

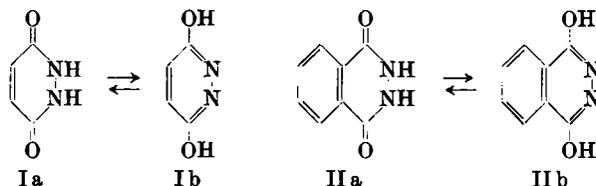
83. **Heinrich Hellmann und Isolde Löschmann: Dialkylaminomethyl-pyridazone**¹⁾

[Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie und dem Physiologisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen]

(Eingegangen am 21. September 1955)

Pyridazon-(6) und zahlreiche Derivate dieses cyclischen Hydrazids reagieren mit Formaldehyd und sekundären Aminen unter Bildung von Mannich-Basen, bei welchen die Dialkylaminomethyl-Gruppe am N-Atom der Carbonamid-Struktur haftet. Die Reaktion verläuft ohne Kondensationsmittel sehr schnell, in den meisten Fällen mit sehr guter Ausbeute. Die gebildeten N-Mannich-Basen sind gut kristallisierende Substanzen.

In der II. Mitteilung dieser Reihe²⁾ ist am Beispiel der Mannich-Basen des Phthalimids gezeigt worden, daß N-Mannich-Basen und deren quartäre Salze mit gutem Erfolg für Synthesen verwendet werden können. Die Erforschung dieser erst wenig bekannten und kaum beachteten Klasse von Mannich-Basen verspricht in theoretischer wie in praktischer Hinsicht interessante Ergebnisse. Wie bereits in einer vorläufigen Mitteilung³⁾ berichtet wurde, konnte festgestellt werden, daß cyclische Hydrazide als acide Komponente für Mannich-Reaktionen geeignet sind. Zunächst wurden Maleinhydrazid und Phthalhydrazid untersucht. Für diese Hydrazide findet man in der Literatur im allgemeinen zwei tautomere Formen angegeben, nämlich die Dicarboxyhydrazid-Struktur (Ia bzw. IIa) und die Dihydroxy-pyridazin-(Ib) bzw. Dihydroxy-phthalazin-Struktur (IIb). Die zweifache Tautomerisierung zum Pyridazin wird mit einer Tendenz zur Aromatisierung, für welche die klassische Theorie die Ausbildung von drei Ringdoppelbildungen verlangt, begründet:



Falls die Dicarboxyhydrazid-Struktur (Ia und IIa) für die Mannich-Reaktion maßgebend sein sollte, so müßte man erwarten, daß die Mannich-Reaktion an den N-Atomen angreift, und zwar an beiden N-Atomen des Malein- bzw. Phthalhydrazids, da die Moleküle symmetrisch sind, und somit nicht einzusehen wäre, warum die eine Carbonamid-Gruppierung gegenüber der anderen bevorzugt sein sollte. Würde hingegen die Dihydroxy-pyridazin-Struktur in die Mannich-Reaktion eingehen, so wäre zu erwarten, daß zwei Aminomethyl-Gruppen, an Kohlenstoff gebunden, in den Ring des Malein-

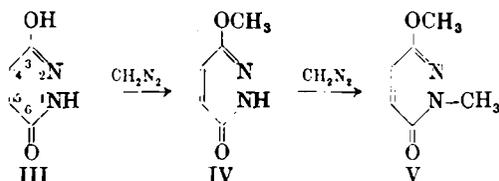
¹⁾ V. Mitteil. der Reihe: Über N-Mannich-Basen; vergl. IV. Mitteil.: H. Hellmann u. K. Teichmann, *Angew. Chem.* **67**, 110 [1955].

²⁾ H. Hellmann, I. Löschmann u. F. Lingens, *Chem. Ber.* **87**, 1690 [1954].

