyd in 25 ml Äther und kochte 1 h. Anschließend filtrierte man von einem in großer Menge entstehenden, unlöslichen Produkt, dampfte die Ätherphase ein und löste aus Toluol um: 0.33 g (7%) **14**, Schmp. 124°. — NMR: H₃C s δ 2.86; NH 5.27 (breit); —CH= s 7.29; C₆H₄ s 7.33.

Wegen seiner Instabilität wurde das Bis(hydrazone) mit Acetanhydrid in Pyridin zur Diacetylverbindung umgesetzt. Schmp. 230°. — IR: 1670, 1607 cm⁻¹.



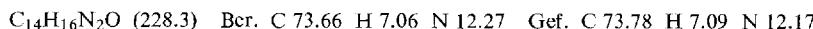
p-Phenylen-3,3'-bis(1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-4-indazolon) (**15**): 0.5 g (3.6 mmol) **1**, 0.30 g (1.6 mmol) **14** und 0.2 ml Eisessig wurden wie bei **6e** umgesetzt. Aus Äthanol 0.11 g (16%) **15**, Schmp. 348—351°. — IR: 1685 cm⁻¹ (verwaschen). — UV: 298, 253 (Sch.), 234 (Sch.), 225 nm (ε = 17200, 15600, 24200, 24700).

NMR: (H₃C)₂C s δ 1.15; 5-, 7-H₂ s 2.42, s 2.68; NCH₃ s 3.84; C₆H₄ s 8.21.



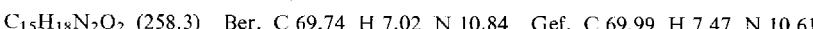
3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (**17b**): 0.62 g (5 mmol) 2-Methyl-1,3-cyclopentandion (**16**), 0.67 g (5 mmol) **3b** und 0.86 g (5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **4e** umgesetzt. Dabei schied sich das *p*-Toluolsulfonat von **17b** kristallin ab. Man arbeitete mit Benzol und verd. Natronlauge auf, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.50 g (44%) **17b**, Schmp. 134°. — IR: 1675 (Sch.), 1665, 1610, 1580, 1560 cm⁻¹. — UV: 342, 262, 249, 242 nm (ε = 43800, 8100, 11300, 11000).

NMR: H₃C—C s δ 2.04 (verbreitert); 5-H₂ m 2.2—2.5; 4-H₂ m 2.7—2.9; NCH₃ s 3.43; C₆H₅ m 7.1—7.4, m 7.4—7.6; —CH—s 7.51.



3-(2-(p-Methoxybenzyliden)-1-methylhydrazino)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (**17c**): 0.62 g (5 mmol) **16**, 0.82 g (5 mmol) **3c** und 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **17b** umgesetzt. Man kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.25 g (19%) **17c**, Schmp. 152°. — IR: 1665, 1620, 1560—1610 cm⁻¹. — UV: 346, 306, 293, 261 nm (ε = 43400, 9700, 6900, 15700).

NMR: H₃C—C s δ 2.03 (breit); 5-H₂ m 2.2—2.5; 4-H₂ m 2.6—2.9; NCH₃ s 3.42; OCH₃ s 3.76; C₆H₄ „d“ 6.79, „d“ 7.48 (J = 9 Hz); —CH—s 7.49.



2-Methyl-3-(2-(p-nitrobenzyliden)-1-methylhydrazino)-2-cyclopenten-1-on (**17d**): 0.62 g (5 mmol) **16**, 0.90 g (5 mmol) **3d** und 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **17b** umge-

setzt. Als einziges der Cyclopentenonderivate bildete **17d** kein *p*-Toluolsulfonat im Reaktionsgemisch. Man arbeitete mit Benzol und Wasser auf, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 0.22 g (16%) **17d**, Schmp. 236°. — IR: 1680, 1600, 1570 cm⁻¹. — UV: 385, 291, 259 nm ($\epsilon = 26400$, 17900, 13400).

NMR: H₃C—C s δ 2.04 (breit); 5-H₂ m 2.3—2.6; 4-H₂ m 2.7—3.0; NCH₃ s 3.53; C₆H₄ „d“ 6.68, „d“ 7.14 ($J = 9$ Hz); —CH = s 6.85.

C₁₄H₁₅N₃O₃ (273.3) Ber. C 61.53 H 5.53 N 15.38 Gef. C 61.55 H 5.60 N 15.23

3-(2-(p-Chlorbenzyliden)-1-methylhydrazino)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (**17e**): 0.62 g (5 mmol) **16**, 0.83 g (5 mmol) **3e** und 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **17b** umgesetzt. Man erhielt aus Äthanol 0.21 g (16%) **17e**, Schmp. 186°. — IR: 1665, 1600, 1585 cm⁻¹. — UV: 346, 270 (Sch.), 254 nm ($\epsilon = 40700$, 8200, 15400).

