

Wolfgang Sucrow, Marion Slopianka und Athene Neophytou

Enhydrazine, 4¹⁾

Die Umsetzung von Dimedon mit Hydrazonen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 3. März 1972)



Dimedon bildet bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure mit araliphatischen oder aromatischen Hydrazonen Enhydrazone wie **4**, **6**, **8** und **10**, die zu den Enhydrazinen **12**, **13** und **15** hydriert werden können. Bei milder Säurekatalyse entstehen aus Dimedon und (auch aliphatischen) Hydrazonen über die Stufe der Hexahydro-indazolinone-(4) wie **25**–**28** die Tetrahydro-indazolinone **16**–**19** und **22**.

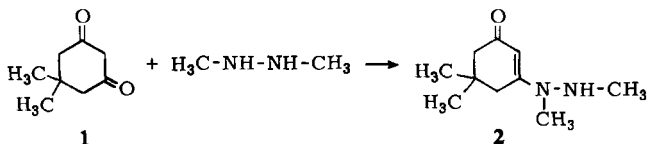
Enhydrazines, 4¹⁾

The Reaction of Dimedone with Hydrazones

In the presence of *p*-toluenesulfonic acid dimedone reacts with araliphatic or aromatic hydrazones to form enhydrazones such as **4**, **6**, **8**, and **10**, which can be hydrogenated to the enhydrazines **12**, **13**, and **15**. Under mild acid catalysis dimedone reacts with hydrazones (including aliphatic ones) to yield tetrahydroindazolinones **16** to **19**, and **22** via hexahydroindazolinones such as **25** to **28**.



Dimedon setzt sich mit 1.2-Dimethyl-hydrazin glatt zu dem carbonyl-stabilisierten Enhydrazin **2** um²⁾, aber homologe 1.2-Dialkyl-hydrazine reagieren wesentlich träger. Da durch Hydrierung³⁾ oder Reduktion⁴⁾ von Azinen dargestellte Hydrazine meist noch beträchtliche Anteile der Hydrazone enthalten (s. experimenteller Teil), konnten wir beobachten, daß diese mit Dimedon glatter reagieren als die Hydrazine. Deshalb haben wir die Umsetzung von Dimedon mit Hydrazonen an einigen Beispielen untersucht.



1) 3. Mittel.: W. Sucrow, H. Bethke und G. Chondromatidis, Tetrahedron Letters [London] 1971, 1481.

2) W. Sucrow und E. Wiese, Chem. Ber. 103, 1767 (1970).

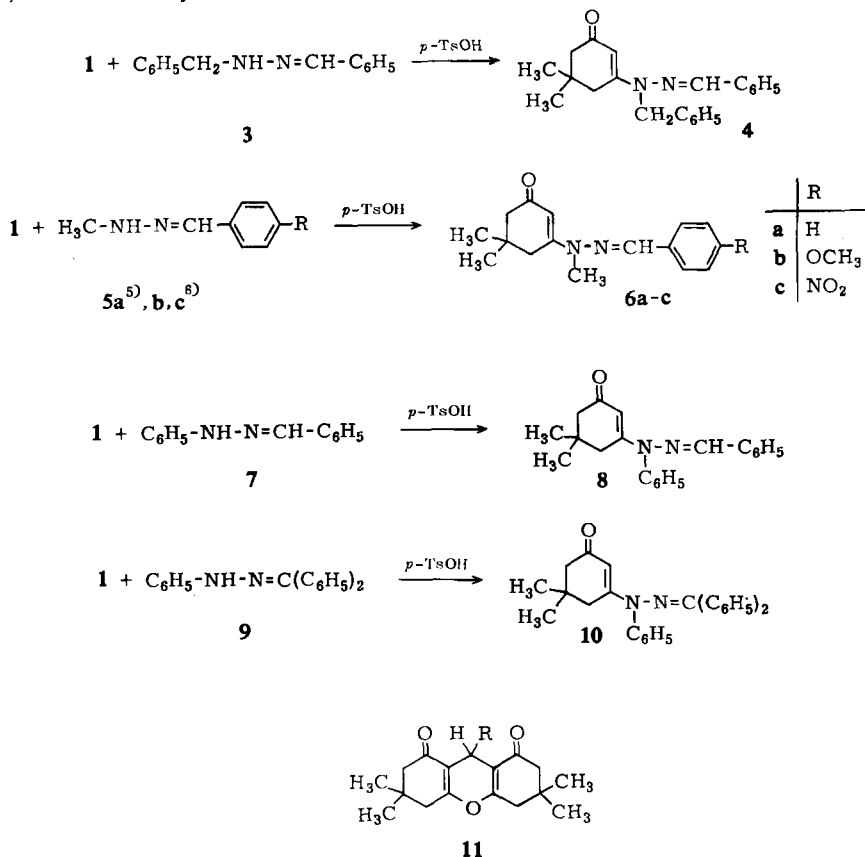
3) K. A. Taipale, J. russ. physik.-chem. Ges. 54, 638 (1922/1923); C. 95, I 902 (1924); A. F. Bickel und W. A. Waters, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 312, 318 (1950).

4) R. Renaud und L. C. Leitch, Canad. J. Chem. 32, 545 (1954).

Bildung von Enhydrazonen

Bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure reagiert Dimedon mit araliphatischen und aromatischen Hydrazonen in siedendem Benzol im Sinne der Enaminbildung zu Enhydrazonen.

So führt Benzaldehyd-benzylhydrazone (**3**) zum Enhydrazon **4**, die Benzaldehyd-methylhydrazone (**5**) ergeben die Enhydrazone **6** und Benzaldehyd-phenylhydrazone (**7**) führt zum Enhydrazon **8**.



