

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 2397–2686

Dieses Heft wurde am 4. August 1986 ausgegeben.



## Synthese und Reaktion von $\alpha$ -(Dimethylamino)alkanal-dimethylhydrazonen

*Renate Habernegg und Theodor Severin\**

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

Eingegangen am 17. Februar 1986

Verschieden substituierte  $\alpha$ -(Dimethylamino)aldehyd-hydrazone der allgemeinen Struktur **11** lassen sich aus dem Lithium-Salz des (Dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazons durch Alkylierung sowie durch Addition von Grignard-Verbindungen an das Ammoniumsalz **15** oder das *N,O*-Acetal **17** darstellen. Die Verbindungen **11** enthalten eine leicht eliminierbare Dimethylaminogruppe und gehen mit Säurechloriden oder nach Methylierung thermisch in Hydrazone **27**  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Aldehyde über. In den Salzen **26 a, g** läßt sich die Trimethylammoniumgruppe durch verschiedene Nucleophile verdrängen ( $\rightarrow$  **34–39**).

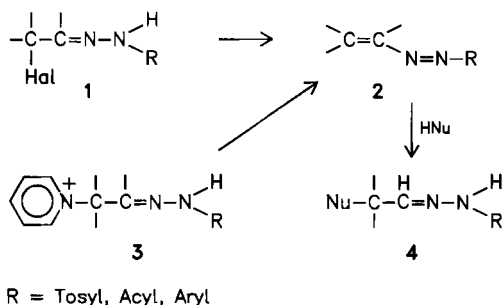
### Synthesis and Reaction of $\alpha$ -(Dimethylamino)alkanal Dimethylhydrazones

Several  $\alpha$ -(dimethylamino)aldehyde hydrazones of the general structure **11** have been obtained by alkylation of the lithium salt of **9** or by addition of Grignard reagents to **15** or **17**. The compounds react with acyl chlorides to give hydrazones of unsaturated aldehydes. The same products **27** are obtained by thermal degradation of the ammonium salts **26**. In the hydrazoneammonium salts **26 a, g** the trimethylammonium group can be substituted by a variety of nucleophiles ( $\rightarrow$  **34–39**).

Tosyl-, Acyl- oder Arylhydrazone **1** von  $\alpha$ -Halogenketonen können bei Einwirkung von Basen leicht Halogenwasserstoff abspalten<sup>1</sup>. Wie *Simon* und Mitarbeiter gezeigt haben, läßt sich auch in Pyridinium-substituierten Arylhydrazonen der Struktur **3** die heterocyclische Base eliminieren<sup>2</sup>.

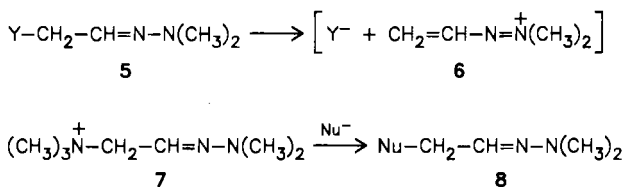
Chem. Ber. **119**, 2397–2413 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986  
0009–2940/86/0808–2397 \$ 02.50/0



Die so gebildeten Endiazene **2** enthalten eine aktivierte Doppelbindung, an die sich nach Art einer Michael-Addition stark  $\text{CH}$ -acide Verbindungen anlagern lassen. Offenbar wird diese Folgereaktion durch Kupfer-Ionen begünstigt<sup>3</sup>. Mit 1,3-Diketonen und 1,3-Ketoestern bilden sich leicht unter Ringschluß und Einbeziehung der Hydrazonfunktion  $N$ -Aminopyrrole. Endiazene sind auch zu Heterodien-synthesen und 1,3-Cycloadditionen herangezogen worden<sup>4</sup>.  $\alpha$ -Halogen-Derivate von Hydrazonen, deren endständiger Stickstoff eine stärkere Basizität aufweist, sind nicht mehr beständig. So erhält man aus  $\alpha$ -Halogenaldehyden mit Dimethylhydrazin Hydrazone  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Aldehyde<sup>5</sup>.

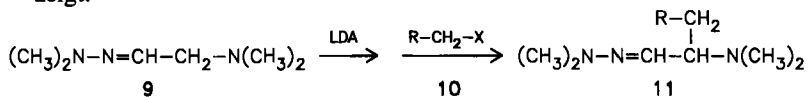
Bei  $N, N$ -Dialkylhydrazonen ist naturgemäß der Übergang in Endiazene ohne Spaltung einer C,N-Bindung nicht möglich. Bei Ablösung eines elektronegativen Substituenten  $Y$  aus Verbindungen der Struktur **5** würden formal positiv geladene Endiazoniumsalze entstehen, die eine größere Reaktivität als Endiazene aufweisen sollten. Jedenfalls bewirkt das freie Elektronenpaar am endständigen Stickstoff der Hydrazonfunktion, daß die Ablösung oder Verdrängung eines Substituenten  $Y$  in **5** erleichtert ist.



