

Vinylamine, XVII<sup>1)</sup>**Hydrazon-Enhydrazin-Tautomerie bei Hydrazonen von Acetessigsäure-Derivaten**Hubertus Ahlbrecht\* und Hermann Henk<sup>2)</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, D-6300 Gießen, Ludwigstr. 21

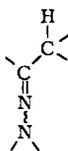
Eingegangen am 27. November 1974<sup>\*)</sup>

Die Kondensationsprodukte unsymmetrisch *N,N*-disubstituierter Hydrazine mit Acetessigsäure-Derivaten (1–6) bestehen in Lösung aus einem Tautomerengemisch von Hydrazon und Enhydrazin. Bei beiden Tautomeren beobachtet man *E-Z*-Isomerie. Die Gleichgewichtskonzentrationen aller vier Isomeren A–D wurden NMR-spektroskopisch in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid und teilweise  $[D_5]$ Brombenzol bestimmt. Die strukturelle Abhängigkeit der Gleichgewichtslagen wird mit Hilfe von linearen freien Enthalpiebeziehungen diskutiert.

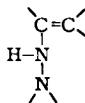
Vinylamines, XVII<sup>1)</sup>**Hydrazone Enhydrazine Tautomerism of Hydrazones of Acetoacetic Acid Derivatives**

Condensation products of asymmetrically *N,N*-disubstituted hydrazines with derivatives of acetoacetic acid (1–6) consist in solution of a mixture of tautomeric hydrazones and enhydrazines. Both tautomers show *E-Z*-isomerism. The equilibrium positions between the four isomers A–D were determined n. m. r.-spectroscopically in  $[D_6]$ dimethylsulfoxide and partially in  $[D_5]$ bromobenzene. The structural dependence of the equilibria is discussed with the aid of linear free enthalpy relationships.

Für Hydrazon-enolisierbarer Carbonylverbindungen ist prinzipiell eine Tautomerisierung zum Enhydrazin möglich.



Hydrazon



Enhydrazin

Eine solche Hydrazon-Enhydrazin-Tautomerie ist auch schon früh diskutiert worden<sup>3)</sup>. Da sie besonders im Hinblick auf den Mechanismus der *Fischerschen* Indolsynthese<sup>4)</sup> und der Osazon-

<sup>\*)</sup> Erweiterte Fassung eines am 13. April 1973 eingegangenen Manuskripts.

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: H. Ahlbrecht, J. Blecher, H. Hanisch, G. Papke und M. Th. Reiner, *Tetrahedron* **29**, 3079 (1973).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. Henk, Diplomarbeit, Univ. Gießen 1971. — <sup>2b)</sup> Dissertation, Univ. Gießen, in Vorbereitung.

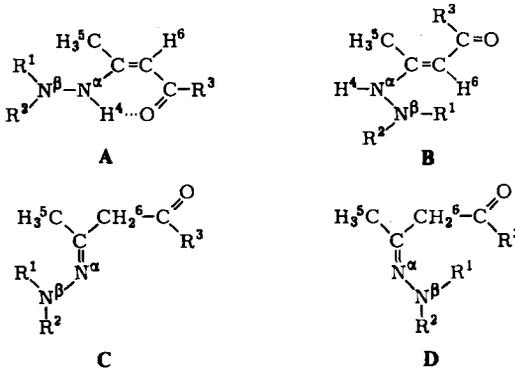
<sup>3)</sup> J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* **266**, 52 (1891); K. v. Auwers und W. Susemihl, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **63**, 1072 (1930); E. Enders in *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl-Müller), Bd. 10/2, 4. Aufl., S. 492, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.

<sup>4)</sup> B. Robinson, *Chem. Rev.* **63**, 373 (1963).

bildung<sup>5)</sup> von Interesse ist, wurde nach ihr häufig gesucht<sup>5)</sup>. Allerdings gelang es erst in jüngster Zeit, diese Tautomerie nachzuweisen.

So wurde NMR-spektroskopisch gezeigt, daß das Additionsprodukt von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester aus einem Hydrazone-Enhydrazin-Gemisch besteht<sup>6)</sup>. Gleiches wurde IR-spektroskopisch für die Kondensationsprodukte unsymmetrisch disubstituierter Hydrazine mit  $\alpha$ -Acyl- $\gamma$ -lactonen<sup>7)</sup> und  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketoestern<sup>8)</sup> nachgewiesen. Für letztere wurde auch der Einfluß eines  $\alpha$ -ständigen Substituenten auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes bestimmt<sup>9)</sup>. Wir selbst haben IR- und NMR-spektroskopisch Hydrazone-Enhydrazin-Tautomerie bei unsymmetrisch disubstituierten Hydrazonen des Acetessigsäure-äthylesters nachgewiesen<sup>10)</sup> und erste Untersuchungen der Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte durchgeführt<sup>11)</sup>.

Schema 1



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1a-j	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	a N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2a-j	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
3a-j	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	c NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)
4h	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	d NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
5h	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	e NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)
6h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	f NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)
			g NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)
			h OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
			i OCH <sub>3</sub>
			j OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<sup>5)</sup> H. Simon und W. Moldenhauer, Chem. Ber. 100, 1949 (1967); J. Buckingham, Quart. Rev. 23, 37 (1969).

<sup>6)</sup> N. D. Heindel und P. D. Kennewell, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 757; N. D. Heindel, P. D. Kennewell und M. Pfau, J. Org. Chem. 35, 80 (1970).

<sup>7)</sup> T. A. Favorskaya, S. I. Yakimovich und L. N. Ignatyuk, Zh. Org. Khim. 6, 1182 (1970) [C. A. 73, 65984a (1970)].

<sup>8)</sup> T. A. Favorskaya, V. V. Fedorova, S. I. Yakimovich und A. M. Kutnevich, Zh. Org. Khim. 6, 1177 (1970) [C. A. 73, 66092v (1970)]; T. A. Favorskaya, N. Yu. Baron, V. A. Khrustalev und S. I. Yakimovich, Zh. Org. Khim. 6, 2628 (1970) [C. A. 74, 63849g (1971)].

<sup>9)</sup> T. A. Favorskaya, S. I. Yakimovich und V. A. Khrustalev, Zh. Org. Khim. 8, 2250 (1972) [C. A. 78, 97040j (1973)].

<sup>10)</sup> H. Ahlbrecht, Tetrahedron Lett. 1971, 545.

<sup>11)</sup> H. Ahlbrecht und M. Th. Heib, Tetrahedron Lett. 1971, 549.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Darstellung einiger hydrazon-enhydrazin-tautomerer Acetessigsäureester und -amide und untersucht die Abhängigkeit der Gleichgewichte von den elektronischen Eigenschaften des Substituenten am  $N^{\beta}$  und im Säurerest ( $R^2$  und  $R^3$  in Schema 1).

## Ergebnisse

Alle in Schema 1 aufgeführten Verbindungen 1–6 wurden durch Kondensation der Acetessigsäureester und -amide mit den entsprechenden unsymmetrisch *N,N*-disubstituierten Hydrazinen erhalten. Bei 1, 2, 4 und 5 handelt es sich um gelbe bis orangerote hochviskose Öle, die bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zum Teil glasig erstarren und von denen nur wenige kristallin zu erhalten sind. Die Verbindungen 3 und 6 fallen dagegen in der Regel kristallin an. Alle Kondensationsprodukte sind beständig und können an der Luft gehandhabt werden.

In jedem Fall lassen sich IR- und vor allem NMR-spektroskopisch die vier Isomeren A–D nachweisen.

### IR-Spektren

Als Beispiel sei das IR-Spektrum der Verbindung 2h diskutiert. Die frisch destillierte Verbindung, ein Öl, aufgenommen als Film, hat eine breite Bande im Bereich der NH-Schwingungen bei  $3200\text{ cm}^{-1}$ , die Enhydrazin anzeigt. Aufschlußreicher ist der Carbonylbereich. Man findet eine intensive Bande bei  $1655$  sowie eine schwache bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Nach Untersuchungen an analogen  $\beta$ -Aminoacrylsäureestern<sup>12)</sup> handelt es sich um die C=O-Schwingung der beiden stereoisomeren Enhydrazine A und B, wobei die Bande bei  $1655$  der Z-Form A mit intramolekularer Wasserstoffbrücke zukommt.

Die Absorption einer nicht konjugierten Estergruppe bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  weist auf Hydrazon hin. In den nicht-tautomerisierenden Enaminen des Acetessigesters tritt in diesem Bereich keine Bande auf<sup>13)</sup>. Eine intensive Bande bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  ist der Schwingung der C=C<sup>12)</sup> und vermutlich auch der C=N-Doppelbindung zuzuordnen.

Beläßt man das zuerst erhaltene Öl einige Zeit bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , so erstarrt es. Im IR-Spektrum des Festkörpers (in Nujol) findet man bei raschem Arbeiten und Kühlen der Probe die Banden bei  $1690$  und  $1735\text{ cm}^{-1}$  nur angedeutet. Er besteht demnach überwiegend aus dem Enhydrazin A. Kühlt man nicht, erhält man das Spektrum des Öls. Das zeigt, daß A in B und Hydrazon übergeht. IR-spektroskopisch läßt sich die E-Z-Isomerie im Hydrazon nicht nachweisen. Unsere Ergebnisse stehen in Einklang mit denen in Lit.<sup>8)</sup>.

Die für 2h diskutierten Banden findet man bei allen Esterderivaten h–j, bei den Amiden a–g sind die Verhältnisse komplizierter.

### NMR-Spektren

Als repräsentativ für die Substanzklasse sei das NMR-Spektrum von 1h ausführlich besprochen. Die NMR-Daten der übrigen Verbindungen finden sich in Tab. 1.

<sup>12)</sup> R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem Ber. 99, 2526 (1966).

