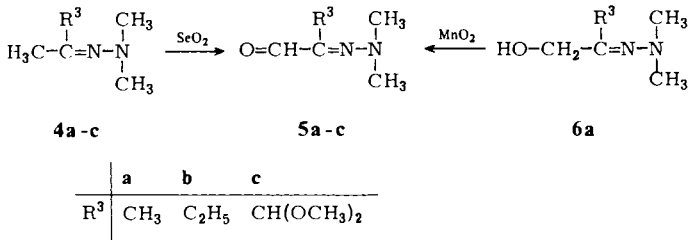


bindungen²⁾. Zur Abspaltung der Arylhydrazono-Gruppe ist es erforderlich, mit einer starken Säure in Gegenwart einer Abfangsubstanz, wie Formaldehyd, zu erwärmen. Dieses ist von Nachteil, wenn die Seitenketten Gruppierungen enthalten, die mit Formaldehyd reagieren können.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen benötigten wir ein Verfahren zur schonenden Solvolyse von Hydrazongruppen. Wir haben daher 2-(Dimethylhydrazono)aldehyde in unsere Untersuchungen mit einbezogen, da die Dimethylhydrazono-Schutzgruppe besonders leicht abspaltbar ist.

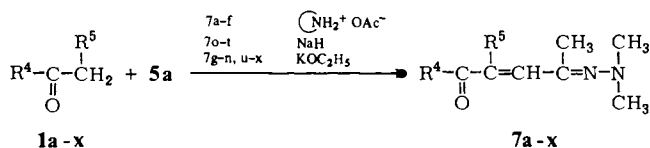
α -Hydrazonoaldehyde lassen sich nicht aus α -Ketoaldehyden darstellen, da bevorzugt die Aldehydfunktion angegriffen wird. Verbindungen des Typs **2** sind jedoch auf zwei Wegen in guter Ausbeute zugänglich. Man kann Aldehyde in Enamine überführen und dann mit Diazoniumsalzen kuppeln, oder aber man kann Ketonhydrazone mit Selenoxid oxidieren³⁾. Der erstgenannte Weg scheidet für die Darstellung *N,N*-dialkyl-substituierter Verbindungen aus. Arylhydrazone von Methylketonen werden durch Selenoxid in heißem Dioxan/Wasser-Gemisch zu Hydrazonoaldehyden oxidiert. Bei Dimethylhydrazonen wird unter diesen Bedingungen die Hydrazongruppe abgespalten. Läßt man jedoch das Aceton-Derivat **4a** unter Kühlung mit Selenoxid reagieren, so erhält man das Methylglyoxal-monohydrason **5a** als Hauptprodukt. Analog kann man die Verbindungen **5b** und **c** darstellen. Die Ausbeuten sind bei der Oxidation von Arylhydrazonen jedoch höher. **5a** ist auch aus dem Hydrazon **6a** des Hydroxyacetons durch Mangandioxid-Oxidation zugänglich.


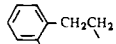







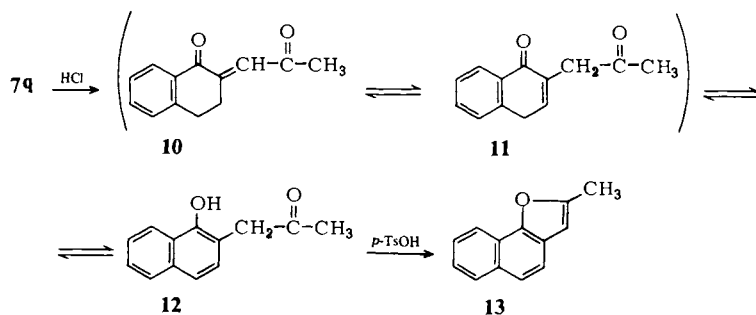
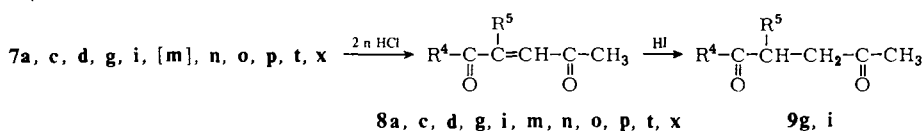
5a läßt sich mit stark CH-aciden Verbindungen und mit Piperidiniumacetat als Katalysator in hohen Ausbeuten zu den entsprechenden Hydazonopropyliden-Derivaten **7a-f** umsetzen. Piperidiniumacetat reicht als Katalysator für die Reaktion einfacher Ketone jedoch nicht aus. Man erreicht die gewünschte Kondensation mit Ethylat als Base in Ethanol im Temperaturbereich um 0°C. Es ist zweckmäßig, den Reaktionsablauf für jede neue Verbindung dünn-schichtchromatographisch zu kontrollieren, da zu lange Reaktionszeiten die Bildung von Folgeprodukten verursachen.

Offenbar sind Dimethylhydrazone vom Typ **7** gegenüber Basen empfindlicher als die entsprechenden Arylhydrazone. Säurehydrolyse der Verbindungen **7** ergibt unter schonenden Bedingungen, d. h. bei 0°C, innerhalb von Minuten annähernd quantitativ die entsprechenden Dicarbonylverbindungen **8**. Die Acetalgruppe in **7n** bleibt dabei intakt. Arylhydrazone der Struktur **3** werden unter diesen Bedingungen nicht gespalten. *D'Auria, Piancatelli und Scettri*⁴⁾ berichteten kürzlich, daß α,β -ungesättigte 1,4-Diketone durch Iodwasserstoffsäure in Aceton bei 0°C praktisch quantitativ zu den entsprechen-

den gesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen reduziert werden. Wir fanden das für die Verbindungen **9g,i** bestätigt. Damit eignet sich die gesamte Reaktionsfolge auch gut zur Synthese von gesättigten 1,4-Diketonen.

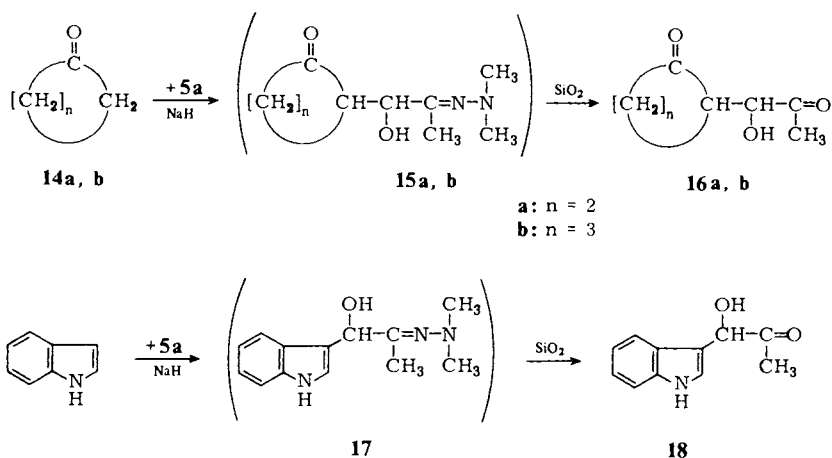


R ⁴		R ⁵	R ⁴		R ⁵
a	CH ₃ O	CO ₂ CH ₃	p		
b	C ₂ H ₅ O	CO ₂ C ₂ H ₅	q		
c	C ₂ H ₅ O	CN	r	-[CH ₂] ₄ -	
d	C ₂ H ₅ O	COC ₆ H ₅	s	-CH(CH ₃)[CH ₂] ₃ -	
e			t	-[CH ₂] ₅ -	
f	CH ₃	COCH ₃	u		H
g	C ₆ H ₅	H	v		H
h	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	w		H
i	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	x		
k	1-Naphthyl	H			
l	CH ₃	H			
m	[C ₂ H ₅	CH ₃]			
n	CH ₃ C(OC ₂ H ₅) ₂	H			
o	H	CH ₃			

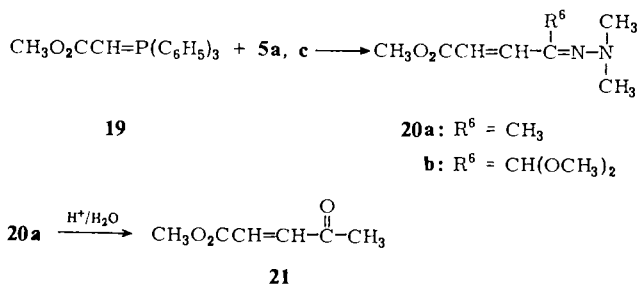


Eine Sonderstellung nimmt das Tetralon-Derivat **7q** ein, das bei der Hydrolyse (1-Hydroxy-2-naphthyl)aceton (**12**) ergibt. Zwischenprodukt dieser säurekatalysierten intramolekularen Disproportionierung dürfte das Isomerisierungsprodukt **11** sein. **12** liefert mit *p*-Toluolsulfonsäure quantitativ das Furan **13**.