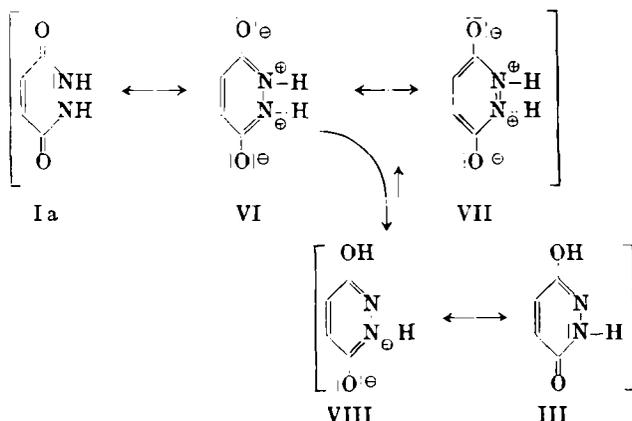
³⁾ H. Hellmann u. I. Löschmann, *Angew. Chem.* **67**, 110 [1955].

hydrazids eintreten, da hier ein mit Hydroxygruppen substituiertes aromatisches System vorliegt, und man aus Erfahrung weiß, daß Phenole sehr leicht Mannich-Basen bilden. Die Analyse der mit sekundären Aminen erhaltenen Mannich-Basen zeigt jedoch an, daß nur Mono-(dialkylaminomethyl)-Derivate von Malein- und Phthalhydrazid erhalten werden, und zwar auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Formaldehyd und sekundärem Amin. Für die Deutung dieses Befundes sind neuere Arbeiten von F. Arndt und seinen Mitarbeitern⁴⁻⁶⁾ über die Feinstruktur carbonamidhaltiger Ringsysteme von Interesse.

Arndt benutzt zur experimentellen Entscheidung darüber, ob eine Carbonamid-Gruppe NH-CO zur Lactimform N=C-OH tautomerisieren kann oder nicht, die Reaktion mit Diazomethan: Ausschließliche Bildung von *N*-Methyl-Derivat zeigt das Fehlen einer Tautomerisierungstendenz an, Bildung von *N*- und *O*-Methyl-Derivat nebeneinander oder ausschließlich Bildung von *O*-Methyl-Derivat sind ein Zeichen für voranschreitende Tautomerisierung, ohne jedoch etwas über den Gleichgewichtsanteil der Lactimform auszusagen. Bei Einwirkung von Diazomethan auf Maleinhydrazid entsteht in lebhafter Reaktion ein *O*-Methyl-Derivat (IV), welches langsam weiter am Stickstoff methyliert wird zum *O,N*-Dimethyl-Derivat (V). Im Gegensatz zu Maleinimid bildet Maleinhydrazid kein Anlagerungsprodukt mit Diazomethan; es besitzt demnach keine olefinische Doppelbindung wie jenes; es muß vielmehr aromatisch sein und die Struktur eines 3-Hydroxypyridazons-(6) (III) besitzen:



Dieser Befund wird folgendermaßen interpretiert: im Gegensatz zum Maleinimid enthält Maleinhydrazid (Ia) drei π -Elektronenpaare im Ring, die im Sinne der Grenzformeln VI und VII ihre Anteiligkeit nach beiden Seiten wechseln können. Hier ist eine aroma-



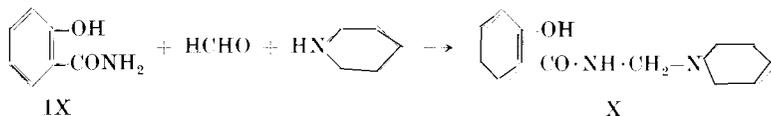
⁴⁾ F. Arndt, L. Loewe u. L. Ergener, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A 13, 103 [1948].

