

Wolfgang Sucrow und Edith Wiese

Enhydrazine, 2¹⁾

Carbonyl-stabilisierte Enhydrazine

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 8. Januar 1970)

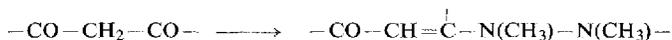
Aus einigen β -Diketonen und β -Ketoestern werden stabile Enhydrazine dargestellt. Die aus Cyclohexandion-(1.3) und Dimedon gewonnenen Enhydrazine **3a** und **3b** werden in *Fischer*-analogen Reaktionen mit Cyclohexanon zu den Octahydrocarbazolonen **5a** und **5b** und mit 3-Keto-steroiden zu den Tetrahydroindolon-steroiden **9a**, **9b** und **10** umgesetzt.

Enhydrazines, 2¹⁾

Carbonyl-stabilized Enhydrazines

Stable enhydrazines are prepared from a number of β -diketones and β -keto esters. In *Fischer*-type reactions enhydrazines **3a** and **3b**, prepared from cyclohexane-1,3-dione and dimedone, respectively, react with cyclohexanone to form octahydrocarbazolones **5a** and **5b** and with 3-keto steroids to form tetrahydroindolone steroids **9a**, **9b** and **10**.

Während Enhydrazine aus trisubstituierten Hydrazinen eine gewisse Stabilität besitzen^{2,3)}, selbst dann, wenn einer der Substituenten Phenyl ist⁴⁾, können Enhydrazine aus *N,N'*-Dimethyl-hydrazin und gesättigten Ketonen nur in Sonderfällen, etwa bei Stabilisierung der Enhydrazin-Doppelbindung durch Phenyl, beobachtet werden¹⁾. Sie cyclisieren rasch in *Fischer*-analoger Reaktion unter Eliminierung von Methylamin zu *N*-Methyl-pyrrolen. Stabile *N,N'*-Dimethyl-enhydrazine sind jedoch dann erhältlich, wenn die Enhydrazin-Doppelbindung mit einer Carbonylgruppe konjugiert ist^{5,6)}. Solche Enhydrazine sind als vinyloge Säurehydrazide aufzufassen.



Erste Untersuchungen an 1,3-Dicarbonylverbindungen haben wir mit Cyclohexandion-(1.3) (**1a**) und mit Dimedon (**1b**)⁷⁾ vorgenommen. Beide ergeben in guten Ausbeuten die kristallinen Enhydrazine **3a** und **3b**, die sich nur unter Verlusten reinigen lassen, aber für die beschriebenen Umsetzungen roh verwendet werden können. Anzeichen für das Auftreten von Bis-en-hydrazinen, die aus einfachen Ketonen

1) I. Mitteil.: W. Sucrow und G. Chondromatidis, Chem. Ber. 103, 1759 (1970), vorstehend.

2) G. Zimmer, W. Kliegel, W. Ritter und H. Böhlke, Chem. Ber. 99, 1678 (1966).

3) J.-L. Aubagnac, J. Elguero und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France 1969, 3306, 3316.

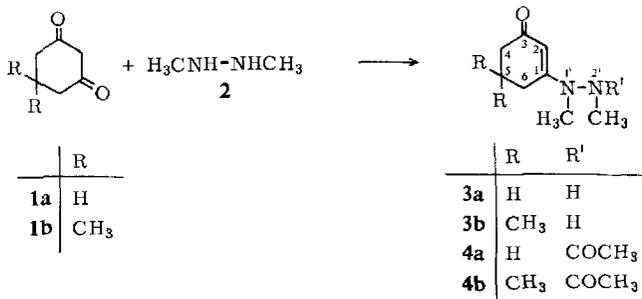
4) P. Schiess und A. Grieder, Tetrahedron Letters [London] 1969, 2097.

5) O. Diels und J. Reese, Liebigs Ann. Chem. 511, 168 (1934).

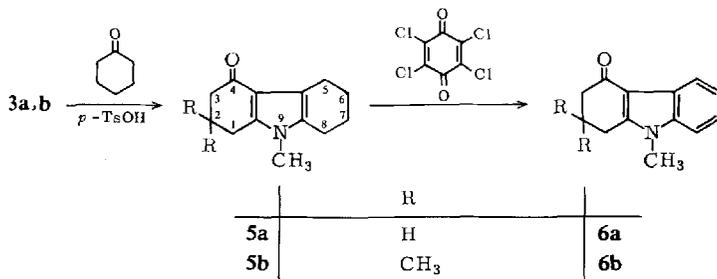
6) K. v. Auwers und F. Niemeyer, J. prakt. Chem. [2] 110, 189 (1925).

