

Wolfgang Sucrow\* und Marion Slopianka

Enhydrazine, 5<sup>1)</sup>

## Enhydrazone aus carbonyl-aktivierten Acetylenverbindungen

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

(Eingegangen am 25. Juli 1972)

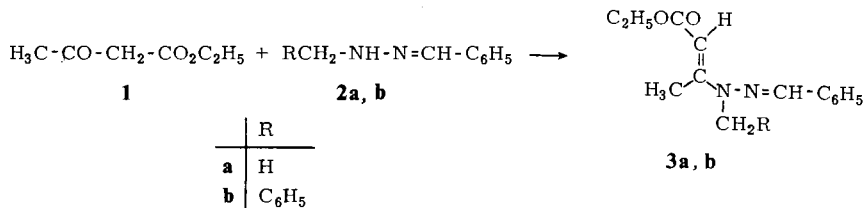
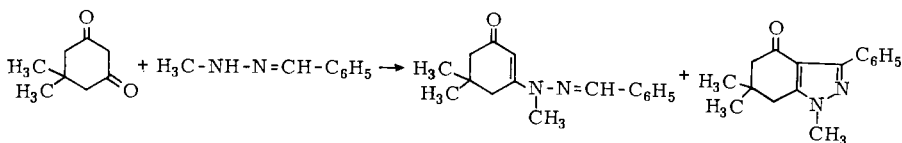
Aus den Hydrazonen **2** werden die Enhydrazone **3** mit Acetessigester, die Enhydrazone **6** und **7** mit Acetylen-carbonsäureestern, **10**, **11** und **13** mit Acetylen-ketonen und **15** und **17** mit Acetylen-aldehyden erhalten. Die Produkte haben *E*-Konfiguration und entstehen durch *syn*-Addition an die Dreifachbindung. Nur bei Phenylpropionaldehyd (**14**) konnte auch *anti*-Addition mit nachfolgendem Ringschluß zu den Pyrazolen **16** beobachtet werden.

Enehydrazines, 5<sup>1)</sup>

### Enehydrazones from Carbonyl Activated Acetylenic Compounds

The enehydrazones **3** are obtained from the hydrazones **2** with ethyl acetoacetate, the enehydrazones **6** and **7** with acetylene carboxylates, **10**, **11** and **13** with acetylene ketones, and **15** and **17** with acetylene aldehydes. The products have *E*-configuration and are formed by *syn*-addition to the triple bond. Only in the case of phenylpropionaldehyde (**14**) *anti*-addition followed by cyclization to the pyrazoles **16** has been observed.

In der vorausgehenden Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die Umsetzung von Dimedon mit Hydrazonen beschrieben, z. B.



<sup>1)</sup> 4. Mitteil.: W. Sucrow, M. Slopianka und A. Neophytou, Chem. Ber. **105**, 2143 (1972).

Im Gegensatz zu den cyclischen 1,3-Diketonen<sup>2)</sup> reagieren offenkettige  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen nicht immer glatt. Von einigen untersuchten Vertretern gab nur der Acetessigsäure-äthylester (**1**) in siedendem Benzol oder Äthanol bei Gegenwart von Essigsäure die kristallinen Enhydrazone **3a** und **3b**; Pyrazolderivate konnten wir auch in stark saurem Medium nicht beobachten.

Folgende Befunde sprechen für die *E*-Konfiguration von **3**:

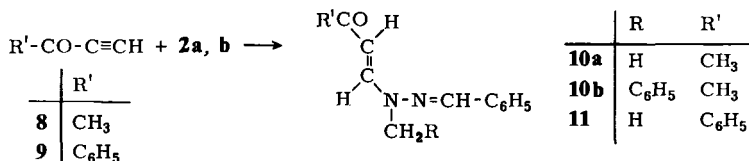
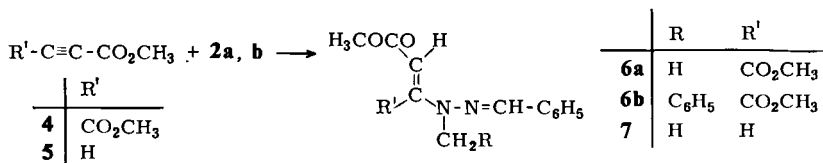
1. Die tiefe Lage der Croton-Methylgruppen-Signale im NMR-Spektrum bei 2.7 bzw. 2.8 ppm (vgl. hierzu l. c.<sup>3)</sup>).