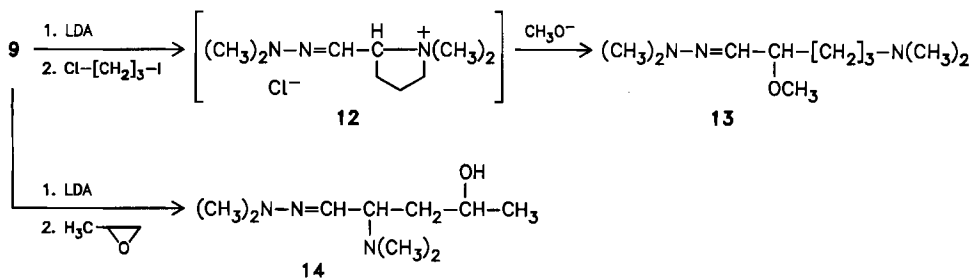
(Dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**9**) ist nach dieser Betrachtungsweise auch als azavinylsches Aminoaldehyd anzusehen. In dem durch Methylierung erhältlichen Hydrazonoammoniumsalz **7** läßt sich, wie wir bereits gezeigt haben, die Ammoniumgruppe durch verschiedene Nucleophile verdrängen<sup>6</sup>. Derartige Substitutionsreaktionen wurden z. B. mit Cyanid, Alkoholat, Anionen  $\text{CH}$ -acider Verbindungen, Phenolaten sowie elektrophil leicht substituierbaren Heterocyclen durchgeführt. Die Umsetzungen sind auch als azavinylsches Mannich-Reaktion klassifizierbar. Man kann so auf einfache Weise in methylenaktive Substanzen eine Hydrazonoethyl-Gruppe und damit auch — nach Hydrolyse — eine Formylmethyl-Gruppe einführen. Wir haben die Untersuchungen vom Grundkörper auf

andere  $\alpha$ -(Dimethylamino)-dimethylhydrazone ausgedehnt; weiterhin wurden Nitroverbindungen als CH-acide Komponenten mit einbezogen.

Eine große Anzahl von  $\alpha$ -(Dimethylamino)aldehyd-hydrazonen **11** konnte durch Alkylierung des Lithiumsalzes von **9** im aprotischen Medium hergestellt werden<sup>7)</sup>. Die Alkylierungsreaktion unterliegt jedoch einigen Einschränkungen: leicht reagieren primäre Alkyljodide und -bromide sowie Allylchloride; mit sekundären Halogeniden blieben die Ausbeuten unter den angewandten Bedingungen unbefriedigend. Mit 1-Chlor-3-iodpropan erhält man eine salzartige Verbindung, der wir die Struktur **12** zuordnen, da das Produkt bei Einwirkung von Methylat in das Alkoxyhydrizon **13** umgewandelt wird. Zur Hydroxyalkylierung von **9** lassen sich Epoxide verwenden, wie die Umsetzung mit Propylenoxid zu **14** zeigt.