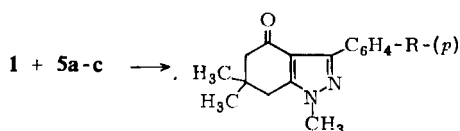
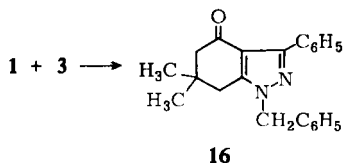
Die Ausbeuten sind tatsächlich höher, als sie nach dem Umkristallisieren mit ca. 40% erscheinen, wie am Beispiel der sehr schwerlöslichen Verbindung **6c** (79%) ermessens werden kann. Als Nebenprodukte treten die Xantheme **11**⁷⁾ auf, die durch Kristallisation oder Chromatographie leicht abgetrennt werden können.

Keton-phenylhydrazone sind für die Reaktion wenig geeignet. Aceton-phenylhydrazone konnten wir gar nicht und Benzophenon-phenylhydrazone (**9**) zu **10** nur mit bescheidener Ausbeute umsetzen. Aliphatische Hydrazone ergaben bisher keine Enhydrazone.

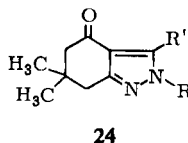
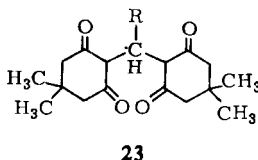
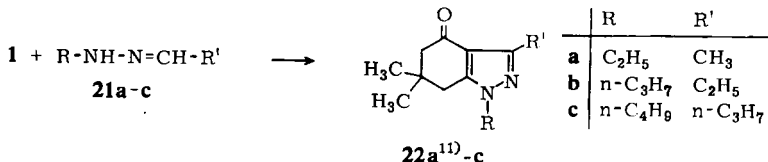
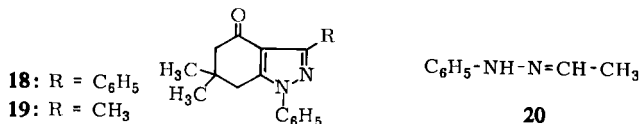
⁵⁾ D. Todd, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1353 (1949).

⁶⁾ O. L. Brady und G. P. McHugh, J. chem. Soc. [London] **121**, 1648 (1922).

⁷⁾ E. C. Horning und M. G. Horning, J. org. Chemistry **11**, 95 (1946).



	R
17a	H
b	OCH ₃
c	NO ₂



Die Bildung der Tetrahydro-1*H*-indazolinone verläuft über eine zunächst entstehende Hexahydro-indazolinon-Stufe, die durch Luftsauerstoff dehydriert wird. Deshalb läßt sich die Ausbeute durch Einblasen von Luft steigern. Auch Anwesenheit von etwas Essigsäure begünstigt die Reaktion. Nebenprodukt ist häufig das Aldehydderivat **23**⁷⁾, das durch Kristallisation oder Chromatographie abgetrennt wird.

Solange der Mechanismus der Tetrahydro-1*H*-indazolinon-Bildung nicht gesichert ist, muß für die Produkte grundsätzlich auch die Konstitution **24** in Betracht gezogen werden, da eine Aufspaltung der Hydrazone in Aldehyd und Hydrazin nicht ohne weiteres auszuschließen ist. Es gibt nur wenige Beispiele in der Literatur, bei denen sich die Struktur **24** klar aus der Art der Herstellung ergibt. *Akhrem* und *Mitarbb.*¹²⁾ beschreiben die Verbindung **24** (R = C₆H₅, R' = CH₃), die bei 175°, also wesentlich höher schmilzt als das isomere **19**. *Strakova* und *Mitarbb.*¹¹⁾ zeigen an einigen Isomerenpaaren, daß die UV-Spektren der isomeren Tetrahydro-1*H*- und -2*H*-indazolinone-(4) für den nahezu symmetrischen 3,5-Dialkyl-4-acyl-pyrazol-

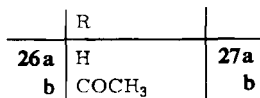
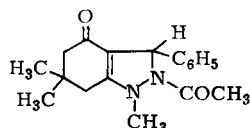
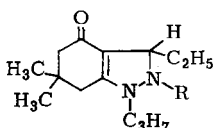
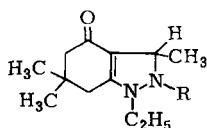
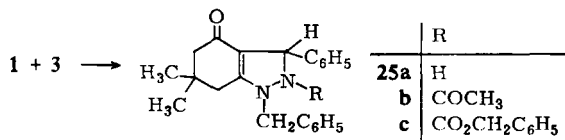
¹¹⁾ *I. Strakova, E. Gudriniece, J. Linabergs, A. Strakov und D. Kreicberga, Chim. geterocikličeskich Soedinij* **1970**, 520, C. A. **73**, 87837 (1970).

¹²⁾ *A. Akhrem, A. Moiseenkov, M. Andaburskaya und A. Mkhitaryan, Izv. Akad. Nauk SSSR, Sekt. Chem. Wiss.* **1969**, 1196 (engl. 1106), C. A. **71**, 49839 (1969); *A. Akhrem und Mitarbb., Izv. Akad. Nauk SSSR, Sekt. Chem. Wiss.* **1971**, 594 (engl. 525), C. A. **75**, 76216 (1971).