Bei den Umsetzungen von Cyclobutanon und Cyclopentanon wurden unter den genannten Bedingungen nicht Hydrazonealkylen-Derivate, sondern überwiegend Aldol-Addukte **15a, b** erhalten, die nicht isoliert, sondern als Rohprodukte auf Kieselgel zu den Hydroxy-Diketonen **16a, b** hydrolysiert wurden. Analog verhält sich Indol (\rightarrow **18**).

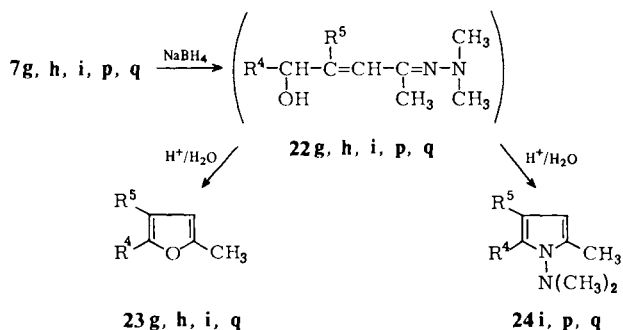


Will man Essigester mit α -Hydrazonoaldehyden kondensieren, so ist es zweckmäßig, (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran als Reagens zu verwenden. Die so leicht in hoher Ausbeute zugänglichen Hydrazoneester **20a, b** eignen sich zur Synthese ungesättigter 4-Ketoester, eine Gruppierung, die auch in verschiedenen Naturstoffen (z. B. Pyrenophorin⁵) auftritt.

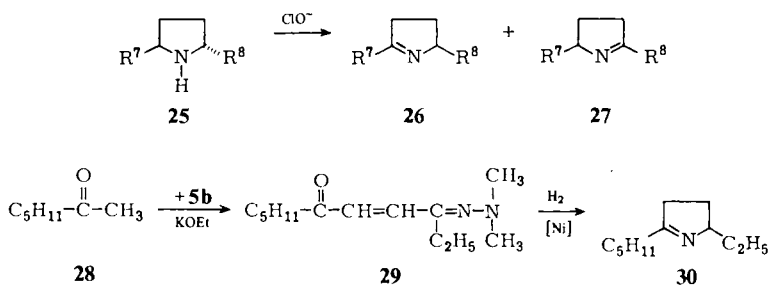


In den ungesättigten Ketohydrazonen der Struktur **7** wird durch Natriumborhydrid die Keto- zur Alkoholfunktion reduziert. Durch nachfolgende Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure erhält man nicht ungesättigte Hydroxyketone, sondern Furane **23** oder *N*-

Aminopyrrole **24**. Ob N- oder O-Heterocyclus überwiegt, hängt von der Struktur des Ausgangsketons ab: Bei den Benzol- und Toluolderivaten **7g** und **h** erhält man als Hauptprodukte die Furane **23g** bzw. **h**; das Anisol- und das Tetralonderivat **7i** und **q** ergeben dagegen unter den gleichen Bedingungen die Furane **23i,q** und N-Aminopyrrole **24i,q** in vergleichbarer Menge. Beim Indanonderivat **7p** wird überwiegend N-Aminopyrrol **24p** gebildet.



Aus Monohydrzonen ungesättigter 1,4-Dicarbonylverbindungen lassen sich auf einfache Weise Pyrrole, Pyrroline und Pyrrolidine darstellen⁶⁾. Wir haben aus der Verbindung **29** ein natürlich vorkommendes Pyrrolinderivat synthetisiert. Aus der Giftdrüse einer südafrikanischen Feuerameise (*Solenopsis punctaticeps*) wurden eine Reihe von 2,5-Dialkylpyrrolinen und 2,5-Dialkylpyrrolidinen isoliert⁷⁾. Diese Verbindungen enthalten einfache, unverzweigte aliphatische Seitenketten. Ausgehend von den entsprechenden gesättigten 1,4-Diketonen wurden einige Pyrrolidine **25** synthetisiert⁸⁾. Bei der Oxidation der hydrierten Ringe mit Hypochlorit bilden sich auch Pyrrole. Jedoch isolierte man Gemische der Isomeren **26** und **27**⁸⁾. Durch katalytische Hydrierung von **29** über Raney-Nickel erhielten wir das Pyrrolin **30** als einheitliches Produkt. Auf diesem Wege dürften auch die übrigen Naturstoffe leicht zugänglich sein.



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Mikroheiztisch, Fa. Ludwig Hormuth, Heidelberg. – Siedepunkte (unkorr.): Mikrodestillation über Glaswolle bei Normaldruck bzw. im Wasserstrahlvakuum. Hochvak.-Kurzwegdestillation im Luftbad gemessen (0.1–0.01 Torr). – IR-Spektren: Perkin-Elmer 197, KBr-Preßling oder Dünnschicht zwischen NaCl-Platten. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-T-60-Gerät. Innerer Standard TMS ($\delta = 0.00$ ppm). Lösungsmittel CDCl₃. – Massenspektren: Varian CH 7-Gerät bei 70 eV und 200 °C Ionenquellentemp. – Lösungsmittel: Tetrahydrofuran wurde mit Calciumchlorid vorgetrocknet und jeweils frisch über Natrium destilliert. Ethanol wurde mit Phthalsäure-diethylester/Natriumalkoholat destilliert und über Molekularsieb 4 Å (Fa. Merck) aufbewahrt. – DC: Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.2 mm (Fa. Merck), Toluol/Ethylacetat (1:1). – PSC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 2 mm (Fa. Merck), Toluol/Ethylacetat (1:1). – SC: Silica Woelm TSC Aktivität III/30 mm nach Brockmann und Schodder. Säulenlänge 20 cm, \varnothing 4 cm, Toluol/Ethylacetat (1:1). Alumina Woelm A, Akt. I, Säulenlänge 20 cm, \varnothing 4 cm, Methylenchlorid.

Dimethylhydrazone ungesättigter 1,4-Diketone (**7a–x**) sind gelbe bis tiefrote Substanzen, die unter oben genannten Bedingungen bei $R_F = 0.6–0.9$ gefunden werden. Da **7a–x** alkali- und temperaturempfindlich sind, wurde, wenn nicht anders angegeben, wie folgt aufgearbeitet: Nach vollständiger Umsetzung von **5a** (DC-Kontrolle) trennt man durch SC (Aluminiumoxid) und PSC (Kieselgel).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dimethylhydrazone 4a–c, 6a (Methode A1): Ein Äquivalent Keton wird tropfenweise unter Rühren bei 0 °C mit 1.20 Äquivalenten *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Die Mischung erwärmt man 2 h auf 70 °C (Intensivkühler). Nach Abkühlen wird mit der gleichen Menge Diethylether verdünnt und über Calciumchlorid 30 min getrocknet (Magnetrührer). Fraktionierte Destillation der i. Vak. bei 25 °C eingengten Lösung liefert die spektroskopisch (¹H-NMR, IR, MS) reinen Dimethylhydrazone. Die Ausbeuten sind auf das jeweilige Keton bezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Selendioxid-Oxidation von Dimethylhydrazonen 4a–c (Methode A2): 0.10 mol **4a–c** in 100 ml Dioxan (1% Wasser!) werden bei 10 °C portionsweise mit 11.1 g (0.10 mol) Selendioxid versetzt. Nach vollständiger Umsetzung (DC-Analyse) filtriert man die rote Selensuspension über eine kurze Kieselgelsäule und eluiert mit 100 ml Diethylether. Die so erhaltene Lösung wird über Kaliumcarbonat 30 min getrocknet und nach Einengen im Rotavapor bei 25 ° i. Vak. fraktioniert destilliert (s. Einzelvorschrift).

