

## Synthesewege zu polyfunktionellen Molekülen über metallierte Dimethylhydrazone<sup>1,2)</sup>

Elias J. Corey<sup>\*)</sup> und Dieter Enders<sup>\*) \*\*)</sup>

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass., 02138, USA

Eingegangen am 30. Juni 1977

Reaktionen von metallierten Dimethylhydrazonen (DMH's) **3** mit Elektrophilen, wie gesättigten und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen und Oxiranen, werden zu regiospezifischen C–C-Verknüpfungen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe ausgenutzt. Oxidative Hydrolyse der resultierenden Produkthydrazone **4**, **8**, **14**, **23** führt zu synthetisch wertvollen, polyfunktionellen Molekülen. Die hohe Effektivität und Selektivität der Methode wird an einer Vielzahl von Beispielen, wie regiospezifischen Aldol-Reaktionen ( $\rightarrow$  **5**, **7**), der Darstellung von  $\gamma$ -Hydroxycarbonyl- **9**, **10**, **1,4-** **11**, **12** und **1,5**-Dicarbonylverbindungen **15**–**18** (regiospezifische Robinson-Anellierung **19**, DMH-Cuprate **13**), Carbonylolefinierungen zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **20** über  $\alpha$ -silylierte DMH's **21** sowie der regiospezifischen  $\gamma$ -Funktionalisierung von Crotonaldehyd-DMH demonstriert ( $\rightarrow$  **25**). Doppelt metalliertes Acetessigsäure-methylester-DMH (**27**) reagiert mit Carbonylverbindungen zu **5,6**-Dihydro- $\alpha$ -pyron-Derivaten **28**, die zu Hydroxyketo-carbonsäuren **29** hydrolysiert werden können.

### Synthetic Routes to Polyfunctional Molecules via Metallated Dimethylhydrazones<sup>1,2)</sup>

Reactions of metallated dimethylhydrazones (DMH's) with electrophiles such as saturated and  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds and oxiranes are used to effect overall regiospecific C–C bond formation in the  $\alpha$ -position to a carbonyl group. Oxidative hydrolysis of the resulting hydrazones leads to a wide variety of functionalized carbonyl compounds. The high efficiency and selectivity of the method is demonstrated in a variety of examples which include regiospecific aldol reactions, the preparation of  $\gamma$ -hydroxycarbonyl, **1,4**-, and **1,5**-dicarbonyl compounds (regio-specific Robinson annulation, DMH-cuprates), carbonyl olefination to  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes via  $\alpha$ -silylated DMH's as well as the regiospecific  $\gamma$ -functionalisation of crotonaldehyde-DMH. Doubly metallated methyl acetoacetate DMH reacts with carbonyl compounds to give **5,6**-dihydro- $\alpha$ -pyrone derivatives, which can be hydrolyzed to hydroxyketo-carboxylic acids.

Elektrophile Substitutionen in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe **1**  $\rightarrow$  **2**<sup>3)</sup> unter C–C-Verknüpfung besitzen in der synthetischen organischen Chemie eine außerordentliche Bedeutung. In der voranstehenden Arbeit<sup>2)</sup> haben wir die Metallierung von Dimethylhydrazonen (DMH's) zu Metallderivaten **3**, deren Alkylierung mit Alkylhalogeniden

<sup>\*)</sup> Sonderdruckanfragen können an beide Autoren in Cambridge bzw. Gießen gerichtet werden.

<sup>\*\*\*)</sup> Neue Adresse von D. E.: Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen.

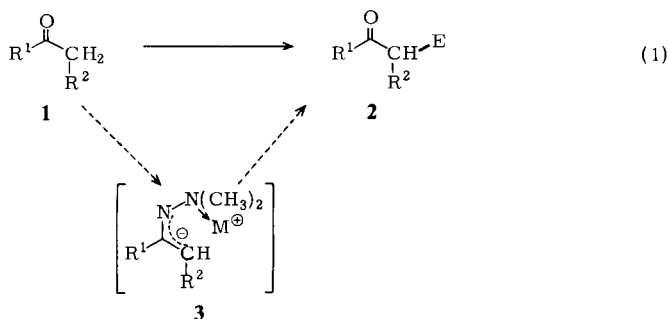
<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilungen: <sup>1a)</sup> E. J. Corey und D. Enders, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3, 11. –

<sup>1b)</sup> E. J. Corey, D. Enders und M. G. Bock, ebenda **1976**, 7.

<sup>2)</sup> E. J. Corey und D. Enders, *Chem. Ber.* **111**, 1337 (1978), vorstehend.

<sup>3)</sup> E aus Kohlenstoffelektrophil; neu geknüpfte C–C-Bindungen sind im folgenden jeweils fett gedruckt.

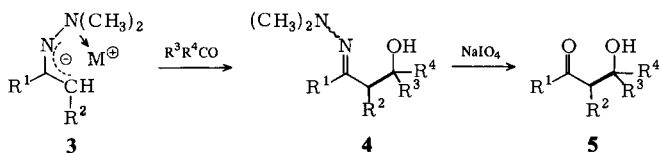
sowie eine milde Spaltung von DMH's zu Carbonylverbindungen beschrieben. Im folgenden berichten wir im wesentlichen über die Umsetzung von metallierten Hydrazonen **3** mit gesättigten und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen sowie Oxiranen. Die Reaktionen gestatten im Sinne von Schritt **1**  $\rightarrow$  **2** regiospezifische C–C-Verknüpfungen zu einer Vielzahl von synthetisch wertvollen polyfunktionellen Molekülen in hohen Ausbeuten.



### 1. $\beta$ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen, regiospezifische Aldol-Reaktionen

Die Aldol-Kondensation<sup>4)</sup> ist eine der wichtigsten Methoden zur C–C-Verknüpfung. Der synthetische Wert dieser Reaktionen wurde jedoch bisher durch das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen und die schwierige Kontrolle der Regiochemie beeinträchtigt. Erst in jüngster Zeit sind Methoden entwickelt worden, die gezielte und regiospezifische Aldol-Reaktionen gestatten<sup>4–12)</sup>.

$\alpha$ -Lithiierte Dimethylhydrazone ( $M = \text{Li}$ ) reagieren mit Aldehyden und Ketonen unter 1,2-Addition in hohen Ausbeuten zu den  $\beta$ -Hydroxy-DMH-Derivaten **4**. Oxidative Hydrolyse mit Natrium-metaperiodat<sup>1,2)</sup> liefert die Aldol-Addukte **5**. Da die Lithiumverbindungen **3** allgemein, im Falle von unsymmetrischen Ketonen auch regiospezifisch, zugänglich sind<sup>1,2)</sup>, sollten so gezielte und regiospezifische Aldol-Reaktionen in großer Anwendungsbreite möglich sein.



<sup>4)</sup> Neue Übersichten: <sup>4a)</sup> H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Ed., S. 492, W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California 1972. — <sup>4b)</sup> H. Stetter, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VII/2b, S. 1449, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1976.

<sup>5)</sup> G. Wittig, *Fortschr. Chem. Forsch.* **67**, 1 (1976).

<sup>6)</sup> J. d'Angelo, *Tetrahedron* **32**, 2979 (1976), und dort zit. Lit.

<sup>7)</sup> I. Kuwajima, T. Sato, M. Arai und N. Minami, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1817, und dort zit. Lit.

<sup>8)</sup> F. Gaudemar-Bardone und M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.* **104**, 281 (1976).

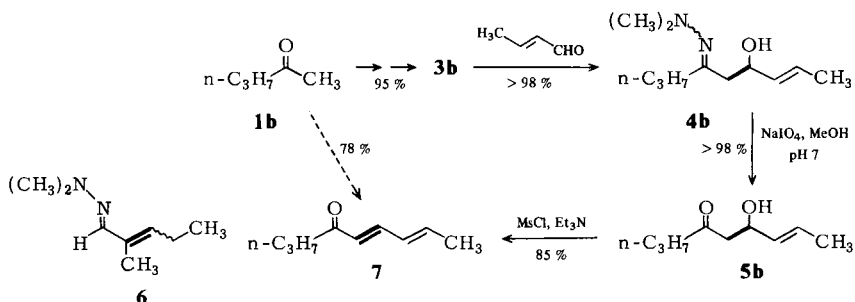
<sup>9)</sup> K. Banno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, 2284 (1976), und dort zit. frühere Arbeiten.

<sup>10)</sup> T. Mukaiyama, T. Sato, S. Suzuki, T. Inoue und H. Nakamura, *Chem. Lett.* **1976**, 95.

<sup>11)</sup> T. Mukaiyama und I. Inoue, *Chem. Lett.* **1976**, 559.

<sup>12)</sup> Über die Stereoselektivität bei Aldol-Reaktionen siehe W. A. Kleschik, C. T. Buse und C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 247 (1977).

In einem Testexperiment haben wir zunächst Aceton-dimethylhydrazon zu **3a** metalliert und mit *n*-Hexanal umgesetzt. Oxidative Hydrolyse des entstandenen Addukts **4a** mit Natriummetaperiodat bei pH 7 lieferte das  $\beta$ -Hydroxy-keton **5a** in einer Gesamtausbeute von 90%. Die hohe Effektivität und Selektivität der Methode kann eindrucksvoll an der Sequenz **1b**  $\rightarrow$  **7** demonstriert werden. 2-Pentanon wurde in sein DMH-Derivat übergeführt, dieses zu **3b** metalliert und mit *trans*-Crotonaldehyd versetzt. Das resultierende  $\beta$ -Hydroxy-hydrazon **4b** wurde nach der Periodat-Methode oxidativ zum Aldol-Addukt **5b** gespalten. Dehydratisierung mit Methansulfonylchlorid/Triethylamin lieferte das *trans-trans*-Dienon **7**. Die Gesamtausbeute beträgt 78%.



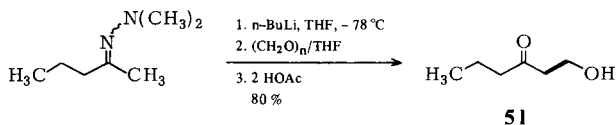
Ähnlich führt die Hydroxyalkylierung von metalliertem 2-Heptanon-DMH **3c** mit Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon in hohen Ausbeuten zu den Addukten **4c–e** (s. Tab. 1). Während die Reinigung des kristallinen **4e** keine Schwierigkeiten bereitet, neigen die gelben Öle **4c** und **d** bei der Destillation oder auf der Dünnschichtplatte (Kieselgel) zur Retroaldol-Spaltung zurück zu den Ausgangskomponenten.  $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Ketone wie Mesityloxid oder 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on reagieren mit lithiiertem Aceton-DMH (**3a**) sauber und praktisch quantitativ unter 1,2-Addition zu den Produkten **4f** und **g** (über 1,4-Additionen s. Kap. 3). Natürlich können auch cyclische Ketone und Aldehyde als Methylenelemente in den Aldol-Reaktionen fungieren, was wir am Beispiel der Darstellung der Verbindungen **4h** bzw. **4i–k** geprüft haben. Während die Benzophenon-Addukte **4h** und **i** kristallin sind, fallen **4j** und **k** in Form viskoser Öle als 2:1- bzw. 3:1-Diastereomerenmischungen an (NMR-Integration). Die Periodathydrolyse des Propionaldehyd-aldol-DMH's **4j** gelingt glatt, wir konnten jedoch lediglich Ether- oder Methylenelement-Lösungen des freien Aldols **5j** erzeugen, da beim Einengen der Lösungen rasch Dimerisierung unter Ausbildung eines cyclischen Acetals erfolgte. Verwendet man zur Darstellung von **4j** das entsprechende Homocuprat von **3j** (vgl. Kap. 3), so erhält man ein Diastereomerenverhältnis von 1:1. Nach Destillation isolierten wir neben **4j** (65%) auch das dehydratisierte Produkt **6** (25%).

Obwohl  $\alpha$ -Hydroxymethyl-ketone synthetisch vielseitig verwendbar sind, ist ihre gezielte Darstellung problematisch. Erst kürzlich gelangen *Stork* und *d'Angelo*<sup>13)</sup> regio-spezifische Hydroxymethylierungen mit gasförmigem Formaldehyd. Die Handhabung von Formaldehyd (hergestellt durch thermische Depolymerisation von Paraformaldehyd) ist jedoch umständlich, im industriellen Maßstab sicher schwierig. Wir haben daher ver-

<sup>13)</sup> G. Stork und J. d'Angelo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7114 (1974).

sucht, die hochreaktiven metallierten Hydrazone **3** mit Paraformaldehyd selbst zur Reaktion zu bringen. Tatsächlich erhält man aus metalliertem 2-Pentanon-DMH (**3b**) und einer Suspension von Paraformaldehyd in Tetrahydrofuran (THF) nach Aufarbeitung in Gegenwart von zwei Äquivalenten Essigsäure direkt das Ketol **51** in einer Ausbeute von 80%<sup>14)</sup>.

