

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 7

S. 2161–2486

Enhydrazine, 10¹⁾

Einige aliphatische Enhydrazone

Vasilios Bardakos^{1a)}, *Wolfgang Sucrow** und *Axel Fehlauer*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 17. Dezember 1974

Die Enhydrazone **1a**–**g**, **2a**, **c**, **d**, **f**, **g** und **3a**–**d**, **f**, **g** werden durch Addition aliphatischer Hydrazone an carbonylaktivierte Acetylenverbindungen dargestellt und ihre NMR- und UV-Spektren verglichen. Einige Thermolyse-Produkte werden beschrieben.

Enehydrazines, 10¹⁾

Some Aliphatic Enehydrazones

The enehydrazones **1a**–**g**, **2a**, **c**, **d**, **f**, **g** and **3a**–**d**, **f**, **g** are prepared by addition of aliphatic hydrazones to carbonyl activated acetylenic compounds and their n. m. r. and u. v. spectra are compared. Some products of thermolysis are described.

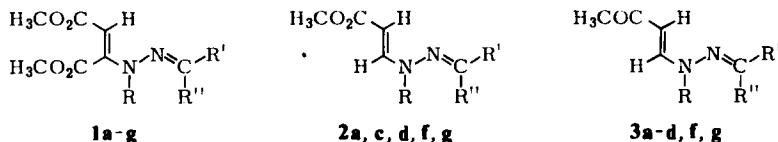
Gelegentlich der Darstellung von 1-Alkyl-3-hydroxy-5-pyrazolcarbonsäureestern haben wir zwei aliphatische Enhydrazone (**1a** und **g**) erhalten, die sich auffallend in ihren UV-Spektren unterscheiden: **1a** besitzt ein Absorptionsmaximum bei 296 nm mit einer Extinktion von ca. 34000, während **1g** bei 288 nm mit einer Extinktion von nur 12000 absorbiert. Ebenfalls sind die Lagen des Olefinprotons im Maleinsäureteil mit 4.9 ppm für **1a** und 4.3 ppm für **1g** recht verschieden¹⁾.

Um festzustellen ob sich diese Daten bei schrittweiser Veränderung des Hydrazonteils gesetzmäßig verschieben, haben wir eine Reihe aliphatischer Enhydrazone der allgemeinen Strukturen **1**, **2** und **3** durch Addition von Monoalkylhydrazonen an die entsprechenden carbonyl-aktivierten Acetylenverbindungen dargestellt.

¹⁾ 9. Mittell.: *W. Sucrow, C. Mentzel und M. Slopianka*, Chem. Ber. **107**, 1318 (1974).

^{1a)} Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes. Heimatanschrift: Laboratorium für Organische Chemie, Nationale Technische Hochschule Athen, Athen, Griechenland.

Verbindung **2d** ist unlängst von *Baumes* und Mitarbb.²⁾ beschrieben worden. *Heine* und Mitarbb.³⁾ haben ähnliche Additionen an 1,4-Diphenyl-2-butan-1,4-dion vorgenommen und auch die von uns nicht dargestellte Verbindung **2e** als Diäthylester beschrieben. Alle Autoren betonen die geringe Beständigkeit der Enhydrazone.



	R	R'	R''
a	C ₂ H ₅	CH ₃	* H
b	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H
c	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	H
d	CH ₃		-[CH ₂] ₄ -
e	CH ₃		-[CH ₂] ₅ -
f	CH ₃	CH ₃	CH ₃
g	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃

Die C=C-Doppelbindung der Verbindungen liegt in der *E*-Konfiguration vor. Für die Strukturtypen **2** und **3** kann das leicht an der großen Kopplungskonstanten von 12.5 bis 13.5 Hz für die olefinischen Protonen abgelesen werden, für die Verbindungen **1** zeigt die auf der Esterseite besonders starke Verschiebung mit Eu(DPM)₃ für die Aldehyd-Enhydrazone am Beispiel **1a**, wie schon früher am Benzyliden-methylhydrazinocrotonsäureester dargelegt⁴⁾, ebenfalls die *E*-Konfiguration an; diese Methode versagt jedoch für die Keton-Enhydrazone **1e–g**, da die durch das Reagenz bewirkte Verschiebung hier für die Estergruppe an C-2 und die Alkylgruppe an N-1 von gleicher Größenordnung ist. Auch dies dürfte eine Folge der weiter unter diskutierten Verdrillung der Keton-Enhydrazone sein. Die IR- und NMR-Signale der Estergruppen in **1d–g** entsprechen denen von **1a–c**, aber daraus ist der Schluß auf die *E*-Konfiguration von **1d–g** mit geringerer Sicherheit zu ziehen⁵⁾ als aus dem charakteristisch hohen Dipolmoment von 4.48 D für **1e**. Nach *Huisgen* und Mitarbb.⁵⁾ besitzen Aminofumarsäureester und *Z*-konfigurierte Aminocrotonsäureester Dipolmomente von 1.7 bis 2.8 D, ihre *E*-konfigurierten Diastereomeren solche von 3.0 bis 4.3 D (vgl. auch l. c.⁴⁾).