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation stark CH-acider Verbindungen mit 5a (Methode A3): 30 mmol CH-acide Komponente und 3.42 g (30 mmol) **5a** werden in 20 ml trockenem Benzol aufgenommen und mit 4.36 g (0.03 mol) wasserfreiem Piperidiniumacetat versetzt. Man erwärmt 10 min auf 80 °C und überprüft den Umsatz dünnschichtchromatographisch (s.o.). Dann gießt man auf 25 g Eis, schüttelt mit Diethylether aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt im Rotavapor bei 30 °C ein. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch PSC (s.o.). Die Ausbeuten sind auf **5a** bezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation aliphatischer und aromatischer Ketone mit 5a (Methode A4): 30 mmol Keton und 3.42 g (30 mmol) **5a** in 3 ml wasserfreiem Ethanol werden bei 0 °C mit einer Lösung von 1.17 g (30 mmol) Kalium in 20 ml wasserfreiem Ethanol versetzt. Die Reaktionszeiten liegen bei 3–15 min und werden dünnschichtchromatographisch überprüft. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtrieren über Aluminiumoxid (s.o.). Man entfernt die Lösungsmittel i. Vak. (25 °C) und trocknet den Rückstand bei 0.01 Torr (25 °C). Die Rohprodukte werden durch PSC (s.o.) gereinigt. Die Ausbeuten sind auf **5a** bezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation cyclischer Ketone mit 5a (Methode A5): 0.72 g (30 mmol) Natriumhydrid werden portionsweise bei 0°C in eine intensiv gerührte Lösung von 30 mmol CH-acider Komponente und 3.42 g (30 mmol) **5a** in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran eingetragen. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 10 und 30 min (DC-Kontrolle). Man filtriert über Aluminiumoxid (s.o.) und reinigt durch PSC, wobei in den Fällen **16a,b** und **18** Aldoladdukte als α -Hydroxyketone isoliert wurden, die im Hochvak. (0.01 Torr/70–130°C) unzersetzt destillierbar sind. Die Ausbeuten sind auf **5a** bezogen.

Kondensation mit (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (19) (Methode A6): Eine Lösung von 10 mmol **5a** oder **c** in 20 ml wasserfreiem Methanol bzw. Ethanol wird unter Rühren bei 0°C mit 10 mmol **19** portionsweise versetzt. Nach beendeter Zugabe filtriert man über Kieselgel (s.o.). Die Lösungsmittel werden i. Vak. bei 25°C entfernt und der Rückstand bei 0.01 Torr destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung ungesättigter 1,4-Diketone im Eintopfverfahren (Methode A7): In Abhängigkeit der CH-Acidität wird die Kondensation nach Vorschrift A3–A6 durchgeführt. Nach vollständiger Umsetzung hydrolysiert man die Hydrazone durch Zugabe einer äquivalenten Menge 2 N HCl (pH-Kontrolle) und schüttelt sofort mit Diethylether aus. Die organische Phase wird mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung neutralgewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotavapor bei 30°C erhält man die ungesättigten 1,4-Diketone als kristalline Substanzen oder Öle, die durch Hochvakuum-Destillation (0.01 Torr) gereinigt werden.

Allgemeine Vorschrift zur Hydrolyse von Dimethylhydrazonen im Zweiphasensystem (Methode A8): Die Lösung von 10 mmol Hydrazon (dargestellt nach Vorschrift A3–A6) in 10 ml Diethylether wird unter intensivem Rühren bei 0°C tropfenweise mit 10 ml (20 mmol) 2 N HCl versetzt. Kann dünn-schichtchromatographisch kein Hydrazon mehr nachgewiesen werden (in der Regel nach 10 min), trennt man die organische Phase ab und schüttelt die Lösung mit Diethylether aus. Die Extrakte werden mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man erhält die ungesättigten 1,4-Diketone nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor bei 30°C als kristalline Produkte oder im Hochvak. (0.01 Torr) destillierbare Öle. Die Ausbeuten sind auf das jeweilige Hydrazon **7** bezogen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung gesättigter 1,4-Diketone (Methode A9): Kondensation und Hydrolyse werden nach Vorschrift A3–A8 durchgeführt und dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Die so erhaltenen Rohprodukte reduziert man nach Lit.⁴⁾ mit Iodwasserstoff. Dazu werden 3.00 g (20 mmol) Natriumiodid und 1.67 ml (20 mmol) 12 N HCl bei 0°C zu einer gerührten Lösung von 5.0 mmol ungesättigtem 1,4-Diketon in 25 ml Aceton gegeben. Nach 5 min versetzt man mit 150 ml Ether. Die organische Phase wird mit 0.1 N Thiosulfatlösung farblos gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei 30°C erhält man gesättigte 1,4-Diketone als kristalline Substanzen oder im Hochvak. destillierbare Öle. Die Reinigung der Rohprodukte kann gegebenenfalls durch PSC (s.o.) erfolgen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Furanen oder Aminopyrrolen (Methode A10): Die Lösung von 10 mmol Hydrazon (Synthese nach A3–A6) in 20 ml wasserfreiem Methanol wird unter Rühren bei 0°C portionsweise mit 1.14 g (30 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Man versetzt die farblose Lösung nach ca. 15 min mit 10 ml Eiswasser und extrahiert mit Methylchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. bei 25°C eingengt. Man reinigt das ölige Rohprodukt gegebenenfalls (DC-Analyse) durch SC (Aluminiumoxid, s.o.). Der meist ölige Alkohol wird in 10 ml Methanol aufgenommen und bei 0°C tropfenweise mit 0.83 ml (10 mmol) 12 N HCl vermischt. Man gießt sofort auf 10 g Eis und schüttelt mit Diethylether aus. Die Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotavapor

bei 25 °C eingedampft. Nach Destillation des Rückstandes im Hochvak. (0.01 Torr, 50–100 °C) erhält man Furane oder Aminopyrrole. Liegen beide Stoffe nebeneinander vor, werden durch PSC (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat 5:1) Furane (R_F ca. 0.7) und Aminopyrrole (R_F ca. 0.3) getrennt. Die Ausbeuten sind auf die Hydrazone 7 bezogen.

Darstellung der Reagenzien

Aceton-dimethylhydrazon (4a): Aus 58 g (1.0 mol) Aceton nach Vorschrift A1. Farbloses Öl nach fraktionierter Destillation bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen (10 cm). Sdp. 95 °C, Ausb. 92 g (92%), Spektrenvergleich mit Lit.⁹⁾

2-Butanon-dimethylhydrazon (4b): Aus 72 g (1.0 mol) 2-Butanon nach Vorschrift A1. Ausb. 98.94 g (97%). Farbloses Öl, Sdp. 105–110 °C, Spektrenvergleich mit Lit.¹⁰⁾

1,1-Dimethoxy-2-propanon-dimethylhydrazon (4c): Aus 59 g (0.50 mol) Methylglyoxal-dimethylacetal nach Vorschrift A1. Blaßgelbes Öl, Sdp. 60–65 °C/0.01 Torr. Ausb. 76 g (95%), Spektrenvergleich mit Lit.¹¹⁾

2-(Dimethylhydrazono)propanal (5a): Aus 10 g (0.10 mol) **4a** nach Methode A2. Ausb. 4.9 g (43%, bezogen auf **4a**). Alternativ durch Mangandioxid-Oxidation von **6a**: 11.6 g (0.10 mmol) **6a** in 150 ml Methylenchlorid werden bei –5 bis 0 °C unter intensivem Rühren in kleinen Portionen mit 43.5 g (0.50 mol) aktivem Mangandioxid versetzt (DC-Kontrolle). Man saugt sofort ab, trocknet über Natriumsulfat und engt i. Vak. bei 25 °C ein. Nach SC über Kieselgel (s.o.) Ausb. 3.76 g (33%, bezogen auf **6a**). Gelbes Öl, Sdp. 65 °C/16 Torr. – IR (Dünnsfilm): 2800 [N(CH₃)₂], 1670 (C=O), 1550 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 2.06 (s; 3H, CH₃), 3.26 [s, 6H, N(CH₃)₂], 8.90 (s; 1H, CHO). – MS: m/e = 114 (100%, M⁺), 85 (50, M – CHO).

