

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-alkylhydrazonen 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 alkylhydrazones 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 Enhydrazonen **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 essigsaurem 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.

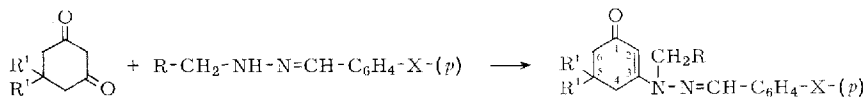
In der Reihe der Tetrahydroindazolone haben wir noch einige weitere Vertreter dargestellt. Mit Veratrumaldehyd-methylhydrazon (**8**) erhält man die Produkte **9** und

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-methylhydrazon (**12**)⁴⁾ gibt mit **1** das Tetrahydroindazolone **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

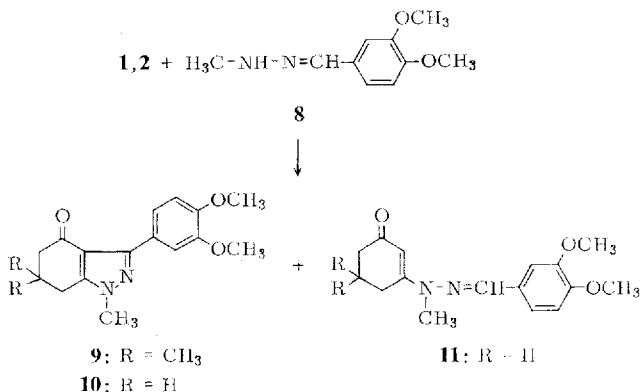
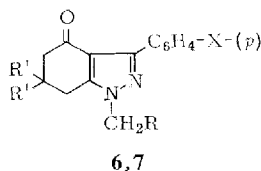


	R'
1	CH ₃
2	H

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

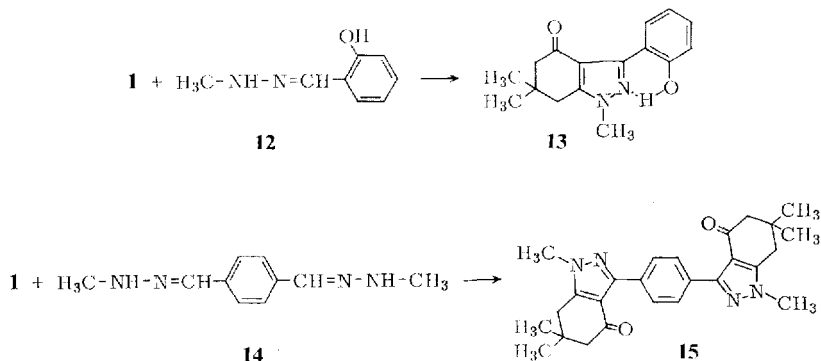
	R	R'	X
4a	C ₆ H ₅	CH ₃	H
b	H	CH ₃	H
c	H	CH ₃	OCH ₃
d	H	CH ₃	NO ₂
e	H	CH ₃	Cl
f	H	CH ₃	N(CH ₃) ₂
5a	C ₆ H ₅	H	H
b	H	H	H
c	H	H	OCH ₃
d	H	H	NO ₂
e	H	H	Cl

	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

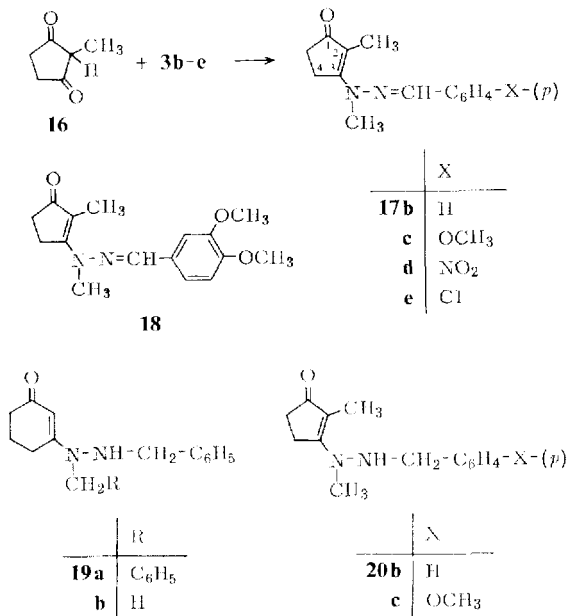


⁴⁾ R. H. Wiley und G. Irick, J. org. Chemistry **24**, 1925 (1959).