7) W. Sucrow, Chimia [Aarau, Schweiz] 23, 36 (1969).

offenbar bevorzugt entstehen¹⁾, konnten nicht gefunden werden. Das bedeutet, daß die Nucleophilie der sekundären Aminfunktion in **3** abgeschwächt ist. Dennoch gelingt die Acetylierung zu den gut kristallisierenden Verbindungen **4a** und **4b** glatt.



Uns interessierte die Frage, ob an der sekundären Aminfunktion noch eine weitere Enhydrazinbildung mit Cyclohexanon möglich ist. Unter den üblichen Reaktionsbedingungen¹⁾ wird keine Umsetzung beobachtet, aber in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure entstehen die kristallinen Verbindungen **5a**⁸⁾ und **5b** in mäßigen Ausbeuten. Die besten Resultate wurden mit einem Überschuß an Cyclohexanon und Toluolsulfonsäure in siedendem Toluol am Wasserabscheider erzielt. Die nebenher entstehenden Kondensationsprodukte des Cyclohexanons können chromatographisch leicht abgetrennt werden. Dehydrierung von **5a, b** mit Chloranil⁹⁾ führt zu den Tetrahydrocarbazolonen **6a**¹⁰⁾ und **6b**⁷⁾.



Da Hydroindolone¹¹⁾ und Hydrocarbazolone¹²⁾ pharmakologisches Interesse als Psychopharmaka besitzen, haben wir versucht, solche Reste mit Hilfe der oben

⁸⁾ H. Stetter und R. Lauterbach, Liebigs Ann. Chem. **655**, 20 (1962).

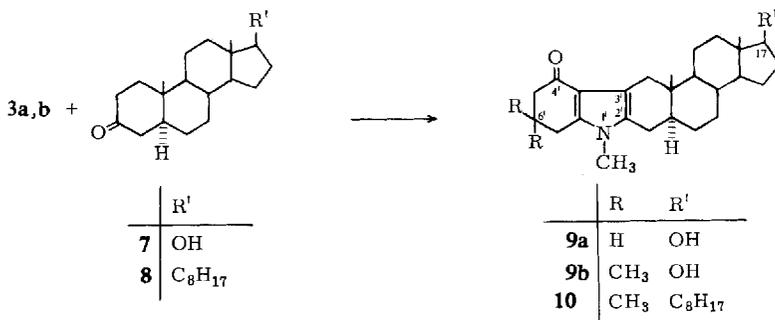
⁹⁾ B. M. Barclay und N. Campbell, J. chem. Soc. [London] **1945**, 530.

¹⁰⁾ G. V. Bhide, N. L. Tikotkar und B. D. Tilak, Chem. and Ind. **1957**, 363; J. A. Ballantine, C. B. Barrett, R. J. S. Beer, B. G. Boggiano, S. Eardley, B. E. Jennings und A. Robertson, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2227; H. J. Teuber und D. Cornelius, Liebigs Ann. Chem. **671**, 127 (1964).

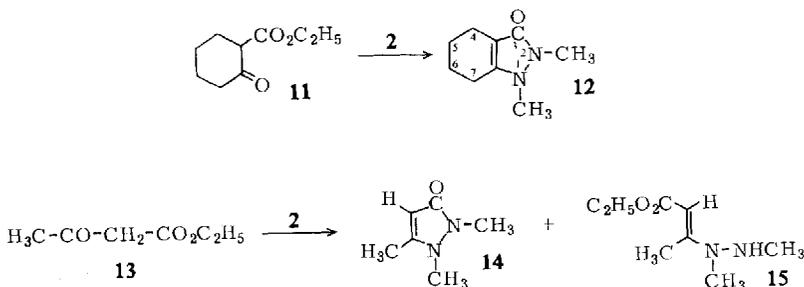
¹¹⁾ J. M. Bobbitt und C. P. Dutta, Chem. Commun. **1968**, 1429; S. Hauptmann, H. Blume, G. Hartmann, D. Haendel und P. Franke, Z. Chem. **6**, 107 (1966); S. Hauptmann und M. Martin, ebenda **8**, 334 (1968); Annu. Rep. med. Chemistry **1967**, 1 (Herausg. C. K. Cain) Academic Press, New York, London 1968; R. B. Mofett, J. med. Chemistry **11**, 1251 (1968).