Die dargestellten Aldol-Addukte **4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



Tab. 1. Hydroxyalkylierung der metallierten Dimethylhydrazone **3** zu den Aldoladdukten **4**

3, 4	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%]	
					roh <sup>a)</sup>	rein <sup>b)</sup>
a	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	100	95
b	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub> CH=CH	H	>98	
c	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	>95	
d	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80	
e	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95	85
f	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	CH <sub>3</sub>	100	95
g	CH <sub>3</sub>	H			99	87
h	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	>95	90
i <sup>c)</sup>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95	81
j	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	90	80 <sup>d)</sup>
k	H	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	80 <sup>e)</sup>	

<sup>a)</sup> Aus Gewicht und NMR-Spektrum des Rohproduktes berechnet. Als Verunreinigungen treten Lösungsmittel (THF, Methylchlorid), Diisopropylamin und Ausgangsprodukte auf.

<sup>b)</sup> Nach einmaliger rückstandsfreier Mikro-Kurzwegdestillation über Glaswolle oder nach Umkristallisation.

<sup>c)</sup> Einzelheiten siehe vorstehende Arbeit<sup>2)</sup>.

<sup>d)</sup> 2:1-Mischung der beiden Diastereomeren.

<sup>e)</sup> 3:1-Mischung der beiden Diastereomeren.

## 2. $\gamma$ -Hydroxycarbonyl- und 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen

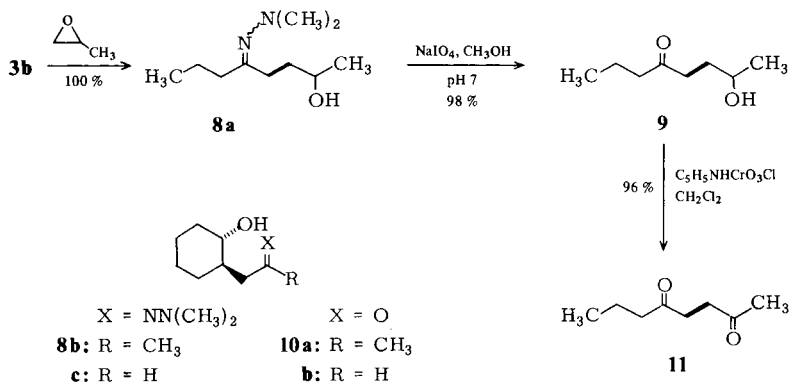
$\gamma$ -Hydroxycarbonyl- und 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen sind wertvolle Vorläufer zur Synthese von Furanen, Pyrrolen und Thiophenen (Paal-Knorr-Synthesen) sowie Cyclopentenon-Systemen (Jasmone, Rethrolone, Prostaglandine)<sup>15)</sup>. Die ungewöhnliche intensive Forschungsaktivität auf diesem Teilgebiet manifestiert sich in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel, in dem etwa 85 verschiedene Methoden zur Darstellung von 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen vorgestellt werden<sup>15a)</sup>.

<sup>14)</sup> Das DMH-Derivat von **51** wurde offensichtlich bereits durch Essigsäure während der Aufarbeitung hydrolysiert.

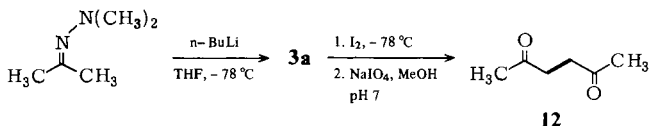
<sup>15)</sup> Übersichten: <sup>15a)</sup> G. Rio und A. Lecas-Nawrocka, Bull. Soc. Chim. Fr. **1976**, 317. — <sup>15b)</sup> T. L. Ho, Synth. Commun. **4**, 265 (1974).

Einer der direktesten Synthesewege zu dieser Verbindungsklasse bestände in der Ringöffnung von Oxiranan durch Enolate. Solche Reaktionen gelingen jedoch, wenn überhaupt, nur in geringen Ausbeuten<sup>16)</sup>. Es war daher lukrativ, die metallierten Dimethylhydrazone **3** als hochreaktive Enolatäquivalente mit Oxiranan umzusetzen.

Metalliertes 2-Pentanon-DMH (**3b**) reagiert mit Propylenoxid bei 0–10°C quantitativ zum  $\gamma$ -Hydroxyketon-DMH **8a**, das oxidativ zum Ketol **9** hydrolysiert wurde. Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat<sup>17)</sup> lieferte das unsymmetrische 1,4-Diketon **11** in einer Gesamtausbeute von 94%. Auch das reaktionsträgere Cyclohexenoxid wird von lithiiertem Aceton-DMH (**3a**) oder Acetaldehyd-DMH (**3i**) glatt zu **8b** bzw. **c** geöffnet. Hydrolyse führte zu den Ketolen **10a** (87%) und **10b** (80%). Letzteres liegt unter den Meßbedingungen zu etwa 70% in der bicyclischen Lactolform vor (NMR-Integration)<sup>18)</sup>.



Symmetrische 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen bilden sich sauber und in ausgezeichneten Ausbeuten durch oxidative Kupplung der  $\alpha$ -Lithio-DMH's **3** mit Iod. So haben wir beispielsweise aus **3a** und Iod 2,5-Hexandion (**12**) (90%) hergestellt.



Die einfache Durchführung unter Verwendung von gängigen Ausgangsmaterialien, die Regiospezifität und die hohe Effektivität dieser  $\alpha$ -Lithio-DMH/Oxiran-Reaktionen sind bemerkenswert, wenn man sie mit den bisher verwendeten Methoden zur Darstellung von 1,4-Dicarbonylverbindungen vergleicht<sup>19)</sup>.

<sup>16)</sup> P. F. Hudrlík und C.-N. Wan, *J. Org. Chem.* **40**, 2963 (1975), und dort zit. Lit.

<sup>17)</sup> E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

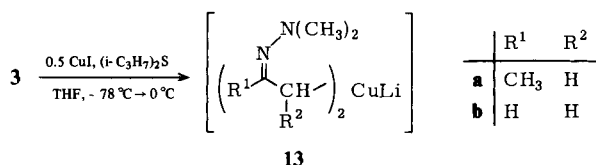
<sup>18)</sup> Für den Schritt **8c**  $\rightarrow$  **10b** erwies sich die saure Hydrolyse des Methoiodids<sup>2)</sup> von **8c** als günstiger, da Natrium-metaperiodat das im Gleichgewicht vorliegende Lactol **10b** teilweise zum entsprechenden Lacton oxidiert.

<sup>19)</sup> Über zu den hier beschriebenen Arbeiten analoge Reaktionen unter Verwendung metallierter Imine berichteten zwei Arbeitskreise: M. Larcheveque, G. Valette, T. Cuvigny und H. Normant, *Synthesis* **1975**, 256; J.-F. Le Borgne, *J. Organomet. Chem.* **122**, 139 (1976), und Lit.<sup>16)</sup>.

### 3. 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen, DMH-Variante der Robinson-Anellierung (DMH-Cuprate)

Mit den regiospezifisch erzeugbaren lithiierten Dimethylhydrazonen **3** in Händen stellte sich die Frage, ob entsprechende Lithium-diorganocuprate(I) von DMH-Derivaten herstellbar sind. Diese sollten sich, im Gegensatz zu den Lithiumderivaten, konjugiert an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen addieren, was die gezielte Darstellung von 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen<sup>20)</sup> und damit auch regiospezifische Anellierungen<sup>21)</sup> gestatten würde.

Versetzt man die THF-Suspensionen der Lithium-Verbindungen **3** mit einer Lösung von Kupfer(I)-iodid in Diisopropylsulfid/THF bei  $-78^\circ\text{C}$  und wärmt allmählich auf  $0^\circ\text{C}$  auf, so entstehen klare goldgelbe Lösungen, in denen wahrscheinlich die Homocuprate **13** vorliegen<sup>22)</sup>.



So haben wir zum Beispiel aus **13a** und Cyclohexenon das Michael-Addukt **14a** als 5:1-*E/Z*-Isomerengemisch erhalten (96%). Das entsprechende 1,2-Addukt war weder spektroskopisch (NMR, IR) noch chromatographisch (DC) nachweisbar. Oxidative Hydrolyse mit Natrium-metaperiodat lieferte das gewünschte 1,5-Diketon **15** in einer Gesamtausbeute von 90%.

Analog kann man das Acetaldehyd-DMH-Cuprat **13b** an Cyclohexenon konjugiert addieren. Neben 80% des 1,4-Adduktes isoliert man jedoch auch 15% des entsprechenden 1,2-Adduktes. Wie man von vielen Organokupfer-Reagentien weiß, sinken die Ausbeuten an 1,4-Addition drastisch, wenn man sterisch anspruchsvollere Michael-Akzeptoren wie Mesityloxid oder 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on umsetzt. Die Reaktion von letzterem Enon mit **13a** führt jedoch immerhin noch zu einem 1:1-Gemisch aus **14b** und **4g**. Da die beiden Hydrazone destillativ nicht getrennt werden konnten, wurde oxidativ hydrolysiert und das gewünschte 1,5-Diketon **16** durch präparative Schichtchromatographie vom 1,2-Addukt abgetrennt. An Mesityloxid konnten wir **13a** nicht in nennenswerten Ausbeuten konjugiert addieren (ca. 5%, NMR, IR, DC), es entstand fast ausschließlich das 1,2-Addukt **4f** (ca. 95%). Auch mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern sind Michael-Additionen möglich, was wir an der Reaktion von **13a** zu **14c** (80%) zeigen konnten. Der Rest ist 1,2-Addukt **14d**, das chromatographisch abgetrennt wurde<sup>23)</sup>. Periodat-Hydrolyse lieferte den Ketoester **17** als 19:1-*trans/cis*-Isomerengemisch. Bei Reihenversuchen zur Optimierung

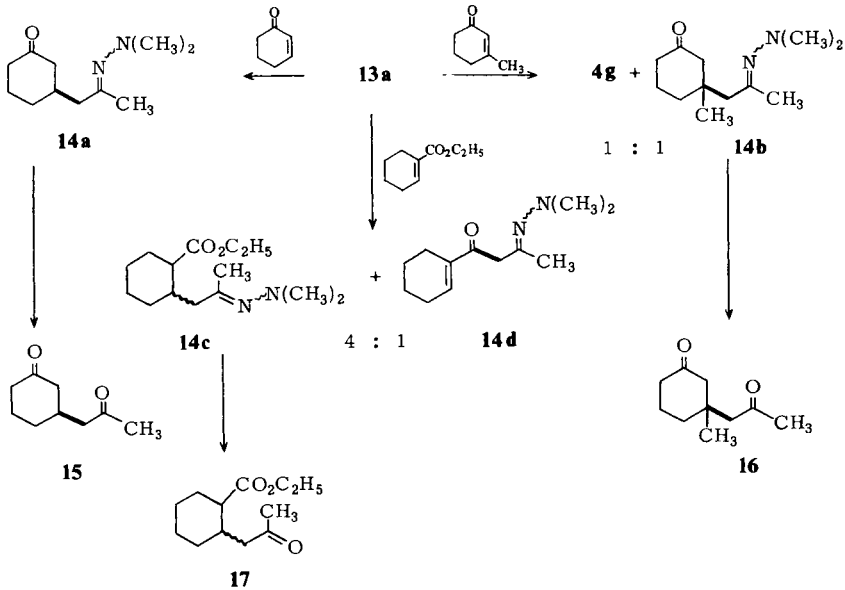
<sup>20)</sup> Über neue Methoden zur Darstellung von 1,5-Dicarbonyl-Verbindungen siehe K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa und T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **49**, 779 (1976), und dort zit. Lit.; M. Yasuda, Chem. Lett. **1975**, 89.

<sup>21)</sup> Übersichtsartikel: <sup>21a)</sup> M. E. Jung, Tetrahedron **32**, 3 (1976). — <sup>21b)</sup> R. E. Gawley, Synthesis **1976**, 777.

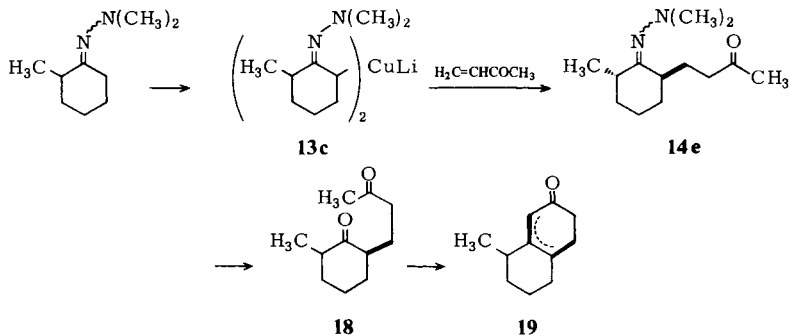
<sup>22)</sup> Die Formel **13** soll mehr die Stöchiometrie des  $\text{R}_2\text{CuLi}$ -Reagenzes wiedergeben als eine Aussage über die Struktur der Cuprate machen, die wir nicht genau kennen.

