

Umsetzungen mit Monohydrzonen von Dicarboxylverbindungen, V¹⁾

Umsetzungen von Hydrazoneethylidenammonium-Salzen und Hydrazonealdehyden mit Grignard-Verbindungen

Holger Lerche und Theodor Severin*

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

Eingegangen am 27. Mai 1977

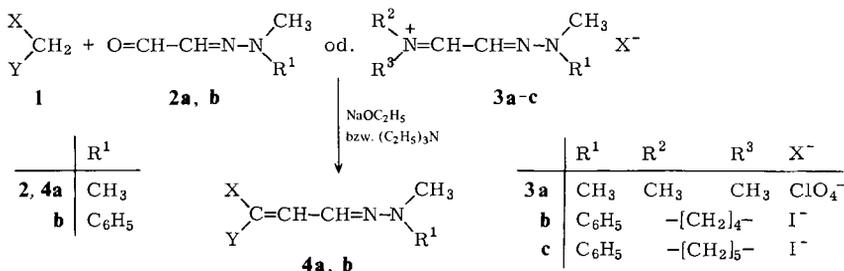
Hydrazoneethylidenammonium-Salze der Konstitution **3c, a** lassen sich mit Grignard-Verbindungen zu den entsprechenden α -Aminohydrzonen **8a–k** und **16** umsetzen. Aus den Verbindungen mit aliphatischer Kette, **8a–g**, sind durch Abspaltung der Aminogruppe α,β -ungesättigte Hydrazone **9a–g** darstellbar. Die α,β -ungesättigten 4-Hydrazonealdehyde **29a, b** reagieren mit magnesiumorganischen Verbindungen zunächst zu Alkoholen **31a–d**, die leicht zu *N*-Aminopyrrolen **32a–d** cyclisieren.

Reactions with Monohydrzones of Dicarboxyl Compounds, V¹⁾

Reactions of Hydrazoneethylidenammonium Salts and Hydrazonealdehydes with Grignard Compounds

α -Aminohydrzonen **8a–k** und **16** are obtained by reaction of Grignard compounds with hydrazoneethylidenammonium salts **3c, a**. The products with an aliphatic chain, **8a–g**, can be transformed into the α,β -unsaturated hydrazones **9a–g**. The α,β -unsaturated 4-hydrazonealdehydes **29a, b** react with Grignard reagents to give the alcohols **31a–d**, which easily cyclize to *N*-aminopyrroles **32a–d**.

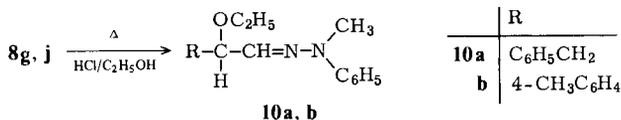
Verschiedenartige CH-acide Verbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone mit α -ständiger Methylengruppe, lassen sich mit Glyoxal-monohydrzonen **2a, b** oder Hydrazoneethylidenammonium-Salzen **3c** in meist guter Ausbeute zu Hydrazoneethyliden-Derivaten **4a, b** umsetzen^{1, 2)}. Aus diesen Produkten sind durch einfache Folgereaktionen 1,4-Ketoaldehyde²⁾, Pyrrole und Pyrroline¹⁾ darstellbar.



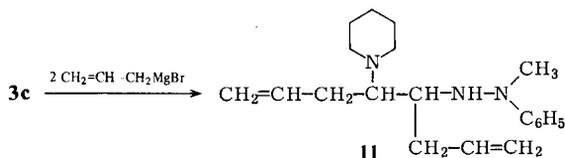
¹⁾ IV. Mitteil.: Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. 110, 491 (1977).

²⁾ Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. 108, 1756 (1975).

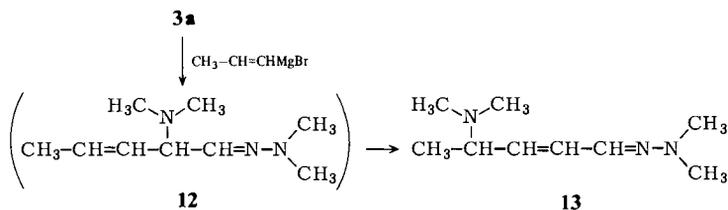
Erwartungsgemäß ist der Piperidinrest in **8** leicht substituierbar. Erhitzt man z. B. die Hydrochloride von **8g, j** in Ethanol, so bilden sich die α -Ethoxyhydrazone **10a, b**.



Nur in wenigen Fällen beobachteten wir einen vom Formelschema (1) abweichenden Reaktionsverlauf. Aus Allylmagnesiumbromid und **3c** wird auch bei Umsetzung äquimolarer Mengen nur das Bis-Additionsprodukt **11** erhalten.

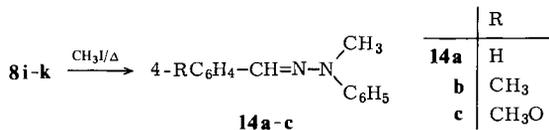


Das α -Aminohydrizon **12** aus 1-Propenylmagnesiumbromid und **3a** geht bereits unter den Bedingungen der Synthese oder Aufarbeitung unter Allyllagerung in das γ -Aminohydrizon **13** über.



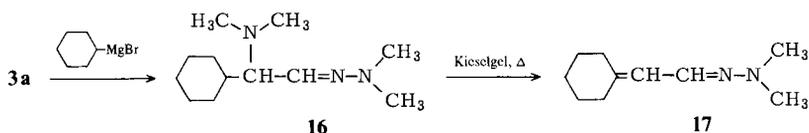
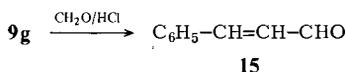
Daß tatsächlich **13** und nicht **12** vorliegt, folgt aus den Spektren. Das isolierte Produkt hat im UV-Spektrum ein Maximum bei 281 nm und zeigt damit weitgehende Übereinstimmung mit Crotonaldehyd-dimethylhydrizon ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$). Das UV-Spektrum von **12** würde ein Maximum bei wesentlich kürzeren Wellenlängen aufweisen. Im NMR-Spektrum von **13** erkennt man die C-Methylgruppe als Dublett bei $\delta = 1.17$. Sie befindet sich daher an einem gesättigten C-Atom. Die wiederkehrenden Kopplungskonstanten 8.0 und 15.0 Hz in den Multipletts der drei olefinischen Protonen beweisen ihre vicinale Nachbarschaft.

Beim Erhitzen der aromatischen Verbindungen **8i-k** mit Methyljodid isolierten wir als Produkte einer unerwarteten Reaktionsfolge die Arylaldehyd-hydrazone **14a-c**.