¹²⁾ Endo Laboratories Inc. (Erf. K. Schoen und I. J. Pachter) Brit. Pat. 1108579, C. A. **69**, 43796 (1968); Endo Laboratories Inc., Belg. Patt. 670797, 670798, C. A. **65**, 12174, 7148 (1966).

beschriebenen Reaktion statt auf Cyclohexanon auf Ketosteroide zu übertragen¹³⁾. Mit 17 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(3) (**7**) und 5 α -Cholestanon-(3) (**8**) werden so die Tetrahydroindolo-steroide **9a**, **9b** und **10** gewonnen. Bemerkenswert ist bei diesen Verbindungen die besondere Lage der NMR-Signale für das 1 β -H, das — in der Ebene und in unmittelbarer Nähe der Carbonylgruppe stehend — ein Dublett mit geminaler Kopplungskonstante bei auffallend tiefem Feld (ca. 3.0 ppm) verursacht. Die Acetylierung von **9a** und **9b** führte wieder¹⁾ zu Zersetzung und wurde deshalb aufgegeben.



Außer 1,3-Diketonen liefern auch β -Ketoester stabile Enhydrazine. Cyclohexanon-carbonsäureester **11** gibt das Hexahydroindazol-Derivat **12**, während Cyclopentanon-carbonsäureester zunächst zu unübersichtlichen Resultaten führte. Acetessigester (**13**) liefert bekanntermaßen^{6, 14)} das Pyrazolon **14**. Im NMR-Spektrum des Destillationsvorlaufs haben wir neben einigen unbekanntenen Beimengungen auch das offene *E*-konfigurierte¹⁵⁾ Enhydrazin **15** erkennen können.



Wir danken dem *ERP-Sondervermögen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit und der *Schering AG*, Berlin, für die Überlassung und Darstellung von Ausgangsmaterialien.

¹³⁾ Vgl. Literaturübersicht schon bekannter 2,3-Androsteno-heterocyclen: *G. Ohta, K. Koshi* und *K. Obata*, Chem. pharm. Bull. [Tokyo] **16**, 1487 (1968).

¹⁴⁾ *A. R. Katritzky* und *F. M. Maine*, Tetrahedron [London] **20**, 299 (1964); *J. Elguero, R. Jacquier* und *G. Tarrago*, Bull. Soc. chim. France **1967**, 3772, und dort zitierte Literatur.

¹⁵⁾ *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petarca* und *J. E. Rush*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 509 (1968).

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 oder A 60 und die optischen Drehungen mit dem Zeiss LEP A 1 gemessen. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind extrapoliert auf die Wellenlänge des Meßstrahls (von Hg-Linien auf die D-Linie). Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt.

Wir danken Frau Dr. U. Faass für die Mikroanalysen und Fräulein M. Slopianka für geschickte Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche.

1-[1.2-Dimethyl-hydrazino]-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3a**): Die Lösung von 2.24 g *Cyclohexandion-(1.3)* (**1a**) und 1.5 g *N,N'*-Dimethyl-hydrazin (**2**)¹⁶ in 20 ccm Benzol wurde 2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man filtrierte heiß und dampfte das Filtrat i. Vak. ein. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Anreiben zu gelben Kristallen, 2.67 g (87%), die für die hier beschriebenen Reaktionen rein genug waren. Zur Analyse kristallisierte man aus Toluol und erhielt blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 92–94°.

IR (CHCl₃): breite Bande 1550–1640/cm.

UV: 298 nm ($\epsilon = 30000$).

NMR: $-\text{CH}_2-5$ m $\delta = 1.95$; $-\text{CH}_2-4,6$ t 2.26, t 2.59; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-2'$ s 2.58; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-1'$ s 3.07; >NH 3.2–3.6; $=\text{CH}-$ s 5.12 ppm.

C₈H₁₄N₂O (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.17 Gef. C 62.30 H 9.13 N 18.21

N-Acetyl-Derivat 4a: 310 mg **3a** wurden in 5 ccm *Acetanhydrid* gelöst. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. dampfte man i. Vak. ein und erhielt aus Essigester 175 mg farblose Kristalle, Schmp. 111°.

IR: Ring-CO 1690; $-\text{CO}-\text{N}$ 1650; $-\text{CH}=\text{C}<$ 1589/cm.

UV: 284.5 nm ($\epsilon = 27400$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$ s $\delta = 2.01$; $-\text{CH}_2-5$ m 2.07; $-\text{CH}_2-4,6$ m 2.34; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.05, s 3.11; $\text{>C}=\text{CH}-$ s 5.21 ppm.