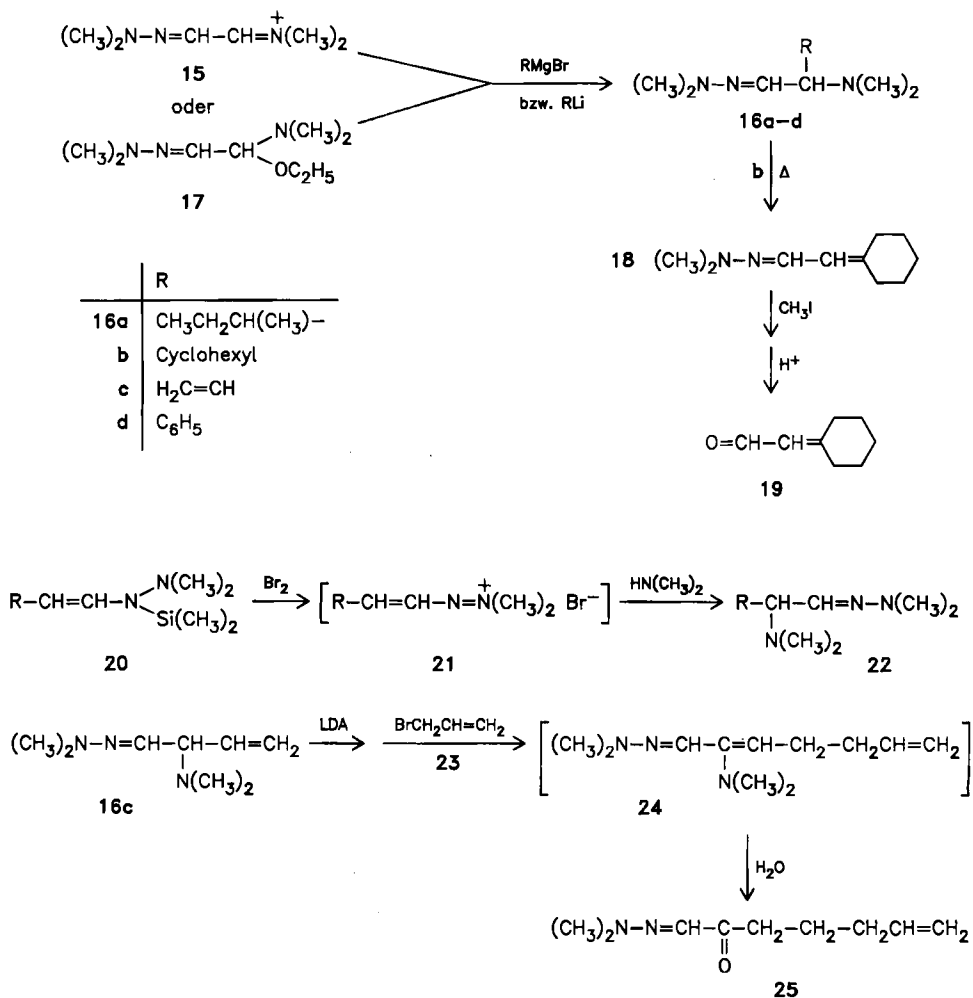


	R	X		R	X
10, 11 a	H	I	h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br
b	CH <sub>3</sub>	I	i	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Br
c	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	I	j	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> CH	Br
d	H <sub>2</sub> C=CH-	Br	k	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C	Br
e	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )-	Cl	l	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	Br
f	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub>	Br	m	NC-	Br
g	HC≡C	Br	n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O-N=C(CH <sub>3</sub> )-	I



Wie früher dargelegt wurde, addieren sich Grignard- oder lithiumorganische Verbindungen an Hydrazonoimoniumsalze der allgemeinen Struktur **15** und bilden so  $\alpha$ -(Dialkylamino)aldehyd-hydrazone, die auch in  $\beta$ -Stellung verzweigt sein können<sup>8)</sup>. Über metallorganische Verbindungen lassen sich ebenso Aromaten und Vinylgruppen an **15** addieren.

Im Formelschema sind lediglich einige Beispiele aufgeführt. Wir haben die früheren Untersuchungen ergänzt, wobei an Stelle von **15** das besser lösliche N,O-Acetal **17** verwendet wurde. Schließlich kann man  $\alpha$ -Aminohydrazone auch aus N-silylierten Enhydrazinen durch Bromierung und anschließende Umsetzung mit Aminen gewinnen. Vermutlich treten dabei Endiazonium-Salze **21** als Zwischenprodukte auf<sup>9)</sup>.

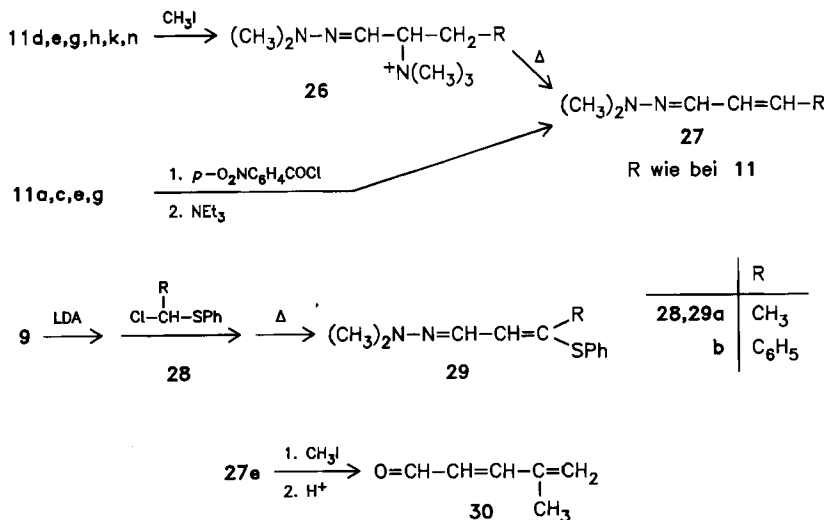


Setzt man das Lithium-Salz von 2-(Dimethylamino)-3-butenal-dimethylhydrazon (**16c**) mit Allylbromid (**23**) um, so isoliert man nach hydrolytischer Aufarbeitung das Monohydrazon **25**. Anionen von **16c** sind danach Homoenolat-Äquivalente des Ethylglyoxals.

Den Erwartungen entsprechend enthalten die  $\alpha$ -(Dialkylamino)aldehyd-hydrazone **11** eine leicht von C-2 abspaltbare Dialkylaminogruppe. Derartige Reaktionen können nicht nur zum Austausch, sondern auch zur Eliminierung führen.

Erhitzt man Verbindungen der Struktur **11** mit einem Säurechlorid (z. B. *p*-Nitrobenzoylchlorid) und Triethylamin in Methylenchlorid, so erhält man die entsprechenden ungesättigten Aldehyd-hydrazone **27** in meist guter Ausbeute. Einige Verbindungen **11** gehen bereits bei Vakuumdestillation in ungesättigte Hydrazone über. Eine Amin-Eliminierung ist auch auf dem Weg über die Ammo-

niumsalze **26** möglich. Nach unseren bisherigen Ergebnissen bringen die Umsetzungen mit Säurechloriden etwas bessere Ergebnisse.