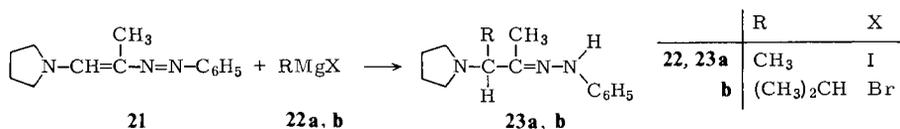
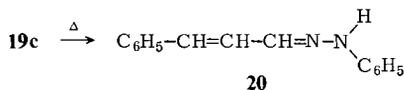
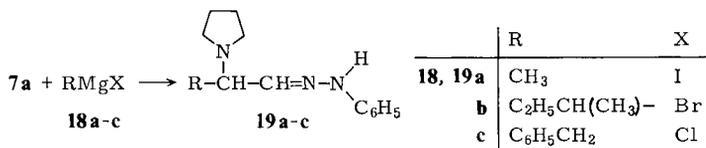


Für die Hydrolyse gesättigter und ungesättigter Hydrazone zu den entsprechenden Carbonylverbindungen wurden bereits viele Verfahren beschrieben. Aus **9g** erhielten wir mit Formaldehyd und Salzsäure in hoher Ausbeute Zimtaldehyd (**15**). Einige ungesättigte

aliphatische Aldehyde sind jedoch säurelabil. Corey und Knapp⁴⁾ berichteten kürzlich, daß sich Dimethylhydrazone mit Kupferacetat unter schonenden Bedingungen und in sehr hoher Ausbeute zu den entsprechenden Carbonylverbindungen spalten lassen. Wir haben daher auch das [(Dimethylhydrazono)ethyliden]ammonium-Salz **3a** eingesetzt. Aus dem mit Cyclohexylmagnesiumbromid erhaltenen Aminohydrzon **16** wird bereits auf Kieselgel ab 100°C, besser bei Zusatz von Oxalsäure, die Aminogruppe abgespalten. Das ungesättigte Hydrazon **17** konnten wir jedoch nicht mit Kupferacetat spalten.



Auch das Phenylazoamin **7a** läßt sich mit den Grignard-Verbindungen **18a-c** zu den entsprechenden α -Pyrrolidinohydrazonen **19a-c** umsetzen. Dieses Verfahren bringt jedoch keine Vorteile, da die Ausbeuten mit Hydrazonoethylidenammonium-Salzen besser sind. In verhältnismäßig guter Ausbeute kann man aus dem methylsubstituierten Phenylazoamin **21** und Methyl- bzw. Isopropylmagnesiumhalogenid die Hydrazone **23a, b** darstellen.

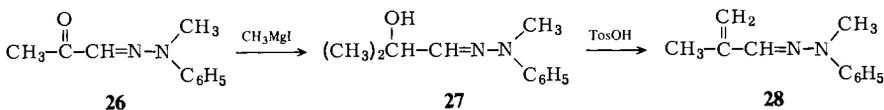
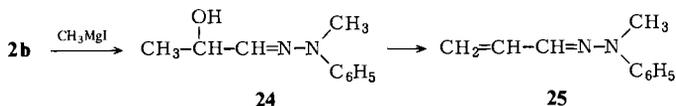


B. Umsetzungen mit Monohydrazonen von Dicarboxylverbindungen

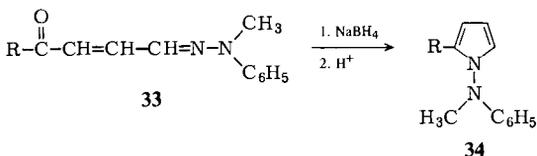
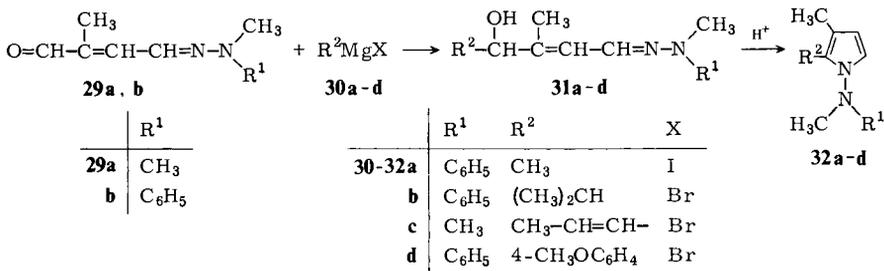
Grignard-Verbindungen reagieren rasch mit den Monohydrazonen **2a, b**. Die erhaltenen Alkohole der Konstitution **24** ließen sich jedoch nur schwer reinigen. Auch mißlangen Versuche zur Dehydratisierung oder blieben hinsichtlich der Ausbeute unbefriedigend, vermutlich traten u. a. Amadori-Umlagerungen ein. Lediglich das Acrylaldehydderivat **25** war in mittlerer Ausbeute zugänglich. Weniger Nebenreaktionen treten dagegen bei

⁴⁾ E. J. Corey und S. Knapp, Tetrahedron Lett. 1976, 3676.

Umsetzung des Methylglyoxal-monohydrzons **26**⁵⁾ mit Methylmagnesiumiodid ein. (Hier ist eine Amadori-Umlagerung nicht möglich.)



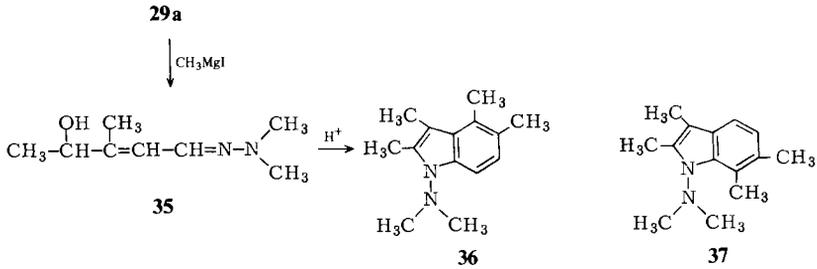
Die durch Kondensation von Propionaldehyd mit **2a, b** darstellbaren Monohydrzonen des 2-Methyl-2-butendials **29a, b**²⁾ reagieren mit Alkyl- bzw. Arylmagnesiumhalogeniden zu ungesättigten γ -Hydroxyhydrzonen **31a-d**. Diese Verbindungen spalten bei Säurekatalyse leicht Wasser ab und gehen dabei in *N*-Aminopyrrole **32a-d** über. Bereits früher haben wir gezeigt, daß γ -Ketohydrzonen der Konstitution **33** nach Reduktion der Carbonylgruppe mit Natriumborhydrid zu *N*-Aminopyrrolen **34** cyclisiert werden können²⁾.



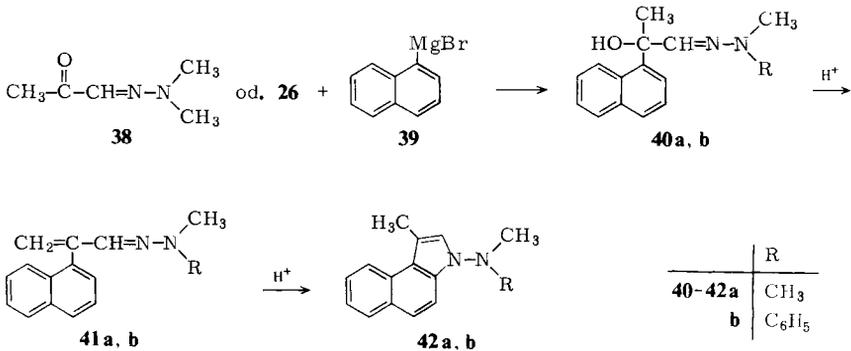
Im NMR-Spektrum von **31a** findet man für die endständige C-Methylgruppe ein Dublett; im Cyclisierungsprodukt **32a** dagegen erscheinen alle Methylgruppen als Singulets. Von dem alkoholischen C-Atom der Verbindung **31a** ist demnach nicht nur die OH-Gruppe, sondern auch ein Proton abgespalten worden. Für Pyrrole charakteristisch ist auch Lage und Kopplungskonstante des H-Atoms in 3-Stellung.

