

Umsetzungen mit Monohydrazonen von Dicarbonylverbindungen, VI¹⁾

Synthesen von 4-Oxocarbonsäuren und deren Estern mit Hilfe von α -Hydrazonoaldehyden

Theodor Severin* und Hans Poehlmann

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
Sophienstr. 10, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Juli 1977

α -Hydrazonoaldehyde (**11**) sind aus Ketonhydrazonen **14** durch Selendioxid-Oxidation oder durch Kupplung von Enaminen **12** mit Diazoniumsalzen **13** darstellbar. Mit (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**15**) oder mit Estern **17** in Gegenwart von Basen lassen sich α -Hydrazonoaldehyde **8**, **11** zu Hydrazonen ungesättigter 4-Oxocarboxyester (**16**) umsetzen. Durch Hydrolyse oder reduktive Hydrolyse erhält man ungesättigte bzw. gesättigte 4-Oxocarboxyester (**18** bzw. **19**). Hydrazonoethyliden-Derivate von Ketonen ergeben bei der Hydrolyse 4-Oxocarbonsäuren (**28** \rightarrow **29**).

Reactions with Monohydrazones of Dicarbonyl Compounds, VI¹⁾

Syntheses of 4-Oxocarboxylic Acids and their Esters by Means of α -Hydrazonoaldehydes

α -Hydrazonoaldehydes (**11**) can be prepared by oxidation of ketone hydrazones **14** with selenium dioxide or by coupling of enamines **12** with a diazonium salt **13**. The α -hydrazonoaldehydes **8**, **11** react with (ethoxycarbonylmethylene)triphenylphosphorane (**15**) or with carboxylic acid esters **17** in the presence of a base to give hydrazones of unsaturated 4-oxocarboxylic acid esters (**16**). By hydrolytic cleavage or by reductive hydrolysis unsaturated or saturated 4-oxocarboxylic acid esters (**18** and **19**, resp.) are obtained. Hydrolysis of hydrazonoethylidene derivatives of ketones leads to the formation of 4-oxocarboxylic acids (**28** \rightarrow **29**).

Zahlreiche Naturstoffe enthalten 5-Ring-Lactone als charakteristisches Strukturelement. Man findet einfache Lactone auch als Bestandteile natürlicher und synthetischer Aromen²⁾. Das anhaltende Interesse an neuen Synthesewegen ist in der Literatur dokumentiert^{3–21)}. Aus 4-Oxocarbonsäuren lassen sich leicht ungesättigte²²⁾ oder nach Reduktion der Keto-funktion gesättigte Lactone darstellen²³⁾. Wir haben diese Oxosäuren mit Hilfe von α -Hydrazonoaldehyden dargestellt.

¹⁾ V. Mittel.: H. Lerche und Th. Severin, Chem. Ber. **111**, 1195 (1978).

²⁾ Th. Furia und N. Bellanca, Fernardi's Handbook of Flavour Ingredients, S. 352–358, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1971.

³⁾ D. Lichtenberger, D. Kidd, P. Loeffler und T. Brown, J. Am. Chem. Soc. **98**, 630 (1976).

⁴⁾ W. Sucrow und W. Klein, Chem. Ber. **108**, 48 (1975).

⁵⁾ J. Hirsch und A. Szur, J. Heterocycl. Chem. **9**, 523 (1972).

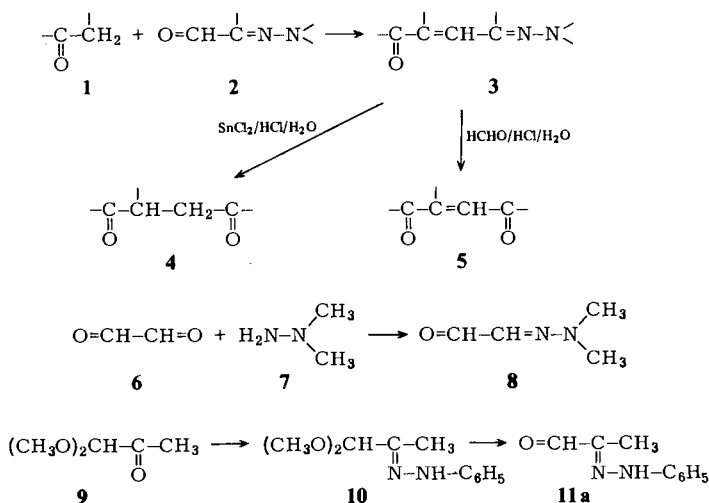
⁶⁾ J. Schreiber, C. Wermuth und A. Meyer, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 625.

⁷⁾ M. Prasad und C. Wermuth, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 624.

⁸⁾ H. Inhoffen, W. Kreiser und M. Nazir, Liebigs Ann. Chem. **755**, 1 (1972).

⁹⁾ W. Kreiser und M. Nazir, Liebigs Ann. Chem. **755**, 12 (1972).

Ketone und Aldehyde mit α -ständiger Methylengruppe lassen sich mit α -Hydrazonoaldehyden zu Hydrazonoalkylen-Derivaten **3** umsetzen²⁴⁻²⁶. Durch Hydrolyse oder reduktive Hydrolyse erhält man ungesättigte oder gesättigte 1,4-Dicarboxylverbindungen²⁴⁻²⁶.



Auf Grund dieser Ergebnisse konnte man erwarten, daß mit Estern als CH-aciden Komponenten gesättigte und ungesättigte 4-Ketoester darstellbar sein würden. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens hängt wesentlich von der Zugänglichkeit der α -Hydrazonoaldehyde ab. Wir haben daher zunächst verschiedene Synthesewege geprüft.

Monohydrzonen des Glyoxals (z. B. **8**) sind aus Glyoxal und verschiedenen Hydrazinen darstellbar. Verwendet man den Dialdehyd im Überschuß, so kann man die Bildung von Bishydrzonen weitgehend vermeiden^{25, 26}. Im Methylglyoxal reagiert zunächst bevorzugt die Aldehydgruppe. Wir haben **11a** über das Methylglyoxal-dimethylacetal erhalten²⁴. Eine Übertragung dieser Reaktionsfolge auf höhere Homologe ist jedoch relativ aufwendig.

¹⁰ M. Bielefeld und P. Kurath, J. Org. Chem. **34**, 237 (1969).

¹¹ M. Debeno, R. Molloy und L. Patterson, J. Org. Chem. **34**, 3032 (1969).

¹² G. Pettit, B. Green und G. Dunn, J. Org. Chem. **35**, 1367 (1970).

¹³ G. Pettit, B. Green, A. Das Gupta, P. Whitehouse und J. Yardley, J. Org. Chem. **35**, 1381 (1970).

¹⁴ J. Marshall und S. Brady, J. Org. Chem. **35**, 4068 (1970).

¹⁵ F. McEvoy und G. Allen, J. Org. Chem. **38**, 4044 (1973).

¹⁶ J. Martin, P. Watts und F. Johnson, J. Org. Chem. **39**, 1676 (1974).