2. Zusatz von Tris-(dipivalomethanato)europium in Schritten von 0.04, 0.08 und 0.14 Äquivalenten komplexiert **3a** an der Estergruppe und verschiebt die Protonensignale der Hydrazongruppe (NCH<sub>3</sub> und =CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) sowie des Estermethyls nur wenig, das Olefinproton des Crotonester-Teils stark und die Signale der Ester-Methylengruppe sowie des Croton-Methyls sehr stark (s. exp. Teil). Ester- und Methylengruppe müssen also auf derselben Seite der Doppelbindung stehen.

3. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von **3a** mit denen der auf Grund ihrer vicinalen Kopplungskonstanten sicher *E*-konfigurierten Verbindungen **7**, **10** und **11** (s. unten).

4. Das relativ hohe Dipolmoment des Derivats **3a** von 3.5 D, das den von *Huisgen* für *E*-konfigurierte  $\beta$ -Amino-acrylester angegebenen entspricht<sup>4)</sup>, auch wenn der Anteil des Azomethin-Moments am Gesamtmoment von **3a** nur grob abgeschätzt wird. Das Dipolmoment des Acrylester-Analogen **7** beträgt 4.0 D.

Eine der eben beschriebenen vergleichbare Reaktion liegt in der Umsetzung eines Enoläthers, nämlich des 3-Äthoxy-2-cyanacrylsäure-äthylesters mit Hydrazonen vor<sup>5)</sup>.



Vielseitiger ist nach unseren bisherigen Erfahrungen die Darstellung von Enhydrazonen durch Addition der Hydrazone an Acetylen-carbonylverbindungen. Sie verläuft in ähnlich glatter Weise wie die Addition von (besonders sekundären) Aminen<sup>6)</sup>.

<sup>2)</sup> W. Sucrow, C. Mentzel und M. Slopianka, in Vorbereitung.

<sup>3)</sup> H. Ahlbrecht, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 545; J.-C. Chalchat, F. Theron und R. Vessière, Ann. Chimie [XIV] **5**, 453 (1970).

<sup>4)</sup> R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).

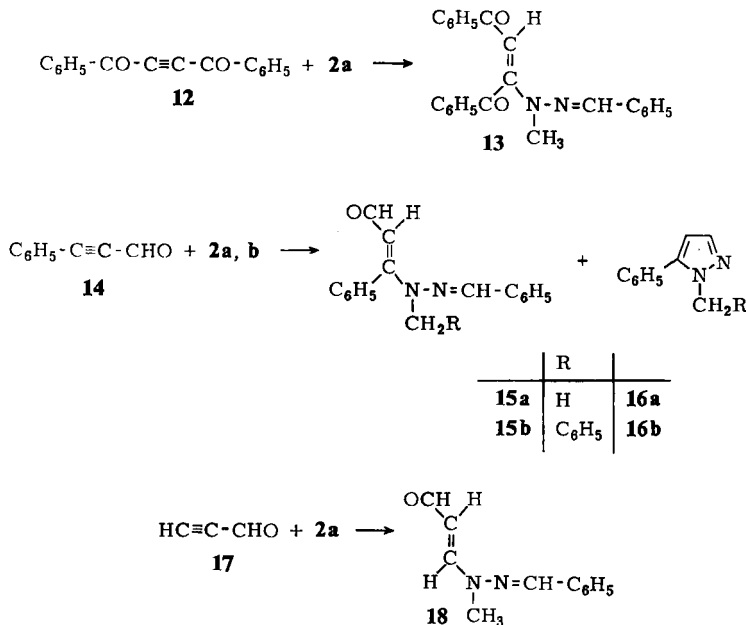
<sup>5)</sup> P. Schmidt, K. Eichenberger, M. Wilhelm und J. Druey, Helv. chim. Acta **42**, 349 (1959); H. Dorn und H. Dilcher, Z. Chem. **8**, 420 (1968).

