

## Synthese und alkalische Hydrolyse von 3',4'-Dihydrospiro-[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-carbaldehyd

Hans Plieninger\* und Michal Zeltner

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270,  
und Department of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel

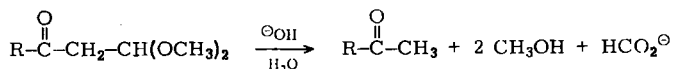
Eingegangen am 17. März 1975

Während 1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-carbaldehyd (**5**) gegen Natronlauge stabil ist, erfolgt bei der Titelverbindung **10** eine Hydrolyse zu 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthaldehyd (**15**). Die Synthese von **5** und **10** wird beschrieben.

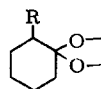
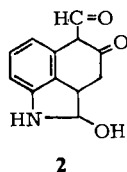
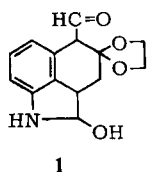
### Synthesis and Alkaline Hydrolysis of 3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolane-2,2'(1'H)-naphthalene]-1'-carbaldehyde

Whereas 1,4-dioxaspiro[4.5]decane-6-carbaldehyde (**5**) is stable against sodium hydroxide, the title compound **10** is hydrolysed to yield 2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthaldehyde (**15**). The synthesis of **5** and **10** is described.

Ein Charakteristikum der Acetale ist ihre Stabilität gegen Alkalien und ihre Empfindlichkeit gegen Säuren. Einige Ausnahmen sind allerdings bekannt, bei denen durch Grignard-Reagentien<sup>1)</sup> oder LiAlH<sub>4</sub><sup>2)</sup> Ketale gespalten werden. *Royals* und *Brannock*<sup>3)</sup> berichten über die alkalische Spaltung von  $\beta$ -Ketoacetalen.



Wir hatten beobachtet<sup>4)</sup>, daß der tricyclische Ketalaldehyd **1** durch Alkalien in das Formyltetralonderivat **2** gespalten wurde und wollten Näheres über diese ungewöhnliche Hydrolyse wissen.



	R
<b>3</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>4</b>	CH <sub>2</sub> OH
<b>5</b>	CHO
<b>6</b>	CO <sub>2</sub> H

<sup>1)</sup> R. A. Mallory, S. Rovinski und J. Scheer, Proc. Chem. Soc. London 1964, 416.

<sup>2)</sup> E. L. Eliel und M. Rerick, J. Org. Chem. 23, 1088 (1958).

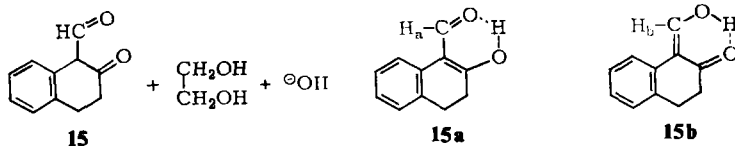
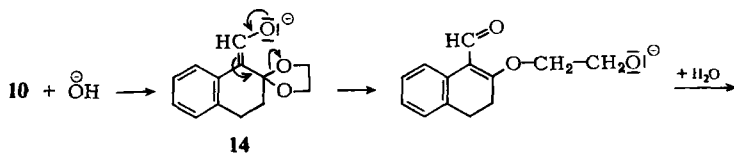
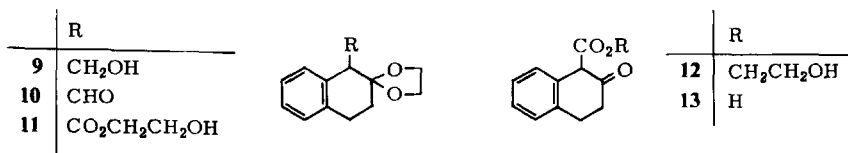
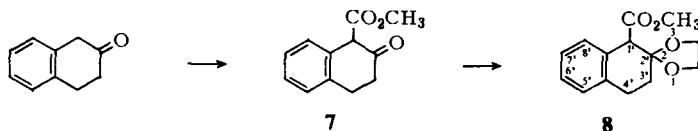
<sup>3)</sup> E. E. Royals und K. C. Brannock, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2050 (1953).

<sup>4)</sup> H. Plieninger und A. Völkl unveröffentl. Versuche.

Wir synthetisierten zuerst 1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-carbaldehyd (**5**) aus **3** über **4**. Der Aldehyd **5** ist eine Flüssigkeit, die durch Autoxidation in die Ketalssäure **6** übergeht.

