

Umsetzungen mit Monohydrzonen von Dicarboxylverbindungen, XI¹⁾

Von Glyoxal-mono(dimethylhydrazon) abgeleitete azavinylige Aminaether und azavinylige Amidiniumsalze. Ein Reaktionsvergleich

Theodor Severin*, Holger Lerche und Birgit Zimmermann

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

Eingegangen am 8. März 1985

CH-Acide Verbindungen lassen sich mit Glyoxal-mono(dimethylhydrazon) (GMD, **1**), dem *N,O*-Acetal von GMD **10a** sowie (Hydrazonoethyliden)ammoniumsalzen **8** zu den entsprechenden Hydrazonoethyliden-Derivaten umsetzen. Die einzelnen Reagenzien werden miteinander verglichen.

Reactions with Monohydrzones of Dicarboxyl Compounds, XI¹⁾

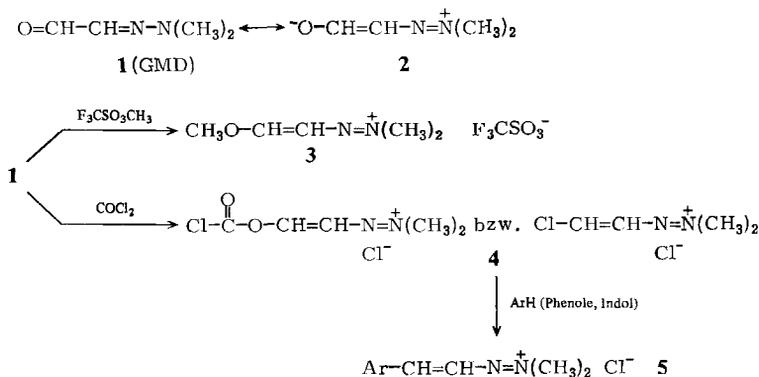
N,O-Acetal of Glyoxal Monodimethylhydrazone and (Hydrazonoethylidene)ammonium Salts as Reagents for Synthesis

CH-acidic compounds react with glyoxal monodimethylhydrazone (GMD, **1**), with the *N,O*-acetal of GMD **10a**, and with (hydrazonoethylidene)ammonium salts **8** to give the respective hydrazonoethylidene derivatives. The reagents are compared.

Im Glyoxal-mono(dimethylhydrazon) (GMD, **1**) ist die Aldehydgruppe durch Konjugation mit der Dimethylaminogruppe deaktiviert. Allerdings sollte dieser Effekt nicht so ausgeprägt sein wie bei einfachen Säureamiden, da in der dipolaren Grenzform **2** eine energiereiche N=N-Doppelbindung vorliegt.

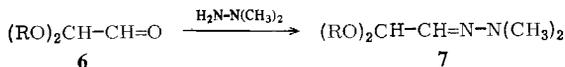
GMD läßt sich mit methylenaktiven Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien kondensieren und zeigt damit „normale“ Aldehydaktivität²⁾. Andererseits wird GMD durch starke Alkylierungsmittel, wie Methyltriflat, am Sauerstoff zu einem (Methoxyvinyl)diazoniumsalz (**3**) alkyliert³⁾.

Auch Phosgen und Phosphoroxchlorid addieren sich an den Sauerstoff von GMD zu reaktionsfähigen Komplexen (**4**), die nach Art einer azavinyligen Vilsmeier-Reaktion, z. B. mit Phenolen und Indol, zu (Arylvinyl)diazoniumsalzen (**5**) umgesetzt werden können⁴⁾. Hier besteht also große Ähnlichkeit mit Reaktionen des Dimethylformamids. Durch Umwandlung von Dimethylformamid in Amidacetale und Aminaether können einige für die präparative organische Chemie sehr nützliche Reagenzien gewonnen werden. Es lag daher nahe zu prüfen, ob von GMD abgeleitete Acetale, *N,O*-Acetale oder *N,N*-Aminale, die man auch als aza-



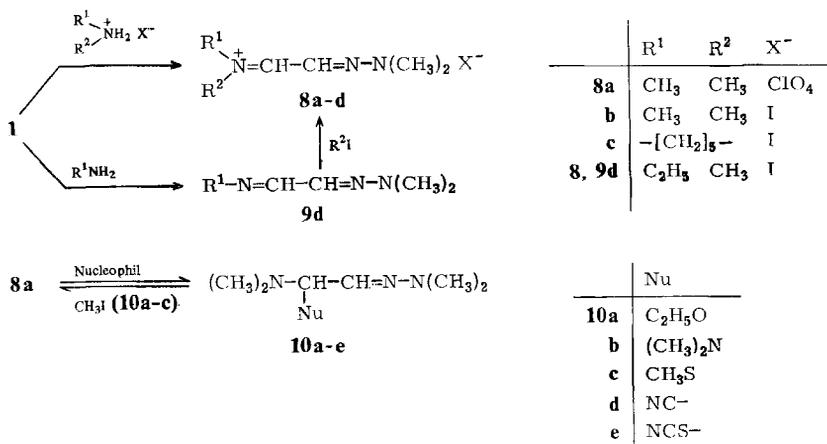
vinylloge Amidacetale, Aminaether oder Amidaminalen ansehen kann, bei chemischen Umsetzungen Vorteile gegenüber der Grundsubstanz **1** aufweisen würden.

Dimethoxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (**7**), zugänglich aus dem Halbacetal des Glyoxals mit Dimethylhydrazin, erwies sich gegenüber CH-aciden Verbindungen als nicht besonders reaktiv.



Wir haben daher bevorzugt *N,O*-Acetale untersucht. GMD läßt sich durch Kochen mit Dialkylammoniumsalzen in Methanol in guten Ausbeuten zu den erstaunlich hydrolysestabilen (Hydrazonoethyliden)ammoniumsalzen **8a–d** umsetzen⁵⁾. Durch Kondensation von GMD mit primären Aminen und anschließende Methylierung mit Methyljodid sind die Ammoniumsalze ebenfalls zugänglich (**8d**).

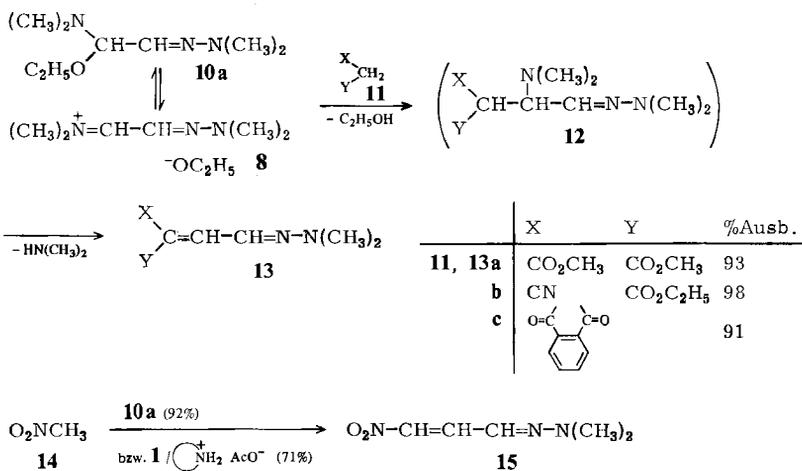
8a addiert Alkoholat, Dimethylamin, Methanthiolat, Cyanid und Rhodanid zu den destillierbaren Verbindungen **10a–e**. Läßt man auf **10a–c** Methyljodid ein-



wirken, so bildet sich rasch wieder das Ammoniumsalz **8b**. Die Methylierung von **10a–c** erfolgt also nicht an der jeweils am stärksten basischen Aminfunktion.