<sup>23)</sup> **14d** liegt als Hydrazone-Enhydrasin-Tautomeren-Gemisch vor, vgl. H. Ahlbrecht und H. Henk, Chem. Ber. **108**, 1659 (1975).

der hier beschriebenen Michael-Additionen stellten wir fest, daß das 1,2/1,4-Addukt-Verhältnis stark von Temperatur, Reaktionszeit sowie Qualität des verwendeten Kupfer(I)-iodids abhängt. Die Verwendung von gemischten Cuprat-Reagentien<sup>24)</sup> brachte keine Vergrößerung des 1,4/1,2-Verhältnisses.



Als Testexperiment zur Demonstration einer regiospezifischen *Robinson-Anellierung*<sup>21)</sup> mit Hilfe der neuen DMH-Cuprate haben wir aus lithiertem 2-Methylcyclohexanon-DMH das Cuprat **13c** hergestellt und mit Methylvinylketon umgesetzt. Die spektroskopischen Daten des Rohproduktes (NMR, IR) zeigten die quantitative Bildung des 1,4-Adduktes **14e** an, das nach Destillation als 1:1-*E/Z*-Isomerengemisch isoliert wurde (85%). Eine Polymerisation des Methylvinylketons, wie sie unter analogen Bedingungen in der Enol-chemie beobachtet wird, trat nicht ein. **14e** wurde zum 1,5-Diketon **18** hydrolysiert (97%), das nach bekannten Methoden in die Octalone **19** übergeführt wurde<sup>25)</sup>.



<sup>24)</sup> Vgl. E. J. Corey und D. J. Beames, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7210 (1972).

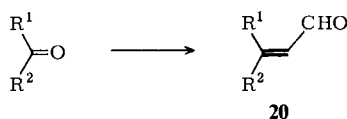
<sup>25)</sup> P. L. Stotter und K. A. Hill, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6524 (1974), und dort zit. Lit.

Bei der Anwendung von DMH-Cupraten in regiospezifischen Anellierungsreaktionen ist daher die Verwendung der kürzlich von *Stork* und *Ganem*<sup>21)</sup> eingeführten  $\alpha$ -silylierten Vinylketone nicht nötig.

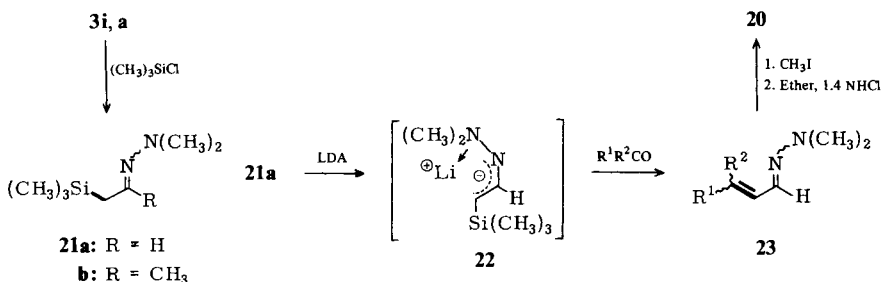
## 4. $\alpha,\beta$ -Ungesättigte Aldehyde

### 4.1. Peterson-Olefinierung über $\alpha$ -silylierte DMH's<sup>1b)</sup>

Die Überführung von Carbonylverbindungen in kettenverlängerte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde **20**, die einer gezielten Aldolkondensation entspricht, ist eine außerordentlich nützliche synthetische Operation. Für die Durchführung solcher Reaktionen stehen eine Reihe von Reagentien und Verfahren zur Verfügung<sup>26)</sup>, die jedoch in vielen Situationen, besonders in der Naturstoffsynthese, wenn man es mit komplexen polyfunktionellen



Substanzen zu tun hat, keine befriedigenden Ergebnisse liefern. Da die *Peterson-Olefinierung*<sup>27)</sup> eine Alternative zur *Wittig-Reaktion* und deren Varianten darstellt<sup>28)</sup>, haben wir die metallierten Hydrazone **3i** und **a** mit Chlortrimethylsilan zu den Verbindungen **21a** und **b** silyliert (90%)<sup>29)</sup>. Die neuen silylsubstituierten Hydrazone sind destillierbare farblose Flüssigkeiten, die im Kühlschrank über längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können. Nach Metallierung von **21a** mit LDA zum Lithiumderivat **22** und Reaktion mit Carbonylverbindungen erhält man die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten DMH's **23** in ausgezeichneten Ausbeuten als (1*E/Z*)- und (2*E/Z*)-Isomerengemische<sup>30)</sup>. Die saure Hydrolyse der Methiodide von **23** in einem Zweiphasensystem (Ether, 1,4 N HCl, 10 min) liefert die Aldehyde **20**, die unter diesen Bedingungen ausschließlich als *E*-Isomere anfallen. *Peterson-Olefinierungen* über das silylierte Aceton-DMH **21b** haben wir noch nicht optimiert. Wir erhielten



<sup>26)</sup> Siehe die in Lit.<sup>1b)</sup> zitierten Methoden sowie *A. I. Meyers, A. Nabeya, H. W. Adickes, I. R. Politzer, G. R. Malone, A. C. Kovelesky, R. L. Nolen und R. C. Portnoy, J. Org. Chem.* **38**, 36 (1973), und Lit.<sup>5)</sup>.

<sup>27)</sup> *D. J. Peterson, J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968).

<sup>28)</sup> *B. T. Gröbel und D. Seebach, Chem. Ber.* **110**, 852 (1977), und dort zit. Lit.

<sup>29)</sup> Die ambifunktionellen Verbindungen **3** reagieren ausschließlich am C-Atom; über die analoge Imin-Variante haben wir bereits Einzelheiten mitgeteilt<sup>1b)</sup>.

<sup>30)</sup> Das Auftreten von (1*Z*)-Isomeren in den Rohprodukten der Aldohydrazone **23** deutet auf eine intramolekulare Chelatisierung des Lithiums durch die Dimethylaminogruppe hin, vgl. vorstehende Arbeit<sup>2)</sup>.



neben den erwünschten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Methylketonen (ca. 65%) auch Produkte, die sich von an der Methylgruppe metalliertem **21 b** ableiten (ca. 30%). Die dargestellten Verbindungen **23** und **20** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

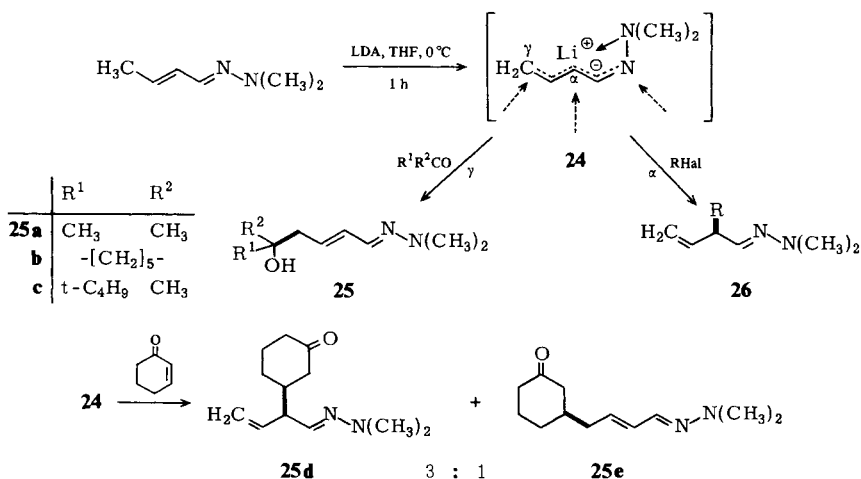
Tab. 2. Durch Peterson-Olefinierung dargestellte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Dimethylhydrazone **23** und Aldehyde **20**

20/23	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	
			23	20 <sup>a)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	95	86
b	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	93	84
c	CH <sub>3</sub> -CH=CH	H	80	71
d	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		77	70

<sup>a)</sup> Gesamtausbeute der Carbonylverbindungen; die spektroskopischen Daten (NMR, IR) und die R<sub>F</sub>-Werte (DC) stimmten mit den Werten authentischer Proben überein.

#### 4.2. Reaktionen von lithiertem Crotonaldehyd-DMH mit Carbonylverbindungen

Das ambifunktionelle Lithiumderivat **24** des Crotonaldehyd-dimethylhydrazons kann mit Elektrophilen theoretisch am Iminstickstoff, in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Position reagieren. Wie wir bereits in der vorstehenden Arbeit berichteten, erhält man bei der Umsetzung von **24** mit Alkylhalogeniden regio-spezifisch die  $\alpha$ -alkylierten Produkte **26**<sup>2)</sup>. Im Gegensatz hierzu resultieren bei der Reaktion mit Ketonen regio-spezifisch die DMH-Derivate von  $\delta$ -hydroxy- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden **25** unter C-C-Verknüpfung in  $\gamma$ -Position<sup>31)</sup>. Während sich das Aceton-Addukt **25a** in einer Ausbeute von 90% bildet, überwiegt bei sterisch anspruchsvolleren Ketonen wie Cyclohexanon und *tert*-Butylmethylketon

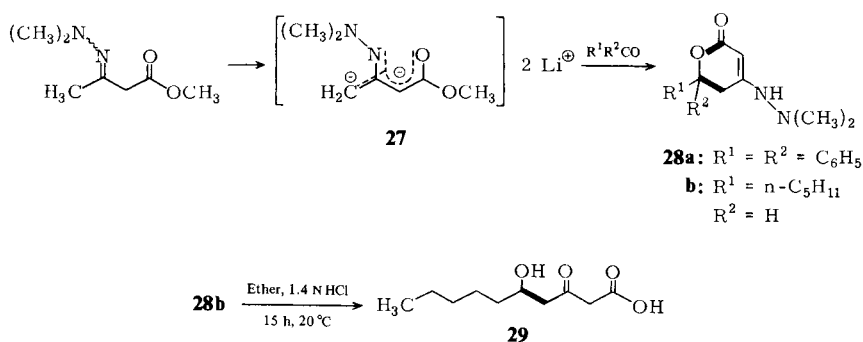


<sup>31)</sup> Da wir die Reaktionsgemische vor der Neutralisation 15 h gerührt haben (Aufwärmung von  $-78^{\circ}\text{C}$  auf Raumtemperatur), ist nicht auszuschließen, daß zunächst unter kinetischer Kontrolle die  $\alpha$ -Addukte gebildet werden. Über die Reversibilität der Carbonyladdition von Allyllithium-Verbindungen wurde kürzlich berichtet: B. Renger und D. Seebach, Chem. Ber. **110**, 2334 (1977).

die Enolisierung der Carbonylverbindung. Nach Aufarbeitung isoliert man neben **25b** (40%) bzw. **25c** (30%) das durch Protonierung von **24** in  $\alpha$ -Position entstandene  $\beta,\gamma$ -ungesättigte DMH **26** ( $R = H$ ). An 2-Cyclohexen-1-on addiert sich **24** konjugiert unter Bildung eines 3:1-Isomerengemisches des 1,4- $\alpha$ -Addukts **25d** und des 1,4- $\gamma$ -Addukts **25e** (83%). Eine destillative oder chromatographische (präp. SC) Trennung der isomeren DMH's gelang jedoch nicht.

## 5. Polyfunktionelle Moleküle aus doppelt metallierten DMH-Derivaten

Die Verwendung von doppelt metallierten DMH's eröffnet weitere Möglichkeiten zur Darstellung polyfunktioneller Moleküle<sup>32)</sup>. Acetessigsäuremethylester-DMH wurde mit zwei Äquivalenten LDA (alternativ auch NaH oder *n*-Butyllithium) in das Dimetallderivat **27** übergeführt und mit Benzophenon bzw. *n*-Hexanal umgesetzt<sup>33)</sup>. Unter C–C-Verknüpfung, Lactonisierung und Tautomerisierung bildeten sich die kristallinen 5,6-Dihydro-2-pyron-Derivate **28a** (66%) und **28b** (76%). Letzteres wurde in einem Zweiphasensystem (Ether, 1,4 N HCl) zur Hydroxyketosäure **29** (80%) hydrolysiert.



Die in dieser und der vorstehenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse demonstrieren den großen synthetischen Wert von metallierten Dimethylhydrazonen zur Durchführung von positions- und stereochemisch selektiven C–C-Verknüpfungen in der organischen Synthese<sup>34)</sup>.

Diese Arbeit wurde durch die *U. S. National Science Foundation* unterstützt. Für die Gewährung eines USA-Stipendiums ist D. E. der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* zu Dank verpflichtet. Frau *J. Smith*, Herrn *C. S. Shiner* und Herrn *J. W. Suggs* (Cambridge) danken wir für die Aufnahme von Massenspektren, Herrn *A. Schönke* (Gießen) für die Durchführung von Elementaranalysen und Frau *L. Dybowski* (Gießen) für die Anfertigung des Manuskripts.