C₅H₁₀N₂O (114.1) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54 Gef. C 51.98 H 8.49 N 24.97

2-(Dimethylhydrazono)butanal (5b): Aus 10.2 g (0.10 mol) **4b** nach Vorschrift A2. Ausb. 6.78 g (53%, bezogen auf **4b**). Gelbes Öl, Sdp. 80 °C/16 Torr. – IR (Dünnsfilm): 2880 [N(CH₃)₂], 1680 (C=O), 1560 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 1.03 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃-4), 2.56 (q, J = 7 Hz; 2H, CH₂-3), 3.30 [s; 6H, N(CH₃)₂], 8.86 (s; 1H, CHO). – MS: m/e = 128 (100%, M⁺), 113 (25, M – CH₃), 99 (70, M – C₂H₅).

C₆H₁₂N₂O (128.2) Ber. C 56.23 H 9.44 N 21.85 Gef. C 56.31 H 9.50 N 21.97

2-(Dimethylhydrazono)-3,3-dimethoxypropanal (5c): Aus 16.02 g (0.10 mol) **4c** nach Methode A2. Ausb. 11.14 g (64%, bezogen auf **4c**). Gelbes zersetzliches Öl, Sdp. 55–60 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnsfilm): 1675 (C=O), 1550 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 3.43 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.50 (s; 6H, 2 OCH₃), 5.40 (s; 1H, CH), 8.86 (s; 1H, CHO). – MS: m/e = 174 (100%, M⁺), 159 (5, M – CH₃), 145 (18, M – CHO), 143 (20, M – OCH₃), 129 [10, M – NH(CH₃)₂].

C₇H₁₄N₂O₃ (174.2) Ber. C 48.27 H 8.10 N 16.08 Gef. C 48.15 H 8.12 N 16.15

1-Hydroxy-2-propanon-dimethylhydrazon (6a): Aus 74 g (1.0 mol) Hydroxyaceton nach Vorschrift A1. Reaktionszeit 1 h bei 0 °C. Ausb. 98.6 g (85%, bez. auf Acetol). Farbloses zersetzliches Öl, Sdp. 100–105 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnsfilm): 3325 (OH), 2850 [N(CH₃)₂], 1640 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 1.90 (s; 3H, CH₃), 2.46 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.06 (s; 2H, CH₂), 4.40 (s; 1H, OH). – MS: m/e = 116 (100%, M⁺), 85 (30, M – CH₂OH).

C₅H₁₂N₂O (116.2) Ber. C 51.70 H 10.42 N 24.11 Gef. C 51.30 H 10.30 N 24.31

Kondensation CH-acider Verbindungen mit 5a

[2-(Dimethylhydrazono)propyliden]malonsäure-dimethylester (7a): Aus 3.96 g (30 mmol) **1a** nach Vorschrift A3. Ausb. 5.81 g (85%), gelbes Öl, Sdp. 125–130 °C/0.05 Torr. – IR (Dünnsfilm): 3010 (CH), 2950 (OCH₃), 2850 (NCH₃), 1740 (C=O), 1240 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR:

$\delta = 2.00$ (s; 3H, CH₃), 2.73 (s; 6H, 2 NCH₃), 3.86 (s; 3H, OCH₃), 3.90 (s; 3H, OCH₃), 7.20 (s; 1H, CH). – MS: $m/e = 228$ (25%, M⁺), 197 (13, M – OCH₃), 169 (100, M – CO₂CH₃).

C₁₀H₁₆N₂O₄ (228.25) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.08 H 7.07 N 11.84

[2-(Dimethylhydrazono)propyliden]malonsäure-diethylester (**7b**): Aus 4.80 g (30 mmol) **1b** nach Vorschrift A3. Ausb. 6.99 g (91%), gelbes Öl, Sdp. 125–130°C/0.05 Torr. – IR (Dünfilm): 2990 (OCH₂), 2850 (NCH₃), 1730 (C=O), 1620 (C=N), 1230 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: $\delta = 1.30$ (t, $J = 8$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.36 (t, $J = 8$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.03 (s; 3H, CH₃), 2.76 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.26 (q, $J = 8$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 4.33 (q, $J = 8$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.20 (s; 1H, CH). – MS: $m/e = 256$ (20%, M⁺), 211 (20, M – OC₂H₅), 183 (100, M – CO₂C₂H₅).

C₁₂H₂₀N₂O₄ (256.3) Ber. C 56.24 H 7.87 N 10.93 Gef. C 56.06 H 7.83 N 10.75

2-Cyan-4-(dimethylhydrazono)-2-pentencarbonsäure-ethylester (**7c**): Aus 3.39 g (30 mmol) **1c** nach Vorschrift A3. Ausb. 5.65 g (90%), gelbes Öl, Sdp. 130–135°C/0.05 Torr. – IR (Dünfilm): 2880 (NCH₃), 2210 (C≡N), 1720 (C=O), 1240 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: $\delta = 1.36$ (t, $J = 8$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.33 (s; 3H, CH₃), 3.16 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.33 (q, $J = 8$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.76 (s, 1H, CH). – MS: $m/e = 209$ (62%, M⁺), 164 (11, M – OC₂H₅), 136 (100, M – CO₂C₂H₅).

C₁₀H₁₅N₃O₂ (209.25) Ber. C 57.40 H 7.23 N 20.08 Gef. C 57.49 H 7.27 N 20.19

2-Benzoyl-4-(dimethylhydrazono)-2-pentencarbonsäure-ethylester (**7d**): Aus 5.76 g (30 mmol) **1d** nach Vorschrift A3. Ausb. 7.3 g (85%), gelbes Öl, Sdp. 155–160°C/0.01 Torr. – IR (Dünfilm): 3010 (CH), 2850 (NCH₃), 1710 (OC=O), 1680 (C₆H₅C=O), 1220 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: $\delta = 1.13$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.83 (s; 3H, CH₃), 2.46 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.16 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.00–8.00 (m; 6H, CH, arom. H). – MS: $m/e = 288$ (40%, M⁺), 245 (35, M – NCH₂CH₃), 243 (25, M – OC₂H₅), 230 [100, M – N₂(CH₃)₂].

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.35) Ber. C 66.65 H 7.00 N 9.71 Gef. C 66.72 H 7.05 N 9.81

2-[2-(Dimethylhydrazono)propyliden]-1,3-indandion (**7e**): Aus 4.38 g (30 mmol) **1e** nach Vorschrift A3. Ausb. 5.81 g (80%), rote Kristalle, Schmp. 97°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 2850 (NCH₃), 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 2.80$ (s; 3H, CH₃), 3.36 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.60–8.00 (m; 4H, arom. H), 8.46 (s; 1H, CH). – MS: $m/e = 242$ (50%, M⁺), 227 (10, M – CH₃), 198 [100, M – N(CH₃)₂].

C₁₄H₁₄N₂O₂ (242.3) Ber. C 69.41 H 5.82 N 11.56 Gef. C 69.26 H 5.62 N 11.47

3-Acetyl-3-hexen-2,5-dion-5-dimethylhydrazon (**7f**): Aus 3.00 g (30 mmol) Acetylaceton nach Vorschrift A3. Ausb. 4.42 g (75%), tiefgelbes Öl, Sdp. 100–105°C/0.05 Torr. – IR (Dünfilm): 3005 (CH), 2860 (NCH₃), 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 2.16$ (s; 3H, CH₃), 2.46 (s; 6H, 2 COCH₃), 3.06 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.23 (s; 1H, CH). – MS: $m/e = 196$ (20%, M⁺), 153 (100, M – COCH₃).

C₁₀H₁₆N₂O₂ (196.25) Ber. C 61.20 H 8.22 N 14.27 Gef. C 61.27 H 8.29 N 14.15

1-Phenyl-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazon (**7g**): Aus 3.6 g (30 mmol) **1g** nach Vorschrift A4. Ausb. 4.54 g (70%), rotes Öl, Sdp. 140–145°C/0.01 Torr. – IR (Dünfilm): 2875 (NCH₃), 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: $\delta = 2.13$ (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.20–8.00 (m; 7H, 2 CH, 5 arom. H). – MS: $m/e = 216$ (7%, M⁺), 158 [100, M – NN(CH₃)₂].

C₁₃H₁₆N₂O (216.3) Ber. C 72.20 H 7.46 N 12.95 Gef. C 72.28 H 7.50 N 12.87

1-(4-Methylphenyl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazon (**7h**): Aus 4.03 g (30 mmol) **1h** nach Vorschrift A4. Ausb. 5.18 g (75%), rotes Öl, Sdp. 150–155°C/0.01 Torr. – IR (Dünfilm): 2875 (NCH₃), 1675 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: $\delta = 2.16$ (s; 3H, Ar-CH₃), 2.46

(s; 3H, CH₃), 2.73 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.20–8.00 (m; 6H, 2 CH, 4 arom. H). – MS: m/e = 230 (7%, M⁺), 172 [100, M – NN(CH₃)₂].

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.02 H 7.88 N 12.16 Gef. C 73.10 H 7.92 N 12.09

1-(4-Methoxyphenyl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazon (7i): Aus 4.5 g (30 mmol) **1i** nach Vorschrift A4. Ausb. 6.05 g (82%), rote Kristalle, Schmp. 28°C, Sdp. 150–155°C/0.01 Torr. – IR (KBr): 2860 (NCH₃), 1660 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.16 (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.86 (s; 3H, OCH₃), 6.80–8.20 (m; 6H, 2 CH, 4 arom. H). – MS: m/e = 246 (3%, M⁺), 220 (30, M – C₂H₂), 205 (100, 220 – CH₃).

C₁₄H₁₈N₂O₂ (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.10 H 7.16 N 11.59

1-(1-Naphthyl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazon (7k): Aus 5.1 g (30 mmol) **1k** nach Vorschrift A4. Ausb. 5.03 g (63%), rotes Öl, Sdp. 120–125°C/0.01 Torr (Zers.). – IR (Dünnsfilm): 2860 (NCH₃), 1665 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.13 (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.00–8.20 (m; 9H, 2 CH, 7 arom. H). – MS: m/e = 266 (2%, M⁺), 208 [100, M – NN(CH₃)₂], 155 (30, 181 – CHCH), 127 (80, 155 – CO), 104 (M⁺).

C₁₇H₁₈N₂O (266.3) Ber. C 76.67 H 6.81 N 10.52 Gef. C 76.71 H 6.85 N 10.62

3-Hexen-2,5-dion-2-dimethylhydrazon (7l): Aus 1.74 g (30 mmol) Aceton nach Vorschrift A4. Ausb. 2.82 g (61%), gelbes Öl, Sdp. 100–105°C/0.05 Torr. – IR (Dünnsfilm): 2850 (NCH₃), 1670 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 2.06 (s; 3H, CH₃), 2.13 (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.36 (d; J = 16 Hz; 1H, CH), 7.20 (d, J = 16 Hz; 1H, CH). – MS: m/e = 154 (10%, M⁺), 111 (100, M – COCH₃), 96 [12, M – NN(CH₃)₂].

C₈H₁₄N₂O (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.16 Gef. C 62.39 H 9.12 N 18.25

6,6-Diethoxy-3-hepten-2,5-dion-2-dimethylhydrazon (7n): Aus 4.80 g (30 mmol) **1n** nach Vorschrift A4. Ausb. 5.76 g (75%), gelbes Öl, Sdp. 105–110°C/0.05 Torr. – IR (Dünnsfilm): 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.26 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.46 (s; 3H, CH₃), 2.13 (s; 3H, NCH₃), 2.76 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.56 (q, J = 7 Hz; 2H, CH₂CH₃), 6.93 (d, J = 16 Hz; 1H, CH), 7.43 (d, J = 16 Hz; 1H, CH). – MS: m/e = 256 (3%, M⁺), 212 [10, M – N(CH₃)₂], 184 (3, 212 – CO).

C₁₃H₂₄N₂O₃ (256.35) Ber. C 60.91 H 9.44 N 10.93 Gef. C 60.98 H 9.47 N 11.01

4-(Dimethylhydrazono)-2-methyl-2-pentenal (7o): Aus 1.74 g (30 mmol) **1o** nach Vorschrift A5. Ausb. 1.53 g (33%), gelbes Öl, Sdp. 90–95°C/0.01 Torr. – IR (Dünnsfilm): 2860 (NCH₃), 1685 cm⁻¹ (CHO). – ¹H-NMR: δ = 2.00 (d, J = 2 Hz; 3H, CH₃), 2.20 (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.93 (q, J = 2 Hz; 1H, CH), 9.20 (s; 1H, CHO). – MS: m/e = 154 (1%, M⁺), 126 (4, M – CO), 110 [50, M – N(CH₃)₂], 97 (100, M – C₄H₉), 96 [50, M – NN(CH₃)₂].

C₈H₁₄N₂O (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.16 Gef. C 62.35 H 9.18 N 18.22

2-[2-(Dimethylhydrazono)propyliden]-1-indanon (7p): Aus 3.96 g (30 mmol) **1p** nach Vorschrift A5. Ausb. 5.13 g (75%), rote Kristalle, Schmp. 101°C (aus Isopropylalkohol). – IR (KBr): 2860 (NCH₃), 1700 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 2.23 (s; 3H, CH₃), 2.86 [s; 6H, N(CH₃)₂], 4.03 (s; 1H, CH), 4.06 (s; 1H, CH), 7.10–8.00 (m; 5H, CH, 4 arom. H). – MS: m/e = 228 (40%, M⁺), 213 (10, M – CH₃), 199 (30, M – CHO), 185 (100, M – NCH₂CH₃), 170 [50, M – NN(CH₃)₂].

C₁₄H₁₆N₂O (228.3) Ber. C 73.66 H 7.07 N 12.27 Gef. C 73.73 H 7.13 N 12.22

2-[2-(Dimethylhydrazono)propyliden]-3,4-dihydro-1(2H)-naphthalinon (7q): Aus 4.38 g (30 mmol) **1q** nach Vorschrift A5. Ausb. 5.81 g (80%), rotes Öl, Sdp. 150–160°C/0.01 Torr. – IR (Dünnsfilm): 2860 (NCH₃), 1675 (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.10–4.00 (m; 4H, 2 CH₂), 2.10 (s;

3 H, CH₃), 2.73 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.23–7.90 (m, 5 H, CH, 4 arom. H). – MS: *m/e* = 242 (30%, M⁺), 198 [100, M – N(CH₃)₂], 184 [40, M – NN(CH₃)₂].

C₁₅H₁₈N₂O (242.3) Ber. C 74.35 H 7.49 N 11.56 Gef. C 74.39 H 7.51 N 11.52

2-[2-(Dimethylhydrazone)propyliden]cyclohexanon (7r): Aus 2.94 g (30 mmol) **1r** nach Vorschrift A5. Ausb. 2.62 g (45%), gelbes Öl, Sdp. 90–95 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2860 (NCH₃), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.83–2.86 (m; 6H, 3 CH₂), 1.93 (s; 3H, CH₃), 2.50 [s; 6H, N(CH₃)₂], 2.90–3.50 (m; 2H, COCH₂), 6.66–7.00 (m; 1H, CH). – MS: *m/e* = 194 (45%, M⁺), 177 (40, M – OH), 150 [100, M – N(CH₃)₂].

C₁₁H₁₈N₂O (194.3) Ber. C 68.00 H 9.34 N 14.42 Gef. C 68.09 H 9.36 N 14.50

2-[2-(Dimethylhydrazone)propyliden]-6-methylcyclohexanon (7s): Aus 3.36 g (30 mmol) **1s** nach Vorschrift A5. Ausb. 4.06 g (65%), gelbes Öl, Sdp. 90–95 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2860 (NCH₃), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.20 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CHCH₃), 1.80–2.70 (m; 6H, 3 CH₂), 2.26 (s; 3H, CH₃), 2.50 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.10–3.60 (m; 1H, CHCO), 6.60–6.90 (m; 1H, CH). – MS: *m/e* = 208 (20%, M⁺), 191 (17, M – OH), 125 (100, C₈H₁₃O⁺).

C₁₂H₂₀N₂O (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45 Gef. C 69.22 H 9.70 N 13.51

2-[2-(Dimethylhydrazone)propyliden]cycloheptanon (7t): Aus 3.36 g (30 mmol) **1t** nach Vorschrift A5. Ausb. 3.74 g (60%), gelbes Öl, Sdp. 95–100 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2860 (NCH₃), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.60–1.90 (m; 6H, 3 CH₂), 2.16 (s; 3H, CH₃), 2.66 [s; 6H, N(CH₃)₂], 2.46–3.00 (m; 4H, 2 CH₂), 6.83 (s, verbr.; 1H, CH). – MS: *m/e* = 208 (50%, M⁺), 191 (80, M – OH), 164 [100, M – N(CH₃)₂].

C₁₂H₂₀N₂O (208.3) Ber. C 69.19 H 9.68 N 13.45 Gef. C 69.12 H 9.64 N 13.37

1-(2-Furyl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazone (7u): Aus 3.30 g (30 mmol) **1u** nach Vorschrift A4. Ausb. 4.54 g (78%), gelbe Nadeln, Schmp. 105 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3110 (CH), 2860 (NCH₃), 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.20 (s; 3H, CH₃), 2.80 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.60–7.80 (m; 3H, arom. H), 7.10 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 7.60 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH). – MS: *m/e* = 206 (10%, M⁺), 151 (100, M – C₃H₃O).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.25) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 64.23 H 6.95 N 13.46

1-(Benzofuran-2-yl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazone (7v): Aus 4.80 g (30 mmol) **1v** nach Vorschrift A4. Ausb. 6.14 g (80%), gelbe Kristalle, Schmp. 102 °C (aus Isopropylalkohol). – IR (KBr): 2850 (NCH₃), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.20 (s; 3H, CH₃), 2.83 (s; 6H, N(CH₃)₂), 7.20–8.00 (m; 7H, 5 arom. H, 2 CH). – MS: *m/e* = 256 (3%, M⁺), 212 [2, M – N(CH₃)₂], 211 [3, M – HN(CH₃)₂], 198 [100, M – NN(CH₃)₂].

C₁₅H₁₆N₂O₂ (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.20 H 6.27 N 10.19

1-(2-Pyridyl)-2-penten-1,4-dion-4-dimethylhydrazone (7w): Aus 3.63 g (30 mmol) **1w** nach Vorschrift A4. Ausb. 4.88 g (75%), rote Kristalle, Schmp. 79 °C (aus Toluol). – IR (KBr): 2860 (NCH₃), 1680 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.23 (s; 3H, CH₃), 2.80 [s; 6H, N(CH₃)₂], 7.30–9.00 (m; 6H, 4 arom. H, 2 CH). – MS: *m/e* = 217 (5%, M⁺), 173 [40, M – N(CH₃)₂], 159 [100, M – NN(CH₃)₂].

C₁₂H₁₅N₃O (217.3) Ber. C 66.34 H 6.96 N 19.34 Gef. C 66.04 H 6.95 N 19.06

3-[2-(Dimethylhydrazone)propyliden]-1,3-dihydro-2H-indol-2-on (7x): Aus 3.99 g (30 mmol) **1x** nach Vorschrift A4. Ausb. 4.46 g (65%), rote Kristalle, Schmp. 120 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3200 (NH), 2850 (NCH₃), 1700 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.23 (s; 3H, CH₃), 2.90

[s; 6H, N(CH₃)₂], 6.80–8.40 (m; 6H, 4 arom. H, NH, CH). – MS: *m/e* = 229 (50%, M⁺), 214 (5, M – CH₃), 200 (10, M – CHO), 185 [100, M – N(CH₃)₂], 171 [40, M – N₂(CH₃)₂].

C₁₃H₁₅N₃O (229.3) Ber. C 68.10 H 6.59 N 18.33 Gef. C 68.00 H 6.58 N 18.26

Darstellung der 1,4-Diketone

(2-Oxopropyliden)malonsäure-dimethylester (**8a**): Aus 2.28 g (10 mmol) **7a** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.77 g (95%), farbloses Öl, Sdp. 90–95°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 3010 (CH), 2950 (OCH₃), 1700–1750 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.36 (s; 3H, CH₃), 3.86 (s; 6H, 2 OCH₃), 7.13 (s; 1H, CH). – MS: *m/e* = 186 (1%, M⁺), 171 (100, M – CH₃), 155 (51, M – OCH₃), 143 (1, M – COCH₃), 127 (18, M – CO₂CH₃).

C₈H₁₀O₅ (186.2) Ber. C 51.61 H 5.41 Gef. C 51.66 H 5.45

2-Cyan-4-oxo-2-pentencarbonsäure-ethylester (**8c**): Aus 2.09 g (10 mmol) **7c** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.59 g (95%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 58°C, Sdp. 100–105°C/0.01 Torr. – IR (KBr): 3050 (CH), 2950 (OC₂H₅), 2240 (CN), 1730 (C=O), 1700 (C=O), 1650 (C=C), 1280 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 1.36 (t, *J* = 8 Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.50 (s; 3H, CH₃), 4.36 (q, *J* = 8 Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.56 (s; 1H, CH). – MS: *m/e* = 167 (1%, M⁺), 152 (100, M – CH₃), 124 (75, M – COCH₃).

C₈H₉NO₃ (167.2) Ber. C 57.48 H 5.43 N 8.38 Gef. C 57.55 H 5.49 N 8.45

2-Benzoyl-4-oxo-2-pentencarbonsäure-ethylester (**8d**): Aus 2.88 g (10 mmol) **7d** nach Vorschrift A8. Ausb. 2.34 g (95%), farbloses Öl, Sdp. 120–125°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 3010 (CH), 1740–1680 (3 CO), 1250 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR: δ = 1.20 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.30 (s; 3H, CH₃), 4.23 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.30 (s; 1H, CH), 7.20–8.00 (m; 5H, arom. H). – MS: *m/e* = 246 (80%, M⁺), 231 (50, M – CH₃), 201 (100, M – OC₂H₅). C₁₄H₁₄O₄ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.33 H 5.77

1-Phenyl-2-penten-1,4-dion (**8g**): Aus 3.60 g (30 mmol) **1g** nach Vorschrift A4/A7. Ausb. 1.67 g (96%, bezogen auf **5a**), Schmp. 46°C (aus Tetrachlormethan, Lit.¹² 46°C), Misch.-Schmp. 46°C, übereinstimmende Spektren.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-penten-1,4-dion (**8i**): Aus 2.46 g (10 mmol) **7i** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.79 g (95%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 77°C (aus Tetrachlormethan, Lit.¹² 77°C), Misch.-Schmp. 77°C, übereinstimmende Spektren.

4-Methyl-3-hepten-2,5-dion (**8m**): Aus 2.58 g (30 mmol) **1m** nach Vorschrift A4/A7. Ausb. 2.14 g (51%, bezogen auf **5a**). Blaßgelbes Öl, Sdp. 60–65°C/0.01 Torr, Spektrenvergleich mit Lit.¹³.

6,6-Diethoxy-3-hepten-2,5-dion (**8n**): Aus 2.56 g (10 mmol) **7n** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.97 g (92%), farbloses Öl, Sdp. 75–80°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2900 (OC₂H₅), 1700 (C=O), 1620 (C=C), 1050 cm⁻¹ (C–O–C). – ¹H-NMR: δ = 1.26 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₂CH₃), 1.46 (s; 3H, CH₃), 2.46 (s; 3H, COCH₃), 3.60 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂CH₃), 3.63 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.03 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 7.53 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH). – MS: *m/e* = 214 (1%, M⁺), 169 (100, M – OC₂H₅).

C₁₁H₁₈O₄ (214.3) Ber. C 61.66 H 8.47 Gef. C 61.71 H 8.43

2-(2-Oxopropyliden)-1-indanon (**8p**): Aus 2.28 g (10 mmol) **7p** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.77 g (95%), hellgelbe Kristalle, Schmp. 99°C (aus Ethanol, Lit.¹² 99°C). Misch.-Schmp. 99°C, übereinstimmende Spektren.

2-(2-Oxopropyliden)cycloheptanon (**8t**): Aus 2.08 g (10 mmol) **7t** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.33 g (80%), blaßgelbes Öl, Sdp. 50–55°C/0.01 Torr. Spektrenvergleich mit Lit.¹³.

1,3-Dihydro-3-(2-oxopropyliden)-2H-indol-2-on (8x): Aus 2.29 g (10 mmol) **7x** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.74 g (93%), gelbe Nadeln, Schmp. 254 °C (aus Ethanol, Lit.¹⁴ 254 °C), Misch.-Schmp. 254 °C, Spektrenvergleich mit Lit.¹⁵.