⁵⁾ F. Arndt, L. Loewe u. A. Tarlan-Akön, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A 13, 127 [1948]. ⁶⁾ L. Ergener, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A 15, 91 [1950].

tische Mesomerie formal möglich, und das Verhalten zeigt, daß sie auch tatsächlich statthat. Während jedoch nach der klassischen Theorie beide NH-CO-Gruppen der Dicarboxyhydrazid-Gruppe tautomerisieren müßten, um die für den aromatischen Sechsering als erforderlich geltenden drei Ringdoppelbindungen zu erzeugen, tautomerisiert in Wirklichkeit nur die eine Hälfte der Dicarboxyhydrazid-Gruppe. Das Elektronensystem des Maleinhydrazids kann aus der Dicarboxy-Anordnung (Ia) nur auf die dikationischen VI und VII ausweichen, in welchen zwei positive Pole nebeneinander liegen. Der „Dikationeffekt“ ist die treibende Kraft für die Lactamisierung. Sie braucht aber nur an einer Carbonamid-Gruppe unter Bildung von VIII zu erfolgen, um den Dikationeffekt zum Verschwinden zu bringen, und da das System auch jetzt noch aromatisch sein kann, bedarf es nicht des prototropen Arbeitsaufwandes zur Tautomerisierung der zweiten Carbonamid-Gruppe, wie es die klassische Theorie fordert.

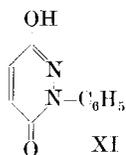
Wenn dem Maleinhydrazid die Struktur des 3-Hydroxy-pyridazons-(6) (III) zukommt, so wird verständlich, weshalb die Mannich-Reaktion mit sekundären Aminen nur zu Mono-(dialkylaminomethyl)-maleinhydraziden führt und nicht zu Di-(dialkylaminomethyl)-Derivaten, wie nach den Formeln Ia bzw. Ib zu fordern wäre. Es bleibt zu klären, ob die eingetretene Dialkylaminomethyl-Gruppe am N oder am C haftet, denn Maleinhydrazid stellt als 3-Hydroxy-pyridazon-(6) ein hydroxylsubstituiertes aromatisches System dar, welches sich in der Mannich-Reaktion wie ein Phenol verhalten könnte. Folgende Befunde sprechen für die N-Mannich-Basen-Struktur:

1. Einhorn⁷⁾ hat festgestellt, daß aus Piperidin, Formaldehyd und Salicylamid (IX) ausschließlich N-Piperidinomethyl-salicylamid (X) gebildet wird;



bei gleichzeitigem Vorhandensein von Carbonamid- und Phenol-Struktur im Molekül hat demnach die Carbonamid-Gruppe in der Mannich-Reaktion den Vorrang.

2. Wird das H-Atom am Stickstoff im Maleinhydrazid (3-Hydroxy-pyridazon-(6)) substituiert, wie beispielsweise im Maleinphenylhydrazid (1-Phenyl-3-hydroxy-pyridazon-(6)) (XI), so entsteht keine Mannich-Base; Maleinphenylhydrazid wird unverändert zurückgewonnen.

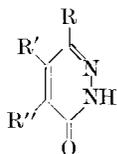


3. Wenn die Mannich-Reaktion tatsächlich am Carbonamid-Stickstoffatom der 3-Hydroxy-pyridazon-Struktur (III) des Maleinhydrazids angreift, dann sollten auch Mannich-Reaktionen mit Pyridazon-(6) selbst und anderen Pyridazon-Derivaten, die keine Hydroxygruppe tragen, möglich sein. Wir haben entsprechende Versuche angestellt, obwohl uns bekannt war, daß H. Gregory, J. Hills und L. F. Wiggins⁸⁾ aus 3-Methyl-pyridazon-(6), trotz weitgehender Variation der experimentellen Bedingungen, keine Mannich-Basen erhielten, sondern immer nur die Methylol-Verbindung. Es hat sich aber gezeigt, daß Pyridazon-(6) (XII), 3-Methyl-pyridazon-(6) (XIII), 5-Cyan-pyridazon-(6) (XIV) und 3.4-Dimethyl-5-cyan-pyridazon-(6) (XV) mit

⁷⁾ A. Einhorn u. G. Schupp, Liebigs Ann. Chem. **343**, 259 [1905].