<sup>13)</sup> H. P. Schad, Helv. Chim. Acta 38, 1117 (1955).

## Nachweis eines reversiblen Gleichgewichtes zwischen vier Isomeren

Eine einige Zeit bei  $-20^{\circ}\text{C}$  belassene Probe von **1h** liefert in  $[\text{D}_6]$ DMSO sofort nach dem Lösen das NMR-Spektrum der Abb. 1a.

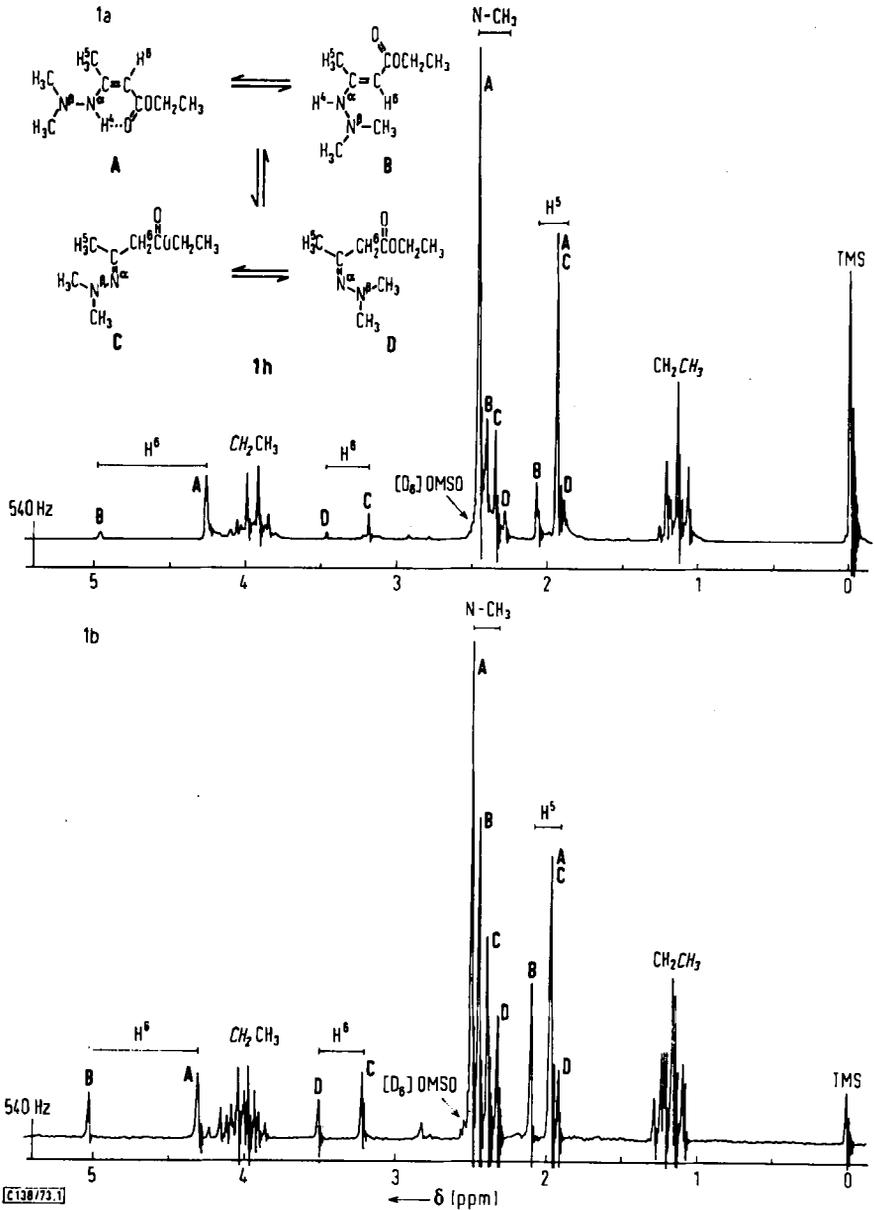


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **1h** in  $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid sofort nach dem Lösen (a) und nach Erreichen des Gleichgewichtes bei  $60^{\circ}\text{C}$  (b)

Vier Singulettis zwischen 2.3 und 2.5 ppm, die nach ihrer Gesamtintensität von 6H den beiden  $N^{\beta}$ -CH<sub>3</sub>-Gruppen ( $R^1$  und  $R^2$ ) zuzuordnen sind, deuten auf die Existenz von vier Isomeren hin, von denen eines deutlich überwiegt. Beläßt man die Probe einige Tage bei 60°C, so beobachtet man das in Abb. 1b gezeigte Spektrum. Die in Abb. 1a nur schwach ausgeprägten  $N^{\beta}$ -CH<sub>3</sub>-Signale der drei im Unterschluß vorhandenen Isomeren haben auf Kosten des Signals des Hauptisomeren zugenommen. Temperaturerhöhung führt zu weiteren Verschiebungen der Signalintensitäten, nach anschließendem Abkühlen auf 60°C erhält man wieder die ursprünglichen Verhältnisse. Damit ist gezeigt, daß ein *reversibles Gleichgewicht* zwischen vier Isomeren vorliegt.

Gleichzeitig ändern sich mit den Intensitäten der  $N^{\beta}$ -CH<sub>3</sub>-Signale die anderer Signale, die es erlauben, die Struktur der vier Isomeren als A–D in Schema 1 zu bestimmen.

#### Enhydrazine A und B

Nach den IR-spektroskopischen Befunden hat das Hauptisomere in Abb. 1a die Enhydrazinstruktur A. Das wird NMR-spektroskopisch bestätigt durch ein mit [D<sub>4</sub>]Methanol austauschbares breites Singulett bei  $\delta = 9.0$  ppm (in Abb. 1a nicht gezeigt), dessen starke paramagnetische Verschiebung eine intramolekulare Wasserstoffbrücke anzeigt und das H<sup>4</sup> (A) zuzuordnen ist. Weitere typische Signale sind das Singulett im Vinylbereich bei  $\delta = 4.35$  (H<sup>6</sup>(A)) und das Singulett bei  $\delta = 1.97$  ppm, das der C-CH<sub>3</sub>-Gruppe (H<sup>5</sup>(A)) entspricht. Die zweite Enhydrazin-Form B läßt sich in Abb. 1b an dem zweiten Singulett im Vinylbereich bei  $\delta = 5.07$  erkennen. Entsprechend findet man ein Singulett bei  $\delta = 2.10$  (H<sup>5</sup>(B)) und ein austauschbares Singulett bei  $\delta = 7.3$  (H<sup>4</sup>(B)), das in Abb. 1b nicht gezeigt ist.

Diese Zuordnung wird dadurch weiter gesichert, daß man in allen Verbindungen außer 1 eine Allylkopplung  $J_{5,6}$  von etwa 0.7 Hz im Isomeren A findet. Auch stimmt die relative chemische Verschiebung der Vinyl- und C-CH<sub>3</sub>-Signale mit der des strukturell ähnlichen 3-(Benzylamino)crotonsäureesters überein, bei dem ebenfalls das Signal des Vinylprotons wie das der Methylgruppe an der Doppelbindung in der E-Form (entsprechend B) bei tieferem Feld liegt<sup>14)</sup>. Dies gilt für alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme von 3, bei denen die relative chemische Verschiebung der Vinylsignale nicht mehr signifikant ist.

Ein weiteres Argument liefert die Lösungsmittelabhängigkeit der Signalintensitäten. Man beobachtet in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid relativ zu [D<sub>5</sub>]Brombenzol eine Zunahme der B zugeschriebenen Signale. Das Verhalten ist typisch für Enamine mit intramolekularen Wasserstoffbrücken, bei denen immer die E-Form (B) durch Lösungsmittel, die gute Akzeptoren für Wasserstoffbrücken sind, begünstigt wird.

Die in Abb. 1b angegebene Zuordnung der N-CH<sub>3</sub>-Signale beruht auf Intensitätsvergleich.

#### Hydrazone C und D

Die beiden Hydrazonformen sind bei 1h an zwei Singulettis der CH<sub>2</sub>-Gruppen (H<sup>6</sup>) unterschiedlicher Intensität bei  $\delta = 3.24$  und 3.53 ppm zu erkennen, denen im allgemeinen (s. Tab. 1), auch zwei Singulettis für die C-CH<sub>3</sub>-Gruppen (H<sup>5</sup>) entsprechen. Im vorliegenden Fall ist allerdings eines dieser Signale durch das Signal der C-CH<sub>3</sub>-Gruppe von A (H<sup>5</sup>(A)) verdeckt.

<sup>14)</sup> G. O. Dudek und G. P. Volpp, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2697 (1963).