¹⁷ A. Meyers, D. Temple, R. Nolen und E. Mihelich, J. Org. Chem. **39**, 2778 (1974).

¹⁸ A. Meyers, E. Mihelich und R. Nolen, J. Org. Chem. **39**, 2783 (1974).

¹⁹ A. Meyers und E. Mihelich, J. Org. Chem. **40**, 1186 (1975).

²⁰ G. Wolf und R. Blickenstaff, J. Org. Chem. **41**, 1254 (1976).

²¹ S. Danishefsky, T. Kitahara, M. Tsai und J. Dynak, J. Org. Chem. **41**, 1670 (1976).

²² H. Kröper, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 580, Thieme, Stuttgart 1962.

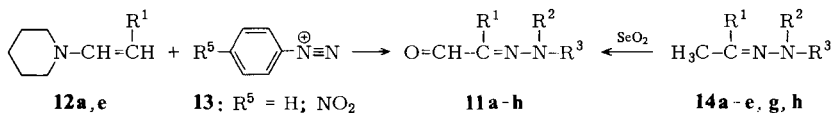
²³ S. 618 in Lit.²².

²⁴ Th. Severin und R. Adam, Chem. Ber. **108**, 88 (1975).

²⁵ Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. **108**, 1756 (1975).

²⁶ Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. **110**, 491 (1977).

Es ist bereits bekannt, daß Enamine mit Diazoniumsalzen kuppeln²⁷⁻²⁹). Eine Nacharbeitung ergab jedoch die gewünschten Produkte nur in sehr mangelhafter Ausbeute. Nach Änderung der angegebenen Versuchsbedingungen konnten wir die Verbindungen des Typs **11** mit Ausbeuten von 41 bis 67% darstellen.



11, 12, 14	R ¹ R ² R ³			e	R ¹ R ² R ³		
	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	H	C ₆ H ₅	e	n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅
b	CH ₃	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	f	n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)
c	CH ₃	H	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -(2,4)	g	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅
d	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	h	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅

Da sich Ketone mit Selendioxid zu α -Dicarbonylverbindungen oxidieren lassen, haben wir versucht, auch Hydrazone von Ketonen entsprechend umzusetzen. Diese Methode erwies sich als ein besonders einfaches und ergiebiges Verfahren zur Darstellung von α -Hydrazonoaldehyden. Es gibt jedoch Einschränkungen: Unter den bisher von uns angewandten Bedingungen konnten nur Ketonhydrazone mit α -ständiger Methylgruppe oxidiert werden, nicht aber solche, die nur α -ständige Methylengruppen enthalten. So versagte diese Methode z. B. beim Phenylhydrazone des Cyclohexanons. Das Dimethylhydrazone des 1-Indanon ergab bei der Selendioxid-Oxidation wieder 1-Indanon.

α -Hydrazonoaldehyde lassen sich mit (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**15**) zu Hydrazonen ungesättigter 4-Oxoester (**16**) umsetzen. Die Ausbeuten lagen in allen untersuchten Fällen zwischen 80 und 90%.

Für derartige Kondensationsreaktionen lassen sich auch Salze von Carbonestern verwenden. So erhält man aus dem Lithiumsalz des Essigsäure-ethylesters mit dem Glyoxal-monohydrazone **8** den 4-Hydrazonocrotonsäure-ethylester **16a** und aus Phenyl-essigsäure-ethylester, Natriumhydrid und **8** den Hydrazonester **16b**. Durch Verseifung der Ester sind die leichter kristallisierenden Säuren darstellbar (**22a, b** und e).

Die hydrolytische bzw. reduktive Abspaltung der Hydrazonegruppe wurde bei einigen Verbindungen eingehend untersucht. Die Hydrazoneester **16b, c, g** ergaben bei Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure die entsprechenden ungesättigten Oxoester **18b, c, g**.

Setzt man dagegen mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure um, so wird gleichzeitig die benachbarte C,C-Doppelbindung reduziert, und man isoliert als Hauptprodukte die gesättigten Oxoester **19b, g**. Die Esterfunktion wird unter diesen Bedingungen praktisch nicht verseift. Analog reagieren die Hydrazoneethylen-Derivate der Essigsäure und der Phenyl-essigsäure **22a, b**. Die Produkte enthalten jedoch den NMR-Spektren nach keine freie Aldehydgruppe, sondern sie liegen in der cyclischen Form **21** bzw. **23** vor. Die Verbindung **23a** wurde früher auf anderem Wege dargestellt und auch als Lacton-Derivat formuliert³⁰⁾.

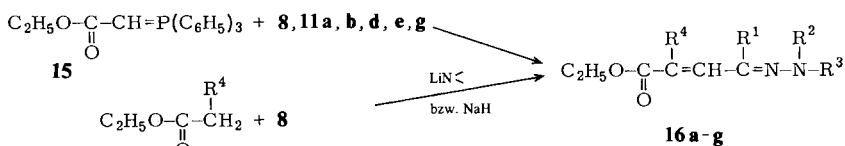
²⁷⁾ V. Shvedov, L. Altukova und A. Grinev, Zh. Organ. Khim. **2**, 391 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 8799c (1966)].

²⁸⁾ J. Crary, O. Quayle und Ch. Lester, J. Am. Chem. Soc. **78**, 5584 (1956).

²⁹⁾ M. Kühne, J. Am. Chem. Soc. **84**, 837 (1962).

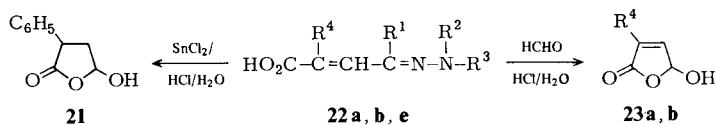
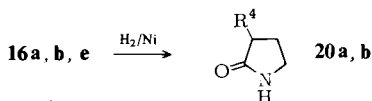
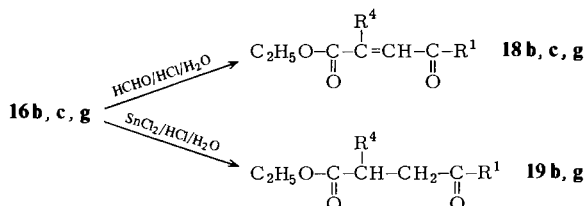
³⁰⁾ H. Fecht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1272 (1905).

Die katalytische Reduktion der Verbindungen **16a, b** ergibt die Lactame **20a, b** in hoher Ausbeute.