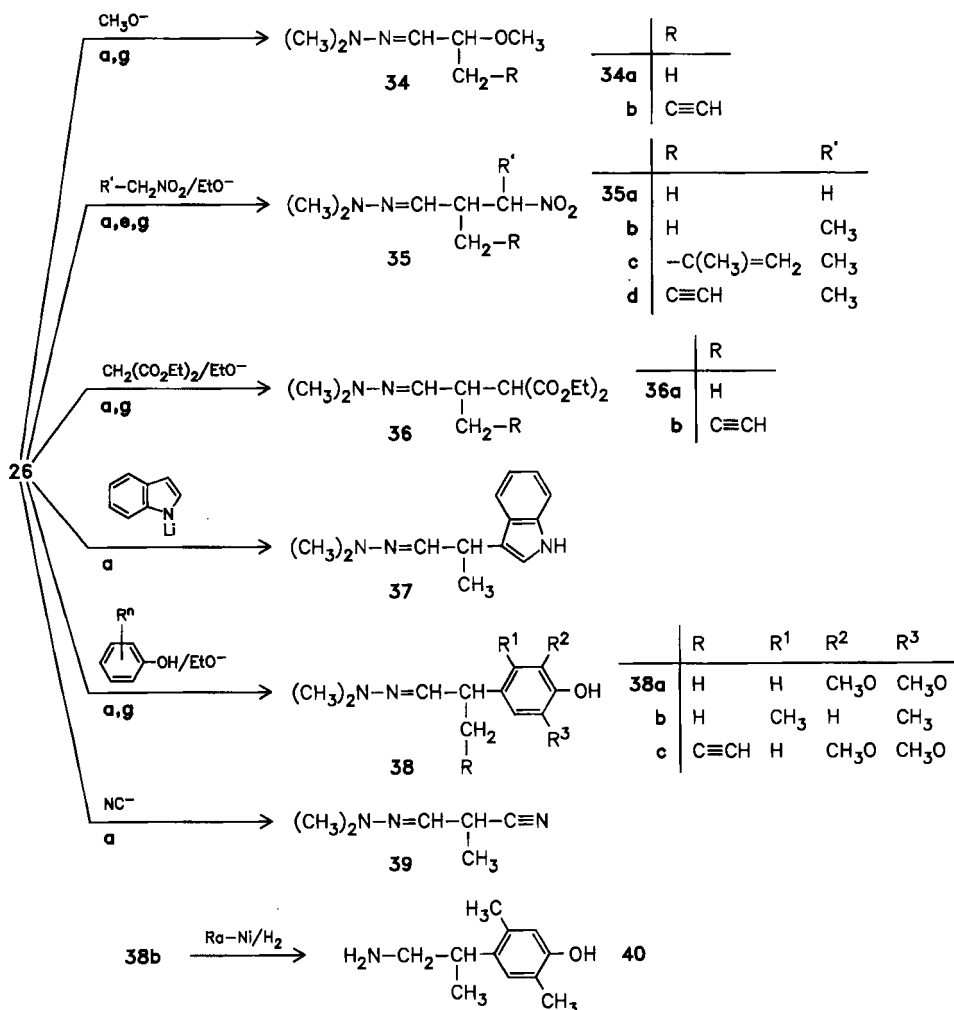
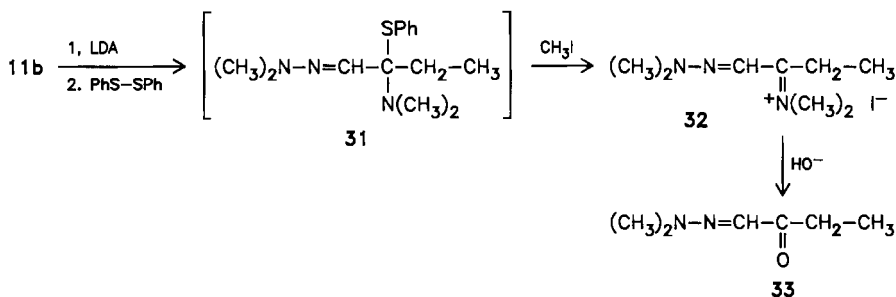
Dimethylhydrazone ungesättigter Aldehyde lassen sich nach Corey und Enders durch Umsetzung von lithiierten Aldehyd-hydrazonen mit Carbonylverbindungen darstellen<sup>10</sup>. Der von uns beschriebene Weg kann in einigen Fällen Vorteile aufweisen, und zwar dann, wenn die Halogenverbindung leichter zugänglich, reaktionsfähiger oder stabiler ist als das entsprechende Carbonylderivat. So müßte man nach dem Corey/Enders-Verfahren zur Synthese von Verbindungen des Typs **27f** mit isolierten Doppelbindungen von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Aldehyden ausgehen, die bei Einwirkung von Basen leicht isomerisieren. Auch stark CH-acide Carbonylverbindungen, insbesondere 3-Ketoaldehyde, sind als Elektrophile zur Kondensation schlecht geeignet, da sie stabile und relativ reaktionsträge Anionen bilden. Halogen-carbonylverbindungen sind dagegen in vielen Fällen, eventuell auch mit geschützter Carbonylgruppe, leicht zugänglich und als Alkylierungsmittel verwendbar. Schließlich sind auch die Hydrazone **29** der 3-(Phenylthio)alkenale von präparativem Interesse. Setzt man nämlich 3-Ketoaldehyde mit Mercaptanen um, so findet Reaktion an der Formylgruppe statt, und man erhält die „isomeren“ [(Alkylthio)methyl]ketone<sup>11</sup>.