Tab. 1. NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen 1–6 in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid  
 (Werte in Klammern in [D<sub>2</sub>]Brombenzol) bei 60°C

Nr.	R <sup>3</sup>	H <sup>a</sup>				H <sup>b</sup>				H <sup>c</sup>				NCH <sub>3</sub>			
		A	B	A <sup>b)</sup>	B	H <sup>b</sup>	C	D	A <sup>c)</sup>	B	C	D	A	B	C	D	
1a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.85 (10.30)	— <sup>d)</sup>	1.92	2.03	1.92	1.83	4.55	— <sup>d)</sup>	3.22	3.54	2.44	— <sup>d)</sup>	2.38	2.32		
1b	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.45 (9.85)	— <sup>d)</sup>	1.95	2.10	1.95	1.88	4.48	— <sup>d)</sup>	3.12	3.48	2.45	— <sup>d)</sup>	2.38	2.33		
1c	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	9.45 (9.75)	7.20	1.95	2.16	2.01	1.95	4.52	5.35	3.24	3.60	2.48	2.45	2.40	2.38		
1d	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.55 (9.85)	— <sup>e)</sup>	1.99	2.18	2.02	1.97	4.62	5.45	3.31	3.67	2.50	2.46	2.42	2.38		
1e	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	9.30	— <sup>e)</sup>	1.92	2.13	1.96	1.92	4.47	5.28	3.23	3.55	2.43	2.43	2.36	2.30		
1f	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)	9.60	7.15	1.99	2.19	2.01	1.97	4.60	5.42	3.36	3.69	2.52	2.49	2.42	2.37		
1g	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	9.60 (9.80)	7.35	2.01	2.18	2.01	1.97	4.60	5.40	3.36	3.68	2.52	2.49	2.40	2.36		
1h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.00 (9.20)	7.30	1.97	2.10	1.97	1.92	4.35	5.07	3.24	3.53	2.52	2.45	2.40	2.33		
1i	OCH <sub>3</sub>	9.10 (9.10)	7.25	1.96	2.07	1.96	1.90	4.32	5.02	3.24	— <sup>e)</sup>	2.49	2.44	2.37	2.30		
1j	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.15 (9.35)	— <sup>e)</sup>	2.02	2.17	1.97	1.93	4.47	5.15	3.34	3.62	2.55	2.51	2.42	2.33		
2a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	— (11.00)	— <sup>e)</sup>	1.85	2.15	1.93	2.08	4.87	5.15	3.46	3.52	— <sup>e)</sup>	— <sup>e)</sup>	— <sup>e)</sup>	— <sup>e)</sup>		
2b	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.35 (10.60)	— <sup>e)</sup>	1.83	2.32	1.98	2.16	4.82	5.20	3.42	3.53	3.12	3.07	3.01	2.98		

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>		H <sup>5</sup>			H <sup>6</sup>			NCH <sub>3</sub>					
		A	B	A <sup>b)</sup>	B	C	D	A <sup>c)</sup>	B	C	D	A	B	C	D
2c	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	10.15 (10.45)	7.95	1.89	2.31	2.02	2.16	4.80	5.20	3.42	3.57	3.12	3.10	3.00	2.96
2d	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.35 (10.60)	8.20	1.90	2.34	2.04	2.20	4.90	5.30	3.55	3.65	3.15	3.13	3.04	3.00
2e	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	10.15	8.15	1.90	2.29	2.01	2.16	4.80	5.20	3.50	3.60	3.11	3.07	2.99	2.95
2f	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)	10.30	8.30	1.93	2.35	2.06	2.20	4.90	5.30	3.58	3.66	3.15	3.12	3.03	3.00
2g	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	10.30 (10.40)	8.40	1.95	2.34	2.04	2.19	4.86	5.28	3.60	3.67	3.15	3.10	3.00	2.96
2h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.60 (9.87)	8.58	1.88	2.24	1.97	2.13	4.58	4.83	3.47	3.57	3.09	3.04	2.98	2.90
2i	OCH <sub>3</sub>	9.60 (9.90)	8.50	1.90	2.23	1.96	2.12	4.60	4.80	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>	3.12	3.05	2.98	2.90
2j	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.60 (9.90)	8.55	1.92	2.25	1.95	2.12	4.65	4.88	3.53	3.62	3.14	3.05	2.96	2.88
3a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.75	- <sup>e)</sup>	1.80	2.21	1.96	2.16	4.82	5.07	3.57	3.52	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>	- <sup>d)</sup>
3b	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.37 (10.60)	- <sup>e)</sup>	1.75	2.26	1.95	2.18	4.85	5.10	3.50	3.44	3.26	3.24	3.18	3.15
3c	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	10.40	8.40	1.80	2.30	2.02	2.22	4.90	4.97	3.54	3.50	3.28	3.28	3.20	3.20
3d	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10.46 (10.60)	8.52	1.83	2.32	2.04	2.25	4.95	5.02	3.58	3.54	3.29	3.29	3.20	3.20

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>		H <sup>5</sup>				H <sup>6</sup>				NCH <sub>3</sub>			
		A	B	A <sup>b)</sup>	B	C	D	A <sup>c)</sup>	B	C	D	A	B	C	D
3e	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	10.20	8.36	1.80	2.28	2.00	2.20	4.82	4.90	3.54	3.48	3.24	3.24	3.16	3.16
3f	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)	10.50	8.70	1.86	2.37	2.08	2.28	5.00	5.10	3.67	3.63	3.33	3.28	3.24	3.22
3g	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	10.50 — <sup>b)</sup>	8.80	1.89	2.37	2.08	2.28	5.00	5.08	3.70	3.65	3.33	3.33	3.23	3.23
3h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.88 (9.84)	8.90	1.83	2.25	2.03	2.22	4.70	4.62	3.55	3.49	3.28	3.24	3.20	3.14
3i	OCH <sub>3</sub>	9.84 (9.84)	8.93	1.83	2.25	2.02	2.21	4.70	4.62	— <sup>d)</sup>	— <sup>d)</sup>	3.28	3.24	3.18	3.12
3j	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	9.90 (9.84)	9.00	1.83	2.28	2.00	2.20	4.77	4.70	3.63	3.57	3.28	3.24	3.16	3.10
4h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.60 (9.87)	8.42	1.93	2.22	1.96	2.04	4.58	4.95	3.45	3.50	3.06	3.01	2.95	2.86
5h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.72 (9.85)	8.62	1.88	2.24	2.00	2.15	4.63	4.82	3.45	3.50	3.14	3.09	3.00	2.94
6h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10.01 (10.40)	9.25	1.90	2.25	1.75	2.18	4.67	5.00	3.48	3.38	—	—	—	—

<sup>a)</sup> In ppm mit TMS (innerer Standard) = 0 ppm.

<sup>b)</sup> Bei 2–6 d,  $J_{5,6} \approx 0.7$  Hz, bei 1 keine Aufspaltung.

<sup>c)</sup> Bei 2–6 g,  $J_{5,6} \approx 0.7$  Hz, bei 1 keine Aufspaltung.

<sup>d)</sup> Wegen des geringen Gehaltes an B nicht gefunden.

<sup>e)</sup> Von Aromatensignalen verdeckt.

<sup>f)</sup> Durch N-Methylgruppe des Amids überlagert.

<sup>g)</sup> Durch O-Methylgruppe des Esters überlagert.

<sup>h)</sup> Unlöslich in [D<sub>2</sub>]Brombenzol.

Tab. 2. Gleichgewicht der tautomeren Verbindungen 1–6 in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (Werte in Klammern  $[D_3]$ Brombenzol) bei 60°C

Nr.	$R^3$	Mol-%						log K			
		A	B	C	D	A + B	C + D	(A + B)/(C + D)	B/A	B/(C + D)	A/(C + D)
1a	$N(CH_3)_2$	14	1	55	30	15	85	-0.751	-1.177	-1.959	-0.777
1b	$NHCH_2C_6H_5$	16	2	54	28	18	82	-0.658	-0.932	-1.640	-0.705
1c	$NHC_6H_4OCH_3$ (4)	27	4	46	23	31	69	-0.342	-0.768	-1.178	-0.410
1d	$NHC_6H_5$	31	7	39	23	38	62	-0.208	-0.661	-0.961	-0.292
1e	$NHC_6H_4Cl$ (4)	41	9	32	18	50	50	0.006	-0.674	-0.752	-0.077
1f	$NHC_6H_4CO_2C_2H_5$ (4)	55	12	22	11	67	33	0.305	-0.644	-0.428	0.216
1g	$NHC_6H_4NO_2$ (4)	51	21	22	6	72	28	0.400	-0.394	-0.141	0.253
1h	$OC_2H_5$	44	27	17	12	71	29	0.390	-0.212	-0.029	0.183
1i	$OCH_3$	41	31	17	11	72	28	0.412	-0.134	0.055	0.173
1j	$OCH_2C_6H_5$	40	36	16	8	76	24	0.510	-0.068	0.182	0.234
2a	$N(CH_3)_2$	26	5	50	19	31	69	-0.352	-0.775	-1.194	-0.420
2b	$NHCH_2C_6H_5$	24	7	49	20	31	69	-0.355	-0.545	-1.011	-0.463
2c	$NHC_6H_4OCH_3$ (4)	36	17	33	14	53	47	0.057	-0.314	-0.429	-0.115
2d	$NHC_6H_5$	43	16	31	10	59	41	0.150	-0.425	-0.412	0.011
2e	$NHC_6H_4Cl$ (4)	43	26	23	8	69	31	0.349	-0.215	-0.073	0.142
2f	$NHC_6H_4CO_2C_2H_5$ (4)	47	31	17	5	78	22	0.546	-0.187	0.146	0.333
2g	$NHC_6H_4NO_2$ (4)	44	41	11	4	85	15	0.755	-0.026	0.441	0.467
2h	$OC_2H_5$	33 (73)	50 (4)	12 (17)	5 (6)	83 (77)	17 (23)	0.692 (0.529)	0.188	0.476 (-0.710)	0.286 (0.502)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>3</sup>	Mol.-%				A + B	C + D	(A + B)/(C + D)	log K		A/(C + D)
		A	B	C	D				B/A	B/(C + D)	
2i	OCH <sub>3</sub>	31	55	9	5	86	14	0.802	0.253	0.609	0.356
2j	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	28	59	9	4	87	13	0.840	0.318	0.669	0.352
3a	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	5	58	22	20	80	-0.610	-0.524	-1.248	-0.723
3b	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14	9	52	25	23	77	-0.519	-0.185	-0.922	-0.737
3c	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	25	19	40	16	44	56	-0.105	-0.116	-0.469	-0.353
3d	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26	24	37	13	50	50	0.005	-0.042	-0.317	-0.275
3e	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(4)	27	30	30	13	57	43	0.124	0.039	-0.159	-0.197
3f	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)	33	34	23	10	67	33	0.311	0.005	0.012	0.007
3g	NHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(4)	33	44	17	6	77	23	0.517	0.135	0.278	0.143
3h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20 (61)	59 (5)	14 (26)	7 (8)	79 (66)	21 (34)	0.584 (0.281)	0.459	0.454 (-0.842)	-0.005 (0.248)
3i	OCH <sub>3</sub>	22	61	12	5	83	17	0.690	0.451	0.558	0.108
3j	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	20	63	12	5	83	17	0.704	0.502	0.585	0.083
4h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37 (77)	46 (3)	3 (14)	4 (6)	83 (80)	17 (20)	0.674 (0.592)	0.100	0.420 (-0.870)	0.320 (0.578)
5h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27 (71)	54 (3)	13 (19)	6 (7)	81 (74)	19 (26)	0.635 (0.461)	0.380	0.461 (-0.893)	0.155 (0.441)
6h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	22	62	12	4	84	16	0.720	0.446	0.586	0.140