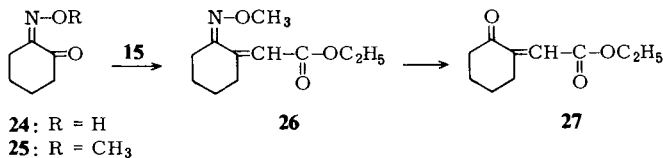
17a: R⁴ = H

b: R⁴ = C₆H₅



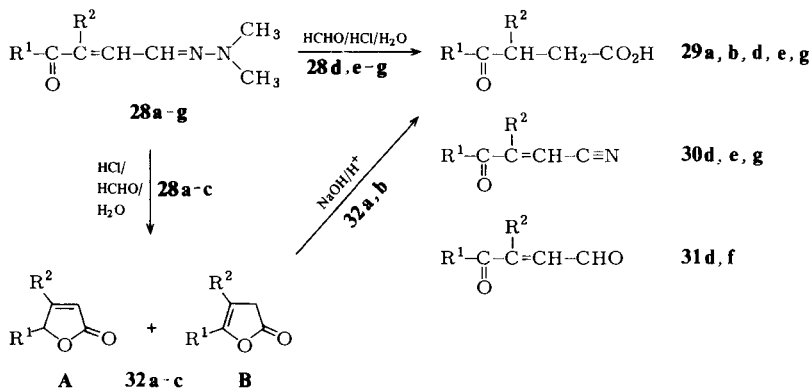
16, 18, 19, 22	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	20, 23a: R ⁴ = H b: R ⁴ = C ₆ H ₅
a	H	CH ₃	CH ₃	H	
b	H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	
c	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	
d	CH ₃	H	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)	H	
e	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	
f	n-C ₃ H ₇	H	C ₆ H ₅	H	
g	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	H	


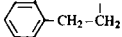
Eine Übertragung der Reaktionsfolge auf α -Hydrazonoketone gelang bisher nicht. Jedenfalls konnten wir das Monophenylhydrazon des 1,2-Cyclohexandions weder mit (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**15**) noch mit Essigester und Lithiumdiisopropylamid als Base zu dem gewünschten Produkt umsetzen. Das durch Methylierung von 1,2-Cyclohexandion-monoxim (**24**) darstellbare *O*-Methyl-Derivat **25** reagiert dagegen mit **15** relativ leicht und ergibt den ungesättigten Ester **26** in guter Ausbeute und weitgehend frei von Nebenprodukten.

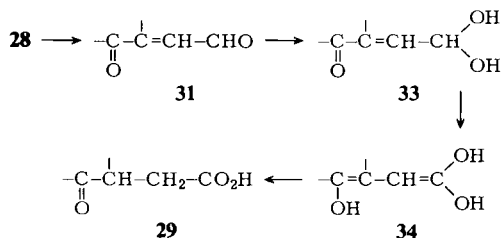


Dieser Syntheseweg ist von Interesse, da α -(Hydroxyimino)ketone aus Ketonen auf verschiedenen Wegen gut zugänglich sind.

Bei früheren Untersuchungen über Hydrazoneethyliden-Derivate von Ketonen hatten wir in einigen Fällen beobachtet, daß bei saurer Hydrolyse nicht der erwartete ungesättigte 4-Oxoaldehyd gebildet wird, sondern als Folge einer intramolekularen Disproportionierung (durch Enolisierung des Hydrats **33**) die entsprechend gesättigte 4-Oxocarbonsäure ²⁵). Wir haben durch Variation der Komponenten und Reaktionsbedingungen geprüft, ob dieser Weg für präparative Zwecke brauchbar ist.



28, 29, 30, 31, 32	R ¹	R ²	R ¹	R ²
a	-[CH ₂] ₄ -		e	4-CH ₃ C ₆ H ₄
b	-[CH ₂] ₅ -		f	
c	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	H	g	
d	C ₆ H ₅	H		



Bei der Hydrolyse von **28d** mit Formaldehyd/Salzsäure entsteht ein Gemisch von Verbindungen, das überwiegend die 4-Oxosäure **29d** enthält (46%). Daneben werden das Nitril **30d** (11%) und der ungesättigte 4-Oxoaldehyd **31d** (5%) gebildet. Die Nitrilbildung konnte durch Abänderung der Versuchsbedingungen nicht vermieden werden. Wie **28d** reagieren auch andere Hydrazonoethyliden-Derivate von Ketonen (vgl. Formelschema). In den meisten Fällen haben wir nur die als Hauptprodukte gebildeten Ketosäuren isoliert. Bei den aliphatischen und alicyclischen Verbindungen wurden nicht die Ketosäuren, sondern ihre Cyclisierungsprodukte (**32**) erhalten. In Übereinstimmung mit Angaben der Literatur^{31, 32)} sind aus den Lactonen **32a** und **32b** durch alkalische Ringöffnung und anschließendes Ansäuern die entsprechenden 4-Oxosäuren **29a, b** darstellbar.

Die Lactone **32a** – **c** liegen den Spektren nach als Gemische der Formen **A** und **B** vor. Als α, β -ungesättigtes Keton zeigt die Form **A** im IR-Spektrum eine Carbonylabsorption bei 1750 cm^{-1} ; die Form **B** dagegen bei 1800 cm^{-1} ³³⁾. Im NMR-Spektrum von **32a, b** findet man jeweils für das H-Atom an C-3 der Form **A** ein Triplett bei $\delta = 6,0$, während die Methylengruppe des Lactonrings der Form **B** nach Angaben der Literatur ein Singulett bei $\delta = 3,0$ ergibt, das jedoch bei den hier beschriebenen Verbindungen von anderen Signalen überlagert wird³⁴⁾. Bei **32c** sind die Zuordnungen schwieriger³⁴⁾.

Die Verbindungen **32a** und **32b** wurden bereits auf anderem Wege dargestellt. Die in der Literatur beschriebenen Produkte sind offenbar auch nicht einheitlich in bezug auf die Lage der Doppelbindung. Eine Isomerisierung erfolgt leicht beim Erwärmen in Gegenwart schwacher Säuren³⁴⁾.

Von den verschiedenen bekannten Wegen zur Darstellung von 4-Oxoestern ist in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, daß Ketone und Aldehyde mit α -ständiger Methylengruppe mit Glyoxylsäure oder Glyoxylsäureester unter Alkali- oder Säurekatalyse zu ungesättigten 4-Oxoestern kondensiert werden können^{7, 8, 10–12)}. Mit Zink/Salzsäure ist in diesen Verbindungen die Doppelbindung reduzierbar. Die Kondensationsreaktion verläuft jedoch in vielen Fällen mit unbefriedigender Ausbeute.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian-T 60-Gerät (innerer Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0,00$). – Massenspektren: Varian CH7-Gerät bei 70 eV und 200°C Ionenquellentemperatur. – Al_2O_3 , Woelm, Akt.-St. I und III (zur Trockensäulenchromatographie), Kieselgel, Woelm, Akt.-St. III (zur Trockensäulenchromatographie). Dünnschichtchromatographie: Kieselgel 60 F_{254} -Fertigfolien Merck. Präparative Schichtchromatographie: Merck PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} , Laufmittel Benzol/Essigsäure-ethylester (2:1).

Allgemeine Vorschrift zur Kupplung von Enaminen: 10 mmol des Enamins **12a** bzw. **e** werden in einer Mischung von 5 ml Dioxan und 10 g Eis gelöst und sofort mit einer äquivalenten Menge Diazoniumsalz-Lösung **13** vermischt. Man puffert anschließend mit kalter 20proz. Natriumacetat-Lösung auf pH 5 – 6. Nach 3 min intensivem Rühren wird die entstandene Suspension mit Methylene-

³¹⁾ W. Cocker und S. Hornsby, J. Chem. Soc. **1947**, 1157.

