

# Synthesen und Eigenschaften hochsubstituierter Vinamidine<sup>1)</sup>

Rudolf Knorr\* und Alfons Weiß

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstr. 23, D-8000 München 2

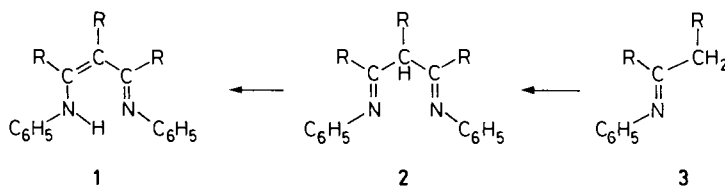
Eingegangen am 14. April 1981

Die Umsetzung der 1-Azaallyl-Anionen **5** mit Imidsäurederivaten zu hochsubstituierten Vinamidinen (**8–10**) oder deren Tautomeren **6** wird beschrieben und in ihrer Anwendungsbreite abgesteckt. Die Regioselektivität dieser  $\alpha$ -Iminoalkylierung entspricht derjenigen der Anionisierung von Schiff'schen Basen **4**. Als Ausweichreaktionen werden *N*-Acylierungen zu Amidinderivaten beobachtet, in Folgereaktionen Derivate des Triacylmethans wie **21–24** gebildet. Tautomerie- und Konformationsgleichgewichte in den Reaktionsprodukten sind substituentenabhängig.

## Syntheses and Properties of Highly Substituted Vinamidines<sup>1)</sup>

Reactions of 1-azaallyl anions **5** with imidic acid derivatives to produce highly substituted vinamidines (**8–10**) or their tautomers **6** are described, and their scope is investigated. This  $\alpha$ -iminoalkylation reaction corresponds in its regioselectivity to the anionization of Schiff bases **4**. *N*-Acylation to give amidine derivatives are observed as competing processes, and secondary reactions may lead to derivatives of triacylmethane like **21–24**. The tautomeric and conformational equilibria of the products are substituent dependent.

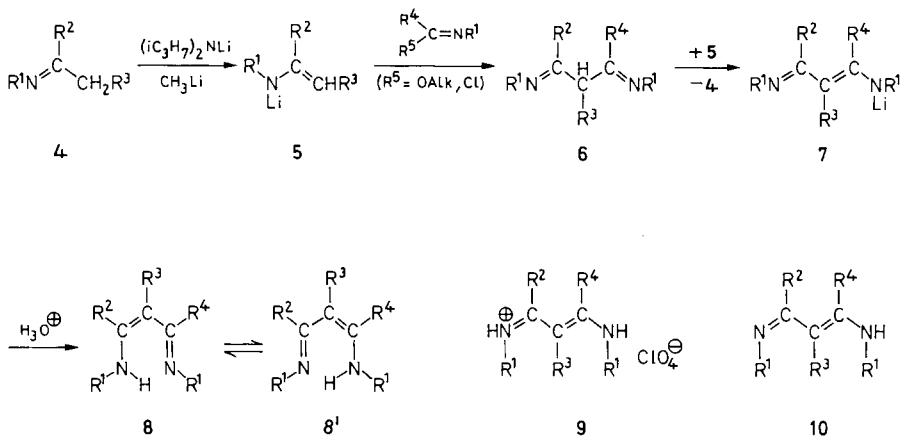
In der synthetisch wertvollen Verbindungsklasse der Vinamidine<sup>2)</sup> sind hochsubstituierte Vertreter **1** ( $R \neq H$ ) kaum bekannt geworden. Ihre Tautomeren, die 1,3-Dianile **2**, lassen sich aus den zugrunde liegenden 1,3-Dioxoverbindungen gewöhnlich nicht durch zweifache Kondensation mit Anilin gewinnen<sup>3)</sup>. Zur Herstellung der in großer Variationsbreite benötigten paramagnetischen Nickelkomplexe<sup>1)</sup> von **1** entwickelten wir daher einen neuartigen Syntheseweg mit CC-Verknüpfung von zwei bereits vorgebildeten CN-Doppelbindungssystemen: Die Substitution beider Methylenprotonen der Azomethine **3** sollte über **2** zu **1** führen. Die geringe Reaktionsbereitschaft von **3** gegenüber Elektrophilen kann nach Erkenntnissen der Arbeitskreise um *Stork*<sup>4)</sup>, *Wittig*<sup>5–7)</sup> und früherer Autoren<sup>5)</sup> durch Anionisierung gesteigert werden; in der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Anwendungsbreite der  $\alpha$ -Iminoalkylierung anionisierter Azomethine **3** zu den Vinamidin-Derivaten **6** oder **8–10**.




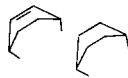
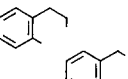
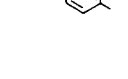
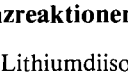
## A. Synthesen

Die 1-Azaallyl-Anionen **5** konnten aus den Azomethinen **4** häufig bereits mit etherischer Methyllithiumlösung bereitet werden. Katalytische Mengen<sup>5)</sup> an Diisopropylamin beschleunigten die gewünschte Deprotonierung erheblich. Dieses katalytische Verfahren war beim langsam reagierenden<sup>8)</sup> Pinakolon-anil **4II** und wegen der konkurrierenden CN-Addition beim Cyclohexanon-anil **4bb** unumgänglich; es verhinderte auch die CN-Addition des als Base verwendbaren<sup>8)</sup> *n*-Butyllithiums.

Da bei der anschließenden Umsetzung von **5** mit einem Imidsäure-ester oder -chlorid zum 1,3-Diimin **6** keine carbanionische Base mehr vorhanden sein sollte, ist die Kontrolle der stöchiometrischen Zugabe von Methyllithium anhand der Methanentwicklung besonders vorteilhaft. Das Primärprodukt **6** kann vermutlich die Hälfte der eingesetzten 1-Azaallyllithiumverbindung **5** zu **4** protonieren und dabei selbst in das Vinamidin-Anion **7** übergehen. Zur Ausbeutesteigerung tropften wir deswegen nach mehrstündigem Sieden in Diethylether solange frisches Methyllithium zu, bis kein weiteres Methan mehr freigesetzt wurde, und ließen das aus **4** zurückgebildete **5** zu Ende reagieren. Nach der Hydrolyse wurden **6**, **8** oder **10** isoliert und gegebenenfalls über ein kristallisierendes Salz **9** gereinigt. Der R-Schlüssel bei diesen Formelnummern gibt einen Überblick der dargestellten Vinamide, überwiegend nach steigender Priorität in R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> geordnet.



Als elektrophile Kupplungskomponenten für **5** wurden meistens die *N*-Phenylimidsäureester mit R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R<sup>5</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> eingesetzt, für **8e** das entsprechende *m*-Xylidinderivat. *N*-Alkylimidsäureester (z. B. R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = H, R<sup>5</sup> = OCH<sub>3</sub>) reagierten nicht so glatt. Zur Verknüpfung von Pivalinsäure- und Benzoesäurederivaten mit **5** verwendeten wir die zur Chlorwasserstoffabspaltung nicht fähigen *N*-Phenylimidsäurechloride (R<sup>5</sup> = Cl), die allerdings gelegentlich unter *N*-Acylierung reagierten (Abschnitt B).

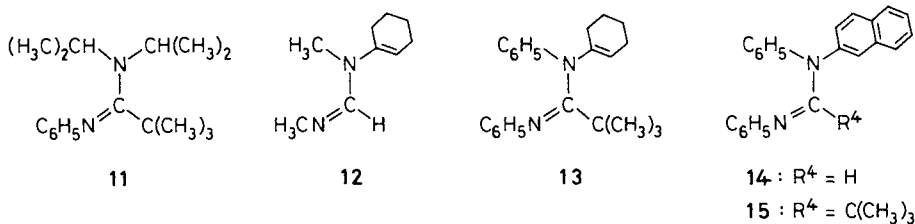
4-10	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1-Cyclohexen-1-yl	CH <sub>3</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
e	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(3,5)	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>
h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	CH <sub>3</sub>
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(3,5)	CH <sub>3</sub>
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	1-Naphthyl	CH <sub>3</sub>
m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
o	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
p	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
q	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
r	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH=NC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
t	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
u	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
aa	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		H
bb	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		H
cc	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		H
dd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -		H
ee	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -		CH <sub>3</sub>
ff	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
gg	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub> -		H
hh	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub>		H
ii	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			H
kk	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H
ll	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
mm	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
nn	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
oo	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			H
pp	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			H
qq	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			H
rr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			H

## B. Regioselektivität, Konkurrenzreaktionen und Grenzen der Synthese

Die sterisch anspruchsvolle Base Lithiumdiisopropylamid deprotonierte Pinakolonanil (**4II**) nur langsam<sup>8)</sup>. Deswegen konnte **8II** nur nach genügend langer Wartezeit er-

halten werden, während sich mit vorzeitig zugegebenem *N*-Phenylpivalimidsäurechlorid statt dessen **11** bildete.

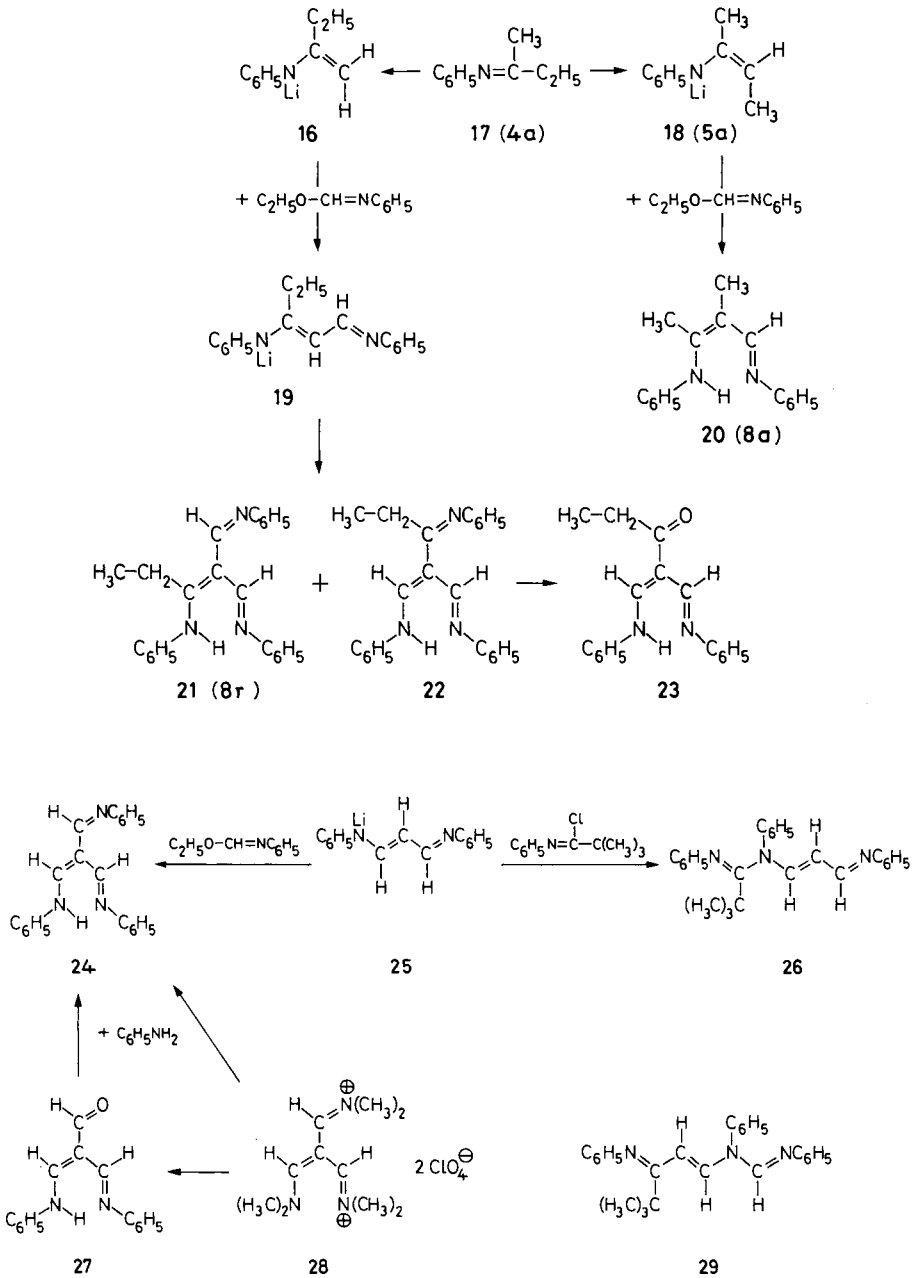
In der an nur einem Beispiel geprüften Kupplungsreaktion eines *N*-Alkylimidsäureesters entstand aus Cyclohexanon-methylimin das Formamidderivat **12**; der Vergleich der olefinischen Protonenresonanzverschiebung mit Modellverbindungen<sup>8)</sup> stützte die strukturelle Zuordnung. Das ambidente Anion **5bb** des Cyclohexanon-anils reagierte mit *N*-Phenylformimidsäure-ethylester erwartungsgemäß am  $\beta$ -Kohlenstoffatom zu **8bb**, mit *N*-Phenylpivalimidsäure-chlorid aber am Stickstoffatom zu **13**. Weder längeres Erhitzen mit Triethylamin noch die Darstellung des **13**-Hydrogenperchlorats bewirkten eine Umlagerung von **13** zum gewünschten **8bb**; den Konstitutionsbeweis für **13** führten wir durch saure Hydrolyse zu Anilin, Cyclohexanon und Pivalinsäure. Bei Einbeziehung der CC-Doppelbindung von **5** in den Naphthalinkern trat ausschließliche *N*-Acylierung zu den Amidinen **14** und **15** ein.