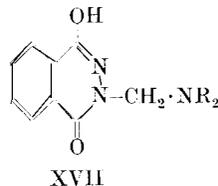
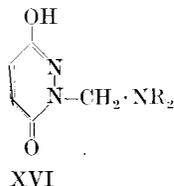
⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1949**, 1248.

Formaldehyd und sekundären Aminen ebenso glatt in die entsprechenden *N*-Dialkylaminomethyl-pyridazone übergeführt werden können wie Malein- und Phthalhydrazid. Die Mannich-Reaktion läuft in diesen Fällen ohne Kondensationsmittel und Lösungsmittel oft innerhalb weniger Minuten unter starker Wärmeentwicklung ab und liefert die tertiären Mannich-Basen durchweg in praktisch quantitativer Ausbeute.

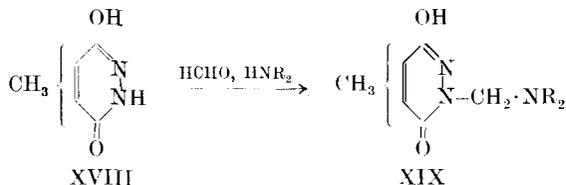


- XII: R = R' = R'' = H
 XIII: R = CH₃; R' = R'' = H
 XIV: R = R' = H; R'' = CN
 XV: R = R' = CH₃; R'' = CN

Die Befunde lassen den Schluß zu, daß in den Mannich-Basen des Maleinhydrazids 1-Dialkylaminomethyl-3-hydroxy-pyridazone-(6) (XVI) vorliegen. Da im Phthalhydrazid nach den Untersuchungen Arndts ebenfalls nur eine Carbonamid-Gruppe lactimisiert ist, müssen die Mannich-Basen des Phthalhydrazids entsprechend als 1-Dialkylaminomethyl-3-hydroxy-phthalazone-(8) (XVII) angesprochen werden.



Wie zu erwarten, wird aus Citraconsäure-hydrazid (XVIII), Formalin und Piperidin in gleicher Weise *N*-Piperidinomethyl-citraconsäure-hydrazid erhalten, dem die Struktur eines 1-Piperidinomethyl-4(oder-5)-methyl-pyridazons-(6) (XIX) zuzuschreiben ist; die Stellung der Methylgruppe läßt sich nicht ohne weiteres ermitteln, da nicht bekannt ist, welche der beiden Carbonamid-Gruppen im Citraconsäure-hydrazid lactimisiert ist:



Die nachstehende Tafel 1 umfaßt die von Pyridazon und seinen Derivaten dargestellten *N*-Mannich-Basen mit Angabe der Schmelzpunkte. Die in der Tafel aufgeführten Verbindungen sind gut kristallisierende, farblose Substanzen. Einige Mannich-Basen des Pyridazons-(6) und des 3-Methyl-pyridazons-(6) färben sich an der Luft rosa. 1-Dimethylaminomethyl-5-cyan-pyridazon-(6) ist zitronengelb, 1-Piperidinomethyl-5-cyan-pyridazon-(6) schwach gelbstichig, 1-Piperidinomethyl-3.4-dimethyl-5-cyan-pyridazon-(6) gelb.