Eingehender haben wir zunächst den azavinylogenen Aminaether **10a** untersucht. Diese Verbindung weist gegenüber GMD einige Vorteile auf. Bei Umsetzungen mit methylenaktiven Verbindungen ist Zusatz einer Base oder eines Kondensationsmittels nicht erforderlich. Die Handhabung ist dabei außerordentlich einfach. Man vereinigt äquimolare Mengen an CH-acider Verbindung und **10a** und erhält unter Abspaltung von Ethanol und Dimethylamin nach Einengen der Lösung das jeweilige Reaktionsprodukt frei von Basen, Salzen oder anderen Hilfsstoffen. Da die Ausbeuten meist sehr hoch sind, vereinfachen sich auch die Reinigungsschritte. Im folgenden werden an einigen Beispielen Umsetzungen mit dem *N,O*-Acetal **10a** und GMD verglichen.

Zum Mechanismus: Vermutlich spaltet **10a**, ebenso wie man es bei Amidacetalen und Aminaethern annimmt, in Ammoniumsalz und Alkoholat auf. Durch die abgelöste Base erfolgt dann die Deprotonierung der jeweiligen CH-aciden Komponente **11**. Danach addiert sich das Carbanion an das Salz **8**.



Bei schwächer CH-aciden Verbindungen ist Alkoholat zur Deprotonierung nicht ausreichend. In solchen Fällen haben wir daher die in aprotischem Medium darstellbaren Lithiumsalze mit den Ammoniumsalzen **8** sowie GMD umgesetzt.

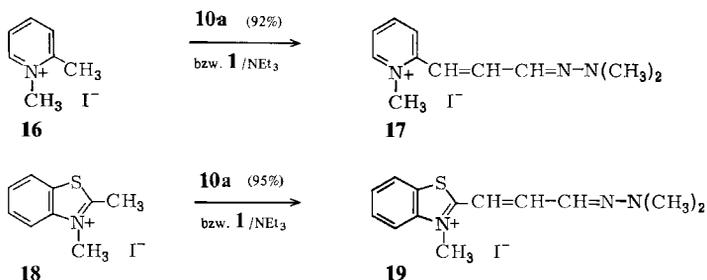
Nitromethan reagiert mit dem *N,O*-Acetal **10a** bereits bei Raumtemperatur zum Dimethylhydrazone des 3-Nitroacroleins (**15**) in einer Ausbeute von über 90%.

Das Kondensationsprodukt läßt sich auch aus Nitromethan und GMD durch Erhitzen mit Piperidiniumacetat darstellen, jedoch ist die Ausbeute dabei schlechter. Verwendet man Alkoholat an Stelle des Ammoniumsalzes, so entsteht **15** nur in geringer Menge neben anderen nicht identifizierten Substanzen. In Verbindungen des Typs **15** besteht eine starke Resonanzstabilisierung zwischen der elektronenziehenden Nitrogruppe und der als Elektronendonator fungierenden Di-

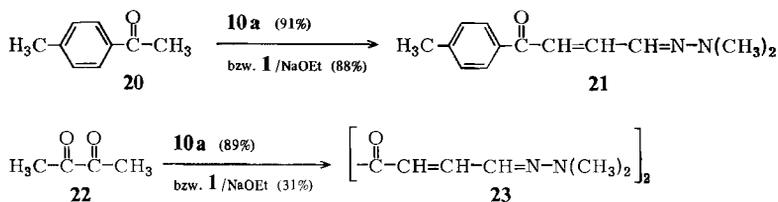
methylaminfunktion. Dies ist wohl auch der Grund dafür, daß eine Hydrolyse zu dem bisher unbekanntem 3-Nitroacrolein unter den von uns angewandten Bedingungen mißlang bzw. zu anderen Folgeprodukten führte.

Ähnliches wie für Nitromethan gilt auch für andere stark CH-acide Verbindungen, wie Malonester, Cyanessigester und 1,3-Indandion, die mit **10a** annähernd quantitativ zu **13a–c** reagieren, während bei Umsetzungen mit GMD und Alkoholat oder Piperidiniumacetat die Ausbeuten geringer ausfallen.

Keine Vorteile bietet **10a** gegenüber GMD/Triethylamin bei Umsetzungen mit Heterocyclen, wie **16** und **18**, da die Produkte **17** und **19** bei dem Verfahren nach Einengen des Lösungsmittels rein anfallen und somit eine Abtrennung salzartiger Kondensationsmittel entfällt.



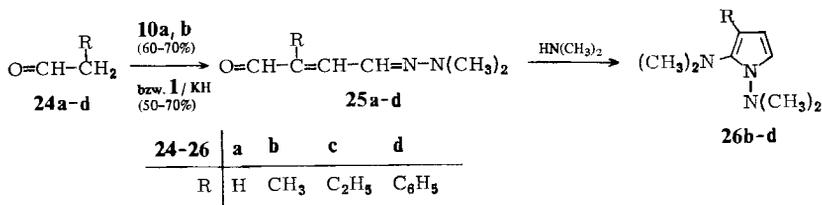
Früher haben wir gezeigt, daß methylenaktive Ketone mit GMD und Alkoholat beim Erhitzen in Ethanol zu den entsprechenden Hydrazoneethyliden-Derivaten reagieren. Derartige Umsetzungen erfolgen leicht auch mit dem *N,O*-Acetal **10a**. So erhält man aus 4-Methylacetophenon (**20**) nach beiden Verfahren das Kondensationsprodukt **21** in guter Ausbeute. Zur Synthese von **23** aus Biacetyl (**22**) erwies sich jedoch **10a** als das eindeutig bessere Reagenz.



Bei Verwendung von **10a** entfällt zudem eine Abtrennung des zur Kondensation mit GMD benötigten Natriumalkoholats.

Neben- oder Folgereaktionen treten bei Umsetzungen mit Aldehyden auf. So wurde das Hydrazoneethyliden-Derivat des Propionaldehyds mit dem *N,O*-Acetal in 60- und mit GMD/Alkoholat in 26proz. Ausbeute erhalten. Entsprechende Versuche mit Phenylacetaldehyd lieferten wechselnde Mengen an Hydrazoneethyliden-Derivat und waren schwer reproduzierbar. Bessere Ausbeuten erhielten wir mit dem Aminal **10b** bzw. mit GMD und Kaliumhydrid in wasserfreiem

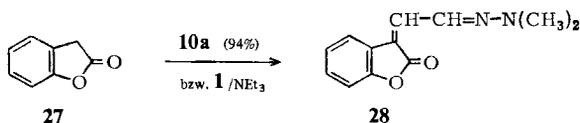
Tetrahydrofuran. Das Kondensationsprodukt **25a** wird in befriedigender Ausbeute nur mit einem Überschuß an Acetaldehyd erhalten.