Die Imin-Doppelbindung der Aldehyd-Enhydrazone ist, wie allgemein bei *N,N*-disubstituierten Aldehyd-Hydrazonen^{6,7)}, sicher ebenfalls *E*-konfiguriert, da nur bei dieser Anordnung eine sterische Wechselwirkung der Reste R und R' vermieden wird.

²⁾ R. Baumes, R. Jacquier und G. Tarrago, Bull. Soc. Chim. France **1974**, 1147.

³⁾ H. W. Heine, T. R. Hoye, P. G. Williard und R. C. Hoye, J. Org. Chem. **38**, 2984 (1973).

⁴⁾ W. Sucrow und M. Slopianka, Chem. Ber. **105**, 3807 (1972).

⁵⁾ R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).

⁶⁾ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, Tetrahedron **24**, 3923 (1968).

⁷⁾ G. J. Karabatsos und K. L. Krumel, Tetrahedron **23**, 1097 (1967).

Die Lage der Olefinprotonen des Enaminteils im NMR verschiebt sich zu höherem Feld je sperriger besonders der Iminteil wird (Tab.). In den Aldehydhydrazonen **1a–c** und **2a, c** liegt das Olefinproton zwischen 4.8 und 5.0 ppm, in **3a–c** bei 5.5 ppm. Diese tiefen Lagen werden offenbar durch die Wechselwirkung der Imin- mit der Enamindoppelbindung in einem etwa eben angeordneten Molekül bewirkt, in dem sich die π -Elektronen der Enamindoppelbindung, das nicht bindende Elektronenpaar des 1-Stickstoffs und das π -Elektronenpaar der Imin-Bindung parallel anordnen. In den Ketonhydrazonen dagegen führt die sterische Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen R und R' (bzw. R'') zu einem Herausdrehen der Imin-Doppelbindung aus der Molekülebene. Dadurch wird die Entschirmung der Enamin-Olefin-Protonen vermindert, ihre Signale erscheinen dann bei höherem Feld nämlich bei 4.3 bis 4.6 ppm in **1d–g** und **2d–g** und bei 4.8 bis 5.0 ppm in **3d, f, g** (Tab.). Da ein gleicher Effekt in den Reihen **2** und **3** auch an dem anderen Enamin-Olefin-Proton beobachtet wird (7.6 bis 7.8 ppm für Aldehyd- und 7.3 bis 7.5 ppm für Ketonhydrazone) (Tab.), sind offenbar beide durch Rotation um die N–C-Einfachbindung denkbaren ebenen Konformeren mit π -Elektronen parallel zum nichtbindenden Elektronenpaar am N-1 vertreten. Verdrillungen aus diesen ebenen Konformationen würden die beschriebene Beeinflussung der N-Substituenten durch an der 1-Estergruppe komplexiertes $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ erklären.

Lage der Enamin-Olefinprotonensignale im NMR und UV-Spektren von
 $\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)-\text{NR}-\text{N}=\text{CR}'\text{R}''$ und $\text{XCO}-\text{CH}_2=\text{CH}_\beta-\text{NR}-\text{N}=\text{CR}'\text{R}''$

	H_α (ppm)	H_β (ppm)	λ_{max} (nm)	ϵ
1a	4.88		296	33900
b	4.82		296	21100
c	4.81		308	16200
d	4.63		299	14400
e	4.63		294	13100
f	4.55		294	14100
g	4.30		288	12000
2a	4.98	7.78	296	24600
c	5.04	7.57	299	12000
d ²⁾	4.55	7.43	289	13200
e ³⁾	4.50	7.38		
f	4.42	7.30	287	17100
g	4.25	7.39	283	18600
3a	5.50	7.79	314	28000
b	5.50	7.82	317	23600
c	5.50	7.61	327	21800
d	5.01	7.39	315	18600
f	4.91	7.34	313	24000
g	4.77	7.47	316	17500

Mit gewissen Abweichungen (z. B. **1c** und **1d**) werden die UV-Maxima in den Reihen **1** und **2** bei Zunahme der sterischen Behinderung im Hydrazonteil hypsochrom verschoben. Die Aldehydhydrazone **1a, b** und **2a, c** absorbieren bei 296–299 nm, die Ketonhydrazone **1e–g** und **2d, f, g** bei 283–294 nm (Tab.).