Chromophor¹³⁾ erwartungsgemäß sehr ähnlich sind, jedoch zeigen die IR-Spektren von **24** eine typische Bande zwischen 1555 und 1561/cm, die bei den hier beschriebenen Tetrahydro-1*H*-indazolinonen fehlt. Eine der von *Strakova* beschriebenen Verbindungen ist **22a**, das in seinen Eigenschaften mit unserem Produkt übereinstimmt, während **24** ($R = C_2H_5, R' = CH_3$) wesentlich tiefer schmilzt. Eine weitere als gesichert anzusehende Verbindung **24** ($R = R' = C_6H_5$) ist von *Teuber* und Mitarbb.¹⁴⁾ dargestellt worden. Sie unterscheidet sich im Schmelzpunkt klar von **18**. Wir haben **24** ($R = R' = C_6H_5$) nach *Teuber* zum Vergleich dargestellt. Im Unterschied zu **18** besitzt es die von *Strakova* beschriebene IR-Bande (1555/cm). Außerdem fällt auf, daß seine Phenylprotonen im NMR-Spektrum als zwei schmale „Singulets“ erscheinen, während in den hier beschriebenen 3-Phenyl-tetrahydro-1*H*-indazolinonen-(4) eine bemerkenswerte Verschiebung der *ortho*-Protonen zu tieferen Feldern eintritt. Diese Erscheinung findet sich bereits bei einfachen Phenylpyrazolen, wenn der Phenylring sich koplanar zum Pyrazolring anordnen kann¹⁵⁾. Modellbetrachtungen zeigen, daß dies im 3-Phenyl-tetrahydro-1*H*-indazolinon-(4)-System möglich ist, wobei der Effekt noch durch die Anisotropie der Carbonylgruppe verstärkt wird (0.6 ppm in **17a** gegenüber **6a**), während in den 3-Phenyl-tetrahydro-2*H*-indazolinonen eine koplanare Anordnung des Phenylringes wegen des geringeren Abstandes zur Carbonylgruppe nicht mehr möglich ist. Alle Befunde zusammen beweisen, daß den hier beschriebenen Produkten die oben angenommene 1*H*-Indazolinon-Struktur zukommt.

6.6-Dimethyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1*H*-indazolinone-(4)

Setzt man Dimedon mit Hydrazonen unter Ausschluß von Luftsauerstoff um, so bleibt die Reaktion auf der Stufe der äußerst oxydationsempfindlichen Hexahydroindazolinone stehen. Als einzigen Vertreter konnten wir das aus **1** und **3** zugängliche **25a** kristallin erhalten. Es wird bei Zutritt von Sauerstoff zu **16** dehydriert, aber unter Stickstoff läßt es sich handhaben und mit Acetanhydrid oder Chlorameisensäurebenzylester in Form der stabilen Acylierungsprodukte **25b** und **c** abfangen. Durch katalytische Hydrierung kann **25c** in **25a** zurückverwandelt werden.



28

¹³⁾ J. I. Grandberg, J. allg. Chem. (russ.) **33**, 519 (1963) (engl. 511), C. A. **59**, 1616a (1963).

¹⁴⁾ H.-J. Teuber, E. Worbs und D. Cornelius, Chem. Ber. **101**, 3918 (1968).

¹⁵⁾ L. G. Tensmeyer und C. Ainsworth, J. org. Chemistry **31**, 1878 (1966).

Die Primärprodukte **26a** aus **21a** und **27a** aus **21b** wurden als Öle mit interpretierbaren NMR-Spektren erhalten und als kristalline Acetylderivate **26b** bzw. **27b** abgefangen. Das Hexahydro-indazolinon **28** wurde nur als (öliges) Acetylderivat charakterisiert.

Die Struktur von **26** und **27** ergibt sich eindeutig aus dem NMR-Spektrum. Besonders schließt das Dublett der Methylgruppe an C-3 von **26a** bei δ 1.26 ($J = 6.5$ Hz) eine etwaige Lage der Doppelbindung in 3.3a-Stellung aus. Weniger klar schien die Situation in den 3-Phenylderivaten **25** und **28**, wo die 3.3a-Lage der Doppelbindung durch Konjugation mit dem Phenylring stabilisiert wäre und vom NMR-Spektrum der Phenylprotonen nicht leicht Rückschlüsse auf die Struktur möglich sind. Das Proton an C-3 erscheint hier als breites Singulett, es gibt aber auch in **26** und **27** relativ breite Signale. Die Methylengruppen des Dimedonringes erscheinen in **25a**, **26a** und **27a** als Singulett, aber in den acylierten Derivaten sind die Protonen der CH₂-7-Gruppe und andeutungsweise auch die Methylgruppen an C-6 nicht äquivalent. In **25b** und **c** sind auch die Benzyl-Methylenprotonen nicht äquivalent, und die *ortho*-Protonen des Benzyl-Phenylringes werden zu höherem Feld verschoben. Dennoch spricht die Lage der C-3-Protonen (δ 5.4 in **25a**, ca. 5.8 in **25b**, **c** und **28**) für die angenommene Struktur, da die Lage eines 7a-Protons im Δ^3 -Isomeren nicht wesentlich von der des C-3-Protons in **26a** oder **27a** (δ ca. 4.3) verschieden sein sollte. Für eine gemeinsame Struktur aller Hexahydro-indazolinone sprechen auch ihre ähnlichen UV-Spektren mit einer Bande bei ca. 330 nm.

Mechanismus

Elguero^{16,17} interpretiert die Bildung von Pyrazolinen aus Ketonen und Hydrazinen oder bei der Cyclisierung von Azinen als elektrocyclischen Ringschluß der primär entstehenden Enhydrazonium-Verbindungen und nicht als direkten Angriff des Imin-Kohlenstoffs auf das enolisierte Keton¹⁷). Theoretisch könnten sich auch die hier beschriebenen Hexahydro-indazolinone-(4) durch einen elektrocyclischen Ringschluß der (protonierten) Enhydrazone bilden, zumal die Reaktion auch in protischen und aprotisch-polaren Lösungsmitteln mit mäßiger Ausbeute abläuft (s. exp. Teil). Aber die Enhydrazone selbst lassen sich nicht cyclisieren. Deshalb erscheint uns ein elektrophiler Angriff des Imin-Kohlenstoffs auf die Enolform des Dimedons wahrscheinlicher. In Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure aber besitzt das protonierte Dimedon keine Donatoreigenschaften mehr, und dann wird die Carbonylgruppe nucleophil unter Bildung der Enhydrazone angegriffen.

Wir danken dem *ERP-Sondervermögen* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. — Für die Elementaranalysen danken wir der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. *U. Faass*.

¹⁶) *J. Elguero*, Bull. Soc. chim. France **1971**, 1925; *J. Elguero*, *R. Jacquier* und *C. Marzin*, ebenda **1970**, 4119.

¹⁷) *J.-P. Chapelle*, *J. Elguero*, *R. Jacquier* und *G. Tarrago*, Bull. Soc. chim. France **1970**, 3147.