Verfahren zur Hydrolyse gesättigter und ungesättigter Dimethylhydrazone zu den entsprechenden Aldehyden sind beschrieben<sup>12</sup>. So wurde z. B. Cyclohexyldenacetaldehyd (**19**) aus dem entsprechenden Hydrazon **18** nach *N*-Methylierung und Säurehydrolyse in guter Ausbeute erhalten. Wir haben auf diesem Wege 4-Methylpentadienal (**30**) dargestellt.

Die Hydrazone lassen sich auch direkt mit Salzsäure/Formaldehyd sowie mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure spalten<sup>13</sup>.

Das Lithiumsalz von **11b** reagiert mit Diphenyldisulfid zu dem (nicht isolierten) N,S-Ketal **31**, das bei Einwirkung von Methyljodid das resonanzstabilisierte Hy-

drazenoimoniumsalz **32** ergibt. Durch Hydrolyse entsteht das Monohydrizon **33** des Ethylglyoxals.



Für Austauschreaktionen eignen sich die durch Methylierung mit Methyljodid darstellbaren Ammoniumsalze **26**, wie im folgenden an Einzelbeispielen dargelegt wird. **26a** und **g** reagieren mit Alkoholat zu den Alkoxyhydrazonen **34a** und **b**. Bei dem Acetylen-Derivat **34b** ist dabei infolge konkurrierender Amin-Eliminierung die Ausbeute vermindert.

Nitromethan läßt sich als Natriumsalz in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur mit **26a** zum Dimethylhydrazon des 2-Methyl-3-nitropropionaldehyds (**35a**) umsetzen. Ebenso reagiert Nitroethan mit **26a, e, g** zu **35b–d**. Geschützte 3-Nitroaldehyde sind als Synthesebausteine von Interesse.

Als starke CH-acide Verbindung reagiert auch Malonester leicht in Alkohol/Alkoholat mit Ammoniumsalzen der Struktur **26** unter Bildung von **36a, b**. Setzt man Nucleophile geringerer CH-Acidität wie z. B. Acetophenon um, so erfolgt unter diesen Bedingungen überwiegend Substitution der Ammoniumgruppe in **26** gegen Ethylat.

Die Parallele zur Mannich-Reaktion wird besonders deutlich, wenn man Umsetzungen mit Phenolen und elektrophil leicht angreifbaren Heterocyclen betrachtet. Aus dem Lithiumsalz des Indols und **26a** ist in guter Ausbeute das Indolyl-Derivat **37** darstellbar. Auch Phenole reagieren mit den Ammoniumsalzen **26** unter C-Substitution. Die im Formelschema wiedergegebenen Umsetzungen wurden in Alkohol mit Alkoholat als Base ausgeführt. Die Ausbeuten an Verbindungen **38** sind gut oder befriedigend und die Produkte leicht dünn-schichtchromatographisch zu reinigen, wenn man das betreffende Phenol im Überschuß verwendet. Nicht umgesetztes Phenol kann so aus der Reaktionsmischung abgetrennt und erneut eingesetzt werden. O-Alkylierung haben wir bisher nicht beobachtet. Durch katalytische Hydrierung sind auf einfache Weise substituierte Arylethylamine zugänglich, wie das Beispiel **40** zeigt.

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

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 197, KBr-Preßling oder Film zwischen NaCl-Platten. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360 A (interner Standard Tetramethylsilan,  $\delta = 0.00$ ), Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>. — Massenspektren: Varian CH7 bei 70 eV und 250°C Ionenquellentemperatur. — Säulenchromatographie: Aluminiumoxid Akt.-St. III (Woelm) zur Trockensäulenchromatographie, Säulenlänge 10 cm,  $\varnothing$  2 cm. — Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). — Siedepunkte (unkorr.): Mikrodestillation im Kugelrohr (Büchi GKR-50).

(*Dimethylamino*)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**9**)<sup>6</sup>: Zu einer Mischung aus 18 ml konz. Salzsäure und 6 ml Wasser werden unter Eiskühlung und Rühren 4.02 g (25 mmol) (*Dimethylamino*)acetaldehyd-diethylacetal getropft. Man rührt 24 h bei Raumtemp., dampft weitgehend ein und neutralisiert mit 2 N NaOH. Unter Eiskühlung wird überschüssiges Dimethylhydrazin zugegeben und weitere 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man extrahiert mehrmals mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid und engt ein. Ausb. 2.97 g (92%).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 11a–n:* In eine Lösung von 2.5 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 absol. Tetrahydrofuran spritzt man unter Stickstoff bei  $-20^{\circ}\text{C}$  0.32 g (2.5 mmol) **9**, rührt 1 h und erwärmt dann innerhalb 1/2 h auf  $0^{\circ}\text{C}$ .

I. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  versetzt man mit 2.5 mmol des betreffenden Alkylierungsmittels **10**, gelöst in 1 ml Tetrahydrofuran. Man rührt 1/2 h und läßt dann auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, engt i. Vak. ein und destilliert die anfallenden Öle im Kugelrohr. Gegebenenfalls kann durch PC auf Kieselgel ein weiterer Reinigungsschritt vorgenommen werden (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester/Triethylamin 7:3:0.5).

II. Man versetzt bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit 2.5 mmol des Alkylierungsmittels **10**, läßt auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmen und rührt noch 1 h. Aufarbeitung wie unter I.

III. Man versetzt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 2.5 mmol Alkylierungsmittel, läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 3 h. Aufarbeitung wie unter I.

IV. Man spritzt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  2.5 mmol Alkylierungsmittel zu, entfernt das Eisbad und rührt 24 h bei Raumtemp. Aufarbeitung wie unter I.

2-(Dimethylamino)propanal-dimethylhydrazon (**11a**): Aus **9** nach I. Farbloses Öl, Sdp.  $45-50^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 0.32 g (91%). — IR: 2950, 1460, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.19$  (d,  $J = 6$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.77 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.04 (q,  $J = 6$  Hz; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.60 (d,  $J = 6$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_3$  (143.2) Ber. C 58.70 H 11.96 N 29.33

Gef. C 59.23 H 12.20 N 28.97 Molekülmasse 143(MS)

2-(Dimethylamino)butanal-dimethylhydrazon (**11b**): Aus **9** nach I. Farbloses Öl, Sdp.  $50-55^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 0.34 g (86%). — IR: 2950, 1460, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.93$  (t,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.2–2.0 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.75 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.6–3.1 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.60 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_3$  (157.3) Ber. C 61.10 H 12.18 N 26.72

Gef. C 61.91 H 12.28 N 26.85 Molekülmasse 157(MS)

2-(Dimethylamino)pentanal-dimethylhydrazon (**11c**): Aus **9** nach I. Farbloses Öl, Sdp.  $50-60^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 0.37 g (86%). — IR: 2950, 1460, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.9$  (t, verzerrt; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.0–1.9 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.28 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.77 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.7–3.1 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.53 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$  (171.3) Ber. C 63.11 H 12.36 N 24.53

Gef. C 63.38 H 12.37 N 24.69 Molekülmasse 171(MS)

2-(Dimethylamino)-4-pentenal-dimethylhydrazon (**11d**): Aus **9** nach II. Hellgelbes Öl, Sdp.  $50-60^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 0.32 g (76%). — IR: 2940, 1440, 1030  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.32$  (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.2–2.6 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.7–3.3 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 4.8–5.3 (m, 2H,  $\text{H}_2\text{C=C}$ ), 5.4–6.0 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 6.57 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ). — MS:  $m/z = 128$  ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3$  (169.3) Ber. C 63.86 H 11.31 N 24.82

Gef. C 63.76 H 11.43 N 24.80

2-(Dimethylamino)-4-methyl-4-pentenal-dimethylhydrazon (**11e**): Aus **9** nach II. Hellgelbes Öl, Sdp.  $90^{\circ}\text{C}/3$  Torr, Ausb. 0.37 g (82%). — IR: 2950, 1440, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.77$  (s; breit; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.1–2.5 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.0–3.4 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 4.78 (s, breit; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6.48 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ). — Molekülmasse 183 (MS).



Die Substanz zerfällt teilweise beim Destillieren oder Reinigen mit PC in 27c. Sie konnte daher nicht analysenrein erhalten werden.

**2-(Dimethylamino)-5-hexenal-dimethylhydrazon (11f):** Aus 9 nach III. Farbloses Öl, Sdp. 65–70°C/0.1 Torr, Ausb. 0.23 g (51%). – IR: 2950, 1450, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.3–2.3 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.28 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.78 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.87 (q,  $J$  = 7 Hz; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 4.7–5.3 (m; 2H,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ), 5.2–5.9 (m; 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 6.46 (d,  $J$  = 7 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$  (183.3) Ber. C 65.53 H 11.55 N 22.92

Gef. C 65.77 H 11.29 N 22.99 Molekülmasse 183(MS)

**2-(Dimethylamino)-4-pentinal-dimethylhydrazon (11g):** Aus 9 nach II. Hellgelbes Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 0.35 g (84%). – IR: 3300, 2950, 2130, 1460  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.00 (t,  $J$  = 2 Hz; 1H,  $\text{HC}\equiv\text{C}$ ), 2.34 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.4–2.7 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.80 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.14 (q,  $J$  = 6 Hz; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.64 (d,  $J$  = 6 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3$  (167.2) Ber. C 64.63 H 10.64 N 25.12

Gef. C 64.14 H 10.81 N 25.04 Molekülmasse 167(MS)

**2-(Dimethylamino)-3-phenylpropanal-dimethylhydrazon (11h):** Aus 9 nach II. Hellgelbes Öl, Sdp. 80–90°C/0.1 Torr, Ausb. 0.32 g (89%). – IR: 2950, 1600, 1450, 1040  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.40 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.75 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.06 (d,  $J$  = 5 Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.1–3.5 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.60 (d,  $J$  = 6 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7.33 (mc; 5H, Ph). – MS:  $m/z$  = 174 ( $\text{M}^+$  –  $\text{Me}_2\text{NH}$ ). – Siehe Anmerkung unter 11e. Zerfall teilweise in 27h.