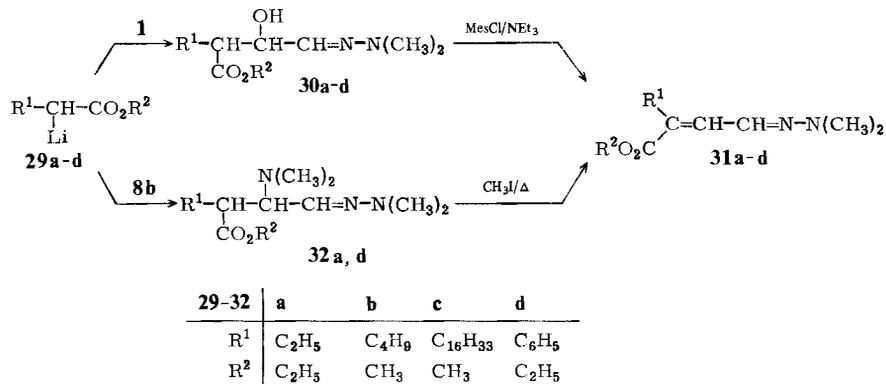
Aus Hydrazoneoethyliden-Derivaten von Aldehyden und Ketonen lassen sich auf einfache Weise u. a. 4-Oxoaldehyde, 4-Oxocarbonsäuren, Pyrrole, Pyrrolin und *N*-Aminopyrrole darstellen. Die durch Säurehydrolyse zunächst gebildeten ungesättigten 4-Oxoaldehyde disproportionieren leicht zu gesättigten 4-Oxocarbonsäuren. Reduktive Hydrolyse mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure führt direkt zu gesättigten 4-Oxoaldehyden^{2,6}.

Bei Umsetzungen von Aldehyden mit **10a** und **b** beobachteten wir als Nebenreaktion die Bildung von Diaminopyrrolen **26**. Fügt man der Reaktionsmischung Amin im Überschuß hinzu, so werden Verbindungen der Struktur **26** zu Hauptprodukten.

2(3*H*)-Benzofuranon (**27**) kondensiert als besonders aktives cyclisches Lacton mit **10a** bereits bei Raumtemperatur zu **28**.



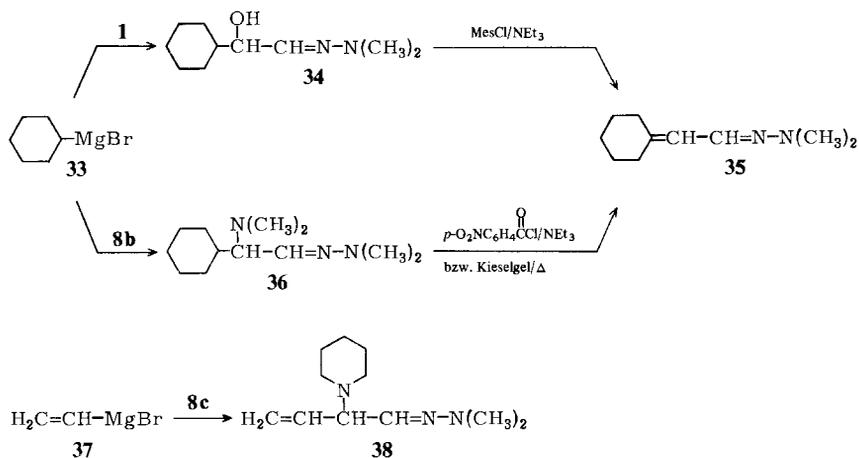
Einfache Ester sind für Umsetzungen mit **10a** bzw. GMD und Alkoholat nicht mehr genügend reaktiv. Wir haben daher Lithiumenolate von Estern in aprotischem Medium sowohl mit GMD als auch dem Ammoniumsalz **8b** umgesetzt. Mit den Estern **29a-d** bilden sich zunächst die Additionsprodukte **30a-d** bzw.



32a, d, die jedoch leicht unter Abspaltung von Wasser bzw. Amin in die Hydrazoneethyliden-Derivate **31a–d** übergehen. Gereinigt wurden nur die Zwischenprodukte **30a–c** und **32a, d**.

Bereits früher haben wir Glyoxal-mono(methylphenylhydrazon) und davon abgeleitete (Hydrazoneethyliden)ammoniumsalze sowie in einem Fall auch **8a** mit Grignard-Verbindungen umgesetzt^{5a}. Wie ergänzende Versuche zeigten, bringt die Verwendung des besser löslichen Iodids **8b** gegenüber dem schwerlöslichen Perchlorat **8a** einige Vorteile, da bei Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen in Ether oder Tetrahydrofuran das Ammoniumsalz **8** nur langsam in Lösung geht. In **36** ist die α -ständige Dimethylaminogruppe bei Einwirkung von Kieselgel^{5a}) oder 4-Nitrobenzoylchlorid leicht abspaltbar. Aus Cyclohexylmagnesiumbromid (**33**) und GMD konnte auch das α -Hydroxyhydrazon **34** in guter Ausbeute dargestellt werden. Dies ist bemerkenswert, da α -Hydroxyhydrazone leicht eine Amadori-Umlagerung und weitere Folgereaktionen eingehen. Aus **34** ist mit Mesylchlorid/Triethylamin Wasser eliminierbar. Diese Versuche machen deutlich, daß die Dimethylhydrazonogruppe die Ablösung eines Heteroatoms am α -C-Atom erleichtert. Das α,β -ungesättigte Hydrazon **35** kann auch durch Kondensation von Cyclohexanon mit dem Lithiumsalz des *C*-silylierten Acetaldehyddimethylhydrazons dargestellt werden. Die Hydrolyse von **35** zum entsprechenden ungesättigten Aldehyd wurde von *Corey* und *Enders* mit 91% Ausbeute ausführlich beschrieben⁷.

Verbindungen des Typs **34** und **36** sind auch zur Synthese von 1,2-Diaminen bzw. 1,2-Hydroxyaminen von Interesse.



Vinylmagnesiumbromid addiert sich ebenso an **8c** zu **38**. Das Vinyl-Derivat **38** ist ein variables C₄-Synthon. Hierüber werden wir gesondert berichten.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer 197, KBr-Preßlinge oder Film zwischen NaCl-Platten. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 A (interner Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0,00$), Lösungsmittel CDCl₃. — Massenspektren: Varian CH 7 bei 70 eV und 250°C Ionenquellentemperatur. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel Akt.-St. III (Woelm) zur Trockensäulenchromatographie, Säule 10 cm × 0,2 cm. — Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Siedepunkte (unkorr.): Mikrodestillation im Kugelrohr (Büchi GKR-50). — Lösungsmittel: absol. Tetrahydrofuran (THF) wurde über Lithiumaluminiumhydrid destilliert, absol. Methylenchlorid (CH₂Cl₂) über Phosphor-pentoxid.