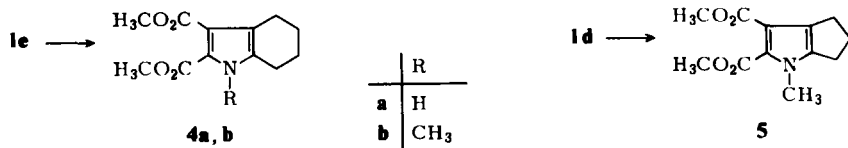
Bei Mono- und Dimethylhydrazonen einfacher Aldehyde und Ketone bewirkt die Verdrehung der Imin-Doppelbindung aus der Molekülebene eine bathochrome Verschiebung der UV-Maxima^{6, 8, 9)}. In den Enhydrazonen **1** und **2** ist jedoch hauptsächlich der β -Aminoacrylester-Chromophor für die UV-Absorption bestimmend, und die Beteiligung des Iminsystems ist von untergeordneter Bedeutung. Tatsächlich nähern sich die UV-Maxima der stark verdrillten Vertreter von **1** und **2** denen der Aminomaleinester und β -Aminoacrylester bei 282 nm⁵⁾ deutlich an. Außerdem werden die UV-Maxima von **1a**, **1e** und **3b** von Wasser bathochrom und von Cyclohexan hypsochrom verschoben, also entgegengesetzt zu den bei Mono- und Dialkylhydrazonen beobachteten Verschiebungen. Bei *N*-Methyl-*N*-phenylhydrazonen, wo der Anilinteil für das UV-Spektrum bestimmend ist, wird ebenfalls hypsochrome Verschiebung bei nichtplanaren Vertretern beobachtet⁷⁾.

Generell nehmen mit der Verdrillung des Hydrazonteils die Extinktionen ab⁶⁻⁹⁾, jedoch ist bei einem Vergleich Vorsicht geboten, da die meisten Enhydrazone ölig, schwer zu reinigen und sehr empfindlich sind.

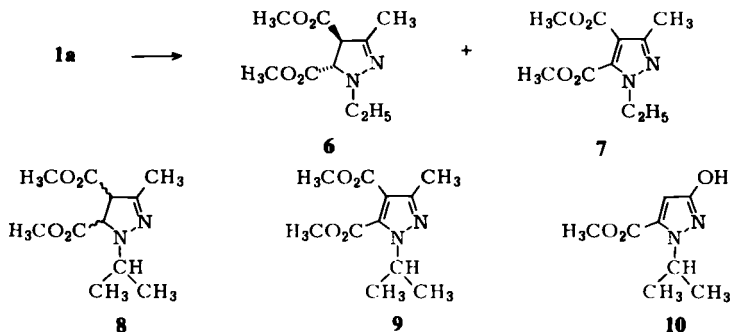
Bei den Enhydrazonen der Reihe **3** konnten wir keine klare Abhängigkeit der UV-Absorption von der Struktur feststellen (Tab.), was weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet erforderlich macht.

Baumes und Mitarbb.²⁾ haben eine Reihe von Pyrrolderivaten über in der Regel nicht-isolierte Keton-Enhydrazone im Sinne einer Fischer-analogen Indol-Ringschlußreaktion dargestellt. Wir konnten nur in Einzelfällen definierte Produkte durch Thermolyse gewinnen, obwohl alle Enhydrazone sich schon bei geringer Belastung, merklich beginnend bei der Destillation im Hochvakuum, in unkontrollierter Weise zersetzen.

So ergab **1e** beim Erhitzen in Xylol oder Eisessig die bekannten²⁾ Tetrahydroindole **4a**, **b** und **1d** entsprechend **5**:



Beim Erhitzen der Aldehyd-Enhydrazone in Xylol erhält man durch electrocyclischen Ringschluß¹⁰⁾ 2-Pyrazolindicarbonsäureester. Verbindung **1a** ergibt so das Pyrazolin **6**, Hauptprodukt ist jedoch sein Dehydrierungsprodukt **7**:



⁸⁾ R. H. Wiley und G. Irick, J. Org. Chem. **24**, 1925 (1959).

⁹⁾ J. A. Bartrop und M. Conlong, J. Chem. Soc. **B** 1967, 1081.

¹⁰⁾ J. Elguero, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 1925.

Im NMR-Spektrum von **6** in Deuteriochloroform haben die Wasserstoffatome an C-4 und C-5 die gleiche chemische Verschiebung und erscheinen deshalb als Singulett bei $\delta = 4.1$ ppm, aber in Hexadeuteriobenzol tritt ein AB-System mit zwei Dubletts bei 4.16 und 4.35 ppm auf, von welchen das höhere aufgrund einer Feinaufspaltung durch die 3-Methylgruppe dem 4-H zugeordnet werden kann. Die Kopplung der beiden Dubletts beträgt 11.5 Hz.

Wie im Fall der analogen 3-Phenylpyrazoline¹⁾ läßt sich die relative Konfiguration der Estergruppen aus dieser Kopplungskonstanten nicht ableiten, doch kann auch hier aus dem Verhältnis der Verschiebung der 4-H- und 5-H-Signale zu der der Ester-OCH₃-Signale mit Eu(DPM)₃ (2.5 : 1) geschlossen werden, daß es sich bei dem isolierten **6** um die *trans*-Form handelt.

Eine analoge Situation liegt bei dem Enhydrazon **1c** vor, das nicht rein, sondern nur verunreinigt mit dem Pyrazolindicarbonsäureester **8** und dem 3-Hydroxypyrazolcarbonsäureester **10** erhalten werden konnte. Das Enhydrazon **1c** wandelt sich langsam vollständig in **10** um, in dessen Mutterlauge man außer **8** auch das Dehydrierungsprodukt **9** findet. Obwohl **8** und **9** nicht isoliert wurden, konnten sie an ihren NMR-Spektren erkannt werden. Die H-Atome an C-4 und C-5 von **8** sind auch in Deuteriochloroform verschieden und erscheinen als AB-System mit zwei Dubletts bei $\delta = 4.1$ und 4.3 ppm, das höhere 4-H durch Fernkopplung mit der 3-Methylgruppe wieder als Quartett aufgespalten. Die relative Konfiguration der Estergruppen konnte aber nicht festgelegt werden.