Tafel 1. *N*-Mannich-Basen von Pyridazon-(6) und seinen Derivaten

	Schmp.
1-Piperidinomethyl-pyridazon-(6)	53°
1-Morpholinomethyl-pyridazon-(6)	82°
1-Dimethylaminomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Dimethylaminomethyl-maleinhydrazid)	168°
1-Piperidinomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Piperidinomethyl-maleinhydrazid)	178°
1-Morpholinomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Morpholinomethyl-maleinhydrazid)	183°
1-Piperidinomethyl-3-hydroxy-4- (oder -5)-methyl-pyridazon-(6) (Piperidinomethyl-citraconsäure-hydrazid)	157°
1-Piperidinomethyl-3-methyl-pyridazon-(6)	82°
1-Morpholinomethyl-3-methyl-pyridazon-(6)	109°
1-Dimethylaminomethyl-5-cyan-pyridazon-(6)	93.5°
1-Piperidinomethyl-5-cyan-pyridazon-(6)	129°
1-Piperidinomethyl-3.4-dimethyl-5-cyan-pyridazon-(6)	115.5°
1-Morpholinomethyl-3-hydroxy-phthalazon-(8) (Morpholinomethyl-phthalhydrazid)	184°

Die Tatsache, daß Malein-, Citracon- und Phthalhydrazid durch Mannich-Reaktion immer nur in *N*-Mono-(dialkylaminomethyl)-Derivate übergeführt werden, besagt, daß bei diesen cyclischen Hydraziden, in welchen zwei Carboamid-Gruppen enthalten sind, nur die nichtlactimisierte zur Mannich-Reaktion befähigt ist. Falls dieser Beobachtung allgemeinere Bedeutung zukommen sollte, so könnte sie den Schlüssel für das Verständnis dafür liefern, daß bei weitem nicht alle Carbonamide die Mannich-Reaktion eingehen. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, die Beziehungen zwischen Lactimisierungstendenz und Eignung zur Mannich-Reaktion eingehend zu untersuchen und werden demnächst über die Ergebnisse berichten.

Hrn. Prof. Dr. A. Butenandt danken wir herzlich für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

1-Piperidinomethyl-pyridazon-(6): 1.92 g (0.02 Mol) Pyridazon-(6) (XII)⁹⁾ wurden mit 2 ccm (0.02 Mol) Piperidin und 2 ccm (0.02 Mol) einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Die klare Lösung erstarrte über Nacht zu einer harten Kristallmasse. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–80°) wurden neben kleinen Rhomben und derben Blöcken lange farblose Nadeln vom Schmp. 53° erhalten, die sich an der Luft schnell rot färben. Ausb. 3.0 g (79% d. Th.).

$C_{10}H_{15}ON_3$ (193.1) Ber. C 62.15 H 7.82 N 21.75 Gef. C 62.11 H 7.65 N 21.71

1-Morpholinomethyl-pyridazon-(6): 1.92 g (0.02 Mol) Pyridazon-(6) (XII) wurden mit 1.74 ccm Morpholin und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Es entstand eine klare Lösung, aus der sich nach 2-tägigem Stehenlassen in einer Schale Kristalle abschieden, die abgesaugt und aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert wurden. Lange farblose Nadeln vom Schmp. 82°. Ausb. 3.1 g (80% d. Th.).

$C_9H_{13}O_2N_3$ (195.2) Ber. C 55.37 H 6.71 N 21.53 Gef. C 55.30 H 6.93 N 21.48

1-Dimethylaminomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Dimethylaminomethyl-maleinhydrazid) (XVI, R = CH₃): 2.24 g (0.02 Mol) Maleinhydrazid (I)

⁹⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 654 [1909].

wurden mit 5 ccm Äthanol übergossen, 1,6 ccm einer 57-proz. Dimethylaminlösung und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbad bis zur klaren Lösung erwärmt. Nach Stehenlassen in einer Schale schied sich nach 2 Tagen ein Kristallisat ab, das abgesaugt und aus absol. Äthanol vorsichtig umkristallisiert wurde. Farblose kleine Rhomben vom Schmp. 168°. Ausb. 2,7 g (80% d. Th.).