³²⁾ A. Plattner, A. Fürst und K. Jirasek, Helv. Chim. Acta **29**, 730 (1946).

³³⁾ R. Jones, C. Angell, T. Ito und R. Smith, Can. J. Chem. **37**, 2007 (1959).

³⁴⁾ J. Wineburg, C. Abrams und D. Swern, J. Heterocycl. Chem. **12**, 749 (1975).

chlorid extrahiert, die organische Phase über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Reinigung durch Filtration über Al_2O_3 , Akt.-St. III, mit Trichlorethylen.

2-(Phenylhydrazono)propanal (11a): Aus Ethanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 125°C (Lit.²⁷ 126°C), Ausb. 730 mg (45%). Die Substanz ist laut IR-Spektren identisch mit der in Lit.²⁷ beschriebenen.

IR (KBr): 3240 (NH), 1660 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s; 3H, CH_3), 6.95–7.50 (m; 5H, arom. H), 8.50 (s; 1H, NH), 9.50 (s; 1H, CHO).

2-(4-Nitrophenylhydrazono)propanal (11b): Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 259°C (Lit.²⁴ 261°C), Ausb. 1.28 g (62%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.²⁴ beschriebenen.

IR (KBr): 3240 (NH), 1675 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 2.10$ (s; 3H, CH_3), 7.60 und 8.30 (2 d, $J = 9\text{ Hz}$; 4H, arom. H).

2-(Phenylhydrazono)pentanal (11e): Aus Cyclohexan gelbliche Kristalle, Schmp. 107°C , Ausb. 780 mg (41%).

IR (KBr): 3270 (NH), 1655 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.95$ (t, $J = 7\text{ Hz}$; 3H, CH_2-CH_3), 1.25–1.65 (m; 2H, CH_2-CH_3), 2.50 (t, $J = 8\text{ Hz}$; 2H, C– CH_2), 7.10–7.40 (m; 5H, arom. H), 8.30 (s; 1H, NH), 9.30 (s; 1H, CHO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (190.2) Ber. C 69.45 H 7.42 N 14.72

Gef. C 69.24 H 7.15 N 14.47 Molmasse 190 (MS)

2-(4-Nitrophenylhydrazono)pentanal (11f): Aus Isopropylalkohol orange Kristalle, Schmp. 181°C , Ausb. 1.57 g (67%).

IR (KBr): 3270 (NH), 1660 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.00$ (t, $J = 6\text{ Hz}$; 3H, CH_2-CH_3), 1.15–1.70 (m; 2H, CH_2-CH_3), 2.50 (t, $J = 6\text{ Hz}$; 2H, C– CH_2), 7.20–8.65 (m; 5H, NH, arom. H), 9.50 (s; 1H, CHO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ (235.2) Ber. C 56.16 H 5.57 N 17.86

Gef. C 55.94 H 5.32 N 17.59 Molmasse 235 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Selendioxid-Oxidation der Ketonhydrazone: 1 mmol des betreffenden Ketonhydrazons **14** und 220 mg Selendioxid werden in 5 ml Dioxan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom ausgefallenen Selen ab und dampft i. Vak. ein. Reinigung durch Filtration über Al_2O_3 , Akt.-St. III, mit Trichlorethylen.

11a aus 14a: Aus Ethanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 125°C , Ausb. 125 mg (77%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der aus **12a** hergestellten Verbindung.

11b aus 14b: Aus Ethanol gelbe Kristalle, Schmp. 259°C , Ausb. 153 mg (74%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der aus **12a** hergestellten Verbindung.

2-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)propanal (11c): Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 185°C (Lit.³⁵ 186°C), Ausb. 210 mg (83%).

IR (KBr): 3300 (NH), 1690 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 2.30$ (s; 3H, CH_3), 8.30–9.15 (m; 4H, NH, arom. H), 9.70 (s; 1H, CHO). – Molmasse 252 (MS).

2-(Methylphenylhydrazono)propanal (11d): Gelbes Öl, Sdp. $105^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$, Ausb. 118 mg (67%).

IR (Film auf NaCl): 1670 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.90$ (s; 3H, C– CH_3), 3.25 (s; 3H, N– CH_3), 7.10–7.45 (m; 5H, arom. H), 9.25 (s; 1H, CHO).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (176.2) Ber. C 68.16 H 6.86 N 15.90

Gef. C 68.02 H 6.55 N 15.80 Molmasse 176 (MS)

³⁵) F. Venien und M. Kerfanto, C. R. Acad. Sci., Ser C **271**, 214 (1970).

11e aus 14e: Aus Cyclohexan hellgelbe Kristalle, Schmp. 107°C, Ausb. 130 mg (68%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der aus **12e** hergestellten Verbindung.

4-Methyl-2-(phenylhydrazono)pentanal (11g): Aus CCl₄ hellgelbe Kristalle, Schmp. 83°C, Ausb. 116 mg (57%).

IR (KBr): 3240 (NH), 1655 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 [d, *J* = 6 Hz; 6H, CH(CH₃)₂], 1.70–2.10 (m; 1H, CH₂–CH), 2.45 (d, *J* = 6 Hz; 2H, CH₂–CH), 7.00–7.40 (m; 5H, arom. H), 8.35 (s; 1H, NH), 9.45 (s; 1H, CHO).

C₁₂H₁₆N₂O (204.3) Ber. C 70.56 H 7.89 N 13.71

Gef. C 70.51 H 7.58 N 13.62 Molmasse 204 (MS)

2-Phenyl-2-(phenylhydrazono)acetaldehyd (11h): Gelbes Öl, Sdp. 85°C/0.01 Torr, Ausb. 186 mg (83%).

IR (Film auf NaCl): 3240 (NH), 1670 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CD₃COCD₃): δ = 7.05 bis 7.80 (m; 11H, NH, arom. H), 9.60 (s; 1H, CHO).

C₁₄H₁₂N₂O (224.3) Ber. C 74.98 H 5.39 N 12.49

Gef. C 74.65 H 5.11 N 12.29 Molmasse 224 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von α-Hydrazonoaldehyden mit (Ethoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoran (15): Eine Lösung von 10 mmol des betreffenden α-Hydrazonoaldehyds und 3.4 g **15** in 50 ml Ethanol wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten dampft man i. Vak. ein und extrahiert den Kristallbrei mit Cyclohexan. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft und das Produkt durch Filtration über Al₂O₃, Akt.-St. I, mit Methylenchlorid gereinigt.

4-(Dimethylhydrazono)crotonsäure-ethylester (16a): Blaßgelbes Öl, Sdp. 85°C/0.2 Torr, Ausb. 1.45 g (85%).

IR (Film auf NaCl): 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 3.10 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.20 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂–CH₃), 5.70 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 6.70–7.60 (m; 2H, 2CH).