Allgemeine Vorschriften zur Kondensation CH-acider Verbindungen

a) *Mit 10a bzw. 10b* (Vorschrift 1): Man löst 2,0 mmol der CH-aciden Komponente in 4 ml absol. Ethanol und versetzt mit 346 mg (2,0 mmol) **10a** bzw. 344 mg (2,0 mmol) **10b**. Reaktionszeiten und -temperaturen liegen zwischen 2 min bei Raumtemp. und 1/2 h Erhitzen unter Rückfluß (DC-Kontrolle, Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester 1:1, nicht umgesetztes **10a** bzw. **10b** ergibt durch Hydrolyse auf Kieselgel 1). Man dampft i. Vak. ein.

b) *Mit 1 und Natriumethylat* (Vorschrift 2): Man versetzt eine Lösung von je 2,0 mmol der CH-aciden Komponente und 200 mg **1** in 10 ml Ethanol mit 2,0 mmol Natriumethylat-Lösung (46 mg Natrium in 5 ml Ethanol). Reaktionszeiten und -temperaturen siehe Einzelvorschriften. Man gibt zu der Lösung 20 ml Wasser und extrahiert dreimal mit 20 ml CH₂Cl₂. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und i. Vak. eingedampft.

c) *Mit 1 und Kaliumhydrid* (Vorschrift 3): Je 2,0 mmol der betreffenden CH-aciden Verbindung und 200 mg **1** in 20 ml absol. THF werden bei -50°C unter N₂ mit 82 mg (2,0 mmol) Kaliumhydrid versetzt. Nach 1/2 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen, schüttelt mit 10 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknet die organische Phase über Na₂SO₄ und dampft i. Vak. ein.

d) *Mit 1 und Piperidiniumacetat* (Vorschrift 4): 2,0 mmol der betreffenden CH-aciden Komponente und 0,3 g (2,0 mmol) Piperidiniumacetat sowie 0,6 g trockenes Natriumcarbonat werden in 6 ml absol. Benzol 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Man läßt 1 h bei Raumtemp. stehen, saugt vom Niederschlag ab und dampft das Filtrat i. Vak. ein.

e) *Mit 1 und Triethylamin* (Vorschrift 5): Die Lösung von je 2,0 mmol der CH-aciden Verbindung und 200 mg **1** in 6 ml absol. Ethanol wird mit 0,3 ml Triethylamin versetzt und 5 min unter Rückfluß erhitzt. Man dampft i. Vak. ein.

f) *Mit 1 und LDA* (Vorschrift 6): Zu einer Lösung von 2,0 mmol Lithiumdiisopropylamid in THF unter N₂ (frisch bereitet aus 0,28 ml Diisopropylamin in 20 ml absol. THF und 0,9 ml einer 2,5 M Butyllithium-Lösung in Hexan, 15 min bei 0°C) gibt man bei -78°C 2,0 mmol der betreffenden CH-aciden Komponente, gelöst in 5 ml THF. Nach 1/2 h versetzt man mit 200 mg (2,0 mmol) **1**, gelöst in 5 ml THF, und läßt nach 1 h auf Raumtemp. erwärmen. Man dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand mit CH₂Cl₂ auf, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet über CaCl₂ und dampft erneut i. Vak. ein.

g) *Mit dem Ammoniumsalz 8 und LDA* (Vorschrift 7): Die nach Vorschrift 6 hergestellte Lösung der Lithiumsalze CH-acider Verbindungen wird bei -20°C mit einer Suspension von je 2,0 mmol des betreffenden Ammoniumsalzes **8** in 10 ml absol. THF versetzt. Nach 1 h läßt man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet wie nach Vorschrift 6 weiter.

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation von Grignard-Verbindungen mit 1 (Vorschrift 8): 2 ml der betreffenden 1 M Grignard-Lösung in Ether spritzt man zu einer gerührten Lösung von 200 mg (2.0 mmol) **1** in 20 ml absol. THF bei -20°C . Nach 1 h bei Raumtemp. arbeitet man wie bei Vorschrift 6 weiter.

Allgemeine Vorschrift zur Kondensation von Grignard-Verbindungen mit dem Ammoniumsalz 8 (Vorschrift 9): Man verfährt nach Vorschrift 8 und setzt statt **1** die Suspension von 2.0 mmol **8** in 30 ml absol. THF ein.

Allgemeine Vorschrift zur Abspaltung von Wasser aus den nach Vorschrift 6 und 8 dargestellten α -Hydroxyaldehydhydrazonen (Vorschrift 10): Die Lösung von je 2.0 mmol des betreffenden α -Hydroxyaldehydhydrazons **30** bzw. **34** in 10 ml absol. CH_2Cl_2 wird mit 225 mg (2.0 mmol) Methansulfonylchlorid und 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin versetzt. Man läßt 4 h stehen, schüttelt zweimal mit 2 ml Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein.

Allgemeine Vorschrift zur Abspaltung von Dimethylamin aus den nach Vorschrift 7 und 9 entstandenen α -(Dimethylamino)aldehydhydrazonen (Vorschrift 11): Man erhitzt je 2.0 mmol des betreffenden α -(Dimethylamino)aldehydhydrazons **32** bzw. **36** in 10 ml Toluol mit 426 mg (3.0 mmol) Methyljodid 1/2 h unter Rückfluß und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab.

Vorschrift 12: Man versetzt je 2.0 mmol der betreffenden Aminoverbindung in 20 ml absol. CH_2Cl_2 mit 371 mg (2.0 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid und 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin und läßt 4 h stehen. Die Lösung wird mit 5 ml Wasser geschüttelt, über CaCl_2 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Durch PC trennt man vom 4-Nitrobenzamid ($R_F = 0.3$, PC Petrolether/Essigsäure-ethylester 1:1).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Diaminopyrrole 26 aus den Butendial-monohydrazonen 25 (Vorschrift 13): Je 2.0 mmol der betreffenden Verbindung **25** in 5 ml absol. Ethanol werden mit überschüssigem Dimethylamin 1–4 h unter Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle). Man dampft i. Vak. ein und reinigt durch PC (Petrolether/Essigsäure-ethylester 1:1, $R_F = 0.7-0.9$).

N-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]dimethylammonium-perchlorat (**8a**)^{5a)}

N-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]dimethylammonium-iodid (**8b**): 6.9 g (40 mmol) Dimethylammonium-iodid (äquimolare Mengen wäßriger Dimethylamin- und Iodwasserstoffsäure-Lösung werden bei 50°C i. Vak. eingedampft, und der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert) und 4.0 g (40 mmol) **1**²⁾ werden in 180 ml Ethanol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten läßt man 1/2 h im Eisbad auskristallisieren und saugt ab. Orangefarbene Kristalle aus Ethanol, Schmp. 162°C , Ausb. 9.59 g (94%). — IR: 1650, 1520, 1230, 830 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.62$ und 3.70 (2 s; je 3 H, NMe_2), 3.77 (s; 6 H, NMe_2), 7.37 und 8.23 (2 d, $J = 9\text{ Hz}$; je 1 H, 2 CH).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{IN}_3$ (255.1) Ber. C 28.25 H 5.53 N 16.47 Gef. C 28.39 H 5.58 N 16.17

1-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]piperidinium-iodid (**8c**): Die Darstellung erfolgt wie die von **8b** mit 8.52 g Piperidinium-iodid. Gelbe Kristalle aus Ethanol, Schmp. 125°C , Ausb. 10.4 g (88%). — IR: 1640, 1590, 1535, 1190 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.6-2.2$ (mc; 6 H, 3 CH_2), 3.58 und 3.67 (2 s; je 3 H, NMe_2), $3.7-4.2$ (m; 4 H, 2 NCH_2), 7.53 und 8.00 (2 d, $J = 9\text{ Hz}$; je 1 H, 2 CH).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{IN}_3$ (294.2) Ber. C 36.62 H 6.15 N 14.24 Gef. C 36.78 H 6.27 N 14.04

N-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]ethylmethylammonium-iodid (**8d**): **9d** wird in Ether mit überschüssigem Methyljodid 12 h stehengelassen. Orangefarbene Kristalle aus Ethanol, Schmp. 109°C , Ausb. 85%. — IR: 1640, 1595, 1540, 1190 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.49$ und

1.52 (2 t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₃), 3.63, 3.68 und 3.78 (3 s; je 3H, 3NCH₃), 4.05 und 4.13 (2 q, $J = 7$ Hz; 2H, NCH₂), 7.41 (d, breit, $J = 9$ Hz; 1H, CH), 8.00 und 8.23 (2 d, $J = 9$ Hz; 1H, CH).