<sup>6)</sup> E. Winterfeldt, Neuere Methoden der präp. org. Chemie, Bd. **6**, S. 230, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970.

Schon bei Raumtemperatur, sicherer mit nachfolgendem Erwärmen in Äthanol oder Benzol, erhält man die kristallinen Addukte in meist guten Ausbeuten. Acetylen-dicarbon säure-dimethylester bildet die Verbindungen **6a** und **6b**, die den aus sekundären Aminen erhaltenen<sup>4,7)</sup> weitgehend entsprechen. Bei der Addition von **2a** an Propiolsäure-methylester erhält man ein Addukt **7**, bei dem die vicinale Kopplungskonstante der Olefindubletts von 13.5 Hz die *syn*-Addition des Hydrazons an die Dreifachbindung zum *E*-konfigurierten Enhydrazon beweist (vgl. l. c.<sup>8)</sup>). Die Addition von **2a** an Methyl- oder Phenylpropiolsäureester gelang nicht.

Wie im Falle von **5** ergibt die Addition von Hydrazonen an die Acetylen-ketone **8** und **9** Produkte mit Kopplungskonstanten der Olefindubletts um 13 Hz. Die Verbindungen ähneln in ihren Eigenschaften den durch Reaktion von sekundären Aminen mit Acetylen-ketonen<sup>9)</sup> erhaltenen. Die Addition von **2a** an Dibenzoylacetylen (**12**) ergibt das in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Enhydrazon **13**, dessen Struktur aus Analogiegründen und nach Vergleich seines UV- und IR-Spektrums mit denen der vorbenannten Enhydrazone gefolgert wird. Die Addition von **2a** an Acetyl-phenylacetylen<sup>10)</sup> gelang nicht.

In keinem Fall konnten wir bei den bisher erwähnten Acetylenverbindungen Hinweise auf Addition zu *Z*-konfigurierten Enhydrazonen erhalten. Anders ist die Situation bei der Umsetzung von Phenylpropiolaldehyd (**14**). Während sich in neutralem Äthanol mit **2a** in mäßiger Ausbeute das Addukt **15a** bildet, erhält man



<sup>7)</sup> E. Winterfeldt und H. Preuss, Chem. Ber. **99**, 450 (1966).

<sup>8)</sup> W. E. Truce und D. G. Brady, J. org. Chemistry **31**, 3543 (1966).

<sup>9)</sup> R. Mestres, J. chem. Soc. Perkin I **1972**, 805.

<sup>10)</sup> F. Normant und M. Bourgain, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2659.

mit **2a, b** in Gegenwart von Eisessig ein Gemisch aus **15a, b** und den Pyrazolen **16a, b**. Steigert man den Anteil von Eisessig in Äthanol auf 25%, so wird **16a** das Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 72%. Dieser Befund bestätigt die Auffassung, daß die *syn*-Addition zu *E*-konfigurierten Enaminen nur bei geringer Protonenkonzentration eintreten kann, während ein höheres Protonenangebot den Angriff der Protonen auf das Primäraddukt der nucleophilen Addition von der Rückseite her ermöglicht<sup>6)</sup>, also zu *anti*-Addition und Bildung des *Z*-konfigurierten Produkts führt, das durch Um-Hydrasonisierung den Ring zum Pyrazol schließt.