<sup>32)</sup> Über Reaktionen von doppelt metallierten Bis-DMH-Derivaten von 1,4-Diketonen siehe vorstehende Arbeit<sup>2)</sup>.

<sup>33)</sup> Über analoge Reaktionen von  $\beta$ -Ketoester-Dianionen mit Carbonylverbindungen siehe *S. N. Huckin* und *L. Weiler*, *Can. J. Chem.* **52**, 2157 (1974).

<sup>34)</sup> Neueste Kurzmitteilung: *E. J. Corey* und *S. Knapp*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4687.

## Experimenteller Teil

Einzelheiten über Arbeitstechnik, Darstellung, Metallierung, Aufarbeitung und Hydrolyse der Dimethylhydrazone sind vorstehend<sup>2)</sup> beschrieben. Die Siedepunkte sind Ölbadtemperaturen bei Mikro-Kurzwegdestillation über Glaswolle. Alle verwendeten Elektrophile waren im Handel erhältlich. CuI wurde nach einer Literaturvorschrift<sup>35)</sup> gereinigt, Diisopropylsulfid destilliert und über Molekularsieb unter Argon aufbewahrt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cuprate 13 und der Michael-Addukte 14:* Zur Suspension der lithiierten Dimethylhydrazone **3** (5 mmol) in 20 ml THF gibt man unter Rühren tropfenweise bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine vorgekühlte (ca.  $-30^{\circ}\text{C}$ ), klare Lösung von 0.48 g (2.5 mmol) CuI in 1.44 ml (10 mmol) Diisopropylsulfid und 5 ml THF. Während des Aufwärmens der nun orange-farbenen Reaktionsmischung in 30 min von  $-78$  auf  $-20^{\circ}\text{C}$  und in 10 min von  $-20$  auf  $0^{\circ}\text{C}$  löst sich die Lithium-Verbindung auf, und es entsteht eine klare, goldgelbe Lösung. Es wird erneut auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und dann das Enon tropfenweise zugegeben. Man rührt 2 h bei dieser Temp. und wärmt dann langsam innerhalb von 12 h auf Raumtemp. auf. Die schwarzbraune Reaktionsmischung wird in eine Mischung aus gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung/ $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 8) geschüttelt und mehrmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die organische Phase wird mehrfach mit  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung geschüttelt, bis sich hierbei die wäßrige Phase nicht mehr blau färbt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden noch einmal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und dann die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor bleiben die Rohprodukte als gelbe Öle zurück, sie werden durch Destillation gereinigt.

*4-Hydroxy-2-nonanon-dimethylhydrazon (4a):* Eine Suspension von **3a** (5 mmol) in THF wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren tropfenweise mit 0.6 ml (5 mmol) n-Hexanal versetzt. Die Mischung wurde in 3 h auf  $-10^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und dann mit 0.3 ml (5 mmol) Eisessig neutralisiert. Die übliche Aufarbeitung<sup>2)</sup> mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein farbloses Öl, das destilliert wurde; 0.95 g (95%), Sdp.  $55^{\circ}\text{C}/0.02$  Torr.

*4-Hydroxy-2-nonanon (5a):* 0.38 g (1.9 mmol) **4a** wurden oxidativ hydrolysiert ( $\text{NaIO}_4$ , Methanol, pH 7, 4 h)<sup>2)</sup> und das Rohprodukt destilliert; 0.29 g (95%) hellgelbes Öl vom Sdp.  $50^{\circ}\text{C}/0.02$  Torr. – IR (Film): 3430 (OH), 2900–2960, 2860 (CH), 1715 (CO), 1470, 1420, 1360, 1165, 1130 und  $1080\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $\text{CH}_3$ -9), 1.33 (m,  $[\text{CH}_2]_4$ ), 2.14 (s,  $\text{CH}_3$ -1), 2.48 (d,  $\text{CH}_2$ ), 3.40 (br. s, OH) und 3.90 (m, CH).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  (158.2) Ber. C 68.31 H 11.46

Gef. C 68.12 H 11.30 Molmasse 158 (MS)

*6-Hydroxy-7-nonen-4-on-dimethylhydrazon (4b):* Zu einer Suspension von **3b** (10 mmol) in THF ließ man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.82 ml (10 mmol) *trans*-Crotonaldehyd tropfen. Es wurde 3 h bei dieser Temp. gerührt, dann in 12 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und mit 0.60 ml (10 mmol) Eisessig bei  $-40^{\circ}\text{C}$  versetzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. 1.98 g (100%) reines **4b** als hellgelbes, viskoses Öl.

*6-Hydroxy-7-nonen-4-on (5b):* 0.99 g (5 mmol) **4b** wurden oxidativ hydrolysiert ( $\text{NaIO}_4$ , Methanol, pH 7, 5 h)<sup>2)</sup>; 0.80 g ( $>98\%$  spektroskop. Ausbeute). **5b** kann rückstandsfrei destilliert werden, gelbes Öl vom Sdp.  $70^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr. – IR (Film): 3425 (OH), 2960, 2940, 2880 (CH), 1710 (CO), 1675 (sh, C=C), 1450, 1410, 1380, 1125, 1070, 1025 und  $970\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91$  (t,  $\text{CH}_3$ -1), 1.20–2.00 (m,  $\text{CH}_2$ -2), 1.70 (d,  $\text{CH}_3$ -9), 2.20–2.75 (überlag. t und ABX-System,  $\text{CH}_2$ -3 und -5), 3.40 (br. s, OH), 4.5 (ABX-System, CH) und 5.60 (m, olefin. H). – MS:  $m/e = 156$  ( $\text{M}^+$ ), 71 (100%).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (156.2) Ber. C 69.19 H 10.33 Gef. C 68.95 H 10.12

<sup>35)</sup> G. B. Kauffman und L. A. Teter, Inorg. Synth. 7, 9 (1963).

*5,7-Nonadien-4-on (7)*: 0.5 g (3.2 mmol) **5b** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 1.4 ml Triethylamin (10 mmol) wurden unter Rühren tropfenweise mit 0.27 ml (3.5 mmol) Methansulfonylchlorid versetzt. Unter Wärmeentwicklung fiel ein farbloser Feststoff aus. Es wurde noch 1 h gerührt und dann mit 1.4 N HCl,  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand destilliert; 0.38 g (85%) gelbes Öl, Sdp.  $50^\circ\text{C}/0.01$  Torr (Lit.<sup>36)</sup>  $98^\circ\text{C}/15$  Torr). – IR (Film): 3030 (=CH), 2965, 2940, 2880 (CH), 1690, 1670 (CO), 1640, 1598 (C=C), 1450, 1375, 1330, 1265, 1200, 1130, 1040, 1000, 950, 890 und  $790\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95$  (t,  $\text{CH}_3$ -1), 1.72 (septett,  $\text{CH}_2$ -2), 1.88 (d,  $\text{CH}_3$ -9), 2.55 (t,  $\text{CH}_2$ -3), 5.90–6.50 (komplexer Bereich, olefin. H) und 6.95–7.48 (d von d von d, 6-H). – MS:  $m/e = 138$  ( $\text{M}^+$ ), 123, 110, 95 (100%), 67, 41.

*1-Hydroxy-1-phenyl-3-octanon-dimethylhydrazon (4c)*: Zu einer Suspension von **3c** (10 mmol) in THF wurden tropfenweise unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  1.01 ml (10 mmol) Benzaldehyd gegeben. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches in 5 h auf  $0^\circ\text{C}$  und der üblichen Neutralisation und Aufarbeitung erhielt man 2.95 g (spektroskop. Ausb.  $>95\%$ ) eines gelben Öls. Eine analysenreine Probe konnte nicht erhalten werden, da bei der Destillation oder Chromatographie (Kieselgel) Retroaldolspaltung eintritt.

*2-Hydroxy-2-phenyl-4-nonanon-dimethylhydrazon (4d)*: Zu einer Suspension von **3c** (5 mmol) in THF wurden tropfenweise unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  0.59 ml (5 mmol) Acetophenon gegeben. Nach Aufwärmen in 5 h auf  $0^\circ\text{C}$  und der üblichen Neutralisation und Aufarbeitung erhielt man 1.42 g (spektroskop. Ausb. 80%, neben Ausgangsverbindungen) eines gelben Öls. Eine Reinigung des Produkts durch Destillation oder Chromatographie gelang nicht, da hierbei eine Retroaldolspaltung eintritt.

*1-Hydroxy-1,1-diphenyl-3-octanon-dimethylhydrazon (4e)*: Zu einer Suspension von **3c** (5 mmol) in THF wurden tropfenweise unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  0.91 g (5 mmol) Benzophenon in 5 ml THF gegeben. Es wurde innerhalb von 15 h auf Raumtemp. aufgewärmt und wie üblich aufgearbeitet. Das kristalline Rohprodukt wurde aus Petrolether ( $-15^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert; 1.44 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp.  $85-86^\circ\text{C}$ .

*4-Hydroxy-4,6-dimethyl-5-hepten-2-on-dimethylhydrazon (4f)*

a) Zu einer Suspension von **3a** (2.5 mmol) in THF gab man unter Rühren tropfenweise bei  $-78^\circ\text{C}$  0.29 ml (2.5 mmol) frisch destilliertes Mesityloxid. Es wurde in 15 h auf  $10^\circ\text{C}$  aufgewärmt und dann mit 0.15 ml (2.5 mmol) Eisessig neutralisiert. Die übliche Aufarbeitung und Destillation lieferte 0.47 g (95%) hellgelbes Öl, Sdp.  $60^\circ\text{C}/0.01$  Torr.

b) Reaktion des Cuprats **13a** (2.5 mmol) mit 0.29 ml (2.5 mmol) Mesityloxid lieferte nach Aufarbeitung und Destillation 0.48 g (97%) eines hellgelben Öls, Sdp.  $60^\circ\text{C}/0.01$  Torr; Mischung aus **4f** und ca. 5% 1,4-Addukt. IR (Film):  $1715\text{ cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10$  (s).

*(1-Hydroxy-3-methyl-2-cyclohexen-1-yl)aceton-dimethylhydrazon (4g)*: Eine Suspension von **3a** (2.5 mmol) in THF wurde unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 0.28 ml (2.5 mmol) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on versetzt. Es wurde in 5 h auf  $0^\circ\text{C}$  aufgewärmt und dann mit 0.15 ml (2.5 mmol) Eisessig neutralisiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein kristallines Rohprodukt, das aus Petrolether ( $0^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert wurde; 0.46 g (87%) farblose Kristalle, Schmp.  $65^\circ\text{C}$ .

*2-(Hydroxydiphenylmethyl)cyclohexanon-dimethylhydrazon (4h)*: Zu einer Suspension von **3h** (10 mmol) in THF ließ man unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 1.82 g (10 mmol) Benzophenon in 3 ml THF tropfen. Aufwärmen in 10 h auf  $10^\circ\text{C}$  und übliche Aufarbeitung lieferten 3.26 g eines farblosen Feststoffs. Geringe Mengen unumgesetztes Benzophenon wurden durch Aufschlänmen mit *n*-Pentan und Dekantieren entfernt und der Rückstand aus Ether/*n*-Pentan (2:1) in der Kälte

<sup>36)</sup> T. Cuwigny und H. Normant, C. R. Acad. Sci., Ser. C **247**, 1744 (1958).

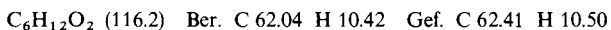
umkristallisiert; 2,90 g (90%, einschließlich weiterer Anteile, die aus der Mutterlauge gewonnen wurden), Schmp. 140 °C.

**3-Hydroxy-2-methylpentanal-dimethylhydrazon (4j):** Zu einer Suspension von **3j** (10 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise 0,72 ml (10 mmol) frisch destilliertes Propanal gegeben. Es wurde in 15 h auf  $10^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und mit 0,6 ml (10 mmol) Eisessig neutralisiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1,71 g eines hellgelben Öls (spektroskop. Ausb. 90% und ca. 10% eines unbekanntes Nebenprodukts). **4j** konnte durch Destillation oder chromatographisch (präp. SC, Kieselgel, Ether/Methanol 5:1) gereinigt werden; farbloses Öl, Sdp.  $55^{\circ}\text{C}/0,03$  Torr, 2:1-Diastereomerenmischung (NMR-Integration). Das weniger polare Nebenprodukt zeigt im IR-Spektrum eine starke OH- und eine Nitril-Bande bei  $2245\text{ cm}^{-1}$ .