Bei Umsetzung des Dimethylhydrzons **29a** und Cyclisierung des zunächst gebildeten Alkohols **35** isolierten wir nicht das erwartete *N*-Aminopyrrol, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung C₁₄H₂₀N₂. Aufgrund von Elementaranalyse und Spektren nehmen wir an, daß ein *N*-Aminoindol **36** oder **37** vorliegt. Dieser Reaktionstyp soll noch näher untersucht werden.

⁵⁾ R. Adam, Dissertation, Univ. München 1975, S. 101.



Wie wir an einem Naphthalinderivat fanden, lassen sich auch aromatische Doppelbindungen in die Cyclisierung mit einbeziehen. 1-Naphthylmagnesiumbromid (**39**) reagiert mit den Monohydraten des Methylglyoxals **38** oder **26** zunächst zu den Alkoholen **40a, b**. Rührt man eine Lösung von **40a, b** in Toluol unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure, so bilden sich zunächst **41a, b**, die unter längerer Einwirkung von Säure in die 3*H*-Benz[*e*]indole **42a, b** umgelagert werden. Neben den Elementaranalysen und Massenspektren sind die NMR-Spektren für die Konstitutionen charakteristisch: Die Methylengruppe in **41a** ergibt zwei Dubletts bei $\delta = 5.34$ und 5.72 mit $J = 2.0$ Hz. Nach der Cyclisierung sind diese Signale verschwunden, und man findet ein C-Methylgruppen-Singulett bei $\delta = 2.77$ (schwache Allylkopplung).



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

Experimenteller Teil

I. Geräte und Hilfsstoffe

IR-Spektren: Kristalline Verbindungen werden als KBr-Preßlinge, Öle als Film auf NaCl-Kristallen gemessen. – NMR-Spektren: Varian T 60-Gerät (innerer Standard Tetramethylsilan $\delta = 0.00$), Lösungsmittel CDCl_3 . – Massenspektren: Varian CH7-Gerät bei 70 eV und 250°C Ionenquellentemperatur. – Al_2O_3 , Woelm Akt.-St. I und III (zur Trockensäulenchromatographie), Kieselgel, Woelm Akt.-St. III (zur Trockensäulenchromatographie). Präparative Schichtchromatographie: Merck PSC-Fertigplatten Al_2O_3 F₂₅₅ (Typ T).

II. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Reaktionsgemische oder organische Extrakte werden, falls bei den einzelnen Verbindungen nicht anders angegeben, mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft.

Nicht kristalline Reaktionsprodukte werden a) mit Methylenchlorid über Aluminiumoxid-Säulen Akt.-St. I (Länge 10 cm, Durchmesser 2 cm) filtriert, oder b) durch Waschen mit Methylenchlorid/Hexan (1:1) auf den gleichen Säulen von Nebenprodukten befreit und anschließend mit Methylenchlorid/Methanol (100:1) eluiert. Die nach a) oder b) vorgereinigten Verbindungen werden, sofern nicht anders beschrieben, i. Hochvak. destilliert.

[2-(Dimethylhydrazone)ethyliden]dimethylammonium-perchlorat (**3a**): Äquivalente Mengen Dimethylammonium-perchlorat und Glyoxal-mono(dimethylhydrazone) (**2a**)¹⁾ werden in Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Gelbe Nadeln aus Ethanol, Schmp. 95°C, Ausb. 92%.

IR: 1640, 1510 und 1090 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (227.7) Ber. C 31.66 H 6.20 N 18.46 Gef. C 31.82 H 6.14 N 18.38

1-[2-(Methylphenylhydrazone)ethyliden]pyrrolidinium-iodid (**3b**): **7a** wird in überschüssigem Methyljodid gelöst. Nach 4 h wird abgesaugt. Braungelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 195°C (Zers.), Ausb. 81%.

IR: 1635 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{IN}_3$ (343.2) Ber. C 45.50 H 5.29 N 12.24 Gef. C 45.67 H 5.33 N 12.39

1-[2-(Phenylazo)vinyl]pyrrolidin (**7a**): Äquivalente Mengen **5**²⁾ und Pyrrolidin läßt man in Toluol gelöst 3 h bei Raumtemp. stehen. Braungelbe Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 147°C (Zers.), Ausb. 80%.

IR: 1600 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.8-2.2$ (mc, 2 CH_2), 3.3–3.6 (mc, 2 CH_2N), 7.0–7.8 (m, C_6H_5 , 2 CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (201.3) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88

Gef. C 71.83 H 7.42 N 21.11 Molmasse 201 (MS)

Darstellung der Verbindungen **8a**–**k**: Zu einer Lösung von 1 mmol der betreffenden Grignard-Verbindung in 20 ml Ether wird unter Rühren 1 mmol **3c** portionsweise gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ h erhitzt man 1 h unter Rückfluß, versetzt mit Wasser, trennt den Ether ab und extrahiert noch mehrmals mit Ether. Die weitere Reinigung erfolgt nach II b). **8a, b** werden ohne Destillation zur Kristallisation gebracht und **8c, d** als Rohprodukt zu den ungesättigten Hydrazonen **9c, d** weiter umgesetzt. **8e, g, k** kristallisierten nach mehrtäglichem Stehenlassen im Eisschrank.

2-Piperidinobutyraldehyd-methylphenylhydrazone (**8a**): Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 156°C, Ausb. 89%.

IR: 2900, 1560 und 1490 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.00$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.6–2.5 (m, 4 CH_2), 3.41 (s, NCH_3), 3.5–4.1 (m, 2 CH_2N , CH), 7.01 (d, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$), 7.0–7.4 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (259.4) Ber. C 74.08 H 9.71 N 16.19 Gef. C 74.27 H 9.65 N 16.18

2-Piperidinoxanal-methylphenylhydrazone (**8b**): Farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 138°C, Ausb. 53%.

IR: 2920, 1595 und 1500 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 0.92$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.2–1.9 (m, 6 CH_2), 2.5–2.8 (m, 2 CH_2N), 3.11 (d, $J = 6.0$ Hz, CH), 3.34 (s, NCH_3), 6.83 (d, $J = 6.0$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$), 6.9–7.4 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3$ (287.4) Ber. C 75.21 H 10.17 N 14.62

Gef. C 74.98 H 10.25 N 14.82 Molmasse 287 (MS)

2-Cyclohexyl-2-piperidinoacetaldehyd-methylphenylhydrazone (**8e**): Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 108°C, Ausb. 65%.