Ein Vergleich zeigt deutlich, daß Ersatz einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe am  $\text{N}^{\beta}$  durch Phenyl (Übergang **1h**  $\rightarrow$  **2h**) eine *paramagnetische* Verschiebung der Signale *trans*-ständiger Alkylgruppen um etwa 0.2 ppm zur Folge hat, während die *cis*-ständiger Gruppen praktisch nicht beeinflußt werden. Dies legt an sich die umgekehrte Zuordnung nahe, da man erwarten sollte, daß Effekte bei der dem Zentrum der strukturellen Änderung *näheren* Alkylgruppe auftreten sollten. Allerdings hat schon Karabatsos<sup>19)</sup> darauf hingewiesen, daß Unterschiede der chemischen Verschiebung in *E-Z*-isomeren Phenylhydrazonen nicht durch Anisotropieeffekte des Phenylkerns hervorgerufen werden. Dies läßt sich dadurch erklären, daß nur die in Schema 2 für **2h** angegebenen Rotameren bezüglich der N–N-Bindung auftreten, bei denen der größere Phenylkern vom Restsystem abgewendet ist (geringste sterische Hinderung) und es daher auch kaum magnetisch beeinflußt. Damit läßt sich zwanglos die Lagekonstanz *cis*-ständiger Alkylgruppen in **1** und **2** verstehen, da sie in erster Näherung die gleiche chemische Umgebung besitzen. Das gilt auch für die Verbindungen **3–5**. Bestätigt wird dies durch die Daten von **6h**. Ersatz auch der zweiten  $\text{CH}_3$ -Gruppe am  $\text{N}^{\beta}$  durch Phenyl (Übergang **2h**  $\rightarrow$  **6h**) führt zu einer *diamagnetischen* Verschiebung von etwa 0.2 ppm, nun aber der Signale *cis*-ständiger Alkylgruppen, während die Signale der *trans*-ständigen Alkylgruppen kaum beeinflußt werden. Nach Modellbetrachtungen muß der zweite Phenylkern aus sterischen Gründen nahezu senkrecht zur C=N-Doppelbindungsebene stehen. Eine benachbarte Alkylgruppe gerät daher in seinen diamagnetischen Anisotropiebereich. Für die *paramagnetische* Verschiebung *trans*-ständiger Gruppen beim Übergang **1h**  $\rightarrow$  **2h** ist somit nicht die Anisotropie des Phenylkerns verantwortlich, sondern andere, nicht leicht abzuschätzende Änderungen des Hydrazonsystems.

#### Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen

Bei **2–6** wurden die Gleichgewichte an den Signalen der C- $\text{CH}_3$ -Gruppen, bei **1** an den Vinylsignalen (A, B) und denen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen (C, D) bestimmt. Dazu wurden die Signale im gedehnten Spektrum pro Messung 10–20 mal elektronisch integriert, die Stufenhöhen ausgemessen und mit einem programmierten Tischrechner ausgewertet. Die in Tab. 2 zusammengestellten log *K*-Werte sind Mittelwerte aus 2–3 Messungen und wurden direkt errechnet. Anschließend wurden die Prozentzahlen aufgerundet. Der mittlere Fehler des Mittelwertes einer Messung lag bei maximal 0.5%. Bei verschiedenen Messungen ließen sich die Molprozent mit einer Maximalabweichung von 1% reproduzieren.

Die Gleichgewichtseinstellung wurde überprüft. Bei 60°C war bei **1, 2, 4–6** das Gleichgewicht nach etwa 3 Tagen, bei **3** nach einer Woche erreicht. Wegen der Konzentrationsabhängigkeit des A/B-Gleichgewichtes wurde in starker Verdünnung gemessen.

#### Diskussion

Die Kondensationsprodukte von Acetessigsäureester mit Ammoniak sowie primären aliphatischen<sup>20)</sup> und aromatischen<sup>21)</sup> Aminen liegen als Enamine vor, die tautomere Iminform wurde bisher nur bei  $\alpha$ -alkylierten Acetessigsäureestern nachgewiesen<sup>22)</sup>. Bei

<sup>19)</sup> G. J. Karabatsos, F. M. Vane, R. A. Taller und N. Hsi, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3351 (1964).

<sup>20)</sup> A. G. Sánchez, M. T. Aldave und U. Scheidegger, J. Chem. Soc. C **1968**, 2570.

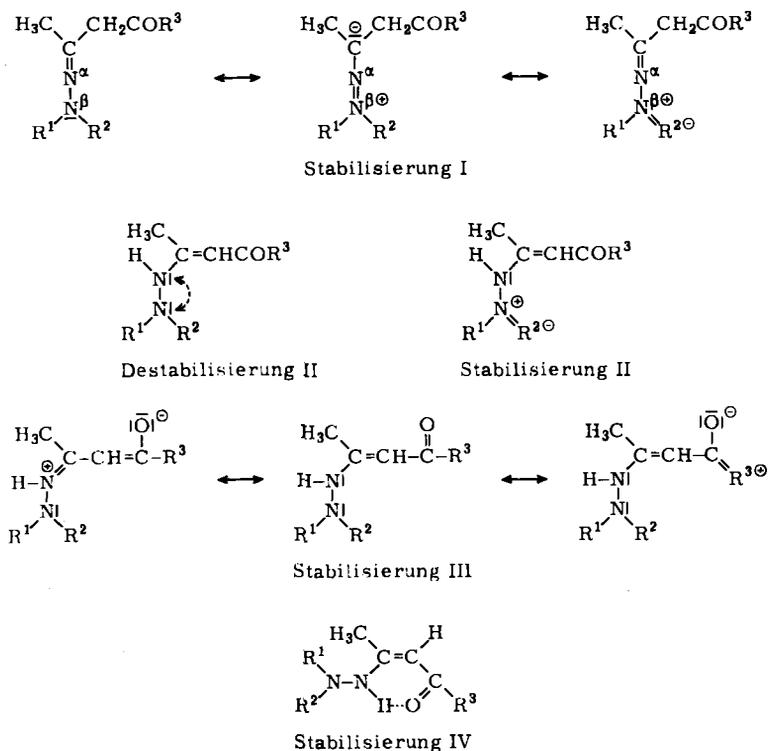
<sup>21)</sup> W. Werner, Tetrahedron **27**, 1755 (1971).

<sup>22)</sup> T. A. Favorskaya, S. I. Yakimovich und V. A. Khrustalev, Zh. Org. Khim. **7**, 2626 (1971) [C. A. **76**, 72 165 z (1972)].

1–6 findet man dagegen Imin-Enamin-Tautomerie. Die Einführung eines Stickstoffatoms ( $N^\beta$ ) am Enaminstickstoff ( $N^\alpha$ ) begünstigt somit die Iminform. Das zeigt sich auch daran, daß Hydrazone des Hydratropaldehyds, dessen Imine hohe Enamingehalte zeigen<sup>23)</sup>, nicht nachweisbar zum Enhydrazin tautomerisieren<sup>24)</sup>. Der Effekt kann durch eine Stabilisierung des Hydrazons relativ zum Imin und/oder eine Destabilisierung des Enhydrazins relativ zum Enamin verursacht werden.

Die Hydrazonstabilisierung ist gut zu verstehen, wenn man die Hydrazone als Aza-Enamine<sup>25)</sup> auffaßt. Das einsame Elektronenpaar am  $N^\beta$  wird in das  $\pi$ -System der  $C=N^\alpha$ -Doppelbindung einbezogen (Stabilisierung I in Schema 3). Diese Wechselwirkung, die möglichst weitgehende Koplanarität der Substituenten am Iminokohlenstoff und  $N^\beta$  erfordert, ist überzeugend für die relativen Stabilitäten von *E-Z*-isomeren Hydrazonen verantwortlich gemacht worden<sup>17)</sup>.

Schema 3



Eine Destabilisierung von Enhydrazinen relativ zu Enaminen ist nach unseren Ergebnissen ebenfalls zu erwarten. So findet man bei den imin-enamin-tautomeren Anilen des Propiophenons<sup>26)</sup>, Isobutyrophenons<sup>26)</sup> und Hydratropaldehyds<sup>1)</sup> die niedrigsten En-

<sup>23)</sup> H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R. D. Kalas, *Tetrahedron* **28**, 5481 (1972).

<sup>24)</sup> J. Blechre, Dissertation, Univ. Gießen 1970.

<sup>25)</sup> R. Brehme und H. E. Nikolajewski, *Tetrahedron* **25**, 1159 (1969).