**2-(Dimethylamino)-5-(trimethylsilyloxy)pentanal-dimethylhydrazon (11i):** Aus 9 nach III. Farbloses Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr, Ausb. 0.40 g (62%). – IR: 2850, 1240, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.13 (s; 9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.4–1.9 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.30 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.81 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.8–3.3 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 3.5–3.9 (m; 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.57 (d,  $J$  = 7 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{OSi}$  (259.48) Ber. C 55.54 H 11.26 N 16.19

Gef. C 55.68 H 10.89 N 16.46 Molekülmasse 259

**2-(Dimethylamino)4,4-diethoxybutanal-dimethylhydrazon (11j):** Aus 9 nach IV. Farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr, Ausb. 0.36 g (58%). – IR: 2950, 1640, 1600, 1450, 1060  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.21 (t,  $J$  = 7 Hz; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.8–2.1 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.30 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.80 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.0–3.3 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 3.3–4.0 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.65 (t,  $J$  = 6 Hz; 1H,  $\text{CHO}$ ), 6.58 (d,  $J$  = 6 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$  (245.4) Ber. C 51.96 H 9.81 N 15.15

Gef. C 51.94 H 9.63 N 15.34 Molekülmasse 245(MS)

**3-(Dimethylamino)-4-(dimethylhydrazono)butansäure-ethylester (11k):** Aus 9 nach I. Farbloses Öl, Sdp. 80–85°C/0.1 Torr, Ausb. 0.46 g (86%). – IR: 2950, 1740, 1460  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.26 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.64 (d,  $J$  = 7 Hz; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.78 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.5–4.0 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 4.18 (q,  $J$  = 7 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.68 (d,  $J$  = 5 Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  (215.3) Ber. C 55.79 H 9.82 N 19.51

Gef. C 55.60 H 9.82 N 19.61 Molekülmasse 215(MS)

**4-(Dimethylamino)-5-(dimethylhydrazono)pentansäure-ethylester (11l):** Aus 9 nach III. Farbloses Öl, Sdp. 90–100°C/0.1 Torr, Ausb. 0.38 g (67%). – IR: 2950, 1730, 1450, 1180  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.16 (t,  $J$  = 7 Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.7–2.6 (m; 4H, 2  $\text{CH}_2$ ), 2.15

(s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.80 (s; 6H, N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 2.7–3.1 (m; 1H, CH–N), 4.28 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.50 (d, *J* = 7 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (229.3) Ber. C 57.61 H 10.11 N 18.32

Gef. C 57.51 H 10.01 N 18.19 Molekülmasse 229(MS)

*3-(Dimethylamino)-4-(dimethylhydrazono)butannitril (11m)*: Aus **9** nach III. Farbloses Öl, Sdp. 80°C/0.1 Torr, Ausb. 0.20 g (48%). — IR: 2800, 2230, 1590, 1450 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.40 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.72 und 2.80 (2d, *J* = 4 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (s; 6H, N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 3.4–3.8 (m; 1H, CH–N), 6.60 (d, *J* = 4 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (168.2) Ber. C 57.11 H 9.58 N 33.30

Gef. C 57.36 H 9.36 N 33.31 Molekülmasse 168(MS)

*4-(Benzyloxyimino)-2-(dimethylamino)pentanal-dimethylhydrazon (11n)*: Aus **9** und Iodaceton-*O*-benzyloxim<sup>14)</sup> nach I. Hellgelbes Öl, Sdp. 130–140°C/0.1 Torr, Ausb. 0.41 g (56%). Der Vorlauf bei der Destillation enthält **27n**. — IR: 2950, 1600, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.90 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.30 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.1–2.5 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.77 (s; 6H, N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 3.1–3.6 (m; 1H, CH–N), 5.13 (s; 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.55 (d, *J* = 6 Hz; 1H, CH=N), 7.44 (mc; 5H, Ph). — Molekülmasse 290 (MS). Siehe Anmerkung unter **11e**. Zerfall teilweise in **27n**.