C₈H₁₄N₂O₂ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46

Gef. C 56.18 H 8.00 N 16.25 Molmasse 170 (MS)

4-Phenylhydrazono-2-pentensäure-ethylester (16c): Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 107°C, Ausb. 1.92 g (83%).

IR (KBr): 3300 (NH), 1675 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.70 (t, *J* = 6 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 2.00 (s; 3H, C–CH₃), 4.25 (q, *J* = 6 Hz; 2H, CH₂–CH₃), 5.90 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 7.00–7.85 (m; 7H, CH, arom. H, NH).

C₁₃H₁₆N₂O₂ (232.3) Ber. C 67.22 H 6.94 N 12.06

Gef. C 66.96 H 6.83 N 12.01 Molmasse 232 (MS)

4-(4-Nitrophenylhydrazono)-2-pentensäure-ethylester (16d): Aus Ethanol orange Kristalle, Schmp. 184°C, Ausb. 2.35 g (85%).

IR (KBr): 3280 (NH), 1675 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₂–CH₃), 2.05 (s; 3H, C–CH₃), 4.25 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂–CH₃), 6.20 (d, *J* = 17 Hz; 1H, CH), 7.15–8.40 (m; 6H, CH, arom. H, NH).

C₁₃H₁₅N₃O₄ (277.3) Ber. C 56.31 H 5.45 N 15.15

Gef. C 56.24 H 5.20 N 15.03 Molmasse 277 (MS)

4-Methylphenylhydrazono-2-pentensäure-ethylester (16e): Gelbes Öl, Sdp. 95°C/0.1 Torr, Ausb. 2.14 g (87%).

IR (Filmauf NaCl): 1700 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.40$ (t, $J = 6\text{ Hz}$; 3 H, CH_2-CH_3), 2.05 (s; 3 H, C— CH_3), 3.45 (s; 3 H, N— CH_3), 4.30 (q, $J = 6\text{ Hz}$; 2 H, CH_2-CH_3), 6.90–7.35 (m; 7 H, 2 CH, arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37

Gef. C 68.02 H 7.04 N 11.11 Molmasse 246 (MS)

4-Phenylhydrazono-2-heptensäure-ethylester (16f): Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 126°C , Ausb. 2.26 g (85%).

IR (KBr): 3300 (NH), 1680 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.05\text{--}1.90$ (m; 8 H, CH_2 , 2 CH_3), 2.45 (t, $J = 6\text{ Hz}$; 2 H, C— CH_2), 4.20 (q, $J = 7\text{ Hz}$; 2 H, CH_2-O), 5.80 und 7.65 (2d, $J = 17\text{ Hz}$; 2 H, 2 CH), 6.70–7.30 (m; 6 H, arom. H, NH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.76

Gef. C 68.90 H 7.51 N 10.52 Molmasse 260 (MS)

6-Methyl-4-phenylhydrazono-2-heptensäure-ethylester (16g): Aus CCl_4 blaßgelbe Kristalle, Schmp. 94°C , Ausb. 2.43 g (83%).

IR (KBr): 3300 (NH), 1680 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.00$ [d, $J = 6\text{ Hz}$; 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 (t, $J = 6\text{ Hz}$; 3 H, CH_2-CH_3), 1.85–2.60 (m; 3 H, CH— CH_2), 4.20 (q, $J = 6\text{ Hz}$; 2 H, CH_2-CH_3), 5.90 (d, $J = 17\text{ Hz}$; 1 H, CH), 7.10–8.00 (m; 7 H, CH, arom. H, NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (274.4) Ber. C 70.04 H 8.08 N 10.21

Gef. C 69.88 H 7.98 N 10.05 Molmasse 274 (MS)

4-(Dimethylhydrazono)crotonsäure-ethylester (16a)

Aus Essigsäure-ethylester und **8**: Zu 10 ml wasserfreiem Ether wird unter Stickstoff und Kühlung auf -78°C nacheinander 1.5 ml einer 10proz. Lithium-diisopropylamid-Suspension in Hexan und 88 mg (1 mmol) Essigsäure-ethylester gegeben. Nach 20 min Rühren versetzt man mit 100 mg (1 mmol) **8** und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Nach 3 h wird die Lösung in Eiswasser gegossen und mit Methylenechlorid extrahiert. Man wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Blaßgelbes Öl, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$, Ausb. 110 mg (66%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der aus **8** und **15** hergestellten Verbindung.

4-Dimethylhydrazono-2-phenylcrotonsäure-ethylester (16b): Zu 10 ml wasserfreiem Ether gibt man unter Kühlung auf -78°C nacheinander 50 mg Natriumhydrid und 164 mg (1 mmol) Phenyl-essigsäure-ethylester. Nach 20 min Rühren wird mit 100 mg (1 mmol) **8** versetzt, die Lösung auf Raumtemp. erwärmt und nach 3 h in Eiswasser gegossen. Man extrahiert mit Methylenechlorid, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 72°C , Ausb. 153 mg (62%).

IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 6\text{ Hz}$; 3 H, CH_2-CH_3), 2.95 [s; 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 4.25 (q, $J = 6\text{ Hz}$; 2 H, CH_2-CH_3), 6.85 und 7.60 (2 d, $J = 10\text{ Hz}$; 2 H, 2 CH), 7.35 (s; 5 H, arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 68.28 H 7.37 N 11.37

Gef. C 68.31 H 7.20 N 11.59 Molmasse 246 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Hydrolyse der Hydrazone 16: Eine Lösung von 10 mmol des betreffenden Hydrazons **16** in 30 ml Dioxan wird mit 4 ml 35proz. wäbr. Formaldehyd-Lösung und 3 ml konz. Salzsäure versetzt (Reaktionszeiten s. unten). Man gießt in Eiswasser und extrahiert mit Methylenechlorid. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Reinigung durch Filtration über Kieselgel mit Methylenechlorid.

2-Phenylmaleinaldehydsäure-ethylester (18b): Hydrolysedauer 3 h, hellgelbes Öl, Sdp. $90^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$, Ausb. 980 mg (48%).

IR (Film auf NaCl): 1730 und 1690 cm^{-1} (2 C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_2-CH_3), 4.35 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2-CH_3), 7.00 (d, $J = 7$ Hz; 1 H, CH), 7.30–7.60 (m; 5 H, arom. H), 9.70 (d, $J = 7$ Hz; 1 H, CHO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.27 H 6.07 Molmasse 204 (MS)

4-Oxo-2-pentensäure-ethylester (18c): Hydrolysedauer 3 h, hellgelbes Öl, Sdp. 75°C/0.2 Torr (Lit. ³⁶⁾ 206°C), Ausb. 925 mg (65%).

IR (Film auf NaCl): 1715 und 1680 cm^{-1} (2 C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.35$ (t, $J = 8$ Hz; 3 H, CH_2-CH_3), 2.35 (s; 3 H, C- CH_3), 4.25 (q, $J = 8$ Hz; 2 H, CH_2-CH_3), 6.50 und 7.00 (2 d, $J = 17$ Hz; 2 H, 2 CH). – Molmasse 142 (MS).