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die UV-Spektren in Methanol „Uvasol“ mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in Chloroform 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.

Benzaldehyd-benzylhydrazon (3): In Anlehnung an die Darstellung von 1.2-Dibenzyl-hydrazin³⁾ wurden 8.32 g (0.04 Mol) *Benzalazin*¹⁸⁾ in 120 ccm Essigester mit 200 mg 10% *Palladium/Bariumsulfat* bis zur Aufnahme von 1.1 l *Wasserstoff* hydriert. Man filtrierte, dampfte i. Vak. ein, nahm den Rückstand mit 100 ccm Äthanol auf, kristallisierte bei -30° und erhielt 6.0 g (71%) **3**, Schmp. 72° (Lit.¹⁹⁾: $73-75^{\circ}$).

NMR: CH_2 s δ 4.40; C_6H_5 und $-\text{CH} =$ m 7.2 – 7.7.

3-[1-Benzyl-2-benzyliden-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (4): Die Lösung von 0.70 g (5 mMol) *Dimedon* (**1**), 1.05 g (5 mMol) *Benzaldehyd-benzylhydrazon* (**3**) und 0.86 g (5 mMol) *p-Toluolsulfonsäure* in 20 ccm absol. Benzol wurde 1 Stde. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Benzol und Wasser auf, trocknete die Benzolphase mit Natriumsulfat, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Äthanol und erhielt 535 mg (32%) **4**, blaßgelbe Nadeln, Schmp. 174° .

IR: 1630, 1575/cm.

UV: 354, 342 (Sch.), 255, 230 nm ($\epsilon = 46900, 45600$ (Sch.), 7700, 7700).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.16; CH_2-6 s 2.25; CH_2-4 s 2.97; NCH_2 s 5.04; $\text{COCH} =$ s 5.50; C_6H_5 breites m um 7.22; $\text{N}=\text{CH}$ breites s 7.52.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (332.5) Ber. C 79.48 H 7.28 N 8.43 Gef. C 79.32 H 7.09 N 8.43

3-[1-Methyl-2-benzyliden-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (6a): 0.67 g (5 mMol) *Benzaldehyd-methylhydrazon*⁵⁾ (**5a**) wurden wie vorstehend umgesetzt. Man kristallisierte aus Äthanol und erhielt 427 mg (33%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 175° .

IR: breite Bande von 1560–1660/cm.

UV: breites Plateau mit Schwerpunkten bei 355, 346 nm, ferner 252, 229 nm ($\epsilon = 41400, 6400, 7900$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.14; CH_2-6 s 2.25; CH_2-4 s 2.88; NCH_3 s 3.31; $\text{COCH} =$ s 5.57; C_6H_5 m 7.3–7.5 (3H), m 7.6–7.8 (3H zusammen mit $\text{N}=\text{CH}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (256.4) Ber. C 74.97 H 7.86 N 10.93 Gef. C 74.82 H 8.19 N 10.82

Anisaldehyd-methylhydrazon (5b): Die Lösung von 4.5 g *Methylhydrazin* und 13.6 g *Anisaldehyd* in 100 ccm absol. Äther wurde 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Anfangs und nach je 1 Stde. setzte man Magnesiumsulfat hinzu. Man filtrierte, destillierte den Ätherrückstand bei 0.2 Torr/140–160° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 7.8 g (48%) eines kristallisierenden Öls. Zur Analyse aus Methanol zersetzliche, farblose Kristalle, Schmp. 52° .

NMR: H_3CN s δ 2.89; H_3CO s 3.74; NH s 5.0; C_6H_4 „d“ 6.82, „d“ 7.46 ($J = 9$ Hz); $-\text{CH} =$ s 7.45.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.51 H 7.66 N 16.33

3-[1-Methyl-2-(p-methoxy-benzyliden)-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (6b): 0.82 g (5 mMol) **5b** wurden wie bei **4** umgesetzt. Man chromatographierte das Rohprodukt an 75 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/40\%$ Essigester 880 mg (61%) **6b**, aus Äthanol blaßgelbe Nadeln, Schmp. 130° .

IR: breite Bande von 1540–1640/cm.

UV: 356, 265 nm ($\epsilon = 51800, 9200$).

¹⁸⁾ H. H. Hatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 395 (1969).

¹⁹⁾ G. v. Fodor und P. Szarvas, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 334 (1943).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.14; CH_2 -6 s 2.24; CH_2 -4 s 2.86; NCH_3 s 3.29; OCH_3 s 3.85; $\text{COCH} =$ s 5.51; C_6H_4 „d“ 6.92, „d“ 7.60 ($J = 9$ Hz); $\text{N}=\text{CH}$ s 7.63.

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (286.4) Ber. C 71.30 H 7.74 N 9.78 Gef. C 71.23 H 7.70 N 9.75

3-[1-Methyl-2-(p-nitro-benzyliden)-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**6c**): 0.90 g (5 mMol) **5c** (Schmp. 101°, NMR: H_3C s δ 3.02; NH s 5.48; C_6H_4 „d“ 7.45, „d“ 8.13 ($J = 8$ Hz); $=\text{CH}-$ s 7.67; Lit.⁶⁾: Schmp. 93°) wurden wie bei **4** umgesetzt. Man kristallisierte aus Essigester und erhielt 1.19 g (79%) **6c** in gelben Nadeln, Schmp. ca. 210° (Zers.).

IR: 1640, 1604, 1565, 1530/cm.

UV: 382, 299, 258 nm ($\epsilon = 38600, 13200, 8100$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.15; CH_2 -6 s 2.26; CH_2 -4 s 2.87; NCH_3 s 3.37; $\text{COCH} =$ s 5.61; $\text{N}=\text{CH}-$ s 7.70; C_6H_4 „d“ 7.78, „d“ 8.23 ($J = 8$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (301.4) Ber. C 63.77 H 6.36 N 13.94 Gef. C 63.82 H 6.42 N 14.07

3-[1-Phenyl-2-benzyliden-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**8**): 0.98 g (5 mMol) **7** wurden wie bei **4** umgesetzt. Man chromatographierte an 75 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/20\%$ Essigester 1.00 g **8**, aus Äthanol 0.71 g (45%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 166°.