Bei der Umsetzung von Propionaldehyd (**17**) mit **2a** zum Enhydrazon **18** oder auch mit **2b** konnten wir die Bildung von Pyrazolen nicht nachweisen.

Wir danken dem ERP-Sondervermögen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. — Die Elementaranalysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass, die Messungen der Dipolmomente Frau Dr. H. Juds.

## 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, das Dipolmoment mit dem Dipolmeter nach Dr. K. Slevogt bestimmt.

(2*E*)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)crotonsäure-äthylester (**3a**): Die Lösung von 0.65 g (5 mmol) Acetessigester (**1**), 0.67 g (5 mmol) Benzaldehyd-methylhydrazon (**2a**) und 0.3 ml Eisessig in 15 ml absol. Benzol wurde 1 h am Wasserabscheider gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Methanol und erhielt 0.77 g (63%) **3a**, blaßgelbe Schuppen, Schmp. 111°, Dipolmoment 3.49 D.

IR: 1700, 1620, 1592, 1570, 1560 (Sch)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  345 (Sch), 337, 260 (Sch), 252 (Sch), 235 nm ( $\epsilon = 43\,500, 45\,000, 6\,500, 8\,300, 9\,900$ ).

Tab. 1. NMR von **3a** ( $\delta$ -Werte)

Äquivalente Eu(DPM) <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C—C=	NCH <sub>3</sub>	COCH=	N=CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
0.0	t 1.25, q 4.11	s 2.71	s 3.20	s 5.15	s 7.43	m 7.2—7.4, m 7.4—7.7
0.0375	1.33 4.35	2.88	3.30	5.37	7.62	7.3—7.5 7.5—7.8
0.075	1.47 4.80	3.20	3.39	5.70	7.66	7.3—7.5 7.5—7.8
0.136	1.83 6.12	4.18	3.62	6.60	7.76	7.3—7.5 7.5—7.9

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.28 H 7.31 N 11.51

Ohne Zusatz von Essigsäure betrug die Ausbeute 8%, mit *p*-Toluolsulfonsäure 5%, jedoch in Äthanol mit Essigsäure wie oben 54%.

(2*E*)-3-(1-Benzyl-2-benzylidenhydrazino)crotonsäure-äthylester (**3b**): Wie bei **3a**, jedoch mit 1.05 g (5 mmol) Benzaldehyd-benzylhydrazon (**2b**). Man erhielt aus Methanol 0.68 g (42%) **3b**, Schmp. 125°.

IR (CCl<sub>4</sub>): 1700, 1620, 1595, 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  343 (Sch), 334, 260 (Sch), 250 (Sch), 233 nm ( $\epsilon = 52500, 55100, 10000, 12200, 12700$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$   $\delta$  t 1.18; q 4.05;  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$  2.81;  $\text{NCH}_2-$  s 4.97;  $\text{COCH}=\text{s}$  5.15;  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  6.9–7.5.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (322.4) Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69 Gef. C 74.48 H 6.88 N 8.74

2-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (**6a**): 0.71 g (5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**4**), 0.67 g **2a** und 0.3 ml Essigsäure wurden wie bei **3a** umgesetzt. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.91 g (66%) farblose Kristalle, Schmp. 144°.

IR: 1746, 1692, 1625, 1595, 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  339 (Sch), 328, 262 (Sch), 247 (Sch), 228 nm ( $\epsilon = 37400, 40400, 4500, 5200, 7900$ ).

NMR:  $\text{NCH}_3$   $\delta$  s 3.15;  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 3.65, s 3.96;  $\text{COCH}=\text{s}$  4.97;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.2–7.6.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (276.3) Ber. C 60.86 H 5.84 N 10.14 Gef. C 60.70 H 6.03 N 10.44

In Äthanol ohne Säurezusatz bei 0° erhält man in 30 min praktisch das gleiche Resultat.

