

Enhydrazine, 36¹⁾

Reaktion von Enhydrazinen mit Acetylen-carbonsäureestern und 3-Butin-2-on

Wolfgang Sucrow^{*a}, Wolfgang Turnscheck^a, Ulrich Wolf^a,
Hedwig d'Amour^b und Carl Krüger^c

Fachbereiche Chemie^a und Physik^b der Universität-GH Paderborn,
Warburger Str. 100, D-4790 Paderborn, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^c,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

Eingegangen am 18. Juli 1983

Die Enhydrazin-Hydrazon-Tautomeren **1** und **4** werden an Acetylen-carbonsäure-dimethylester, **8** wird an Propiolsäure-methylester zu den offenkettigen 5-(2,2-Dimethylhydrazino)pentadien-säure-methylestern **3**, **5a**, **b** und **9** addiert. Mit Propiolsäure-methylester und 3-Butin-2-on bildet **4** eine größere Zahl von hetero- und isocyclischen Produkten. Die Strukturen von **5a**, **6a** und **10a** wurden durch Röntgenanalyse ermittelt.

Enehydrazines, 36¹⁾

Reaction of Enehydrazines with Acetylenecarboxylic Esters and 3-Butyn-2-one

The enehydrazine-hydrazone tautomers **1** and **4** are added to dimethyl acetylenedicarboxylate and **8** to methyl propiolate to give the open-chain methyl 5-(2,2-dimethylhydrazino)pentadienoates **3**, **5a**, **b** and **9**. The reactions of methyl propiolate and 3-butyn-2-one with **4** give a greater number of hetero- and isocyclic products. The structures of **5a**, **6a** as well as **10a** have been determined by X-ray analysis.

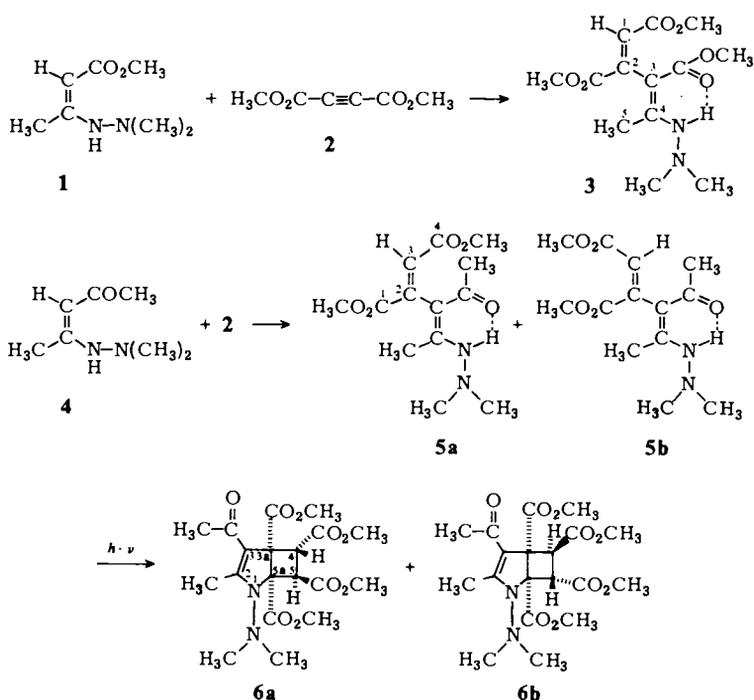
Die bei Enaminen so wichtige Umsetzung mit Elektrophilen ist an Enhydrazinen bisher wenig untersucht worden. Kürzlich haben *Grohe* und *Heitzer* über die Acylierung offenkettiger Enhydrazine berichtet²⁾. Alkylierungen mit elektronenarmen Acetylenverbindungen haben wir vor einiger Zeit an cyclischen Enhydrazinen ausgeführt³⁾ und legen nun unsere Resultate über die entsprechenden Umsetzungen an Dimethylhydrazonen von 1,3-Dicarbonylverbindungen vor. Diese stehen im tautomeren Gleichgewicht mit der Enhydrazin-Form, welche häufig überwiegt^{4,5)}.

Reaktion von Enhydrazinen mit Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester

Aus Acetessigsäure-methylester-dimethylhydrazon (**1**)⁴⁾ erhielten wir mit Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester (**2**) nur **3** in mäßiger Ausbeute als isolierbares, kristallines Produkt. Die 1*E*,3*Z*-Konfiguration der Doppelbindungen von **3** ergibt sich einerseits aus dem NH-Signal bei $\delta = 9.9$, das eine Wasserstoffbrücke zu einem vicinalen Ester-carbonyl anzeigt⁶⁾, und der Lage des Olefin-Protons bei $\delta = 6.80$, das ebenfalls *cis*-ständig zur benachbarten Estergruppe stehen muß (siehe das Isomerenpaar **5a**, **b**).

Alle hier beschriebenen Reaktionen führen auch zu einer größeren Zahl von Nebenprodukten, einige davon Selbstkondensationsprodukte der Acetylenverbindungen, die chromatographisch abgetrennt und nicht näher untersucht wurden.

Bei der Umsetzung von Acetylaceton-dimethylhydrazon (**4**)⁵ mit überschüssigem **2** erhielten wir beide Isomeren **5a** und **b**, von denen das erste durch Kristallisation gereinigt wurde, während **5b** nicht aus dem Gleichgewichtsgemisch abgetrennt werden konnte, zu dem **5a** und **b** in Lösung äquilibrieren (ca. 80% **5a**). Das Signal der zum Keton-Carbonyl verbrückten NH-Gruppe erscheint in **5a** bei $\delta = 12.4$ und liegt damit noch tiefer als im Edukt **4** ($\delta = 11.2$). Die Zuordnung von **5a** und **b** erfolgte mit Hilfe des Olefin-Protons, das in **5a** wegen der vicinalen Estergruppe bei tieferem Feld ($\delta = 6.94$) als in **5b** ($\delta = 5.90$) erscheint.



Um diese Konfigurationszuordnungen abzusichern, haben wir von **5a** eine Kristallstrukturanalyse⁷⁾ durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 1 wiedergegeben ist. Nähere Angaben zur Strukturanalyse finden sich in Tab. 1 und 2. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, entsprechen die Konfigurationen der Doppelbindungen in **5a** den spektroskopischen Zuordnungen. Zudem weist das Wasserstoffatom an N2 einen relativ kurzen Abstand (1.84(3) Å) zur vergleichsweise geweiteten Carbonylgruppe C7 O3 auf. Die Methoxycarbonylgruppen an C3 und C4 stehen bei einem Torsionswinkel C5, C3, C4, C9 von 173.3° nahezu koplanar (Interplanarwinkel 2.7°). Hierzu um 103.8° verdreht ist die Gruppierung um C7 angeordnet.

Bestrahlt man das Reaktionsgemisch von **2** und **4** mit sichtbarem Licht, so bilden sich außer den beiden offenkettigen Enhydrazinen **5a**, **b** auch die cyclischen Produkte **6a** und **b**, deren Massenpeak bei $m/e = 426$ ausweist, daß hier zwei mol **2** mit einem mol **4**

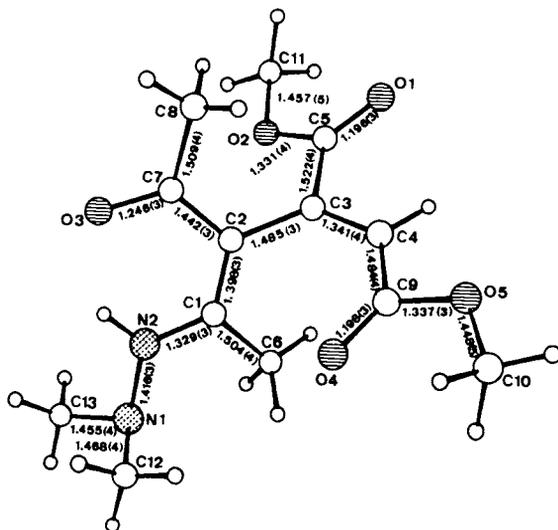


Abb. 1. Molekülstruktur von **5a** mit Atomnumerierung und wichtigsten Atomabständen in Å mit Standardabweichungen