<sup>26)</sup> H. Ahlbrecht und S. Fischer, *Tetrahedron* **29**, 659 (1973).

amingehalte in den Kondensationsprodukten mit 4-Dimethylaminoanilin. Dafür haben wir eine die Enaminform destabilisierende „Donator-Donator-Wechselwirkung“ verantwortlich gemacht<sup>1)</sup>. Im Fall der Enhydrazine besteht sie in einer Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den beiden Stickstoffatomen (Destabilisierung II in Schema 3). Welchen elektronischen Einfluß sollte ein Substituent am N<sup>β</sup> haben? Erweiterung der Konjugation durch Einführung eines π-Akzeptors am N<sup>β</sup> sollte wie bei den Enaminen<sup>1, 16)</sup> die Hydrazonform stabilisieren (Stabilisierung I in Schema 3). Andererseits sollte er im Enhydrazin durch Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am N<sup>β</sup> dessen destabilisierende Wechselwirkung mit dem am N<sup>α</sup> herabsetzen (Stabilisierung II in Schema 3).

Danach sollte der Einfluß eines Substituenten am N<sup>β</sup> auf die Stabilität beider Tautomerer gleichsinnig sein. Er ist damit schwer vorherzusagen.

Der Substituent R<sup>3</sup> im Säurerest sollte dagegen hauptsächlich in der Enhydrazinform wirksam werden, da im Hydrazon keine Konjugation möglich ist. Allerdings ist auch sein Einfluß wegen der auftretenden *E-Z*-Isomerie nicht leicht vorauszusehen. Einmal wird durch eine Abnahme der Donatoreigenschaft von R<sup>3</sup> die Delokalisierung des Enhydrazinsystems gesteigert, was zu einer Stabilisierung vor allem der *E*-Form B führt (Stabilisierung III in Schema 3). Andererseits verringert dies die Elektronendichte am Carbonylsauerstoff, was eine Schwächung der intramolekularen Wasserstoffbrücke (IV in Schema 3) und damit eine relative Destabilisierung der *Z*-Form A zur Folge hat. Änderungen in R<sup>3</sup> sollten sich daher stark auf das B/A-Gleichgewicht auswirken.

#### Abhängigkeit der Gleichgewichte vom Substituenten R<sup>2</sup> am N<sup>β</sup>

Um den Einfluß von R<sup>2</sup> zu erfassen, haben wir bei konstantem R<sup>3</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> den Rest R<sup>2</sup> von 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4h) über C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (2h) und 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (5h) bis 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3h) variiert und die Gleichgewichte in [D<sub>5</sub>]Brombenzol und [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid bestimmt. Wie die Werte in Tab. 2 zeigen, wird das B/A-Gleichgewicht durch das Lösungsmittel stark in dem schon erwähnten Sinne beeinflusst. Die Möglichkeit zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid begünstigt das Enhydrazin B. Dagegen findet man in beiden Lösungsmitteln nahezu das gleiche C/D-Verhältnis, nämlich zwischen 2 und 3.

Untersucht man die Abhängigkeit der Gleichgewichte vom Substituenten R<sup>2</sup>, so beobachtet man eine leichte Zunahme der Hydrazonanteile mit steigendem Elektronenzug, die in [D<sub>5</sub>]Brombenzol (4h 20% Hydrazon, 3h 34% Hydrazon) stärker ist als in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid (4h 17% Hydrazon; 3h 21% Hydrazon). Wie die Korrelationsrechnungen Nr. 1 und 2 in Tab. 3 und ihre graphische Darstellung in Abb. 2 zeigen, läßt sich die Substituentenabhängigkeit gut durch den Hammett-σ-Wert beschreiben.

Überraschend werden die Ergebnisse, wenn man die Gleichgewichte zwischen den Hydrazonen, die wir wegen des nahezu konstanten C/D-Verhältnisses zusammengefaßt haben, und den beiden Enhydrazinen A und B getrennt betrachtet.

Man erhält zwei Parallelen der Steigung 0 für das Gleichgewicht B/(C + D) (Nr. 3 und 4 in Abb. 2). Es ist also in beiden Lösungsmitteln unabhängig vom Substituenten R<sup>2</sup>. B ist in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid gegenüber [D<sub>5</sub>]Brombenzol um etwa 2 kcal/mol begünstigt.

Tab. 3. Ergebnisse der Korrelationsrechnungen für  $\log K = \rho\sigma^n + n$  in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (Nr. 1, 3, 5) und  $[D_5]$ Brombenzol (Nr. 2, 4, 6)

Nr.	K	$\rho$	n	r	s
1	(A + B)/(C + D)	$-0.10 \pm 0.03$	$0.66 \pm 0.01$	-0.916	0.02
2	(A + B)/(C + D)	$-0.30 \pm 0.02$	$0.52 \pm 0.01$	-0.997	0.01
3	B/(C + D)	$0.02 \pm 0.04$	$0.45 \pm 0.02$	0.370	0.03
4	B/(C + D)	$-0.02 \pm 0.13$	$-0.82 \pm 0.06$	-0.128	0.10
5	A/(C + D)	$-0.32 \pm 0.04$	$0.25 \pm 0.02$	-0.984	0.03
6	A/(C + D)	$-0.32 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.01$	-0.998	0.01

<sup>27)</sup> Es wurden die in Lit. <sup>27)</sup> angegebenen  $\sigma$ -Werte verwendet.

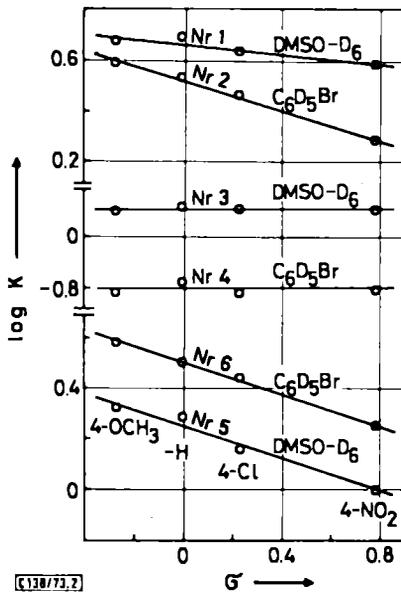


Abb. 2. Diagramm der Hammett-Korrelationen Nr. 1–6 der Tab. 3.

Untersuchte Gleichgewichte: Nr. 1, 2 (A + B)/(C + D)  
 Nr. 3, 4 B/(C + D)  
 Nr. 5, 6 A/(C + D)

Ebenfalls zwei Parallelen der Steigung  $-0.32$  erhält man für  $A/(C + D)$  (Nr. 5 und 6 in Abb. 2). Nur A wird also mit steigender Elektronegativität von  $R^2$  gegenüber den Hydratzen destabilisiert, und zwar wieder in beiden Lösungsmitteln gleich. A ist in  $[D_5]$ -Brombenzol gegenüber  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid um etwa  $0.4$  kcal/mol begünstigt. Daß in  $[D_5]$ -Brombenzol (Nr. 2) die Abhängigkeit des Hydraton-Enhydratgleichgewichtes von  $R^2$  größer ist als in  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid (Nr. 1), erklärt sich somit zwanglos durch das größere Gewicht des Isomeren A in diesem Lösungsmittel.

<sup>27)</sup> D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).

Für die Deutung der Befunde bieten sich drei Erklärungen an:

1.  $\delta_{R^2}G^{0\ 28)}$  in den Hydrazonen und Enhydrazin **B** ist negativ, zufällig gleich und in Enhydrazin **A** weniger negativ bzw. positiv.
2.  $\delta_{R^2}G^0$  in den Hydrazonen und Enhydrazin **B** ist positiv, zufällig gleich und in Enhydrazin **A** noch positiver.
3.  $\delta_{R^2}G^0$  in den Hydrazonen und Enhydrazin **B** ist null und in Enhydrazin **A** positiv.

Gegen die zweite und dritte Möglichkeit spricht die Substituentenabhängigkeit der chemischen Verschiebung der NH-Signale im  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid. Wie die Werte in Tab. 1 zeigen, werden sie in beiden Enhydrazinen mit zunehmender Elektronegativität von  $R^2$  in der Reihenfolge **4h**, **2h**, **5h**, **3h** nach tieferem Feld verschoben. Der Effekt ist in **B** (**4h**:  $\delta = 8.42$ , **3h**:  $\delta = 8.90$  ppm) größer als in **A** (**4h**:  $\delta = 9.60$ ; **3h**:  $\delta = 9.88$  ppm). Er ist in  $[D_5]$ Brombenzol für **A** nicht mehr nachweisbar. Die Tieffeldverschiebung zeigt eine steigende NH-Acidität und damit eine Verminderung der Elektronendichte am  $N^a$  an. Sie wird offenbar hervorgerufen durch die zunehmende Elektronenanziehung von  $R^2$  (Stabilisierung II in Schema 3) und führt zu einer Verstärkung der Wasserstoffbrücke in der genannten Folge (Stabilisierung IV in Schema 3). Beide Effekte bedeuten Stabilisierung der Enhydrazine mit steigendem Elektronenzug von  $R^2$  (negatives  $\delta_{R^2}G^0$ ).

Aus dem konstanten Enhydrazin **B**/Hydrazon-Verhältnis folgt, daß der Energiegewinn der Form **B** durch eine zufällig gleichgroße Stabilisierung der Hydrazonformen kompensiert wird (Stabilisierung I in Schema 3). Dagegen ist der Effekt in der Enhydrazinform **A** geringer, was zu einer relativen Destabilisierung von **A** mit zunehmender Elektronegativität von  $R^2$  und damit zu der beobachteten Substituentenabhängigkeit führt. Es ist allerdings erstaunlich, daß dies sowohl in  $[D_5]$ Brombenzol als auch  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid der Fall ist.

#### Abhängigkeit der Gleichgewichte von $R^3$

Um zu untersuchen, ob die oben diskutierte Abhängigkeit der Gleichgewichte von  $R^2$  nur für die Äthylesterderivate **h** gilt oder für diesen Verbindungstyp allgemein gültig ist, haben wir den Einfluß des Substituenten  $R^3$  untersucht. Durch diesen wird, wie schon erwähnt, die Delokalisierung des Enamin-Systems (III in Schema 3) und die Stärke der Wasserstoffbrücke (IV in Schema 3) beeinflusst. Sein Einfluß auf die Hydrazon-Formen ist dagegen gering (unterbrochene Konjugation).