Wir danken dem ERP-Sondervermögen, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin für die Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (V. B.) verdankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst ein Besuchsstipendium. Herrn Dr. F. Marschner danken wir für theoretische Diskussionen.

Die Elementaranalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass ausgeführt, die Messung des Dipolmoments von 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 Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian A 60, DP 60 oder HA 100 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Alle flüssigen Produkte wurden durch Kugelrohrdestillation, gegebenenfalls nach Chromatographie an Kieselgel solange gereinigt, bis ein einheitlicher Fleck im Dünnschichtchromatogramm auf DC-Fertigplatten der Fa. Merck mit Methylenchlorid/5% Essigester erhalten wurde.

Die Enhydrazone sind sehr zersetzliche Verbindungen, so daß zufriedenstellende Elementaranalysen nicht in allen Fällen erhalten werden konnten.

(1-Äthyl-2-äthylidenhydrazino)maleinsäure-dimethylester (**1a**): Darstellung wie bei 1. c.¹⁾ UV: 296 nm ($\epsilon = 33900$); in H₂O: 300 nm ($\epsilon = 36400$), in Cyclohexan: 294 nm ($\epsilon = 35200$). – NMR: C₂H₅ t $\delta = 1.13$, q 3.63 ppm; = CCH₃ d 1.95; 1-OCH₃ s 3.65; 4-OCH₃ s 3.90; C=CH s 4.88; N=CH q 7.00; nach Zusatz von 0.05 Äquiv. Eu(DPM)₃: C₂H₅ t $\delta = 1.14$; q 3.65 ppm; = CCH₃ d 1.96; OCH₃ s 3.89, 3.95; C=CH s 5.17; N=CH q 7.00; nach Zusatz von 0.11 Äquiv. Eu(DPM)₃: C₂H₅ t $\delta = 1.18$, q 3.73 ppm; = CCH₃ d 2.01; 4-OCH₃ s 4.10; 1-OCH₃ s 4.42; C=CH s 5.77; N=CH q 7.06.

Cyclisierung von 1a zu 6 und 7: Man kochte die Lösung von 0.20 g **1a** 3 h in 10 ml Xylol, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte an 50 g Kieselgel und eluierte mit CH_2Cl_2 zunächst den 1-Äthyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure-dimethylester (**7**), nach Destillation bei 0.2 Torr/140°C (Bad) 110 mg (56%).

IR: 1735 cm^{-1} (breit). – UV: 295 (Sch.), 231 nm ($\epsilon = 750, 6500$). – NMR: C_2H_5 t $\delta = 1.42$, q 4.20 ppm; CCH_3 s 2.39; OCH_3 s 3.70, s 3.92.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (226.2) Ber. C 53.09 H 6.24 N 12.38 Gef. C 53.15 H 6.23 N 11.78

Anschließend eluierte man ebenfalls mit CH_2Cl_2 den 1-Äthyl-3-methyl-2-pyrazolin-4r,5t-dicarbonsäure-dimethylester (**6**), nach Destillation bei 0.2 Torr/160°C (Bad) 75 mg (38%).

IR: 1745 cm^{-1} . – UV: 235 nm (breit) ($\epsilon = 3800$). – NMR: C_2H_5 t $\delta = 1.20$, m 2.8–3.4 ppm; CCH_3 s 1.97; OCH_3 s 3.74, s 3.77; 4-,5-H s 4.12; nach Zusatz von 0.16 Äquiv. $\text{Eu}(\text{DPM})_3$: C_2H_5 t $\delta = 1.34$, m 3.0–3.7 ppm; CCH_3 s 2.17; OCH_3 s 3.96, s 3.99; 4-,5-H s 4.68; in C_6D_6 : C_2H_5 t $\delta = 1.27$, m 2.8–3.3 ppm; CCH_3 d 1.78 ($J = 1$ Hz); OCH_3 s 3.25, s 3.31; 4-H dq 4.16 ($J = 11.5$ und 1 Hz); 5-H d 4.35 ($J = 11.5$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.61 H 6.40 N 11.80

Beim Stehenlassen wandelt sich **6** langsam in **7** um.

(1-Propyl-2-propylidenhydrazino)maleinsäure-dimethylester (1b): Zur Lösung von 0.50 g (3.5 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 0.2 ml Eisessig in 20 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.40 g (3.5 mmol) Propionaldehyd-propylhydrazon¹¹⁾ in 20 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/160–180°C (Bad) und erhielt 0.70 g (78%) **1b**.