Tab. 1. Kristalldaten von **5a**, **6a** und **10a**

	5a	6a	10a
Chemische Formel	$C_{13}H_{20}N_2O_5$	$C_{19}H_{26}N_2O_9$	$C_{17}H_{24}N_2O_6$
Molmasse	284,3	426,4	352,4
Kristallgröße (mm)	$0,25 \times 0,40 \times 0,60$	$0,3 \times 0,47 \times 0,5$	$0,2 \times 0,39 \times 0,55$
a (Å)	10,704(2)	10,7910(6)	10,430(5)
b (Å)	12,849(1)	15,6021(8)	8,062(6)
c (Å)	11,159(1)	25,3231(9)	22,705(14)
β (°)	93,45(1)		100,52(5)
Dichte	$1,233 \text{ gcm}^{-3}$	$1,329 \text{ gcm}^{-3}$	$1,239 \text{ gcm}^{-3}$
Volumen	$1531,978 \text{ \AA}^3$	$4263,438 \text{ \AA}^3$	$1878,55 \text{ \AA}^3$
Raumgruppe (Nr.)	$P2_1/n$ (14)	$Pbca$ (61)	$P2_1/c$ (14)
Z	4	8	4
Wellenlänge	$(\text{Mo})\lambda = 0,71069$	$(\text{Cu})\lambda = 1,54178$	$(\text{Mo})\lambda = 0,71069$
μ	$0,888 \text{ cm}^{-1}$	$8,603 \text{ cm}^{-1}$	$0,88 \text{ cm}^{-1}$
Diffraktometer	Nonius CAD 4	Nonius CAD 4	Nicolet R3 m
Oktanten, Θ_{max}	$\pm hkl \rightarrow 27,4^\circ \ominus$	$\pm hkl \rightarrow 70^\circ \ominus$ gemittelt: zu $+h$, $+k$, $+l$	$hk \pm l \rightarrow 18^\circ \ominus$
Gesamtzahl Reflexe	3458	4021	1533
davon beobachtete	1879 (2 σ)	3042 (2 σ)	1138 (2,5 σ)
Verf. Parameter	261	375	226
R	0,0486	0,0485	0,042
R_w	0,0511	0,0637	0,051

Tab. 2. Lageparameter und Temperaturfaktoren von 5a. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert als $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
N 1	0.2568(1)	0.0238(1)	-0.0590(1)	0.053	0.049	0.031	0.000	0.002	0.001
N 2	0.2178(2)	0.0559(1)	0.0543(1)	0.053	0.043	0.034	0.008	0.005	0.004
O 1	0.2954(2)	-0.0190(1)	0.5787(1)	0.129	0.079	0.036	-0.020	-0.008	0.007
O 2	0.3532(1)	0.0985(1)	0.4457(1)	0.074	0.068	0.042	-0.022	-0.005	-0.001
O 3	0.0947(1)	0.1826(1)	0.1839(1)	0.071	0.039	0.051	0.012	0.003	0.004
O 4	0.0690(2)	-0.1767(1)	0.2020(1)	0.111	0.056	0.049	-0.023	-0.009	0.007
O 5	0.0479(1)	-0.2725(1)	0.3667(1)	0.079	0.048	0.057	-0.010	0.009	0.008
C 1	0.2438(2)	0.0014(1)	0.1539(2)	0.039	0.034	0.040	0.001	0.002	0.002
C 2	0.1935(2)	0.0302(1)	0.2617(1)	0.041	0.033	0.033	-0.001	0.002	0.001
C 3	0.2176(2)	-0.0337(1)	0.3715(2)	0.050	0.041	0.035	0.005	0.007	0.000
C 4	0.1794(2)	-0.1316(2)	0.3891(2)	0.064	0.044	0.035	0.005	0.003	0.005
C 5	0.2918(2)	0.0140(2)	0.4784(2)	0.066	0.050	0.035	0.003	0.002	-0.002
C 6	0.3296(3)	-0.0904(2)	0.1433(2)	0.069	0.066	0.042	0.031	0.010	0.006
C 7	0.1156(2)	0.1212(2)	0.2691(2)	0.045	0.036	0.044	-0.005	0.003	-0.005
C 8	0.0501(3)	0.1409(3)	0.3830(3)	0.074	0.052	0.057	0.010	0.021	-0.007
C 9	0.0950(2)	-0.1934(2)	0.3061(2)	0.063	0.037	0.047	0.003	0.007	0.002
C10	-0.0378(4)	-0.3402(3)	0.2983(4)	0.093	0.058	0.078	-0.028	-0.002	0.008
C11	0.4242(4)	0.1548(3)	0.5405(3)	0.101	0.083	0.049	-0.027	-0.015	-0.006
C12	0.1523(3)	-0.0294(3)	-0.1244(3)	0.070	0.077	0.058	-0.008	-0.007	-0.011
C13	0.2963(4)	0.1154(3)	-0.1233(3)	0.090	0.070	0.046	-0.010	0.015	0.010
H 4	0.198(2)	-0.163(2)	0.465(2)	0.043					
H 6A	0.398(3)	-0.073(2)	0.090(3)	0.067					
H 6B	0.299(3)	-0.143(2)	0.083(3)	0.071					
H 6C	0.358(2)	-0.114(2)	0.217(2)	0.054					
H 8A	0.013(3)	0.084(3)	0.410(3)	0.083					
H 8B	0.002(3)	0.200(3)	0.375(3)	0.073					
H 8C	0.101(3)	0.171(2)	0.446(3)	0.073					
H10A	-0.098(3)	-0.304(2)	0.245(3)	0.081					
H10B	-0.003(3)	-0.371(2)	0.223(3)	0.078					
H10C	-0.062(3)	-0.390(2)	0.356(3)	0.070					
H11A	0.470(3)	0.108(2)	0.589(3)	0.069					
H11B	0.368(3)	0.177(2)	0.611(3)	0.077					
H11C	0.468(3)	0.208(2)	0.491(3)	0.074					
H12A	0.077(3)	0.020(2)	-0.141(2)	0.058					
H12B	0.177(2)	-0.047(2)	-0.202(3)	0.058					
H12C	0.128(3)	-0.090(2)	-0.075(2)	0.061					
H13A	0.322(3)	0.096(2)	-0.200(3)	0.079					
H13B	0.224(3)	0.170(2)	-0.137(2)	0.066					
H13C	0.365(3)	0.153(2)	-0.075(3)	0.061					
HN 2	0.166(3)	0.116(2)	0.059(2)	0.060					

reagiert haben müssen. Da die Strukturermittlung mit spektroskopischen Methoden unsicher blieb, haben wir auch von **6a** eine Strukturanalyse⁷⁾ durchgeführt. Sie ergab die in Abb. 2 dargestellte Molekülgeometrie (siehe auch Tab. 1 und 3). Hierbei bildet der nahezu (± 0.04 Å) planare Fünfring C1, C2, C3, C6, N1 einen Interplanarwinkel von 61.0° mit dem Vierring C3–C6. Die Konfiguration der Methoxycarbonylgruppen an sämtlichen C-Atomen des Vierringes ist aus der Abbildung ersichtlich.

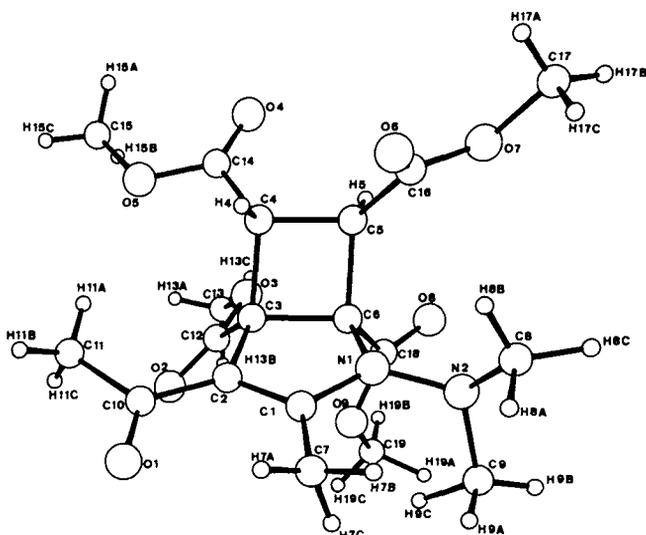
Auch bei Kenntnis der Struktur von **6a** bleibt die Stereochemie des Isomeren **6b** unsicher. Da aber nicht nur die Kopplungskonstanten ($J = 9.3$ und 10.3 Hz), sondern auch die unter sich verschiedenen chemischen Verschiebungen der direkt am Vierring

Tab. 3. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **6a**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist wie in Tab. 2 definiert

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
O 1	0.1183(2)	-0.1951(1)	0.1138(1)	0.083	0.049	0.159	0.029	0.021	0.020
O 2	0.1843(1)	0.0525(1)	0.1601(1)	0.048	0.056	0.084	0.003	-0.019	-0.001
O 3	0.0542(1)	0.1618(1)	0.1466(1)	0.048	0.035	0.072	-0.007	-0.007	-0.001
O 4	-0.0655(1)	0.2069(1)	0.0338(1)	0.068	0.051	0.107	0.007	0.003	0.037
O 5	0.0984(1)	0.1191(1)	0.0271(1)	0.056	0.049	0.073	-0.001	0.013	0.014
O 6	-0.3258(1)	0.0028(1)	0.0454(1)	0.058	0.080	0.085	-0.004	-0.009	-0.037
O 7	-0.4092(1)	0.1129(1)	0.0892(1)	0.044	0.072	0.088	0.011	-0.016	-0.022
O 8	-0.2138(1)	0.1524(1)	0.2093(1)	0.069	0.046	0.058	0.018	-0.005	-0.007
O 9	-0.0651(1)	0.0604(1)	0.2343(1)	0.055	0.051	0.048	0.006	-0.009	-0.001
N 1	-0.1915(1)	-0.0468(1)	0.1582(1)	0.049	0.028	0.062	-0.006	0.007	0.002
N 2	-0.2991(2)	-0.0571(1)	0.1886(1)	0.062	0.044	0.100	-0.008	0.028	0.005
C 1	-0.1022(2)	-0.1062(1)	0.1465(1)	0.058	0.030	0.052	-0.001	-0.004	0.002
C 2	0.0009(2)	-0.0699(1)	0.1246(1)	0.050	0.029	0.054	0.003	-0.005	0.003
C 3	-0.0179(1)	0.0266(1)	0.1220(1)	0.039	0.030	0.047	0.000	-0.002	0.004
C 4	-0.0775(2)	0.0655(1)	0.0706(1)	0.044	0.033	0.047	0.001	-0.003	0.002
C 5	-0.1962(2)	0.0895(1)	0.1004(1)	0.040	0.031	0.050	0.000	-0.006	0.001
C 6	-0.1469(2)	0.0404(1)	0.1498(1)	0.042	0.029	0.045	-0.003	-0.003	0.001
C 7	-0.1270(3)	-0.1992(1)	0.1551(1)	0.094	0.030	0.098	-0.002	0.025	0.008
C 8	-0.4006(4)	-0.1001(3)	0.1610(2)	0.066	0.087	0.171	-0.036	-0.007	0.027
C 9	-0.2790(5)	-0.0893(2)	0.2422(1)	0.146	0.068	0.084	-0.025	0.050	0.002
C 10	0.1063(2)	-0.1187(1)	0.1045(1)	0.056	0.043	0.073	0.012	-0.002	0.006
C 11	0.2024(3)	-0.0761(2)	0.0706(1)	0.065	0.061	0.077	0.013	0.015	0.002
C 12	0.0865(2)	0.0794(1)	0.1450(1)	0.046	0.037	0.045	-0.001	-0.003	0.004
C 13	0.1451(3)	0.2210(2)	0.1689(1)	0.062	0.044	0.116	-0.016	-0.019	-0.008
C 14	-0.0172(2)	0.1391(1)	0.0421(1)	0.052	0.045	0.051	-0.003	-0.006	0.008
C 15	0.1688(3)	0.1851(2)	0.0003(1)	0.076	0.073	0.090	-0.015	0.021	0.026
C 16	-0.3156(2)	0.0624(1)	0.0750(1)	0.048	0.048	0.047	-0.002	-0.004	-0.001
C 17	-0.5286(3)	0.0974(3)	0.0646(2)	0.051	0.105	0.113	0.004	-0.023	-0.021
C 18	-0.1490(2)	0.0919(1)	0.2011(1)	0.047	0.033	0.050	-0.003	0.000	0.005
C 19	-0.0460(3)	0.1076(2)	0.2833(1)	0.063	0.082	0.053	-0.001	-0.009	-0.012

Tab. 3 (Fortsetzung)

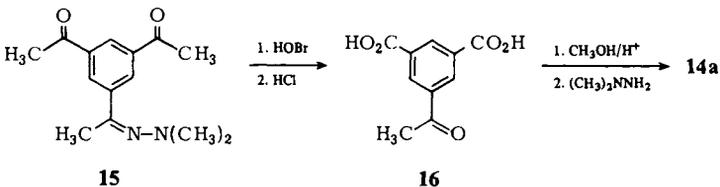
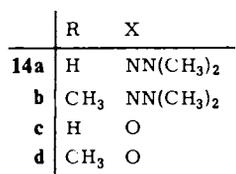
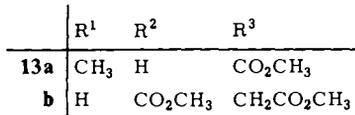
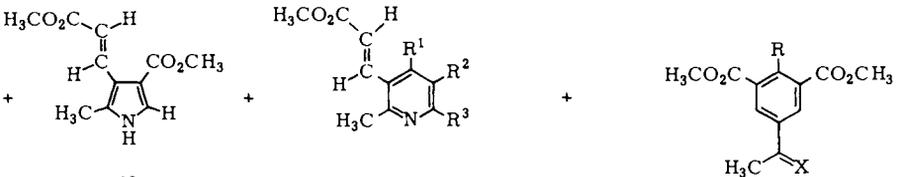
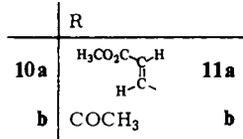
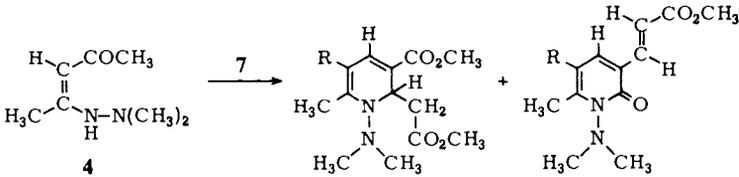
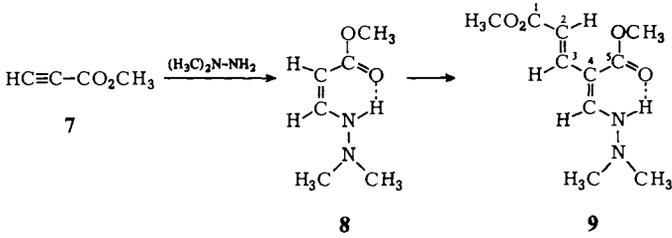
ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	ATOM	X	Y	Z	U(1,1)
H 4	-0.089(2)	0.020(2)	0.0457(9)	0.049	H11C	0.267(3)	-0.058(2)	0.091(1)	0.086
H 5	-0.202(2)	0.151(2)	0.1069(9)	0.047	H13A	0.218(3)	0.224(2)	0.149(1)	0.074
H 7A	-0.088(3)	-0.234(2)	0.131(1)	0.069	H13B	0.176(3)	0.193(2)	0.204(1)	0.090
H 7B	-0.213(3)	-0.215(2)	0.160(1)	0.080	H13C	0.104(3)	0.280(2)	0.170(1)	0.074
H 7C	-0.125(3)	-0.212(2)	0.189(1)	0.083	H15A	0.124(3)	0.210(2)	-0.025(1)	0.072
H 8A	-0.390(3)	-0.164(2)	0.164(1)	0.092	H15B	0.186(3)	0.229(2)	0.029(1)	0.078
H 8B	-0.389(4)	-0.093(3)	0.124(2)	0.111	H15C	0.235(3)	0.158(2)	-0.016(1)	0.082
H 8C	-0.491(3)	-0.088(2)	0.173(1)	0.084	H17A	-0.512(3)	0.094(2)	0.029(1)	0.066
H 9A	-0.268(3)	-0.145(2)	0.244(1)	0.085	H17B	-0.586(3)	0.134(2)	0.082(1)	0.090
H 9B	-0.344(3)	-0.075(2)	0.265(1)	0.084	H17C	-0.550(3)	0.040(2)	0.072(1)	0.070
H 9C	-0.179(3)	-0.076(2)	0.253(1)	0.081	H19A	-0.116(3)	0.094(2)	0.311(1)	0.076
H11A	0.183(3)	-0.022(2)	0.058(1)	0.061	H19B	-0.054(3)	0.164(2)	0.279(1)	0.065
H11B	0.236(3)	-0.116(2)	0.045(1)	0.075	H19C	0.029(3)	0.090(2)	0.297(1)	0.070

Abb. 2. Molekülstruktur von **6a** mit Atomnumerierung

stehenden Protonen etwa gleich groß sind, vermuten wir, daß die 4,5-ständigen Estergruppen in **6b** ebenfalls in *trans*-Stellung angeordnet sind.

Reaktionen mit Propiolsäure-methylester

Bei der Umsetzung von überschüssigem Propiolsäure-methylester (**7**) mit 1,1-Dimethylhydrazin entsteht neben dem bekannten Formylessigsäure-methylester-dimethylhydrazon (**8**)⁸⁾ auch gleich das kristalline 2:1-Produkt **9**. Hier kann die *E*-Konfiguration der 2-Doppelbindung leicht aus der Kopplungskonstanten $J = 16.5$ Hz abgelesen werden, während die *Z*-Konfiguration der 4(4¹)-Doppelbindung wieder aus der Lage des Wasserstoff-verbrückten NH bei $\delta = 9.2$ folgt⁶⁾. Das Hydrazin-Proton weist zu 4¹-H eine Kopplung von 10.5 Hz auf.



Die Reaktion von **4** mit **7** ergab zwar eine Fülle von Produkten, jedoch kein offenkettiges im Sinne der Verbindungen **3**, **5** und **9**. Ein „Hauptprodukt“ mit 16% Ausbeute war das Dihydropyridin-Derivat **10a**. Seine Konstitution konnte weitgehend aus den spektroskopischen Daten sichergestellt werden. Bemerkenswert ist zunächst die Nichtäquivalenz der beiden *N*-Methylgruppen bei $\delta = 2.40$ und 2.69 . Das Pyridin-2-H er-

scheint als Triplett bei $\delta = 5.30$, es koppelt mit der 2-Methylengruppe bei $\delta = 2.32$ mit $J = 6.2$ Hz. Die Protonen der Acrylester-Seitenkette an C-5 bei $\delta = 5.84$ und 7.66 koppeln mit $J = 15.2$ Hz und beweisen so die *E*-Konfiguration dieser Gruppe. Die Lage des 4-H-Signals bei $\delta = 7.41$ erlaubt nicht mit Sicherheit das Ausscheiden einer 1,4-Dihydropyridin-Struktur, aber beim Einstrahlen auf die *N*-Methylgruppe bei tieferem Feld beobachtete man einen deutlichen Overhauser-Effekt an 2-H. Letzte Sicherheit über die Struktur von **10a** brachte die Röntgen-Strukturanalyse⁷⁾ (Abb. 3, Tab. 1 und 4).

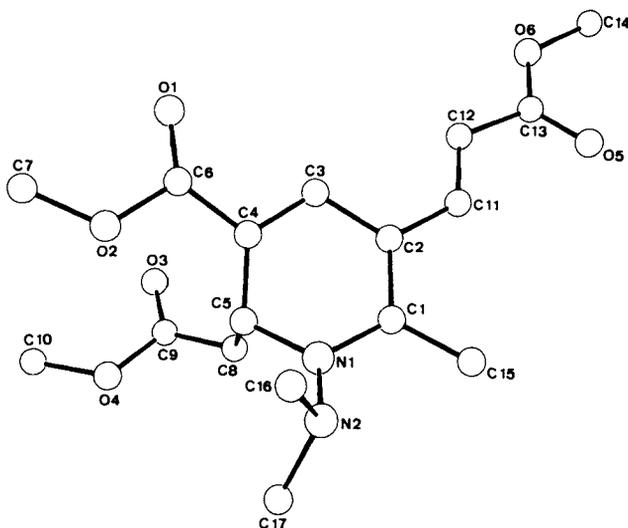


Abb. 3. Molekülstruktur von **10a** mit Atomnumerierung

Bei der Bildung von **10a** ist die Acetylgruppe von **4** im Sinne einer Säurespaltung verlorengegangen. Daneben konnten wir jedoch eine kleine Menge des öligen Dihydropyridins **10b** isolieren, das die 5-Acetylgruppe noch besitzt. Im übrigen ähnelt das ¹H-NMR-Spektrum von **10b** dem von **10a**. Die nichtäquivalenten *N*-Methylgruppen konnten hier allerdings nicht eindeutig gegen die *C*-Methylgruppen abgegrenzt werden, und das 2-H-Signal erscheint als Doppeldublett bei $\delta = 5.38$ mit Kopplungskonstanten von 5.4 und 7.8 Hz.

Die *N*-(Dimethylamino)-2-pyridone stellen eine andere Gruppe von Produkten dar. Die Struktur des mit 7% Ausbeute erhaltenen kristallinen **11a** konnte leicht aus dem ¹H-NMR-Spektrum hergeleitet werden. Die beiden *N*-Methylgruppen geben ein gemeinsames Singulett bei $\delta = 3.03$. Die zwei Acrylester-Seitengruppen unterscheiden sich so stark, daß eine 4-Pyridonstruktur ausgeschlossen werden kann. Die Olefinprotonen erscheinen als zwei Paare von Dubletts; durch Entkopplungsexperimente läßt sich die Zusammengehörigkeit der Signale bei $\delta = 6.15$ und 7.75 sowie der bei $\delta = 7.04$ und 7.60 belegen. Die Kopplungskonstanten sind sehr ähnlich und weisen beiden Gruppen die *E*-Konfiguration zu. Das Pyridin-4-H gibt ein Singulett bei $\delta = 7.67$.

Das ölige Pyridon **11b** wurde nur in geringer Menge isoliert und steht zu **11a** im selben Verhältnis wie **10b** zu **10a**. Das zeigt sich auch in der Ähnlichkeit der ¹H-NMR-Da-

Tab. 4. Lageparameter und Temperaturfaktoren von **10a**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist wie in Tab. 2 definiert

ATOM	X	Y	Z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
C1	0.8063(3)	0.3735(4)	0.4987(1)	0.056	0.043	0.041	-0.007	0.002	-0.005
C2	0.7763(3)	0.5356(4)	0.5117(1)	0.057	0.041	0.041	-0.006	-0.003	-0.004
C3	0.6598(4)	0.6064(4)	0.4776(2)	0.059	0.045	0.045	-0.006	-0.002	-0.002
C4	0.6031(3)	0.5429(4)	0.4246(2)	0.043	0.042	0.053	0.005	-0.002	0.008
C5	0.6763(3)	0.4119(4)	0.3973(1)	0.052	0.045	0.046	0.006	-0.001	0.001
C6	0.4749(3)	0.6013(4)	0.3939(1)	0.068	0.047	0.049	0.001	0.015	-0.003
C7	0.3028(4)	0.5587(5)	0.3096(2)	0.055	0.100	0.077	0.009	-0.020	0.006
C8	0.7757(3)	0.4890(4)	0.3622(2)	0.059	0.070	0.049	-0.001	0.002	0.010
C9	0.7080(4)	0.5774(4)	0.3077(2)	0.079	0.052	0.060	-0.006	0.015	-0.013
C10	0.5812(4)	0.5406(6)	0.2112(2)	0.110	0.121	0.055	0.021	-0.015	0.013
C11	0.8439(3)	0.6164(5)	0.5646(1)	0.062	0.042	0.048	-0.004	0.006	-0.004
C12	0.8249(3)	0.7698(5)	0.5840(2)	0.067	0.065	0.036	-0.005	-0.015	-0.003
C13	0.8998(3)	0.8287(4)	0.6404(2)	0.068	0.049	0.047	0.007	0.007	0.005
C14	0.9507(4)	0.0601(5)	0.7056(2)	0.107	0.081	0.058	0.005	-0.021	-0.034
C15	0.8961(4)	0.2623(4)	0.5398(2)	0.086	0.054	0.069	0.013	-0.018	0.006
C16	0.5986(5)	0.0858(5)	0.4485(2)	0.088	0.065	0.083	-0.025	0.022	0.000
C17	0.7723(4)	0.0614(5)	0.3903(2)	0.102	0.058	0.091	0.005	0.029	-0.021
N1	0.7462(3)	0.3070(4)	0.4458(1)	0.063	0.030	0.052	0.002	0.000	-0.001
N2	0.7307(3)	0.1314(4)	0.4428(1)	0.072	0.037	0.061	-0.004	0.007	-0.008
O1	0.4170(2)	0.7180(3)	0.4084(1)	0.069	0.069	0.074	0.016	-0.002	-0.010
O2	0.5725(2)	0.0087(3)	0.1550(1)	0.064	0.066	0.062	-0.006	-0.006	0.009
O3	0.6991(4)	0.7227(3)	0.3013(1)	0.184	0.053	0.091	-0.006	-0.002	0.002
O4	0.6560(3)	0.4724(3)	0.2654(1)	0.097	0.068	0.062	0.010	-0.003	-0.000
O5	0.9763(3)	0.7472(3)	0.6751(1)	0.095	0.072	0.051	0.018	-0.011	-0.006
O6	0.8775(3)	0.9880(3)	0.6516(1)	0.096	0.059	0.063	0.015	-0.016	-0.013

ten mit denen von **11a**. Die 5-Acetylgruppe übt jedoch auf das Pyridin-4-H einen stärkeren Anisotropieeffekt aus, so daß es zu tieferem Felde ($\delta = 8.38$) verschoben wird.

Eine weitere Produktgruppe hat den Dimethylaminorest verloren. Dies kann bei dem kristallinen Pyrrolderivat **12** als Folge einer der Fischer-Indolsynthese analogen Bildungsweise begriffen werden, wie sie säurekatalysiert auch von *Barluenga* und Mitarbeitern⁹⁾ beschrieben wurde. Der Strukturvorschlag für **12** folgt diesem hypothetischen Bildungsmechanismus, jedoch läßt sich weder aus der Lage des Pyrrol-Protons bei $\delta = 7.27$ noch aus seiner Kopplung mit dem NH-Proton in Höhe von $J = 3.1$ Hz die Struktur eines isomeren 2-Carbonsäure-methylesters ausschließen. Die NH-Gruppe gibt sich im IR-Spektrum durch eine starke Bande bei 3280 cm^{-1} zu erkennen. Die Acrylester-Seitenkette ist *E*-konfiguriert ($J = 16.3$ Hz).

Daneben findet sich auch das kristalline Pyridinderivat **13a**, das die Acetylgruppe von **4** in den Ring eingebaut hat. Die Acrylester-Seitenkette ist *E*-konfiguriert ($J = 15.8$ Hz). Die Stellung der Estergruppe am Ring folgt aus der chemischen Verschiebung

des einzigen Pyridin-Protons bei $\delta = 8.25$. Stünde die Estergruppe in 3-Stellung, so müßte es um etwa 1.5 ppm tiefer liegen.

Ein weiteres Pyridinderivat **13b** leitet sich vom Dihydropyridin **10a** durch Abspaltung von Dimethylamin im Sinne einer Hofmann-Eliminierung ab. Das Signal der α -Methylengruppe findet sich bei $\delta = 4.29$ und das von 4-H bei $\delta = 8.48$.

Schließlich haben wir eine Gruppe von isocyclischen Verbindungen isoliert, denen ein 5-Acetylisophthalsäure-Gerüst gemeinsam ist. Die Ketone **14c** und **d** sind sicher durch Hydrolyse aus den Dimethylhydrazonen **14a** und **b** entstanden. Das kristalline **14a** konnte vollständig charakterisiert werden. Es zeigt das zwischen den Estergruppen stehende 2-H als Triplett besonders tief bei $\delta = 8.66$, während die beiden anderen aromatischen Protonen als gemeinsames Dublett bei $\delta = 8.55$ erscheinen; die *m*-Kopplung beträgt 1.5 Hz. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14c** ähnelt dem von **14a**, die Signale der aromatischen Protonen liegen jedoch noch etwas tiefer.

Das Hydrazon **14a** wurde auf unabhängigem Wege synthetisiert. Man überführte 1,3,5-Triacetylbenzol in das Mono(dimethylhydrazon) **15**, dessen Bromoform-Abbau 5-Acetylisophthalsäure (**16**)¹⁰ ergab. Veresterung von **16** zu **14c** und Rückbildung des Hydrazons führten zu **14a**. Damit wurde auch **14c** synthetisiert und neben **14a** mit der bekannten 5-Acetylisophthalsäure verknüpft.

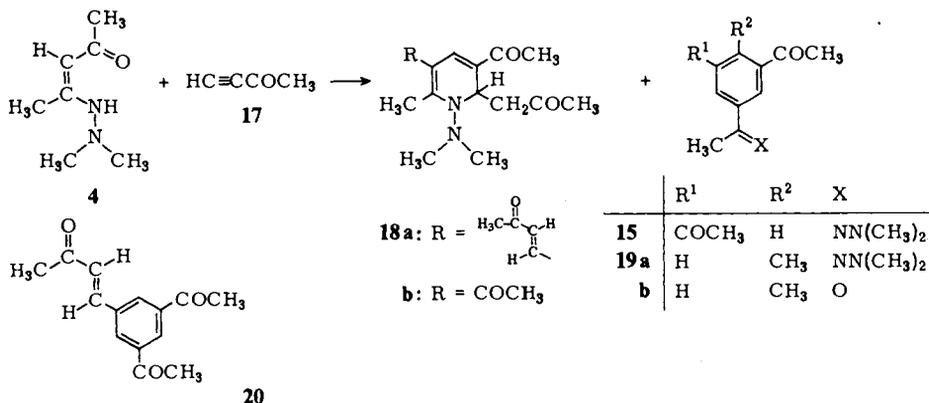
Die Methylderivate **14b** und **d** konnten nicht frei von **14a** bzw. **c** erhalten werden. Dennoch ließen sich die Strukturen zweifelsfrei aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ablesen, die nur Singulets enthielten. Die aromatischen Protonen von **14b** geben ein gemeinsames Singulett, das aber bei höherem Feld erscheint ($\delta = 8.19$) als das entsprechende Dublett in **14a** ($\delta = 8.55$), wohl weil die zusätzliche 2-Methylgruppe die Einebnung der Ester-carbonylgruppen erschwert und damit auch deren Anisotropieeffekt auf die aromatischen Protonen vermindert. Ganz entsprechend verhält sich das Spektrum von **14d** im Vergleich zu **14c**.

Reaktionen mit 3-Butin-2-on

Die Umsetzung von **4** mit überschüssigem 3-Butin-2-on (**17**) führt zu zwei Produktgruppen, die denen mit **7** direkt entsprechen. So stellt das ölige *N*-(Dimethylamino)-1,2-dihydropyridin **18a** ein Analogon zu **10a** dar. Wie dort sind auch die beiden *N*-Methylgruppen von **18a** nicht äquivalent, die CH_2 -Gruppe im 2-Oxopropylrest erscheint als Dublett bei $\delta = 2.35$ und das Pyridin-2-H als Triplett bei $\delta = 5.59$ mit $J = 6.3$ Hz. Die Butenon-Seitenkette ist *E*-konfiguriert ($J = 15.6$ Hz) und das Pyridin-4-H-Signal liegt bei $\delta = 7.32$. Dem Acetyldihydropyridin **10b** entspricht hier das kristalline **18b**, in dem das Pyridin-2-H-Signal wiederum als Doppeldublett bei $\delta = 5.73$ erscheint ($J = 5.7$ und 7.8 Hz). Aus dem Vergleich mit **10b** läßt sich schließen, daß die 3-Acetylgruppe aus **4** und nicht aus **17** stammt.

Die andere Gruppe umschließt wieder Acetophenon-Derivate. Das mit 12% Ausbeute wichtige, kristalline Dimethylhydrazon **15** entspricht der Verbindung **14a** aus **7** und ist mit dem oben beschriebenen Syntheseprodukt identisch. Hauptprodukt der Umsetzung von **4** mit **17** (24%) ist das ölige Dimethylhydrazon **19a**, dessen Signale der drei aromatischen Protonen – im Gegensatz zu denen von **15** – sehr gut aufgelöst sind und auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zugeordnet

werden können. Neben **19a** tritt auch sein Hydrolyseprodukt **19b** auf, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur beschriebenen¹¹⁾ übereinstimmen. Es ließ sich nicht mit letzter Sicherheit feststellen, welche der beiden Acetylgruppen von **19b** in **19a** als Hydrazon vorliegt.



Schließlich wurde noch das kristalline 4-(3,5-Diacetylphenyl)-3-buten-2-on (**20**) als Stickstoff-freies Produkt isoliert, von dem wir vermuten, daß es sich ohne Beteiligung von **4** aus **17** bildet. Der symmetrische Aufbau des Moleküls folgt aus der Identität der zwei aromatischen Protonen in 2'- und 6'-Stellung bei $\delta = 8.31$. Die Butenon-Seitenkette ist *E*-konfiguriert ($J = 16.3$ Hz).

Wie danken Herrn Prof. Dr. G. Spittler, Bayreuth, für die Aufnahme von zwei Massenspektren und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Schering AG* (Berlin) für die Unterstützung durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177; KBr-Preßlinge. – UV: Varian Techtron 635 M; Methanol „Uvasol“. – ¹H-NMR: Varian EM 390 oder Bruker WP 80 oder WM 250; CDCl₃, TMS als innerer Standard. – MS: Varian MAT 311 A; 70 eV, 220°C. – Schmelzpunkte: Büchi SMP 20. – DC: Merck, Alufolie, Kieselgel 60 F₂₅₄; R_F-Werte: (1) Dichlormethan/Essigester (9:1), (2) Dichlormethan/Essigester/Methanol (7:2:1), (3) Dichlormethan/Aceton (9:1). Säulenchromatographie: Fertigsäulen Kieselgel 60 oder Al₂O₃ (Akt.-St. III), Korngröße 0.040 bis 0.063 mm der Fa. Merck.

(1*E*,3*Z*)-4-(2,2-Dimethylhydrazino)-1,3-pentadien-1,2,3-tricarbon säure-trimethylester (**3**): Man rührte die Lösung von 0.16 g (1.0 mmol) Acetessigsäure-methylester-dimethylhydrazon (**1**)⁴⁾ und 0.14 g (1.0 mmol) Acetylendicarbon säure-dimethylester (**2**) in 10 ml Ether 1 h bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein und chromatographierte mit CH₂Cl₂/25% Essigester an 50 g Kieselgel. Aus Petroleumbenzin 0.135 g (45%), Schmp. 76–78°C, R_F (**2**) = 0.65. – IR: 3240, 1730, 1610 cm⁻¹. – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 364, 248, 205 nm (3.25, 3.85, 3.86). – ¹H-NMR: $\delta = 1.95$ (s; 3H, CCH₃), 2.55 (s; 6H, NCH₃), 3.57, 3.65, 3.75 (3 s; 9H, OCH₃), 6.80 (s; 1H, 1-H), 9.90 (m br.; 1H, NH). – MS: $m/e = 300$ (27%, M⁺), 269 (12), 194 (10), 181 (85), 155 (100), 139 (46).

C₁₃H₂₀N₂O₆ (300.3) Ber. C 51.99 H 6.71 N 9.33 Gef. C 52.45 H 6.41 N 9.88

2-[(Z)-1-[1-(2,2-Dimethylhydrazino)ethyliden]-2-oxopropyl]-(E)- und -(Z)-butendisäure-dimethylester (**5a** und **b**): Man rührte die Lösung von 0.70 g (5.0 mmol) Acetylaceton-dimethylhydrazon (**4**)⁵ und 1.4 g (10 mmol) **2** in 10 ml Ethanol 12 h bei Raumtemp., dampfte i. Vak. ein und chromatographierte mit CH₂Cl₂/10% Essigester an 200 g Kieselgel. Aus Diisopropylether 0.63 g (44%) **5a**, Schmp. 67°C, *R_F*(3) = 0.33. – IR: 3420, 1729, 1714 cm⁻¹. – UV: λ_{max}(lg ε) = 319, 210 nm (3.63, 3.67). – ¹H-NMR: δ = 1.92 (s; 3H, Ethyilden-CH₃), 1.99 (s; 3H, COCH₃), 2.64 (s; 6H, NCH₃), 3.74, 3.86 (2 s; 6H, OCH₃), 6.94 (s; 1H, 3-H), 12.43 (m; 1H, NH). – MS: *m/e* = 284 (9%, M⁺), 283 (44), 253 (9), 240 (15), 225 (100), 208 (16), 193 (72), 181 (19).

C₁₃H₂₀N₂O₅ (284.3) Ber. C 54.92 H 7.09 N 9.85 Gef. C 55.02 H 7.12 N 9.95

In der Mutterlauge befand sich das Isomere **5b**, das nicht frei von **5a** erhalten werden konnte, da dieses stets nachäquiliibrierte, *R_F*(3) = 0.29. – ¹H-NMR: δ = 2.12 (s; 3H, Ethyilden-CH₃), 2.17 (s; 3H, COCH₃), 2.57 (s; 6H, NCH₃), 3.61, 3.72 (2 s; 6H, OCH₃), 5.90 (s; 1H, 3-H).

(3α,4α,5β,5α)- und (3α,4β,5α,5α)-3-Acetyl-1-(dimethylamino)-3α,4,5,5a-tetrahydro-2-methyl-1H-cyclobuta[b]pyrrol-3α,4,5,5a-tetracarbonsäure-tetramethylester (**6a** und **b**): Man setzte **2** und **4** wie oben, jedoch unter Belichtung mit einer 500-W-Glühlampe, um, wodurch das Gemisch bis zum Sieden erhitzt wurde. Nach 4 h arbeitete man wie oben auf und eluierte vor dem Produkt-paar **5a, b** zunächst **6a** und dann **6b**. Kristalle von **6a** aus Diisopropylether, 0.16 g (8%), Schmp. 155°C, *R_F*(3) = 0.28. – IR: 1753, 1731 cm⁻¹. – UV: λ_{max}(lg ε) = 320, 207 nm (4.40, 4.18). – ¹H-NMR: δ = 2.21 (s; 3H, COCH₃), 2.37 (s; 3H, 2-CH₃), 2.70 (s; 6H, NCH₃), 3.68, 3.72, 3.77, 3.79 (4 s; 13H, OCH₃ und, verdeckt, 4-H), 4.77 (d, *J* = 9.3 Hz; 1H, 5-H). – MS: *m/e* = 426 (3%, M⁺), 247 (11), 235 (14), 207 (17), 177 (10), 150 (22).

C₁₉H₂₆N₂O₉ (426.4) Ber. C 53.52 H 6.15 N 6.57 **6a**: Gef. C 53.24 H 6.20 N 6.60

6b: Gef. C 53.56 H 6.04 N 6.66

Kristalle von **6b** aus Diisopropylether, 0.27 g (13%), Schmp. 138°C, *R_F*(3) = 0.29. – IR: 1740, 1725 cm⁻¹. – UV: λ_{max}(lg ε) = 323, 205 nm (4.43, 4.07). – ¹H-NMR: 2.17 (s; 3H, COCH₃), 2.41 (s; 3H, 2-CH₃), 2.86 (s; 6H, NCH₃), 3.62, 3.63, 3.69 (3 s; 12H, OCH₃), 3.82 (d, *J* = 10.3 Hz; 1H, 4-H), 4.41 (d, *J* = 10.3 Hz; 1H, 5-H). – MS: *m/e* = 426 (1%, M⁺), 247 (10), 235 (12), 207 (14), 177 (8), 150 (19).

(2E,4(4¹)Z)-4-[(2,2-Dimethylhydrazino)methylen]-2-pentendisäure-dimethylester (**9**): Zur Lösung von 0.34 g (4.0 mmol) Propiolsäure-methylester (**7**) in 10 ml Ether tropfte man bei 0°C 0.12 g (2.0 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin, rührte 30 min bei Raumtemp., destillierte den Ether i. Vak. und Formylessigsäure-methylester-dimethylhydrazon (**8**)⁸ bei 80°C/1.5 Torr ab (0.17 g, 59%) und chromatographierte den Destillationsrückstand mit CH₂Cl₂/25% Essigester an 50 g Kieselgel. Aus Petroleumbenzin 73 mg (16%) **9**, Schmp. 45–46°C, *R_F*(2) = 0.69. – IR: 3240, 1715, 1670, 1610 cm⁻¹. – UV: λ_{max}(lg ε) = 322, 285 (Sch.), 205 nm (4.02, 3.86, 3.72). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.60 (s; 6H, NCH₃), 3.60, 3.73 (2 s; 6H, OCH₃), 5.83 (d, *J* = 16.5 Hz; 1H, 2-H), 7.25 (d, *J* = 16.5 Hz; 1H, 3-H), 7.50 (d, *J* = 10.5 Hz; 1H, =CHN), 9.15 (br. d, *J* = 10.5 Hz; 1H, NH). – MS: *m/e* = 228 (17%, M⁺), 196 (17), 195 (45), 169 (17), 164 (100), 154 (80), 136 (48).

C₁₀H₁₆N₂O₄ (228.3) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.44 H 7.07 N 11.90

Umsetzung von Acetylaceton-dimethylhydrazon (**4**) mit Propiolsäure-methylester (**7**): Man kochte die Lösung von 2.84 g (20 mmol) **4** und 4.2 g (50 mmol) **7** in 5 ml Ethanol 24 h und dampfte das Ethanol und unumgesetztes **7** i. Vak. ab. Durch eine Vorchromatographie mit CH₂Cl₂/10% Essigester trennte man unumgesetztes **4** von den Produkten ab. Diese wurden anschließend durch in Gruppen wiederholte Chromatographie mit CH₂Cl₂, dem steigende Mengen Essigester oder Aceton zugesetzt wurden, aufgetrennt, dabei traten die Produkte etwa in folgen-

der Reihenfolge auf: Selbstkondensate von 7, danach 10a, 11a, 10b, 13b, 11b, 13a, 12, 14a/14b, 14c, 14d.

1-(Dimethylamino)-1,2-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-5-[(E)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl]-6-methyl-2-pyridinessigsäure-methylester (10a): Aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether 0.56 g (16%), Schmp. 112°C , $R_F(1) = 0.34$. – IR: 1731, 1698 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 349, 229, 207 \text{ nm}$ (3.95, 3.63, 3.71). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.32$ (d, $J = 6.2 \text{ Hz}$; 2H, $\text{CH}_2\text{-}\alpha$), 2.32 (s; 3H, 6- CH_3), 2.40, 2.69 (2 s; 6H, NCH_3), 3.62, 3.74, 3.78 (3 s; 9H, OCH_3), 5.30 (t, $J = 6.2 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 5.84 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-2-H), 7.41 (s; 1H, 4-H), 7.66 (d, $J = 15.2 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-1-H). Bei Einstrahlung auf das Signal $\delta = 2.69$ erhöhte sich das Triplett bei $\delta = 5.30$ deutlich. – MS: $m/e = 352$ (18%, M^+), 322 (19), 308 (9), 293 (17), 280 (83), 279 (100), 248 (45), 236 (60), 204 (48), 191 (40), 190 (44), 176 (54), 144 (41), 131 (56).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (352.4) Ber. C 57.94 H 6.86 N 7.95 Gef. C 58.03 H 6.87 N 7.95

5-Acetyl-1-(dimethylamino)-1,2-dihydro-3-(methoxycarbonyl)-6-methyl-2-pyridinessigsäure-methylester (10b): 40 mg (1%), $R_F(1) = 0.31$. – IR: 1729, 1705 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.38, 2.48, 2.59, 2.74$ (4 s; 12H, $\text{CCH}_3, \text{NCH}_3$), 2.59 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$; 2H, $\text{CH}_2\text{-}\alpha$), 3.64, 3.81 (2 s; 6H, OCH_3), 5.38 (dd, $J = 5.4$ und 7.8 Hz ; 1H, 2-H), 7.77 (br. s; 1H, 4-H). – MS: $m/e = 310$ (25%, M^+), 279 (7), 266 (7), 251 (21), 237 (100), 206 (53), 194 (65), 162 (45). – Wegen der kleinen Menge ölicher Substanz konnte keine Elementaranalyse erhalten werden.

(2E,2'E)-3,3'-[1-(Dimethylamino)-1,2-dihydro-6-methyl-2-oxo-3,5-pyridindiy]bis-2-propensäure-dimethylester (11a): Aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether 0.24 g (7%), Schmp. 175°C (Zers.), $R_F(1) = 0.37$. – IR: 1721 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 369, 319, 268, 203 \text{ nm}$ (4.03, 4.20, 4.16, 4.08). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.58$ (s; 3H, CCH_3), 3.03 (s; 6H, NCH_3), 3.78, 3.80 (2 s; 6H, OCH_3), 6.15 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 7.04 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$; 1H, 2'-H), 7.60 (d, $J = 15.7 \text{ Hz}$; 1H, 3'-H), 7.67 (s; 1H, Pyridin-4-H), 7.75 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$; 1H, 3-H). – Einstrahlung auf $\delta = 6.15$ führte zum Zusammenbruch des Dubletts bei $\delta = 7.75$. – MS: $m/e = 320$ (6%, M^+), 289 (6), 277 (17), 261 (15), 246 (23), 218 (100), 186 (69), 158 (36), 111 (56), 97 (85), 85 (98).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ (320.4) Ber. C 59.99 H 6.29 N 8.74 Gef. C 60.04 H 6.41 N 9.04

(2E)-3-[5-Acetyl-1-(dimethylamino)-1,2-dihydro-6-methyl-2-oxo-3-pyridinyl]-2-propensäure-methylester (11b): 50 mg (2%), $R_F(1) = 0.33$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.63$ (s; 3H, COCH_3), 2.72 (s; 3H, 6'- CH_3), 3.07 (s; 6H, NCH_3), 3.81 (s; 3H, OCH_3), 6.31 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 7.80 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$; 1H, 3-H), 8.38 (s; 1H, 4'-H). – MS: $m/e = 278$ (75%, M^+), 232 (45), 224 (48), 182 (100), 166 (52), 148 (76), 135 (62), 109 (71), 104 (78). – Wegen der geringen Menge ölicher Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

4-[(E)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-5-methyl-3-pyrrolcarbonsäure-methylester (12): Aus CH_2Cl_2 /Petroleumbenzin 0.13 g (6%), Schmp. 147°C , $R_F(1) = 0.27$. – IR: 3280, 1711, 1683 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 313, 217 \text{ nm}$ (4.01, 4.12). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.32$ (s; 3H, 5- CH_3), 3.71, 3.75 (2 s; 6H, OCH_3), 6.22 (d, $J = 16.3 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-2-H), 7.27 (d, $J = 3.1 \text{ Hz}$; 1H, 2-H), 8.12 (d, $J = 16.3 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-1-H), 8.57 (breit; 1H, NH). – MS: $m/e = 223$ (51%, M^+), 192 (49), 191 (100), 163 (49), 148 (28), 132 (40), 99 (27).

5-[(E)-2-(Methoxycarbonyl)ethenyl]-4,6-dimethyl-2-pyridincarbonsäure-methylester (13a): Aus CH_2Cl_2 /Petroleumbenzin 0.14 g (6%), Schmp. 66°C , $R_F(1) = 0.24$. – IR: 1728 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 301, 269, 227 \text{ nm}$ (4.14, 4.43, 4.46). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.59$ (s; 3H, 4- CH_3), 2.75 (s; 3H, 6- CH_3), 3.76, 3.85 (2 s; 6H, OCH_3), 6.35 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-2-H), 7.82 (d, $J = 15.8 \text{ Hz}$; 1H, Ethenyl-1-H), 8.25 (s; 1H, 3-H). – MS: $m/e = 249$ (27%, M^+), 234 (33), 217 (100), 190 (80), 178 (47), 158 (57), 130 (65).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 Gef. C 62.59 H 6.02 N 5.74

3-(Methoxycarbonyl)-5-[(E)-2-(methoxycarbonyl)ethenyl]-6-methyl-2-pyridinessigsäure-methylester (**13b**): 80 mg (3%), R_F (3) = 0.38. – IR: 1721, 1686 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 268, 226, 209 nm (3.92, 4.17, 4.24). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.70 (s; 3H, 6- CH_3), 3.75, 3.87, 3.93 (3 s; 9H, OCH_3), 4.29 (s; 2H, CH_2 - α), 6.51 (d, J = 15.6 Hz; 1H, Ethenyl-2-H), 7.97 (d, J = 15.6 Hz; 1H, Ethenyl-1-H), 8.48 (s; 1H, 4-H). – MS: m/e = 307 (45%, M^+), 286 (14), 272 (24), 259 (21), 248 (44), 235 (47), 223 (100), 191 (45), 181 (59), 164 (72), 85 (100). – Wegen der geringen Menge dlier Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

5-[1-(Dimethylhydrazono)ethyl]isophthalsäure-dimethylester (**14a**)

a) Aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether 0.51 g (18%), Schmp. 74°C, R_F (1) = 0.34. – IR: 1728, 1718 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 325, 221 nm (3.43, 4.55). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.36 (s; 3H, CCH_3), 2.61 (s; 6H, NCH_3), 3.94 (s; 6H, OCH_3), 8.55 (d, J = 1.5 Hz; 2H, 4,6-H), 8.66 (t, J = 1.5 Hz; 1H, 2-H). – MS: m/e = 278 (100%, M^+), 263 (10), 247 (12), 234 (20), 220 (10), 208 (11), 173 (10), 123 (11).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.66 H 6.55 N 10.01

b) Man kochte die Lösung von 2.5 g (12.5 mmol) 1,3,5-Triacetylbenzol, 0.75 g (15.5 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Benzol 4 h am Wasserabscheider. Nach Eindampfen i. Vak. und Chromatographie mit CH_2Cl_2 /5% Aceton an 250 g Kieselgel erhielt man neben 0.60 g Ausgangsmaterial 1.94 g (85%) **15** (alle Eigenschaften wie unten beschrieben) und 0.41 g (15%) Triacetylbenzolis(dimethylhydrazon).

Zur Hypobromit-Lösung aus 5.6 g Kaliumhydroxid, 4.8 g Brom und 10 ml Wasser tropfte man bei 0°C unter Rühren die Lösung von 1.23 g (5.0 mmol) **15** in 10 ml 1,4-Dioxan, rührte 1 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemp., versetzte mit 0.5 g Dikaliumdisulfid, säuerte mit Salzsäure an, extrahierte mit Ether und kristallisierte den Rückstand aus Benzol/Aceton, 0.59 g (57%) 5-Acetylisophthalsäure (**16**), Schmp. 225°C (Lit.¹⁰ 228°C). Diese veresterte man durch Kochen mit 10 ml Methanol, 80 ml Benzol und 0.10 g *p*-Toluolsulfonsäure 4 h am Wasserabscheider, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte wie oben und erhielt 0.46 g (69%) 5-Acetylisophthalsäure-dimethylester (**14c**) (Eigenschaften wie unten beschrieben).

Schließlich kochte man 0.12 g (0.5 mmol) **14c** mit 30 mg (0.50 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin und 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Benzol 3 h am Wasserabscheider, dampfte i. Vak. ein, chromatographierte wie oben und kristallisierte aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether, 90 mg (65%) **14a**, in allen Eigenschaften mit dem unter a) beschriebenen übereinstimmend.

5-[1-(Dimethylhydrazono)ethyl]-2-methylisophthalsäure-dimethylester (**14b**): Das gelbe Öl, 0.38 g (6%), R_F (1) = 0.34, konnte nicht ganz von **14a** befreit werden. – IR: 1726 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 330, 221 nm (3.32, 4.54). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.31 (s; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.57 (s; 6H, NCH_3), 2.64 (s; 3H, 2- CH_3), 3.89 (s; 6H, OCH_3), 8.19 (s; 2H, 4,6-H). – MS: m/e = 292 (100%, M^+), 277 (6), 261 (12), 248 (13), 234 (8), 218 (24), 202 (16).

5-Acetylisophthalsäure-dimethylester (**14c**): Aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether 0.16 g (7%), Schmp. 118°C, R_F (1) = 0.53. – IR: 1722 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 216 nm (4.03). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.69 (s; 3H, COCH_3), 3.99 (s; 6H, OCH_3), 8.78 (d, J = 1.6 Hz; 2H, 4,6-H), 8.87 (t, J = 1.6 Hz; 1H, 2-H). – MS: m/e = 236 (19%, M^+), 222 (30), 221 (100), 205 (53), 193 (61).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (236.2) Ber. C 61.02 H 5.12 Gef. C 60.00 H 5.06

5-Acetyl-2-methylisophthalsäure-dimethylester (**14d**): Aus CH_2Cl_2 /Diisopropylether 0.16 g (6%), Schmp. 84°C, R_F (1) = 0.53, konnte nicht frei von **14c** erhalten werden. – IR: 1728, 1688 cm^{-1} . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 224 nm (4.23). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.63 (s; 3H, COCH_3), 2.78 (s; 3H, 2- CH_3), 3.95 (s; 6H, OCH_3), 8.43 (s; 2H, 4,6-H). – MS: m/e = 250 (21%, M^+), 235 (93), 221 (100), 203 (31), 177 (69), 161 (31).

Umsetzung von Acetylaceton-dimethylhydrazon (4) mit 3-Butin-2-on (17): Man rührte die Lösung von 2.84 g (20 mmol) 4 und 3.00 g (44 mmol) 17 in 20 ml Ethanol 24 h bei Raumtemp. und dampfte das Ethanol i. Vak. und unumgesetztes 17 i. Hochvak. ab. Durch eine Vorchromatographie mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/10\%$ Aceton trennte man 1.33 g unumgesetztes 4 von den Produkten ab. Diese wurden anschließend durch in Gruppen wiederholte Chromatographie mit verschiedenen Elutionsmitteln an wechselnden festen Phasen aufgetrennt, dabei traten die Produkte etwa in folgender Reihenfolge auf: Selbstkondensate von 17, danach 19a/19b, 15, 20, 18a, 18b.

(3E)-4-[5-Acetyl-1-(dimethylamino)-1,6-dihydro-2-methyl-6-(2-oxopropyl)-3-pyridinyl]-3-buten-2-on (18a): 0.12 g (4%) hochviskoses Öl, $R_F(3) = 0.10$. – IR: 1700, 1675 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 273, 214 \text{ nm}$ (4.06, 4.30). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.15, 2.30, 2.39$ (3 s; 9H, COCH_3), 2.35 (d, $J = 6.3 \text{ Hz}$; 2H, CH_2), 2.42 (s; 3H, 2'- CH_3), 2.48, 2.76 (2 breite s; 6H, NCH_3), 5.59 (t, $J = 6.3 \text{ Hz}$; 1H, 6'-H), 6.27 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$; 1H, 3-H), 7.32 (s; 1H, 4'-H), 7.63 (d, $J = 15.6 \text{ Hz}$; 1H, 4-H). – MS: $m/e = 304$ (18%, M^+), 248 (28), 247 (100), 189 (16), 160 (18). – Wegen der geringen Menge ölicher Substanz wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

1-[3,5-Diacetyl-1-(dimethylamino)-1,2-dihydro-6-methyl-2-pyridinyl]-2-propanon (18b): Aus Methanol 90 mg (3%), Schmp. 119°C, $R_F(3) = 0.14$. – IR: 1712 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 377, 311, 228 \text{ nm}$ (4.06, 4.34, 4.18). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.21, 2.40, 2.42$ (3 s; 9H, COCH_3), 2.42 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$; 2H, CH_2 -1), 2.51 (s; 3H, 6'- CH_3), 2.68, 2.81 (2 breite s; 6H, NCH_3), 5.73 (dd, $J = 5.7$ und 7.8 Hz ; 1H, 2'-H), 7.60 (s; 1H, 4'-H). – MS: $m/e = 278$ (27%, M^+), 264 (27), 232 (27), 221 (100), 189 (32), 178 (36), 163 (50).

1,1',1''-(1,3,5-Benzoltriyl)trisethanon-mono(dimethylhydrazon) (15): Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Diisopropyl-ether}$ 0.32 g (12%), Schmp. 61°C, $R_F(3) = 0.33$. – IR: 1703, 1690 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 325, 230 \text{ nm}$ (3.38, 4.61). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.45$ (s; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.69 (s; 6H, COCH_3), 2.72 (s; 6H, NCH_3), 8.58 (m; 3H, 2,4,6-H). – MS: $m/e = 246$ (72%, M^+), 189 (69), 184 (23), 176 (31), 149 (61), 134 (88), 106 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.25 H 7.33 N 11.42

1-[5-[1-(Dimethylhydrazono)ethyl]-2-methylphenyl]ethanon (19a): 0.56 g (24%) hellgelbes Öl, $R_F(3) = 0.33$. – IR: 1689 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 312, 247, 230 \text{ nm}$ (3.40, 4.08, 4.31). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.36$ (s; 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{N}$), 2.47 (s; 3H, COCH_3), 2.54 (s; 6H, NCH_3), 2.56 (s; 3H, 2'- CH_3), 7.27 (dd, $J = 8.0$ und 0.5 Hz ; 1H, 3'-H), 7.83 (dd, $J = 8.0$ und 2.4 Hz ; 1H, 4'-H), 8.18 (dd, $J = 2.4$ und 0.5 Hz ; 1H, 6'-H). – MS: $m/e = 218$ (100%, M^+), 203 (47), 176 (61), 161 (80), 146 (44), 133 (51), 118 (39), 105 (51), 91 (51).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Ber. C 71.53 H 8.31 N 12.83 Gef. C 71.10 H 8.67 N 12.43

1,1'-(4-Methyl-1,3-benzoldiyl)bisethanon (19b): Destillation im Kugelrohr bei 180°C (Bad)/10 Torr ergab 0.17 g (10%) Öl, das bei 34°C (Lit.^[11] 34–36°C) erstarre, $R_F(3) = 0.62$. – IR: 1688 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 247$ (Sch.), 228, 205 nm (3.93, 4.05, 3.81). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.49$ (s; 3H, 4- CH_3), 2.55, 2.57 (2 s; 6H, COCH_3), 7.27 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$; 1H, 5-H), 7.95 (dd, $J = 1.8$ und 7.8 Hz ; 1H, 6-H), 8.23 (d, $J = 1.8 \text{ Hz}$; 1H, 2-H). – MS: $m/e = 176$ (50%, M^+), 161 (100), 132 (26), 105 (29), 84 (18).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.71 H 7.05

4-(3,5-Diacetylphenyl)-3-buten-2-on (20): Aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ 0.11 g (5%), Schmp. 130°C, $R_F(3) = 0.49$. – IR: 1682 cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{lg } \epsilon) = 276, 240, 207 \text{ nm}$ (4.45, 4.67, 4.43). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.43$ (s; 3H, CH_3 -1), 2.70 (s; 6H, arom. COCH_3), 6.87 (dd, $J = 16.3$ und 0.3 Hz ; 1H, 3-H), 7.60 (d, $J = 16.3 \text{ Hz}$; 1H, 4-H), 8.31 (dd, $J = 1.6$ und 0.3 Hz ; 2H, 2',6'-H), 8.51 (t, $J = 1.6 \text{ Hz}$; 1H, 4'-H). – MS: $m/e = 230$ (82%, M^+), 216 (88), 198 (64), 188 (40), 133 (100), 132 (88).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 72.87 H 6.32

- ¹⁾ 35. Mittel.: *W. Sucrow, K. Auffenberg-Weddige, K.-P. Grosz, G. Bredthauer und J. Pickardt*, Chem. Ber. **116**, 1525 (1983); vorläufige Mittel.: *W. Sucrow, W. Turnscheck und U. Wolf*, Tetrahedron Lett. **23**, 5025 (1982).
- ²⁾ *K. Grohe und H. Heitzer*, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 884, 894.
- ³⁾ *U. Wolf, W. Sucrow und H.-J. Vetter*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 102 (1979); Chem. Ber. **112**, 3237 (1979).
- ⁴⁾ *N. A. Domnin und S. I. Yakimovich*, Zh. Org. Khim. **1**, 658 (1965), engl.: 658; *K. G. Golodova, S. I. Yakimovich und F. Ya. Perveev*, ebenda **8**, 2488 (1972), engl.: 2537.
- ⁵⁾ *T. A. Favorskaya, S. I. Yakimovich und V. A. Khrustalev*, Zh. Org. Khim. **8**, 2250 (1972), engl.: 2298; *H. Ahlbrecht und H. Henk*, Chem. Ber. **108**, 1659 (1975); **109**, 1516 (1976).
- ⁶⁾ *A. Gómez-Sánchez, E. Sempere und J. Bellanato*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1981**, 561.
- ⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50491, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ⁸⁾ *S. A. Giller, A. V. Ereemeev, I. Ya. Kalvinsh, V. G. Semenikhina, E. E. Liepinsh, T. M. Kupch und I. S. Yankovskaya*, Khim. Geterots. Soedin. **3**, 396 (1976), engl.: 337; *S. I. Yakimovich, I. V. Zerova und N. A. Starygina*, Zh. Org. Khim. **13**, 1168 (1977), engl.: 1075.
- ⁹⁾ *J. Barluenga, F. Palacios und V. Gotor*, Synthesis **1975**, 642.
- ¹⁰⁾ *F. Feist*, Liebigs Ann. Chem. **496**, 99, 115 (1932); *R. A. Clendinning und W. H. Rauscher*, J. Org. Chem. **26**, 2963 (1961).
- ¹¹⁾ *J. H. Simons, D. I. Randall und S. Archer*, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1795 (1940); *N. K. Kochetkov, L. I. Kudryashov und T. M. Senchenkova*, Zh. Obshch. Khim. **29**, 650 (1959), engl.: 643 [Chem. Abstr. **54**, 395 (1960)]; *G. Bourgeois und R. Lalande*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 4324.

[244/83]