Wegen der geringen **B**-Anteile in  $[D_5]$ Brombenzol wurden nur Messungen in  $[D_6]$ -Dimethylsulfoxid durchgeführt.

Nach den Werten in Tab. 2 wird erwartungsgemäß mit abnehmender Donatoreigenschaft von  $R^3$  die Enhydrazinform begünstigt. So steigt der Enhydrazingehalt (**A** + **B**) von 15% bei **1a** ( $R^3 = N(CH_3)_2$ ) auf 76% bei **1j** ( $R^3 = OCH_2C_6H_5$ ).

Ein Vergleich der Serien **2** und **3** in Form einer linearen freien Enthalpiebeziehung mit den Dimethylverbindungen **1** als Bezugsystem liefert die in Tab. 4 zusammengestellten Ergebnisse. Die Korrelationsrechnungen Nr. 1 und 2 zeigen eine sehr gute lineare Abhängigkeit für das Hydrazon-Enhydrazin-Gleichgewicht. Die Geradensteigungen von

<sup>28)</sup> Der Substituentenoperator  $\delta_R$  wird im Sinne von J. E. Leffler und E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, S. 261., J. Wiley, New York 1963, benutzt. Er beschreibt allgemein den Einfluß einer Substituentenänderung ( $\delta_R$ ) auf die nachfolgende Größe, im vorliegenden Fall die partielle molare freie Enthalpie  $G^0$  der Komponenten **A** - **D**. Negatives  $\delta_R G^0$  soll Stabilisierung mit steigendem Elektronenzug von **R** bedeuten.

etwa 1 deuten an, daß der Substituent an  $N^{\beta}$  für den Wirkungsmechanismus von  $R^3$  keine Rolle spielt. Er macht sich nur in den unterschiedlichen Ordinatenabschnitten bemerkbar.

Tab. 4. Ergebnisse der Korrelationsrechnungen für  $\log K_y = m \log K_x + n$

Nr.	$K_y$	$K_x$	$m$	$n$	$r$	$s$
1	$(2A + 2B)/$ $(2C + 2D)$	$(1A + 1B)/$ $(1C + 1D)$	$0.97 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.02$	0.995	0.05
2	$(3A + 3B)/$ $(3C + 3D)$	$(1A + 1B)/$ $(1C + 1D)$	$1.00 \pm 0.06$	$0.16 \pm 0.03$	0.987	0.08
3	$2B/(2C + 2D)$	$1B/(1C + 1D)$	$0.90 \pm 0.03$	$0.53 \pm 0.03$	0.996	0.06
4	$3B/(3C + 3D)$	$1B/(1C + 1D)$	$0.84 \pm 0.03$	$0.46 \pm 0.03$	0.997	0.05
5	$2B/(2C + 2D)$ und $3B/(3C + 3D)$	$1B/(1C + 1D)$	$0.87 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.02$	0.995	0.06
6	$2A/(2C + 2D)$	$1A/(1C + 1D)$	$0.82 \pm 0.05$	$0.19 \pm 0.02$	0.989	0.05
7	$3A/(3C + 3D)$	$1A/(1C + 1D)$	$0.81 \pm 0.05$	$0.10 \pm 0.02$	0.985	0.06

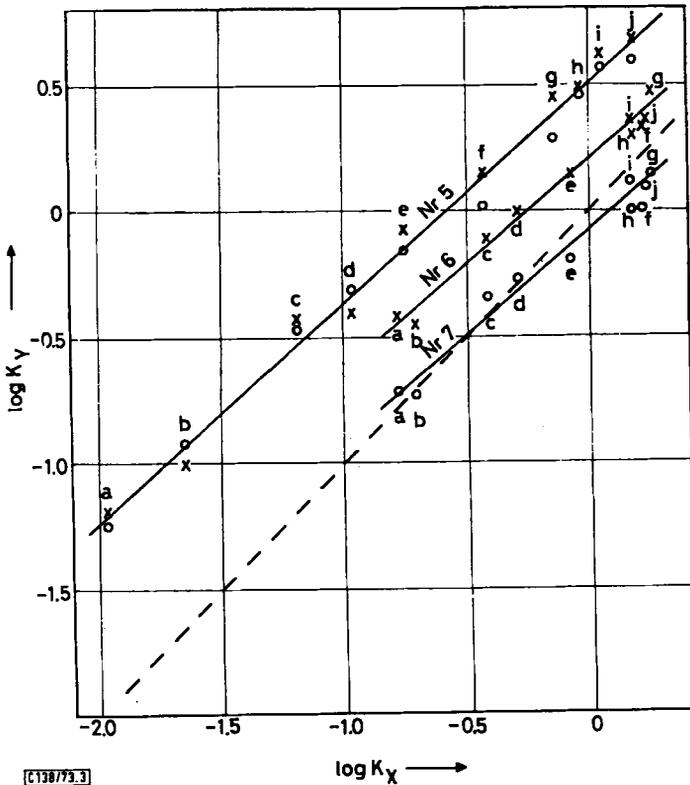


Abb. 3. Diagramm der Korrelationen Nr. 5-7 der Tab. 4.

a-j sind die Substituenten  $R^3$  (s. Schema 1).

x bedeutet Korrelation von 1 mit 2, o eine solche von 1 mit 3.

Die gestrichelte Gerade ist die Winkelhalbierende (Korrelation von 1 mit 1)

Aufschlußreicher ist auch hier wieder die Betrachtung der Einzelgleichgewichte A/(C + D) und B/(C + D). Wie die Ergebnisse der Korrelationsrechnungen Nr. 3–7 und Abb. 3 zeigen, bestehen ebenfalls lineare freie Enthalpie-Beziehungen. Allerdings unterscheiden sich A und B stark.

Das Gleichgewicht B/(C + D) läßt sich für beide Verbindungsserien 2 und 3 durch eine einzige Gerade beschreiben (Nr. 3–5 in Tab. 4; Nr. 5 in Abb. 3). Das zeigt deutlich, daß die in Abb. 2 für einen Substituenten R<sup>3</sup> (nämlich Äthoxy) nachgewiesene Unabhängigkeit dieses Gleichgewichtes von R<sup>2</sup> auch für alle anderen R<sup>3</sup> erhalten bleibt. Damit ist ausgeschlossen, daß die Äthoxyverbindungen ein System darstellen, in dem sich zufällig die Einflüsse von R<sup>2</sup> in B und C + D gerade kompensieren. Diese Erscheinung läßt sich vielmehr unabhängig von R<sup>3</sup> bei allen untersuchten Verbindungen nachweisen.

Ersatz von Alkyl durch Aryl an N<sup>B</sup> begünstigt die Form B gegenüber den Hydrazonen deutlich, da man im Vergleich zu 1 (Winkelhalbierende) in 2 und 3 generell mehr B findet. Da elektronische Effekte von R<sup>2</sup> dieses Gleichgewicht nicht erkennbar beeinflussen, muß eine andere Ursache vorliegen.

Wie oben diskutiert wurde, existiert bei den Hydrazonen 2 und 3 offenbar nur ein stabiles Rotamerer bezüglich der N–N-Einfachbindung, während die Hydrazone 1 zwei solche Rotameren gleicher Energie besitzen. Letzteres ist auch für die Enhydrazine 1–3 anzunehmen, da sich wegen der *gauche*-Anordnung der einsamen Elektronenpaare in Hydrazinen<sup>29)</sup> die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oberhalb und unterhalb der Doppelbindungsebene befinden sollten. Das heißt aber, daß in dem Gleichgewicht A/(C + D) die Hydrazone von 1 gegenüber denen von 2 und 3 über den Entropietherm um  $R \ln 2$  begünstigt sind, was bei 60°C etwa 0.5 kcal/mol entspricht. Dieser Wert gibt den gefundenen Effekt in der Tendenz richtig wieder. Andererseits ist die Steigung der Geraden mit 0.87 kleiner als eins, das betrachtete Gleichgewicht der Verbindungen 2 und 3 reagiert also weniger empfindlich auf einen Substituentenwechsel R<sup>3</sup> als das der Verbindungen 1. Dies zeigt, daß auch andere Einflüsse eine Rolle spielen.

Für das Gleichgewicht A/(C + D) findet man bei 2 und 3 zwei untereinander und zu Nr. 5 im Fehlerbereich parallele Geraden (Nr. 6 und 7 in Tab. 4 und Abb. 3). Für 3 erhält man generell weniger A als für 2. Das bedeutet, daß auch hier die für einen Substituenten R<sup>3</sup> (Äthoxy) gefundene Destabilisierung der Form A durch zunehmende Elektronegativität von R<sup>2</sup> für alle R<sup>3</sup> erhalten bleibt. Daraus und aus dem parallelen Verlauf aller drei Geraden folgt, daß diese Destabilisierung nicht durch ein innerhalb der Formen A und B unterschiedliches Ausmaß der Wechselwirkungen III und IV in Schema 3 hervorgerufen wird. Auffallend ist, daß die beiden Geraden Nr. 6 und 7 gegenüber der Geraden Nr. 5 etwa auf die Hälfte verkürzt sind, der Einfluß von R<sup>3</sup> auf diese Gleichgewichte also nur etwa halb so groß ist. Dies wird durch den eingangs erwähnten „dämpfenden“ Effekt der internen Wasserstoffbrücke in der Form A verursacht. In ihr wird R<sup>3</sup> über zwei entgegengesetzte Stabilisierungsmechanismen wirksam (III und IV in Schema 3), wie auch deutlich die chemischen Verschiebungen der NH-Signale (H<sup>6</sup> in Tab. 1) zeigen. Während in der Form B mit zunehmender Elektronegativität von R<sup>3</sup> das Signal wegen der gesteigerten NH-Acidität nach tieferem Feld wandert (*p*-Methoxyanilid 2c:  $\delta = 7.95$ ; Benzylester 2j:

<sup>29)</sup> S. Wolfe, Accounts Chem. Res. 5, 102 (1972); L. Radom, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2371 (1972).