$C_7H_{11}O_2N_3$ (169.2) Ber. C 49.69 H 6.55 N 24.84 Gef. C 49.85 H 6.49 N 24.45

1-Piperidinomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Piperidinomethyl-maleinhydrazid) (entspr. XVI): 2.24 g (0.02 Mol) Maleinhydrazid wurden mit 2 ccm Piperidin und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Es erfolgte Lösung unter starker Erwärmung. Nach einigen Minuten schied sich ein farbloses Kristallisat ab, das abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Farblose Prismen vom Schmp. 178°. Ausb. 3.8 g (91% d. Th.).

$C_{10}H_{15}O_2N_3$ (209.2) Ber. C 57.40 H 7.23 N 20.08 Gef. C 57.25 H 7.26 N 19.96

1-Morpholinomethyl-3-hydroxy-pyridazon-(6) (Morpholinomethyl-maleinhydrazid) (entspr. XVI): 2.24 g (0.02 Mol) Maleinhydrazid wurden mit 1.74 ccm Morpholin und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Es erfolgte Lösung unter starker Erwärmung. Nach einigen Minuten schied sich ein farbloses Kristallisat ab, das abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurde. Farblose Prismen vom Schmp. 183°. Ausb. 3.7 g (88% d. Th.).

$C_8H_{13}O_3N_3$ (211.2) Ber. C 51.17 H 6.20 N 19.90 Gef. C 51.05 H 6.31 N 20.19

1-Piperidinomethyl-3-hydroxy-4-(oder-5)-methyl-pyridazon-(6) (Piperidinomethyl-citraconhydrazid) (entspr. XIX): 2.52 g (0.02 Mol) Citraconsäurehydrazid¹⁰⁾ (XVIII) wurden mit 2 ccm Piperidin und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Es erfolgte Lösung unter starker Erwärmung. Nach 2 Min. schieden sich farblose Kristalle ab, die abgesaugt und aus Benzol oder Essigester umkristallisiert wurden. Farblose Rhomben vom Schmp. 157°. Ausb. 3.6 g (81% d. Th.).

$C_{11}H_{17}O_2N_3$ (223.3) Ber. C 59.17 H 7.68 N 18.82 Gef. C 58.82 H 7.64 N 18.98

1-Piperidinomethyl-3-methyl-pyridazon-(6): 1.10 g (0.01 Mol) 3-Methylpyridazon-(6) (XIII)¹¹⁾ wurden mit 1 ccm Piperidin und 1 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Unter starker Erwärmung erfolgte langsame Auflösung. Nach lebhaftem Umrühren trat plötzliche Kristallabscheidung ein. Nach Absaugen der Kristalle wurde aus Petroläther (80–80°) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 82°, die sich an der Luft rosa färben. Ausb. 1.75 g (85% d. Th.).

$C_{11}H_{17}ON_3$ (207.3) Ber. C 63.74 H 8.27 N 20.27 Gef. C 63.79 H 8.08 N 20.17

1-Morpholinomethyl-3-methyl-pyridazon-(6): 1.10 g (0.01 Mol) 3-Methylpyridazon-(6) (XIII) wurden mit 0.87 ccm Morpholin und 1 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Auflösung unter starker Erwärmung, nach kurzer Zeit Verfestigung zu einer Kristallmasse. Nach Absaugen der Kristalle wurde aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 109°, die sich an der Luft rosa färben. Ausb. 1.7 g (81% d. Th.).

$C_{10}H_{15}O_2N_3$ (209.2) Ber. C 57.40 H 7.23 N 20.08 Gef. C 57.29 H 7.15 N 19.93

1-Dimethylaminomethyl-5-cyan-pyridazon-(6): 1.21 g (0.01 Mol) 5-Cyanpyridazon-(6) (XIV)¹²⁾ wurden mit 0.8 ccm einer 57-proz. Dimethylaminlösung und 1 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Beim Verrühren erfolgte starke Erwärmung, und es bildete sich eine rotbraune Lösung. Nach kurzer Zeit schied sich aus dieser ein gelbes Kristallisat ab, das abgesaugt und aus wenig Äthanol umkristallisiert wurde. Gelbliche Balken vom Schmp. 93.5°. Ausb. 1.1 g (62% d. Th.).