NMR: H₃C—C t δ 2.08 ($J = 1$ Hz); 5-H₂ m 2.3—2.6; 4-H₂ m 2.8—3.1; NCH₃ s 3.47; C₆H₄ „d“ 7.43, „d“ 7.70 ($J = 9$ Hz); —CH = s 7.70.

C₁₄H₁₅ClN₂O (262.8) Ber. C 63.98 H 5.94 N 10.66 Gef. C 64.03 H 5.89 N 11.03

3-(2-(3,4-Dimethoxybenzyliden)-1-methylhydrazino)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (**18**): 0.62 g (5 mmol) **16**, 0.97 g (5 mmol) **8** und 0.86 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden wie bei **17b** umgesetzt; aus Äthanol 0.14 g (10%) **18**, Schmp. 177°. — IR: 1660, 1630, 1570, 1520, 1510 cm⁻¹. — UV: 348, 309 (Sch.), 297 (Sch.), 263, 217 nm ($\epsilon = 46000$, 11400, 8600, 13100, 16200).

NMR: H₃C—C t δ 2.09, ($J = 1.5$ Hz); 5-H₂ m 2.4—2.5; 4-H₂ m 2.8—3.0; NCH₃ s 3.52; OCH₃ s 3.93 (6H); aromat. H d 6.89 ($J = 8$ Hz), dd 7.14 ($J = 2$ und 8 Hz), d 7.37 ($J = 2$ Hz); —CH = s 7.63.

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.4) Ber. C 66.65 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.57 H 6.90 N 9.36

3-(1,2-Dibenzylhydrazino)-2-cyclohexen-1-on (**19a**): Die Lösung von 400 mg **5a** in 50 ml Äthanol wurde mit 40 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 40 ml Wasserstoff (ber. 31 ml) geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte aus Toluol/Petroläther und erhielt 195 mg (48%) **19a**, Schmp. 66°. — IR: 1605, 1560 (breit), 1500 cm⁻¹. — UV: 299 nm ($\epsilon = 29600$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.8—2.5; 4-H₂ t 2.62; NCH₂ s 3.98, s 4.69; COCH = s 5.53; C₆H₅ „s“ 7.35.

C₂₀H₂₂N₂O (306.4) Ber. C 78.40 H 7.24 N 9.14 Gef. C 78.43 H 7.24 N 8.73

3-(2-Benzyl-1-methylhydrazino)-2-cyclohexen-1-on (**19b**): Die Lösung von 200 mg **5b** in 20 ml Äthanol wurde mit 20 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 28 ml Wasserstoff (ber. 22 ml) geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte aus Toluol und erhielt 170 mg (84%) **19b**, Schmp. 149°. — IR: 1600 (Sch.), 1560 (breit), 1530, 1510 cm⁻¹. — UV: 301 nm ($\epsilon = 28700$).

NMR: 5-, 6-H₂ m δ 1.6—2.3; 4-H₂ t 2.40; NCH₃ s 3.00; NCH₂ s 3.82; COCH = s 4.97; C₆H₅ „s“ 7.07.

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.01 H 7.88 N 12.16 Gef. C 73.01 H 7.78 N 11.57

3-(2-Benzyl-1-methylhydrazino)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (**20b**): Die Lösung von 300 mg **17b** in 50 ml Essigester wurde mit 30 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 30 ml Wasserstoff (ber. 33 ml) geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte aus Toluol/Äthanol und erhielt 190 mg (63%) **20b**, Schmp. 84°. — IR: 1665, 1590, 1560, 1520 cm⁻¹. — UV: 290 nm ($\epsilon = 29800$).

NMR: H₃C - C s δ 1.94 (breit); 4-, 5-H₂ m 2.1 - 2.6; NCH₃ s 3.38; NCH₂ s 4.06; C₆H₅ „s“ 7.42.

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.01 H 7.88 N 12.16 Gef. C 72.98 H 7.84 N 11.80

3-[2-(p-Methoxybenzyl)-1-methylhydrazino]-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (20c): Die Lösung von 200 mg 17c in 20 ml Äthanol wurde mit 20 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 25 ml Wasserstoff (ber. 19 ml) geschüttelt. Man filtrierte und erhielt aus Toluol/Äthanol 140 mg (70%) 20c, Schmp. 128°. — IR: 1660, 1615, 1570 (breit), 1530, 1515 cm⁻¹. — UV: 291, 224 nm (ε = 32 600, 10 800).

NMR: H₃C - C s δ 1.92 (breit); 4-, 5-H₂ m 2.1 - 2.6; NCH₃ s 3.33; OCH₃ s 3.80; NCH₂ s 3.98; C₆H₄ „d“ 6.87, „d“ 7.28 (J = 8 Hz).

C₁₅H₂₀N₂O₂ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.76 Gef. C 69.48 H 7.72 N 10.59

[334/72]