2-(1-Benzyl-2-benzylidenhydrazino)maleinsäure-dimethylester (**6b**): 0.71 g **4**, 1.05 g (5 mmol) **2b** und 0.3 ml Essigsäure wurden wie bei **3a** umgesetzt. Man kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.68 g (39%) **6b**, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 112°.

IR: 1758, 1704, 1620 (Sch), 1598, 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  336 (Sch), 325, 260 (Sch), 248 (Sch), 228 nm ( $\epsilon = 39800, 43000, 5500, 6700, 9800$ ).

NMR:  $\text{CO}_2\text{CH}_3$   $\delta$  s 3.71, s 4.11;  $\text{CH}_2$  breites s 5.03;  $\text{COCH}=\text{s}$  5.10;  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.2–7.7.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 68.40 H 5.71 N 7.91

(2E)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)acrylsäure-methylester (**7**): Die Lösung von 0.42 g (5 mmol) Propiolsäure-methylester (**5**) und 0.67 g (5 mmol) **2a** in 20 ml Äthanol wurde 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte den Rückstand aus Methanol und erhielt 0.74 g (68%) **7**, Schmp. 109°, Dipolmoment 4.00 D.

IR: 1712, 1635 (breit), 1597, 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  336, 328, 258 (Sch), 246 (Sch), 231 nm ( $\epsilon = 41500, 41500, 8200, 10900, 11600$ ).

NMR:  $\text{NCH}_3$   $\delta$  s 3.23;  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 3.75;  $\text{COCH}=\text{d}$  5.25 ( $J = 13.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.3–7.55, m 7.55–7.8;  $\text{NCH}=\text{d}$  7.94 ( $J = 13.5$  Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (218.3) Ber. C 66.04 H 6.47 N 12.84 Gef. C 66.07 H 6.47 N 12.83

(3E)-4-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-3-buten-2-on (**10a**): 0.34 g (5 mmol) 3-Butin-2-on (**8**) und 0.67 g **2a** wurden wie bei **7** umgesetzt. Man kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.73 g (72%) **10a**, blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 110°.

IR: 1679, 1610, 1530–1590  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  347, 267 (Sch), 248, 231 nm ( $\epsilon = 45000, 5700, 8800, 9400$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}$   $\delta$  s 2.21;  $\text{NCH}_3$  s 3.24;  $\text{COCH}=\text{d}$  5.67 ( $J = 13.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.3–7.55, m 7.55–7.8;  $\text{NCH}=\text{d}$  7.87 ( $J = 13.5$  Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (202.3) Ber. C 71.26 H 6.98 N 13.85 Gef. C 71.60 H 7.04 N 13.94

In siedendem Benzol erhielt man mit 0.3 ml Essigsäure 67% **10a**, ohne Essigsäure 56%. Die Reaktion in Äthanol lief auch bei 0° ab.

(3E)-4-(1-Benzyl-2-benzylidenhydrazino)-3-buten-2-on (**10b**): 0.34 g (5 mmol) **8**, 1.05 g (5 mmol) **2b** und 0.3 ml Essigsäure wurden wie bei **3a** umgesetzt. Man kristallisierte aus Methanol und erhielt 1.12 g (78%) **10b**, Schmp. 124°.

IR: 1670, 1550–1590  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  345, 268, 254, 247 nm ( $\epsilon = 35200, 7500, 10100, 10100$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{CCO}$   $\delta$  s 2.24;  $\text{NCH}_2$  s 5.00 (breit);  $\text{COCH}=\text{d}$  5.77 ( $J = 13.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.2–7.6, m 7.6–7.8;  $\text{NCH}=\text{d}$  8.15 ( $J = 13.5$  Hz).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$  (278.4) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.06 Gef. C 77.67 H 6.51 N 10.20

(2*E*)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-1-phenyl-2-propen-1-on (**11**): 0.65 g (5 mmol) Benzoylacetylen (**9**), 0.67 g **2a** und 0.15 ml Essigsäure wurden wie bei **3a** umgesetzt. Man kristallisierte aus Methanol und erhielt 0.89 g (67%) **11**, Schmp. 125°.