6-Methyl-4-oxo-2-heptensäure-ethylester (18g): Hydrolysedauer 2 h, hellgelbes Öl, Sdp. 70°C/0.05 Torr, Ausb. 1.20 g (65%).

IR (Film auf NaCl): 1720 und 1690 cm^{-1} (2 C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.95$ [d, $J = 6$ Hz; 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_2-CH_3), 1.85–2.35 [m; 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 2.50 (d, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2-CH), 4.25 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_3-CH_2), 6.50 und 7.05 (2 d, $J = 18$ Hz; 2 H, 2 CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75 Gef. C 64.91 H 8.49 Molmasse 184 (MS)

5-Hydroxy-2(5H)-furanon (23a): Hydrolysedauer 3 h, aus CCl_4 farblose Kristalle, Schmp. 53°C (Lit. ³⁰⁾ 55°C), Ausb. 480 mg (48%).

IR (KBr): 3350 (OH), 1780 cm^{-1} (C=O). – Molmasse 100 (MS).

5-Hydroxy-3-phenyl-2(5H)-furanon (23b): Hydrolysedauer 3 h, aus Benzol hellgelbe Kristalle, Schmp. 114°C, Ausb. 890 mg (51%).

IR (KBr): 3340 (OH), 1735 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 4.10$ (s, verschwindet nach D_2O -Austausch; 1 H, OH), 6.30–6.40 (m; 1 H, CH), 7.35–8.20 (m; 6 H, CH, arom. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ (176.2) Ber. C 68.18 H 4.58 Gef. C 68.19 H 4.68 Molmasse 176 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur reduktiven Hydrolyse der ungesättigten Hydrazone: Eine Lösung von 10 mmol des betreffenden Hydrazons in 30 ml Dioxan wird unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 7.0 g Zinn(II)-chlorid in 40 ml konz. Salzsäure gegeben. Man rührt 15 min und versetzt mit Methylenchlorid/Wasser (1:1). Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Reinigung durch Filtration über Kieselgel mit Benzol.

4-Oxo-2-phenylbutansäure-ethylester (19b): Farbloses Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr, Ausb. 885 mg (43%).

IR (Film auf NaCl): 1735 und 1690 cm^{-1} (2 C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (m; 6 H, CH, CH_2 , CH_3), 4.35 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2-CH_3), 7.30–7.60 (m; 5 H, arom. H), 9.85 (s; 1 H, CHO).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 69.62 H 6.62 Molmasse 206 (MS)

6-Methyl-4-oxoheptensäure-ethylester (19g): Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.05 Torr, Ausb. 1.05 g (57%).

IR (Film auf NaCl): 1725 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.00$ [d, $J = 5$ Hz; 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.35 (t, $J = 6$ Hz; 3 H, CH_2-CH_3), 1.60–1.90 (m; 1 H, CH), 2.00–2.60 (m; 6 H, 3 CH_2), 4.20 (q, $J = 6$ Hz; 2 H, CH_2-CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (186.2) Ber. C 64.49 H 9.74 Gef. C 64.22 H 9.47 Molmasse 186 (MS)

5-Hydroxy-3-phenyl-4,5-dihydro-2(3H)-furanon (21): Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.4 Torr, Ausb. 855 mg (48%).

³⁶⁾ L. Wolf, Liebigs Ann. Chem. **264**, 248 (1891).

IR (Film auf NaCl): 3420 (OH), 1770 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.45\text{--}2.80$ (m; 2H, CH_2), 4.10 (t, $J = 8$ Hz; 1H, CH), 5.10 (s; 1H, OH), 6.35–6.60 (m; 1H, CH), 7.30–7.50 (m; 5H, arom. H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (178.2) Ber. C 67.40 H 5.60 Gef. C 67.21 H 5.39 Molmasse 178 (MS)

2-Pyrrolidon (**20a**): 170 mg (1 mmol) **16a** werden in 10 ml Methanol gelöst und nach Zusatz von 200 mg Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck unter Wasserstoffatmosphäre 4 h geschüttelt. Danach filtriert man das Nickel ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Farbloses Öl, Sdp. $60^\circ\text{C}/0.2$ Torr (Lit.³⁷⁾ $133^\circ\text{C}/12$ Torr), Ausb. 65 mg (76%). Die Substanz ist laut IR-Spektrum identisch mit der in Lit.³⁷⁾ beschriebenen.

3-Phenyl-2-pyrrolidon (**20b**): Herstellung wie bei **20a** aus 246 mg (1 mmol) **16b**. Aus Benzol/Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 82°C (Lit.³⁸⁾ 84°C), Ausb. 140 mg (87%).

IR (KBr): 3250 (NH), 1710 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00\text{--}2.65$ (m; 2H, CH_2), 3.15–3.70 (m; 3H, CH, CH_2), 7.05–7.60 (m; 6H, arom. H, NH). – Molmasse 161 (MS).

Allgemeine Vorschrift zur Verseifung der Hydrazonoester **16**: Eine Lösung von 1 mmol **16** in 3 ml Ethanol wird nach Zusatz von 250 mg Natriumhydroxid und 0.5 ml Wasser 2 h auf 50°C erhitzt. Danach verdünnt man mit Wasser, wäscht mit Methylenchlorid, säuert mit konz. Salzsäure an und extrahiert mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft.

4-(Dimethylhydrazono)crotonsäure (**22a**): Aus Trichlorethylen farblose Kristalle, Schmp. 127°C , Ausb. 120 mg (85%).

IR (KBr): 2900 (OH), 1675 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.10$ [s; 3H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 5.85 (d, $J = 16$ Hz; 1H, CH), 6.75–7.60 (m; 2H, 2CH), 10.10 (s, verschwindet nach D_2O -Austausch; 1H, OH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71

Gef. C 50.48 H 6.74 N 19.90 Molmasse 142 (MS)

4-Dimethylhydrazono-2-phenylcrotonsäure (**22b**): Aus Trichlorethylen hellgelbe Kristalle, Schmp. 164°C , Ausb. 195 mg (89%).

IR (KBr): 2950 (OH), 1675 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.05$ [s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.85 und 7.80 (2 d, $J = 10$ Hz; 2H, 2CH), 7.35 (s; 5H, arom. H), 10.50 (s, verschwindet nach D_2O -Austausch; 1H, OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.04 H 6.46 N 12.83

Gef. C 66.10 H 6.24 N 13.01 Molmasse 218 (MS)

4-Methylphenylhydrazono-2-pentensäure (**22e**): Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 89°C , Ausb. 175 mg (80%).

IR (KBr): 2960 (OH), 1680 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.00$ (s; 3H, C– CH_3), 3.35 (s; 3H, N– CH_3), 6.20–7.60 (2 d, $J = 17$ Hz; 2H, 2CH), 6.85–7.35 (m; 5H, arom. H), 9.60 (s; 1H, OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 66.04 H 6.46 N 12.83

Gef. C 65.96 H 6.24 N 12.77 Molmasse 218 (MS)

2-(Methoxyimino)-1-cyclohexanon (**25**): Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 125 mg (1 mmol) 1,2-Cyclohexandion-monoxim (**24**) in 3.0 g Methyljodid wird unter Rühren mit 15 mg Silberoxid versetzt. Nach 5 min erwärmt man die Suspension auf Raumtemp. und fügt alle 10 min weitere

³⁷⁾ J. Tafel und M. Stern, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 2227 (1900).