C₁₀H₁₆N₂O₂ (196.3) Ber. C 61.20 H 8.22 N 14.27 Gef. C 61.33 H 8.22 N 14.28

1-[1.2-Dimethyl-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(1)-on-(3) (**3b**): Die Lösung von 2.80 g *Dimedon* (**1b**) und 1.5 g **2** in 20 ccm Benzol wurde 90 Min. am Wasserabscheider gekocht. Man filtrierte heiß, dampfte i. Vak. auf die Hälfte ein, setzte 5 ccm Toluol zu, ließ bei 0° kristallisieren und erhielt 2.87 g (79%) gelbe Kristalle ausreichender Reinheit. Zur Analyse wurde weiter aus Benzol/Toluol (4:1) kristallisiert, Schmp. 86°.

IR: Breite Bande 1550–1630/cm.

UV: 300.5 nm ($\epsilon = 27800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s $\delta = 1.06$; $-\text{CH}_2-4,6$ s 2.14, s 2.47; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-2'$ s 2.59; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-1'$ s 3.08; >NH 3.0–3.4; $=\text{CH}-$ s 5.10 ppm.

C₁₀H₁₈N₂O (182.3) Ber. C 65.90 H 9.95 N 15.37 Gef. C 65.54 H 9.74 N 15.21

N-Acetyl-Derivat 4b: Man übergieß 200 mg **3b** mit *Acetanhydrid* und ließ einige Tage stehen. Nach Eindampfen i. Vak. und Kristallisation aus Benzol erhielt man 94 mg farblose Kristalle, Schmp. 136–137°.

¹⁶) H. H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 208 (1950).

IR: Ring-CO 1690; $-\text{CO}-\text{N}$ 1650; $-\text{CH}=\text{C}$ 1590/cm.

UV: 286.5 nm ($\epsilon = 25600$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s $\delta = 1.09$; $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$ s 2.02; $-\text{CH}_2$ -4,6 s 2.20, s 2.23; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.06, s 3.13; $-\text{CH}=\text{C}$ s 5.22 ppm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (224.3) Ber. C 64.26 H 8.99 N 12.49 Gef. C 64.24 H 8.78 N 12.54

4-Oxo-9-methyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-carbazol (5a): Die Lösung von 1.2 g **3a**, 4.7 ccm frisch dest. *Cyclohexanon* und 3.4 g *p-Toluolsulfonsäure* in 22 ccm Toluol wurde 2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Wasser und Äther auf, wobei häufiger mit Äther ausgeschüttelt werden mußte, dampfte die getrocknete Ätherphase i. Vak. ein und trennte von den Kondensationsprodukten des Cyclohexanons durch Chromatographie mit Benzol/10 bis 35% Essigester an 300 g Kieselgel. Man erhielt 578 mg (37%) kristallisierendes **5a**, das aus Essigester kristallisiert und i. Hochvak. sublimiert wurde, Schmp. 121° (Lit.⁸): $118-120^\circ$.

IR (CHCl_3): 1650/cm.

UV: 285 (Sch.), 256, 208 nm ($\epsilon = 4800, 13200, 13400$).

NMR: $-\text{CH}_2$ -6,7 m $\delta = 1.76$; $-\text{CH}_2$ -2 m 2.13; $-\text{CH}_2$ -8 m 2.41; $-\text{CH}_2$ -1,3 m 2.41, m 2.70; $-\text{CH}_2$ -5 m 2.70; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.36 ppm.

4-Oxo-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (6a): 72 mg **5a** wurden mit 262 mg *Chloranil* 1 Stde. in 5.5 ccm Xylol gekocht. Man arbeitete mit Methylenchlorid und verd. Natronlauge auf, chromatographierte mit Benzol/5% Essigester an 50 g Kieselgel und erhielt 38 mg Kristalle, die aus Essigester und Aceton gereinigt wurden, Schmp. $198-200^\circ$ (Lit.¹⁰): $198-199^\circ$.

IR (CHCl_3): 1640/cm.

UV: 299, 264, 244, 214 nm ($\epsilon = 12800, 12000, 16900, 25200$).

NMR: $-\text{CH}_2$ -2 m $\delta = 2.20$; $-\text{CH}_2$ -1,3 t 2.54, t 2.88; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.64; 6,7,8-H m 7.25; 5-H m 8.30 ppm.