IR: 1659, 1600, 1585, 1575, 1520–1560  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  378, 279 (Sch), 253, 240 nm ( $\epsilon = 39600, 7100, 13700, 14100$ ).

NMR:  $\text{NCH}_3$   $\delta$  s 3.31;  $\text{COCH}=\text{d}$  6.45 ( $J = 13.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{m}$  7.3–7.9, m 7.9–8.1;  $\text{NCH}=\text{d}$  8.13 ( $J = 13.5$  Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.52 H 6.05 N 10.66

(2*E*)-2-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**13**): Die Lösung von 0.35 g (1.5 mmol) Dibenzoylacetylen (**12**), 0.24 g (1.8 mmol) **2a** und 0.1 ml Essigsäure in 20 ml absol. Benzol wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, kristallisierte das in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Produkt aus DMF und erhielt 0.48 g (87%) **13**, Schmp. 245°.

IR: 1692, 1631, 1600, 1580, 1530 (breit)  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  380, 259, 239 nm ( $\epsilon = 39400, 19400, 18500$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (368.4) Ber. C 78.24 H 5.47 N 7.60 Gef. C 78.30 H 5.44 N 7.48

Reaktion von Phenylpropionaldehyd (**14**) mit **2a**

a) Die Lösung von 0.39 g (3 mmol) **14** und 0.40 g (3 mmol) **2a** in 13 ml Äthanol wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$  Essigester an 60 g Kieselgel und erhielt 0.22 g (28%) kristallinen (2*E*)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)zimtaldehyd (**15a**), aus Methanol Schmp. 126°.

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3075, 3040, 2850, 1660 (breit), 1585  $\text{cm}^{-1}$  (breit).

UV:  $\lambda$  371 (Sch), 357.5, 256, 236 (Sch) nm ( $\epsilon = 25000, 36000, 17300, 14500$ ).

NMR:  $\text{NCH}_3$   $\delta$  s 3.20;  $\text{COCH}=\text{d}$  6.38 ( $J = 9$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.1–7.8;  $\text{N}=\text{CH}$  s 7.79;  $\text{CHO}$  d 9.05 ( $J = 9$  Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.21 H 5.95 N 10.57

b) Wie unter a), jedoch bei Gegenwart von 0.16 ml Essigsäure. Bei der Chromatographie eluierte man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$  Essigester 246 mg (52%) 1-Methyl-5-phenylpyrazol (**16a**), Sdp. 60–90°/0.2 Torr (Bad) (Lit.<sup>11)</sup>: 127°/10 Torr).

UV:  $\lambda$  239 nm ( $\epsilon = 10000$ ) (Lit.<sup>12</sup>): 249.5 nm ( $\epsilon = 10000$ ) in Cyclohexan).

NMR: genau wie l. c.<sup>13</sup>. Pikrat-Schmp. 144° (Lit.<sup>11</sup>): Schmp. 143–144°).

Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$  Essigester eluierte man 22 mg (3%) **15a**.

c) Man tropfte die Lösung von 0.40 g **2a** in 15 ml Äthanol zur Lösung von 0.39 g **14** in 15 ml Äthanol und 10 ml Essigsäure, kochte 1 h, arbeitete wie oben auf, chromatographierte mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$  Essigester, destillierte bei 0.2 Torr/60–90° (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 0.34 g (72%) **16a** (Eigenschaften wie oben). Der Anteil an **15a** betrug nur 10 mg.

<sup>11)</sup> K. v. Auwers und W. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 528 (1925).

<sup>12)</sup> D. Dal Monte, A. Mangini und R. Passerini, Gazz. chim. ital. **86**, 797, 824 (1956); I. L. Finar, J. chem. Soc. [London] **B** **1968**, 725.