**2-Methyl-2-pentenal-dimethylhydrazon (6):** Zu einer Lösung des Cuprats **13** ( $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ) (2,5 mmol), das nach der allg. Vorschrift (s. oben) aus **3j** hergestellt wurde, ließ man unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0,18 ml (2,5 mmol) Propanal tropfen. Die Mischung wurde in 15 h auf  $10^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und nach der für die Cuprat-Reaktionen üblichen Methode aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert, 0,36 g eines gelben Öls vom Sdp.  $50^{\circ}\text{C}/0,03$  Torr. Es bestand aus einer 1:1-Diastereomeren-Mischung von **4j** (65%) und **6** (25%, NMR-Integration). **6** wurde chromatographisch (Kieselgel, Ether/Methanol 10:1) als weniger polare Verbindung abgetrennt.

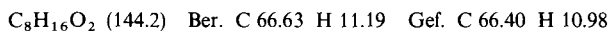
**3-Hydroxy-2,4-dimethylpentanal-dimethylhydrazon (4k):** Zu einer Suspension von **3j** (10 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  tropfenweise 0,91 ml (10 mmol) Isobutyraldehyd gegeben. Die Mischung wurde in 10 h auf Raumtemp. aufgewärmt, mit 0,6 ml (10 mmol) Eisessig versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. blieben 1,37 g (80%) **4k** als hellgelbes Öl zurück, 3:1-Diastereomerenmischung (NMR-Integration). Eine analysenreine Probe wurde durch Schicht-Chromatographie (Kieselgel, Ether/n-Pentan 3:1) erhalten.

**1-Hydroxy-3-hexanon (5l):** Eine Suspension von **3b** (10 mmol) in THF wurde mit Hilfe einer Spritze (weite Injektionsnadel) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter starkem Rühren zu einer Suspension von 1,50 g (50 mmol) Paraformaldehyd (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. getrocknet) in 10 ml THF gegeben. Es wurde in 15 h auf Raumtemp. aufgewärmt, dann mit 1,2 ml (20 mmol) Eisessig versetzt, zur Entfernung von überschüssigem unlöslichem Paraformaldehyd über Celit filtriert, mit  $\text{NaHCO}_3$  gewaschen und dann mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert, 0,93 g (80%) farbloses Öl vom Sdp.  $50^{\circ}\text{C}/0,4$  Torr. – IR (Film): 3420 (OH), 2970, 2885 (CH), 1710 (CO), 1470, 1415, 1380, 1132, 1080, 1050, 1000,  $900\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0,90$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 1,60 (sextett,  $\text{CH}_2-5$ ), 2,39 (t,  $\text{CH}_2-4$ ), 2,59 (t,  $\text{CH}_2-2$ ), 2,75 (br. s, OH) und 3,77 (t,  $\text{CH}_2-1$ ).



**7-Hydroxy-4-octanon-dimethylhydrazon (8a):** Zu einer Suspension von **3b** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0,7 ml (10 mmol) Propylenoxid gegeben. Es wurde in 3 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufgewärmt und bei dieser Temp. 15 h gerührt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1,05 g (spektroskop. Ausb. 100%) eines Öls, das rückstandsfrei destilliert werden kann; farbloses Öl, Sdp.  $45^{\circ}\text{C}/0,02$  Torr.

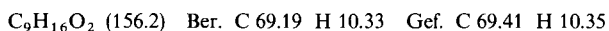
**7-Hydroxy-4-octanon (9):** 0,60 g (3,23 mmol) des Rohprodukts von **8a** wurden oxidativ hydrolysiert ( $\text{NaIO}_4$ , Methanol, pH 7, 3 h)<sup>2)</sup>. Die übliche Aufarbeitung und anschließende rückstandsfreie Kurzwegdestillation über Glaswolle lieferten 0,46 g (99%) eines gelben Öls vom Sdp.  $50^{\circ}\text{C}/0,03$  Torr. – IR (Film): 3420 (OH), 2970, 2935, 2880 (CH), 1712 (CO), 1460, 1413, 1380, 1280, 1200, 1130, 1060 und  $938\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0,90$  (t,  $\text{CH}_3-1$ ), 1,14 (d,  $\text{CH}_3-8$ ), 1,20–2,00 (m,  $\text{CH}_2-2$  und -6), 2,10–2,70 (m,  $\text{CH}_2-3$  und -5), 3,70 (m, CH) und 3,60 (br. s, OH). – MS:  $m/e = 144$  ( $\text{M}^+$ ), 127 ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ ), 126 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ).



**2,5-Octandion (11):** 0.32 g (1.5 mmol) Pyridinium-chlorochromat<sup>17)</sup> wurden in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei Raumtemp. unter starkem Rühren „in einem Schuß“ mit einer Lösung von 0.13 g (0.88 mmol) **9** versetzt. Die schwarzbraune Mischung wurde 2.5 h gerührt, dann mit 30 ml Ether geschüttelt und die Etherphase dekantiert. Der schwarze Rückstand wurde dreimal sorgfältig mit Ether extrahiert, und die vereinigten Etherphasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte 0.12 g (96%) **11**<sup>37)</sup>. – IR (Film): 2970, 2940, 2880 (CH), 1715 (CO), 1460, 1410, 1365, 1170 und 1130 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.90 (t, CH<sub>3</sub>-8), 1.50 (sextett, CH<sub>2</sub>-7), 2.12 (s, CH<sub>3</sub>-1), 2.40 (t, CH<sub>2</sub>-6) und 2.58 (s, CH<sub>2</sub>-3, -4).

**(2-Hydroxycyclohexyl)aceton-dimethylhydrazon (8b):** Eine Suspension von **3a** (5 mmol) in THF wurde bei –78 °C unter Rühren mit 0.51 ml (5 mmol) Cyclohexenoxid versetzt. Es wurde in 3 h auf 0 °C aufgewärmt und noch 2 h bei dieser Temp. gerührt. Nach Neutralisation mit 0.3 ml (5 mmol) Eisessig und der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1.03 g (spektroskop. Ausb. 95%) eines farblosen Öls. Die spektroskop. Daten des destillierten Produkts, Sdp. 50 °C/0.03 Torr, und des Rohprodukts stimmten überein. Die Verbindung kristallisierte nach Monaten, farblose Kristalle, Schmp. 140 °C (CHCl<sub>3</sub>, Ether, n-Pentan).

**(2-Hydroxycyclohexyl)aceton (10a):** 0.24 g (1.2 mmol) **8b** wurden oxidativ hydrolysiert (NaIO<sub>4</sub>, Methanol, pH 7, 3 h)<sup>2)</sup> und das erhaltene Rohprodukt destilliert; 0.16 g (87%) hellgelbes Öl, Sdp. 75 °C/0.03 Torr. – IR (Film): 3340 (OH), 2940, 2865 (CH), 1712 (CO), 1455, 1415, 1365, 1280, 1235, 1170, 1070, 1045, 1000, 928 und 868 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.70–3.40 (komplexer Bereich, 12H), 2.12 (s, CH<sub>3</sub>) und 3.60 (br. s, OH). – MS: *m/e* = 156 (M<sup>+</sup>), 138 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O).



**2-Hydroxycyclohexanacetaldehyd-dimethylhydrazon (8c):** Zu einer Suspension von **3i** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei –78 °C tropfenweise 0.50 ml (5 mmol) Cyclohexenoxid gegeben. Es wurde in 1 h auf 0 °C aufgewärmt und bei dieser Temp. weitere 5 h gerührt. Nach Neutralisation mit 0.3 ml (5 mmol) Eisessig und der üblichen Aufarbeitung wurden 0.85 g (92%) eines Öls erhalten, das destilliert wurde; 0.74 g (80%) viskoses, farbloses Öl, Sdp. 100 °C/0.03 Torr.

**2-Hydroxycyclohexanacetaldehyd (10b):** 0.18 g (1 mmol) **8c** wurden mit überschüssigem MeI 3 h bei 60 °C unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entfernen des überschüssigen MeI i. Vak. wurde das zurückbleibende kristalline Methoiodid von **8c** in 1.4 N HCl aufgelöst, die Lösung mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterschichtet und das Zweiphasensystem 30 min gerührt. Es wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser aufgearbeitet, die organische Phase mit NaHCO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 0.14 g (100%) spektroskopisch (IR, NMR) reines **10b** zurück. Eine analysenreine Probe wurde durch präp. SC (Kieselgel, Ether) erhalten<sup>38)</sup>. – IR (Film): 3400 (OH), 2930, 2855 (CH), 2730 (CHO), 1720 (CO), 1450, 1345, 1300, 1185, 1140, 1060, 1035, 980, 950, 930, 860 und 835 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.70–2.30 (br. m), 2.50 (pseudo-d, CH<sub>2</sub>CHO, *al*-Form), 2.80–3.50 (m), 5.40 (m, CHOH, Lactol-Form) und 9.70 (br. s, CHO, *al*-Form), ca. 70% Lactol-Form. – MS: *m/e* = 142 (M<sup>+</sup>), 124 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O).

**2,5-Hexandion (12):** Zu einer Suspension von **3a** (10 mmol) in THF wurden bei –78 °C unter Rühren 1.27 g (10 mmol) Iod in 5 ml THF getropft. Die Iod-Lösung wurde hierbei sofort entfärbt. Es wurde noch 2 h bei –78 °C gerührt und dann in 5 h auf 0 °C aufgewärmt. Die übliche Aufarbeitung und anschließende Destillation lieferte 0.89 g (90%) 2,5-Hexandion-bis(dimethylhydrazon) als gelbes Öl vom Sdp. 50 °C/0.03 Torr. Die spektroskopischen Daten (IR, NMR) stimmten mit denen einer unabhängig hergestellten Probe überein<sup>2)</sup>. Oxidative Hydrolyse (NaIO<sub>4</sub>, Methanol,

<sup>37)</sup> K. Thewalt und W. Rudolph, J. Prakt. Chem. **26**, 233 (1964).

<sup>38)</sup> **10b** wurde bereits auf anderem Wege dargestellt: H. W. Adickes, I. R. Politzer und A. I. Meyers, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2155 (1969).

pH 7, 2 h)<sup>2)</sup> führte quantitativ zum Diketon **12**. Die spektroskopischen Daten (IR, NMR) stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

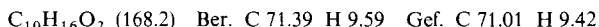
*3-[2-(Dimethylhydrazono)propyl]cyclohexanon (14a)*: Reaktion des Cuprats **13a** (2.5 mmol) mit 0.24 ml (2.5 mmol) 2-Cyclohexen-1-on lieferte nach Aufarbeitung und Destillation 0.47 g (96%) eines farblosen, viskosen Öls, Sdp. 100°C/0.01 Torr.

Analog lieferte die Reaktion des Cuprats **13b** (2.5 mmol) mit 0.24 ml (2.5 mmol) 2-Cyclohexen-1-on 0.43 g (95%) eines hellgelben, viskosen Öls, Sdp. 120–130°C/0.05 Torr [Mischung von 1,4- (85%) und 1,2-Addukt (15%), NMR-Integration]. – IR (Film): 3400 (OH) und 1710 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.70 (m, olefin. H), 6.55 und 6.70 (zwei t, CH=H).

*3-(2-Oxopropyl)cyclohexanon (15)*: 0.20 g (1 mmol) **14a** wurden oxidativ hydrolysiert (4 Äquiv. NaIO<sub>4</sub>, Methanol, pH 7, 15 h)<sup>2)</sup> und das erhaltene Rohprodukt chromatographiert (präp. SC; Kieselgel, Ether): 0.14 g (90%) eines Öls, dessen spektroskopische Daten (IR, NMR) mit denen der Literatur<sup>39)</sup> übereinstimmten.

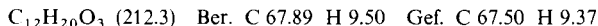
*3-[2-(Dimethylhydrazono)propyl]-3-methylcyclohexanon (14b) und 4g*: Reaktion des Cuprats **13a** (2.5 mmol) mit 0.28 ml (2.5 mmol) 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on lieferte nach Aufarbeitung 0.51 g (97%) eines 1:1-Gemisches von **4g** und **14b** als gelbes Öl (IR, NMR, DC). Eine Trennung durch Destillation oder Chromatographie gelang nicht.

*3-Methyl-3-(2-oxopropyl)cyclohexanon (16)*: 0.21 g (1 mmol) der 1:1-Mischung von **4g** und **14b** wurden oxidativ hydrolysiert (NaIO<sub>4</sub>, Methanol, pH 7, 5 h)<sup>2)</sup> und das resultierende Ketongemisch chromatographisch getrennt (präp. SC; Kieselgel, Ether). **16** (*R<sub>F</sub>* = 0.33) wurde als hellgelbes Öl isoliert, 84 mg (50%). – IR (Film): 2950, 2880 (CH), 1700–1730 (CO), 1450, 1430, 1365, 1320, 1295, 1235, 1170 und 790 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.03 (s, 3-CH<sub>3</sub>), 1.50–2.50 (m, Ring-H), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>CO) und 2.30 (s, CH<sub>2</sub>). – MS: *m/e* = 168 (M<sup>+</sup>), 153, 125, 111, 55, 43.