Die Azomethine **4b–n** reagierten nicht an der Methylgruppe R<sup>2</sup>, sondern an der CH<sub>2</sub>R<sup>3</sup>-Gruppierung; vermutlich ist die Stabilisierung von **5** durch R<sup>3</sup> hierbei ausschlaggebend. Das 2-Butanon-anil **4a** (**17**) kann zwei strukturisomere 1-Azaallyl-Anionen **16** und **18** bilden<sup>8)</sup>, die beide durch *N*-Phenylformimidsäure-ethylester acyliert werden. Beim katalytischen Verfahren, also in Gegenwart von nur wenig Diisopropylamin, reagierte **16** zu **19** und dieses ein weiteres Mal mit dem Imidsäure-ester zum 1:3-Gemisch der „Trianile“ **21** und **22**; die partielle Hydrolyse dieser beiden Konformationsisomeren lieferte **23**. Wurde dagegen **17** langsam zur äquivalenten Menge Lithiumdiisopropylamid getropft, so entstand offenbar das thermodynamisch stabilere<sup>8)</sup> **18**; neben dem daraus hervorgehenden **8a** (**20**) fielen **21** und **22** nur in Spuren an.

Als Modellsubstanz für die Acylierung von **19**, das dem Primärprodukt **7** entspricht, setzten wir das Anion<sup>9)</sup> **25** des Malondialdehyd-dianils mit dem Formimidester um. Das in bescheidener Ausbeute erhaltene „Trianil“ **24** ließ sich besser mit Anilin entweder direkt aus **28**<sup>10)</sup> oder über **27** im wasserfreien Solvens gewinnen. *N*-Phenylpropionimidsäure-ethylester reagierte nicht mehr mit **25** zu **22**, während *N*-Phenylpivalimidsäurechlorid das Amidin **26** lieferte, wie dessen milde Hydrolyse zu Pivalinsäure-anilid bewies. Die ausgestreckte Konformation von **26** ergab sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Kopplungskonstanten.

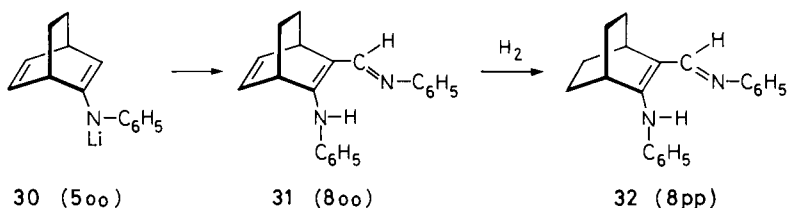
Für den Erfolg der Vinamidin-Synthese ist bedeutsam, daß derartige Folgereaktionen der Primärprodukte **7** nur langsam eintreten. Weniger schädlich als die obige C-Acylierung von **19** oder **25** war die *N*-Acylierung von **7kk** durch überschüssigen Formimidester zu **29**, die bei unzureichender Menge an Methylolithium eintrat; aus **29** ließ sich das gewünschte **10kk** mit kalter Perchlorsäure gewinnen.



An Grenzen der Synthesemethode stießen wir häufig schon beim *N*-Phenylacetimid-säure-ethylester, der sich mit **5cc** und **5m** nicht mehr umsetzte. Auch der reaktivere *N*-Chem. Ber. 115 (1982)

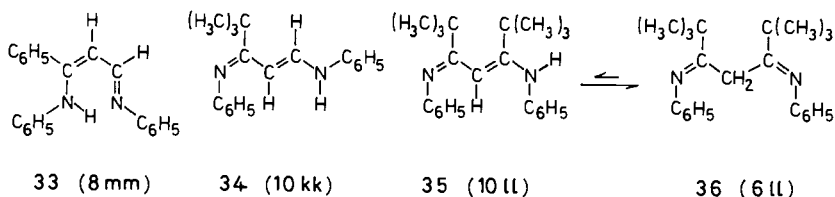
Phenylformimidsäure-ethylester vermochte das vermutlich zu gut stabilisierte Anion **5** ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = SO_2C_6H_5$ ) nicht zu acylieren, sondern zerfiel zum Isonitril.

Das Anion **30** des Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-on-anils (**400**) lieferte das ungesättigte Vinamidin **31** (**800**), doch schon die analoge Umsetzung des gesättigten Bicyclo[2.2.2]octan-2-on-anils zu **32** gelang mit Formimidsäure-ethylester ebensowenig wie im Falle des Campher-anils, das sich nur schwer deprotonieren läßt<sup>8)</sup>. Erst die katalytische Hydrierung von **31** machte **32** (**8pp**) zugänglich.



### C. Eigenschaften der Vinamidine

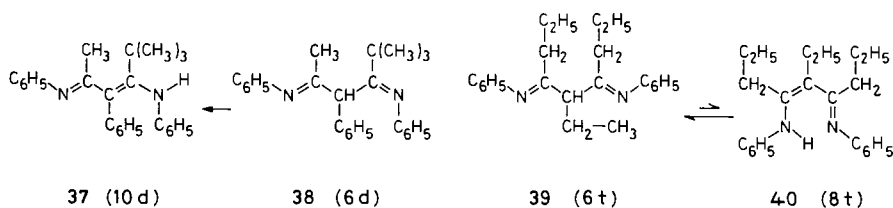
Im Gegensatz zu den nur wenig farbigen *N*-Alkyl-Analogen<sup>3)</sup> zeigen die *N*-Arylvinamidine **8** meist tiefer gelbe Farben (UV-Absorptionen um 350 nm mit  $\lg \epsilon$  ca. 4.3). Ihre IR-Spektren weisen oberhalb von  $1660\text{ cm}^{-1}$  bloß CH-Schwingungen auf, weil die NH-Absorptionen durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung verschoben und stark verbreitert sind. In den Protonenresonanzspektren ist das breite Tieffeldsignal ( $\delta$  10–15) der NH-Funktion charakteristisch<sup>11,12)</sup>. Die weniger häufig vorkommenden ausgefalteten Konformationen **10** besitzen dagegen im unpolaren Lösungsmittel hochfeldverschobene NH-NMR-Signale und wie die Salze **9** scharfe NH-Absorptionen im IR-Spektrum. Diese und die ebenfalls selten auftretenden CH-Formen **6** seien anschließend an Spezialfällen beschrieben.



Die Tautomerie- und Konformationsverhältnisse der Reaktionsprodukte ließen sich besonders klar an den Protonenresonanzspektren ablesen. So folgte die Hufeisenform **33** des Vinamidins **8mm** aus der tiefliegenden NH-Resonanz bei  $\delta$  12.4 und der olefinischen *cis*-Kopplungskonstanten  $^3J = 6.5$  Hz. Auch das Tetraphenylderivat **8nn** absorbierte bei  $\delta$  14.5. Dagegen lag das *tert*-Butylderivat **10kk** ebenso wie sein Perchlorat **9kk** vollständig in der gestreckten Konformation **34** mit NH-Signal bei  $\delta$  7.7 vor, wie die IR-Absorption und die olefinische *trans*-Kopplungskonstante  $^3J = 12$  Hz bewiesen.

Für das Malondialdehyd-dianil wurden vergleichbare Kopplungsparameter beschrieben<sup>13)</sup>. Hier und in den anschließenden Formelbildern sind die CN-Doppelbindungen in der vermutlich günstigsten<sup>14)</sup> Konfiguration formuliert.

Aus dem gestreckten Perchlorat **9II** entstand mit verdünnter Natronlauge zunächst fast ausschließlich das ausgefaltete Di-*tert*-butylderivat **35** (**10II**), erkennbar am NH-Signal bei  $\delta$  3.7 (rascher NH/ND-Austausch). Nach Aufbewahren der CCl<sub>4</sub>-Lösung bei +25°C oder nach kurzem Erwärmen auf +80°C war das Tautomerengleichgewicht mit 20% **35** neben 80% der CH-Form **36** (**6II**) eingestellt; im IR-Lösungsspektrum hatte die scharfe NH-Absorption dann stark abgenommen. Da die Synthese von **6II** durch CN-Kondensation nicht gelungen war<sup>3)</sup>, sicherten wir die Konstitution durch Nachweis der CC-Verknüpfung: Der Abbau durch saure Hydrolyse führte zu Dipivaloylmethan, Erhitzen mit Zinkchlorid unter den Bedingungen der CN-Kondensation zu 2,4-Di-*tert*-butylchinolin<sup>3)</sup>.

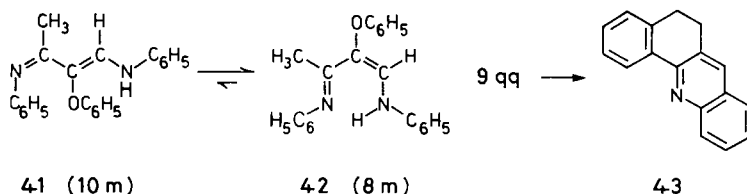


In entgegengesetzter Vorzugsrichtung fanden wir das entsprechende Gleichgewicht beim persubstituierten Dianil **6d**; in diesem Fall ließen sich die beiden Tautomeren sogar getrennt isolieren. Aus dem Rohansatz fiel **10d** in gestreckter Konformation **37** aus ( $\delta$  5.40 mit raschem NH/ND-Austausch), anschließend kristallisierte **38** (**6d**) mit CH-Resonanz bei  $\delta$  5.03 und CN-Schwingungen um  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Die Geschwindigkeit der vollständig ablaufenden Umwandlung von **38** in **37** hing vom Lösungsmittel und der Konzentration ab.

Mit dem Trialkylderivat **39** (**6t**) stand dagegen das Hufeisen-Konformere **40** (**8t**) im Gleichgewicht. Das dominierende Isomere **39** verriet sich hier durch das <sup>1</sup>H-NMR-Triplett des tert. Wasserstoffatoms. Das Cyclooctenderivat **8ff** mit flankierender Ethylgruppe lag im Kristall mit scharfen NH-Absorptionsschwingungen ebenfalls ausgefaltet als **10ff** vor, während in Lösung nur die Hufeisenform **8ff** nachweisbar war. Andererseits nahm das Cyclododecenderivat **10gg** in beiden Aggregatzuständen die gestreckte Konformation ein ( $\delta$  2.9).