Der Ketalaldehyd **5** wird mit 1 N NaOH unter Rückfluß nicht hydrolysiert. Als Test für die Hydrolyse wurde der gaschromatographische Nachweis des entstehenden Äthylenglycols herangezogen.

3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-carbaldehyd (**10**) wurde in ähnlicher Weise über die Stufen **7**–**9** synthetisiert. Die Darstellung des Zwischenprodukts **7** gelang nach vielen vergeblichen Versuchen<sup>5)</sup> mittels der Methode von Colvin, Martin und Shroot<sup>6)</sup> durch Umsetzung von 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin mit Kohlen säure-dimethylester und Natriumhydrid. Bei der Acetalisierung von **7** entstehen neben **8** noch die Verbindungen **11**–**13**.



Die Hydrolyse von **10** wurde in 0.1 N NaOH/Methanol bei 80°C vorgenommen und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch untersucht. Schon nach 10 min ist **10** vollständig zu Äthylenglycol und 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthaldehyd (**15**)<sup>7)</sup> hydrolysiert. In einem präparativen Ansatz wurde letzterer isoliert und durch Spektren und ein Pyrazolderivat charakterisiert. Wir nehmen an, daß in Verbindung **5** die Acidifizierung

<sup>5)</sup> M. Zeltner, Dissertation, Univ. Heidelberg 1974.

<sup>6)</sup> E. W. Colvin, J. Martin und B. Shroot, Chem. Ind. (London) **51**, 2130 (1966).

<sup>7)</sup> K. Wiedhaupt, A. J. H. Nollet, J. G. Korsloot und H. O. Huisman, Tetrahedron Lett. **1965**, 1599.

des  $\alpha$ -C-Atoms nicht ausreicht, um die alkalische Hydrolyse einzuleiten. Wenn dagegen wie in **10** oder **1** ein aromatischer Ring zur Stabilisierung des Anions **14** beiträgt, dann geht die alkalische Hydrolyse solcher Acetale leicht vonstatten. Ein E2-Mechanismus erscheint uns hier weniger plausibel.

Wie alle  $\beta$ -Ketoaldehyde liegt **15** als Gemisch von Enolen (**15a, b**) vor.

Legt man die von Garbisch<sup>8)</sup> ermittelten Grenzwerte der chemischen Verschiebung für  $H_a$  und  $H_b$  in vergleichbaren Systemen zugrunde, so errechnet man aus dem gefundenen Mittelwert  $H_a/H_b$  von  $\delta = 8.5$  ppm einen Anteil von 72% **15a** und 28% **15b**.

M. Zeltner dankt Prof. D. Elad (Rehovot) für die Möglichkeit, in seinem Laboratorium die in Heidelberg begonnene Arbeit zu Ende zu führen und Herrn Dr. M. Schwarzberg für die hilfreiche Beratung. Sie dankt ebenso dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. Der BASF AG sei für die Bereitstellung von Chemikalien gedankt.

Herrn Dr. B. Langhammer vom Beilstein-Institut Frankfurt danken wir für die Beratung in Nomenklaturfragen.

## Experimenteller Teil

**1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-carbonsäure-äthylester (3):** Man kocht eine Mischung aus 44 g (0.26 mol) 2-Oxo-1-cyclohexancarbonsäure-äthylester<sup>9)</sup> mit 19.2 g (0.31 mol) Äthylenglycol und 0.1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Benzol am Wasserabscheider, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Die Benzollösung wird mit verd.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  getrocknet und i. Vak. destilliert. Sdp. 95–102°C/1 Torr, Ausb. 47 g (84%).

IR (Film): 1730 (Ester-C=O), 1160, 1030 und 925  $\text{cm}^{-1}$  (C–O-Banden). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  ppm (3H, t,  $\text{CH}_3$ ); 1.6 (8H, m, Ring-H); 2.6 (1H, d,  $\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ); 3.95 (4H, s, Dioxolan-H); 4.15 (2H, q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.65 H 8.43

**1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-methanol (4):** Zu einer stark gerührten Suspension aus 5.7 g (0.15 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml absol. Äther gibt man tropfenweise bei etwa 30°C 41.5 g (0.20 mol) **3** in 50 ml Äther. Man läßt 1 h unter Rückfluß kochen, zerstört anschließend überschüss.  $\text{LiAlH}_4$  mit Äthylacetat und schließlich mit Wasser, extrahiert die wäbr. Phase mehrfach mit Äther, wäscht diesen mit konz. wäbr.  $\text{NaCl}$ -Lösung, trocknet über  $\text{MgSO}_4$ , verdampft den Äther und destilliert den Rückstand i. Vak. Sdp. 110–114°C/2.5 Torr. Ausb. 25 g (75%).