*2-[2-(Dimethylhydrazono)propyl]-1-cyclohexancarbonsäure-ethylester (14c) und 1-(1-Cyclohexen-1-yl)-1,3-butandion-3-dimethylhydrazon (14d)*: Umsetzung des Cuprats **13a** (2.5 mmol) mit 0.39 g (2.5 mmol) 1-Cyclohexen-1-carbonsäure-ethylester<sup>40)</sup> lieferte 0.61 g einer 4:1-Mischung aus **14c** und **d**. Das Gemisch wurde chromatographisch (präp. SC, Kieselgel; Ether/n-Pentan 1:1) getrennt. Das weniger polare **14c** (*E/Z*-DMH- und *cis/trans*-Gemisch) ist ein gelbes Öl vom Sdp. 80°C/0.05 Torr. **14d** ist ein gelbes Öl, Sdp. 100°C/0.02 Torr.

*2-(2-Oxopropyl)cyclohexancarbonsäure-ethylester (17)*: 0.25 g (1 mmol) **14c** wurden oxidativ hydrolysiert (NaIO<sub>4</sub>, Methanol, pH 7, 5 h)<sup>2)</sup> und das erhaltene Rohprodukt destilliert: 0.19 g (89%) hellgelbes Öl, Sdp. 90°C/0.05 Torr. – IR (Film): 2980, 2935, 2860 (CH), 1725 (CO), 1450, 1375, 1360, 1255, 1175, 1130 und 1040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.24 (t, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 1.50 (m, Ring-H), 2.07 (s, CH<sub>3</sub>CO), 2.40 (zwei überlagerte m, CH<sub>2</sub>CO und CH) und 4.02 (q, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); *cis*-Isomeres: 1.00 (t) und 2.12 (s); *trans*: *cis* = ca. 19:1. – MS: *m/e* = 212 (M<sup>+</sup>), 155, 109, 95, 81, 44, 43, 40.



*2-Methyl-6-(3-oxobutyl)cyclohexanon-dimethylhydrazon (14e)*: 1.54 g (10 mmol) 2-Methylcyclohexanon-DMH wurden wie üblich mit LDA (10 mmol) metalliert und in das Cuprat **13c** (5 mmol) übergeführt. Umsetzung mit 0.41 ml (5 mmol) Methylvinylketon lieferte nach der üblichen Aufarbeitung 1.19 g (spektroskopische Ausb. 100%) 1,4-Addukt. 0.49 g des Rohprodukts wurden durch Destillation gereinigt; 0.42 g (85%), hellgelbes Öl, Sdp. 100°C/0.05 Torr.

<sup>39)</sup> E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu und R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5570 (1964).

<sup>40)</sup> E. J. Boorman und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1935**, 258.

*2-Methyl-6-(3-oxobutyl)cyclohexanon (18)*: 0.70 g (3.12 mmol) des Rohproduktes von **14e** wurden oxidativ hydrolysiert (NaIO<sub>4</sub>, Methanol, pH 7, 5 h)<sup>2)</sup>; 0.55 g (97%) spektroskopisch (IR, NMR)<sup>41)</sup> und chromatographisch reines Diketon. Behandlung mit 3 M ethanolischer KOH, 25°C, 2.5 h, gefolgt von *p*-Toluolsulfonsäure/Benzol, 50°C, 1 h, lieferte die doppelbindungsisomeren Octalone **19** (> 95%)<sup>25, 41, 42)</sup>.

(*Trimethylsilyl*)*acetaldehyd-dimethylhydrazon (21a)*: Zu einer Suspension von **3i** (100 mmol) in THF wurden unter starkem Rühren bei -78°C „in einem Schuß“ 12.7 ml (100 mmol) Chlortrimethylsilan gegeben. Es wurde in 3 h auf 0°C aufgewärmt und wie üblich mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser aufgearbeitet. Trocknen der organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer bei 0°C und Destillation lieferten 13.8 g (90%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 97°C/75 Torr.

(*Trimethylsilyl*)*aceton-dimethylhydrazon (21b)*: Analog zu **21a** aus **3a** (10 mmol) und 1.27 ml (10 mmol) Chlortrimethylsilan. 1.57 g (91%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 75°C/25 Torr.

*3-Phenylpropenal-dimethylhydrazon (23a)*: Zu einer Lösung von LDA (3.20 mmol) in 15 ml THF wurden unter Rühren bei -78°C tropfenweise 0.61 ml (3.16 mmol) **21a** gegeben. Es wurde in 30 min auf -20°C aufgewärmt und bei -78°C mit 0.32 ml (3.20 mmol) Benzaldehyd versetzt. Nach Aufwärmen und 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Wasser aufgearbeitet, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Destillation lieferte 0.52 g (95%) eines gelben Öls vom Sdp. 100°C/0.05 Torr (Lit.<sup>43)</sup> 172–173°C/28 Torr).

(*E*)-*3-Phenylpropenal (trans-Zimtaldehyd) (20a)*: 0.40 g (2.29 mmol) **23a** wurden mit 2 ml Mel 3 h auf 50°C erwärmt. Nach Entfernen von überschüssigem Mel und Abkühlen wurde das kristalline Methoiodid von **23a** in 5 ml 1.4 N HCl bei 20°C gelöst und die Lösung mit 30 ml Ether überschichtet. Es wurde 10 min gerührt, mit Ether/Wasser aufgearbeitet, die etherische Phase mit NaHCO<sub>3</sub> und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Rohprodukt wurde chromatographiert (präp. SC; Kieselgel, Ether), 0.27 g (90%); die spektroskopischen Daten (IR, NMR) und der R<sub>F</sub>-Wert stimmten mit denen einer authentischen Probe überein.

*2-Octenal-dimethylhydrazon (23b)*: Aus **22** (3.16 mmol) und 0.38 ml (3.20 mmol) *n*-Hexanal, wie unter **23a** beschrieben. Ausb. 0.49 g (93%) hellgelbes Öl vom Sdp. 60°C/0.01 Torr.

(*E*)-*2-Octenal (20b)*: 0.40 g (2.38 mmol) **23b** wurden, wie unter **20a** beschrieben, sauer hydrolysiert; 0.27 g (90%) farbloses Öl, Sdp. 120°C/25 Torr (Lit.<sup>44)</sup> 110°C/19 Torr). Die spektroskopischen Daten (IR, NMR) stimmten mit denen der Lit.<sup>44)</sup> überein.

*2,4-Hexadienal-dimethylhydrazon (23c)*: Aus **22** (3.16 mmol) und 0.26 ml (3.20 mmol) *trans*-Crotonaldehyd, wie unter **23a** beschrieben. Ausb. 0.35 g (80%) gelbes Öl vom Sdp. 110°C/5 Torr.

(*2E,4E*)-*2,4-Hexadienal (20c)*: 0.25 g (0.90 mmol) des Methoiodids vom **23c** wurden, wie unter **20a** beschrieben, sauer hydrolysiert. Das Rohprodukt wurde chromatographiert (präp. SC; Kieselgel, Ether), 77 mg (89%); die spektroskopischen Daten (IR, NMR) stimmten mit denen einer authentischen Probe sowie den Literaturangaben<sup>45)</sup> überein.

*Cyclohexyldenacetaldehyd-dimethylhydrazon (23d)*: Aus **22** (3.16 mmol) und 0.33 ml (3.20 mmol) Cyclohexanon, wie unter **23a** beschrieben. Ausb. 0.40 g (77%) hellgelbes Öl vom Sdp. 80°C/0.05 Torr.

<sup>41)</sup> J. A. Marshall und D. J. Schaeffer, J. Org. Chem. **30**, 3642 (1965).

<sup>42)</sup> Vgl. auch W. M. B. Könst, J. G. Witteveen und H. Boelens, Tetrahedron **32**, 1415 (1976).

<sup>43)</sup> R. F. Smith, J. A. Albright und A. M. Waring, J. Org. Chem. **31**, 4100 (1966).

<sup>44)</sup> E. J. Corey, B. W. Erickson und R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1725 (1971).

<sup>45)</sup> P. Albriktsen und R. K. Harris, Acta Chem. Scand. **27**, 3993 (1973).



**Cyclohexyldenacetaldehyd (20d)**: 0.23 g (0.75 mmol) des Methiodids von **23d** wurden, wie unter **20a** beschrieben, sauer hydrolysiert. Das Rohprodukt wurde chromatographiert (präp. SC, Kieselgel; Ether/n-Pentan 1:1), 85 mg (91%). – IR (Film): 1680 (CO) und 1630 (C=C)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.68$  (m, 6H, Ring- $\text{CH}_2$ ), 2.28 (m, 2H, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 2.70 (m, allyl.  $\text{CH}_2$ ), 5.80 (d,  $J = 8$  Hz, olefin. H) und 10.01 (d,  $J = 8$  Hz, CHO)<sup>46)</sup>. – MS:  $m/e = 124$  ( $\text{M}^+$ ).

**5-Hydroxy-5-methyl-2-hexenal-dimethylhydrazon (25a)**: Zu einer Suspension von **24** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.35 ml (5 mmol) Aceton gegeben. Die Mischung wurde in 10 h auf Raumtemp. aufgewärmt und wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser aufgearbeitet. Destillation des Rohprodukts lieferte 0.76 g (90%) eines hellgelben Öls vom Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.05$  Torr.

**4-(1-Hydroxycyclohexyl)-2-butenal-dimethylhydrazon (25b)**: Zu einer Suspension von **24** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.52 ml (5 mmol) Cyclohexanon gegeben. Es wurde in 10 h auf Raumtemp. aufgewärmt und wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser aufgearbeitet. Das gelbe Rohöl bestand aus einer Mischung von **25b** und **26** ( $\text{R} = \text{H}$ ) [IR (Film): 3080 ( $=\text{CH}_2$ ), 1645 (C=C) und 1605 (CN)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.70$  (s,  $\text{NMe}_2$ ), 2.85 (d von d,  $\text{CH}_2$ -2), 5.00 (m,  $\text{CH}_2$ -4) und 6.40 (t, CH-1)]. **25b** wurde chromatographisch (präp. SC; Kieselgel, Ether) als polarere Verbindung abgetrennt, 0.42 g (40%); **26** ( $\text{R} = \text{H}$ ) isomerisiert hierbei zu Crotonaldehyd-DMH.

**5-Hydroxy-5,6,6-trimethyl-2-heptenal-dimethylhydrazon (25c)**: Zu einer Suspension von **24** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.63 ml (5 mmol) *tert*-Butylmethylketon gegeben. Nach Aufwärmen in 15 h auf  $10^\circ\text{C}$  wurde wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser aufgearbeitet. **25c** wurde als polarere Verbindung von **26** ( $\text{R} = \text{H}$ ) chromatographisch (präp. SC; Kieselgel, Ether) abgetrennt. 0.32 g (30%).

**3-[1-(Dimethylhydrazonomethyl)-2-propenyl]cyclohexanon (25d)** und **3-[4-(Dimethylhydrazono)-2-butenyl]cyclohexanon (25e)**: Zu einer Suspension von **24** (5 mmol) in THF wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise 0.49 ml (5 mmol) 2-Cyclohexen-1-on gegeben. Es wurde in 15 h auf Raumtemp. aufgewärmt und dann wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde destilliert, 0.86 g (83%), Siedebereich  $110^\circ\text{C}/0.05$  Torr –  $120^\circ\text{C}/0.02$  Torr. Eine destillative bzw. chromatographische (präp. SC; Kieselgel, Ether) Trennung des **25d/e**-Gemisches gelang nicht.

**4-(2,2-Dimethylhydrazino)-5,6-dihydro-6,6-diphenyl-2H-pyran-2-on (28a)**: Zu einer Lösung von LDA (10 mmol) in 15 ml THF wurden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  0.79 g (5 mmol) Acetessigsäuremethylester-DMH gegeben. Es wurde in 15 min auf  $0^\circ\text{C}$  aufgewärmt, bei dieser Temp. 1 h gerührt und die so erhaltene Suspension der Dilithium-Verbindung **27** bei  $-20^\circ\text{C}$  mit 0.91 g (5 mmol) Benzophenon in 3 ml THF versetzt. Nach 3 h wurde mit 0.6 ml (10 mmol) Eisessig neutralisiert und wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser aufgearbeitet. Zur Entfernung von unumgesetztem Benzophenon wurde das kristalline Rohprodukt mit Petrolether aufgeschlämmt und die flüssige Phase dekantiert. Der Rückstand wurde aus  $\text{CHCl}_3$ /Petrolether in der Kälte umkristallisiert, 1.02 g (66%) farblose Kristalle, Schmp.  $200^\circ\text{C}$  (Zers., unter Gasen). – IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3310, 3220 (NH), 3060 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ , =CH), 3000, 2960, 2860, 2825, 2780 (CH), 1690–1655 (CO), 1630–1590, 1500, 1470, 1450, 1430, 1375, 1330, 1240–1210, 1160, 1115, 1095, 1070, 1015, 980, 905, 870 und 860  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.41$  (s,  $\text{NMe}_2$ ), 3.19 (br. s,  $\text{CH}_2$ ), 5.10 (s, olefin. H) und 7.00–7.50 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – MS:  $m/e = 308$  ( $\text{M}^+$ ), 280.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.09 Gef. C 73.81 H 6.39 N 9.03

<sup>46)</sup> Innerhalb der NMR-Meßgenauigkeit konnte kein isomerer Cyclohexanacetaldehyd nachgewiesen werden; vgl. W. Nagata, T. Wakabayashi und Y. Hayase, *Org. Synth.* **53**, 104 (1973).