Als einzige der untersuchten Verbindungen enthielt **8m** neben der Hufeisenform **42** schon in Chloroform- oder CCl<sub>4</sub>-Lösung etwa 30% des ausgefalteten Isomeren **41** (**10m**), wie sich aus der stets zu geringen NMR-Intensität des NH-Signals von **8m** und der scharfen IR-Resonanz der NH-Gruppe von **10m** ergab. Die NMR-Aufspaltung des Methylsignals im 1:3-Verhältnis in tiefgekühltem Chloroform bestätigte diese Interpretation. Das Aldimin-Proton von **42** konnte unter dem Aromatengebirge durch Doppelresonanz lokalisiert werden, wobei die in CCl<sub>4</sub> bei -20°C, in Chloroform erst bei -61°C sichtbare Kopplungsaufspaltung des NH-Signals zusammenbrach. Die UV-Spektren zeigten in CCl<sub>4</sub> bei 370 nm das Absorptionsmaximum von **42**, in Methanol bei

339 nm dasjenige von **41**, während in Dioxan nach einem Tag beide Formen nebeneinander vorlagen; ähnliche Beobachtungen wurden am unsubstituierten Vinamidin gemacht<sup>11,15</sup>, doch stellte sich das Konformerengleichgewicht dort wesentlich rascher ein<sup>15</sup>.



Die Hufeisen-Konformationen **8** der „Trianile“ **21** und **22** konnte man eindeutig aus den temperaturabhängigen Protonenresonanzspektren entnehmen. Das tieffeldverschobene NH-Signal des mit 75% dominierenden Malondianil-Derivats **22** spaltete bei  $-23^{\circ}\text{C}$  in CS<sub>2</sub> zum Triplett auf; bis  $-84^{\circ}\text{C}$  blieb die nur 6 Hz betragende, zeitlich gemittelte Kopplungskonstante unverändert. Nach D<sub>2</sub>O-Behandlung war die NH-Absorption sofort verschwunden und das Tieftemperaturdublett der beiden symmetrieäquivalenten Aldimin-Protonen wie bei Raumtemperatur ein Singulett. Daneben waren zwei gleich hohe Aldimin-Singulets geringerer Intensität für **21** (**8r**) gut erkennbar. Die UV-Spektren waren hier kaum solvensabhängig.

Die Überführung der Vinamidine in die Salze **9** muß mit eiskalter Perchlorsäure erfolgen. Als besonders empfindlich erwies sich das rote **8qq**, dessen Perchlorat **9qq** schon bei  $+55^{\circ}\text{C}$  in das bekannte<sup>16</sup> Acridinderivat **43** überging.

## D. Diskussion

Einige der hier genannten Vinamidine sind bereits auf anderen Wegen dargestellt worden, **8bb** und **cc** allerdings nur in Form ihrer Hydrochloride<sup>17</sup>. Analoge CC-Verknüpfungen<sup>2,18</sup> verliefen schon als Formylierungen ( $\text{R}^4 = \text{H}$  oder Cl,  $\text{R}^5 = \text{Cl}$ ) nicht immer problemlos und dürften auf höher substituierte Derivate schwer übertragbar sein. Die Dianilbildung aus Dithioliumsalzen soll bei Substituentenhäufung versagen<sup>19</sup>. Von den beiden für die Corrin-Synthese<sup>20</sup> entwickelten CC-Verknüpfungen ist die erste dem hier vorgestellten Verfahren formal verwandt, hatte sich aber bei Verwendung von Alkalimetallverbindungen oder bei zunehmendem Substitutionsgrad nicht bewährt; die erfolgreichere Schwefel-Extrusion erscheint für hochsubstituierte Vinamidine weniger praktisch als die  $\alpha$ -Iminoalkylierung.

Hochsubstituierte Vinamidine können entgegen der allgemein gehaltenen Formulierung<sup>2)</sup> nicht immer aus  $\beta$ -Diketonen hergestellt werden<sup>3)</sup>. Die nachträgliche elektrophile Substitution scheint nur begrenzt anwendbar zu sein<sup>2,21,22</sup>, wie sich auch bei **21/22** aus **19** und bei **24** aus **25** zeigte. In der Häufung von Substituenten sehen wir eine der Ursachen für das Auftreten der in Abschnitt C beschriebenen ungewöhnlichen Tautomeren und Konformeren im unpolaren Lösungsmittel. Unabhängig von der Struktur dieser Liganden ließen sich aus ihnen die (pseudo)tetraedrischen Nickelkomplexe darstellen, wenn im Exp. Teil nicht anders vermerkt.

Diese Arbeit wurde durch ein Graduiertenstipendium (an A. W.) nachhaltig gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung, der Stiftung Volkswagenwerk für ein Kernresonanzspektrometer HA-60-IL.



## Experimenteller Teil

*Meßgeräte* und Arbeiten unter Stickstoffschutz wie in Lit.<sup>8)</sup>.

*Imidsäure-Derivate:* *N*-Methylformimidsäure-methylester<sup>23)</sup>, *N*-Phenylformimidsäure-ethylester<sup>24)</sup>, *N*-Phenylacetimidisäure-ethylester<sup>25)</sup>, *N*-Phenylpropionimidisäure-ethylester<sup>25)</sup> und *N*-Phenylbenzimidisäurechlorid<sup>26)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt, *N*-Phenylpivalimidisäurechlorid mit Thionylchlorid anstelle von Phosphorpentachlorid<sup>27)</sup> bereitet. Neue Imidsäureester nachstehend.

*N-Phenylbutanimidsäure-ethylester:* Der aus Butyronitril neben wenig Buttersäureamid erhaltene Orthobuttersäure-triethylester<sup>28)</sup> wurde mit 1.1 Moläquiv. Anilin und wenig Zinkchlorid so lange auf 110–120°C erhitzt, bis alles Ethanol über eine kurze Vigreux-Kolonnen abdestilliert war. Durch Filtrieren und zweimalige fraktionierende Destillation erhielt man 85% farbloses Öl mit Sdp. 114–115°C/11 Torr. – IR (Film): 2962, 2930, 2872 (CH); 1662 (CN); 1596, 1232, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): Erste Schulter bei 281 nm (lg ε = 3.25). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.09 (m, *p*- und *m*-H), 6.65 (dm, <sup>3</sup>J ca. 7 Hz, *o*-H), 4.22 (q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.12 (tm, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>-2), 1.53 (mc, CH<sub>2</sub>-3), 1.30 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-4).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.15 H 8.89 N 7.54

*N-(3,5-Dimethylphenyl)acetimidisäure-ethylester:* Aus der bei 120–125°C gerührten Mischung von 0.22 mol Orthoessigsäure-triethylester und 0.20 mol 3,5-Dimethylanilin wurde Ethanol über eine kurze Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand siedete bei 116°C/10 Torr als farbloses Öl mit Geraniengeruch; Ausb. 82%. – IR (Film): 2975, 2920, 2860 (CH); 1672 (CN); 1260 (CO). – UV (Dioxan): Erste Schultern bei 283 (lg ε = 3.09) und 274 nm (3.26). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.55 (s, *p*-H), 6.27 (s, *o*-H), 4.17 (q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 2 *m*-CH<sub>3</sub>), 1.73 (s, CH<sub>3</sub>), 1.27 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Ethyl-CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO (191.3) Ber. C 75.35 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.25 H 8.93 N 7.34

### Allgemeine Versuchsvorschriften für Vinamidine 8 aus 4

A. Im Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern, Rührmagnet und über einen Intensivkühler angeschlossener Gasbürette wurden 50 mmol Azomethin **4** und 10 mmol Diisopropylamin in 40 ml absol. Diethylether vorgelegt. Unter gutem Rühren ließ man 60 mmol etherisches Methylolithium so langsam zutropfen, daß sich die Methanentwicklung gut kontrollieren ließ. Zur entstandenen 5-Lösung gab man 52 mmol Imidsäure-ester oder Imidsäure-chlorid in 30 ml absol. Ether und erhitze unter Stickstoffschutzgas 40–120 h zum Sieden. Nach einem Viertel und nach der Hälfte der angegebenen Reaktionszeiten wurde so lange weiteres Methylolithium eingetropft, bis die erneute Methanentwicklung endete.

Nach vorsichtiger Hydrolyse mit Eiswasser wurden die Ethersauzüge neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Aus dem Rückstand der Extrakte destillierte man die leichter flüchtigen Produkte nötigenfalls bis ca. 150°C (Badtemp.)/0.001 Torr ab. Wenn die anschließende Reinigung der Vinamidine **8** (bzw. **6** oder **10**) durch Destillation oder Kristallisation nicht gelang, versetzte man ihre Ethanol- oder 1- bzw. 2-Propanol-Lösung bei 0°C mit 70proz. Perchlorsäure und kristallisierte das erhaltene **9** um, wobei man längerdauerndes Erhitzen wegen der möglichen Chinolinbildung<sup>3)</sup> vermied. Aus **9** wurden die freien Basen **8** (**6**, **10**) mit verd. Natronlauge durch Einschütteln in Methylenchlorid gewonnen.

B. In der gleichen Apparatur gab man zu 88 mmol Diisopropylamin in 40 ml absol. Ether zunächst 88 mmol etherisches Methylolithium und dann 69 mmol Azomethin **4** in 20 ml absol. Ether. Zur vollständigen Bildung von **5** wurde 0.5–2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach anschließender Zugabe von 69 mmol Imidsäurederivat wie bei A verfahren.

C. Ausreichend acide Azomethine **4** konnten wie bei A, aber ohne Diisopropylamin umgesetzt werden. – Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

*N*-(2-Methyl-3-phenylimino-1-butenyl)benzolamin (**8a**): Nach Methode B (64 h) wurden aus **4a**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidssäure-ethylester 60% rohes **8a** erhalten, aus dem sich beim Anreiben mit Ethanol 4% „Trianiil“ (**8r** und **22**) abschieden. Das **8a**-Hydrochlorid ist bekannt<sup>17</sup>); wir bereiteten das **8a**-Hydrogenperchlorat **9a** mit Schmp. 184°C, Zers. (1-Propanol). – IR (KBr): 3300 (NH), 1640, 1545, 1300, 1085 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 366 nm (4.65).

[C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (350.8) Ber. C 58.21 H 5.46 N 7.99 Gef. C 57.91 H 5.41 N 7.91

Aus **9a** wurde **8a** als hellgelbes Öl erhalten. – IR (Film): 3250 (sehr breites NH); 3045, 2920, 2850 (CH); 1680, 1600, 1490, 1312, 753, 693 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub>): Erste Schulter bei λ<sub>max</sub> = 360 nm (lg ε = 3.07). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 10.1 (sehr flaches NH), 7.15 und 6.78 (2 m, arom. H und Aldimin-H), 1.97 und 1.92 (breites und scharfes s, 2 CH<sub>3</sub>). – Zur Bildung von **21** und **22** aus **4a** nach Methode A vgl. **8r**.

*N*-(2-(1-Cyclohexen-1-yl)-1-methyl-3-phenylimino-1-butenyl)benzolamin (**8b**): Nach Methode A reagierten **4b**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylacetimidssäure-ethylester in 68 h mit 42% Ausb. zum gelben **8b**; Schmp. 112–113°C (Ethanol). – IR (KBr): 3008, 2911, 2846, 2825 (CH); 1615, 1545, 1496, 1270, 1258, 1213, 752, 698 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> oder Dioxan λ<sub>max</sub> (lg ε) = 357 nm (4.25), in Methanol 352 nm (4.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.6 (breites NH), 7.00 (mc, 10 arom. H), 5.64 (breites olefin. H), 2.05 (m, 2 allyl. CH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.68 (m, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (330.5) Ber. C 83.59 H 7.93 N 8.48 Gef. C 83.54 H 8.00 N 8.28

Bei Druckhydrierung über PtO<sub>2</sub> in Ethanol/Essigester veränderte sich **8b** nicht.

*N*-(1-Methyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-butenyl)benzolamin (**8c**): *N*-Phenylacetimidssäure-ethylester und **4c**<sup>29</sup>) lieferten nach Methode C in 26 h 71% hellgelbe Nadeln mit Schmp. 108.5–109.5°C (Petrolether). – IR (KBr): 1610, 1590, 1555, 1495, 1275, 1215, 749, 697 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.8 (flaches NH), 7.22 (s, 2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00 (mc, 2 NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.68 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (326.4) Ber. C 84.63 H 6.79 N 8.58 Gef. C 84.38 H 6.78 N 8.45

*N*-(1,4,4-Trimethyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-pentenyl)benzolamin (**10d**) und *N,N'*-[1-(1,1-dimethylethyl)-3-methyl-2-phenyl-1,3-propandiyliden]bis(benzolamin) (**6d**): Bei der Umsetzung von **4c**<sup>29</sup>) mit *N*-Phenylpivalimidssäurechlorid nach Methode C (24 h) war die Zugabe von weiterem Methylolithium nicht nötig: Nach Abfiltrieren vom Lithiumchlorid erhielt man 95% gelbrotes Öl, das nur noch **6d** und **10d** im Verhältnis 1:4 enthielt und keinen Nickelkomplex bildete.

Aus dem in hochsiedendem Petrolether gelösten Gemisch kristallisierten 35% blaßgelbes **10d** mit Schmp. 102–103.5°C. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3400 (freies NH); 3055, 2955, 2860 (CH); 1613, 1590, 1492 cm<sup>-1</sup>. – IR (Dioxan): 3320 (asso. NH), 1615, 1590 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.20 (s, 2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.00 (mc, 8 arom. H), 6.52 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 2 arom. H), 5.40 (breites NH, sofortiger Austausch mit D<sub>2</sub>O), 1.62 (s, CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (368.5) Ber. C 84.74 H 7.66 N 7.60 Gef. C 84.82 H 7.72 N 7.57

Ein zweiter Teil des rohen Isomerengemischs wurde in Ether dreimal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, neutral gewaschen und getrocknet. Es bestand dann aus **6d** und **10d** im Verhältnis 2:1 und schied aus Petrolether reines **6d** ab, das nach zweimaligem Umlösen aus Ethanol (–10°C) bei 93–95°C schmolz. Seine Konstitution folgte aus den Spektren und der Umwandlung in **10d**. – IR (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): 3078, 3060, 3025, 2958, 2861 (CH); 1675, 1663 (CN); 1591, 1482, 693 cm<sup>-1</sup>; nach wenigen Minuten in 0.02 M Lösung erschien NH bei 3400 und verschwanden die CN-Banden. – IR (Cyclohexan): Wie in CCl<sub>4</sub>, aber in 23 h unverändert. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.95 (breites m, 13 arom. H), 6.40 (dm, <sup>3</sup>J = 8 Hz, 2 arom. H), 5.03 (s, *tert*-H), 1.65 (s, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). In der ca. 0.5 M Lösung betrug die Halbwertszeit der fast vollständigen Umlagerung zu **10d** bei 25°C etwa 50 h.

*N*-[3-(3,5-Dimethylphenylimino)-1-methyl-2-phenyl-1-butenyl]-3,5-dimethylbenzolamin (**8e**): Nach Methode C wurden aus **4e**<sup>29</sup> und *N*-(3,5-Dimethylphenyl)acetimidensäure-ethylester in 96 h 56% kanariengelbe Nadeln mit Schmp. 144.5–145.5 °C (2-Propanol) gewonnen. – IR (KBr): 3055, 3022, 2978, 2954, 2915, 2854 (CH); 1589, 1541, 1277, 836, 707, 690 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 356 nm (4.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.63 (flaches NH), 7.22 (s, 2-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.53 (breites s, 2 NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.25 (s, 4 *m*-CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> (382.6) Ber. C 84.77 H 7.90 N 7.32

Gef. C 84.65 H 7.86 N 7.50 Molmasse 379 (osmometr. in Benzol)

*N*-[1-Methyl-2-(4-methylphenyl)-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8f**): *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester und **4f**<sup>29</sup> ergaben nach Methode C in 68 h 91% kanariengelbe Nadeln mit Schmp. 120.5–121.5 °C (2-Propanol). – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3045, 3016, 2914 (CH); 1607, 1587, 1270, 1213 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> oder Dioxan λ<sub>max</sub> (lg ε) = 357 (4.30) und 277 nm (3.92), in Methanol 351 (4.27) und 275 nm (3.86). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.83 (breites NH), 7.05 und 6.97 (s und m, 14 arom. H), 2.33 (s, *p*-CH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (340.5) Ber. C 84.67 H 7.11 N 8.23 Gef. C 84.77 H 7.35 N 8.21

*N*-[2-(4-Ethylphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8g**): Aus **4g**<sup>29</sup> und *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester erhielt man in 68 h nach Methode C 65% blaßgelbe Nadeln, Schmp. 136 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 2959, 2921, 2860 (CH); 1614, 1595, 1584, 1548, 1493, 1263, 1210, 751, 708, 693 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 357 nm (4.30). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.8 (breites NH), 7.07 und 7.00 (s und mc, 14 arom. H), 2.67 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, Ethyl-CH<sub>3</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (354.4) Ber. C 84.71 H 7.39 N 7.90 Gef. C 84.53 H 7.33 N 7.81

*N*-[2-(4-Biphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8h**): Methode C lieferte aus **4h**<sup>29</sup> und *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester in 66 h 94% dottergelbe Nadeln mit Schmp. 143 °C (Benzol/Ethanol 1:1). – IR (KBr): 3018, 2912 (CH); 1620, 1593, 1584, 1552, 1479, 1264, 1207 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 356 nm (4.29). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.7 (breites NH), 7.33 und 6.95 (2 mc, 19 arom. H), 1.73 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (402.5) Ber. C 86.53 H 6.51 N 6.96 Gef. C 86.60 H 6.69 N 6.96

*N*-[2-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8i**): *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester und **4i**<sup>29</sup> reagierten nach Methode C (68 h) zu 59% dottergelben, wattigen Nadeln mit Schmp. 127–127.5 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3060, 3030, 2997, 2948, 2920, 2828 (stark, CH); 1606, 1548, 1493, 1274, 1237, 751 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> λ<sub>max</sub> (lg ε) = 359 (4.25), in Dioxan 355 nm (4.33). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub> oder DCCl<sub>3</sub>): δ = 13.95 (breites NH), 7.05 (breites m, 14 arom. H), 3.80 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.73 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (356.5) Ber. C 80.87 H 6.79 N 7.86 Gef. C 80.71 H 6.77 N 7.90

*N*-[2-(3,5-Dimethylphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8k**): Aus **4k**<sup>29</sup> und *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester erhielt man nach Methode C (72 h) 58% gelbe Nadeln mit Schmp. 132–133 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 3008, 2906, 2846 (CH); 1609, 1590, 1535, 1492, 1484, 1250, 1222, 692 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 356 nm (4.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.65 (breites NH), 6.9 (breites m mit 2 s, 13 arom. H), 2.28 (s, 2 *m*-CH<sub>3</sub>), 1.69 (s, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (354.5) Ber. C 84.71 H 7.39 N 7.90 Gef. C 84.85 H 7.32 N 8.12

*N*-[1-Methyl-2-(1-naphthyl)-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8l**): *N*-Phenylacetimidensäure-ethylester und **4l**<sup>29</sup> reagierten in 65 h nach Methode C zu 96% blaßgelben Nadeln; Schmp. 154.5–155.5 °C (Ethanol/Benzol 2:1). – IR (KBr): 3052, 3008, 2915 (CH); 1612, 1598, 1542,

1496, 1274, 776  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CCl}_4$  oder Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 357 (4.30), 283 (4.16), 274 nm (4.14). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 14.1 (breites NH), 7.50 (sehr breites m, Naphthyl-H), 7.07 (mc, 2  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ), 1.58 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2$  (376.5) Ber. C 86.13 H 6.43 N 7.44 Gef. C 86.12 H 6.38 N 7.52

*N*-[2-Phenoxy-3-phenylimino-1-butenyl]benzolamin (**8m** und **10m**): Das aus **4m**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode C (75 h) gebildete Rohprodukt kristallisierte aus wenig Ethanol mit 51% Ausbeute. Die aus 2-Propanol umgelösten, blaßgelben Nadeln schmolzen bei 115–116 °C. – IR ( $\text{DCCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ ): 3415 (scharfes NH von **10m**), 3150 (breites NH von **8m**); 3050, 3020 (CH); 1655, 1597, 1550 (in KBr bei 1580), 1490, 1270, 1217, 1198 und 1137  $\text{cm}^{-1}$  (beide in KBr oder nach 6 d in  $\text{DCCl}_3$  viel schwächer). – UV: In  $\text{CCl}_4$   $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 370 (4.27) zeitunabhängig, in Methanol 339 (4.50), in Dioxan nach 26 h 339 (4.30) und 369 nm (sh 4.21). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DCCl}_3$  bei –61 °C):  $\delta$  = 11.4 (verbreitertes d,  $^3J$  = 10 Hz, NH vom **8m**), 7.30 (Einstrahlungsort für Entkopplung des NH; Aldimin-H), 7.1 (breites m, 15 arom. H), 1.98 und 1.85 (2 s,  $\text{CH}_3$  von **10m** und **8m** ca. 1:3); bei –20 °C war d 11.4 ein breites s, bei +25 °C wie in  $\text{CCl}_4$  nur ein Methylsingulett bei  $\delta$  = 1.88 vorhanden. Alle temperaturabhängigen Veränderungen waren reversibel.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$  (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53 Gef. C 80.30 H 6.27 N 8.58

Aus der Ethanollösung von **8m** fielen mit Perchlorsäure 45% gelbes **9m** aus. Es besaß nach Waschen mit viel Ethanol den Reinschmp. 184–185 °C (Zers.); die Verschlechterung des Reinheitsgrads beim Umkristallisieren wurde vermutlich durch Chinolinbildung<sup>3)</sup> verursacht. – IR (KBr): 3372 (scharfes NH), 3238 (breites NH), 3054 (CH), 1646, 1553, 1482, 1296, 1279, 1084 ( $\text{ClO}_4$ ), 758  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 373 nm (4.64).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{ClO}_4$  (428.9) Ber. C 61.61 H 4.94 N 6.53 Gef. C 61.26 H 5.13 N 6.39

*N*-(1-Methyl-3-phenylimino-2-phenylthio-1-butenyl)benzolamin (**8n**): Nach Methode C erhielt man in 72 h aus **4n**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylacetimidsäure-ethylester 36% blaßgelbe, verfilzte Nadeln mit Schmp. 103–105 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3058, 1594, 1576, 1530, 1218, 761, 736  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CCl}_4$  oder Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 346 nm (4.26). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 14.9 (flaches NH), 7.20 und 7.12 (s und breites m, 15 arom. H), 2.25 (s, 2  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$  (358.5) Ber. C 77.06 H 6.19 N 7.81 S 8.94  
Gef. C 77.22 H 6.22 N 7.67 S 9.10

*N*-(2-Methyl-3-phenylamino-1-pentenyl)benzolamin (**8o**): Methode A (120 h) ergab aus **4o**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester mit 38% Ausbeute das spektroskopisch, aber nicht analytisch reine gelbe Öl **8o** mit Sdp. 140–150 °C (Badtemp.)/0.001 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 11.8 (sehr flaches NH), 7.15 und 6.80 (2 mc, 10 arom. und Aldimin-H), 2.30 (q,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.97 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 (t,  $^3J$  = 7.5 Hz, Ethyl- $\text{CH}_3$ ).

Aus der Lösung von **8o** in kaltem Ethanol fällte man mit Perchlorsäure 62% gelbe Nadeln **9o** mit Schmp. 150–151 °C (Zers., viermal aus Ethanol). – IR (KBr): 3314, 3270 (NH); 1641, 1542, 1300, 1097 ( $\text{ClO}_4$ ), 1063  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 367 nm (4.64).