IR (Film): 3400 (OH); 1160, 1030, 925  $\text{cm}^{-1}$  (C–O-Banden); keine Carbonylabsorption. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.6$  ppm (9H, m, 6-Ring-H); 2.9 (1H, m, OH) ( $\text{D}_2\text{O}$ -austauschbar); 3.6 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ); 4.0 (4H, s, Dioxolan-H).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36 Gef. C 62.51 H 9.02

**1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-carbaldehyd (5):** Man gibt 22.8 g (248 mmol)  $\text{CrO}_3$  portionsweise unter Rühren bei 0°C in 100 ml Pyridin. Nach 10 min tropft man dazu ebenfalls bei 0°C eine Lösung von 13 g (80 mmol) **4** in 50 ml Pyridin und rührt bei 20°C 24 h. Zu der jetzt braunen Lösung fügt man 300 g gestoßenes Eis und extrahiert mehrfach mit Äther. Die Ätherlösung wird kurz mit eiskalter 10proz. Salzsäure und anschließend mit 10proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung geschüttelt. Man trocknet die Ätherlösung über  $\text{MgSO}_4$  und verdampft den Äther, wobei ein Öl zurückbleibt, das sofort i. Vak. destilliert wird (Argonatmosphäre!). Sdp. 70–75°C/1 Torr. Ausb. 5.5 g (40%). – IR (Film): 1720 (C=O); 1160, 1030 und 925  $\text{cm}^{-1}$  (C–O-Banden); keine OH-Bande. –  $^1\text{H}$ -

<sup>8)</sup> E. W. Garbisch jr., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1696 (1963).

<sup>9)</sup> H. R. Snyder, L. A. Brooks und S. H. Shapiro, Org. Synth. Coll., Vol. II, 531 (1943).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.65 ppm (8H, m, Ring-H); 2.5 (1H, m, CHCHO); 4.0 (4H, s, Dioxolan-H); 9.9 (1H, d, CH=O). – Die äußerst luftempfindliche Verbindung wird als *Semicarbazon* charakterisiert. Schmp. 177°C (wäbr. Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (227.3) Ber. C 52.85 H 7.54 N 18.49 Gef. C 53.13 H 7.60 N 18.61

*Phenylhydrazon*: Schmp. 107–108°C (wäbr. Äthanol).

*1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-6-carbonsäure* (6): Beim Stehenlassen von 5 an der Luft bildet sich eine farblose Kristallmasse, die nach Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol bei 73°C schmilzt. Ausb. quantitativ. – IR (Nujol): 3100 (OH); 1730 (C=O); 1160, 1030 und 925 cm<sup>-1</sup> (C–O-Banden).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (186.2) Ber. C 58.05 H 7.58 Gef. C 58.00 H 7.35

*2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoesäure-methylester* (7): Man löst 2.0 g (14 mmol)  $\beta$ -Tetralon in einem Gemisch aus 50 ml Kohlensäure-dimethylester und 0.1 ml Methanol. Dazu gibt man bei 20°C 1.0 g (20 mmol) einer 50proz. Suspension von NaH in Paraffinöl, wobei die Mischung tiefblau wird. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wird die abgekühlte Lösung mit wäbr. Natriumacetatlösung neutralisiert und mit Äther mehrfach extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man verdampft den Äther und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Petroläther steigenden Gehalts an Chloroform; bei einem Mischungsverhältnis 2:3 wird 7 eluiert. Ausb. 2.1 g (75%),  $n_D^{26}$  = 1.5540.

IR (Film): 1750 (Ester-C=O); 1725 (Keton-C=O); 1640 cm<sup>-1</sup> (Enol-C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 ppm (4H, m, alicyclische H); 3.65 (1H, s, CHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.85 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 7.1 (3H, m, 5,6,7-H); 7.65 (1H, m, 8-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 204 (30%, M<sup>+</sup>), 172 (100%, [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH]<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.57 H 5.92

*Acetalisierung von 7*: Man kocht 25 g (125 mmol) 7 in 250 ml Benzol mit 8.7 g (140 mmol) Äthylenglycol und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider. Nach 24 h ist die Reaktion beendet, und man versetzt mit einer wäbr. Lösung von NaHCO<sub>3</sub>. Die Benzollösung wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. bei 20°C eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel mit Äthylacetat/Petroläther (40–60°C) steigender Polarität.