³⁸⁾ G. Paagliari, G. Cignarella und E. Testa, Farmaco (Pavia), Ed. Sci. **21**, 355 (1966) [Chem. Abstr. **65**, 7125a (1966)].

15 mg Silberoxid zu. Nach Zugabe von insgesamt 150 mg wird noch 5 h gerührt, mit Methylchlorid versetzt, filtriert und i. Vak. eingedampft. Gelbes Öl, Sdp. 70°C/0.1 Torr, 56 mg (40%).

IR (Film auf NaCl): 1700 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50\text{--}2.10$ (m; 4H, 2 CH_2), 2.20–3.00 (m; 4H, 2 CH_2), 4.10 (s; 3H, CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (141.2) Ber. C 59.56 H 7.85 N 9.92

Gef. C 59.23 H 7.55 N 9.73 Molmasse 141 (MS)

[2-(Methoxyimino)cyclohexylen]jessigsäure-ethylester (26): Aus 25 nach der allgemeinen Vorschrift zur Umsetzung der α -Hydrazonoaldehyde mit 15. Gelbes Öl, Sdp. 75°C/0.1 Torr, Ausb. 1.56 g (74%).

IR (Film auf NaCl): 1700 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 1.50–1.90 (m; 4H, 2 CH_2), 2.00–3.25 (m; 4H, 2 CH_2), 3.85 (s; 3H, OCH_3), 4.15 (q, $J = 7$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 6.20 (t, $J = 2$ Hz; 1H, CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (211.3) Ber. C 62.54 H 8.11 N 6.63

Gef. C 62.28 H 7.87 N 6.49 Molmasse 211 (MS)

(2-Oxocyclohexylen)jessigsäure-ethylester (27): Nach der allgemeinen Vorschrift zur Hydrolyse der Hydrazone. Hellgelbes Öl, Sdp. 134°C/14 Torr (Lit.³⁹⁾ 132°C/12 Torr, Ausb. 1.05 g (58%).

IR (Film auf NaCl): 1700 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.30$ (t, $J = 6$ Hz; 3H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 1.55–2.25 (m; 4H, 2 CH_2), 2.30–3.25 (m; 4H, 2 CH_2), 4.15 (q, $J = 6$ Hz; 2H, $\text{CH}_2\text{--CH}_3$), 6.00 (t, $J = 2$ Hz; 1H, CH). — Molmasse 182 (MS).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Hydrazoneethyliden-Derivate von Ketonen (28): Je 1 mmol des betreffenden Ketons und 8, in 10 ml Ethanol gelöst, läßt man nach Zusatz einer Lösung von 40 mg Kalium in 2 ml Ethanol bei Raumtemp. reagieren (Reaktionszeit s. unten). Anschließend versetzt man mit Wasser und extrahiert mit Methylchlorid. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft.

Die Darstellung von 28a, e, g wurde früher beschrieben²⁶.

(2-Oxocycloheptylen)acetaldehyd-dimethylhydrazon (28b): Reaktionszeit 3 h. Das Rohprodukt wird bei 130°C/0.2 Torr destilliert. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 73°C, Ausb. 150 mg (78%).

IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.55\text{--}1.95$ (m, 6H, 3 CH_2), 2.35–2.70 (m; 4H, 2 CH_2), 3.00 [s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.00 (d, $J = 2$ Hz; 2H, 2 CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (194.3) Ber. C 68.01 H 9.34 N 14.42

Gef. C 67.69 H 9.02 N 14.63 Molmasse 194 (MS)

6-Methyl-4-oxo-2-heptenal-dimethylhydrazon (28c): Reaktionszeit 30 min. Gelbes Öl, Sdp. 125°C/0.4 Torr, Ausb. 142 mg (78%).

IR (Film auf NaCl): 1655 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.90$ [d, $J = 6$ Hz; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.80–2.50 (m; 3H, CH, CH_2), 3.00 [s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.00 (d, $J = 16$ Hz; 1H, CH), 6.70–7.40 (m; 2H, 2 CH).

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

Gef. C 65.66 H 9.74 N 15.18 Molmasse 182 (MS)

4-Oxo-4-phenyl-2-butenal-dimethylhydrazon (28d): Reaktionszeit 3 h. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 84°C, Ausb. 182 mg (90%).

IR (KBr): 1640 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.10$ [s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 6.75–8.15 (m; 8H, 3 CH, arom. H).

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

Gef. C 71.08 H 6.99 N 14.01 Molmasse 202 (MS)

³⁹⁾ A. Noltes und F. Kogel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 1334 (1961).

(1-Oxo-2-indanylidene)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**28f**): Reaktionszeit 20 min. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 149°C, Ausb. 195 mg (91%).

IR (KBr): 1675 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.10 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.70 (d, J = 2 Hz; 2H, CH₂), 6.85 (d, J = 9 Hz; 1H, CH), 7.25–8.00 (m; 5H, CH, arom. H).

C₁₃H₁₄N₂O (214.3) Ber. C 72.87 H 6.58 N 13.07

Gef. C 72.68 H 6.31 N 13.11 Molmasse 214 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Hydrolyse der Hydrazonoethyliden-Derivate **28**: Eine Lösung von 10 mmol des betreffenden Hydrazons in 30 ml Dioxan wird mit 4 ml 35proz. Formaldehyd-Lösung und 3 ml konz. Salzsäure versetzt. Man rührt 3 h bei Raumtemp., gießt in Eiswasser, extrahiert mit Methylchlorid und schüttelt die organische Phase mehrfach mit einer gesättigten wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus. Die verbleibende organische Phase (= Extrakt 1) wird zur Herstellung von **30** und **31** verwendet.

Zur Gewinnung der Säuren **29** werden die vereinigten Hydrogencarbonat-Extrakte mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Methylchlorid extrahiert. Man trocknet die organische Phase über CaCl₂ und dampft i. Vak. ein.

Zur Gewinnung von Nitril **30** und Aldehyd **31** wird der Extrakt 1 i. Vak. eingedampft und durch präparative Schichtchromatographie auf Kieselgel getrennt. Laufmittel: Benzol/Essigsäure-ethylester (3:1); der R_F-Wert von **30** beträgt etwa 0,6, der von **31** etwa 0,8.

3-Benzoylpropionsäure (**29d**): Aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 116°C (Lit.⁴⁰) 116°C, Ausb. 820 mg (46%).

IR (KBr): 3100 (OH), 1695 und 1670 cm⁻¹ (2 C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.80 und 3.25 (2t, J = 6 Hz; 4H, 2CH₂), 7.35–8.10 (m; 5H, arom. H), 8.95 (s, verschwindet nach D₂O-Austausch; 1H, OH). — Molmasse 178 (MS)

3-(4-Methylbenzoyl)propionsäure (**29e**): Aus Toluol farblose Kristalle, Schmp. 122°C (Lit.⁴¹) 117°C, Ausb. 865 mg (45%).