IR: 1760, 1720 (breit), 1600 cm^{-1} . – UV: 296 nm ($\epsilon = 21100$). – NMR: CCH_3 t $\delta = 1.06$ ppm (6H); CH_2 m 1.2–1.9 (2H); m 2.0–2.5 (2H); NCH_2 m 3.3–3.9; OCH_3 s 3.64, s 3.88; $\text{C}=\text{CH}$ s 4.82; $\text{N}=\text{CH}$ t 6.97.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ (256.3) Ber. C 56.24 H 7.87 N 10.93 Gef. C 56.32 H 7.71 N 10.20

Acetaldehyd-isopropylhydrazon: Zur Lösung von 3.0 g Isopropylhydrazin (aus dem Hydrochlorid¹²⁾ mit konz. Natronlauge, Sdp. 109°C) in 15 ml Äther tropfte man bei Gegenwart von 19 g Bariumoxid die Lösung von 2.2 g Acetaldehyd in 15 ml Äther und rührte 16 h. Nach Filtration destillierte man den Äther über eine Kolonne und den Rückstand bei 130–150°C (Bad) in ein Kugelrohr und erhielt 2.0 g (49%) Öl.

NMR: $(\text{CH}_3)_2$ d $\delta = 1.12$ ppm (Z-Form), d 1.17 (E-Form); m 3.1–3.7; $=\text{CCH}_3$ d 1.70 (Z-Form), d 1.85 (E-Form); NH 4.2; $\text{N}=\text{CH}$ q 6.60 (Z-Form), q 7.03 (E-Form), Konfigurationen zugeordnet gemäß l. c.¹³⁾.

(2-Äthyliden-1-isopropylhydrazino)maleinsäure-dimethylester (1c): Zur Lösung von 0.70 g (5.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 20 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) Acetaldehyd-isopropylhydrazon in 15 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/110–130°C (Bad), chromatographierte an 120 g Kieselgel und eluierte mit Methylchlorid/Essigester/MeOH (85:10:5) 0.64 g (53%) **1c**.

IR: 1750, 1710, 1590 cm^{-1} . – UV: 308 nm ($\epsilon = 16200$). – NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ d $\delta = 1.27$ ppm; $=\text{C}-\text{CH}_3$ d 2.08; NCH m um 3.8; OCH_3 s 3.66, s 3.93; $\text{C}=\text{CH}$ s 4.81; $\text{N}=\text{CH}$ q 7.65.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (242.3) Ber. C 54.53 H 7.49 N 11.56 Gef. C 54.56 H 7.60 N 11.83

¹¹⁾ W. Sucrow, M. Slopianka und A. Neophytou, Chem. Ber. **105**, 2143 (1972).

¹²⁾ H. L. Lochte, W. A. Noyes und J. R. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2556 (1922).

¹³⁾ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, Tetrahedron **24**, 3557 (1968).

Die Substanz enthält größere Mengen des *1-Isopropyl-3-methyl-2-pyrazolin-4,5-dicarbon säure-dimethylesters* (**8**), sowie geringere Mengen von *3-Hydroxy-1-isopropyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester* (**10**)¹¹. Beim Stehenlassen nimmt **10** auf Kosten von **1e** zu und kann aus Methanol kristallisiert werden, Schmp. 150–152°C (Lit.¹¹ Schmp. 150°C). Im NMR der Mutterlauge können neben den Signalen von **8** (C(CH₃)₂ d δ = 1.08, d 1.26 ppm; 3-CH₃ d 1.96 (*J* = 1.5 Hz); NCH sept 3.39; OCH₃ s 3.76, s 3.79; 4-H dq 4.07 (*J* = 11 und 1.5 Hz); 5-H d 4.32 (*J* = 11 Hz) auch die des *1-Isopropyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbon säure-dimethylesters* (**9**) beobachtet werden: C(CH₃)₂ d 1.47 ppm; 3-CH₃ s 2.41; OCH₃ wie bei **8**; NCH m um 3.8.

(*2-Cyclopentyliden-1-methylhydrazino*)maleinsäure-dimethylester (**1 d**): Zur Lösung von 0.71 g (5.0 mmol) Acetylendicarbon säure-dimethylester in 20 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) Cyclopentanon-methylhydrazon⁸⁾ in 20 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/140–160°C (Bad) und erhielt 0.98 g (77%) **1d**.

IR: 1750, 1705 (breit), 1595 cm⁻¹. – UV: 299 nm (ε = 14400). – NMR: CH₂ m δ = 1.8 ppm (4H); =C(CH₂)₂ m 2.2–2.8 (4H); NCH₃ s 3.00; OCH₃ s 3.62, s 3.88; =CH s 4.63; daneben schwache Signale von **5** (s. unten).

C₁₂H₁₈N₂O₄ (254.3) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02 Gef. C 56.29 H 7.14 N 10.99

Das ölige **1d** wandelt sich beim Stehenlassen langsam in *1-Methyl-1,4,5,6-tetrahydrocyclopenta-[b]pyrrol-2,3-dicarbon säure-dimethylester* (**5**) um, welcher aus Methanol kristallin erhalten werden kann, Schmp. 70–72°C (Lit.²⁾ Schmp. 75–77°C).