IR: 1620, 1570/cm.

UV: breites Plateau mit Schwerpunkten bei 354 und 342 nm, ferner 248, 231 nm ($\epsilon = 47500, 10700, 9400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.18; CH_2 -6 s 2.26; CH_2 -4 s 2.93; $\text{COCH} =$ s 5.17; C_6H_5 und $\text{N}=\text{CH}$ m 7.1–7.7.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (318.4) Ber. C 79.21 H 6.96 N 8.80 Gef. C 79.22 H 7.04 N 8.81

3-[1-Phenyl-2-diphenylmethylen-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**10**): 1.36 g (5 mMol) **9** wurden wie bei **4** umgesetzt. Man chromatographierte zweimal an 100 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester 177 mg (9%) **10** als gelbe Kristalle, aus Toluol Schmp. 160°.

IR (KBr): 1640, 1580/cm.

UV: 361, 310, 259 nm ($\epsilon = 13000, 19800, 16900$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; CH_2 -4,6 s 2.22, 2.36; $\text{COCH} =$ s 5.49; C_6H_5 , $\text{N}=\text{CH}$ m 6.5–7.7.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (394.5) Ber. C 82.20 H 6.64 N 7.10 Gef. C 81.91 H 6.50 N 6.99

3-[1.2-Dibenzyl-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**12**): Die Lösung von 100 mg **4** in 6 ccm Äthanol wurde mit 10 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 8 ccm Wasserstoff geschüttelt. Man filtrierte, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/30\%$ Essigester an 10 g Kieselgel und erhielt 86 mg **12**, aus Toluol farblose Kristalle, Schmp. 108°.

IR (CCl_4): breite Banden bei 1643, 1593/cm.

UV: 302 nm ($\epsilon = 31400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.01; CH_2 -6 s 2.15; CH_2 -4 s 2.44; CH_2N s 3.93, s 4.66; $-\text{CH} =$ s 5.45; C_6H_5 s 7.30.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (334.5) Ber. C 79.01 H 7.84 N 8.38 Gef. C 78.64 H 7.90 N 8.37

Acetylierungsversuche mit Acetanhydrid blieben ohne Erfolg.

3-[1-Methyl-2-benzyl-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (**13a**): Die Lösung von 300 mg **6a** in 30 ccm Äthanol wurde mit 25 mg 10% Palladium/Bariumsulfat bis zur Aufnahme von 62 ccm Wasserstoff geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte den Rückstand aus Toluol und erhielt 259 mg (86%) **13a**, Schmp. 111°.

IR: 1555–1640/cm.

UV: 300 nm ($\epsilon = 31400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 0.92; CH_2 -6 s 2.05; CH_2 -4 s 2.31; H_3CN s 3.11; NCH_2 s 3.94; $-\text{CH}=\text{s}$ 5.12; C_6H_5 s 7.29.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (258.4) Ber. C 74.38 H 8.58 N 10.84 Gef. C 74.40 H 8.58 N 10.84

Acetylderivat 14 von 13a: 240 mg **13a** wurden 20 Std. bei Raumtemp. mit 10 ccm *Acetanhydrid* behandelt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/40\%$ Essigester an 30 g Kieselgel und erhielt 190 mg (66%) **14**, aus Toluol/Petroläther farblose Nadeln, Schmp. 108°.

IR: 1690, 1642, 1588/cm.

UV: 289 nm ($\epsilon = 25800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 0.95, s 1.02; COCH_3 s 2.01; CH_2 -4,6 s 2.01, s 2.12; H_3CN s 2.86; NCH_2 d 4.28, d 5.00 ($J = 15$ Hz); $-\text{CH}=\text{s}$ 5.08; C_6H_5 s 7.25.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (300.4) Ber. C 71.97 H 8.05 N 9.33 Gef. C 71.95 H 7.99 N 9.21

3-[1-Methyl-2-(p-methoxy-benzyl)-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (13b): Die Lösung von 100 mg **6b** in 10 ccm Äthanol wurde mit 10 mg 10% *Palladium/Bariumsulfat* bis zur Aufnahme von 8 ccm *Wasserstoff* geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte den Rückstand aus Toluol und erhielt 31 mg **13b**, Schmp. 91°.

IR: 1610 (Sch.), 1570 (breit), 1520/cm.

UV: 300 nm ($\epsilon = 27400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 0.95; CH_2 -6 s 2.05; CH_2 -4 s 2.31; NCH_3 s 3.09; OCH_3 s 3.75; CH_2N s 3.86; $\text{COCH}=\text{s}$ 5.01; C_6H_4 „d“ 6.76, „d“ 7.18 ($J = 8$ Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (288.4) Ber. C 70.80 H 8.39 N 9.71 Gef. C 70.82 H 8.33 N 9.63

3-[1-Phenyl-2-benzyl-hydrazino]-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1) (15): Die Lösung von 150 mg **8** in 10 ccm Äthanol wurde mit 10 mg 10% *Palladium/Bariumsulfat* bis zur Aufnahme von 10.5 ccm *Wasserstoff* geschüttelt. Man filtrierte, kristallisierte den Rückstand aus Toluol und erhielt 73 mg **15**, Schmp. 127°.

IR: 1615, 1565/cm.

UV: 306 nm ($\epsilon = 27100$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 0.99; CH_2 -4,6 s 2.27, s 2.35; NCH_2 s 3.92; $-\text{CH}=\text{s}$ 5.59; C_6H_5 s 7.33, m 7.0–7.6.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (320.4) Ber. C 78.72 H 7.55 N 8.74 Gef. C 78.93 H 7.69 N 8.75

Mit Acetanhydrid konnte **15** nicht zur Reaktion gebracht werden.