Tab. 3. Elementaranalysen, <sup>1</sup>H-NMR, IR- und massenspektroskopische Daten der Dimethylhydrazone 4, 6, 8, 14, 21, 23 und 25 (Ausbeuten, Siede- und Schmelzpunkte s. Tab. 1 und 2 sowie Einzelbeschreibungen)

Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CDCl <sub>3</sub> ; b: CCl <sub>4</sub> ) δ (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm <sup>-1</sup> (Zuordnung)
	C	H	N		
<b>4a</b> C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (200.3)	Ber. 65.95 Gef. 65.71 200 (M <sup>+</sup> )	12.08 11.95 182 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O)	13.99 13.82	(b) 0.90 (t, CH <sub>3</sub> -9), 1.32 (m, [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> ), 1.94 (s, CH <sub>3</sub> -1), 2.19 (ABX-System, CH <sub>2</sub> -3), 2.39 (s, NMe <sub>2</sub> ), 3.81 (ABX-System, CH), 4.20 (br. s, OH)	3400 (OH), 2960, 2930, 2860; 2820, 2780 (NMe <sub>2</sub> ), 1640 (CN), 1420 - 1470, 1360, 1190, 1155, 1130; 1080, 1025, 965, 890, 815, 730
<b>4b</b> C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (198.3)	Ber. 66.62 Gef. 66.21	11.18 10.90	14.13 13.81	(b) 0.90 (t, CH <sub>3</sub> -1), 1.65 (d, CH <sub>3</sub> -9), 1.15 - 2.70 (komplexer Bereich, CH <sub>2</sub> -2, -3 und -5), 2.38 (s, NMe <sub>2</sub> ), 4.20 (m, CH), 4.85 (br. s, OH), 5.50 (m, olefin. H)	3400 (OH), 3040 (= CH), 2970, 2860; 2820, 2780 (NMe <sub>2</sub> ), 1675 (C=C), 1635 (CN), 1470, 1450, 1380, 1160, 1090, 1025, 970
<b>4c</b> s. Einzelbeschreibung				(a) 0.70 - 1.00 (t, CH <sub>3</sub> -8), 1.00 - 2.60 (m, [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ), 1.70 - 3.00 (komplexer Bereich, 5H), 2.40 und 2.45 (zwei s, NMe <sub>2</sub> -E/Z), 5.00 (ABX-System, CH), 5.50 (br. s, OH), 7.35 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3400 (OH), 3080, 3060, 3030 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 2960, 2860 (CH), 1630 (CN), 1600, 1490, 1465, 1450, 1055, 1020, 755, 700
<b>4d</b> s. Einzelbeschreibung				(a) 0.90 (t, CH <sub>3</sub> -9), 1.00 - 1.90 (m, [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ), 1.60 (s, CH <sub>3</sub> -1), 2.50 (s, NMe <sub>2</sub> ), 2.00 - 3.00 (komplexer Bereich, CH <sub>2</sub> -5 und -3), 7.15 - 7.65 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3400 - 2500 (br. OH), 3020 - 3080, 2960, 2930, 2860; 2820, 2780 (NMe <sub>2</sub> ), 1630 (CN), 1600, 1580, 1490, 1470, 1445, 1360, 1265, 1070, 1030, 950, 760, 700
<b>4e</b> C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O (338.5)	Ber. 78.06 Gef. 78.25 338 (M <sup>+</sup> ), 320 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O)	8.93 8.71 320 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O)	8.28 8.01	(a) 0.50 - 1.60 (m, n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ), 2.48 (s, NMe <sub>2</sub> ), 3.25 (s, CH <sub>2</sub> -2), 7.10 - 7.60 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3400 - 2500 (br. OH), 3020 - 3080, 2960, 2930, 2860; 2820, 2780 (NMe <sub>2</sub> ), 1630 (CN), 1600, 1580, 1490, 1470, 1445, 1360, 1265, 1070, 1030, 950, 760, 700
<b>4f</b> C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (198.3)	Ber. 66.62 Gef. 66.41 198 (M <sup>+</sup> ), 44 (100%)	11.18 11.03	14.13 13.95	(a) 1.32 (s, 4-CH <sub>3</sub> ), 1.67 (d, allyl. CH <sub>3</sub> ), 1.85 (d, allyl. CH <sub>3</sub> ), 1.96 (s, CH <sub>3</sub> -1), 2.42 (zwei überlagerte s, NMe <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> -3), 5.18 (m, 5-H), 5.32 (br. s, OH)	(CHCl <sub>3</sub> ) 3500 - 2400 (br. OH), 3060, 2960, 2860; 1625 (CN), 1485, 1465, 1445, 1315, 1170, 1050, 1015, 955, 885, 695
<b>4g</b> C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (210.3)	Ber. 68.52 Gef. 68.30 210 (M <sup>+</sup> ), 192 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O), 82 (100%), 44	10.56 10.58	13.22 13.41	(a) 1.20 - 2.20 (m, Ring-CH <sub>3</sub> ), 1.68 (m, allyl. CH <sub>3</sub> ), 2.00 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.39 (s, CH <sub>2</sub> ), 2.48 (s, NMe <sub>2</sub> ), 5.30 - 5.50 (br. Signal, olefin. H, OH)	3360 (OH), 2960, 2920, 2860; 2820, 2770 (NMe <sub>2</sub> ), 1670 (C=C), 1640 (CN), 1470, 1450, 1420, 1310, 1155, 1080, 1020
<b>4h</b> C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O (322.4)	Ber. 78.22 Gef. 78.20 322 (M <sup>+</sup> ), 304 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O), 183, 182, 44	8.13 8.31 304 (M <sup>+</sup> - H <sub>2</sub> O)	8.69 8.42	(a) 1.10 - 1.20 (m, 7H, Ring-H), 2.13 (s, NMe <sub>2</sub> ), 3.10 - 3.50 (m, 2H, allyl. H), 6.30 (br. s, OH), 6.90 - 7.60 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	(CHCl <sub>3</sub> ) 3300 (OH), 3080, 3060, 3020 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 3000, 2940, 2860; 2820, 2780 (NMe <sub>2</sub> ), 1640 (CN), 1600, 1490, 1468, 1450, 1400, 1315, 1225, 1190, 1135, 1065, 1030, 1020, 990, 980, 910, 700

Tab. 3 (Fortsetzung)

Summenformel (Molfmasse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: $\text{CDCl}_3$ ; b: $\text{CCl}_4$ ) $\delta$ (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in $\text{cm}^{-1}$ (Zuordnung)
	C	H	N		
<b>4j</b> $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (158.2)	Ber. 60.72 Gef. 60.29	11.46 11.17	17.71 17.35	(b) 0.95 (t, $\text{CH}_3$ -5), 1.00 und 1.05 (zwei d, 2- $\text{CH}_3$ der beiden Diastereomeren), 1.42 (m, $\text{CH}_2$ ), 2.35 (m, $\text{CH}_2$ -2), 2.70 (s, $\text{NMe}_2$ ), 3.45 (br. s, OH und m, $\text{CH}$ -3), 6.53 und 6.58 (zwei überlagerte d, $\text{CH}$ -1 der beiden Diastereomeren); 2:1-Mischung der Diastereomeren) (a) 0.80 – 1.20 (überlagerte d, 9H, $\text{CH}_3$ der beiden Diastereomeren), 1.70 (m, 1H), 2.10 bis 2.50 (m, 1H), 2.70 (s, $\text{NMe}_2$ ), 3.20 – 3.60 (m, 2H, $\text{CH}$ -3 und OH), 6.62 und 6.70 (zwei überlagerte d, $\text{CH}$ -1 der beiden Diastereomeren); 3:1-Mischung der Diastereomeren (b) 0.95 (t, $\text{CH}_3$ -5), 1.70 (br. s, 2- $\text{CH}_3$ ), 2.15 (m, $\text{CH}_2$ ), 2.74 (s, $\text{NMe}_2$ ), 5.40 (t, 3-H), 6.80 (s, 1-H)	3400 (OH), 2960, 2940, 2880; 2825, 2790 ( $\text{NMe}_2$ ), 1605 (CN), 1470, 1445, 1380, 1320, 1255, 1140, 1030, 1010, 978, 910
<b>4k</b> $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (172.3)	Ber. 62.74 Gef. 62.38	11.70 11.48	16.27 16.00	(b) 0.95 (t, $\text{CH}_3$ -1), 1.08 (d, $\text{CH}_3$ -8), 1.20 – 2.80 (komplexer Bereich, 10H), 2.33 und 2.40 (zwei s, $\text{NMe}_2$ -E/Z) (b) 0.80 – 3.70 (komplexer Bereich, 12H), 1.90 und 1.94 (zwei s, $\text{CH}_3$ -E/Z), 2.37 (s, $\text{NMe}_2$ ), 4.60 (br. s, OH)	3410 (OH), 2970, 2880; 2830, 2790 ( $\text{NMe}_2$ ), 1610 (CN), 1475, 1390, 1370, 1265, 1145, 1000
<b>6</b> $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$ (140.2)	Ber. 68.52 Gef. 68.31	11.50 11.25	19.98 19.71	(b) 0.95 (t, $\text{CH}_3$ -1), 1.08 (d, $\text{CH}_3$ -8), 1.20 – 2.80 (komplexer Bereich, 10H), 2.33 und 2.40 (zwei s, $\text{NMe}_2$ -E/Z) (b) 0.80 – 3.70 (komplexer Bereich, 12H), 1.90 und 1.94 (zwei s, $\text{CH}_3$ -E/Z), 2.37 (s, $\text{NMe}_2$ ), 4.60 (br. s, OH)	3040 (sh, = CH), 2870 – 2970; 2825, 2790 ( $\text{NMe}_2$ ), 1640 (C=C), 1575 (CN), 1470, 1450, 1380, 1265, 1140, 1025, 910
<b>8a</b> $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (186.3)	Ber. 64.47 Gef. 64.23	11.91 11.80	15.04 15.22	(b) 0.80 – 3.70 (komplexer Bereich, 12H), 1.90 und 1.94 (zwei s, $\text{CH}_3$ -E/Z), 2.37 (s, $\text{NMe}_2$ ), 4.60 (br. s, OH)	3380 (OH), 2960, 2860; 2810, 2770 ( $\text{NMe}_2$ ), 1630 (CN), 1465, 1450, 1370, 1125, 1090, 1050, 1020, 970
<b>8b</b> $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (198.3)	Ber. 66.62 Gef. 66.29	11.18 10.93	14.13 14.01	(b) 0.80 – 3.70 (komplexer Bereich, 12H), 1.90 und 1.94 (zwei s, $\text{CH}_3$ -E/Z), 2.37 (s, $\text{NMe}_2$ ), 4.60 (br. s, OH)	3400 (OH), 2980, 2930, 2860; 2820, 2780 ( $\text{NMe}_2$ ), 1640 (CN), 1470, 1450, 1360, 1080, 1065, 1040, 970
<b>8c</b> $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (184.3)	Ber. 65.17 Gef. 64.91	10.94 10.75	15.21 14.91	(b) 0.80 – 2.80 (komplexer Bereich, 11H), 2.67 (s, $\text{NMe}_2$ ), 2.90 – 3.40 (m, CH), 4.00 (br. s, OH), 6.65 (t, CH)	3380 (OH), 2935, 2860; 2790 ( $\text{NMe}_2$ ), 1610 (CN), 1470, 1450, 1355, 1255, 1190, 1140, 1065, 1040, 1010, 930, 870, 850, 800
<b>14a</b> $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (196.3)	Ber. 67.30 Gef. 67.15	10.27 10.02	14.28 14.13	(a) 1.10 – 2.70 (br. m, 11H), 1.92 und 1.95 (zwei s, $\text{CH}_3$ -Z und -E), 2.36 und 2.43 (zwei s, $\text{NMe}_2$ -Z und -E); E: Z = 5:1	2980, 2950, 2855; 2820, 2770 ( $\text{NMe}_2$ ), 1712 (CO), 1637 (CN), 1470, 1448, 1360, 1315, 1282, 1225, 1200, 1155, 1102, 1060, 1022, 1000, 970, 952, 870, 813, 755

Tab. 3 (Fortsetzung)