IR: 2900, 1590, 1500 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\delta = 1.0-2.0$ (m, 8 CH_2 , CH), 2.5–2.7 (m, 2 CH_2N), 2.81 (d, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$), 3.33 (s, CH_3), 6.79 (d, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$), 6.9–7.4 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3$ (313.5) Ber. C 76.63 H 9.97 N 13.40

Gef. C 76.55 H 9.73 N 13.68 Molmasse 313 (MS)

4-Phenyl-2-piperidinobutyraldehyd-methylphenylhydrazon (8f): Farbloses Öl, Sdp. 160–180°C/0.1 Torr, Ausb. 89%.

IR: 2900, 1590, 1490 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}1.7$ (mc, 3 CH_2), 2.04 (t, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 2.4–2.8 (m, CH_2Ph , 2 CH_2N , CH-N), 3.17 (s, CH_3), 6.78 (d, $J = 6.0$ Hz, CH=N), 6.8–7.4 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3$ (335.5) Ber. C 78.76 H 8.71 N 12.52

Gef. C 78.62 H 8.64 N 12.39 Molmasse 335 (MS)

3-Phenyl-2-piperidinopropionaldehyd-methylphenylhydrazon (8g): Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol/Wasser (2:1), Schmp. 31°C, Ausb. 87%.

IR: 2900, 1600, 1490 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}1.8$ (m, 3 CH_2), 2.6–2.8 (m, 2 CH_2N , CH_2Ph), 3.13 (s, CH_3), 3.68 (q, Linien verbreitert, $J = 6.0$ Hz, CH-N), 6.76 (d, $J = 6.0$ Hz, CH=N), 6.8–7.4 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (321.5) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.33 H 8.42 N 12.88

2-Piperidino-3-butenal-methylphenylhydrazon (8h): Farbloses Öl, Sdp. 120–140°C/0.1 Torr, Ausb. 77%.

IR: 2920, 1630, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}1.8$ (mc, 3 CH_2), 2.4–2.7 (m, 2 CH_2N), 3.28 (s, CH_3), 4.64 (dd, $J = 7.0$ und 8.0 Hz, CH-N), 5.13 und 5.37 (2 m, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.6–6.4 (m, CH=C), 6.81 (d, $J = 7.0$ Hz, CH=N), 6.9–7.4 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (257.4) Ber. C 74.67 H 9.00 N 16.33

Gef. C 74.91 H 8.88 N 16.25 Molmasse 257 (MS)

2-Phenyl-2-piperidinoacetaldehyd-methylphenylhydrazon (8i): Blaßgelbes Öl, Sdp. 140–150°C/0.1 Torr, Ausb. 75%.

IR: 2930, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}1.8$ (mc, 3 CH_2), 2.3–2.6 (m, 2 CH_2N), 3.13 (s, CH_3), 4.08 (d, $J = 8.0$ Hz, CH-N), 6.87 (d, $J = 8.0$ Hz, CH=N), 6.8–7.5 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (307.4) Ber. C 78.14 H 8.20 N 13.67

Gef. C 77.96 H 8.01 N 13.83 Molmasse 307 (MS)

2-(4-Methylphenyl)-2-piperidinoacetaldehyd-methylphenylhydrazon (8j): Blaßgelbes Öl, Sdp. 160–180°C/0.02 Torr, Ausb. 87%.

IR: 2940, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.5\text{--}1.7$ (mc, 3 CH_2), 2.38 (s, CH_3), 2.3–2.6 (m, 2 CH_2N), 3.23 (s, NCH_3), 4.03 (d, $J = 7.0$ Hz, CH-N), 6.86 (d, $J = 7.0$ Hz, CH=N), 6.8–7.4 (m, C_6H_4 , C_6H_5).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3$ (321.5) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.72 H 8.19 N 13.11

2-(4-Methoxyphenyl)-2-piperidinoacetaldehyd-methylphenylhydrazon (8k): Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 100°C, Ausb. 78%.

IR: 2950, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}1.6$ (mc, 3 CH_2), 2.3–2.6 (m, 2 CH_2N), 3.10 (s, NCH_3), 3.81 (s, CH_3O), 3.97 (d, $J = 7.0$ Hz, CH-N), 6.7–7.3 (m, C_6H_5 , C_6H_4), 7.39 (d, $J = 7.0$ Hz, CH=N).

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (337.5) Ber. C 74.74 H 8.06 N 12.45

Gef. C 74.58 H 7.95 N 12.68 Molmasse 337 (MS)

2-Butenal-methylphenylhydrazon (9a): Durch Destillation von **8a**. Farbloses Öl, Sdp. 100 bis 120°C/0.05 Torr, Ausb. 76%.

IR: 2950, 1490 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.89$ (d, $J = 7.0$ Hz, Linien verbreitert, CH_3), 3.27 (s, NCH_3), 5.6–7.4 (m, C_6H_5 , 3 CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.09 N 16.08

Gef. C 75.72 H 7.89 N 16.18 Molmasse 174 (MS)

2-Hexenal-methylphenylhydrazon (9b): Durch Destillation von **8b**. Farbloses Öl, Sdp. 130 bis 150°C/0.1 Torr, Ausb. 65%.

IR: 1605, 1570, 1505 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.44 (Sextett, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 2.23 (q, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 3.30 (s, NCH_3), 5.7–7.4 (m, 3 CH, C_6H_5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85

Gef. C 77.38 H 8.73 N 14.01 Molmasse 202 (MS)

3-Methyl-2-butenal-methylphenylhydrazon (9c): Durch Destillation des Rohprodukts **8c**. Farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 79°C, Ausb. 70%.

IR: 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.87$ (d, $J = 1.0$ Hz, 2 CH_3), 3.34 (s, NCH_3), 6.18 (dq, $J = 9.0$ und 1.0 Hz, CH), 6.8–7.4 (m, C_6H_5), 7.47 (d, $J = 9.0$ Hz, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (188.2) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88

Gef. C 76.66 H 8.36 N 15.12 Molmasse 188 (MS)

3-Methyl-2-pental-methylphenylhydrazon (9d): Durch Destillation des Rohprodukts **8d**. Farbloses Öl, Sdp. 140–150°C/0.2 Torr, Ausb. 68%.

IR: 2950, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.96 (s, Linie verbreitert, $\text{H}_3\text{CC}=\text{}$), 2.21 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 3.38 (s, NCH_3), 6.21 (dq, $J = 9.0$ und 1.5 Hz, CH), 6.7–7.4 (m, C_6H_5), 7.53 (d, $J = 9.0$ Hz, CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85

Gef. C 77.10 H 8.86 N 14.09 Molmasse 202 (MS)

Darstellung der α,β -ungesättigten Hydrzone 9e–g: Die Verbindungen **8e–g** werden mit überschüssigem Methyljodid in Toluol einige Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach IIa) weiter behandelt.

2-Cyclohexylenacetaldehyd-methylphenylhydrazon (9e): Kochzeit 8 h. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 64°C, Ausb. 91%.

IR: 2940, 1605, 1505 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4$ –1.8 (mc, 3 CH_2), 2.1–2.5 (m, 2 CH_2), 3.34 (s, CH_3), 6.15 (d, Linien verbreitert, $J = 9.0$ Hz, CH), 6.8–7.4 (m, C_6H_5), 7.53 (d, $J = 9.0$ Hz, CH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 8.83 N 12.27

Gef. C 78.79 H 8.55 N 12.26 Molmasse 228 (MS)

4-Phenyl-2-butenal-methylphenylhydrazon (9f): Kochzeit 20 h. Destillation entfällt. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 65°C, Ausb. 66%.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.21$ (s, CH_3), 3.44 (d, $J = 6.0$ Hz, CH_2), 5.8–7.4 (m, 3 CH, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (250.3) Ber. C 81.56 H 7.24 N 11.19

Gef. C 81.53 H 7.18 N 12.28 Molmasse 250 (MS)

Zimtaldehyd-methylphenylhydrazon (9g): Aus **8g**, blaßgelbe Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 116°C (Lit.⁶⁾ 115°C), Ausb. 63%.

IR: 1600, 1550, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.38$ (s, CH_3), 6.6–7.6 (m, 3 CH, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (236.3) Ber. C 81.32 H 6.82 N 11.85

Gef. C 81.47 H 6.64 N 12.14 Molmasse 236 (MS)

2-Ethoxy-3-phenylpropionaldehyd-methylphenylhydrazon (10a): Man leitet HCl-Gas in eine etherische Lösung von **8g** und saugt ab. Das farblose Salz wird 10 h in Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Man dampft i. Vak. ein und trennt auf Aluminiumoxid-Dickschichtplatten mit Benzol/Hexan (1:1). Die Zone bei R_f 0.5 enthält ein farbloses Öl, Sdp. 160–170°C/0.1 Torr, Ausb. 40%.

⁶⁾ P. Grammatikakis, C. R. Acad. Sci., Ser. C **1969**, 269.

IR: 1110, 750 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.21$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 3.07 (d, $J = 6.0$ Hz, CH_2Ph), 3.28 (s, NCH_3), 3.3–3.8 (m, CH_2O), 4.29 (q, $J = 6.0$ Hz, CHO), 6.73 (d, $J = 6.0$ Hz, $\text{CH} = \text{N}$), 6.9–7.4 (m, $2\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92
Gef. C 76.59 H 7.62 N 10.07 Molmasse 282 (MS)

2-Ethoxy-2-(4-methylphenyl)acetaldehyd-methylphenylhydrazon (**10b**): **8j** wird in Ether gelöst und das Hydrochlorid durch Einleiten von HCl-Gas ausgefällt. Der Niederschlag wird 1 h unter Rückfluß mit Ethanol erhitzt. Man dampft i. Vak. ein und destilliert. Blaßgelbes Öl, Sdp. 140 bis 160°C/0.02 Torr, Ausb. 85%.

IR: 2960, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.29$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.41 (s, CH_3), 3.27 (s, NCH_3), 3.65 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 5.10 (d, $J = 7.0$ Hz, CH), 6.81 (d, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH} = \text{N}$), 6.9–7.4 (m, C_6H_5 , C_6H_4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (282.4) Ber. C 76.56 H 7.85 N 9.92
Gef. C 76.59 H 7.63 N 10.07 Molmasse 282 (MS)

1-[1-Allyl-2-(2-methyl-2-phenylhydrazino)-4-pentenyl]piperidin (**11**): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8**, es werden jedoch 2 mmol Allylmagnesiumbromid eingesetzt. Reinigung nach II b). Farbloses Öl, Sdp. 130–150°C/0.1 Torr, Ausb. 83% (bezogen auf **3c**).

IR: 3215 (NH), 1640 cm^{-1} ($\text{C} = \text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4$ –1.7 (mc, 3 CH_2), 2.2–2.8 (m, 2 CH_2N , 2 CH_2), 3.06 (s, CH_3), 3.0–3.4 (m, 2 $\text{CH} - \text{N}$), 4.22 (s. breit, H/D-Austausch mit D_2O , NH), 5.11 (d, Linien verbreitert, $J = 14.0$ Hz, 2 $\text{CH}_2 = \text{C}$), 5.7–6.3 (m, 2 $\text{CH} = \text{C}$), 6.7–7.4 (m, C_6H_5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_3$ (313.5) Ber. C 76.63 H 9.97 N 13.40
Gef. C 76.85 H 9.73 N 13.60 Molmasse 313 (MS)

4-Dimethylamino-2-pental-dimethylhydrazon (**13**): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus 1-Propenylmagnesiumbromid und **3a**. Reinigung nach II b). Farbloses Öl, Sdp. 50–60°C/0.04 Torr, Ausb. 50%.

IR: 2940, 2800, 2760 cm^{-1} . — UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 281$ nm, $\lg \epsilon = 4.432$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.17$ (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.29 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 2.90 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{NN}$), 2.95 (Quintett, $J = 7.0$ Hz, $\text{CH} - \text{N}$), 5.79 (dd, $J = 7.0$ und 15.0 Hz, CH), 6.33 (dd, $J = 8.0$ und 15.0 Hz, CH), 7.07 (d, $J = 8.0$ Hz, $\text{CH} = \text{N}$).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3$ (169.3) Ber. C 63.86 H 11.31 N 24.82
Gef. C 63.61 H 11.02 N 24.75 Molmasse 169 (MS)

Darstellung der Verbindungen **14a**–**c**: Sie erfolgt wie die der Verbindungen **9e**–**g** aus **8i**–**k**.

Benzaldehyd-methylphenylhydrazon (**14a**): Aus **8i**, Kochzeit 5 h. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 102°C (Lit.⁷⁾ 102°C), Ausb. 35%.

4-Methylbenzaldehyd-methylphenylhydrazon (**14b**): Aus **8j**, Kochzeit 5 h. Grüngelbliche Kristalle, Schmp. 110–112°C (Lit.⁸⁾ 112°C), Ausb. 30%.

p-Anisaldehyd-methylphenylhydrazon (**14c**): Aus **8k**, Kochzeit 4 h. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 122°C (Lit.⁹⁾ 122°C), Ausb. 31%.

Zimtaldehyd (**15**) aus **9g**: Eine Lösung von 500 mg **9g** in 10 ml Dioxan wird bei 0°C erst mit 4 ml 40proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung und dann tropfenweise mit 2 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 1 h gießt man in Eiswasser und extrahiert mit Methylenchlorid. Reinigung nach II a). Farbloses Öl, Sdp. 130°C/15 Torr, Ausb. 73%. Nach Spektren identisch mit einem im Handel erhältlichen Produkt.

⁷⁾ E. Bamberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 373 (1894).

⁸⁾ E. Bamberger und W. Pemsel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 363 (1903).

⁹⁾ Beilstein, 1. Ergänzungswerk, Bd. XV, S. 34, Springer, Berlin 1934.

2-Cyclohexyl-2-(dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydraton (16): Die Umsetzung erfolgt nach der Vorschrift für die Verbindungen **8** aus Cyclohexylmagnesiumbromid und **3a**. Zur Reinigung leitet man in die etherische Lösung des Rohprodukts HCl-Gas ein, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Ether und löst in Wasser. Man versetzt mit gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und behandelt den Methylenchlorid-Extrakt nach IIa). Farbloses Öl, Sdp. 90–110°C/0.5 Torr, Ausb. 65%.

IR: 2900, 1440, 1000 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.9\text{--}2.0$ (m, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$), 2.35 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 2.67 (t, $J = 7.0$ Hz, CH–N), 2.84 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{NN}$), 6.56 (d, $J = 7.0$ Hz, CH=N).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (211.3) Ber. C 68.20 H 11.92 N 19.88

Gef. C 68.01 H 11.69 N 20.11 Molmasse 211 (MS)

2-Cyclohexylidenacetaldehyd-dimethylhydraton (17): 200 mg **16** und 200 mg Oxalsäure werden in 40 ml Methylenchlorid/Methanol (3:1) gelöst, mit 20 g Kieselgel versetzt und i. Vak. bei 40°C eingedampft. Nach 35 min im Trockenschrank bei 115°C wird das Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol (9:1) extrahiert. Reinigung nach IIa). Farbloses Öl, Sdp. 40–65°C/0.2 Torr, Ausb. 76%.

IR: 2905, 1020 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.61$ (mc, 3 CH_2), 2.0–2.5 (m, 2 CH_2), 2.94 (s, 2 CH_3), 5.99 (d, $J = 9.0$ Hz, CH), 7.33 (d, $J = 9.0$ Hz, CH=N).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85

Gef. C 72.14 H 10.86 N 17.01 Molmasse 166 (MS)

2-Pyrrolidinopropionaldehyd-phenylhydraton (19a): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **18a** und **7a**. Reinigung nach IIb). Farbloses Öl, Sdp. 110–120°C/0.05 Torr, Ausb. 40%.

IR: 3140, 1590, 1500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.81 (mc, 2 CH_2), 2.57 (mc, 2 CH_2N), 3.30 (dq, $J = 7.0$ und 4.0 Hz, CH–N), 6.38 (d, $J = 4.0$ Hz, CH=N), 6.7–7.4 (m, C_6H_5), 10.78 (s, breit, verschwindet nach H/D-Austausch mit D_2O , NH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (217.3) Ber. C 71.85 H 8.81 N 19.34

Gef. C 72.01 H 8.69 N 19.19 Molmasse 217 (MS)

3-Methyl-2-pyrrolidinopentanal-phenylhydraton (19b): Die Darstellung erfolgt wie die von **19a** aus **18b** und **7a**. Farbloses Öl, Sdp. 100–120°C/0.01 Torr, Ausb. 75%.

IR: 3160, 2950, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: (Isomerengemisch): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.03 (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.1–1.6 (m, CH_2), 1.78 (mc, 2 CH_2 , CH), 2.56 (mc, 2 CH_2N), 2.90 (q, $J = 4.0$ Hz, CH–N), 6.33 und 6.40 (2 d, $J = 4.0$ Hz, CH=N), 6.6–7.4 (m, C_6H_5), 10.63 und 10.81 (2 s, breit, verschwinden nach H/D-Austausch mit D_2O , NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3$ (259.4) Ber. C 74.09 H 9.71 N 16.20

Gef. C 74.30 H 9.65 N 16.32 Molmasse 259 (MS)

3-Phenyl-2-pyrrolidinopropionaldehyd-phenylhydraton (19c): 10 mmol **18c** in 5 ml Tetrahydrofuran werden unter Rühren in eine Lösung von 10 mmol **7a** in 30 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 10 min versetzt man mit Wasser. Der Methylenchlorid-Extrakt wird nach IIb) gereinigt und statt Destillation auf Aluminiumoxid-Dickschichtplatten mit Benzol getrennt. Die Zone bei R_F 0.2 bis 0.3 enthält ein farbloses Öl, Sdp. 120–140°C/0.05 Torr (unter Desaminierung), Ausb. 45%. Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

IR: 3320, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.81$ (mc, 2 CH_2), 2.67 (mc, 2 CH_2N), 3.0–3.6 (m, CH–N, CH_2), 6.7–7.9 (m, 2 C_6H_5).

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (293.4) Molmasse 293 (MS)

Zimtaldehyd-phenylhydraton (20): Aus **19c** durch Destillation i. Hochvak. bei 120–150°C/0.05 Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 168°C (Lit.¹⁰⁾ 169–170°C), Ausb. 82%.

¹⁰⁾ A. Michaelis und W. Jacobi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2160 (1893).

1-(2-Phenylazo-1-propenyl)pyrrolidin (21): Äquimolare Mengen Pyrrolidin und 2-(Phenylhydrazono)propanal¹¹⁾ werden in Toluol 12 h stehengelassen, über CaCl₂ getrocknet und bei 60°C i. Vak. eingedampft. Braungelbe Kristalle, aus Isopropylalkohol, Schmp. 125°C, Ausb. 93%.

IR: 1605 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.93 (mc, 2 CH₂), 2.04 (s, CH₃), 3.5–3.9 (m, 2 CH₂N), 6.88 (s, CH=C), 7.2–7.7 (m, C₆H₅).

C₁₃H₁₇N₃ (215.3) Ber. C 72.53 H 7.96 N 19.52

Gef. C 72.48 H 8.09 N 19.41 Molmasse 215 (MS)

Methyl(1-pyrrolidinoethyl)keton-phenylhydrazon (23a): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **21** und **22a**. Reinigung nach II b). Farblose Kristalle, aus Isopropylalkohol, Schmp. 43°C, Ausb. 74%.

IR: 3140, 1590, 1500 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.41 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.82 (mc, 2 CH₂), 2.01 (s, CH₃), 2.57 (mc, 2 CH₂N), 2.98 (q, *J* = 7.0 Hz, CH–N), 6.7–7.4 (m, C₆H₅), 11.01 (s, breit, verschwindet nach H/D-Austausch mit D₂O, NH).

C₁₄H₂₁N₃ (231.3) Ber. C 72.69 H 9.15 N 18.16

Gef. C 72.51 H 8.90 N 18.16 Molmasse 231 (MS)

Methyl(2-methyl-1-pyrrolidinopropyl)keton-phenylhydrazon (23b): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **21** und **22b**. Reinigung nach II b). Farbloses Öl, Sdp. 110–130°C/0.1 Torr, Ausb. 72%.

IR: 3160, 2950, 1590 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.06 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 CH₃), 1.6–2.1 (m, 2 CH₂, CH), 2.01 (s, CH₃), 2.50 (mc, 2 CH₂N), 2.77 (d, *J* = 4.0 Hz, CH–N), 6.7–7.4 (m, C₆H₅), 10.98 (s, breit, verschwindet nach H/D-Austausch mit D₂O, NH).

C₁₆H₂₅N₃ (259.4) Ber. C 74.09 H 9.71 N 16.20

Gef. C 73.88 H 9.83 N 15.09 Molmasse 259 (MS)

2-Hydroxypropionaldehyd-methylphenylhydrazon (24): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus Methylmagnesiumiodid und **2b**. Reinigung nach II b). Die Destillation entfällt. Farbloses Öl, zersetzt sich beim Destillieren ab 100°C/0.1 Torr, Ausb. 63%. Die Verbindung konnte nicht analysenrein dargestellt werden.

¹H-NMR: δ = 1.39 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.17 (s, NCH₃), 3.43 (s, breit, OH), 4.3–4.8 (m, CH), 6.81 (d, *J* = 4.0 Hz, CH=N), 6.9–7.4 (m, C₆H₅).

C₁₀H₁₄N₂O (178.2) Molmasse 178 (MS)

Acrylaldehyd-methylphenylhydrazon (25)

a) Man läßt 1 mmol **24** mit 1 mmol Tosylchlorid und 2 mmol Triethylamin 2 d in Aceton stehen. Reinigung nach II a). Ausb. 69%.

b) Äquivalente Mengen Acrylaldehyd und Methylphenylhydrazin werden kurz mit Wasser geschüttelt, mit Methylenchlorid extrahiert und nach II a) gereinigt. Farbloses Öl, Sdp. 130–140°C/0.2 Torr, Ausb. 35%.

¹H-NMR: δ = 3.17 (s, NCH₃), 5.31 (dd, *J* = 1.0 und 11.0 Hz, CH der CH₂-Gruppe), 5.35 (dd, *J* = 1.0 und 16.0 Hz, CH der CH₂-Gruppe), 6.3–7.4 (m, C₆H₅, 2 CH).

C₁₀H₁₂N₂ (160.2) Ber. C 74.97 H 7.55 N 17.48

Gef. C 75.25 H 7.48 N 17.59 Molmasse 160 (MS)

2-Hydroxy-2-methylpropionaldehyd-methylphenylhydrazon (27): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus Methylmagnesiumiodid und **26**⁵⁾. Reinigung nach II b). Farbloses Öl, Sdp. 90–110°C/0.01 Torr, Ausb. 71%. Die Verbindung konnte nicht analysenrein erhalten werden.

¹¹⁾ Th. Severin und R. Adam, Chem. Ber. **108**, 88 (1975).

IR: 3450 cm^{-1} (breit, OH). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.59$ (s, 2 CH_3), 3.40 (s, NCH_3), 3.45 (s, verschwindet nach H/D-Austausch mit D_2O , OH), 6.97 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 7.1–7.6 (m, C_6H_5).

2-Methylenpropionaldehyd-methylphenylhydrazon (28): Äquivalente Mengen **27** und *p*-Toluolsulfonsäure werden in Toluol 10 min geschüttelt. Reinigung nach II a). Farbloses Öl, Sdp. 70 bis $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 55%.

IR: 1625, 1610, 1510 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.05$ (s, mehrfach aufgesplittet mit 0.5 Hz, CH_3), 3.30 (s, NCH_3), 5.1–5.3 (m, CH_2), 6.7–7.4 (m, CH, C_6H_5).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (174.2) Ber. C 75.83 H 8.10 N 16.08

Gef. C 75.55 H 7.98 N 16.24 Molmasse 174 (MS)

2-Methyl-2-butendial-4-dimethylhydrazon (29a): Zu einer Lösung von je 10 mmol Glyoxalmono(dimethylhydrazon) (**2a**)¹⁾ und Propionaldehyd in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren 240 mg Natriumhydrid und verschließt mit einem CaCl_2 -Rohr. Nach $\frac{1}{2}$ h verfährt man nach II. Gelbe Kristalle, aus Isopropylalkohol durch Kühlen mit Methanol/ CO_2 , Schmp. 50°C , Ausb. 63%.

IR: 1650 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88$ (s, CH_3), 3.16 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 7.10 (s, Linie verbreitert, 2 CH), 9.40 (s, $\text{CH}=\text{O}$).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (140.2) Ber. C 59.98 H 8.63 N 19.98

Gef. C 60.21 H 8.88 N 20.16 Molmasse 140 (MS)

Darstellung der Verbindungen 31a–d: Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **30a–d** und **29a** bzw. **b**. Die Produkte können nicht analysenrein dargestellt werden, sie werden nach II b) gereinigt. Das Rohprodukt **31c** wird gleich zu **32c** weiterverarbeitet.

4-Hydroxy-3-methyl-2-pental-methylphenylhydrazon (31a): Blaßgelbes Öl, Sdp. $110–120^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Ausb. 85%.

IR: 3450 (breit, OH), 1640 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.33$ (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.91 (d, $J = 2.0$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$), 2.40 (s, verschwindet beim H/D-Austausch mit D_2O , OH), 3.34 (s, NCH_3), 4.34 (q, $J = 7.0$ Hz, CHO), 6.40 (d, $J = 10.0$ Hz, Linien verbreitert, CH), 6.7–7.5 (m, C_6H_5 , $\text{CH}=\text{N}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (218.3) Molmasse 218 (MS)

4-Hydroxy-3,5-dimethyl-2-hexenal-methylphenylhydrazon (31b): Farbloses Öl, Sdp. ab $100^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Zers.), Ausb. 67%.

IR: 3410 (OH), 2980 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.84$ und 0.96 (2 d, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 1.3–1.9 (m, CH), 1.61 (s, verschwindet beim H/D-Austausch mit D_2O , OH), 1.84 (d, $J = 1.0$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$), 3.34 (s, NCH_3), 3.78 (d, $J = 7.0$ Hz, CHO), 6.34 (dq, $J = 1.0$ und 10.0 Hz, CH), 6.9–7.5 (m, C_6H_5 , $\text{CH}=\text{N}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (246.4) Molmasse 246 (MS)

4-Hydroxy-4-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2-butenal-methylphenylhydrazon (31d): Farbloses Öl, Sdp. ab $130^\circ\text{C}/0.05$ Torr (Zers.), Ausb. 71%.

IR: 3360 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.79$ (s, verbreitert, CH_3), 2.1 (s, breit, verschwindet nach H/D-Austausch mit D_2O , OH), 3.34 (s, NCH_3), 3.86 (s, CH_3O), 5.22 (s, verbreitert, CHO), 6.64 (d, $J = 8.0$ Hz, Linien verbreitert, $\text{CH}=\text{C}$), 6.8–7.5 (m, C_6H_5 , C_6H_4 , $\text{CH}=\text{N}$).

Darstellung der Aminopyrrole 32a, b, d: Äquimolare Mengen **31a, b, d** und *p*-Toluolsulfonsäure werden in Toluol 1 h gerührt und nach II a) weiter behandelt.

2,3-Dimethyl-1-(N-methylanilino)pyrrol (32a): Farbloses Öl, Sdp. $120–130^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 75%.

IR: 2900, 1600, 1500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.05$ und 2.11 (2 s, 2 CH_3), 3.41 (s, NCH_3), 6.03 (d, $J = 3.0$ Hz, CH), 6.4–7.4 (m, C_6H_5 , CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (200.3) Ber. C 77.96 H 8.05 N 13.99

Gef. C 78.05 H 7.84 N 13.96 Molmasse 200 (MS)

2-Isopropyl-3-methyl-1-(N-methylanilino)pyrrol (32b): Farbloses Öl, Sdp. 60–70°C/0.01 Torr, Ausb. 71%.