4-Oxo-2.2.9-trimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-carbazol (5b): Die Lösung von 2.60 g **3b**, 8.5 ccm *Cyclohexanon* und 6.2 g *p-Toluolsulfonsäure* in 40 ccm Toluol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Wasser und Äther auf, wobei häufiger mit Äther ausgeschüttelt werden mußte, dampfte die getrocknete Ätherphase i. Vak. ein und trennte von den Kondensationsprodukten des Cyclohexanons durch Chromatographie an 500 g Kieselgel. Mit Benzol/10-35% Essigester eluierte man 1.86 g (56%) kristallisierendes **5b**, das zur weiteren Reinigung aus Essigester/Petroläther (1:1) umkristallisiert wurde, Schmp. 92° .

IR: 1660/cm.

UV: 297 (Sch.), 259, 210 nm ($\epsilon = 4600, 13500, 14100$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s $\delta = 1.11$; $-\text{CH}_2$ -6,7 m 1.80; $-\text{CH}_2$ -1,3 s 2.29, s 2.55; $-\text{CH}_2$ -8 breites t 2.47; $-\text{CH}_2$ -5 breites t 2.75; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.34 ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}$ (231.3) Ber. C 77.88 H 9.15 N 6.05 Gef. C 78.05 H 9.14 N 6.07

4-Oxo-2.2.9-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol (6b): 162 mg **5b** wurden mit 350 mg *Chloranil* 1 Stde. in 7.5 ccm Xylol gekocht. Man arbeitete mit verd. Natronlauge und Äther auf, kristallisierte den Ätherrückstand aus CCl_4 und erhielt 107 mg (68%) Kristalle, Schmp. $137-138^\circ$.

IR (KBr): 1640/cm.

UV: 302, 266, 245, 214 nm ($\epsilon = 12600, 11400, 17900, 27100$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s $\delta = 1.13$; $-\text{CH}_2-1,3$ s 2.35, s 2.65; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.62; 6-H, 7-H, 8-H m 7.30; 5-H m 8.30 ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}$ (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.23 H 7.27 N 6.15

„17 β -Hydroxy-4'-oxo-1'-methyl-4'.5'.6'.7'-tetrahydro-5 α -androstenol[3.2-b]indol“ (**9a**): Die Lösg. von 1.0 g 17 β -Hydroxy-5 α -androstanon-(3) (**7**), 0.55 g **3a** und 0.30 g *p*-Toluolsulfonsäure in 15 ccm Toluol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Methylenechlorid und Wasser auf, chromatographierte das Produkt mit Methylenechlorid/40% Essigester an 50 g Kieselgel und kristallisierte aus Pyridin/Äther 287 mg (21%) **9a**, Schmp. 322°. Das Produkt ist in den üblichen Lösungsmitteln so schwerlöslich, daß die optische Drehung nicht bestimmt werden konnte.

IR (KBr): 1640/cm.

UV: 285 (Sch.), 256, 208 nm ($\epsilon = 3900, 12300, 11300$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18,19$ s $\delta = 0.74$, s 0.76; $-\text{CH}_2-5',7'$ t 2.41, t 2.70; $1\beta\text{-H}$ d 3.00 ($J = 16$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.37; $\text{>CH}-\text{O}-$ t 3.65 ppm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{NO}_2$ (395.6) Ber. C 78.94 H 9.43 N 3.54 Gef. C 79.05 H 9.41 N 3.89

Beim Versuch der Acetylierung mit Acetanhydrid/Triäthylamin (1:2) trat Zersetzung ein.

„17 β -Hydroxy-4'-oxo-1'.6'.6'-trimethyl-4'.5'.6'.7'-tetrahydro-5 α -androstenol[3.2-b]indol“ (**9b**): Die Lösung von 2.0 g **7**, 1.26 g **3b** und 0.62 g *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ccm Toluol wurde 150 Min. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Wasser und Methylenechlorid auf, chromatographierte das Produkt mit Methylenechlorid/10–50% Essigester an 100 g Kieselgel und erhielt 1.20 g reines **9b** und 1.51 g Mischfraktion mit unumgesetztem **7**, die abermals chromatographiert wurde. Zusammen erhielt man 1.60 g (45%) **9b**, das durch Kristallisation aus Methanol/Wasser gereinigt wurde, Schmp. 270–272°, $[\alpha]_D^{20}$: 65.2° ($c = 1.00$ in Chloroform).

IR (KBr): 1640/cm.