(δ 8.8 ppm) erleidet. Im Tetrahydroindazolone **15**, das aus Terephthalaldehyd-bis(methylhydrazon) (**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*-Toluolsulfonsäure 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**



zersetzten. 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 IR 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 geglühtem Magnesiumsulfat 1 h, filtrierte, wusch das Filtrat zweimal mit 40proz. 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); $-\text{CH} =$ 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 ($\epsilon = 42000, 41800, 7500, 6300$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.11; 6- H_2 s 2.20; 4- H_2 s 2.79; NCH_3 s 3.25; $\text{COCH} =$ s 5.45; C_6H_4 „d“ 7.23, „d“ 7.51 ($J = 9$ Hz); $\text{N}=\text{CH}$ 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. l. 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 Kiesolgel, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.23 g (15%) **4f**, Schmp. 198°. — IR: 1620, 1600, 1560 (breit), 1535 cm^{-1} . — UV: 381, 328 (Sch), 308, 292, 238 nm ($\epsilon = 50600, 11600, 11600, 9400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.09; 6- H_2 s 2.16; 4- H_2 s 2.79; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.95; NCH_3 s 3.19; $\text{COCH} =$ s 5.37; C_6H_4 „d“ 6.59, „d“ 7.42 ($J = 9$ Hz); $\text{N}=\text{CH}$ 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-(1-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 Wasserabscheider 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- H_2 m δ 1.9–2.6; 4- H_2 t 3.15; NCH_2 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-1-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- H_2 m δ 1.8–2.5; 4- H_2 t 2.92; NCH_3 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)-1-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- H_2 m δ 1.7–2.5; 4- H_2 t 2.97; NCH_3 s 3.26; OCH_3 s 3.81; COCH= s 5.47; C_6H_4 „d“ 6.82, „d“ 7.53 ($J = 9\text{ Hz}$); 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-[1-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- H_2 m δ 1.8–2.6; 4- H_2 t 3.02; NCH_3 s 3.37; COCH= s 5.62; N=CH s 7.70; C_6H_4 „d“ 7.78, „d“ 8.23 ($J = 8.5\text{ Hz}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (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)-1-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- H_2 m δ 1.8–2.5; 4- H_2 t 2.97; NCH_3 s 3.27; COCH= s 5.52; C_6H_4 „d“ 7.29, „d“ 7.57 ($J = 8\text{ Hz}$); 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)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazonon (**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 Wasserabscheider 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 ($\epsilon = 13700, 25800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.13; 5-, 7- H_2 s 2.33, s 2.59; NCH_3 s 3.72; C_6H_4 „d“ 7.22, „d“ 7.98 ($J = 8$ 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-1*H*-4-indazon (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 abtrennbare Dime-donderivat des *p*-(Dimethylamino)benzaldehyds⁵⁾ enthält. Sorgfältige Chromatographie mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ 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 ($\epsilon = 16300, 13400, 24800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; 5-, 7- H_2 s 2.31, s 2.52; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ s 2.91; NCH_3 s 3.68; C_6H_4 „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-1*H*-4-indazon (7a): 0.56 g (5 mmol) 1,3-Cyclohexan-dion (**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 Methylen-chlorid 0.38 g (41%) **7a**, aus Toluol/Petroläther Schmp. 94°. — IR: 1670, 1610 cm^{-1} . — UV: 257, 229 nm ($\epsilon = 10800, 27300$).

NMR: 6- H_2 m δ 1.9–2.3; 5-, 7- H_2 m 2.3–2.9; NCH_2 s 5.35; C_6H_5 m 7.2–7.6 (8H), m 8.0–8.2 (2H).

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

Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/15\%$ Essigester eluierte man noch 0.20 g (13%) **5a**.

1-Methyl-3-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon (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, chromatogra-phierte den Rückstand an 75 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester 0.49 g (43%) **7b**, aus Methanol Schmp. 106°. — IR: 1660, 1504 cm^{-1} . — UV: 259, 226 nm ($\epsilon = 10200, 21300$).

NMR: 5-, 6-, 7- H_2 m δ 1.9–2.9; NCH_3 s 3.78; C_6H_5 m 7.3–7.6 (3H), 8.05–8.3 (2H).

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

Mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/20\%$ Essigester eluierte man 0.29 g (25%) **5b**.

3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon (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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$ Essigester 0.31 g (23%) **7c**, Schmp. 167°. — IR: 1670, 1610, 1580 cm^{-1} . — UV: 280, 236.5 nm ($\epsilon = 8900, 19200$).

NMR: 6- H_2 m δ 1.9–2.3; 5-, 7- H_2 m 2.3–2.6, t 2.73; NCH_3 s 3.75; OCH_3 s 3.81; C_6H_4 „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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/20\%$ Essigester eluierte man 0.13 g (10%) **5c**.

3-(*p*-Chlorphenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazon (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, kristalli-sierte aus Äthanol und erhielt 0.53 g (41%) **7e**, Schmp. 201°. — IR: 1660 cm^{-1} . — UV: 265, 231 nm ($\epsilon = 12000, 23800$).

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).