IR (KBr): 3100 (OH), 1710 und 1690 cm⁻¹ (2 C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 (s; 3H, CH₃), 2.65 und 3.35 (2t, J = 7 Hz; 4H, 2CH₂), 6.70 (s; 1H, OH), 7.35 und 8.00 (2d, J = 8 Hz; arom. H). — Molmasse 192 (MS).

(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyl)essigsäure (**29g**): Aus Cyclohexan farblose Kristalle, Schmp. 104°C (Lit.⁴²) 105°C, Ausb. 132 mg (65%).

IR (KBr): 3050 (OH), 1700 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10–3.30 (m; 7H, CH, 3CH₂), 6.20 (s, verschwindet nach D₂O-Austausch; 1H, OH), 7.30–8.25 (m; 4H, arom. H). — Molmasse 204 (MS).

3-Benzoylacrylonitril (**30d**): Aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 82°C (Lit.⁴³) 83°C, Ausb. 190 mg (11%).

IR (KBr): 2200 (C≡N), 1660 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.00 (d, J = 12 Hz; 1H, CH), 7.50–8.15 (m; 6H, CH, arom. H). — Molmasse 157 (MS).

3-(4-Methylbenzoyl)acrylonitril (**30e**): Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation bei 110°C/0,4 Torr, aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 73°C (Lit.⁴⁴) 75°C, Ausb. 190 mg (11%).

IR (KBr): 2210 (C≡N), 1670 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.55 (s; 3H, CH₃), 6.00 (d, J = 18 Hz; 1H, CH), 7.20–8.05 (m; 5H, CH, arom. H). — Molmasse 171 (MS).

⁴⁰) L. Sommerville und C. Allen, Org. Synth., Coll. Vol. II, 81 (1943).

⁴¹) F. Muhr, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 3215 (1895).

⁴²) W. E. Bachmann und G. D. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3463 (1949).

⁴³) A. Nemesyanov und M. Rybinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **115**, 315 (1957) [Chem. Abstr. **52**, 7158g (1958)].

⁴⁴) Casella Farbwerke AG (Erf. Th. Raabe, A. Stachel, J. Scholtholt und R. Nitz), D. O. S. 2116293 (19. Okt. 1972) [Chem. Abstr. **78**, 16219z (1973)].

(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)acetonitril (**30g**): Hellgelbes Öl, Sdp. 130°C/0.2 Torr, Ausb. 146 mg (8%).

IR (Film auf NaCl): 2200 (C≡N), 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70–3.35 (m; 4H, 2CH₂), 6.45 (s; 1H, CH), 7.10–8.30 (m; 4H, arom. H).

C₁₂H₉NO (183.2) Ber. C 78.67 H 4.95 N 7.64

Gef. C 78.28 H 4.67 N 7.71 Molmasse 183 (MS)

3-Benzoylacrolein (**31d**): Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation bei 60°C/0.2 Torr, farblose Kristalle, Schmp. 63°C (Lit.⁴⁵ 63°C), Ausb. 80 mg (5%).

IR (KBr): 1680 und 1655 cm⁻¹ (2C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.05–8.30 (m; 7H, 2CH, arom. H), 10.00 (d, J = 9 Hz; 1H, CHO). — Molmasse 160 (MS).

(1-Oxo-2-indanyliden)acetaldehyd (**31f**): Reinigung des Rohproduktes durch Sublimation bei 100°C/0.2 Torr, aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 70°C, Ausb. 480 mg (28%).

IR (KBr): 1715 und 1680 cm⁻¹ (2C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.20 (d, J = 3 Hz; 2H, CH₂), 6.85–8.10 (m; 5H, CH, arom. H), 10.15 (d, J = 6 Hz; 1H, CHO).

C₁₁H₈O₂ (172.2) Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 76.59 H 4.42 Molmasse 172 (MS)

Darstellung der ungesättigten Lactone: Abweichend von der allgemeinen Vorschrift zur Hydrolyse der Hydrazonoethyliden-Derivate **28** entfällt die Hydrogencarbonat-Extraktion.

5,6,7,7a-Tetrahydro-2(4H)-benzofuranon und 4,5,6,7-Tetrahydro-2(3H)-benzofuranon (**32a**): Reaktionszeit 15 min, hellgelbes Öl, Sdp. 90°C/0.2 Torr (Lit.³¹) 140–145°C/20 Torr, Ausb. 785 mg (57%).

IR (Film auf NaCl): 1805 und 1750 cm⁻¹ (2C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65–3.00 (m; 8H, 4CH₂), 4.85 (m; 1H, CH), 6.05 (t, J = 2 Hz; 1H, CH). — Molmasse 138 (MS).

4,5,6,7,8,8a-Hexahydro-2H-cyclohepta[b]furan-2-on und 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-2H-cyclohepta[b]furan-2-on (**32b**): Hellgelbes Öl, Sdp. 95°C/0.2 Torr (Lit.³²) 130°C/8 Torr, Ausb. 940 mg (62%).

IR (Film auf NaCl): 1800 und 1765 cm⁻¹ (2C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55–2.00 (m; CH₂), 2.40–2.95 (m; CH, CH₂), 5.90 (t, J = 2 Hz; CH). — Molmasse 152 (MS).

5-Isobutyl-2(5H)-furanon und 5-Isobutyl-2(3H)-furanon (**32c**): Reaktionszeit 30 min. Hellgelbes Öl, Sdp. 83°C/0.1 Torr (Lit.³³) 126°C/14 Torr, Ausb. 855 mg (61%).

IR (Film auf NaCl): 1805 und 1710 cm⁻¹ (2C=O). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.85–1.20 (d, J = 5 Hz; 6H, 2CH₃), 1.35–2.50 (m; CH, CH₂), 3.10 (m; CH₂), 5.05 (m; CH), 6.00 (dd, J = 6 und 2 Hz; CH), 7.45 (m; CH). — Molmasse 140 (MS).

2-Oxo-1-cyclohexanessigsäure (**29a**): Aus **32a** nach Lit.³¹), aus CCl₄ farblose Kristalle, Schmp. 73°C (Lit.³¹) 73–75°C), Ausb. 125 mg (81%).

IR (KBr): 2200 (OH), 1700 cm⁻¹ (C=O). — Molmasse 156 (MS).

2-Oxo-1-cycloheptanessigsäure (**29b**): Aus **32b** nach Lit.³²), farbloses Öl, Sdp. 176°C/14 Torr (Lit.³²) 172°C/12 Torr), Ausb. 141 mg (83%).

IR (Film auf NaCl): 2400 (OH), 1700 cm⁻¹ (C=O).

⁴⁵) Badische Anilin und Soda-Fabrik AG (Erf. G. Klotmann und H. Müller), D. O. S. 1955 375 (7. Okt. 1971) [Chem. Abstr. **76**, 3552 m (1972)].