C₇H₁₆N₃ (269.1) Ber. C 31.24 H 5.99 N 15.61 Gef. C 31.28 H 5.94 N 15.32

2-(Dimethylhydrazono)-*N*-ethylethanamin (**9d**)⁸⁾: 10 g (0.10 mol) **1** und 5.0 g (0.11 mol) Ethylamin werden in 250 ml Toluol mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure 3 h am Wasserabscheider erhitzt. Man dampft das Lösungsmittel i. Vak. ein. Gelbes Öl, Sdp. 45°C/0.02 Torr. — IR: 1630, 1550, 1460 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 1.25$ und 3.55 (t und q, $J = 7$ Hz; 3 und 2H, NCH₂CH₃), 3.05 (s; 6H, NMe₂), 6.95 und 7.95 (2 d, $J = 9$ Hz; je 1H, 2CH).

C₆H₁₃N₃ (127.2) Ber. C 56.66 H 10.30 N 33.04
Gef. C 56.21 H 10.38 N 33.30 Molekülmasse 127 (MS)

Diethoxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (7, R = Et)⁹⁾: Die Lösung von 1.32 g (10 mmol) Glyoxal-mono(diethylacetal) in 60 ml Wasser wird unter Rühren tropfenweise mit 0.60 g (10 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Nach 45 min extrahiert man dreimal mit 30 ml CH₂Cl₂, trocknet die organische Phase über CaCl₂ und dampft i. Vak. ein. Hellgelbes Öl, Sdp. 50°C/0.1 Torr, Ausb. 1.19 g (68%). — IR: 1550 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR: $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, 2CH₃), 2.85 (s; 6H, NMe₂), 3.63 und 3.67 (2 q; $J = 7$ Hz; 4H, 2OCH₂), 4.90 und 6.55 (2 d, $J = 6$ Hz; je 1H, 2CH).

C₁₈H₁₈N₂O₂ (174.2) Ber. C 55.15 H 10.42 N 16.08
Gef. C 55.19 H 10.67 N 15.89 Molekülmasse 174 (MS)

(Dimethylamino)ethoxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (**10a**)³⁾: In Anlehnung an Lit.³⁾ wird eine Lösung von 0.23 g (10 mmol) Natrium in 10 ml Ethanol mit 2.27 g (10 mmol) **8a**^{5a)} 15 min gerührt und bei 30°C i. Vak. eingedampft. Man nimmt mit 30 ml absol. Ether auf, läßt 1 h im Eisbad stehen, filtriert und dampft erneut i. Vak. ein. Farbloses Öl, Sdp. 65–75°C/0.2 Torr (Lit.³⁾ 70°C/0.3 Torr), Ausb. 1.63 g (94%). — MS: $m/z = 128$ (M⁺ – OCH₂CH₃).

Bis(dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**10b**): In eine Suspension von 2.27 g (10 mmol) **8a**^{5a)} in absol. Ether leitet man bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß Dimethylamin im Überschuß. Nach 1/2 h wird auf Raumtemp. erwärmt und 3 h gerührt. Man dampft i. Vak. ein und verfährt wie unter **10a**. Hellgelbes Öl, Sdp. 40°C/0.2 Torr, Ausb. 1.35 g (78%). — IR: 1660, 1600 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 2.27$ (s; 12H, 2NMe₂), 2.80 (s; 6H, NNMe₂), 3.01 und 6.48 (2 d, $J = 7$ Hz; je 1H, 2CH). — MS: $m/z = 128$ (M⁺ – NMe₂).

C₈H₂₀N₄ (172.3) Ber. C 55.78 H 11.70 N 32.52 Gef. C 55.76 H 11.48 N 32.75

(Dimethylamino)(methylthio)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**10c**): Man verfährt wie unter **10b**, versetzt jedoch die etherische Suspension von **8a** mit 360 mg (15 mmol) Natriumhydrid, bevor Methanthiol (Methylmercaptan) im Überschuß eingeleitet wird. Hellgelbes Öl, Sdp. 45–50°C/0.2 Torr, Ausb. 1.1 g (63%). — IR: 1660, 1600, 1530 cm⁻¹. — ¹H-NMR: $\delta = 2.10$ (s; 3H, SCH₃), 2.45 (s; 6H, NMe₂), 2.85 (s; 6H, NNMe₂), 4.40 und 6.62 (2 d, $J = 6$ Hz; je 1H, 2CH). — MS: $m/z = 128$ (M⁺ – SCH₃).

C₇H₁₇N₃S (175.3) Ber. C 47.96 H 9.77 N 23.97 Gef. C 47.49 H 9.50 N 24.24

2-(Dimethylamino)-3-(dimethylhydrazono)propannitril = Cyan(dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**10d**): 2.27 g (10 mmol) **8a** und 0.66 g (10 mmol) Kaliumcyanid werden in 20 ml absol. Acetonitril nach Zugabe von 0.1 g Cyclohexyl-18-krone-6 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man engt i. Vak. ein, nimmt in 20 ml Ether auf, saugt ab und engt erneut ein. Gelbes Öl, Sdp. 69–73°C/0.1 Torr, Ausb. 1.1 g (72%). — IR: 2250 (C≡N), 1660,

1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.38$ (s; 6H, NMe_2), 2.90 (s; 6H, NNMe_2), 4.39 und 6.31 (2 d, $J = 4$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4$ (154.2) Ber. C 54.52 H 9.15 N 36.33
Gef. C 54.64 H 9.41 N 36.48 Molekülmasse 154 (MS)

(*Dimethylamino*)thiocyanatoacetaldehyd-dimethylhydrazon (**10e**): Darstellung wie bei **10d**, statt Kaliumcyanid wird 0.88 g Kaliumrhodanid eingesetzt. Gelbes Öl, Sdp. 95–100°C/0.2 Torr, Ausb. 1.27 g (68%). — IR: 2270, 1650, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.36$ (s; 6H, NMe_2), 2.88 (s; 6H, NNMe_2), 4.38 und 6.31 (2 d, $J = 4$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ (186.3) Ber. C 45.13 H 7.58 N 30.08
Gef. C 44.88 H 7.41 N 29.82 Molekülmasse 186 (MS)

[2-(*Dimethylhydrazono*)ethyliden]malonsäure-dimethylester (**13a**): Aus 268 mg (2.0 mmol) **11a** und **10a** nach Vorschrift 1, 5 min bei Raumtemp., Ausb. 399 mg (93%); nach Vorschrift 2 Ausb. 51 mg (12%); nach Vorschrift 4 Ausb. 330 mg (77%). Gelbes Öl, Sdp. 180°C/0.1 Torr. — IR: 1720 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.20$ (s; 6H, NMe_2), 3.81 und 3.88 (2 s; je 3H, 2OCH₃), 7.39 und 7.68 (2 d, $J = 10$ Hz; je 2H, 2CH).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (214.2) Ber. C 50.46 H 6.59 N 13.08
Gef. C 50.84 H 6.51 N 12.79 Molekülmasse 214 (MS)