$[\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2]\text{ClO}_4$  (364.8) Ber. C 59.26 H 5.80 N 7.68 Gef. C 59.45 H 5.74 N 7.61

*N*-(1-Ethyl-2-methyl-3-phenylimino-1-pentenyl)benzolamin (**8p**): *N*-Phenylpropanimidsäure-ethylester und **4o**<sup>29</sup>) wurden nach Methode A höchstens 50 h lang erhitzt. Das mit 65% Rohausbeute isolierte Produkt war nach zweimaliger Destillation bei 140–145 °C (Badtemperatur)/0.001 Torr ein zähes, gelbes Öl. – IR (Film): 3300 (breites NH); 3053, 2970, 2934, 2869 (CH); 1650, 1588, 1535, 1483, 696  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Dioxan): Schulter bei 342 nm ( $\lg \epsilon$  = 3.47). –  $^1\text{H-NMR}$

(CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 13.3 (schwaches NH), 7.15 und 6.90 (2 mc, 10 arom. H), 2.20 (breites m, 2 CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, CH<sub>3</sub>), 1.07 (m, 2 CH<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (292.4) Ber. C 82.15 H 8.27 N 9.58 Gef. C 82.31 H 8.40 N 9.28

*N*-(1-Ethyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-pentenyl)benzolamin (**8q**): Aus **4q**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylpropanimidsäure-ethylester entstanden nach Methode C (95 h) mit 65% Roh- und 34% Reinausbeute blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 107–107.5 °C (2-Propanol). – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3060, 3016, 2973, 2930, 2868 (CH); 1600, 1591, 1582, 1528, 1232, 760, 743, 709, 698 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 350 nm (4.27). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 13.8 (breites NH), 7.29 (s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.05 (m, 2 NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2.13 und 0.75 (q und t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (354.5) Ber. C 84.71 H 7.39 N 7.90 Gef. C 84.71 H 7.37 N 7.78

*N*-[3-Phenylimino-2-(phenyliminomethyl)-1-pentenyl]benzolamin (**8r** = **21** und **22**): *N*-Phenylformimidsäure-ethylester und **4a**<sup>29</sup>) setzten sich nach Methode A (48 h) zu 42% des zunächst noch öligen Reinprodukts um, das aus Ethanol sehr langsam kanariengelbe, verfilzte Nadeln abschied; Schmp. 95–97 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 3048, 2972, 2925, 2862 (CH); 1642, 1570, 1545, 1286, 1194, 756, 699 cm<sup>-1</sup>. – UV: In Cyclohexan  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 380 (4.36), in CCl<sub>4</sub> 385 (4.35), in Chloroform 384 (4.37), in Dioxan 383 (4.37), in Methanol 380 nm (4.19). – <sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub> bei –23 °C):  $\delta$  = 7.07 (m, 13 arom. H), 1.12 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>); **22** (75%): 13.5 (t, <sup>3</sup>J = 6 Hz, NH), 8.45 (d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 2 Aldimin-H), 6.54 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 2 *o*-H), 2.43 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>); **21** (25%): 8.55 und 8.10 (2 s, 2 Aldimin-H), 2.70 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>); bis –84 °C keine Änderung. Nach D<sub>2</sub>O-Zugabe wurde d 8.45 zum s bei  $\delta$  = 8.44. Bei Raumtemp. oder in CCl<sub>4</sub> zwischen +25 und +86 °C waren die NH- und Aldimin-Signale von **22** Singulett; das **21**:**22**-Verhältnis (1:3) hing weder von der Temperatur noch von der Zeit ab.

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> (353.5) Ber. C 81.55 H 6.56 N 11.89 Gef. C 81.45 H 6.65 N 11.75

*N*-(2-Ethyl-3-phenylimino-1-hexenyl)benzolamin (**8s**): Nach Methode A (43 h) entstanden aus **4s**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester 72% **8s** als fast reines Öl. Man fällte zunächst **9s** mit Perchlorsäure aus 1-Propanol-Lösung; leuchtend gelbe Plättchen, Ausb. 69%, Schmp. 145–146 °C (Zers., aus Ethanol). – IR (KBr): 3354, 3268, 3170 (NH); 2959, 2922, 2872 (CH); 1633, 1543, 1298, 1116, 1078 (ClO<sub>4</sub>), 758 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 365 nm (4.64).

[C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (392.9) Ber. C 61.14 H 6.41 N 7.13 Gef. C 61.37 H 6.47 N 7.32

Die aus **9s** freigesetzte und im Feinvak. getrocknete Base **8s** war ein hellbraunes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 11.8 (sehr flaches NH), 7.17 und 6.97 (2 mc, 10 arom. H und Aldimin-H), 2.35 (q, <sup>3</sup>J = 7 Hz, Ethyl-CH<sub>2</sub>), 2.30 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>-4), 1.33 (sehr breit, CH<sub>2</sub>-5), 1.17 und 0.82 (2 t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-6 bzw. Ethyl-CH<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (292.4) Ber. C 82.15 H 8.27 N 9.58 Gef. C 81.59 H 8.26 N 9.83

*N,N'*-(2-Ethyl-1,3-dipropyl-1,3-propandiylden)bis(benzolamin) (**6t**) und *N*-(2-Ethyl-3-phenylimino-1-propyl-1-hexenyl)benzolamin (**8t**): *N*-Phenylbutanimidsäure-ethylester und **4s**<sup>29</sup>) setzten sich nach Methode A (66 h) zu 50% des zähen, orangefarbenen Öls um; Sdp. 150–155 °C (Badtemp.)/0.001 Torr. – IR (Film): 3290 (breites NH, w); 3074, 3056, 3024, 2963, 2932, 2875 (CH); 1640, 1593, 1484, 696 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 352 (sh 3.17), 300 (sh 3.59), 275 nm (3.70). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 12.5 (sehr flaches NH, ca. 20% **8t**), 7.1 (mc, ca. 6 arom. H), 6.60 (mc, 3.2 *o*-H, 80% **6t**), 3.58 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 80% *tert.* 2-H von **6t**), ca. 2.1 und ca. 1.7 (mehrere sehr breite m, 5 CH<sub>2</sub>), 0.92 (mc, 3 CH<sub>3</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> (334.5) Ber. C 82.59 H 9.04 N 8.38 Gef. C 82.80 H 8.98 N 8.55

*N*-(2-Butyl-3-phenylimino-1-octenyl)benzolamin (**8u**): Nach Methode A (51 h) erhielt man aus **4u**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester durch Verjagen aller Verunreinigungen bis

130°C/0.001 Torr als Rückstand 70% orangerotes Öl. – IR (Film): Ca. 3300 (sehr breites NH); 3054, 3020, 2952, 2926, 2870, 2854 (CH); 1641, 1600, 1584, 1540, 1502, 1300, 748, 695 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 361 (sh 4.04), 328 (4.14), 300 nm (sh 4.07). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 12.1 (flaches NH), 7.1 und 6.8 (2 mc, 10 arom. H und Aldimin-H), 2.27 (breite t-Struktur, CH<sub>2</sub>-4 und 2-CH<sub>2</sub>), ca. 1.1 (sehr breites m, 16 aliph. H).

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub> (348.5) Ber. C 82.71 H 9.25 N 8.04 Gef. C 82.52 H 8.98 N 8.32

Der Nickelkomplex ließ sich nicht in analytisch reiner Form gewinnen.

*N*-[2-(Phenyliminomethyl)-1-cyclopenten-1-yl]benzolamin (**8aa**): *N*-Phenylformimidsäure-ethylester und **4aa**<sup>29</sup> lieferten nach Methode A (46 h) und Fällung mit Perchlorsäure 55% analytisch reines **9aa** in dunkelrot glänzenden Kristallen mit Schmp. 201–202°C (Zers., aus 2-Propanol; Lit.<sup>30</sup> 209–210°C). – IR (KBr): 3330, 3310 (NH); 1633, 1617, 1562, 1460, 1349, 1295, 1102 (ClO<sub>4</sub>), 1062, 757 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 487 (sh 2.92), 401 nm (4.50).

Die aus **9aa** mit 89% Ausbeute freigesetzte Base **8aa** siedete als dunkelrotes Öl bei 140°C (Badtemp.)/0.0005 Torr. – IR (CCl<sub>4</sub>): 1672 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 11.0 (flaches NH), 7.0 (mc, 10 arom. H und Aldimin-H), 2.52 (pseudo-q, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 1.83 (pseudo-q, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>).

*N*-[2-(Phenyliminomethyl)-1-cyclohexen-1-yl]benzolamin (**8bb**): Die Umsetzung von **4bb**<sup>29</sup> mit *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode A (36 h) lieferte 96% orangefarbenes Öl mit Sdp. 173–175°C/0.0001 Torr (Zers.). Aus der 2-Propanol-Lösung des Rohöls kristallisierte das gelbe, luftempfindliche Vinamidin mit Schmp. 75°C. – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3070, 3055, 3015, 2935, 2855, 2825 (CH); 1640, 1595, 1530, 1489, 1484, 1294, 1157 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 11.4 (sehr flaches NH), 7.41 (s, Aldimin-H), 7.0 (mc, 10 arom. H), 2.40 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.14 Gef. C 82.35 H 7.12 N 10.15

*N*-[2-(Phenyliminomethyl)-1-cyclohepten-1-yl]benzolamin (**8cc**): Das aus **4cc**<sup>29</sup> mit *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode A (64 h) gewonnene Rohöl kristallisierte aus Ethanol in blaßgelben Blättchen mit Schmp. 89–90.5°C; Ausb. 58%. – IR (KBr): 3045, 2919, 2843 (CH); 1641, 1599, 1590, 1538, 1500, 1302, 1271, 1204, 749 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 367 nm (4.37). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 12.0 (breites NH), 7.17 und 6.83 (2 m, 10 arom. H und Aldimin-H), 2.42 (breit, 2 CH<sub>2</sub>), 1.65 (pseudo-s, 3 CH<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (290.4) Ber. C 82.72 H 7.63 N 9.65 Gef. C 82.64 H 7.51 N 9.74

*N*-[2-(Phenyliminomethyl)-1-cycloocten-1-yl]benzolamin (**8dd**): Aus *N*-Phenylformimidsäure-ethylester und **4dd**<sup>29</sup> wurden nach Methode A (58 h) 93% Rohprodukt erhalten. Das aus der 1-Propanol-Lösung mit Perchlorsäure gefällte, orangefarbene **9dd** (79% Ausb.) zersetzte sich beim Umkristallisieren und wurde deshalb mit Ethanol gut ausgewaschen; Schmp. 143.5–144°C (Zers.). – IR (KBr): 3280 (NH); 3050, 2920, 2845 (CH); 1627, 1549, 1317, 1100 (ClO<sub>4</sub>), 1053, 758 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 396 nm (4.44).

[C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (404.9) Ber. C 62.30 H 6.22 N 6.92 Gef. C 62.15 H 6.33 N 6.89

Aus dem analytisch reinen **9dd** bereitete man das hellgelbe, klebrige Öl **8dd** mit 81% Ausbeute. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3060, 2920, 2848 (CH); 1640, 1599, 1529, 1293 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 11.9 (flaches NH), 7.17 und 6.83 (10 arom. H und Aldimin-H), 2.45 (breit, 2 CH<sub>2</sub>), 1.55 (pseudo-s, 4 CH<sub>2</sub>).

*N*-[2-(1-Phenyliminoethyl)-1-cycloocten-1-yl]benzolamin (**8ee**): *N*-Phenylacetimidsäure-ethylester und **4dd**<sup>29</sup> reagierten nach Methode A (72 h) zu 62% rotem, spektroskopisch reinem Öl. –

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 13.9$  (NH), 7.0 (sehr breites m, 10 arom. H), 2.50 (breit, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (pseudo-s, 4  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (318.5) Ber. C 82.97 H 8.23 N 8.80 Gef. C 82.75 H 7.60 N 8.99

*N*-[2-(1-Phenyliminopropyl)-1-cycloocten-1-yl]benzolamin (**8ff** bzw. **10ff**): Das aus *N*-Phenylpropionimidsäure-ethylester und **4dd**<sup>29</sup>) nach Methode A (72 h) mit 35% Ausbeute erhaltene, rotgelbe Öl war spektroskopisch rein. Nach der verlustreichen Kristallisation aus 2-Propanol bei  $-40^\circ\text{C}$  schmolz das hellgelbe Vinamidin **10ff** bei  $92-94^\circ\text{C}$ . – IR (KBr): 3265, 3242, 3165, 3100 (scharfe NH); 3055, 3022, 2948, 2920, 2850 (CH); 1640, 1600, 1492, 743,  $691\text{ cm}^{-1}$ . – UV: In  $\text{CCl}_4$   $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 356 (4.04), in Dioxan 353 (3.99), in Methanol 345 nm (3.43). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 13.4$  (sehr flaches NH), 7.1 und 6.9 (2 mc, 10 arom. H), 2.53 (breit, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (halbverdecktes q,  $^3J = 7$  Hz, Ethyl- $\text{CH}_2$ ), 1.57 (pseudo-s, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.05 (t,  $^3J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ). – Keine spektroskopischen Änderungen in 60 h bei  $+25^\circ\text{C}$ . **8ff** bildete einen Nickelkomplex, der sich bei Reinigungsversuchen zersetzte.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2$  (332.5) Ber. C 83.09 H 8.49 N 8.42 Gef. C 83.29 H 8.47 N 8.18

*N*-[2-(Phenyliminomethyl)-1-cyclododecen-1-yl]benzolamin (**10gg**): Methode A (68 h) lieferte aus **4gg**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester 84% fast reines, rotgelbes Öl **10gg**. Mit Perchlorsäure in 1-Propanol gewann man daraus 24% hellgelbes **9gg**, das nach gutem Auswaschen mit Ethanol bei  $157^\circ\text{C}$  (Zers.) schmolz. – IR (KBr): 3312, 3258 (NH); 3050, 2938, 2899, 2858 (CH); 1637, 1541, 1321, 1296, 1279, 1127, 1086 ( $\text{ClO}_4$ ), 1058,  $752\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 375 nm (4.56).