Verbindung	Eluiert mit Äthylacetat/Petroläther	Ausb. (g)	R <sub>F</sub> <sup>10)</sup>
7	1:99	0.266	0.76
13	1:49	0.310	0.46
8	1:90	3.1	0.38
12	1:3	1.6	0.2
11	2:3	7.0	0.12

*2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoesäure* (13): Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3200 breit (OH, verbrückt); 1740 und 1725 (C=O); 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C, Enolbande). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 ppm (4H, m, alicyclische H); 4.45 (1H, m, CHCO<sub>2</sub>H); 7.1 (3H, m, 5,6,7-H); 7.65 (1H, m, 8-H).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 70.91 H 5.47

*3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-carbonsäure-methylester* (8): Schmp. 78°C (Aceton/Pentan). – IR (Nujol): 1730 (Ester-C=O); 1160, 1030, 925 cm<sup>-1</sup> (C–O-Banden). – <sup>1</sup>H-

<sup>10)</sup> R<sub>F</sub>-Werte auf Kieselgelplatten mit Äthylacetat/Petroläther (1:9).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 ppm (4H, m, 3',4'-H); 3.65 (3H, s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.0 (1H, m, CHCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.1 (4H, s, Dioxolan-H); 7.1 (4H, m, arom. H). — MS:  $m/e$  = 248 (80%, M<sup>+</sup>), 175 (100%).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248.3) Ber. C 67.73 H 6.50 Gef. C 67.66 H 6.40

*2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthoesäure-(2-hydroxyäthylester)* (12): Gelbliches Öl. — IR (Film): 3400, breit (OH); 1760, 1730 (C=O); 1630 cm<sup>-1</sup> (Enol-C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.65 ppm (4H, m, alicycl. H); 3.9 (2H, m, CH<sub>2</sub>OH); 4.3 (2H, m, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.15 (3H, m, 5,6,7-H); 7.75 (1H, m, 8-H).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (234.3) Ber. C 66.66 H 6.02 Gef. C 66.42 H 5.99

*3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-carbonsäure-(2-hydroxyäthylester)* (11): Farblose Nadeln, Schmp. 108°C (Benzol/Pentan). — IR (Nujol): 3400 (OH); 1740 (Ester-C=O); 1160, 1060, 940 cm<sup>-1</sup> (C—O-Banden). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.95 ppm (2H, m, 1',3'-H); 3.0 (2H, m, 4'-H); 3.8 (2H, m, CH<sub>2</sub>OH); 4.0 (4H, s, Dioxolan-H); 4.2 (2H, m, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 7.1 (4H, m, arom. H).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.90 H 6.40

*3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-methanol* (9): Man tropft eine Lösung von 1.25 g (5.0 mmol) **8** oder 1.49 (5.0 mmol) **12** in wenig absol. THF unter Rühren und Kühlen zu einer Aufschlammung von 70 mg (2.0 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml absol. THF, kocht 1 h unter Rückfluß und zerstört überschüss. LiAlH<sub>4</sub> mit Essigester und Wasser. Beim Verdampfen des getrockneten Äthers bleibt ein helles Öl zurück, das mit Äthylacetat/Petroläther (2:3) an Kieselgel chromatographiert wird.  $R_F$  = 0.64 (30% Äthylacetat in Petroläther). Farbloses Öl, Ausb. 0.97 g (94%).

IR (Film): 3500 (OH); 1060, 950 cm<sup>-1</sup> (C—O-Banden). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 ppm (2H, m, 3'-H); 2.9 (3H, m, 1'- u. 4'-H); 3.0 (1H, m, OH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 3.85 (2H, m, CH<sub>2</sub>OH); 4.1 (4H, s, Dioxolan-H); 7.2 (4H, m, arom. H).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.98 H 7.10