2-Cyan-4-(*dimethylhydrazono*)crotonsäure-ethylester (**13b**): Aus 226 mg (2.0 mmol) **11b** und **10a** nach Vorschrift 1, 5 min bei Raumtemp., Ausb. 383 mg (98%); nach Vorschrift 4 Ausb. 352 mg (90%); nach Vorschrift 5 Ausb. 371 mg (95%). Gelbe Kristalle, Schmp. 80–81°C aus Isopropylalkohol. — IR: 2250 (C≡N), 1715 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.34$ und 4.32 (t und q, $J = 7$ Hz; 3 und 2H, OCH₂CH₃), 3.32 (s; 6H, NMe_2), 7.13 und 8.02 (2 d, $J = 10$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (195.2) Ber. C 55.37 H 6.71 N 21.52
Gef. C 55.68 H 6.63 N 21.23 Molekülmasse 195 (MS)

2-[2-(*Dimethylhydrazono*)ethyliden]-1,3-indandion (**13c**)⁴: Aus 192 mg (2.0 mmol) **11c** und **10a** nach Vorschrift 1, man erhitzt zum Sieden und kühlt ab, Schmp. 168–169°C (Lit. 165°C), Ausb. 415 mg (91%); nach Vorschrift 5 Ausb. 423 mg (93%). Früher wurden mit **1** und Ammoniumacetat 75% Ausb. gefunden.

3-Nitropropenal-dimethylhydrazon (**15**)¹⁰: Aus 122 mg (2.0 mmol) **14** und **10a** nach Vorschrift 1. Schmp. 121–122°C, Ausb. 264 mg (92%); nach Vorschrift 2 16 mg (5%); nach Lit.¹⁰ mit **1** und Piperidiniumacetat 71%. Dunkelrote Kristalle aus Ethanol, Schmp. 110°C. — IR: 3100, 2900, 1600, 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.23$ (s; 6H, NMe_2), 6.73–8.06 (m; 3H, 3CH).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (143.2) Ber. C 41.96 H 6.34 N 29.35
Gef. C 41.93 H 6.40 N 29.25 Molekülmasse 143 (MS)

trans-2-[3-(*Dimethylhydrazono*)-1-propenyl]-1-methylpyridinium-iodid (**17**): Aus 490 mg (2.0 mmol) **16** und **10a** nach Vorschrift 1, 5 min bei Raumtemp., Ausb. 603 mg (92%), nach Vorschrift 5 Ausb. 595 mg (91%). Orangefarbene Kristalle aus Ethanol, Schmp. 205°C (Zers.). — IR: 1620, 1580 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ([D₆]DMSO): $\delta = 3.16$ (s; 6H, NMe_2), 4.27 (s; 3H, NCH₃), 7.01 (d, $J = 14$ Hz; 1H, CH), 7.2–9.0 (m; 6H, 4 Aromaten-H, 2CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{IN}_3$ (317.2) Ber. C 41.66 H 5.08 N 13.25 Gef. C 41.62 H 5.03 N 13.12

2-[3-(*Dimethylhydrazono*)-1-propenyl]-3-methylbenzothiazolium-iodid (**19**): Aus 582 mg (2.0 mmol) **18** und **10a** nach Vorschrift 1, 5 min bei Raumtemp., Ausb. 710 mg (95%); nach Vorschrift 5 Ausb. 672 mg (90%). Violette Kristalle aus Ethanol, Schmp. 224–226°C. —

IR: 1600, 1580 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.32$ (s; 6H, NMe_2), 4.13 (s; 3H, NCH_3), 6.8–8.6 (m; 7H, 4 Aromaten-H, 3 CH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{IN}_3\text{S}$ (373.3) Ber. C 41.83 H 4.32 N 11.26 Gef. C 41.94 H 4.41 N 11.08

4-(Dimethylhydrazono)-1-(4-methylphenyl)-2-buten-1-on (21)²⁾: Aus 268 mg (2.0 mmol) **20** und **10a** nach Vorschrift 1; es wird 3 min unter Rückfluß erhitzt, Schmp. 105°C (Lit. 103°C), Ausb. 393 mg (91%); nach Vorschrift 2 Ausb. 380 mg (88%).

4,5-Dioxo-trans-2,trans-6-octadien-1,8-dial-bis(dimethylhydrazon) (23): Aus 172 mg (2.0 mmol) **22** und 692 mg (4.0 mmol) **10a** nach Vorschrift 1, 10 min bei Raumtemp., Ausb. 445 mg (89%); nach Vorschrift 2 wird zum Sieden erhitzt und abgekühlt, Ausb. 155 mg (31%). Orangefarbene Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 176–178°C. — IR: 1650, 1570, 1420, 1360 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.15$ (s; 12H, 2 NMe_2), 6.70 (d, $J = 15$ Hz; 2H, 2 CH), 6.96 (d, $J = 9$ Hz; 2H, 2 CH), 7.59 (dd, $J = 9$ und 15 Hz; 4H, 4 CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (250.3) Ber. C 57.58 H 7.25 N 22.38

Gef. C 57.66 H 7.28 N 22.37 Molekülmasse 250 (MS)

trans-2-Butendial-1-dimethylhydrazon (25a): Aus 880 mg (20 mmol) **24a** und **10a** nach Vorschrift 1; es wird zum Sieden erhitzt, sofort abgekühlt, mit 15 ml Wasser versetzt und dreimal mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird über CaCl_2 getrocknet und durch SC gereinigt. Durch fraktionierte Destillation kann vom noch vorhandenen **1** getrennt werden. Blaßgelbe Kristalle aus wenig Isopropylalkohol, Schmp. 35°C (Sdp. 110–130°C/0.2 Torr), Ausb. 153 mg (61%, bezogen auf **10a**). — IR: 1670, 1610, 1530 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.17$ (s; 6H, NMe_2), 6.16 (dd, $J = 8$ und 14 Hz; 1H, CH), 6.99 (d, $J = 9$ Hz; 1H, N=CH), 7.32 (dd, $J = 9$ und 14 Hz; 1H, CH), 9.63 (d, $J = 8$ Hz; 1H, O=CH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (126.2) Ber. C 57.12 H 7.99 N 22.20

Gef. C 57.40 H 8.20 N 21.98 Molekülmasse 126 (MS)

2-Methyl-2-butendial-4-dimethylhydrazon (25b)^{5a)}: Aus 216 mg (2.0 mmol) **24b** und **10a** nach Vorschrift 1, 12 h bei 30°C. Der Rückstand nach dem Eindampfen wird durch SC mit CH_2Cl_2 gereinigt (blaßgelber Vorlauf), Ausb. 154 mg (55%); nach Vorschrift 1 mit **10b** 12 h bei Raumtemp., Ausb. 217 mg (77%); nach Vorschrift 3 216 mg (77%).

2-Ethyl-2-butendial-4-dimethylhydrazon (25c): Aus 144 mg (2.0 mmol) **24c** und **10a** nach Vorschrift 1, 1 h bei 50°C; die weitere Reinigung erfolgt wie unter **25b**, Ausb. 200 mg (65%); nach Vorschrift 2 Ausb. 61 mg (20%). Gelbes Öl, Sdp. 150°C/0.4 Torr. — IR: 1685 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04$ und 2.40 (t und q, $J = 7$ Hz; 3 und 2H, CH_3CH_2), 3.16 (s; 6H, NMe_2), 6.95 und 7.21 (2 d, $J = 10$ Hz; 2H, 2 CH), 9.43 (s; 1H, O=CH).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (154.2) Ber. C 62.31 H 9.15 N 18.17

Gef. C 62.32 H 8.91 N 18.42 Molekülmasse 154 (MS)

2-Phenyl-2-butendial-4-dimethylhydrazon (25d)²⁾: Aus 240 mg (2.0 mmol) **24d** und **10a** nach Vorschrift 1, 1 h bei Raumtemp. und Reinigung durch PC (Petrolether/Essigsäure-ethylester 1:1, gelbe Zone, $R_F = 0.5$), Schmp. 75–76°C (Lit. 71°C), Ausb. 283 mg (70%); nach Vorschrift 1 mit **10b** (gleiche Bedingungen und Reinigung wie mit **10a**), Ausb. 294 mg (73%).