NMR: CH₂ m δ = 1.6–2.9 ppm; NCH₃ s 3.70; OCH₃ s 3.78, 3.82 (vgl. l. c.²⁾).

(*2-Cyclohexyliden-1-methylhydrazino*)maleinsäure-dimethylester (**1e**): Zur Lösung von 0.71 g (5.0 mmol) Acetylendicarbon säure-dimethylester in 20 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.62 g Cyclohexanon-methylhydrazon⁸⁾ in 20 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/160–170°C (Bad) und erhielt 0.95 g (71%) **1e**.

IR: 1755, 1700, 1588 cm⁻¹. – UV: 294, 285 (Sch.) nm (ε = 13100, 12700); in H₂O: 302, 276 (Sch.) (ε = 15900, 10900), in Cyclohexan: 278 nm (ε = 12800). – Dipolmoment 4.48 D. – NMR: CH₂ m δ = 1.71 ppm (6H); =C(CH₂)₂ m 2.40 (4H); NCH₃ s 2.98; 1-OCH₃ s 3.65; 4-OCH₃ s 3.93; =CH s 4.63; nach Zusatz von 0.13 Äquiv. Eu(DPM)₃: CH₂ m δ = 1.77 ppm (6H); =C(CH₂)₂ m 2.60 (4H); NCH₃ s 3.19; OCH₃ s 4.07, s 4.10; =CH s 5.25.

C₁₃H₂₀N₂O₄ (268.3) Ber. C 58.19 H 7.51 N 10.44 Gef. C 58.26 H 7.58 N 10.20

Tetrahydroindole aus 1e: Die Lösung von 0.12 g **1e** und 0.25 ml Eisessig in 9 ml Toluol wurde 30 min zum Sieden erhitzt. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit CH₂Cl₂/Essigester/Methanol (7 : 2 : 1) und eluierte zunächst den *1-Methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-indol-2,3-dicarbon säure-dimethylester* (**4b**), aus Äther 45 mg (40%), Schmp. 77°C (Lit.²⁾ Schmp. 79–81°C).

IR: 1710 (breit) cm⁻¹. – UV: 292, 252 nm (ε = 10200, 6000). – NMR: 5-, 6-CH₂ m δ = 1.7 bis 1.9 ppm; 4-, 7-CH₂ m 2.4–2.6; NCH₃ s 3.66; OCH₃ s 3.82 (6H) (vgl. l. c.²⁾).

Anschließend eluierte man den *4,5,6,7-Tetrahydro-1H-indol-2,3-dicarbon säure-dimethylester* (**4a**), aus Äther 13 mg (12%), Schmp. 139°C (Lit.²⁾ Schmp. 133–135°C).

IR: 3450, 3110, 1735, 1680 cm⁻¹. – UV: 298, 250 nm (ε = 11700, 5900). – NMR: 5-, 6-CH₂ m δ = 1.7–1.8 ppm; 4-, 7-CH₂ m 2.5–2.7; OCH₃ s 3.85 (6H) (vgl. l. c.²⁾).

(*2-Isopropyliden-1-methylhydrazino*)maleinsäure-dimethylester (**1f**): Zur Lösung von 0.71 g (5.0 mmol) Acetylendicarbon säure-dimethylester und 0.2 ml Eisessig in 20 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.43 g (5.0 mmol) Aceton-methylhydrazon¹⁴⁾ (NMR: C(CH₃)₃ s

¹⁴⁾ B. T. Gillis und K. F. Schimmel, J. Org. Chem. **32**, 2865 (1967); G. J. Durant, J. Chem. Soc. C **1967**, 952.

$\delta = 1.73$, s 1.93 ppm; NCH_3 s 2.90) in 20 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 60 g Kieselgel, eluierte mit Methylenchlorid/5% Essigester, destillierte bei 0.2 Torr/160–170°C (Bad) und erhielt 0.78 g (68%) **1f**.

IR: 1750, 1706, 1593 cm^{-1} . – UV: 294 nm ($\epsilon = 14\,100$). – NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 1.93$, s 2.07 ppm; NCH_3 s 2.93; 1-OCH₃ s 3.65, 4-OCH₃ s 3.88 = CH s 4.55; nach Zusatz von 0.11 Äquiv. Eu(DPM)₃: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 2.38$, s 2.55 ppm; NCH_3 s 3.42; 4-OCH₃ s 4.27, 1-OCH₃ s 4.70; =CH s 6.03.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.10 H 7.31 N 12.16

(1-Isopropyl-2-isopropylidenhydrazino)maleinsäure-dimethylester (**1g**): Darstellung wie bei l.c.¹¹. – NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ d $\delta = 1.13$ (6H), sept 3.65; = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s 1.83, s 2.08; 1-OCH₃ s 3.53; 4-OCH₃ s 3.85; CH = s 4.30; nach Zusatz von 0.15 Äquiv. Eu(DPM)₃: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ d 1.26, sept 3.92; = $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s 1.98, s 2.13; 4-OCH₃ s 4.11; 1-OCH₃ s 4.30; =CH s 5.16.

(2E)-3-(1-Äthyl-2-äthylidenhydrazino)acrylsäure-methylester (**2a**): Zur Lösung von 0.25 g (3.0 mmol) Propiolsäure-methylester in 10 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.26 g (3.0 mmol) Acetaldehyd-äthylhydrazon¹¹) in 10 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/120–130°C (Bad) und erhielt 0.30 g (59%) **2a**.

IR: 1748 (Sch.), 1705, 1640, 1610 cm^{-1} . – UV: 296 nm ($\epsilon = 24\,600$). – NMR: C_2H_5 t $\delta = 1.16$, q 3.60 ppm; =CCH₃ d 2.02; OCH₃ s 3.72; 2-H d 4.98 ($J = 13.5$ Hz); N=CH q 7.05; 3-H d 7.78 ($J = 13.5$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46 Gef. C 55.62 H 8.06 N 16.30

(2E)-3-(2-Äthyliden-1-isopropylhydrazino)acrylsäure-methylester (**2c**): Zur Lösung von 0.42 g (5.0 mmol) Propiolsäure-methylester in 15 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.50 g (5.0 mmol) Acetaldehyd-isopropylhydrazon in 10 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/130–150°C (Bad) und erhielt 0.50 g (54%) **2c**.

IR: 1700, 1605 cm^{-1} . – UV: 299 nm ($\epsilon = 12\,000$). – NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ d $\delta = 1.23$ ppm; =CCH₃ d 2.00; OCH₃ s 3.65; NCH sept 3.80; 2-H d 5.04 ($J = 13$ Hz); =CH – q 7.34; 3-H d 7.57 ($J = 13$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (184.2) Ber. C 58.67 H 8.75 N 15.20 Gef. C 58.56 H 8.43 N 14.46

(2E)-3-(2-Cyclopentyliden-1-methylhydrazino)acrylsäure-methylester (**2d**): Zur Lösung von 0.42 g (5.0 mmol) Propiolsäure-methylester in 10 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) Cyclopentanon-methylhydrazon⁸⁾ in 10 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/150–170°C (Bad) und erhielt 0.69 g (70%) **2d**.

IR: 1746, 1700 (breit), 1615 (breit) cm^{-1} . – UV: 289 nm ($\epsilon = 13\,200$). – NMR: wie bei l.c.²¹.

(2E)-3-(2-Isopropyliden-1-methylhydrazino)acrylsäure-methylester (**2f**): Zur Lösung von 0.25 g (3.0 mmol) Propiolsäure-methylester in 10 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.26 g (3.0 mmol) Aceton-methylhydrazon¹⁴⁾ in 30 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/120–130°C (Bad) und erhielt 0.35 g (69%) **2f**.

IR: 1750 (breit), 1610 cm^{-1} . – UV: 287 nm ($\epsilon = 17\,100$). – NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 1.87$, s 2.07 ppm; NCH_3 s 3.07; OCH₃ s 3.63; 2-H d 4.42, 3-H d 7.30 ($J = 13$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46 Gef. C 55.90 H 8.47 N 16.38

(2E)-3-(1-Isopropyl-2-isopropyliden)acrylsäure-methylester (**2g**): Zur Lösung von 0.42 g (5.0 mmol) Propiolsäure-methylester in 15 ml Äthanol tropfte man bei 0°C die Lösung von 0.57 g

(5.0 mmol) Aceton-isopropylhydrazon¹¹) in 15 ml Äthanol und rührte 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. Man dampfte i. Vak. ein; destillierte bei 0.2 Torr/120–130°C (Bad) und erhielt 0.60 g (61 %) **2g**. Kristalle aus Petroläther/Cyclohexan, Schmp. 37–38°C.

IR: 1750 (Sch.), 1695, 1610 (breit) cm^{-1} . – UV: 283 nm ($\epsilon = 18600$). – NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\delta = 1.22$ ppm (6H); $=\text{CCH}_3$ s 1.83, s 2.10; OCH_3 s 3.64; NCH sept 3.63; 2-H d 4.25, 3-H d 7.39 ($J = 13$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (198.3) Ber. C 60.58 H 9.15 N 14.13 Gef. C 59.31 H 9.14 N 13.66

(3E)-4-(1-Äthyl-2-äthylidenhydrazino)-3-buten-2-on (**3a**): Zur Lösung von 0.68 g (10 mmol) Butinon in 20 ml Äthanol tropfte man 0.86 g (10 mmol) Acetaldehyd-äthylhydrazon¹¹) in 20 ml Äthanol und erwärmte 1 h. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte mit Methylenchlorid/Essigester (1:1) an 100 g Kieselgel, destillierte bei 0.2 Torr/110–130°C (Bad) und erhielt 0.95 g (62 %) **3a**.

IR: 1679, 1640, 1560–1620 cm^{-1} . – UV: 314 nm ($\epsilon = 28000$). – NMR: C_2H_5 t $\delta = 1.17$, q 3.68 ppm; $=\text{C}-\text{CH}_3$ d 2.06; CH_3CO s 2.20; 3-H d 5.50 (13.5 Hz); N=CH q 7.20; 4-H d 7.79 ($J = 13.5$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.17 Gef. C 62.06 H 9.05 N 17.93

(3E)-4-(1-Propyl-2-propylidenhydrazino)-3-buten-2-on (**3b**): Zur Lösung von 0.17 g (2.5 mmol) Butinon in 5 ml Äthanol tropfte man 0.29 g (2.5 mmol) Propionaldehyd-propylhydrazon¹¹) in 5 ml Äthanol und erwärmte 1 h. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/110–130°C (Bad) und erhielt 0.26 g (57 %) **3b**.

IR: 1730 (Sch.), 1684, 1641, 1610, 1590 cm^{-1} . – UV: 317 nm ($\epsilon = 23600$); in H_2O : 320 nm, in Cyclohexan: 296 nm. – NMR: CCH_3 t $\delta = 0.92$, t 1.11 ppm; CCH_2C „quint“ 1.52; COCH_3 s 2.17; $=\text{CCH}_2\text{C}$ dq 2.31; NCH_2 t 3.57; 3-H d 5.50 ($J = 13.5$ Hz); N=CH t 7.18; 4-H d 7.82 ($J = 13.5$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (182.3) Ber. C 65.90 H 9.95 N 15.37 Gef. C 65.86 H 10.09 N 15.40

(3E)-4-(2-Äthyliden-1-isopropylhydrazino)-3-buten-2-on (**3c**): 0.20 g (3.0 mmol) Butinon und 0.30 g Acetaldehyd-isopropylhydrazon wurden in 25 ml Äthanol 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/130–140°C (Bad) und erhielt 0.22 g (44 %) **3c**.

IR: 1728, 1672, 1602, 1540–1590 cm^{-1} . – UV: 327 nm ($\epsilon = 21800$). – NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ d $\delta = 1.23$ (6H), sept 3.94 (1H) ppm; $=\text{CCH}_3$ d $\delta = 2.01$; COCH_3 s 2.10; 3-H d 5.50 ($J = 12.5$ Hz); $=\text{CH}$ q 7.40; 4-H d 7.61 ($J = 12.5$ Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (168.2) Ber. C 64.25 H 9.59 N 16.65 Gef. C 64.27 H 8.93 N 15.98

(3E)-4-(2-Cyclopentyliden-1-methylhydrazino)-3-buten-2-on (**3d**): 0.17 g (2.5 mmol) Butinon und 0.28 g (2.5 mmol) Cyclopentanon-methylhydrazon⁸⁾ wurden in 25 ml Äthanol 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/140–150°C (Bad) und erhielt 0.13 g (29 %) **3d**.

IR: 1730 (Sch.), 1668, 1610, 1580 cm^{-1} . – UV: 315 nm ($\epsilon = 18600$). – NMR: $-\text{[CH}_2\text{]}_4-$ m $\delta = 1.6-2.1$, m 2.1–2.6 ppm; COCH_3 s 2.10; NCH_3 s 3.15; 3-H, 4-H d 5.01, d 7.39 ($J = 13$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (180.3) Ber. C 66.64 H 8.95 N 15.54 Gef. C 65.86 H 8.76 N 15.47

(3E)-4-(2-Isopropyliden-1-methylhydrazino)-3-buten-2-on (**3f**): 0.34 g (5.0 mmol) Butinon und 0.43 g (5.0 mmol) Aceton-methylhydrazon¹⁴⁾ wurden in 25 ml Äthanol 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/125–130°C (Bad) und erhielt 0.30 g (39 %) **3f**.

IR: 1718, 1660, 1540 cm^{-1} . – UV: 313 nm ($\epsilon = 24000$). – NMR: $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s $\delta = 1.90$, s 2.08 ppm; COCH_3 s 2.11; NCH_3 s 3.11; 3-H, 4-H, d 4.91, d 7.34 ($J = 13$ Hz).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.17 Gef. C 62.21 H 8.98 N 18.63

(3*E*)-4-(1-Isopropyl-2-isopropylidenhydrazino)-3-buten-2-on (**3g**): 0.34 g (5.0 mmol) Butinon und 0.57 g (5.0 mmol) Aceton-isopropylhydrazon¹⁾ wurden in 25 ml Äthanol 1 h gekocht. Man dampfte i. Vak. ein, destillierte bei 0.2 Torr/120–130 °C (Bad) und erhielt 0.60 g (66 %) **3g**, Kristalle aus Petroläther, Schmp. 43–45 °C.

IR: 1723, 1666, 1645, 1604, 1570 cm⁻¹. – UV: 316 nm ($\epsilon = 17500$). – NMR: (CH₃)₂CH d $\delta = 1.27$ (6H), sept 3.72 ppm; COCH₃ s 1.85; =C(CH₃)₂ s 2.09, s 2.17; 3-H, 4-H d 4.77, d 7.47 ($J = 12.5$ Hz).

C₁₀H₁₈N₂O (182.3) Ber. C 65.90 H 9.95 N 15.37 Gef. C 65.18 H 9.94 N 15.34

[501/74]