*3',4'-Dihydrospiro[1,3-dioxolan-2,2'(1'H)-naphthalin]-1'-carbaldehyd* (10): Man gibt 2.0 g (20 mmol) CrO<sub>3</sub> in kleinen Portionen unter gutem Rühren zu 15 ml frisch dest. eisgekühltem Pyridin. Nach 10 min bei 20°C wird der orangefarbene Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit Petroläther/Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man löst nun 1.7 g (6.0 mmol) des Komplexes in 40 ml Methylenchlorid und gibt dazu unter Rühren eine Lösung von 200 mg (1.0 mmol) **9** in wenig Methylenchlorid. Die Mischung verfärbt sich in wenigen min von orange nach tiefbraun. Nach 10 min gibt man auf 50 g gestoßenes Eis und extrahiert mehrfach mit Äther. Die Ätherlösung wird zur Entfernung des Pyridins schnell mit eiskalter 10proz. Salzsäure und anschließend mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Man trocknet die Ätherlösung über MgSO<sub>4</sub>, destilliert i. Vak. ab und chromatographiert den Rückstand mit Äthylacetat/Petroläther (1:9) an Kieselgel. 62 mg (30%) farbloses Öl.

IR (Film): 1725 (C=O); 1100, 1030, 950 cm<sup>-1</sup> (C—O-Banden); kein OH. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 ppm (2H, m, 3'-H); 3.0 (2H, m, 4'-H); 3.8 (1H, d, 1'-H); 4.05 (4H, s, Dioxolan-H); 7.25 (4H, m, arom. H); 9.7 (1H, d, CH=O).

*Semicarbazon*: Schmp. 219°C (Äthanol).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (275.3) Ber. C 61.08 H 6.22 N 15.26 Gef. C 61.03 H 6.05 N 15.40

*Alkalische Hydrolyseversuche von 5 und 10*: Die Hydrolyse wird anhand des abgespaltenen Äthylenglycols gaschromatographisch verfolgt (Porapak QF-1 Säule, 190°C, 25 ml He/min). Die Retentionszeit 11.8 min. Eine Beimischung von HCl oder NaOH im Reaktionsgemisch stört nicht.

Die Aldehyde **5** und **10** wurden in wenig Methanol mit einem Tropfen 0.1 N NaOH auf 80°C erwärmt. Bei **10** tritt schon nach 2 min ein neuer Peak bei  $R_t$  11.8 min auf, während der Peak

für **10** ( $R_t = 8.6$  min) zurückgeht. Nach 10 min bei 80°C ist **10** vollständig verschwunden, und ausschließlich der Peak bei  $R_t$  11.8 (Äthylenglycol) vorhanden. (Der entstandene Aldehyd **15** läßt sich unter diesen Bedingungen nicht gaschromatographisch nachweisen.) Bei **5** beobachtet man auch nach längerem Erhitzen mit 0.1 N NaOH kein Äthylenglycol. Versuche mit 0.6 N HCl-Zusatz zur methanolischen Lösung von **5** und **10** ergaben in beiden Fällen gaschromatographisch nachweisbares Äthylenglycol.

Zur Kontrolle wurden auch die Ketaester **3** und **8** untersucht. Hier gab nur die saure Hydrolyse eine Abspaltung von Äthylenglycol<sup>11)</sup>.

*2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthaldehyd (15)*<sup>7)</sup>: Man erhitzt eine Lösung von 327 mg (1.5 mmol) **10** in 1 ml Methanol mit 60 mg (1.5 mmol) NaOH 10 min unter Rückfluß, kühlt auf 20°C, neutralisiert mit Citronensäure und extrahiert mit Äther. Die Ätherlösung dampft man nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> ein und chromatographiert den Rückstand mit Essigester/Petroläther (1 : 3) auf einer präparativen Kieselgelplatte. Lilafarbenes Öl, 52 mg (20%),  $R_F = 0.85$ .

UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max} = 240$  nm, 285 (Schulter); nach Zugabe von NaOH verschoben nach 280 und 335 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.7$  (4H, m, 3,4-H); 7.1 (4H, m, arom. H); 8.5 (1H, s, enolisiertes Aldehyd-H). – MS (70 eV):  $m/e = 174$  (100%, M<sup>+</sup>), 116 (100%).

Das aus **15** mit Semicarbazid hergestellte Pyrazolderivat schmilzt bei 201°C (aus Äthanol). – C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (213.2) MS (70 eV):  $m/e = 213$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (213.2) Ber. C 67.59 H 5.20 N 19.71 Gef. C 67.40 H 5.30 N 20.01

<sup>11)</sup> Näheres über diese Versuche siehe l. c.<sup>5)</sup>.