<sup>13)</sup> J.-L. Aubagnac, J. Elguero und R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France **1969**, 3306.

*Reaktion von Phenylpropionaldehyd (14) mit 2b*

a) Die Lösung von 0.65 g (5 mmol) **14** und 1.05 g (5 mmol) **2b** in 20 ml Äthanol wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$  Essigester an 100 g Kieselgel und erhielt 0.48 g (36%) kristallinen (2*E*)-3-(1-Benzyl-2-benzylidenhydrazino)zimtaldehyd (**15b**), aus Toluol Schmp. 158°.

IR: 3070, 3040, 2840, 1640 (breit), 1570  $\text{cm}^{-1}$  (breit).

UV:  $\lambda$  354, 341 (Sch), 256, 234 nm ( $\epsilon = 27\,600, 22\,600, 14\,900, 13\,800$ ).

NMR:  $\text{CH}_2$   $\delta$  s 5.00 (breit);  $\text{COCH}=\text{d}$  6.39 ( $J = 8.5$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.0--7.6;  $\text{N}=\text{CH}$  s 7.67;  $\text{CHO}$  d 9.11 ( $J = 8.5$  Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 80.80 H 5.95 N 8.33

b) Wie unter a), aber mit Zusatz von 0.3 ml Essigsäure. Bei der Chromatographie eluierte man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/5\%$  Essigester 0.28 g (24%) 1-Benzyl-5-phenylpyrazol (**16b**), Sdp. 140 bis 160°/18 Torr (Lit.<sup>14</sup>): Sdp. 132°/9 Torr).

UV:  $\lambda$  249 (Sch), 232, Endabsorption bei 205 nm ( $\epsilon = 11\,700, 15\,400, \text{ca. } 40\,000$ ).

NMR:  $\text{CH}_2$   $\delta$  s 5.40 (breit); 4-H d 6.39 ( $J = 2$  Hz);  $\text{C}_6\text{H}_5$  m 7.0--7.6; 3-H d 7.67 ( $J = 2$  Hz).

Pikrat-Schmp. 112° (Lit.<sup>14</sup>): Schmp. 109°).

Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$  Essigester eluierte man 0.16 g (9%) **15b**.

(2*E*)-3-(2-Benzyliden-1-methylhydrazino)acrolein (**18**): Die Lösung von 0.67 g (5 mmol) **2a** in 10 ml Äthanol wurde bei 0° zur Lösung von 0.27 g (5 mmol) Propionaldehyd (**17**) in 10 ml Äthanol getropft. Man rührte 30 min bei Raumtemp. und 10 min in der Siedehitze, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/15\%$  Essigester und erhielt 0.52 g (55%) **18**, aus Toluol Schmp. 55°.

IR: 2830, 2770, 1640 (breit), 1600 (breit), 1575  $\text{cm}^{-1}$ .

UV:  $\lambda$  342, 332 (Sch), 263 (Sch), 248, 230 (Sch) nm ( $\epsilon = 37\,200, 35\,000, 4\,500, 9\,500, 6\,700$ ).

NMR:  $\text{NCH}_3$   $\delta$  s 3.28;  $\text{COCH}=\text{dd}$  ca. 5.60 ( $J = 8$  und 14 Hz, Signal erscheint gelegentlich verbreitert, Signallage wechselnd);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{und NCH}=\text{m}$  7.3--7.5, m 7.5--7.7;  $\text{CHO}$  d 9.29 ( $J = 8$  Hz).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  (188.2) Ber. C 70.19 H 6.43 N 14.88 Gef. C 70.13 H 6.54 N 14.89

Versuche bei Gegenwart von Essigsäure ein Pyrazolderivat nachzuweisen, führten nicht zum Erfolg. Dies gilt auch für die Umsetzung mit **2b**; das ölige Enhydrazon wurde nicht weiter charakterisiert.

<sup>14</sup> K. v. Auwers und H. Hollmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1293 (1926).