N,N,N',N',3-Pentamethyl-1,2-pyrroldiamin (26b): Aus 280 mg (2.0 mmol) **25b** nach Vorschrift 13, Reaktionszeit 4 h. Farbloses Öl, Sdp. 140°C/0.3 Torr, Ausb. 183 mg (55%). — IR: 1600, 1460 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.01$ (s; 3H, CH_3), 2.80 (s; 12H, 2 NMe_2), 5.81 und 6.57 (2 d, $J = 3$ Hz; je 1H, 2 CH).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3$ (167.3) Ber. C 64.63 H 10.24 N 25.12

Gef. C 64.41 H 10.36 N 24.88 Molekülmasse 167 (MS)

3-Ethyl-N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-pyrroldiamin (26c): Aus 308 mg (2.0 mmol) **25c** nach Vorschrift 13, Reaktionszeit 4 h. Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr, Ausb. 228 mg (63%). — IR: 1590, 1450 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.18 und 2.50 (t und q, J = 7 Hz; 3 und 2H, CH₃CH₂), 2.83 (s; 12H, 2NMe₂), 5.89 und 6.63 (2 d, J = 3 Hz; je 1H, 2CH).

C₁₀H₁₉N₃ (181.3) Ber. C 66.26 H 10.56 N 23.18

Gef. C 66.57 H 10.63 N 23.37 Molekülmasse 181 (MS)

N,N,N',N'-Tetramethyl-3-phenyl-1,2-pyrroldiamin (26d): Aus 404 mg (2.0 mmol) **25d** nach Vorschrift 13, Reaktionszeit 1 h. Farbloses Öl, Sdp. 190°C/0.2 Torr, Ausb. 344 mg (75%). — IR: 1605, 1585, 1560 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 2.82 und 2.90 (2 s; je 6H, 2NMe₂), 6.28 und 6.70 (2 d, J = 4 Hz; je 1H, 2CH), 7.0–7.8 (m; 5H, 5 Aromaten-H).

C₁₄H₁₉N₃ (229.3) Ber. C 73.33 H 8.35 N 18.32

Gef. C 73.12 H 8.17 N 18.34 Molekülmasse 229 (MS)

3-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]-2(3H)-benzofuranon (28): Aus 268 mg (2.0 mmol) **27** und **10a** nach Vorschrift 1. Orangefarbene Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 171°C, Ausb. 406 mg (94%). — IR: 1740 (C=O), 1610 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 3.31 (s; 6H, NMe₂), 7.0–7.6 (m; 5H, 4 Aromaten-H, CH), 8.19 (d, J = 10 Hz; 1H, CH). (Nach Umkristallisieren bleibt von 2 Isomeren nur eines übrig).

C₁₂H₁₂N₂O₂ (216.2) Ber. C 66.65 H 5.59 N 12.95

Gef. C 66.46 H 5.52 N 12.66 Molekülmasse 216 (MS)

4-(Dimethylhydrazono)-2-ethyl-3-hydroxybutansäure-ethylester (30a): Aus 232 mg (2.0 mmol) Butansäure-ethylester und **1** nach Vorschrift 6. Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr, Ausb. 363 mg (84%). — IR: 3300 (OH), 1720 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: δ = 0.96 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.31 und 4.27 (t und q, J = 7 Hz; 3 und 2H, OCH₂CH₃), 1.82 (Quintett, breit, J = 7 Hz; 2H, CH₂), 2.3–2.8 (m; 1H, CH), 2.83 (s; 6H, NMe₂), 3.7 (s, breit; 1H, OH), 4.3–4.7 (m; 1H, OCH), 6.70 (d, J = 4 Hz; 1H, N=CH).

C₁₀H₂₀N₂O₃ (216.3) Ber. C 55.53 H 9.32 N 12.95

Gef. C 55.12 H 9.15 N 13.46 Molekülmasse 216 (MS)

2-[2-(Dimethylhydrazono)-1-hydroxyethyl]hexansäure-methylester (30b): Aus 260 mg (2.0 mmol) Hexansäure-methylester und **1** nach Vorschrift 6. Farblose Kristalle aus Ethanol, Schmp. 75–76°C, Ausb. 419 mg (91%). — IR: 3200 (OH), 1720 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: δ = 1.91 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 1.1–2.0 (m; 6H, 3CH₂), 2.5–2.7 (m; 1H, CH), 2.83 (s; 6H, NMe₂), 3.60 (s, breit; 1H, OH), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 4.2–4.5 (m; 1H, OCH), 6.63 (d, J = 4 Hz; 1H, N=CH).

C₁₁H₂₂N₂O₃ (230.3) Ber. C 57.37 H 9.63 N 12.16

Gef. C 57.11 H 9.43 N 12.33 Molekülmasse 230 (MS)

2-[2-(Dimethylhydrazono)-1-hydroxyethyl]octadecansäure-methylester (30c): Aus 596 mg (2.0 mmol) Stearinsäure-methylester und **1** nach Vorschrift 6. Farblose Kristalle aus Isopropylalkohol/Wasser (1:1), Schmp. 66–67°C, Ausb. 645 mg (81%). — IR: 3200 (OH), 1725 cm⁻¹ (C=O).

C₂₃H₄₆N₂O₃ (398.6) Ber. C 69.30 H 11.63 N 7.03

Gef. C 69.28 H 11.50 N 7.06 Molekülmasse 398 (MS)

4-(Dimethylhydrazono)-2-ethyl-2-butensäure-ethylester (31a): Aus 433 mg (2.0 mmol) **30a** nach Vorschrift 10, Ausb. 313 mg (79%); aus 487 mg (2.0 mmol) **32a** nach Vorschrift 11, Ausb. 273 mg (69%). Blaßgelbes Öl, Sdp. 160°C/0.3 Torr. — IR: 1705 (C=O), 1610 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR: δ = 1.07 und 2.48 (t und q, J = 7Hz; 3 und 2H, CH₃CH₂), 1.31 und

4.24 (t und q, $J = 7$ Hz; 3 und 2H, OCH_2CH_3), 3.06 (s; 6H, NMe_2), 7.06 und 7.36 (2 d, $J = 10$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (198.3) Ber. C 60.58 H 9.15 N 14.13
Gef. C 60.74 H 9.08 N 13.92 Molekülmasse 198 (MS)

2-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]hexansäure-methylester (**31b**): Aus 460 mg (2.0 mmol) **30b** nach Vorschrift 10, blaßgelbes Öl, Sdp. $150^\circ\text{C}/0.4$ Torr, Ausb. 309 mg (73%). — IR: 1720 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.93$ (t, verzerrt; 3H, CH_3), 1.1–1.7 (m; 4H, 2 CH_2), 2.2–2.6 (m; 2H, CH_2), 3.04 (s; 6H, NMe_2), 3.78 (s; 3H, OCH_3), 7.03 und 7.39 (2 d, $J = 9$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (212.3) Ber. C 62.24 H 9.50 N 13.20
Gef. C 62.20 H 9.31 N 13.44 Molekülmasse 212 (MS)

2-[2-(Dimethylhydrazono)ethyliden]octadecansäure-methylester (**31c**): Aus 797 mg (2.0 mmol) **30c** nach Vorschrift 10, blaßgelbe Kristalle aus Isopropylalkohol/Wasser (2:1), Schmp. $52-53^\circ\text{C}$, Ausb. 518 mg (65%). — IR: 1705 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.90$ (t, verzerrt; 3H, CH_3), 1.29 (mc; 28H, 14 CH_2), 2.2–2.6 (m; 2H, CH_2), 3.08 (s; 6H, NMe_2), 3.88 (s; 3H, OCH_3), 7.07 und 7.40 (2 d, $J = 10$ Hz; je 1H, 2CH).