$C_8H_{10}ON_4$ (178.2) Ber. C 53.92 H 5.66 N 31.45 Gef. C 53.74 H 5.69 N 31.37

1-Piperidinomethyl-5-cyan-pyridazon-(6): 1.21 g (0.01 Mol) 5-Cyanpyridazon-(6) (XIV) wurden mit 1 ccm Piperidin und 1 ccm einer 30-proz. Formalin-

¹⁰⁾ J. Druey, Kd. Meier u. K. Eichenberger, *Helv. chim. Acta* **37**, 130 [1954].

¹¹⁾ O. Poppenberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 3257 [1901].

¹²⁾ P. Schmidt u. J. Druey, *Helv. chim. Acta* **37**, 140 [1954].

lösung versetzt. Beim Verrühren erwärmte sich die Mischung und erstarrte sofort zu einer Kristallmasse, die abgesaugt und aus wenig Äthanol umkristallisiert wurde. Gelbe Balken vom Schmp. 129°. Ausb. 1.5 g (69% d. Th.).

$C_{11}H_{14}ON_4$ (218.3) Ber. C 60.53 H 6.47 N 25.67 Gef. C 60.32 H 6.57 N 25.40

1-Piperidinomethyl-3,4-dimethyl-5-cyan-pyridazon-(6): 0.3 g (0.002 Mol) 3,4-Dimethyl-5-cyan-pyridazon-(6) (XV)¹² wurden mit 0.2 ccm Piperidin und 0.2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung verrührt. Nach wenigen Minuten erfolgte bröcklige Verfestigung des zuerst flüssigen Gemisches. Das gelbe Kristallinat wurde abgesaugt und aus Petroläther (60–80°) umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 115.5°. Ausb. 0.37 g (75% d. Th.).

$C_{13}H_{18}ON_4$ (246.3) Ber. C 63.39 H 7.37 N 22.75 Gef. C 63.55 H 7.30 N 23.06

1-Morpholinomethyl-3-hydroxy-phthalazon-(8) (Morpholinomethyl-phthalhydrazid) (entspr. XVII): 3.24 g (0.02 Mol) Phthalhydrazid wurden mit 5 ccm Äthanol übergossen und mit 1.74 ccm Morpholin und 2 ccm einer 30-proz. Formalinlösung versetzt. Das Gemisch wurde bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Nach einiger Zeit schieden sich daraus farblose Kristalle ab, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmp. 184°. Ausb. 3.1 g (59% d. Th.).

$C_{13}H_{15}O_3N_3$ (261.3) Ber. C 59.76 H 5.79 N 16.08 Gef. C 60.02 H 5.94 N 15.97

84. Rudolf Grewe, Elisabeth Nolte und Rudi-Heinz Rotzoll: Synthesen 3-substituierter Cyclohexenon-Derivate

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Kiel]

(Eingegangen am 3. Oktober 1955)

Es werden Cyclohexenon-Derivate mit einer Essigsäure-, β -Amino-äthyl- oder Vinyl-Seitenkette in 3-Stellung synthetisiert. Die Verfahren gehen aus entweder vom Resorcin oder vom *m*-Methoxy-benzaldehyd und liefern in beiden Fällen gute Ausbeuten.

Das 3-Methyl-cyclohexenon ist nach dem klassischen Verfahren von Knoevenagel aus Acetessigester und Formaldehyd leicht darstellbar. Auf diesem Wege sind jedoch monosubstituierte Cyclohexenon-Derivate, die einen anderen Substituenten als Methyl in 3-Stellung tragen, nicht zugänglich. Zu ihrer Darstellung haben wir folgenden Weg, ausgehend vom Resorcin (I), eingeschlagen:

