

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Gustav Kapaun¹⁾

Orthoamide, XV²⁾

Über die Umsetzung von Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan mit Azinen zu Ketenaminalen und Endiaminen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 9. November 1970)

Bei der Umsetzung von Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan (**2**) (Aminal-tert.-butylester) mit Azinen aromatischer Aldehyde (**4**, **8**) entstehen Ketenaminale (**5**) und als Zwischenprodukte Diazomethane (**9**, **10**). Von diesen reagieren die Aryldiazomethane mit **2** zu Gemischen aus Ketenaminalen (**5**), *trans*- (**6**) und *cis*-Endiaminen (**7**). Bis-[pyridyl-(2)-methyl]- (**4n**) und Difurfurylidenehydrazin (**4o**) sowie die aus aromatischen Aldehyden und Diphenylmethylenehydrazin dargestellten Azine **8** ergeben mit **2** ausschließlich Ketenaminale (**5**). Der Reaktionsablauf wird diskutiert.

Orthoamides, XV²⁾

Formation of Ketene Aminals and Enediamines by Reaction of Bis(dimethylamino)-tert-butoxy-methane with Azines

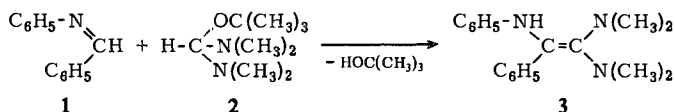
The reaction of bis(dimethylamino)-tert-butoxymethane (**2**) with azines of aromatic aldehydes (**4**, **8**) affords ketene aminals (**5**). Diazomethanes (**9**, **10**) are formed as intermediates. Aryldiazomethanes react with **2** to give a mixture of ketene aminals (**5**), *trans*-enediamines (**6**), and *cis*-enediamines (**7**). The reaction of **2** with bis(2-pyridylmethylene)- (**4n**), with difurfurylidenehydrazine (**4o**) or with the azines **8**, obtained by treatment of aromatic aldehydes with diphenylmethylenhydrazine, yields only ketene aminals (**5**). The reaction mechanism is discussed.

In der XIV. Mitteil.²⁾ haben wir über die Umsetzung von *p*-Tolyl- bzw. Anisaldehyd mit Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan („Aminal-tert.-butylester“, **2**) zu [1.2-Bis-dimethylamino-vinyl]-*p*-tolyl- bzw. -[*p*-methoxy-phenyl]-keton berichtet. Bei Umsetzungen mit Benzaldehyd, *p*-Dimethylamino- und *o*-Chlor-benzaldehyd gelang eine Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte nicht.

Wir haben daher *Schiffsche* Basen aromatischer Aldehyde eingesetzt. Mit Benzylidenanilin (**1**) und Aminal-tert.-butylester **2** erhielten wir nach 6stdg. Erhitzen auf 170° unter Wasserstoff als Inertgas 2.2-Bis-dimethylamino-1-anilino-1-phenyl-äthylen (**3**). Als Konstitutionsbeweis dienten Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren.

¹⁾ G. Kapaun, Dissertation, Univ. Stuttgart 1968.

²⁾ XIV. Mitteil.: H. Bredereck, G. Simchen, G. Kapaun und R. Wahl, Chem. Ber. 103, 2980 (1970).



Die Reaktion ist stark substituentenabhängig: [*p*-Methoxy-benzyliden]-anilin, Methyl- und Cyclohexyl-benzyliden-amin ergeben keine Umsetzung, was auf dem schwächer elektrophilen Charakter der Azomethin-Bindung beruhen dürfte.

Die Azine aliphatischer Aldehyde reagieren mit **2** als CH-acider Verbindung unter „Formylierung“, wie am Beispiel des Di-*n*-propylidenhydrazins festgestellt wurde¹⁾.

Die Umsetzungen von aromatischen Aldazinen mit **2** ergaben unerwartete Ergebnisse. Nach 5 stdg. Erhitzen z. B. von Dibenzylidenhydrazin (**4a**) mit **2** auf 160° unter Wasserstoff und gleichzeitigem Abdestillieren von tert.-Butylalkohol isolierten wir bei Sdp.₁₄ 118–122° eine gelbe Flüssigkeit, die nach Elementaranalyse und NMR-Spektrum aus einem Gemisch von 2.2-Bis-dimethylamino- (**5a**), *trans*-1.2-Bis-dimethylamino- (**6a**) und *cis*-1.2-Bis-dimethylamino-1-phenyl-äthylen (**7a**) besteht. Durch fraktionierte Destillation konnte keine befriedigende Trennung dieser Isomeren erzielt werden.

Das NMR-Spektrum zeigt folgenden Aufbau: Intensität 5 bei δ 6.8–7.4, Intensität 12 bei 2.2–2.8 und Intensität 1 bei 4.5–5.3. Im Bereich von δ 4.5–5.3 finden sich drei getrennte Signale, deren Integration die Intensität 1 ergibt. Die Zuordnung dieser 3 Signale führten wir nach einer Formel von *Pascual* und Mitarbb.³⁾ durch, wonach die δ -Werte der Vinylprotonen für die drei Verbindungen **5a**, **6a** und **7a** berechnet wurden. Die prozentuale Zusammensetzung des Isomerengemisches geht aus den Intensitäten hervor:

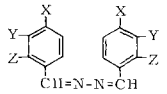
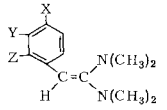
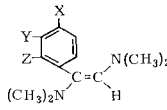
Verbindung	δ (ppm)		Intensität	% -Gehalt im Isomerengemisch
	gef.	ber.		
5a	4.5	4.13	0.57	57%
6a	4.98	4.68	0.29	29%
7a	5.28	5.03	0.14	14%

Bei den in der Tab. 1 aufgeführten *m*- und *p*-substituierten Bis-benzyliden-hydrazinen **4a–4h** fanden wir nahezu keine Substituentenabhängigkeit in Bezug auf Reaktivität und Zusammensetzung der Gemische. Dagegen war mit Bis-[*p*-dimethylamino-benzyliden]-hydrazin sowohl unter den üblichen Reaktionsbedingungen als auch in Diphenyläther bei 180° keine Umsetzung zu erzielen, vermutlich wegen der durch die Dimethylaminogruppe herabgesetzten Elektrophilie des Kohlenstoffs der ursprünglichen Carbonylgruppe. Mit Bis-[*p*-nitro-benzyliden]-hydrazin erhielten wir — auch in Diphenyläther bei 180° — unter N₂-Entwicklung eine geringe Menge *p.p'*-Dinitro-stilben neben Zersetzungsprodukten. Bei 150° in Anisol als Lösungsmittel erfolgte keine Umsetzung.

Im Falle der *o*-substituierten Azine **4i–4m** bestand das Isomerengemisch nur aus Ketenaminal und *trans*-Endiamin. Wir nehmen an, daß hier der Übergangszustand räumlich durch die beiden *o*-ständigen Gruppen fixiert wird, so daß nur das *trans*-Endiamin entsteht.

³⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 1, 164 (1966).

Tab. 1. Umsetzungen von Azinen aromatischer Aldehyde (4) mit Amino-tert.-butylester 2

									
Bis-[...-benzyliden]-hydrazin	X	Y	Z	2,2-Bis-dimethylamino-...-äthylen	% ^{*)}	δ ^{**) (ppm)}	trans-1,2-Bis-dimethylamino-...-äthylen	% ^{*)}	δ ^{**) (ppm)}
4a Dibenzylidenhydrazin ⁴⁾	H	H	H	5a -1-phenyl-	57	4.50	6a -1-phenyl-	29	4.98
4b -p-methyl- ⁵⁾	CH ₃	H	H	5b -1-p-tolyl-	61	4.52	6b -1-p-tolyl-	25	4.96
4c -p-methoxy- ⁶⁾	OCH ₃	H	H	5c -1-[p-methoxyphenyl]-	56	4.52	6c -1-[p-methoxyphenyl]-	26	4.93
4d -p-chlor- ⁷⁾	Cl	H	H	5d -1-[p-chlorphenyl]-	75	4.40	6d -1-[p-chlorphenyl]-	17	5.03
4e -p-isopropyl- ⁸⁾	CH(CH ₃) ₂	H	H	5e -1-[p-isopropylphenyl]-	75	4.53	6e -1-[p-isopropylphenyl]-	17	4.93
4f -m-methyl- ⁹⁾	H	CH ₃	H	5f -1-m-tolyl-	69	4.51	6f -1-m-tolyl-	23	4.97
4g -m-methoxy- ¹⁰⁾	H	OCH ₃	H	5g -1-[m-methoxyphenyl]-	59	4.50	6g -1-[m-methoxyphenyl]-	21	4.98
4h -m-chlor- ¹¹⁾	H	Cl	H	5h -1-[m-chlorphenyl]-	63	4.38	6h -1-[m-chlorphenyl]-	29	5.06
4i -o-methyl- ⁹⁾	H	H	CH ₃	5i -1-o-tolyl-	67	4.43	6i -1-o-tolyl-	33	4.90
4k -o-methoxy- ¹²⁾	H	H	OCH ₃	5k -1-[o-methoxyphenyl]-	75	4.75	6k -1-[o-methoxyphenyl]-	25	4.90
4l -o-chlor- ¹³⁾	H	H	Cl	5l -1-[o-chlorphenyl]-	80	4.38	6l -1-[o-chlorphenyl]-	20	4.68
4m Bis-[naphthyl-(1)-methylen]-hydrazin ¹⁴⁾	H	-CH=CH-	-CH=CH-	5m -1-[naphthyl-(1)]-	77	4.90	6m -1-[naphthyl-(1)]-	23	5.13

*) Prozentgehalt im Isomerengemisch.

**) Vinylproton.

Mit Benzophenon-azin erfolgte keine Umsetzung, d. h. die Ketimngруппierung >C=N- wird zum Unterschied von der Aldimngруппierung -CH=N- nicht angegriffen.

Vergleichende Untersuchungen über die Reaktion von Dibenzylidenhydrazin (4a) mit Dimethylamino-dibutyloxy-methan¹⁵⁾ als Vertreter der Amidacetale führten auch nach 6stdg. Erhitzen auf 180° zu keiner Umsetzung. Dagegen erhielten wir mit Trisdimethylamino-methan¹⁶⁾ als Vertreter der Amidaminale nach 5stdg. Erhitzen auf

4) A. H. Blatt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 395 (1943).

5) V. Hanzlik und A. Bianchi, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1286 (1899).

6) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 437 (1912).

7) P. Pascal und L. Normand, Bull. Soc. chim. France [4] **9**, 1061 (1912).

8) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 162 (1912).

9) P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France **1948**, 973.

10) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 424 (1912).

11) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 178 (1912).

12) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 412 (1912).

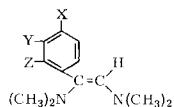
13) Th. Curtius und H. Pauli, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 849 (1901).

14) Th. Curtius, J. prakt. Chem. [2] **85**, 481 (1912).

15) H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdat, W. Kantlehner, P. Horn, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).

16) H. Bredereck, G. Simchen und H. U. Schenck, Chem. Ber. **101**, 3058 (1968); H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle und H. Muffler, ebenda **101**, 1885 (1968).

zu Ketenaminalen (**5**), *trans*- (**6**) und *cis*-Endiaminen (**7**)



Gemisch **5** + **6** + **7** bzw. **5** + **6**

<i>cis</i> -1,2-Bis-dimethyl-amino-...-äthylen	% ^{*)}	$\delta^{**})$ (ppm)	Siedebereich/ Torr	Ausb. % _o	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
						C	H	N	Cl
7a -1-phenyl-	14	5.28	118 - 122°/14	41	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ (190.0)	Ber. 75.74 Gef. 76.21	9.55 9.59	14.72 14.28	
7b -1- <i>p</i> -tolyl-	14	5.20	128 - 134°/14	51	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.41 Gef. 76.35	9.87 9.77	13.72 13.93	
7c -1-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	18	5.14	151 - 156°/14	41	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber. 70.87 Gef. 71.20	9.16 9.15	12.73 13.00	
7d -1-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	8	5.30	88 - 95°/0.01	38	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₂ (224.7)	Ber. 64.14 Gef. 64.36	7.63 7.81	12.46 12.69	15.77 15.63
7e -1-[<i>p</i> -isopropyl-phenyl]-	8	5.19	91 - 97°/0.02	42	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ (232.3)	Ber. 77.53 Gef. 77.64	10.41 10.30	12.06 11.90	
7f -1- <i>m</i> -tolyl-	8	5.25	127 - 134°/14	54	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.41 Gef. 76.22	9.87 9.88	13.72 13.80	
7g -1-[<i>m</i> -methoxy-phenyl]-	20	5.35	151 - 159°/14	68	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber. 70.97 Gef. 71.26	9.16 8.89	12.73 12.63	
7h -1-[<i>m</i> -chlor-phenyl]-	8	5.35	94 - 100°/0.01	69	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₂ (224.7)	Ber. 64.14 Gef. 64.41	7.63 7.65	12.46 12.40	15.77 15.67
			120 - 129°/14	55	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (204.3)	Ber. 76.41 Gef. 76.30	9.87 9.85	13.72 13.93	
			137 - 143°/14	45	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber. 70.97 Gef. 70.86	9.16 8.99	12.73 12.75	
			79 - 82°/0.01	73	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₂ (224.7)	Ber. 64.14 Gef. 64.42	7.63 7.66	12.46 12.44	15.77 15.83
			110 - 118°/0.001	42	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ (240.3)	Ber. 79.96 Gef. 79.92	8.39 8.47	11.65 11.94	

160° ebenfalls ein Gemisch aus Ketenaminal **5a** (Hauptprodukt), *trans*- (**6a**) und *cis*-Endiamin (**7a**). Die Gesamtausb. (80%) war doppelt so hoch wie bei der Umsetzung mit dem Aminal-tert.-butylester **2** (41%) (s. Tab. 2).



Tab. 2. Umsetzung von Dibenzylidenhydrazin (**4a**) mit Derivaten der Orthoameisensäure

Umsetzung mit	Gesamtausb. (%)	Zusammensetzung des Isomergemisches an		
		2,2-Bis-dimethyl-amino-1-phenyl-äthylen (5a)	<i>trans</i> - (6a) -1,2-Bis-dimethyl-amino-1-phenyl-äthylen	<i>cis</i> - (7a)
Dimethylamino-dibutyloxy-methan	0	0	0	0
Bis-dimethyl-amino-tert.-butyloxy-methan (2)	41%	57%	29%	14%
Tris-dimethyl-amino-methan	80%	78%	11%	11%

Als nächstes führten wir Umsetzungen des Aminal-tert.-butylesters **2** mit den Azinen des Pyridin-aldehyds-(2) (**4n**) und Furfurols (**4o**) durch. Überraschenderweise erhielten wir hierbei nur die Ketenaminal **5n** und **5o** mit ca. 30% Ausb. (Tab. 3).

Tab. 3. Umsetzung von Bis-[pyridyl-(2)-methylen]- (**4n**) und Difurfurylidenhydrazin (**4o**) mit Amino-tert.-butylester **2** zu 2.2-Bis-dimethylamino-1-[pyridyl-(2)-] (**5n**) bzw. 2.2-Bis-dimethylamino-1-[furyl-(2)-]äthylen (**5o**)



Ausgangsprodukt	R	Reaktionsprodukt	% *)	δ **) (ppm)	Sdp./Torr	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.) Analyse		
							C	H	N
4n ¹⁷⁾		5n	100	4.62	82°/0.0001	32	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ (191.2) Ber. 69.07 8.97 Gef. 68.61 8.86		
4o ¹⁸⁾		5o	100	4.52	94 - 98°/14	33	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O (180.3) Ber. 66.63 8.95 15.54 Gef. 66.61 8.97 15.33		

*) Prozentgehalt im Isomerengemisch.

**) Vinylproton.

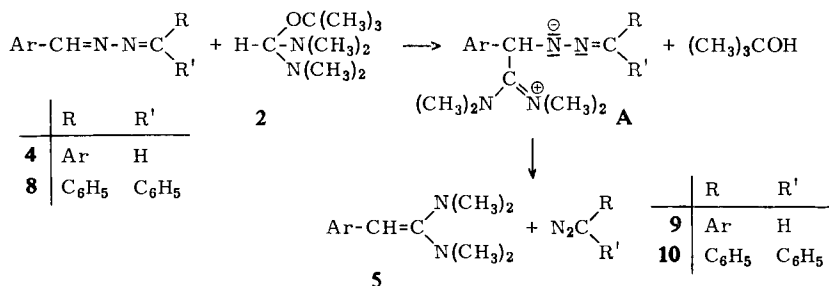
Nachdem wir gefunden hatten, daß eine Ketimin-Gruppe keine Reaktion mit **2** eingeht (s. oben), erhitzen wir aus einer Ketimin- und Aldimin-Gruppierung gemischt aufgebaute Azine (Aryliden-diphenylmetylen-hydrazine, **8**) mit **2**. Auch hier erhielten wir als einzige Reaktionsprodukte die Ketenaminale **5** in guten Ausbeuten (Tab. 4). Damit sind diese bisher unbekanntenen Verbindungen präparativ gut zugänglich geworden.

Die Identifizierung der Ketenaminale erfolgte NMR-spektroskopisch, da sich die C-, H- und N-Werte nicht von denen der Isomerengemische unterscheiden.

Die nachfolgenden Versuche und Überlegungen geben eine Deutung der vorstehenden Ergebnisse.

Bei allen Umsetzungen haben wir eine Stickstoff-Entwicklung beobachtet. Es lag daher nahe, ein Intermediärprodukt **A** aus Aminoester **2** und Azin **4** bzw. **8** anzunehmen, das in ein Ketenaminal **5** und ein Diazomethan **9** bzw. **10** zerfällt (Reaktionschema 1).

Reaktionschema I



¹⁷⁾ G. Harries und G. H. Lenart, Liebigs Ann. Chem. **410**, 111 (1915).

¹⁸⁾ G. Minunni und C. Carta-Satta, Gazz. chim. ital. **29** II, 437 (1899), C. 6, 339 (1900).

Tab. 4. Umsetzungen von Aryliden-diphenylmethyl-hydrazinen (8) mit Amino-tert.-butylester 2 zu Ketenaminalen 5

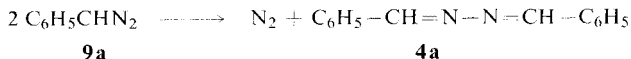
Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausb. %	δ (ppm) Vinylproton	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse
$R-CH=N-N=C\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ -N'-diphenylmethyl-hydrazin	$R-CH=C\begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$ 2,2-Bis-dimethyl-amino-...-äthylen					Ber. C H N Gef.
8a N-Benzyliden-	5a -1-phenyl-	90	4.5	118—122°/14		siehe Tab. 1
8b N-p-Tolylmethyl-	5b -1-p-tolyl-	81	4.52	128—134°/14		siehe Tab. 1
8c N-[4-Methoxybenzyliden]-	5c -1-[4-methoxyphenyl]-	88	4.52	154—156°/14		siehe Tab. 1
8d N-[4-Dimethylamino-benzyliden]-	5p -1-[p-dimethylamino-phenyl]-	69	4.62	118—120°/0.001	$C_{14}H_{23}N_3$ (233.3)	72.05 9.94 18.01* 75.23 8.91 15.65
8e N-[Naphthyl(1)-methyl]-	5m -1-[naphthyl(1)-amino-phenyl]-	77	4.9	112—116°/0.001		siehe Tab. 1
8f N-[3-Phenylallyliden]-	5q 4,4-Bis-dimethyl-amino-1-phenylbutadien-(1.3)**	60	d 4.48 4.62	115°/0.01	$C_{14}H_{20}N_2$ (216.3)	77.72 9.32 12.95 77.99 9.03 12.85

*): Trotz wiederholter fraktionierter Destillation wurde keine analysereine Substanz erhalten. Der zu hohe Integrationswert im aromatischen Bereich des NMR-Spektrums spricht für eine Verunreinigung mit Tetraphenyläthyl (nach den Analysenwerten ca. 15%).

**): Die Substanz wird am Licht schwarz.

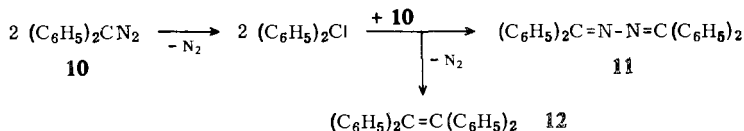
Diese intermediär entstehenden Diazomethane **9** bzw. **10** sind thermisch instabil, so daß ihr direkter Nachweis bei der Umsetzung von **4** bzw. **8** mit **2** nicht gelingt.

Von Phenylidiazomethan (**9a**) ist bekannt¹⁹⁾, daß es sich in siedendem Xylol sehr rasch, langsamer in siedendem Benzol zu Stickstoff und Dibenzylidenhydrazin (**4a**) zersetzt, das in unserem Fall (Tab. I) zugleich das Ausgangsprodukt darstellt.



Auch von Furyl-(2)-diazomethan ist bekannt, daß es sich in Pentan bereits in der Dunkelheit bei 25° zersetzt²⁰⁾.

Das Diphenyldiazomethan (**10**) ist nach *Staudinger*²¹⁾ und *Huisgen*²²⁾ ebenfalls thermisch instabil: In Abhängigkeit von Temperatur, Lösungsmittel und vorhandenen Beimengungen bilden sich beim Zerfall unter N₂-Entwicklung entweder Diphenylketazin (**11**) oder Tetraphenyläthylen (**12**).



Letzteres konnten wir bei der Umsetzung von Benzyliden-diphenylmethylen-hydrazin (**8a**) mit **2** nach Abdestillieren des Ketenaminals **5a** aus dem Reaktionsrückstand als Nebenprodukt isolieren.

In einem Handversuch hatten wir zuvor festgestellt, daß **8a** thermisch stabil ist (5stdg. Erhitzen auf 180°). Eine Reaktion der Diphenylmethylen-Gruppe in **8a** mit **2** konnte ausgeschlossen werden, da Ketimin-Gruppen mit **2** nicht reagieren (s. oben).

Das isolierte Tetraphenyläthylen (**12**) mußte demnach aus dem intermediär gebildeten Diphenyldiazomethan (**10**) entstanden sein. Damit war die intermediäre Bildung von Diazomethanen bei der Umsetzung von Aryliden-diphenylmethylen-hydrazinen (**8**) mit Aminoal-tert.-butylester **2** bewiesen.

Offensichtlich hängt nun der Reaktionsablauf bei der Umsetzung der Azone aromatischer Aldehyde **4** bzw. **8** mit **2** ganz entscheidend von der thermischen Stabilität sowie dem Reaktionsvermögen der intermediär entstehenden Diazomethane **9** bzw. **10** ab. Während im Falle der Umsetzung der Dibenzylidenhydrazine **4a**—**4m** mit **2** zumindest eine teilweise Weiterreaktion der intermediären, weniger instabilen Diazomethane mit **2** zu den entsprechenden Endaminen **6** und **7** erfolgt (s. Tab. I und Reaktionsschema II), ist bei den Umsetzungen von Bis-[pyridyl-(2)-methylene]- (**4n**) und Difurfuryliden-hydrazin (**4o**) mit **2** die thermische Instabilität der intermediären Diazomethane so groß, daß ihr Zerfall wesentlich schneller abläuft als eine Weiterreaktion mit **2**. Bei den Umsetzungen der Aryliden-diphenylmethylen-hydrazine **8** mit **2** schließlich reagiert das intermediäre Diphenyldiazomethan (**10**) ebenfalls nicht mit **2** weiter, sondern geht unter N₂-Entwicklung in Tetraphenyläthylen über (s. oben).

¹⁹⁾ H. Staudinger und A. Gaule, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1897 (1916), besonders S. 1906.

²⁰⁾ J. B. F. N. Engberts, G. van Bruggen, J. Stratings und H. Wynberg, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1610 (1965).

²¹⁾ H. Staudinger, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 1884 (1916), besonders S. 1887.

²²⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **67**, 439 (1955), besonders S. 458.

Damit erklärt sich, warum die Umsetzungen der Azine aromatischer Aldehyde **4** bzw. **8** mit **2** einmal zu Gemischen an Ketenaminalen und Endiaminen führen und einmal nur zu Ketenaminalen.

Um die Richtigkeit dieser Überlegungen zu beweisen, setzten wir noch Phenyl-diazomethan (**9a**) mit **2** um und isolierten ebenfalls ein Isomerengemisch aus Ketenaminal **5a** und den Endiaminen **6a** und **7a**. Gegenüber dem aus Dibenzylidenhydrazin (**4a**) und **2** erhaltenen Isomerengemisch war der Endiamin-Anteil wesentlich höher, der Ketenaminal-Anteil jedoch um mehr als die Hälfte geringer (Tab. 5).

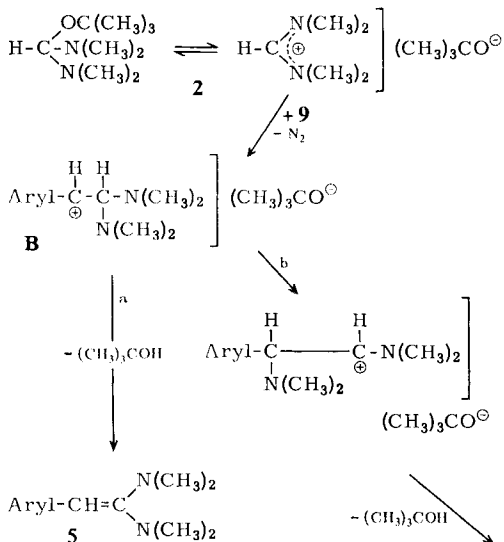
Tab. 5. Umsetzung von Aminal-tert.-butylester **2** mit
a) Phenyl-diazomethan (**9a**) b) Dibenzylidenhydrazin (**4a**)

a) 0.05 Mol in tiefsiedendem Petroläther gelöstes **9a** läßt man innerhalb von 60 Min. zu 0.2 Mol auf 160° erwärmtem **2** tropfen und beläßt das Reaktionsgemisch noch 60 Min. bei 160°
b) 0.05 Mol **4a** werden mit 1.5 Mol **2** 5 Stdn. auf 160° erhitzt (aus Tab. 1)

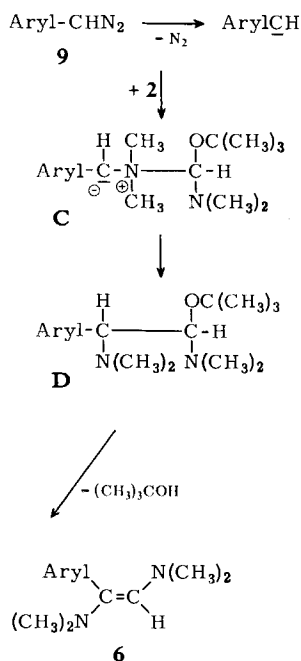
	Gesamtausb. %	Prozentanteile im Isomerengemisch				6a + 7a
		Ketenaminal 5a	<i>trans</i> - 6a	Endiamin 7a	<i>cis</i> - 7a	
a)	42	26	43	31	74	
b)	41	57	29	14	43	

Reaktionsschema II

(1)



(2)



Damit ist bewiesen, daß die Endiamine **6** und **7** nur durch Weiterreaktion der intermediär entstehenden Diazomethane **9** mit im Überschuß vorhandenem **2** gebildet werden.

Ketenaminale können aus den Aryldiazomethanen **9** mit **2** direkt entstehen (s. Reaktionsschema II, Weg a), sie können aber auch über eine thermische Zersetzung von **9** in Stickstoff und das Ausgangsprodukt **4** (s. oben) und dessen Weiterreaktion mit **2** gebildet werden.

Die Bildung der Endiamine und Ketenaminale aus monoaryl-substituierten Diazomethanen und **2** wird im Reaktionsschema II gedeutet:

1. Es erfolgt ein nucleophiler Angriff des Diazomethans am Aminalester, unter N₂-Abspaltung entsteht ein Carbonium-Ion **B**, das unter Abspaltung von tert.-Butylalkohol in das Ketenaminal (Weg a) übergeht oder (und) nach einer 1.2-Verschiebung der Dimethylamino-Gruppe und Abspaltung von tert.-Butylalkohol die Endiamine (Weg b) bildet.

2. Aus dem Aryldiazomethan **9** entsteht unter N₂-Abspaltung das Carben, das mit **2** zu einem Addukt **C** reagiert, aus dem nach einer Art *Stevens*-Umlagerung über das Umlagerungsprodukt **D** nach tert.-Butylalkohol-Abspaltung die Endiamine entstehen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines: Die Ketenaminale **5** und *trans*- bzw. *cis*-Endiamine **6** und **7** sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich, die Umsetzungen und Destillationen wurden daher unter trockenem Wasserstoff als Inertgas vorgenommen.

*2.2-Bis-dimethylamino-1-anilino-1-phenyl-äthyl*en (**3**): 18.1 g (0.1 Mol) *Benzylidenanilin* (**1**)²³ und 34.8 g (0.2 Mol) *Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan* (**2**) werden 6 Stdn. auf 160–170° unter Wasserstoff erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren von *Dimethylamin* und *tert.-Butylalkohol*. Bei der anschließenden Destillation erhält man 17.0 g (60%) rotes Öl, Sdp._{0.01} 126°.

C₁₈H₂₃N₃ (281.4) Ber. C 76.82 H 8.24 N 14.94 Gef. C 76.49 H 8.27 N 14.90

Umsetzungen von Azinen aromatischer Aldehyde mit **2**

Allgemeines: 0.05 Mol Azin und 0.15 Mol **2** wurden 5 Stdn. unter trockenem Wasserstoff auf 160° erhitzt unter gleichzeitigem Abdestillieren von *tert.-Butylalkohol* und *Dimethylamin*. Anschließend wurde überschüss. **2** bei 15 Torr abdestilliert und das Reaktionsprodukt bzw. Isomerengemisch durch fraktionierte Destillation des Rückstandes gewonnen (s. Tab. 1).

Nachweis von elementarem Stickstoff: 20.8 g (0.1 Mol) *Dibenzylidenhydrazin* (**4a**) und 35.0 g (0.2 Mol) **2** werden in einer geschlossenen Apparatur (bestehend aus Reaktionskolben, Liebigkühler, Vakuumvorstoß und Auffangkolben) auf 160° erhitzt, während die Apparatur mit Reinststickstoff gespült wird. Hinter dem Vakuumvorstoß befindet sich eine mit Trockeneis gekühlte Falle, in welcher *Dimethylamin* kondensiert wird. Nachdem sich die Apparatur im thermischen Gleichgewicht befindet, wird die Stickstoffeinleitung abgebrochen und die Apparatur mit einem mit Wasser gefüllten Meßzylinder, der in eine Wasserwanne taucht, verbunden. Hierin wurden nach Einsetzen der Reaktion insgesamt 11 *Stickstoff* aufgefangan, danach ließ die Gasentwicklung nach.

²³) L. A. Bigelow und H. Eatnough, *Org. Syntheses* **8**, 22 (1928).

Umsetzung von *Bis-[p-nitro-benzyliden]-hydrazin* mit **2**: 14.9 g (0.05 Mol) *Bis-[p-nitro-benzyliden]-hydrazin*²⁴ werden mit 26.1 g (0.15 Mol) **2** wie üblich umgesetzt. Wie vorstehend beschrieben, werden 500 ccm *Stickstoff* aufgefangen. Bei der Destillation i. Hochvak. werden bei Sdp._{0.0002} 70° 1.5 g *p.p'-Dinitro-stilben* erhalten. Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einer schwarzen, glasigen Masse. Eine Probe wird in Chloroform gelöst und mit Cyclohexan ausgefällt. Die osmometrische Mol.-Gew.-Bestimmung ergibt Werte von 1153—1472.

Umsetzung von *Dibenzylidenhydrazin* (**4a**) mit *Tris-dimethylamino-methan*¹⁶⁾: 20.8 g (0.1 Mol) **4a** werden mit 14.5 g (0.1 Mol) *Tris-dimethylamino-methan* wie üblich umgesetzt. Ausb. 15.3 g (80%) Isomergemisch **5a** (Hauptprodukt) + **6a** + **7a**, Sdp.₁₄ 118—119° (vgl. Tab. 2).

Nachweis von *Tetraphenyläthylen* (**12**): 7.1 g (0.025 Mol) *N-Benzyliden-N'-diphenylmethylenhydrazin* (**8a**)²⁵ werden mit 17.4 g (0.1 Mol) **2** wie üblich umgesetzt. Bei Sdp.₁₄ 118—122° werden 4.3 g (90%) *2.2-Bis-dimethylamino-1-phenyl-äthylen* (**5a**) abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenig Äthanol gelöst und wieder zur Kristallisation gebracht, das Rohprodukt (3.2 g) nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.1 g (50%) **12**, Schmp. 219—221° (Lit.²⁶⁾: 221°).

Darstellung gemischt substituierter Azine: Molare Mengen (0.05—0.1 Mol) an *Diphenylmethylenhydrazin* und dem entsprechenden *Aldehyd* werden zusammengegeben, wobei unter Erwärmung Wasserabspaltung erfolgt. Die Rohprodukte werden aus Äthanol umkristallisiert.

N-p-Tolylmethylen-N'-diphenylmethylenhydrazin (**8b**): Aus 9.8 g *Diphenylmethylenhydrazin* und 6.0 g *p-Methyl-benzaldehyd* Ausb. 12.5 g (84%), Schmp. 81—83°.

C₂₁H₁₈N₂ (298.4) Ber. C 84.52 H 6.09 N 9.39 Gef. C 84.46 H 6.19 N 9.60

N-[4-Methoxy-benzyliden]-N'-diphenylmethylenhydrazin (**8c**): Aus 9.8 g *Diphenylmethylenhydrazin* und 6.8 g *Anisaldehyd* Ausb. 12.0 g (76%), Schmp. 84—86°.

C₂₁H₁₈N₂O (314.4) Ber. C 80.23 H 5.77 N 8.91 Gef. C 79.98 H 5.55 N 8.81

N-[4-Dimethylamino-benzyliden]-N'-diphenylmethylenhydrazin (**8d**): Aus 19.6 g *Diphenylmethylenhydrazin* und 14.9 g *p-Dimethylamino-benzaldehyd* Ausb. 24.0 g (73%), Schmp. 162°.

C₂₂H₂₁N₃ (327.4) Ber. C 80.70 H 6.47 N 12.83 Gef. C 80.77 H 6.58 N 12.88

N-[naphthyl-(1)-methylen]-N'-diphenylmethylenhydrazin (**8e**): Aus 9.8 g *Diphenylmethylenhydrazin* und 7.8 g *α-Naphthylaldehyd* Ausb. 12.5 g (75%), Schmp. 73°.

C₂₄H₁₈N₂ (334.4) Ber. C 86.20 H 5.42 N 8.38 Gef. C 85.98 H 5.57 N 8.47

N-[3-Phenyl-allyliden]-N'-diphenylmethylenhydrazin (**8f**) wird nach I. c.²⁵ dargestellt.

²⁴ G. Minunni und C. Carta-Satta, Gazz. chim. ital. **29** II, 476 (1899).

²⁵ Th. Curtius und F. Rauterberg, J. prakt. Chem. [2] **44**, 204 (1891).

²⁶ W. Schlenk und U. E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. **463**, 15 (1928).