6.6-Dimethyl-3-phenyl-1-benzyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (16): Die Lösung von 0.70 g (5 mMol) *Dimedon* (**1**), 1.05 g (5 mMol) **3** und 0.6 ccm *Eisessig* in 20 ccm Benzol wurde 1 Stde. unter Luftzutritt am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 40 g Kieselgel und kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Äthanol, 1.12 g (68%) **16**, gelbliche Kristalle, Schmp. 109°.

IR: 1680/cm.

UV: 259, 229 nm ($\epsilon = 10100, 24500$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.07; CH_2 -5,7 s 2.39, s 2.58; NCH_2 s 5.32; C_6H_5 m 7.05–7.45 (8 H), m 8.06–8.18 (2H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (330.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 8.48 Gef. C 79.89 H 7.14 N 8.52

Die Ausbeute ohne Zusatz von Eisessig betrug bei Luftzufuhr 51%, ohne Luftzufuhr 41%. Mit dem letzten Wert vergleichbar sind die für andere Lösungsmittel erhaltenen Ausbeuten:

Glyme 41%, Dimethylformamid 15%, Dimethylsulfoxid 27%, Äthanol 24%, tert.-Butylalkohol 26%; Eisessig sowie Benzol bei Gegenwart von einem Äquivalent Triäthylamin waren ungeeignet.

1.6.6-Trimethyl-3-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (17a): 0.67 g (5 mMol) **5a** wurden wie vorstehend umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein und erhielt aus Äthanol 704 mg (55%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 166°.

IR: 1680/cm.

UV: 261, 226 nm ($\epsilon = 10300, 21100$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.12; CH_2 -5,7 s 2.39, s 2.63; NCH_3 s 3.80; C_6H_5 m 7.3–7.6 (3H), m 8.0–8.3 (2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (254.3) Ber. C 75.56 H 7.13 N 11.01 Gef. C 75.29 H 7.07 N 10.89

1.6.6-Trimethyl-3-[p-methoxy-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (17b): 0.82 g (5 mMol) **5b** wurden wie bei **16** umgesetzt. Man chromatographierte das Rohprodukt mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 100 g Kieselgel; aus Äthanol 0.74 g (52%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. 133°.

IR: 1675, 1615/cm.

UV: 282, 260 (breiter Sattel), 237 nm ($\epsilon = 10400, 10200, 23200$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.08; CH_2 -5.7 s 2.33, s 2.56; NCH_3 , OCH_3 s 3.71, s 3.78; C_6H_4 „d“ 6.89, „d“ 8.09 ($J = 9$ Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (284.4) Ber. C 71.81 H 7.09 N 9.85 Gef. C 71.88 H 7.04 N 9.89

1.6.6-Trimethyl-3-[p-nitro-phenyl]-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (17c): 0.90 g (5 mMol) **5c** wurden wie bei **16** umgesetzt. Man chromatographierte das Rohprodukt an 50 g Kieselgel und eluierte mit CH_2Cl_2 ca. 600 mg unumgesetztes **5c**, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester 204 mg **17c** und mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Essigester}$ (1:1) 117 mg **6c**. Die mittlere Fraktion ergab aus Methanol 110 mg (8%) gelbe Nadeln, Schmp. 180°.

IR: 1685, 1560/cm.

UV: 308, 245 (Sch.) nm ($\epsilon = 14100, 9400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.17; CH_2 -5.7 s 2.63, s 2.72; NCH_3 s 3.86; C_6H_4 „d“ 8.02, „d“ 8.38 ($J = 9$ Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (299.3) Ber. C 64.20 H 5.72 N 14.04 Gef. C 64.34 H 5.72 N 14.04

6.6-Dimethyl-1.3-diphenyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (18): Die Lösung von 4.90 g (0.025 Mol) **7** und 3.50 g **1** in 75 ccm Benzol wurde 1 Stde. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit Methylenchlorid an 350 g Kieselgel und erhielt 990 mg einer Mischfraktion, die außer **18** (R_F 0.44 mit Methylenchlorid) auch das Hauptprodukt **23** der Reaktion ($R = \text{C}_6\text{H}_5$) (R_F 0.40) enthält. Abermalige Chromatographie mit Petroläther/5% Äther an 200 g Al_2O_3 , Akt.-St. III, ergab reines **18**, aus Äthanol 374 mg (5%), farblose Kristalle, Schmp. 142°.

IR: 1685, 1604/cm.

UV: 267 (Sch.), 242 nm ($\epsilon = 17000, 28200$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; CH_2 -5,7 s 2.43, s 2.76; C_6H_5 s 7.48, m 7.2–7.6 (zusammen 8H), m 8.05–8.30 (2H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (316.4) Ber. C 79.72 H 6.37 N 8.85 Gef. C 79.62 H 6.44 N 8.85

3.6.6-Trimethyl-1-phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (19): Die Lösung von 0.67 g (5 mMol) **20**, 0.70 g (5 mMol) **1** und 0.86 g (5 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure in 20 ccm Benzol

wurde 1 Stde. am Wasserabscheider gekocht. Man arbeitete mit Wasser und Methylenchlorid auf, chromatographierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/15\%$ Essigester an 75 g Kieselgel und erhielt (aus Äthanol) 462 mg (36%) farblose Kristalle, Schmp. 136° (Lit.^{8,9)}: 135° .

IR: 1675, 1605/cm.

UV: 257, 221 (Sch.) nm ($\epsilon = 15100, 12000$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06; CH_2 -5,7 s 2.35, s 2.75; H_3C s 2.53; C_6H_5 s 7.44.

Nach allen Eigenschaften identisch mit **19** aus l. c.^{8,9)}.