	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CDCl <sub>3</sub> ; b: CCl <sub>4</sub> ) δ (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm <sup>-1</sup> (Zuordnung)
		C	H	N		
<b>14c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (254.4)	Ber. 66.10 Gef. 66.31	10.30 10.20	11.02 10.88	(b) 1.25 (t, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ), 1.50 (m, Ring-H), 1.84 (zwei überlagerte s, CH <sub>3</sub> -E und -Z), 2.00 – 2.30 (m, CH), 2.30 (zwei überlagerte s, NMe <sub>2</sub> -E und -Z), 2.56 (br. s, CH <sub>2</sub> ), 4.08 (q, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	2980, 2930, 2860; 2820, 2775 (NMe <sub>2</sub> ), 1730 (CO), 1640 (CN), 1470, 1450, 1370, 1255, 1170, 1130, 1040, 960, 865
<b>14d</b>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (208.3)	Ber. 69.19 Gef. 68.89	9.68 9.47	13.45 13.50	(a) 1.60 (m, Ring-CH <sub>2</sub> ), 2.05 und 2.10 (zwei s, CH <sub>3</sub> ), 2.20 (m, allyl. Ring-CH <sub>2</sub> ), 2.54 (s, NMe <sub>2</sub> ), 5.18 und 5.65 (zwei s), 6.60 und 6.88 (zwei m)	3200, 2940, 2860, 2780, 1645, 1600, 1555, 1435, 1380, 1315, 1290, 1230, 1045, 925, 760
<b>14e</b>	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (224.3)	Ber. 69.60 Gef. 69.81	10.78 10.62	12.49 12.70	(b) 0.98 und 1.08 (zwei überlagerte d, J = 6.5 Hz, CH <sub>3</sub> -E und -Z), 2.03 (s, CH <sub>3</sub> CO), 2.28 und 2.31 (zwei s, NMe <sub>2</sub> -E und -Z), 1.40 – 2.80 und 3.50 (br. m, restliche H); E: Z = 1:1	2930, 2850; 2820, 2770 (NMe <sub>2</sub> ), 1720 (CO), 1630 (CN), 1470, 1450, 1370, 1260, 1200, 1160, 1020, 965, 810
<b>21a</b>	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Si (158.3)	Ber. 53.11 Gef. 53.40	11.46 11.28	17.70 17.49	(a) -0.14 (s, SiMe <sub>3</sub> ), 1.53 (d, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ), 2.49 (s, NMe <sub>2</sub> ), 6.64 (t, J = 7 Hz, CH)	2960, 2900, 2855; 2815, 2785 (NMe <sub>2</sub> ), 1630 (CN), 1475, 1450, 1410, 1360, 1260 (Si-C), 1145, 1055, 1000, 860 (Si-C), 760, 700
<b>21b</b>	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> Si (172.3)	Ber. 55.75 Gef. 55.32	11.70 11.51	16.26 15.97	(a) 0.10 und 0.11 (zwei s, SiMe <sub>3</sub> -E/Z), 1.83, 1.90, 1.97 und 2.08 (vier s, CH <sub>3</sub> -Z, CH <sub>2</sub> -E, CH <sub>3</sub> -E und CH <sub>2</sub> -Z), 2.38 und 2.43 (zwei s, NMe <sub>2</sub> -Z und -E); E: Z = 3:1	2955, 2900, 2850; 2815, 2770 (NMe <sub>2</sub> ), 1635 (CN), 1470, 1420 – 1445, 1375, 1360, 1250 (Si-C), 1220, 1200, 1160, 1020, 985, 960, 840 (Si-C), 760, 690
<b>23a</b>	Lit. <sup>43)</sup>	174 (M <sup>+</sup> )			(a) 2.82 und 2.85 (zwei s, NMe <sub>2</sub> -E und -Z), 6.20 – 7.50 (komplexer Bereich, olefin. H und 1-H), 7.30 (m, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	3085, 3065, 3035 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 3000, 2960, 2865; 2830, 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1625 (C≡C), 1605, 1580, 1560 (CN), 1495, 1475, 1365, 1280, 1140, 1045, 970, 890, 845, 825, 780, 755, 700
<b>23b</b>	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (168.3)	Ber. 71.37 Gef. 71.01	11.98 11.72	16.65 16.21	(b) 0.92 (t, CH <sub>3</sub> -8), 1.40 (m, [CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ), 2.19 (m, CH <sub>2</sub> -4), 2.50 (s, NMe <sub>2</sub> -1Z,2E oder Z), 2.77 (s, NMe <sub>2</sub> -1E,2E oder Z), 2.82 (s, NMe <sub>2</sub> -1E,2E oder Z), 5.20 – 6.40 (komplexer Bereich, 2 H, olefin. H), 6.70 – 7.60 (drei d, 1-H-1Z/E, 2Z/E)	3030 (= CH), 2960, 2930, 2860; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1613 (C=C), 1560 (CN), 1475, 1450, 1415, 1385, 1370, 1270, 1140, 1035, 970, 890, 860, 840, 790, 765

Tab. 3 (Fortsetzung)

Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			NMR-Spektrum (Lösungsmittel a: CCl <sub>4</sub> ; b: CCl <sub>4</sub> ) $\delta$ (Multiplizität, Zuordnung)	IR-Spektrum (Film) Hauptbanden in cm <sup>-1</sup> (Zuordnung)	
	C	H	N			
23c C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> (138.2)	Ber. 69.52	10.21	20.27	(b) 1.76 und 1.80 (zwei d, CH <sub>3</sub> -6), 2.62, 2.69, 2.82 und 2.87 (vier s, NMe <sub>2</sub> -1-E/Z und 2E/Z), 5.60–6.30 (komplexer Bereich), 6.96 und 7.30 (zwei m, olefin. H)	3030 (=CH), 3000, 2960, 2860; 2790 (NMe <sub>2</sub> ); 1650, 1610, 1600 (C=C), 1555 (CN), 1475, 1400, 1370, 1270, 1140, 1040, 990, 950, 930, 900, 840	
	Gef. 69.71	10.32	19.94			
23d C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> (166.3)	138 (M <sup>+</sup> ), 123 (100%), 80, 41–44	Ber. 72.24	10.91	16.85	(b) 1.58 (m, 6H, Ring-CH <sub>2</sub> ), 2.00–2.25 (m, 4H, Ring-CH <sub>2</sub> ), 2.75 (s, NMe <sub>2</sub> ), 5.81 (d, J = 9.5 Hz, 2-H), 7.08 (d, J = 9.5 Hz, 1-H)	3020 (=CH), 2930, 2860; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1650 (C=C), 1565 (CN), 1470, 1450, 1380, 1270, 1240, 1140, 1030, 990, 940, 875, 855, 835, 770
	Gef. 71.95	10.72	16.50			
25a C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (170.3)	Ber. 63.49	10.66	16.46	(b) 1.16 (s, CH <sub>3</sub> ), 2.24 (d, CH <sub>2</sub> -4), 2.75 (s, NMe <sub>2</sub> ), 2.90 (br. s, OH), 5.70 (t von d, J <sub>trans</sub> = 15, J <sub>vic</sub> = 7 Hz, 3-H), 6.12 (d von d, J <sub>trans</sub> = 15, J <sub>vic</sub> = 9 Hz, 2-H), 6.86 (d, J = 9 Hz, 1-H); (E/E)-Isomeres	3400 (OH), 3030 (=CH), 2980, 2870; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1640 (C=C), 1570 (CN), 1470, 1450, 1380, 1370, 1270, 1140, 1030, 975, 910, 840	
	Gef. 63.85	10.48	16.60			
25b C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O (210.3)	Ber. 68.52	10.55	13.32	(b) 1.27 und 1.47 (m, Ring-H), 2.22 (d, CH <sub>2</sub> -4), 2.78 (s, NMe <sub>2</sub> ), 5.50–6.30 (komplexer Bereich, olefin. H), 6.86 (d, 1-H); (E/E)-Isomeres	3600, 3400 (OH), 3040 (=CH), 2940, 2860; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1570 (CN), 1470, 1450, 1370, 1270, 1140, 1095, 1020, 975	
	Gef. 68.40	10.32	13.07			
25c C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O (212.3)	210 (M <sup>+</sup> ), 112 (100%), 111, 44 (NMe <sub>2</sub> )	Ber. 67.88	11.39	13.20	(b) 0.95 (s, t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), 1.08 (s, 5-CH <sub>3</sub> ), 2.25 (m, CH <sub>2</sub> -4), 2.77 (s, NMe <sub>2</sub> ), 5.75 (t von d, J <sub>trans</sub> = 16, J <sub>vic</sub> = 7 Hz, 3-H), 6.13 (d von d, J <sub>trans</sub> = 16, J <sub>vic</sub> = 8 Hz, 2-H), 6.85 (d, J = 8 Hz, 1-H); (E/E)-Isomeres	3460 (OH), 3035 (=CH), 2960, 2880; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1645 (C=C), 1570 (CN), 1475, 1450, 1380, 1270, 1170, 1140, 1090, 1030, 980, 940, 900, 840
	Gef. 67.59	11.10	13.30			
25d/e C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O (208.3)	212 (M <sup>+</sup> ), 155, 112 (100%), 111, 57, 44 (NMe <sub>2</sub> )	Ber. 69.19	9.68	13.45	(b) 1.10–2.50 (m, Ring-H und allyl. H), 2.69 und 2.76 (zwei s, NMe <sub>2</sub> ), 5.00 (m, =CH <sub>2</sub> ), 5.50–6.20 (komplexer Bereich, olefin. H), 6.37 (d, CH=N von 25d), 6.84 (d, CH=N von 25e); d:e = 3:1	3085 (=CH <sub>2</sub> ), 3030 (=CH), 2960, 2870; 2790 (NMe <sub>2</sub> ), 1710 (CO), 1640 (C=C), 1600 (CN), 1560 (CN), 1470, 1455, 1430, 1355, 1320, 1260, 1230, 1140, 1035, 920
	Gef. 68.89	9.70	13.24			
	208 (M <sup>+</sup> ), 112, 111 (100%), 44 (NMe <sub>2</sub> )					

4-(2,2-Dimethylhydrazino)-5,6-dihydro-6-pentyl-2H-pyran-2-on (**28b**): Zu einer, wie unter **28a** beschrieben, hergestellten Suspension von **27** (5 mmol) wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 0.6 ml (5 mmol) n-Hexanal gegeben. Es wurde in 15 h auf Raumtemp. aufgewärmt, mit 0.6 ml (10 mmol) Eisessig neutralisiert und wie üblich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Wasser}$  aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (60 cm  $\times$  2.6 cm, 50 g Kieselgel, Ether, dann Aceton) gereinigt, 0.86 g (76%) hellgelbe Kristalle, Schmp.  $85^{\circ}\text{C}$ . — IR (Film): 3220 (NH), 3060; 2960, 2930, 2860, 2830, 2785 (CH), 1660, 1600, 1550, 1470, 1455, 1395, 1370, 1310, 1240, 1165, 1025, 980, 905 und  $865\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (m,  $\text{CH}_3$ ), 1.20–2.00 (m,  $[\text{CH}_2]_4$ ), 2.35 (m,  $\text{CH}_2$ -5), 2.54 (s,  $\text{NMe}_2$ ), 4.20 (m, CH), 4.90 (s, olefin. H) und 8.19 (br. s, NH). — MS:  $m/e = 226$  ( $\text{M}^+$ ), 155, 55, 44 ( $\text{NMe}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$  (226.3) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.38 Gef. C 63.39 H 9.71 N 12.17

5-Hydroxy-3-oxodekansäure (**29**): 80 mg (0.35 mmol) **28b** wurden in einem Zweiphasensystem aus 1.4 N HCl und Ether bei  $20^{\circ}\text{C}$  15 h gerührt. Es wurde mit Ether/Wasser aufgearbeitet, die etherische Phase mit  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der kristalline Rückstand wurde aus  $\text{CHCl}_3/\text{Ether}/\text{Petrolether}$  (1:1:1) umkristallisiert; 58 mg (80%) schwach gelbe Kristalle, Schmp.  $68-72^{\circ}\text{C}$  (Zers., Gasen). — IR (Film): 3500–2650 (OH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ), 2970, 2940, 2870 (CH), 1765, 1735, 1670, 1630 (CO), 1475, 1400, 1280, 1220, 1030, 915 und  $840\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (m,  $\text{CH}_3$ ), 1.10–2.10 (m,  $[\text{CH}_2]_4$ ), 2.60 (ABX-System,  $J_{\text{gem}} = 18$ ,  $J_{\text{vic}} = 10$  und 4 Hz,  $\text{CH}_2$ -4), 3.50 (AB-q,  $J_{\text{gem}} = 18$  Hz,  $\text{CH}_2$ -2), 4.60 (m, ABX-System, CH). — MS:  $m/e = 185$  ( $\text{M}^+ - \text{OH}$ ), 184 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (202.2) Ber. C 59.39 H 8.97 Gef. C 59.45 H 9.12

[211/77]