UV: 292 (Sch.), 255, 205 nm ($\epsilon = 3800, 11500, 12700$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18,19$ s $\delta = 0.75$, s 0.77; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s 1.13; $-\text{CH}_2-5',7'$ s 2.30, s 2.56; $1\beta\text{-H}$ d 2.99 ($J = 16$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.35; $\text{>CH}-\text{O}-$ t 3.67 ppm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{NO}_2$ (423.6) Ber. C 79.39 H 9.76 N 3.31 Gef. C 79.13 H 9.94 N 3.27

Beim Versuch der Acetylierung trat auch hier Zersetzung ein.

„4'-Oxo-1'.6'.6'-trimethyl-4'.5'.6'.7'-tetrahydro-5 α -cholestenol[3.2-b]indol“ (**10**): Die Lösg. von 825 mg 5 α -Cholestanon-(3) (**8**), 390 mg **3b** und 225 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 15 ccm Toluol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Äther und Wasser auf, chromatographierte das Produkt mit Benzol/5% Essigester an 40 g Kieselgel, kristallisierte aus Methanol und erhielt 246 mg (26%) **10**, Schmp. 146°, $[\alpha]_D^{20}$: 49.5° ($c = 1.00$ in Chloroform).

IR (CHCl_3): 1645/cm.

UV: 289 (Sch.), 257, 208 nm ($\epsilon = 3700, 10500, 10800$).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18,19$ s $\delta = 0.67$, s 0.72; $\text{H}_3\text{C}-26,27$ d 0.87; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}-6'$ s 1.11; $-\text{CH}_2-5',7'$ s 2.29, s 2.55; $1\beta\text{-H}$ d 2.97 ($J = 16.5$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.34 ppm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{57}\text{NO}$ (519.9) Ber. C 83.18 H 11.05 N 2.69 Gef. C 83.11 H 10.99 N 2.72

3-Oxo-1.2-dimethyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-indazol (**12**): Die Lösung von 1.70 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (**11**) und 750 mg **2** in 15 ccm Benzol wurde 3 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein und destillierte nach einem Vorlauf

von unumgesetztem **11** 880 mg (53 %) **12** als ein zähes Öl bei 0.02 Torr und 100–115° Badtemp. in ein Kugelrohr. Zur Analyse wurde abermals in dieser Weise destilliert, n_D^{25} 1.5470.

IR: Breite Bande bei 1665/cm.

UV: 258.5, 207 nm ($\epsilon = 9300, 5400$).

NMR (CCl_4): $-\text{CH}_2-$ 5,6 m $\delta = 1.75$; $-\text{CH}_2-$ 4,7 m 2.28; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 3.06, s 3.17 ppm.

Bei Gegenwart von 60 mg *Eisessig* betrug die Ausbeute 1.23 g (74%), doch war das Produkt nach NMR etwas verunreinigt.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (166.2) Ber. C 65.03 H 8.49 N 16.85 Gef. C 64.85 H 8.47 N 16.82

1,2,3-Trimethyl- Δ^3 -pyrazolon-(5) (**14**) und *E-3-[1,2-Dimethyl-hydrazino]-crotonsäure-äthylester* (**15**): Die Lösung von 2.6 g *Acetessigester* **13** und 1.5 g **2** in 15 ccm Benzol wurde 2 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein und schnitt bei 0.1 Torr folgende Fraktionen in Kugelrohre: 1) Badtemp. bis 100°, 2) bis 120°, 3) bis 145°, 4) bis 155°, 5) bis 170°. Frkt. 4) (902 mg) bestand vor allem aus **14** mit den in der Literatur¹⁴⁾ beschriebenen Eigenschaften, z. B. Pikrat-Schmp. 215° (Lit.⁶⁾: 215°), NMR (CCl_4): 3- CH_3 d $\delta = 2.09$ ($J = 1$ Hz); $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ s 2.13; s 2.16, $\text{>C}=\text{CH}-$ q 4.99 ppm ($J = 1$ Hz). In Frkt. 2) (109 mg) war dagegen **15** neben **14** und weiteren unbekanntem Verunreinigungen angereichert (ca. 16%).

NMR (CCl_4): $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ t $\delta = 1.18$, q 3.94; $\text{H}_3\text{C}-4$ s 2.06; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-2'$ s 2.34; $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-1'$ s 3.00; $\text{>C}=\text{CH}-$ s 4.50 ppm (ber. nach Simon¹⁷⁾ 4.51 ppm).

¹⁷⁾ U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, *Tetrahedron* [London] **25**, 691 (1969).