Acetaldehyd-äthylhydrazon (21a): In Anlehnung an die Reduktion zum 1,2-Diäthylhydrazin⁴⁾ tropfte man 5.0 g (0.06 Mol) **Acetaldazin**⁴⁾ zur Suspension von 1.0 g (0.026 Mol) **Lithiumalanat** in 50 ccm absol. Äther, kochte 4 Stdn., kühlte ab, zersetzte vorsichtig mit Wasser, destillierte den Ätherrückstand bei $100-120^\circ$ (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 2.74 g (53%) **21a**, das im Gaschromatogramm (HP 5750, 40 ccm He/Min., Papiervorschub 0.5"/Min. mit DEGA auf Chromosorb W, AW, 80/100, 6 ft \times 1/4", Säulentemp. 70° , Retentionszeit 7.8 cm) noch etwas Azin (Retentionszeit 4.1 cm) enthält. Lit.²⁰⁾: Sdp.₄₄ $45-48^\circ$, NMR wie in l. c.²¹⁾.

Propionaldehyd-propylhydrazon (21b): 5.6 g (0.05 Mol) **Propionaldazin**²²⁾ wurden mit 625 mg **Lithiumalanat** wie oben reduziert. Nach Destillation in einer Mikroapparatur erhielt man 3.34 g (59%) **21b** (vgl. l. c.²³⁾), das in GC (wie oben, Säulentemp. 100° , Retentionszeit 10.8 cm) noch etwas Azin (Retentionszeit 6.5 cm) enthält.

NMR: H_3C t δ 1.04 (6H); CH_2 m um 1.5, m um 2.1; NCH_2 t 3.03; $=\text{CH}-$ t 6.97 („0.8“ H, *syn*), t 6.37 („0.2“ H, *anti*).

Butyraldehyd-butyldhydrazon (21c): 6.8 g (0.05 Mol) **Butyraldazin**²⁴⁾ wurden wie oben mit 1.25 g **Lithiumalanat** reduziert. Man destillierte das Produkt bei 20 Torr/60– 90° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 2.5 g (36%) **21c**, das nach GC (wie oben, Säulentemp. 80° , Retentionszeit 19.2 cm) praktisch frei von Azin (Retentionszeit 7.5 cm) war. Lit.²⁰⁾: Sdp.₂₉ $98-102^\circ$.

NMR: H_3C t δ 0.93, t 0.98; CH_2 m um 1.5, m um 2.2; NCH_2 t 3.03; $=\text{CH}-$ t 6.93 („0.7“ H, *syn*), t 6.43 („0.3“ H, *anti*).

3.6.6-Trimethyl-1-äthyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (22a): 0.43 g (5 mMol) **21a** wurden wie bei **16** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 125 g Kieselgel und erhielt 345 mg (34%) **22a**, aus Toluol blaßgelbe Kristalle, Schmp. 88° (Lit.¹¹⁾: 92°).

IR: 1680/cm.

UV: 248 nm ($\epsilon = 13300$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.11; CH_3CH_2 t 1.39, q 4.02; CH_2 -5,7 s 2.29, s 2.61; 3- CH_3 s 2.44.

6.6-Dimethyl-3-äthyl-1-propyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (22b): 570 mg (5 mMol) **21b** wurden wie bei **16** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 125 g Kieselgel und erhielt 570 mg (49%) **22b**, Kristalle aus Äthanol, Schmp. 87° .

IR: 1680/cm.

UV: 249 nm ($\epsilon = 13800$).

²⁰⁾ F. M. Beringer, J. A. Farr jr. und S. Sands, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3984 (1953).

²¹⁾ D. M. Lemal, F. Menger und E. Coats, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2395 (1964).

²²⁾ J. Elguero, R. Jacquier und C. Marzin, Bull. Soc. chim. France **1968**, 713.

²³⁾ B. V. Ioffe, V. S. Stopkii und Z. J. Sergeeva, Zh. Org. Khim. (russ.) **4**, 986 (1968), C. A. **69**, 43356 n (1968).

²⁴⁾ H. C. Barany, E. A. Braude und M. Pianka, J. chem. Soc. [London] **1949**, 1898.

NMR: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ t δ 0.92, tq um 1.9, t 3.95; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s 1.13; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}$ t 1.25, q 2.88; CH_2 -5,7 s 2.33, s 2.63.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (234.3) Ber. C 71.76 H 9.46 N 11.95 Gef. C 71.51 H 9.33 N 11.78

6.6-Dimethyl-3-propyl-1-butyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazolinon-(4) (**22c**): 0.71 g (5 mMol) **21c** wurden wie bei **16** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester an 125 g Kieselgel und erhielt 700 mg (53%) öliges **22c**.

IR: 1685/cm.

UV: 250 nm ($\epsilon = 11800$).

NMR: H_3C t δ 0.94 (6H); $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s 1.12; innere CH_2 der Seitenketten m 1.0–2.0; CH_2 -5,7 s 2.31, s 2.62; CH_2C -3 t 2.83; NCH_2 t 3.96.

Oxim von **22c**: 0.70 g **22c** wurden 2 Stdn. mit 0.35 g Hydroxylamin-hydrochlorid in 7 ccm Äthanol/Pyridin (1:1) erwärmt. Man dampfte i. Vak. ein, verteilte den Rückstand zwischen Methylenechlorid und Wasser, kristallisierte den Rückstand der organischen Phase aus Methanol und erhielt 485 mg (63%) Oxim, Schmp. 118°.

NMR: Wenig verschieden von dem des Ketons.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (277.4) Ber. C 69.28 H 9.81 N 15.15 Gef. C 69.24 H 9.83 N 14.95

6.6-Dimethyl-3-phenyl-1-benzyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-indazolinon-(4) (**25a**): Die Lösung von 1.05 g (5 mMol) **3** und 0.70 g (5 mMol) **1** in 20 ccm Benzol wurde unter Stickstoff bei strengem Ausschluß von Luft 1 Stde. am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, nahm zur Kristallisation mit Äthanol auf (alles unter Stickstoff) und erhielt 0.70 g (42%) **25a**. Beim Umkristallisieren aus Äthanol an der Luft wandelt sich **25a** weitgehend in **16** um. Deshalb wurden die rohen, farblosen Kristalle unter Stickstoff mit Äthanol gewaschen, Schmp. ca. 155°.

IR: breite Bande bei 1620, 1585 (Sch.)/cm.