$[\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_2]\text{ClO}_4$  (461.0) Ber. C 65.13 H 7.22 N 6.08 Gef. C 65.13 H 7.39 N 5.92

Aus **9gg** wurden 61% Vinamidin **10gg** als hellgelbes Öl freigesetzt. – IR (Film): 3280 (starkes, breites NH); 3050, 2922, 2859 (CH); 1689, 1638, 1600, 1497, 1443, 1310, 1272, 1262, 752, 693  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.32$  (s, Aldimin-H), 7.12 und 6.87 (2 m, 10 arom. H), 2.92 (sehr breites NH), 2.45 (breit, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (schmales m, ca. 16 aliph. H).

*N*-[4-Methyl-2-(phenyliminomethyl)-1-cyclohexen-1-yl]benzolamin (**8hh**): *N*-Phenylformimidsäure-ethylester und **4hh**<sup>29</sup>) setzten sich nach Methode A (46 h) zu 81% fast reinem, orange-gelbem Öl **8hh** um. Aus 1-Propanol kristallisierten mit Perchlorsäure 63% **9hh**, Schmp.  $132^\circ\text{C}$  (Ethanol). – IR (KBr): 3300, 3240 (NH); 3055, 2953, 2925 (CH); 1630, 1548, 1312, 1100 (breit,  $\text{ClO}_4$ ),  $760\text{ cm}^{-1}$ . – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 399 nm (4.49).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2]\text{ClO}_4$  (390.9) Ber. C 61.46 H 5.93 N 7.17 Gef. C 61.58 H 6.19 N 7.36

Das hellgelbe Öl **10hh** isolierte man aus **9hh** mit 83% Ausbeute. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 11.2$  (sehr flaches NH), 7.37 (s, Aldimin-H), 7.10 und 6.88 (2 m, 10 arom. H), 2.32 (mc, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (sehr breit,  $\text{CH}_2$  und *tert*-CH), 0.97 (d,  $^3J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).

3,4-Dihydro-*N*-phenyl-1-(phenyliminomethyl)-2-naphthalinamin (**8ii**): Das als Enamin vorliegende **4ii**<sup>29</sup>) reagierte nach Methode C (72 h) mit *N*-Phenylformimidsäure-ethylester zu 79% rotem, spektroskopisch reinem Öl; aus 2-Propanol hellgelbe Kristalle mit Schmp.  $103.5^\circ\text{C}$ . – IR (KBr oder  $\text{CCl}_4$ ): 3055, 3020, 2930, 2890, 2835 (CH); 1640, 1593, 1550, 1485, 1297, 1217, 740  $\text{cm}^{-1}$ . – UV: In  $\text{CCl}_4$   $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 396 (4.34) und 297 (4.28), in Dioxan 390 (4.36) und 295 (4.35), in Methanol 387 (4.34) und 291 nm (4.32). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 13.1$  (breites NH), 7.85 (s, Aldimin-H), 7.0 (breites m, 14 arom. H), 2.57 (pseudo-s, 2  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 85.11 H 6.10 N 8.78

*N*-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-pentenyl)benzolamin (**10kk**): Nach Methode B erhielt man aus **4kk**<sup>29</sup>) und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester in 64 h 61% Rohprodukt, aus dem Perchlorsäure in 1-Propanol hellgelbe, verfilzte Nadeln **9kk** abschied mit Schmp.  $154-155^\circ\text{C}$  (Zers., mit

eiskaltem Ethanol gewaschen). – IR (KBr): 3292, 3212 (w), 3156 (w, NH); 3060, 2980, 2970 (CH); 1633, 1524, 1488, 1293, 1094 (ClO<sub>4</sub>), 1062, 768, 754, 691 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 380 nm (4.43). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 10.85 (breit, 2 NH), 7.78 (d, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, 1-H), 7.40 (mc, 8 arom. H), 6.85 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 2 o-H), 5.65 (d, <sup>3</sup>J = 12.5 Hz, 2-H), 1.50 (s, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

[C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (378.9) Ber. C 60.24 H 6.12 N 7.39 Gef. C 60.50 H 6.14 N 7.58

Die aus **9kk** mit 61% Ausbeute freigesetzte, hellgelbe Base **10kk** kristallisierte aus wenig eiskaltem Ethanol mit Schmp. 98–99.5°C. – IR (KBr): 3295 (w), 3218, 3140 (w), 3105 (NH); 3035, 2962, 2926, 2897, 2860 (CH); 1647, 1560, 1493, 1312, 1299, 1080, 745, 697 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 333 (4.30), 302 nm (4.09). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.7 (flaches NH), 6.9 (sehr breites m, 8 arom. H und 1-H), 6.42 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 2 o-H), 5.27 (d, <sup>3</sup>J = 12 Hz, 2-H), 1.19 (s, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (278.4) Ber. C 81.97 H 7.97 N 10.06 Gef. C 81.81 H 7.92 N 10.12

**10kk** war auch aus dem bei anderer Versuchsführung gebildeten **29** erhältlich (s. dort).

*N,N'*-[1,3-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3-propandiyliden]bis(benzolamin) (**6II**) und *N*-[1-(1,1-Dimethylethyl)-4,4-dimethyl-3-phenylimino-1-pentenyl]benzolamin (**10II**): Bei der Umsetzung von **4kk**<sup>29</sup>) nach Methode B gab man das *N*-Phenylpivalimidsäure-chlorid erst nach 4stdg. Wartezeit<sup>8)</sup> zu und erhitzte 70 h zum Sieden. Nach Aufarbeitung und Entfernung einer Spur Pivaloylanilid wurde zunächst mit Perchlorsäure das orangefarbene **9II** gefällt und mit eiskaltem 1-Propanol gewaschen; Ausb. 26%, Schmp. 166°C (Zers.). – IR (KBr): 3280 (NH); 3058, 2970, 2870 (CH); 1596, 1570, 1550, 1480, 1445, 1091 (ClO<sub>4</sub>), 1066, 765, 688 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 445 nm (3.70). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = ca. 9.7 (flach, 2 NH), 7.23 und 6.85 (2 mc, 6 bzw. 4 arom. H), 5.52 (s, 2-H mit Intens. eins), 1.28 (s, 2 tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

[C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (435.0) Ber. C 63.51 H 7.18 N 6.44 Gef. C 63.70 H 7.23 N 6.42

Aus **9II** entstand die freie Base als gelber Sirup; nach 10 min. Trocknen bei 40°C/12 Torr zeigte das NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> 95% **10II** mit behinderter Phenylrotation, nach mehr als 2 Tagen bei +25°C 80% **6II** neben **10II**. – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3360 (scharf), 3210 (breit, NH); 3074, 3056, 3012, 2960, 2900, 2864 (CH); 1669, 1647, 1591, 1476, 1070, 693 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 280 (3.65), 231 nm (4.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): **10II**: δ = 7.0 und 6.5 (strukturlos, 6 bzw. 4 arom. H), 5.82 (s, 2-H mit Intens. eins), 3.72 (flaches NH, verschwindet mit D<sub>2</sub>O sofort), 1.05 (verbreitertes s, 2 tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); **6II**: 7.05 (mc, 6 arom. H), 6.55 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 4 o-H), 3.36 (s, CH<sub>2</sub>, verschwindet mit D<sub>2</sub>O während 50 h), 1.02 (s, 2 tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub> (334.5) Ber. C 82.59 H 9.04 N 8.37 Gef. C 82.42 H 9.03 N 8.50

Zur Struktur eines Nebenprodukts vgl. **11**.

*Konstitutionsbeweise für 6/9/10II*: a) Nach 2stdg. Rückflußkochen von **9II** in Eisessig/Wasser/konz. Salzsäure (1:1:1) nahm man das entstandene 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion in Methylenchlorid auf, entsäuerte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und fällte aus 50proz. Methanol den Kupferkomplex; Ausb. 71%, Schmp. 196–198°C (Lit.<sup>31)</sup> 197–198°C). Dessen Methylenchloridlösung wurde mit verd. Salzsäure bis zur Entfärbung geschüttelt und nach Eindampfen der getrockneten Lösung destilliert: 73% reines 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion laut IR- und NMR-Vergleich mit authent. Material<sup>3)</sup>.

b) In Anilin<sup>3)</sup> gelöstes **10II** wurde mit 0.2 Äquiv. wasserfreien Zinkchlorids unter Stickstoff 18 h auf 215°C erhitzt. Nach Isolierung über die Säurephase destillierten 54% 2,4-Di-*tert*-butylchinolin bei 120–140°C (Badtemp.)/0.02 Torr (Lit.<sup>3)</sup> 125–130°C/0.001 Torr); Spektrenvergleich<sup>3)</sup>.



*N*-(1-Phenyl-3-phenylimino-1-propenyl)benzolamin (**8mm**): Das aus **4mm**<sup>29)</sup> und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode A (48 h) gewonnene Rohöl kristallisierte hellgelb aus wenig Hexan; Ausb. 50%, Schmp. 120–120.5°C (Lit.<sup>32)</sup> 120–121°C). – IR (KBr): 3060, 3017, 2918, 2848 (CH); 1623, 1596, 1534, 1470, 1283, 1241, 738, 698, 691 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> λ<sub>max</sub> (lg ε) = 386 (4.29), in Dioxan 375 (4.36), in Methanol 351 nm (4.46, wie Lit.<sup>32)</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 12.4 (flaches NH), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 3-H), 7.20 und 7.00 (CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und 8 arom. H), 6.62 (dm, <sup>3</sup>J ca. 7 Hz, 2 o-H), 5.13 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2-H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.39 Gef. C 84.52 H 6.21 N 9.47

*N*-(1,3-Diphenyl-3-phenylimino-1-propenyl)benzolamin (**8nn**): *N*-Phenylbenzimidäure-chlorid reagierte nach Methode A (64 h) mit **4mm** zu 84% fast reinem Produkt. Im Mikrokölbchen destillierte bei 195–200°C (Badtemperatur)/0.004 Torr ein rotes Öl, das zu gelben Kriställchen mit Schmelzbereich 62–71°C erstarrte (Lit.<sup>33)</sup> 183–185°C; Lit.<sup>34)</sup> 207–210°C). – IR (KBr): 3054, 3023, 2955, 2920, 2846 (CH); 1630, 1589, 1490, 1445, 1320, 1299, 767, 691 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 14.5 (flaches NH), ca. 6.9 (verwaschenes m, 20 arom. H), 5.12 und 4.75 (breites und scharfes s, je 0.4 H, 2-H und olefin. H des Amidins).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (374.5) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48 Gef. C 86.18 H 6.17 N 7.36

Die Konstitution wurde durch die Bildung eines (allerdings nicht analytisch reinen) Nickelkomplexes bestätigt. Ob daneben noch ein isomeres Amidin vorlag, ist unsicher. In der Literatur werden falsche theoretische Analysenwerte<sup>33,34)</sup> und elementaranalytische Daten<sup>34)</sup> mit Summe über 103% angegeben.

*N*-[3-(Phenyliminomethyl)bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2-yl]benzolamin (**8oo**): Das aus **4oo**<sup>14)</sup> und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode A (24 h) gebildete Produkt ließ sich aus viel Ethanol umkristallisieren; schwach gelbe, verwitternde Prismen mit Schmp. 126.5–127°C, Ausb. 34%. – IR (KBr): 3045, 3019, 2947, 2918, 2857 (CH); 1663, 1602, 1560, 1278, 691 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 10.7 (breit, NH), 6.9 (mc, 10 arom. H und Aldimin-H), 6.51 und 6.03 (2 td, beide mit scheinbaren <sup>3</sup>J = 6.5 und 1.5 Hz, olefin. 5- und 6-H), 3.67 und 3.27 (2 verbreiterte d, beide mit <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1- und 4-H), 1.58 (mc, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (300.4) Ber. C 83.96 H 6.71 N 9.33 Gef. C 84.00 H 6.77 N 9.39

Mit ethanolischer Perchlorsäure bereitete man das orangegelbe Perchlorat mit Schmp. 181–181.5°C (Zers., aus absol. Ethanol). – IR (KBr): 3300 (NH); 3050, 2938, 2861 (CH); 1638, 1558, 1326, 1120, 1100 (ClO<sub>4</sub>), 1059, 758, 695 cm<sup>-1</sup>.