1-Phenyl-1,4-pentandion (9g): Aus 0.87 g (5.0 mmol) **8g** nach Vorschrift A9. Ausb. 0.82 g (93%, bezogen auf **8g**), farblose Kristalle, Schmp. 32 °C (aus Isopropylalkohol, Lit.¹³ 32 °C), Misch.-Schmp. 32 °C, Spektrenvergleich.

1-(4-Methoxyphenyl)-1,4-pentandion (9i): Aus 1.02 g (5.0 mmol) **8i** nach Vorschrift A9. Ausb. 0.91 g (88%, bezogen auf **8i**), farblose Kristalle, Schmp. 72 °C (aus Petrolether, Lit.¹³ 72 °C), Misch.-Schmp. 72 °C, Spektrenvergleich.

1-(1-Hydroxy-2-naphthyl)-2-propanon (12): Aus 2.42 g (10 mmol) **7q** nach Vorschrift A8. Ausb. 1.80 g (90%), farblose Kristalle, Schmp. 85 °C (aus Pentan). – IR (KBr): 3250 (OH), 1700 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.26 (s; 3H, CH₃), 3.83 (s; 2H, CH₂), 7.06–8.40 (m; 6H, arom. H), 8.13 (s, breit; 1H, OH, D₂O-Austausch). – MS: m/e = 200 (40%, M⁺), 157 (60, M – COCH₃), 129 (100, 157 – CO), 128 (80, 157 – HCO), 123 (M*, M – COCH₃), 106 (M*, 157 – CO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.25) Ber. C 77.99 H 6.04 Gef. C 77.91 H 6.01

2-Methylnaphtho[1,2-b]furan (13): Die Lösung von 2.00 g (10 mmol) **12** und 1.72 g (10 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 15 ml Toluol wird 1 min auf 80 °C erwärmt. Nach Abkühlen filtriert man über Aluminiumoxid (sauer) und wäscht mit 100 ml Toluol aus. Das Furan wird nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotavapor bei 50 °C und Destillieren des Rückstandes bei 0.01 Torr erhalten. Ausb. 1.75 g (96%), farbloses Öl, Sdp. 85–90 °C/0.01 Torr, Spektrenvergleich mit Lit.¹⁵.

Darstellung der Aldoladdukte

2-(1-Hydroxy-2-oxopropyl)cyclobutanon (16a): Aus 2.10 g (30 mmol) **14a** nach Vorschrift A5. Ausb. 1.36 g (32%), farbloses Öl, Sdp. 70–75 °C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 3460 (OH), 1780 (C=O), 1715 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.66–2.40 (m; 2H, CH₂), 2.23 (s; 3H, CH₃), 2.66–3.40 (m; 2H, CH₂), 3.60–4.00 (m; 1H, CH), 4.50–4.70 (m; 1H, OCH). – MS: m/e = 142 (30%, M⁺), 124 (100, M – H₂O), 99 (80, M – COCH₃).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ (142.2) Ber. C 59.15 H 7.09 Gef. C 59.20 H 7.13

2-(1-Hydroxy-2-oxopropyl)cyclopentanon (16b): Aus 2.52 g (30 mmol) **14b** nach Vorschrift A5. Ausb. 1.87 g (40%), farblose Kristalle, Sdp. 80–85 °C/0.01 Torr. – IR (KBr): 3460 (OH), 1740 (C=O), 1720 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.66–2.06 (m; 4H, 2 CH₂), 2.06–2.86 (m; 2H, CH₂), 2.26 (s; 3H, CH₃), 3.50–3.70 (m; breit; 1H, CH), 4.60–4.80 (m; breit; 1H, OCH). – MS: m/e = 156 (1%, M⁺), 138 (10, M – H₂O), 111 (20, M – C₂H₅O), 95 (70, 138 – COCH₃), 84 (100, M – C₃H₄O₂).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.75 Gef. C 61.59 H 7.78

1-Hydroxy-1-(3-indolyl)-2-propanon (18): Aus 3.51 g (30 mmol) Indol nach Vorschrift A5. Ausb. 2.44 g (43%), farblose Kristalle, Schmp. 45 °C, Sdp. 125–130 °C/0.01 Torr. – IR (KBr): 3400 (OH), 3300 (NH), 1720 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.13 (s; 3H, CH₃), 5.40 (s; 1H, CH), 6.90–8.30 (m; 6H, 5 arom. H, NH). – MS: m/e = 189 (20%, M⁺), 174 (1, M – CH₃), 172 (0.5, M – OH), 146 (100, M – COCH₃), 118 (95, 146 – CO), 95.4 (M*, 146 – CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189.2) Ber. C 69.82 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.50 H 5.37 N 7.47

Kondensation mit (Methoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (19)

4-(Dimethylhydrazono)-2-pentencarbonsäure-methylester (20a): Aus 3.34 g (10 mmol) **19** nach Vorschrift A6. Ausb. 1.63 g (96%, bezogen auf **5a**), gelbes Öl, Isomerengemisch, Sdp.

100–105°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 3005 (CH), 2850 (NCH₃), 1720 cm⁻¹ (C=O). – *trans*-Isomeres: ¹H-NMR: δ = 2.13 (s; 3H, CH₃), 2.76 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.83 (s; 3H, OCH₃), 6.20 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 7.36 (d, *J* = 16 Hz; 1H, CH). *cis*-Isomeres: ¹H-NMR: δ = 2.16 (s; 3H, CH₃), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.80 (s; 3H, OCH₃), 5.96 (d, *J* = 12 Hz; 1H, CH), 6.56 (d, *J* = 12 Hz; 1H, CH). – MS: *m/e* = 170 (60%, M⁺), 155 (5, M – CH₃), 139 (20, M – OCH₃), 111 (100, M – CO₂CH₃), 72.50 (M*, M – CO₂CH₃).

C₈H₁₄N₂O₂ (170.2) Ber. C 56.45 H 8.29 N 16.46 Gef. C 56.52 H 8.33 N 16.55

4-(Dimethylhydrazono)-5,5-dimethoxy-2-pentencarbonsäure-methylester (**20b**): Aus 3.34 g (10 mmol) **19** und 1.74 g (10 mmol) **5c** nach Vorschrift A 6. Ausb. 2.16 g (94%, bezogen auf **5c**), gelbes Öl, Isomerengemisch, Sdp. 125–130°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 2.76 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.46 [s; 6H, (OCH₃)₂], 3.83–3.86 (2s; 3H, OCH₃), 5.43 (s; 1H, O₂C^δH), 6.40–6.80 (2d, *J* = 16 Hz; 1H, CH), 7.20–7.60 (2d, *J* = 16 Hz; 1H, CH). – MS: *m/e* = 230 (70%, M⁺), 114 (100, M – O), 198 (90, M – CH₃OH).

C₁₀H₁₈N₂O₄ (230.3) Ber. C 52.16 H 7.88 N 12.17 Gef. C 52.27 H 7.93 N 12.01

4-Oxo-2-pentensäure-methylester (**21**): Aus 1.70 g (10 mmol) **20a** nach Vorschrift A 8. Ausb. 1.22 g (95%), farblose Kristalle, Schmp. 58°C (aus Ethanol, Lit.¹⁶ 58°C), Misch.-Schmp. 58°C, übereinstimmende Spektren.

Darstellung von Furanen

2-Methyl-5-phenylfuran (**23g**): Aus 2.16 g (10 mmol) **7g** nach Vorschrift A 10. Ausb. 1.19 g (75%), farbloses Öl, Sdp. 75–80°C/0.01 Torr, Spektrenvergleich mit Lit.¹⁷).

2-Methyl-5-(4-methylphenyl)furan (**23h**): Aus 2.30 g **7h** (10 mmol) nach Vorschrift A 10. Ausb. 1.08 g (63%), farblose Kristalle, Schmp. 45°C, Sdp. 80–85°C/0.01 Torr, Spektrenvergleich mit Lit.¹⁸).

2-(4-Methoxyphenyl)-5-methylfuran (**23i**): Aus 2.46 g (10 mmol) **7i** nach Vorschrift A 10. Ausb. 0.38 g (20%), farbloses Öl, Sdp. 90–95°C/0.01 Torr, mit Lit.¹⁹) übereinstimmende Spektren.