UV: 334 nm ($\epsilon = 18800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.10; CH_2 -5,7 s 2.17, s 2.30; NH 4.25 (breit); NCH_2 s 4.47; 3-H s 5.40; C_6H_5 breites s 7.26; daneben schwach angedeutet die Signale von **16**.

Acetylderivat **25b**: Man verfuhr wie oben, vermischte die erhaltene Benzollösung unter Stickstoff mit 25 ccm Acetanhydrid und ließ 2 Tage bei Raumtemp. reagieren. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert. 629 mg (34%) farblose Kristalle, Schmp. 186°.

IR: breite Bande 1600–1680/cm.

UV: 329, 224 (Sch.) nm ($\epsilon = 13600, 4800$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.11; CH_3CO s 1.89; CH_2 -5 s 2.15; CH_2 -7 aufgespaltenes „d“ 2.48; NCH_2 d 4.65, d 5.11 ($J = 15$ Hz); 3-H s 5.82; C_6H_5 m 6.5–6.75 (2H), m um 7.0 (3H), breites s 7.28 (5H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (374.5) Ber. C 76.98 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.70 H 7.06 N 7.57

Benzoyloxycarbonyl-Derivat **25c**: Man verfuhr wie oben, fügte der erhaltenen, gekühlten Benzollösung unter Stickstoff 1.7 ccm einer 50proz. Lösung von Chlorameisensäure-benzylester in Toluol und dann langsam die Lösung von 0.4 ccm absol. Pyridin in 5 ccm Benzol hinzu. Nach 3 Stdn. arbeitet man mit Benzol und Wasser auf, chromatographierte den Rückstand der Benzolphase an 75 g Kieselgel und eluierte neben anderen Produkten mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Essigester 502 mg (21%) **25c**, aus Äthanol Schmp. 132°.

IR: 1722, breite Bande bei 1600–1660/cm.

UV: 327 nm ($\epsilon = 13900$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.09, s 1.11; CH_2 -5 s 2.15; CH_2 -7 „d“ mit Signalen bei 2.40, 2.46; NCH_2 d 4.46, d 4.83 ($J = 15$ Hz); OCH_2 s 5.15; 3-H s 5.83; C_6H_5 m 6.5–6.75 (2H), m 6.75 bis 7.2 (8H), s 7.19 (5H).

$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ (466.6) Ber. C 77.23 H 6.48 N 6.00 Gef. C 77.26 H 6.36 N 5.79

Beim Schütteln von **25c** mit *Palladium/Kohle* in Äthanol unter *Wasserstoff* wird im UV-Spektrum praktisch keine Veränderung wahrgenommen, da auch **25a** bei ca. 330 nm absorbiert. Läßt man die so erhaltene Lösung an der Luft stehen, erscheint sehr schnell der Chromophor von **16**.

3.6.6-Trimethyl-1-äthyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-indazolinon-(4) (**26a**): 0.46 g (5 mMol) **21a** wurden wie bei **25a** umgesetzt, doch konnte das rohe **26a** nicht zur Kristallisation gebracht werden.

IR: 1635 (Sch.), 1605/cm.

UV: 332 nm.

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.08; CH_3CH_2 t 1.19, q 3.28; 3- CH_3 d 1.26; CH_2 -5,7 s 2.14 (4H); 3-H q 4.43.

Acetylderivat 26b: Man setzte 0.46 g (5 mMol) **21a** wie bei **25b** um, acetylierte 20 Stdn., chromatographierte das Produkt an 75 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/30\%$ Essigester 487 mg (39%) **26b**, aus Toluol/Petroläther Schmp. 118°.

IR: 1590–1690/cm.

UV: 324 nm ($\epsilon = 13600$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.06, s 1.09; CH_3CH_2 t 1.06, m (2 q ?) um 3.5; 3- CH_3 d 1.36; CH_3CO s 2.08; CH_2 -5 s 2.15; CH_2 -7 schmales „d“ 2.19; 3-H q 4.97.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (250.3) Ber. C 67.17 H 8.86 N 11.19 Gef. C 67.07 H 8.79 N 11.16

6.6-Dimethyl-3-äthyl-1-propyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-indazolinon-(4) (**27a**): 0.57 g (5 mMol) **21b** wurden wie bei **25a** umgesetzt, doch konnte das rohe **27a** nicht zur Kristallisation gebracht werden.

UV: 335 nm.

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s δ 1.10; H_3C in den Seitenketten um 1.0; CH_2 in den Seitenketten 1.3 bis 1.9; CH_2 -5,7 s 2.16 (4H); NCH_2 t 3.23; 3-H dd um 4.36.

Acetylderivat 27b: Man setzte 0.57 g (5 mMol) **21b** wie bei **25b** um, acetylierte 20 Stdn., dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 467 mg (34%) **27b**, Schmp. 115°.

IR: 1590–1690/cm.

UV: 325 nm ($\epsilon = 15400$).

NMR: H_3CCC t δ 0.92, t 1.06; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ s 1.12 (breit); CH_2 in den Seitenketten 1.2–2.2; H_3CO s 2.13; CH_2 -5 „s“ 2.22, „s“ ca. 2.28; CH_2 -7 s 2.28; NCH_2 m 3.0–4.0; 3-H breites t 4.98.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (278.4) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 Gef. C 68.87 H 9.31 N 9.94

1.6.6-Trimethyl-3-phenyl-2-acetyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-1H-indazolinon-(4) (**28**): 0.67 g (5 mMol) **5a** wurden wie bei **25b** umgesetzt. Man chromatographierte an 75 g Kieselgel und eluierte mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/30\%$ Essigester 675 mg (45%) öliges **28**, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

IR: 1600–1690/cm.

UV: 320, 225 (Sch.) nm ($\epsilon = 11600, 8400$).

NMR: $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}$ breites s δ 1.08; H_3CO s 1.95; CH_2 -5 s 2.15; CH_2 -7 verbreitertes s 2.31; NCH_3 s 3.23; 3-H s 5.89; C_6H_5 schmales m um 7.26.