[C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (400.9) Ber. C 62.92 H 5.28 N 6.99 Gef. C 63.27 H 5.41 N 7.25

Weder Campher-anil<sup>14)</sup> noch **4pp**<sup>14)</sup> ließen sich wie oben mit dem Imidester zur Reaktion bringen, da die Deprotonierung nicht eintritt<sup>8)</sup>.

*N*-[3-(Phenyliminomethyl)bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2-yl]benzolamin (**8pp**): Die Wasserstoffaufnahme von 815 mg **8oo** in 20 ml absol. Essigester über 40 mg Palladium (5proz. auf Aktivkohle) endete nach 1 h. Der Eindampfrückstand ergab beim Umlösen aus Ethanol 66% fast farblose, federartige Kristalle mit Schmp. 166–168°C. – IR (KBr): 3055, 3020, 2950, 2922, 2857 (CH); 1654, 1600, 1552, 1481, 1304, 1281, 1271, 1120, 748, 692 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (DCCl<sub>3</sub> oder CCl<sub>4</sub>): δ = 11.3 (flaches NH), 7.0 (mc, 10 arom. H und Aldimin-H), 2.82 und 2.50 (2 verbreiterte s, 1- und 4-H), 1.63 (pseudo-s, 4 CH<sub>2</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (302.4) Ber. C 83.41 H 7.33 N 9.26 Gef. C 83.69 H 7.42 N 9.36

3,4-Dihydro-*N*-phenyl-2-(phenyliminomethyl)-1-naphthalinamin (**8qq**): Aus dem mit **4qq**<sup>35)</sup> und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester nach Methode A (45 h) erhaltenen Rohprodukt fällt man mit ethanolischer Perchlorsäure 35% zinnberrotes **9qq**; Schmp. 213.5–214°C (Zers.) nach

Auswaschen mit eiskaltem Ethanol. – IR (KBr): 3260 (NH); 3048, 2945, 2915 (CH); 1628, 1583, 1468, 1334, 1122 (ClO<sub>4</sub>) cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 454 nm (4.25).

[C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (424.9) Ber. C 65.02 H 4.98 N 6.59 Gef. C 64.74 H 5.02 N 6.63

Die aus **9qq** freigesetzte Base **8qq** kristallisierte aus 2-Propanol bei 0°C als rotes Pulver mit Schmp. 98–99.5°C. – IR (KBr): 3045, 3015, 2931, 2889, 2825 (CH); 1640, 1622, 1597, 1542, 1494, 1483, 759, 739, 691 cm<sup>-1</sup>. – UV: In Chloroform λ<sub>max</sub> (lg ε) = 420 (4.19) und 290 (sh 3.97), in Dioxan 409 (4.20) und 301 (4.10), in Methanol 404 (4.14) und 303 nm (4.09). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 11.4 (breites d, <sup>3</sup>J ca. 7 Hz, NH), 7.90 (scharfes s, Aldimin-H), 7.03, 6.97 und ca. 6.8 (2 s und mc, 14 arom. H), 2.68 und 2.50 (2 mc, 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 85.41 H 6.39 N 8.34

*5,6-Dihydrobenz[*c*]acridinium-perchlorat (43 · HClO<sub>4</sub>)*: Ließ man bei der beabsichtigten Herstellung von **9qq** die Temperatur auf 55°C steigen, so isolierte man nur noch die strohgelben Kriställchen der Titelverbindung in 56% Ausbeute; Schmp. 264–265°C (Zers.) nach Waschen mit eiskaltem Ethanol. – IR (KBr): 3285, 3200, 3118 (NH); 3050, 2952, 2840 (CH); 1641, 1603, 1528, 1386, 1267, 1157, 1112 (ClO<sub>4</sub>), 1053, 784 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 368 (4.25, Feinstruktur ca. 3000 cm<sup>-1</sup>), 273 nm (4.29, Feinstruktur ca. 2500 cm<sup>-1</sup>).

[C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N]ClO<sub>4</sub> (331.8) Ber. C 61.55 H 4.25 N 4.22 Gef. C 61.76 H 4.28 N 4.37

Zum Konstitutionsbeweis überführte man mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid in die freie Base **43**: 98% farblose Schuppen mit Schmp. 65–66.5°C (2-Propanol; Lit.<sup>16</sup> 64°C). Erwartungsgemäß erschienen zwei tieffeldverschobene Einprotonensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>): δ = 8.57 (m, 1-H), 8.03 (verbreitertes d, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 11-H), 7.23 (mc, 7 arom. H), 2.72 (s, 2 CH<sub>2</sub>).

*N-Phenyl-2-(phenyliminomethyl)-3-indenamin (8rr)*: Das aus **4rr**<sup>35</sup> mit *N*-Phenylformimid-säure-ethylester nach Methode A (48 h) erhaltene Rohöl (82% Ausb.) lieferte mit Perchlorsäure in 2-Propanol 63% orangebraunes **9rr**; Schmp. 221°C (Zers., aus 2-Propanol). – IR (KBr): 3280, 3235 (NH); 3042, 2992 (CH); 1638, 1544, 1304, 1090 (ClO<sub>4</sub>), 1059, 747 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 421 (4.49), 287 nm (4.02).

[C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (410.9) Ber. C 64.32 H 4.66 N 6.82 Gef. C 64.45 H 4.83 N 6.68

Die aus **9rr** freigesetzte Base **8rr** war ein gelbes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 11.1 (breites NH), 7.57 (s, Aldimin-H), 7.0 (mc, 14 arom. H), 3.60 (s, CH<sub>2</sub>).

*N,N-Diisopropyl-N'-phenylpivalamidin (11)*: Wenn man bei der Darstellung von **6/10II** das Lithiumdiisopropylamid im Überschuß einsetzte oder vor der Zugabe des *N*-Phenylpivalimid-säurechlorids zu wenig lange wartete, so isolierte man erhebliche Mengen **11** mit Schmp. 61.5–62°C (Hexan/2-Propanol 1:1). – IR (KBr): 3065, 3000, 2960, 2920 (CH); 1614 (breit, CN); 1589 cm<sup>-1</sup>. – UV (CCl<sub>4</sub> oder Dioxan): Nur Endabsorption oberhalb von 260 nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.08 (t, 2 *m*-H), 6.70 (t, *p*-H), 6.50 (d, 2 *o*-H; alle <sup>3</sup>J ca. 7 Hz), 3.63 (Septett, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2 *tert*-H), 1.22 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.19 (d, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 4 CH<sub>3</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (260.4) Ber. C 78.40 H 10.84 N 10.76

Gef. C 78.45 H 10.81 N 10.96 Molmasse 264 (osmometr. in Benzol)

*N-(1-Cyclohexen-1-yl)-N,N'-dimethylformamidin (12)*: Aus *N*-(Cyclohexylden)methanamin<sup>35</sup> und *N*-Methylformimid-säure-methylester entstanden nach Methode A (7 h) 39% der schwach gelben, leicht hydrolysierenden Flüssigkeit, die sich nicht vollständig reinigen ließ; Sdp. 130–160°C (Badtemp.)/30 Torr. – IR (Film): 1639 cm<sup>-1</sup> (CN). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.58 (q, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, Formamidin-H), 4.97 (t, <sup>3</sup>J = 3.5 Hz, olefin. 2-H), 3.06 (d, <sup>4</sup>J = 2.2 Hz, *N'*-CH<sub>3</sub>), 2.95 (s, *N*-CH<sub>3</sub>), 2.18 (mc, 2 CH<sub>2</sub>), 1.65 (m, 2 CH<sub>2</sub>).

*N*-(1-Cyclohexen-1-yl)-*N,N'*-diphenylpivalamidin (**13**): *N*-Phenylpivalimidsäure-chlorid und **4bb**<sup>29)</sup> reagierten sowohl nach Methode A (36 h) als auch bei 2stdg. Rückflußkochen mit Triethylamin in Chloroform zu 61% des farblosen **13**, das am besten über die Säurephase isoliert wird; Schmp. 104 °C (2-Propanol). Längerdauerndes Sieden mit Triethylamin in Chloroform (24 h) oder Chlorbenzol (12 h) ließ **13** unverändert. – IR (KBr): 3050, 3023, 2965, 2937, 2855, 2825 (CH); 1608, 1587, 1490, 1481, 1278, 1240, 760, 691 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 313 (sh 3.76), 275 nm (4.12). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.9 (mc, 8 arom. H), 6.50 (dm, <sup>3</sup>J ca. 8 Hz, 2 *o*-H), 5.20 (verbreitertes t, <sup>3</sup>J = 4 Hz, olefin. 2-H), 2.02 und 1.65 (breit, 2 CH<sub>2</sub>), 1.4 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub> (332.5) Ber. C 83.09 H 8.49 N 8.42 Gef. C 83.22 H 8.56 N 8.50

Aus der 1-Propanol-Lösung fielen mit Perchlorsäure 88% blaßgelbe Kristalle, die mit eiskaltem 1-Propanol gewaschen wurden; Schmp. 155 – 156 °C (Zers.). – IR (KBr): 3245 (NH); 3060, 2935, 2855 (CH); 1594, 1538, 1495, 1450, 1375, 1100 (ClO<sub>4</sub>), 1063, 760, 690 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 306 (sh 3.84), 271 nm (3.97).

[C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (432.9) Ber. C 63.81 H 6.75 N 6.47 Gef. C 63.54 H 6.69 N 6.35

*Konstitutionsbeweis von 13*: Nach 40min. Rückflußkochen des obigen **13**-Hydrogenperchlorats in 2 M HCl wurde in Säure-, Basen- und Neutralanteil aufgetrennt. Man erhielt laut IR- und NMR-Vergleich mit authentischen Proben 96% Pivalinsäure (Schmp. und Misch.-Schmp. 31 – 33 °C), 53% Anilin und 53% Cyclohexanon.

*N*-(2-Naphthyl)-*N,N'*-diphenylformamidin (**14**): Aus *N*-Phenyl-2-naphthalinamin und *N*-Phenylformimidsäure-ethylester wurden nach Methode C (92 h bei Raumtemp.) 36% farbloses **14** gewonnen; Schmp. 117.5 °C (Petrolether). – IR (KBr): 3045, 3020, 2905 (CH); 1635, 1618, 1580 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 289 (4.38), 271 nm (4.42). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 8.12 (s, Formamidin-H), 7.67, 7.20 und 6.95 (mc, s und mc, 17 arom. H).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (322.4) Ber. C 85.68 H 5.63 N 8.69 Gef. C 85.70 H 5.57 N 8.69

*N*-(2-Naphthyl)-*N,N'*-diphenylpivalamidin (**15**): Methode C (4 oder 72 h Raumtemp.) brachte aus *N*-Phenyl-2-naphthalinamin und *N*-Phenylpivalimidsäure-chlorid 30% farbloses **15** mit Schmp. 137 °C (2-Propanol). – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3057, 3023, 2981, 2960, 2922, 2900, 2860 (CH); 1615, 1592, 1488, 1264, 1132, 1118, 754, 689 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 302 (4.31), 274 nm (4.39). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.40 und 6.90 (2 mc, 6 bzw. 11 arom. H), 1.38 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (378.5) Ber. C 85.68 H 6.92 N 7.40 Gef. C 85.55 H 6.93 N 7.39

*1*-Phenylamino-2-(phenyliminomethyl)-*l*-penten-3-on (**23**): Das in 1-Propanol mit Perchlorsäure bei 0 °C gerührte **21/22**-Gemisch (**8r**) schied nach 20 min 45% tiefgelbes **23**-Hydrogenperchlorat aus; Schmp. 173 – 175 °C (Zers., aus Ethanol). – IR (KBr): 3190 (NH); 3050, 2980, 2937 (CH); 1630, 1583, 1370, 1357, 1325, 1117 (ClO<sub>4</sub>), 1045, 758, 684 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 335 nm (4.31).