$\delta = 8.55$  ppm), beobachtet man in der Form A den entgegengesetzten Effekt (2c:  $\delta = 10.15$ ; 2j:  $\delta = 9.60$ ).

In A wird wegen der abnehmenden Elektronendichte am Carbonylsauerstoff beim Übergang von 2c nach 2j die Wasserstoffbrückenbindung geschwächt. Dies bewirkt eine Hochfeldverschiebung. Sie beruht nicht auf intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Form A zu  $[D_6]$ Dimethylsulfoxid<sup>30)</sup>, da man sie in etwa gleichem Ausmaß auch in  $[D_5]$ Brombenzol findet.

Das Zusammenspiel der beiden Wechselwirkungen führt zu einer optimalen Stabilisierung von A im Falle der *p*-Nitroanilide 1g–3g. Daher ist die Reihenfolge der Verbindungen auf den Geraden Nr. 6 und 7 (*p*-Nitroanilide oberhalb der Ester) anders als auf der Geraden Nr. 5 (*p*-Nitroanilide unterhalb der Ester). Deutlicher wird dies bei einer Korrelation der  $\log K$ -Werte der A/(C + D)-Gleichgewichte mit denen der B/(C + D)-Gleichgewichte, wie sie für 1 in Abb. 4 gezeigt ist.

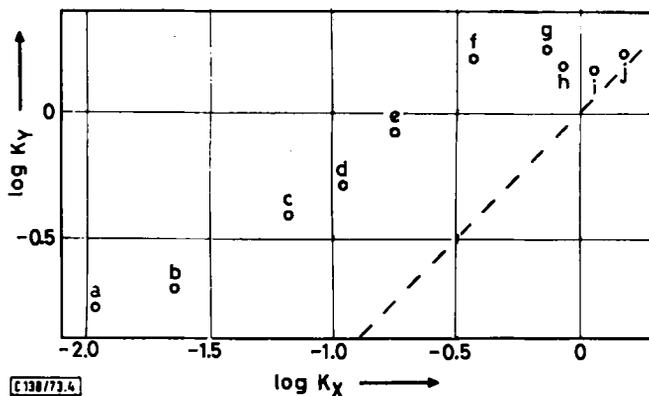


Abb. 4. Korrelation der  $\log K$ -Werte der A/(C + D)-Gleichgewichte ( $\log K_y$ ) mit denen der B/(C + D)-Gleichgewichte ( $\log K_x$ ) der Verbindungsreihe 1. a–j sind die Substituenten  $R^3$  (s. Schema 1). Die gestrichelte Gerade ist die Winkelhalbierende

Man findet keine lineare freie Enthalpiebeziehung. Zunahme der Elektronendonatorwirkung von  $R^3$  führt zu einer kontinuierlichen Destabilisierung von B durch Verlust von Mesomerieenergie nach III (Schema 3). In A wird dieser Effekt kompensiert durch einen Gewinn an Wasserstoffbrückenenergie (j–f). Danach erfolgt zwar eine gewisse Abnahme des Verhältnisses A/(C + D), da der Verlust an Mesomerieenergie nicht mehr völlig durch die Wasserstoffbrückenbindung aufgefangen werden kann, aber der Abfall ist insgesamt erheblich weniger steil als in dem Verhältnis B/(C + D) (Winkelhalbierende) und wird im Bereich der Amide sehr klein.

Das hat zur Folge, daß das Verhältnis B/A sehr stark durch  $R^3$  verändert wird. Je größer die Elektronendonatorwirkung von  $R^3$  ist, desto höher wird der A-Anteil. Für dies Verhältnis findet man bei den Verbindungen 1–3 ebenfalls sehr gute lineare freie Enthalpiebeziehungen. Man erhält Geraden der Steigung eins. Es ist somit erwartungsgemäß ebenfalls unabhängig von Substituenten am  $N^B$ .

<sup>30)</sup> M. S. Puar, B. T. Keeler und A. I. Cohen, J. Org. Chem. 36, 219 (1971).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß von den eingangs diskutierten Wechselwirkungen I–IV nur III und IV die Gleichgewichte stark beeinflussen. Je schwächer die Elektronen-Donatorwirkung von  $R^3$  wird, desto größer sind generell die Enhydrazin-Gehalte, wobei vor allem die Form **B** zunimmt.

Substituenten  $R^2$  am  $N^B$  haben demgegenüber einen geringen Einfluß. Zunehmende Elektronegativität verkleinert das Verhältnis  $A/(C + D)$ , während das Verhältnis  $B/(C + D)$  nicht beeinflußt wird. Der Einfluß eines Substituenten  $R^2$  auf das Hydrazon-Enhydrazin-Gleichgewicht ist somit nur bei hohen A-Anteilen zu erwarten, wie sie in unpolaren Lösungsmitteln vorliegen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, *H. Henk* dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: M 225 Gitterspektrometer der Firma Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Gerät A 60 der Firma Varian bzw. MNH 100 der Firma Jeol. Die Gleichgewichtsverhältnisse wurden bei einer Dehnung von 1 Hz/cm bzw. 2 Hz/cm auf dem Gerät A 60 und von 3 Hz/cm bzw. 7.5 Hz/cm auf dem Gerät MNH 100 bestimmt. – Die Fehler- und Korrelationsrechnungen wurden mit einem nach Lit.<sup>31)</sup> geschriebenen Programm auf einer Olivetti Programma P 101 ausgeführt. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

Die Acetessigsäurederivate sowie die unsymmetrisch *N,N*-disubstituierten Hydrazine sind bekannt. Die Kondensation zu den Hydrazonen wurde je nach Beschaffenheit der Substanzen geringfügig modifiziert. Sie erfolgte in jedem Fall mit einer Spur Trifluoressigsäure als Katalysator.

*Methode a:* Sind beide Komponenten flüssig, so werden sie ohne Lösungsmittel in äquimolaren Mengen (je 50 mmol) zusammengegeben. Es tritt Erwärmung und nach kurzer Zeit Trübung ein. Beim Stehenlassen über Nacht setzt sich das Reaktionswasser in kleinen Tröpfchen auf der nun wieder klaren Substanz ab.

*Methode b:* Handelt es sich bei der Carbonylkomponente um einen Feststoff, so werden 50 mmol in wenig Benzol gelöst und mit einem 10–20proz. Überschuß des flüssigen Hydrazins versetzt und ebenfalls über Nacht stehengelassen.

*Methode c:* Bei der Kondensation mit *N*-Methyl-*N*-(*p*-nitrophenyl)hydrazin werden 50 mmol in wenig Äthanol gelöst und mit einem 10proz. Überschuß der flüssigen Carbonylkomponente bzw. mit einer äquimolaren Lösung der festen Carbonylkomponente in wenig Äthanol versetzt und ca. 3 h unter Rückfluß erhitzt.

Das Reaktionswasser wird mit einer Pumpe abgesaugt. Bei Methode b und c wird gleichzeitig das Lösungsmittel vertrieben. Die meisten Produkte werden zur Reinigung umkristallisiert bzw. i. Hochvak. destilliert. Bei den nicht kristallisierbaren und nicht destillierbaren Verbindungen **2a**, **b**, **d** und **3a** werden die Ausgangsprodukte so sorgfältig gereinigt, daß die Kondensationsprodukte nach Absaugen des Reaktionswassers und des Lösungsmittels i. Hochvak. sauber sind. Die Temp. sollte in diesen Fällen sowohl bei der Kondensation wie auch beim Abdestillieren des Reaktionswassers und des Lösungsmittels 30°C nicht überschreiten, damit das Auftreten von Zersetzungsprodukten unterbunden wird.

Die Umsetzungen verlaufen in Bezug auf die Rohprodukte quantitativ. Auf eine Angabe der Ausb. der sauberen Verbindungen wird verzichtet, weil verlustreiche Reinigungsprozesse zum Teil mehrmals wiederholt werden. Beim Destillieren zersetzt sich ein Teil, und beim Umkristallisieren wurden die Mutterlaugen nicht aufgearbeitet.

<sup>31)</sup> K. Doerffel, Z. Anal. Chem. **185**, 1 (1962).