IR: 2950, 1600, 1500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.24$ (d, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 2.11 (s, CH_3), 2.86 (Septett, $J = 7.0$ Hz, CH), 3.35 (s, NCH_3), 6.4–7.4 (m, C_6H_5 , 2 CH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 8.83 N 12.27

Gef. C 78.68 H 8.61 N 12.39 Molmasse 228 (MS)

2-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-1-(N-methylanilino)pyrrol (32d): Farbloses Öl, Sdp. 130 bis 150°C/0.01 Torr, Ausb. 68%.

IR: 2900, 1600, 1500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.17$ (s, CH_3), 3.16 (s, NCH_3), 3.78 (s, CH_3O), 6.13 (s, $J = 3.0$ Hz, CH), 6.4–7.4 (m, CH, C_6H_4 , C_6H_5).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58

Gef. C 77.96 H 6.62 N 9.62 Molmasse 292 (MS)

1-Dimethylamino-3-methyl-2-(1-propenyl)pyrrol (32c): Die Darstellung erfolgt wie die von **31c** aus 1-Propenylmagnesiumbromid und **29a**. Das Rohprodukt wird nach der Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **32a, b, d** weiter verarbeitet. Farbloses Öl, Sdp. 50–60°C/0.05 Torr, Ausb. 45%.

IR: 2940, 1445 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.93$ (dd, $J = 2.0$ und 7.0 Hz, CH_3), 2.21 (s, CH_3), 2.83 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 5.91 und 6.17 (dq, $J = 7.0$ und 16.0 Hz, CH), 6.01 (d, $J = 3.0$ Hz, CH), 6.63 (d, $J = 16.0$ Hz, Linien verbreitert, CH), 6.87 (d, $J = 3.0$ Hz, CH–N).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (164.3) Ber. C 73.13 H 9.82 N 17.07

Gef. C 72.92 H 9.69 N 17.27 Molmasse 164 (MS)

4-Hydroxy-3-methyl-2-pental-dimethylhydrazon (35): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **29a** und Methylmagnesiumiodid. Reinigung nach II b). Die Verbindung kann nicht analysenrein erhalten werden. Farbloses Öl, Sdp. 80–90°C/0.01 Torr, Ausb. 82%.

IR: 3380 (OH), 2950 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.32$ (d, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 1.86 (d, $J = 1.0$ Hz, $\text{H}_3\text{CC}=\text{C}$), 2.20 (s, breit, verschwindet bei H/D-Austausch mit D_2O , OH), 2.89 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 4.31 (q, $J = 7.0$ Hz, CH), 6.19 (d, $J = 9.0$ Hz, Linien verbreitert, CH), 7.18 (d, $J = 9.0$ Hz, CH=N).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (156.2) Molmasse 156 (MS)

1-Dimethylamino-2,3,4,5-tetramethylindol (36) bzw. 1-Dimethylamino-2,3,6,7-tetramethylindol (37): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **32**. Reinigung nach II a). Farbloses Öl, Sdp. 120–130°C/0.3 Torr, Ausb. 67%.

IR: 2900, 1430, 790 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.20, 2.44, 2.46$ und 2.72 (4 s, 4 CH_3), 3.05 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 6.93 und 7.21 (2 d, $J = 9.0$ Hz, 2 CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (216.3) Ber. C 77.73 H 9.32 N 12.95

Gef. C 77.95 H 9.15 N 12.69 Molmasse 216 (MS)

Brenztraubenaldehyd-dimethylhydrazon (38): Zu 10 mmol Brenztraubenaldehyd-dimethylacetal in 100 ml Wasser werden unter Rühren 10 mmol 1,1-Dimethylhydrazin getropft. Nach 1 h Rühren versetzt man mit 20 ml verd. Schwefelsäure, erhitzt $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß, neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat und extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid. Die organischen Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Blaßgelbes Öl, Sdp. 60–70°C/0.2 Torr, Ausb. 55%.

IR: 1635 (C=O), 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.32 (s, CH_3), 3.22 (s, 2 CH_3), 6.64 (s, CH).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (114.1) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54

Gef. C 52.48 H 9.10 N 24.51 Molmasse 114 (MS)

2-(1-Naphthyl)acrylaldehyd-dimethylhydraron (**41a**): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindungen **8** aus **38** und **39**. Reinigung nach II b). Ohne Destillation wird das entstandene Produkt mit gleicher Gewichtsmenge *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol 10 min geschüttelt und erneut nach II a) behandelt. Blaßgelbes Öl, Sdp. 115–130°C/0.1 Torr, Ausb. 51%.

IR: 3040, 1270, 1040 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.73 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$), 5.34 und 5.72 (2 d, J = 2.0 Hz, $\text{CH}_2=\text{C}$), 7.23 (s, Linie verbreitert, $\text{CH}=\text{N}$), 7.3–8.1 (m, C_{10}H_7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49

Gef. C 80.35 H 6.93 N 12.23 Molmasse 224 (MS)

3-Dimethylamino-1-methyl-3*H*-benz[e]indol (**42a**): 500 mg **41a** werden in 20 ml Dioxan mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 1 h wird nach II a) weitergearbeitet. Farbloses Öl, Sdp. 100–120°C/0.1 Torr, Ausb. 75%.

IR: 2920, 1150 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.77 (d, J = 1.0 Hz, CH_3), 2.98 (s, 2 CH_3), 7.4–8.6 (m, CH, C_{10}H_6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49

Gef. C 80.47 H 6.94 N 12.64 Molmasse 224 (MS)

2-(1-Naphthyl)acrylaldehyd-methylphenylhydraron (**41b**): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindung **41a** aus **26**⁵⁾ und **39**. Blaßgelbes Öl, Sdp. 120–130°C/0.1 Torr, Ausb. 47%.

IR: 3020, 1590, 1490 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.34 (s, NCH_3), 5.53 und 5.83 (2 d, J = 2.0 Hz, $\text{CH}_2=\text{C}$), 6.7–8.0 (m, C_{10}H_7 , C_6H_5 , $\text{CH}=\text{N}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78

Gef. C 83.67 H 6.51 N 9.71 Molmasse 286 (MS)

1-Methyl-3-(*N*-methylanilino)-3*H*-benz[e]indol (**42b**): Die Darstellung erfolgt wie die der Verbindung **41b**, man läßt jedoch *p*-Toluolsulfonsäure 12 h einwirken. Farblose amorphe Substanz, Sdp. 140–160°C/0.1 Torr, Ausb. 63%.

IR: 1610, 1505 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.79 (d, J = 2.0 Hz, CH_3), 3.40 (s, NCH_3), 6.4–8.6 (m, C_{10}H_6 , C_6H_5 , CH).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (286.4) Ber. C 83.88 H 6.34 N 9.78

Gef. C 83.72 H 6.30 N 9.72 Molmasse 286 (MS)

[177/77]