C₁₄H₁₃ClN₂O (260.7) Ber. C 64.50 H 5.03 N 10.74 Gef. C 64.73 H 5.14 N 10.94

3-(*p*-Dimethylaminophenyl)-1-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolone (**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).

C₁₆H₁₉N₃O (269.4) Ber. C 71.35 H 7.11 N 15.60 Gef. C 71.33 H 7.14 N 15.61

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); arom. H d 6.81 (J = 8 Hz), dd 6.97 (J = 2, 8 Hz), d 7.28 (J = 2 Hz); —CH= s 7.48.

C₁₀H₁₄N₂O₂ (194.2) Ber. C 61.84 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.98 H 7.38 N 14.28

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazolone (**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, 23600).

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; arom. H d 6.91 (J = 8.5 Hz), dd 7.82 (J = 2, 8.5 Hz), d 8.01 (J = 2 Hz).

C₁₈H₂₂N₂O₃ (314.4) Ber. C 68.77 H 7.05 N 8.91 Gef. C 68.78 H 7.07 N 8.89

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-indazolone (**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; arom. H d 6.84 (J = 8.5 Hz), dd 7.69 (J = 2 und 8.5 Hz), d 7.87 (J = 2 Hz).

C₁₆H₁₈N₂O₃ (286.1) Ber. C 67.12 H 6.34 N 9.78 Gef. C 67.14 H 6.42 N 9.82

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 = 52500, 9000, 9000, 12500).

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; arom. 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.

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.4) Ber. C 66.65 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.58 H 6.95 N 9.66

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: H_3C s δ 2.92; arom. H m 6.7–7.0, m 7.0–7.3; $-\text{CH}-$ s 7.62.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (150.2) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 63.80 H 6.50 N 18.17

3-(*o*-Hydroxyphenyl)-1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazonon (**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 CH_2Cl_2 /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 ($\epsilon = 6800, 5600, 8400, 15800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; 5-, 7- H_2 s 2.35, s 2.42; NCH_3 s 3.63; arom. H m 6.7–7.4 (3 H), dd 8.79 ($J = 2$ und 8 Hz); OH 10.7 (breit).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (270.3) Ber. C 71.09 H 6.71 N 10.36 Gef. C 71.21 H 6.72 N 10.31

Terephthalaldehyd-bis(methylhydrazon) (**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: H_3C s δ 2.86; NH 5.27 (breit); $-\text{CH}=$ s 7.29; C_6H_4 s 7.33.

Wegen seiner Instabilität wurde das Bis(hydrazon) mit Acetanhydrid in Pyridin zur Diacetylverbindung umgesetzt. Schmp. 230°. — IR: 1670, 1607 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (274.3) Ber. C 61.30 H 6.61 N 20.42 Gef. C 61.32 H 6.64 N 20.54

p-Phenylen-3,3'-bis(1,6,6-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-4-indazonon) (**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 ($\epsilon = 17200, 15600, 24200, 24700$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.15; 5-, 7- H_2 s 2.42, s 2.68; NCH_3 s 3.84; C_6H_4 s 8.21.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ (430.6) Ber. C 72.53 H 7.02 N 13.01 Gef. C 72.41 H 7.00 N 13.05

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 ($\epsilon = 43800, 8100, 11300, 11000$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ s δ 2.04 (verbreitert); 5- H_2 m 2.2–2.5; 4- H_2 m 2.7–2.9; NCH_3 s 3.43; C_6H_5 m 7.1–7.4, m 7.4–7.6; $-\text{CH}-$ s 7.51.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (228.3) Ber. C 73.66 H 7.06 N 12.27 Gef. C 73.78 H 7.09 N 12.17

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 ($\epsilon = 43400, 9700, 6900, 15700$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ s δ 2.03 (breit); 5- H_2 m 2.2–2.5; 4- H_2 m 2.6–2.9; NCH_3 s 3.42; OCH_3 s 3.76; C_6H_4 „d“ 6.79, „d“ 7.48 ($J = 9$ Hz); $-\text{CH}-$ s 7.49.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (258.3) Ber. C 69.74 H 7.02 N 10.84 Gef. C 69.99 H 7.47 N 10.61

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 (ϵ = 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 (ϵ = 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 (ϵ = 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); arom. 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 (ϵ = 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 (ϵ = 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 (ϵ = 29800).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ s δ 1.94 (breit); 4-, 5- H_2 m 2.1–2.6; NCH_3 s 3.38; NCH_2 s 4.06; C_6H_5 „s“ 7.42.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (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 ($\epsilon = 32\,600, 10\,800$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$ s δ 1.92 (breit); 4-, 5- H_2 m 2.1–2.6; NCH_3 s 3.33; OCH_3 s 3.80; NCH_2 s 3.98; C_6H_4 „d“ 6.87, „d“ 7.28 ($J = 8\text{ Hz}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.76 Gef. C 69.48 H 7.72 N 10.59

[334/72]