3-(2,2-Dimethylhydrazino)-*N,N*-dimethylcrotonamid bzw. 3-(Dimethylhydrazono)-*N,N*-dimethylbutyramid (1a): Methode a, gelbes Öl, das sich bald orange färbt. Sdp. 60–65°C/5·10<sup>-4</sup> Torr.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (171.3) Ber. C 56.11 H 10.01 Gef. C 56.16 H 9.88

*N*-Benzyl-3-(2,2-dimethylhydrazino)crotonamid bzw. *N*-Benzyl-3-(dimethylhydrazono)butyramid (1b): Methode b, gelbes Öl, Sdp. 60–65°C/10<sup>-3</sup> Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 Gef. C 66.53 H 8.35

3-(2,2-Dimethylhydrazino)-*p*-crotonansidid bzw. 3-(Dimethylhydrazono)-*p*-butyranisidid (1c): Methode b, rotes Öl, Sdp. 140–150°C/10<sup>-4</sup> Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (249.3) Ber. C 62.63 H 7.68 Gef. C 62.42 H 7.56

3-(2,2-Dimethylhydrazino)crotonanilid bzw. 3-(Dimethylhydrazono)butyranilid (1d): Methode b, gelbes Öl, Sdp. 50–53°C/10<sup>-3</sup> Torr.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (219.3) Ber. C 65.73 H 7.81 Gef. C 66.14 H 7.87

4'-Chlor-3-(2,2-dimethylhydrazino)crotonanilid bzw. 4'-Chlor-3-(dimethylhydrazono)butyranilid (1e): Methode b, gelbes Öl, Sdp. 140–145°C/10<sup>-3</sup> Torr.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>3</sub>O (253.7) Ber. C 56.81 H 6.36 Gef. C 56.49 H 6.35

4'-Äthoxycarbonyl-3-(2,2-dimethylhydrazino)crotonanilid bzw. 4'-Äthoxycarbonyl-3-(dimethylhydrazono)butyranilid (1f): Methode b, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 82–85°C (aus Methanol/Äther).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (291.4) Ber. C 61.84 H 7.27 Gef. C 62.17 H 7.37

3-(2,2-Dimethylhydrazino)-4'-nitrocrotonanilid bzw. 3-(Dimethylhydrazono)-4'-nitrobutyranilid (1g): Methode b, orangefarbene Kristalle, Schmp. 105–111°C (aus Äthanol).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (264.3) Ber. C 54.54 H 6.10 Gef. C 53.85 H 6.10

3-(2,2-Dimethylhydrazino)crotonsäure-äthylester bzw. 3-(Dimethylhydrazono)buttersäure-äthylester (1h): Methode a, hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 87–90°C/12 Torr.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (172.2) Ber. C 55.79 H 9.36 Gef. C 55.18 H 9.09

3-(2,2-Dimethylhydrazino)crotonsäure-methylester bzw. 3-(Dimethylhydrazono)buttersäure-methylester (1i): Methode a, hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 75–78°C/12 Torr.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 Gef. C 53.31 H 8.64

3-(2,2-Dimethylhydrazino)crotonsäure-benzylester bzw. 3-(Dimethylhydrazono)buttersäure-benzylester (1j): Methode a, gelbes Öl, Sdp. 90–92°C/5·10<sup>-4</sup> Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (234.3) Ber. C 66.64 H 7.74 Gef. C 66.94 H 7.65

*N,N*-Dimethyl-3-(2-methyl-2-phenylhydrazino)crotonamid bzw. *N,N*-Dimethyl-3-(methylphenylhydrazono)butyramid (2a): Methode a, gelbes, nicht destillierbares Öl.

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 Gef. C 66.37 H 7.90

*N*-Benzyl-3-(2-methyl-2-phenylhydrazino)crotonamid bzw. *N*-Benzyl-3-(methylphenylhydrazono)butyramid (2b): Methode b, gelbes, nicht destillierbares Öl.

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (295.4) Ber. C 73.19 H 7.17 Gef. C 72.04 H 7.18

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)-*p*-crotonansidid bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)-*p*-butyranisidid (2c): Methode b, farblose Kristalle, Schmp. 99–103°C (aus Benzol/Petroläther).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 Gef. C 69.91 H 6.58

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)crotonanilid bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)butyranilid (2d): Methode b, gelbes, nicht destillierbares Öl.

$C_{17}H_{19}N_3O$  (281.4) Ber. C 72.57 H 6.81 Gef. C 72.48 H 6.38

4'-Chlor-3-(2-methyl-2-phenylhydrazino)crotonanilid bzw. 4'-Chlor-3-(methylphenylhydrazono)-butyranilid (2e): Methode b, farblose Kristalle, Schmp. 141–145°C (aus Methanol/Äther).

$C_{17}H_{18}ClN_3O$  (315.8) Ber. C 64.66 H 5.75 Gef. C 64.60 H 5.89

4'-Äthoxycarbonyl-3-(2-methyl-2-phenylhydrazino)crotonanilid bzw. 4'-Äthoxycarbonyl-3-(methylphenylhydrazono)butyranilid (2f): Methode b, farblose Kristalle, Schmp. 145–150°C (aus Methanol/Äther).

$C_{20}H_{23}N_3O_3$  (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 Gef. C 68.19 H 6.63

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)-4'-nitrocrotonanilid bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)-4'-nitrobutyranilid (2g): Methode b, zitronengelbe Kristalle, Schmp. 164–169°C (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_4O_3$  (326.4) Ber. C 62.56 H 5.56 Gef. C 61.97 H 5.23

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)crotonsäure-äthylester bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)buttersäure-äthylester (2h): Methode a, blaßgelbes Öl, Sdp. 98–100°C/10<sup>-3</sup> Torr.

$C_{13}H_{18}N_2O_2$  (234.3) Ber. C 66.64 H 7.74 Gef. C 66.97 H 7.92

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)crotonsäure-methylester bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)buttersäure-methylester (2i): Methode a, blaßgelbes Öl, Sdp. 110°C/10<sup>-2</sup> Torr.

$C_{12}H_{16}N_2O_2$  (220.3) Ber. C 65.43 H 7.32 Gef. C 65.88 H 7.33

3-(2-Methyl-2-phenylhydrazino)crotonsäure-benzylester bzw. 3-(Methylphenylhydrazono)buttersäure-benzylester (2j): Methode a, farblose Kristalle, Schmp. 78–80°C (aus Benzol/Petroläther).

$C_{18}H_{20}N_2O_2$  (296.4) Ber. C 72.95 H 6.80 Gef. C 72.97 H 6.84

N,N-Dimethyl-3-[2-methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonamid bzw. N,N-Dimethyl-3-[methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]butyramid (3a): Methode c, rotes, nicht destillierbares Öl.

$C_{13}H_{18}N_4O_3$  (278.3) Ber. C 56.10 H 6.52 Gef. C 57.49 H 6.57

N-Benzyl-3-[2-methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonamid bzw. N-Benzyl-3-[methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]butyramid (3b): Methode c, orangefarbene Kristalle, Schmp. 103–108°C (aus Äthanol).

$C_{18}H_{20}N_4O_3$  (340.4) Ber. C 63.52 H 5.92 Gef. C 63.80 H 5.80

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]-p-crotonanisidid bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]-p-butyranisidid (3c): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 151–155°C (aus Äthanol).

$C_{18}H_{20}N_4O_4$  (356.4) Ber. C 60.66 H 5.66 Gef. C 60.77 H 5.63

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonanilid bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]butyranilid (3d): Methode c, orangegelbe Kristalle, Schmp. 158–162°C (aus Äthanol).

$C_{17}H_{18}N_4O_3$  (326.4) Ber. C 62.56 H 5.60 Gef. C 62.44 H 5.51

4'-Chlor-3-[2-methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonanilid bzw. 4'-Chlor-3-[methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]butyranilid (3e): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 154–158°C (aus Methanol/Äther).

$C_{17}H_{17}ClN_4O_3$  (360.8) Ber. C 56.59 H 4.75 Gef. C 56.73 H 4.72

4'-Äthoxycarbonyl-3-[2-methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonanilid bzw. 4'-Äthoxycarbonyl-3-[methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]butyranilid (3f): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 130–134°C (aus Methanol/Äther).

$C_{20}H_{22}N_4O_5$  (398.4) Ber. C 60.29 H 5.57 Gef. C 59.88 H 5.69

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]-4'-nitrocrotonanilid bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)-hydrazono]-4'-nitrobutyranilid (3g): Methode c, hellbraune Kristalle, Schmp. 197–204°C (aus Äthanol, DMF).

$C_{17}H_{17}N_5O_5$  (371.4) Ber. C 54.98 H 4.61 Gef. C 54.29 H 4.72

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonsäure-äthylester bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)-hydrazono]buttersäure-äthylester (3h): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 72–75°C (aus Äthanol).

$C_{13}H_{17}N_3O_4$  (279.3) Ber. C 55.90 H 6.14 Gef. C 55.68 H 6.00

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonsäure-methylester bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]buttersäure-methylester (3i): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 95–98°C (aus Äthanol).

$C_{12}H_{15}N_3O_4$  (265.3) Ber. C 54.33 H 5.70 Gef. C 53.76 H 5.59

3-[2-Methyl-2-(4-nitrophenyl)hydrazino]crotonsäure-benzylester bzw. 3-[Methyl(4-nitrophenyl)hydrazono]buttersäure-benzylester (3j): Methode c, hellgelbe Kristalle, Schmp. 78–80°C (aus Äthanol).

$C_{18}H_{19}N_3O_4$  (341.4) Ber. C 63.33 H 5.61 Gef. C 63.50 H 5.60

3-[2-(4-Methoxyphenyl)-2-methylhydrazino]crotonsäure-äthylester bzw. 3-[4-Methoxyphenyl)-methylhydrazono]buttersäure-äthylester (4h): Methode a, gelbes, hochviskoses Öl, Sdp. 115°C/10<sup>-3</sup> Torr.

$C_{14}H_{20}N_2O_3$  (264.3) Ber. C 63.62 H 7.63 Gef. C 63.73 H 7.77

3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-methylhydrazino]crotonsäure-äthylester bzw. 3-[4-Chlorphenyl)methylhydrazono]buttersäure-äthylester (5h): Methode a, gelbes, hochviskoses Öl, Sdp. 110°C/10<sup>-3</sup> Torr.

$C_{13}H_{17}ClN_2O_2$  (268.8) Ber. C 58.10 H 6.38 Gef. C 57.93 H 6.27

3-(2,2-Diphenylhydrazino)crotonsäure-äthylester bzw. 3-(Diphenylhydrazono)buttersäure-äthylester (6h): Methode c, farblose Kristalle, Schmp. 100–104°C (aus Petroläther).

$C_{18}H_{20}N_2O_2$  (296.4) Ber. C 72.95 H 6.80 Gef. C 73.22 H 6.90

[138/73]