[C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (378.8) Ber. C 57.07 H 5.06 N 7.39 Gef. C 56.91 H 5.03 N 7.45

Die mit 94% Ausbeute freigesetzte, dottergelbe Base **23** schmolz bei 61 – 63 °C (2-Propanol). – IR (KBr): 2965, 2922, 2860 (CH); 1665 (CO); 1627, 1593, 1550, 1303, 1189, 751, 689 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> λ<sub>max</sub> (lg ε) = 382 (4.31) und 289 (4.17), in Dioxan 374 (4.37) und 282 nm (4.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 13.6 (flaches NH), 8.53 (s, 2 Aldimin-H), 7.12 (mc, 10 arom. H), 2.60 (q, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.12 (t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (278.4) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.06 Gef. C 77.17 H 6.42 N 9.60

*N*-[3-Phenylimino-2-(phenyliminomethyl)-1-propenyl]benzolamin (**24**): a) *Aus 25*: Das Anion **25**<sup>9)</sup> des *N,N'*-Diphenylvinamidins<sup>36)</sup> wurde nach Methode C (60 h) mit *N*-Phenylformimidsäure-ethylester umgesetzt. Aus dem Rohöl kamen mit 6% Ausbeute hellgelb glänzende Nadeln des **24**-Hydrogenperchlorats mit Schmp. 210–210.5 °C (Ethanol). – IR (KBr): 3325, 3295, 3250 (NH); 3056, 3033 (CH); 1663, 1628, 1582, 1568, 1482, 1340, 1121, 1088 (ClO<sub>4</sub>), 1057, 752 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 371 nm (4.64).

[C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> (425.9) Ber. C 62.05 H 4.73 N 9.87 Gef. C 61.96 H 4.91 N 9.60

b) *Aus 28*: Das aus Bromessigsäure hergestellte Bis-perchlorat **28** (Schmp. 216–221 °C; Lit.<sup>10)</sup> 217–222 °C) wurde in absol. Ethanol mit 4 Moläquiv. Anilin 4 h zum Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte die freie Base **24** in gelben Nadeln; Ausb. 72%, Schmp. 100–101 °C (Ethanol). – IR (KBr oder CCl<sub>4</sub>): 3060, 3023, 2850 (CH); 1642, 1576, 1550, 1501, 1307, 1298, 1175, 1163, 750, 682 cm<sup>-1</sup>. – UV: In CCl<sub>4</sub> λ<sub>max</sub> (lg ε) = 390 (4.38) und 332 (4.40), in Dioxan 387 (4.41) und 328 nm (4.44). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 12.9 (flaches NH), 8.28 (s, 1- und 3-H), 7.88 (s, Iminomethyl-H), 7.07 (mc, 15 arom. H).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub> (325.4) Ber. C 81.20 H 5.89 N 12.91 Gef. C 81.17 H 5.78 N 12.62

Nach 2stdg. Sieden von **28** in Ethanol mit 4 Moläquiv. Aniliniumperchlorat kristallisierten 45% des **24**-Hydrogenperchlorats (Misch.-Schmp. ohne Depression); man gewann daraus 95% **24** mit Schmp. und <sup>1</sup>H-NMR wie oben.

c) *Aus 27*: Das unten beschriebene **27**-Hydrogenperchlorat lieferte beim 3stdg. Erhitzen mit 1.1 Moläquiv. Anilin in absol. Ethanol das **24**-Hydrogenperchlorat mit 97% Ausbeute und Schmp. 210–211 °C.

*N,N'*-Diphenyl-*N*-(3-phenylimino-1-propenyl)pivalamidin (**26**): Bei der Umsetzung des *N*-Phenylpivalimidsäure-chlorids mit dem Anion<sup>9)</sup> des *N,N'*-Diphenylvinamidins<sup>36)</sup> nach Methode C (48 h) fielen zunächst 85% öliges Amidin **26** an, aus dem sich in Benzol/Petrolether (1:3) sehr langsam braungelbe Kristalle mit 36% Reinausbeute und Schmp. 122.5–123.5 °C abschieden. – IR (KBr): 3050, 3018, 2962, 2855 (CH); 1633, 1614, 1575, 1482, 1327, 1178 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 343 nm (4.46). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.75 (d, <sup>3</sup>J = 9 Hz, 3-H), 7.05 (mc, 15 arom. H), 6.73 (d, <sup>3</sup>J = 14 Hz, 1-H), 5.73 (dd, <sup>3</sup>J = 14 und 9 Hz, 2-H), 1.38 (s, *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> (381.5) Ber. C 81.85 H 7.13 N 11.02 Gef. C 81.97 H 7.08 N 10.92

*Konstitutionsbeweise für 26*: a) Eiskalte Perchlorsäure lieferte aus **26** das gelbe *N,N'*-Diphenylvinamidinium-perchlorat mit Schmp. 216 °C (Zers., aus Ethanol, Lit.<sup>37)</sup> 220–221 °C). IR- und NMR-Vergleiche mit unabhängig vorbereitetem Material sicherten die Identität auch für die freigesetzten Basen.

b) Nach 50 min. Rückflußkochen von **26** in verd. Salzsäure/Eisessig (3:1) wurden 70% Pivaloylanilin isoliert und durch Misch.-Schmp. und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert. Erhitzte man statt dessen 2 h in konz. Salzsäure zum Rückfluß, so erhielt man als Basenanteil 66% Anilin und als Säureanteil 55% Pivalinsäure (Schmp. und Mischprobe 29–31 °C, NMR- und IR-Vergleich).

3-Phenylamino-2-(phenyliminomethyl)propenal (**27**): Das Bis-perchlorat **28**<sup>10)</sup> wurde mit 2 oder mit 55 Moläquiv. Anilin und 70proz. Perchlorsäure in Ethanol 1–2 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 96% gelbes **27**-Hydrogenperchlorat mit Schmp. 224–225 °C (Zers., aus Acetonitril oder viel Ethanol). – IR (KBr): 3205 (NH), 3050 (CH), 1635, 1583, 1354, 1110 (ClO<sub>4</sub>), 1049, 760 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 360 (4.30), 335 nm (sh 4.28).

[C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O]ClO<sub>4</sub> (350.8) Ber. C 54.79 H 4.31 N 7.99 Gef. C 54.99 H 4.45 N 8.21

Die mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid freigesetzte Base **27** kristallisierte aus Cyclohexan in gelben Nadeln; Ausb. 92%, Schmp. 85–86.5 °C. – IR (KBr): 3042, 3020, 2965, 2818, 2730 (CH); 1640, 1597, 1567, 1319, 1186, 760, 742 cm<sup>-1</sup>. – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 366

(4.37), 283 nm (4.27). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 12.8$  (flaches NH), 9.28 (s, Formyl-H), 8.28 (s, 2 Aldimin-H), 7.18 (mc, 10 arom. H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (250.3) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19 Gef. C 76.74 H 5.61 N 11.00

Nur das aus Triformylmethan hergestellte 27-Hydrochlorid ist bekannt<sup>38)</sup>.

*N*-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-pentenyl)-*N,N'*-diphenylformamidin (**29**): Wenn bei der Darstellung von **10kk** nach Methode B kein weiteres Methylithium zugegeben wurde, konnte sich nur die Hälfte des erwarteten **7kk** bilden und reagierte dann mit dem noch nicht verbrauchten *N*-Phenylformimidsäure-ethylester zum Amidin **29**; Rohausbeute 46%. Beim Anreiben mit Ethanol bildeten sich hellgelbe Kristalle, Schmp. 88–89°C (2-Propanol). – IR (KBr): 3052, 2978, 2962, 2954, 2925, 2860 (CH); 1636, 1580, 1490, 1314, 1199, 693  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.50$  (s, Formamidin-H), 7.42 (d,  $^3J = 15$  Hz, 1-H), 7.02 (mc, 13 arom. H), 6.57 (dm,  $^3J$  ca. 8 Hz, 2 o-H), 5.38 (d,  $^3J = 15$  Hz, 2-H), 1.25 (s, *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9$ ).

Die Konstitution folgte aus der Bildung von **10kk** bei der Säurebehandlung von **29**.

- 1) Kurzmittteilung: R. Knorr, A. Weiß und H. Polzer, Tetrahedron Lett. **1977**, 459. – Paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebungen, IX; Teil VIII ist Lit.<sup>3)</sup>
- 2) Übersicht: D. Lloyd und H. McNab, Angew. Chem. **88**, 496 (1976); Angew. Chem., Int. Edit. Engl. **15**, 459 (1976).
- 3) R. Knorr und A. Weiß, Chem. Ber. **114**, 2104 (1981).
- 4) G. Stork und S. R. Dowd, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2178 (1963).
- 5) G. Wittig und H. D. Frommelt, Chem. Ber. **97**, 3548 (1964), und dort zitierte Literatur.
- 6) G. Wittig und P. Suchanek, Tetrahedron **22**, Suppl. 8, 347 (1966).
- 7) Übersichten: G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. **80**, 8 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 7 (1968); H. Reiff in W. Foerst, Neuere Methoden der Präp. Org. Chem. Bd. 6, S. 42, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 8) R. Knorr, A. Weiß, P. Löw und E. Räßple, Chem. Ber. **113**, 2462 (1980).
- 9) K. J. Fisher, Tetrahedron Lett. **1970**, 2613.
- 10) Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 2125 (1965).
- 11) W. J. Barry, I. L. Finar und E. F. Mooney, Spectrochim. Acta **21**, 1095 (1965).
- 12) E. Daltrozzi und K. Feldmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **72**, 1140 (1968).
- 13) H. H. Limbach und W. Seiffert, Tetrahedron Lett. **1972**, 371.
- 14) R. Knorr, Chem. Ber. **113**, 2441 (1980).
- 15) K. Feldmann, E. Daltrozzi und G. Scheibe, Z. Naturforsch., Teil B **22**, 722 (1967).
- 16) F. Boyer und J. Decombe, C. R. Acad. Sci. **255**, 1945 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 5635 d (1963)].
- 17) J. M. F. Gagan und D. Lloyd, J. Chem. Soc. C **1970**, 2488.
- 18) Übersicht: J. Liebscher und H. Hartmann, Synthesis **1979**, 241.
- 19) P. Sykes und H. Ullah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1972**, 2305.
- 20) A. Eschenmoser, Q. Rev. **24**, 366 (1970); Pure Appl. Chem. **20**, 1 (1969).
- 21) Vgl. z. B. <sup>21a)</sup> D. P. Fisher, F. C. McElroy, D. J. Macero und J. C. Dabrowiak, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **12**, 435 (1976). – <sup>21b)</sup> J. D. Goddard, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **13**, 555 (1976).
- 22) H. A. Staab und F. Vögtle, Chem. Ber. **98**, 2701 (1965), dort S. 2706.
- 23) H. Bredereck, F. Effenberger und E. Henseleit, Chem. Ber. **98**, 2754 (1965).
- 24) L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **287**, 360 (1895); R. M. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3849 (1949).

- 25) R. H. DeWolfe, *J. Org. Chem.* **27**, 490 (1962), und dort zitierte Lit.
- 26) A. Lawson und D. H. Miles, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2865; E. B. Roche und D. W. Stansloski, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 139 (1970).
- 27) F. Cramer und K. Baer, *Chem. Ber.* **93**, 1231 (1960).
- 28) S. M. McElvain und J. W. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1825 (1942).
- 29) Herstellung, Reinheitsangaben und Literaturzitate in Lit.<sup>8)</sup>
- 30) D. Lloyd, H. McNab und D. R. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1453.
- 31) J. T. Adams und C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1220 (1944).
- 32) G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.* **320**, 659 (1978).
- 33) V. G. Aranda, J. Barluenga, V. Gotor und S. Fustero, *Synthesis* **1974**, 720.
- 34) S. Hauptmann, E. Uhlemann und L. Widmann, *J. Prakt. Chem.* **38**, 101 (1968).
- 35) Daten und Literaturangaben bei R. Knorr, A. Schnegg, E. Lattke und E. Räßple, *Chem. Ber.* **112**, 3490 (1979).
- 36) L. Claisen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 3664 (1903).
- 37) G. W. Fischer, *Chem. Ber.* **102**, 2609 (1969).
- 38) Z. Arnold und J. Zemlička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 1318 (1960) [*Chem. Abstr.* **54**, 17235i (1960)].

[150/81]