4,5-Dihydro-2-methylnaphtho[1,2-*b*]furan (**23q**): Aus 2.42 g (10 mmol) **7q** nach Vorschrift A 10. Ausb. 0.74 g (40%), farbloses Öl, Sdp. 75–80°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2110 cm⁻¹ (CH, Furan). – ¹H-NMR: δ = 2.16–2.00 (m; 4H, 2 CH₂), 2.56 (d, *J* = 1 Hz; 3H, CH₃), 6.53 (q, *J* = 1 Hz; 1H, CH, Furan), 7.10–7.66 (m; 4H, arom. H). – MS: *m/e* = 184 (100%, M⁺), 182 (80, M – H₂), 169 (20, M – CH₃), 155 (25, M – CHO), 141 (40, M – CH₃CO).

C₁₃H₁₂O (184.25) Ber. C 84.75 H 6.57 Gef. C 84.81 H 6.60

Darstellung von Pyrrolen

2-(4-Methoxyphenyl)-*N,N*,2-trimethyl-1-pyrrolamin (**24i**): Aus 2.46 g (10 mmol) **7i** nach Vorschrift A 10. Ausb. 1.38 g (60%), hellgelbes Öl, Sdp. 95–105°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2840 (NCH₃), 1610 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR: δ = 2.40 (s; 3H, CH₃), 2.90 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.80 (s; 3H, OCH₃), 5.90–6.43 (m; 2H, CH-Pyrrol), 6.80–7.70 (m; 4H, arom. H). – MS: *m/e* = 230 (100%, M⁺), 215 (50, M – CH₃).

C₁₄H₁₈N₂O (230.3) Ber. C 73.02 H 7.88 N 12.16 Gef. C 73.11 H 7.92 N 12.25

1-Dimethylamino-1,4-dihydro-2-methyl-inden[1,2-*b*]pyrrol (**24p**): Aus 2.28 g (10 mmol) **7p** nach Vorschrift A 10. Ausb. 1.48 g (70%), blaßgelbes Öl, Sdp. 100–105°C/0.01 Torr. – IR (Dünnschicht): 2860 cm⁻¹ (NCH₃). – ¹H-NMR: δ = 2.33 (s; 3H, CH₃), 3.03 [s; 6H, N(CH₃)₂], 3.70 (s; 2H, CH₂), 5.90 (s, breit; 1H, CH, Pyrrol), 7.10–7.63 (m; 4H, arom. H). – MS: *m/e* = 212 (50%, M⁺), 197 (20, M – CH₃), 168 [100, M – N(CH₃)₂].

C₁₄H₁₆N₂ (212.30) Ber. C 79.21 H 7.60 N 13.19 Gef. C 79.31 H 7.65 N 13.26

4,5-Dihydro-N,N,2-trimethyl-1H-naphtho[1,2-b]pyrrol-1-amin (24q): Aus 2.42 g (10 mmol) **7q** nach Vorschrift A10. Ausb. 1.36 g (60%), farbloses Öl, Sdp. 75–80°C/0.01 Torr. – IR (Dünnpfilm): 2860 cm⁻¹ (NCH₃). – ¹H-NMR: δ = 2.16–3.00 (m; 4H, 2 CH₂), 2.40 (d, J = 1 Hz; 3H, CH₃), 3.00 [s; 6H, N(CH₃)₂], 5.96 (q, J = 1 Hz; 1H, CH), 7.10–7.66 (m; 4H, arom. H). – MS: m/e = 226 (15%, M⁺), 211 (15, M – CH₃), 182 [100, M – N(CH₃)₂].

C₁₅H₁₈N₂ (226.3) Ber. C 79.61 H 8.02 N 12.38 Gef. C 79.68 H 8.10 N 12.44

Pyrrolinsynthese

4-Undecen-3,6-dion-3-dimethylhydrazon (29): Aus 3.42 g (30 mmol) **28** nach Vorschrift A4. Ausb. 4.23 (63%), gelbes Öl, Sdp. 110–115°C/0.01 Torr. – IR: 2860 (NCH₃), 1680 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR: δ = 0.80–1.50 (m; 12H, 2 CH₃, 3 CH₂), 2.40–2.80 (m; 4H, CH₂CO, CH₂CN), 2.70 [s; 6H, N(CH₃)₂], 6.40 (d, J = 16 Hz; 1H, CH), 7.10 (d, J = 16 Hz; 1H, CH). – MS: m/e = 224 (50%, M⁺), 166 [100, M – NN(CH₃)₂].

C₁₃H₂₄N₂O (224.35) Ber. C 69.60 H 10.78 N 12.49 Gef. C 69.50 H 10.65 N 12.35

5-Ethyl-2-pentyl-1-pyrrolin (30): 2.24 g (10 mmol) **29** werden in 10 ml Methanol mit 0.22 g Raney-Nickel und 672 ml (30 mmol) Wasserstoff hydriert. Man entnimmt zur dünnschichtchromatographischen Reaktionskontrolle Proben durch ein Sepium (Kieselgel/Ethylacetat). Nach Filtrieren wird mit 10 ml Wasser verdünnt und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Man trocknet die Extrakte über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Rotavapor bei 21°C und fraktioniert bei 0.01 Torr, wobei man das Pyrrolin durch Kondensation in eine auf –5°C gekühlte Falle bei einer Badtemp. von 45°C erhält. Ausb. 0.53 g (32%), farbloses Öl, Sdp. 40–45°C/0.01 Torr. – IR (Dünnpfilm): 3000–2850 (CH), 1650 (C=N), 1460 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR: δ = 0.80–1.13 (m; 6H, 2 CH₃), 1.13–1.63 (m; 10H, 5 CH₂), 1.63–2.16 (m; 1H, CH), 2.16–2.76 (m; 4H, 2 CH₂). – MS: m/e = 167 (3%, M⁺), 138 (25, M – C₂H₅), 124 (30, M – C₃H₇), 111 (11, C₇H₁₃N⁺), 82 (100, C₅H₈N⁺), 60.60 (M*, 111 – C₂H₅). – In den Spektren übereinstimmend mit Lit.⁷⁾

- ¹⁾ IX. Mittel.: *Th. Severin, W. Supp und G. Manninger*, Chem. Ber. **112**, 3013 (1979).
- ²⁾ *Th. Severin und R. Adam*, Chem. Ber. **108**, 88 (1975).
- ³⁾ *Th. Severin und H. Poehlmann*, Chem. Ber. **111**, 1564 (1978).
- ⁴⁾ *M. D'Auria, G. Piancatelli und A. Scettri*, Synthesis **1980**, 245.
- ⁵⁾ *B. M. Trost und F. M. Gowland*, J. Org. Chem. **44**, 3448 (1979).
- ⁶⁾ *Th. Severin und H. Poehlmann*, Chem. Ber. **110**, 491 (1977).
- ⁷⁾ *D. J. Pedder, H. M. Fales, T. Jaouni, M. Blum, J. MacConnel und R. M. Crewe*, Tetrahedron **32**, 2275 (1976).
- ⁸⁾ *T. H. Jones, M. S. Blum und H. M. Fales*, Tetrahedron Lett. **1979**, 1031.
- ⁹⁾ *E. J. Corey und D. Enders*, Chem. Ber. **111**, 1337 (1978).
- ¹⁰⁾ *G. R. Newkome und D. L. Fishel*, J. Org. Chem. **31**, 677 (1966).
- ¹¹⁾ *T. Cuvigny und H. Normant*, Synthesis **77**, 198 (1977).
- ¹²⁾ *Th. Severin und H. Kullmer*, Chem. Ber. **104**, 440 (1971).
- ¹³⁾ *Th. Severin und D. König*, Chem. Ber. **107**, 1499 (1974).
- ¹⁴⁾ *H. K. Zarif*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 209 (1978).
- ¹⁵⁾ *T. Hosakawa, K. Maeda, K. Koga und J. Moritani*, Tetrahedron Lett. **1973**, 739.
- ¹⁶⁾ *H. Lerche, D. König und Th. Severin*, Chem. Ber. **107**, 1509 (1974).
- ¹⁷⁾ *S. Galaj, Y. Guichon und Y. Pascal*, C. R. Acad. Sci., Ser. C **288**, 541 (1979).
- ¹⁸⁾ *A. F. Oleinik, T. I. Bozyakowa und K. Y. Novitskii*, Khim. Geterotsikl Soedin **1971**, 1011.
- ¹⁹⁾ *M. Asaoka, N. Sugimura und H. Takei*, Chem. Lett. **1977**, 171.

[115/81]