$\text{C}_{23}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2$ (380.6) Ber. C 72.58 H 11.66 N 7.36
Gef. C 72.88 H 11.53 N 7.04 Molekülmasse 380 (MS)

4-(Dimethylhydrazono)-2-phenylcrotonsäure-ethylester (**31d**)⁹: Aus 328 mg (2.0 mmol) Phenyllessigsäure-ethylester und **1** nach Vorschrift 6, Schmp. 72°C (Lit. 72°C), Ausb. 360 mg (73%); aus 582 mg (2.0 mmol) **32d** nach Vorschrift 11 399 mg (81%).

3-(Dimethylamino)-4-(dimethylhydrazono)-2-ethylbutansäure-ethylester (**32a**): Aus 232 mg (2.0 mmol) Butansäure-ethylester und **8b** nach Vorschrift 7. Farbloses Öl, Sdp. $110^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 413 mg (85%). — IR: 1735 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$, Diastereomerengemisch: $\delta = 1.91$ (t, breit, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.23 (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.3–1.9 (m; 2H, CH_2), 2.25 und 2.28 (2 s; 6H, NMe_2), 2.77 und 2.80 (2 s; 6H, NMe_2), 2.4–2.8 (m; 1H, CH), 3.0–3.3 (m; 1H, NCH), 4.18 und 4.20 (2 q, $J = 7$ Hz; 2H, OCH_2), 6.44 und 7.71 (2 d, $J = 7$ Hz; 1H, N=CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (243.4) Ber. C 59.23 H 10.35 N 17.27
Gef. C 59.01 H 10.23 N 17.34 Molekülmasse 243 (MS)

3-(Dimethylamino)-4-(dimethylhydrazono)-2-phenylbutansäure-ethylester (**32d**): Aus 328 mg (2.0 mmol) Phenyllessigsäure-ethylester und **8b** nach Vorschrift 7. Blaßgelbe Kristalle, aus Petrolether, Schmp. $58-59^\circ\text{C}$, Sdp. $150^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 518 mg (89%). — IR: 2950, 1735 (C=O), 1450 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$, Isomerengemisch: $\delta = 1.18$ und 1.21 (2 t, $J = 7$ Hz; je 3H, 2 CH_3), 2.23 und 2.40 (2 s; je 6H, 2 NMe_2), 2.47 und 2.77 (2 s; je 6H, 2 NMe_2), 3.9–4.1 (m; 4H, 4CH), 4.07 und 4.18 (2 q, $J = 7$ Hz; je 2H, 2 OCH_2), 6.1–6.3 (m; 1H, N=CH), 6.78 (d, $J = 5$ Hz; 1H, N=CH), 7.1–7.5 (mc; 10H, 10 Aromaten-H). — MS: $m/z = 247$ ($\text{M}^+ - \text{NMe}_2$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (291.4) Ber. C 65.95 H 8.65 N 14.42 Gef. C 66.04 H 8.59 N 14.21

Cyclohexylhydroxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (**34**): Aus 2 ml einer 1 M (2.0 mmol) ethrischen Cyclohexylmagnesiumbromid-Lösung und **1** nach Vorschrift 8. Farbloses Öl, Sdp. $160^\circ\text{C}/0.2$ Torr, Ausb. 302 mg (82%). — IR: 3400 (OH), 1640, 1560, 1460 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.0-2.0$ (m; 11H, C_6H_{11}), 3.14 (s, breit, 1H, OH), 4.0–4.2 (m; 1H, OCH), 6.75 (d, $J = 3$ Hz; 1H, N=CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (184.3) Ber. C 65.18 H 10.94 N 15.21
Gef. C 64.77 H 10.80 N 15.69 Molekülmasse 184 (MS)

Cyclohexyl(dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**36**)^{5a}: Aus 2 ml einer 1 M (2.0 mmol) etherischen Cyclohexylmagnesiumbromid-Lösung und **8b** nach Vorschrift 9, Sdp. 120–130°C/0.4 Torr (Lit.^{5a}) 90–110°C/0.5 Torr, Ausb. 321 mg (76%).

Cyclohexylidenacetaldehyd-dimethylhydrazon (**35**)^{5a,7}: Aus 368 mg (2.0 mmol) **34** nach Vorschrift 10, Sdp. 80°C/0.05 Torr (Lit.⁷) 80°C/0.01 Torr, Ausb. 242 mg (73%); aus 422 mg (2.0 mmol) **36** nach Vorschrift 12, Ausb. 252 mg (76%).

2-Piperidino-3-butenal-dimethylhydrazon (**38**): Aus 2 ml einer 1 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in THF und **8c** nach Vorschrift 9. Farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.2 Torr, Ausb. 341 mg (87%). – IR: 1650 (C=C), 1610 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.4–1.8 (m; 6H, 3CH₂), 2.4–2.7 (m; 4H, 2NCH₂), 2.82 (s; 6H, NMe₂), 3.43 (t, J = 7 Hz; 1H, NCH), 5.0–5.4 (m; 2H, =CH₂), 5.6–6.2 (m; 1H, CH), 6.58 (d, J = 7 Hz; 1H, N=CH).

C₁₁H₂₁N₃ (195.3) Ber. C 67.65 H 10.84 N 21.51

Gef. C 67.63 H 11.11 N 21.01 Molekülmasse 195 (MS)

¹) X. Mittel: L. Mayring und Th. Severin, Chem. Ber. **114**, 3863 (1981).

²) Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. **110**, 491 (1977).

³) H. Lerche, H. Fischer und Th. Severin, Chem. Ber. **118**, 3011 (1985).

⁴) I. Ipach, H. Lerche, L. Mayring und Th. Severin, Chem. Ber. **112**, 2565 (1979).

⁵) ^{5a}) H. Lerche und Th. Severin, Chem. Ber. **111**, 1195 (1978). – ^{5b}) H. McNab, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1978**, 1023.

⁶) ^{6a}) Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. **111**, 1564 (1978). – ^{6b}) Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. **108**, 1756 (1975).

⁷) ^{7a}) E. J. Corey und D. Enders, Chem. Ber. **111**, 1362 (1978). – ^{7b}) E. J. Corey und D. Enders, Chem. Ber. **111**, 1378 (1978).

⁸) U. Riemann, Dissertation, Univ. München 1983.

⁹) F. A. Winkler, Dissertation, Univ. München 1981.

¹⁰) L. Mayring, Dissertation, Univ. München 1982.

[51/85]