*5-(Dimethylamino)-2-methoxyptental-dimethylhydrazon (13)*: Zu einer Lösung von 2.5 mmol Lithium-diisopropylamid in 15 ml Tetrahydrofuran spritzt man unter Stickstoff bei –20°C 0.32 g (2.5 mmol) **9**, rührt 1 h und erwärmt innerhalb 1/2 h auf 0°C. Bei –78°C versetzt man mit 0.51 g (2.5 mmol) 1-Chlor-3-iodpropan. Nach 1 h erwärmt man auf 0°C, versetzt mit einer Lösung von 80 mg (3.5 mmol) Natrium in 3 ml Methanol und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet, i. Vak. eingeengt und destilliert. Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 0.23 g (46%). — IR: 2950, 1470, 1040 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.3–1.8 (m; 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 2.20 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.1–2.5 (m; 2H, CH<sub>2</sub>N), 2.80 (s; 6H, N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 3.30 (s; 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.6–4.0 (m; 1H, CH–O), 6.39 (d, *J* = 7 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O (201.3) Ber. C 59.66 H 11.51 N 20.87

Gef. C 59.78 H 11.44 N 20.83 Molekülmasse 201(MS)

*2-(Dimethylamino)-4-hydroxyptental-dimethylhydrazon (14)*: Darstellung des Lithium-Salzes von **9** wie unter **13**. Bei –40°C versetzt man mit 0.15 g (2.5 mmol) Propylenoxid und rührt je 1 h bei –40, –20, 0°C und Raumtemp. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, engt i. Vak. ein und destilliert. Farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr, Ausb. 0.31 g (67%). — IR: 3050–3700, 2950, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: Diastereomerenmischung (1:1), δ = 1.18 und 1.23 (2d, *J* = 6 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.2–2.0 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32 und 2.36 (2s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.80 (s; 6H, N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>), 3.0–3.7 (m; 1H, CH–N), 3.7–4.3 (m; 1H, CH–O), 6.52 und 6.67 (2d, *J* = 6 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O (187.3) Ber. C 57.72 H 11.30 N 22.43

Gef. C 58.12 H 11.15 N 22.19 Molekülmasse 187(MS)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 16*: Man versetzt 10 mmol Grignard-Reagens in 15 ml Ether mit 20 ml trockenem Tetrahydrofuran. Bei –20°C werden 1.7 g (10 mmol) **17**, in 2 ml Tetrahydrofuran gelöst, unter Rühren langsam zugetropft. Man erwärmt auf Raumtemp., gießt nach 3 h in Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Calciumchlorid getrocknet, eingeengt, und der Rückstand wird destilliert. Weitere Reinigung erfolgt gegebenenfalls durch PS an Kieselgel (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester/Triethylamin 8 : 2 : 0.5).

*2-(Dimethylamino)-3-methylpentanal-dimethylhydrazon (16a)*: Aus Isobutylmagnesiumbromid. Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 1.20 g (65%). — IR: 2950, 1670, 1460, 1020  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.6-2.1$  (m; 9H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 2.29 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.79 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 2.6–3.0 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.55 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ). — MS:  $m/z = 156$  ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_3$  (185.3) Ber. C 64.82 H 12.51 N 22.68 Gef. C 65.42 H 12.08 N 23.09

*2-Cyclohexyl-2-(dimethylamino)acetaldehyd-dimethylhydrazon (16b)*: Aus Cyclohexylmagnesiumbromid. Ausb. 1.24 g (59%).

*2-(Dimethylamino)-3-butenal-dimethylhydrazon (16c)*: Aus 10 ml einer käuflichen 1 M Vinylmagnesiumbromid-Lösung in Tetrahydrofuran. Hellgelbes Öl, Sdp. 50°C/0.1 Torr, Ausb. 0.95 g (61%). — IR: 2950, 1760, 1460, 1015  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.30$  (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.81 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.3–3.6 (m; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 5.0–5.5 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.6–6.2 (m; 1H,  $\text{CH}$ ), 6.56 (d,  $J = 6$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3$  (155.2) Ber. C 61.89 H 11.04 N 27.07

Gef. C 61.32 H 11.36 N 26.96 Molekülmasse 155 (MS)

*2-(Dimethylamino)-2-phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (16d)*: Aus Phenylmagnesiumbromid. Gelbes Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr, Ausb. 2.79 g (74%). — IR: 2940, 1600, 1440, 1000  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.28$  (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.76 (s; 6H,  $\text{N}_2\text{Me}_2$ ), 3.80 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH-N}$ ), 6.70 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH=N}$ ), 7.2–7.7 (m; 5H, Ph).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3$  (205.3) Ber. C 70.20 H 9.33 N 20.46

Gef. C 71.61 H 9.21 N 19.15 Molekülmasse 205 (MS)

*2-Oxo-6-heptenal-dimethylhydrazon (25)*: Man spritzt zu einer Lösung von 1 mmol Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran unter Stickstoff 155 mg (1.0 mmol) **16c**, gelöst in 1 ml Tetrahydrofuran. Nach 2 h versetzt man bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.22 g (1.0 mmol) 3-Brompropen und läßt innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wird weitgehend abgedampft, man gießt in Eiswasser und extrahiert mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Calciumchlorid getrocknet und eingengt. Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 0.11 g (67%). — IR: 2900, 1650, 1530  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.4-2.4$  (m; 4H,  $2\text{CH}_2$ ), 2.77 (t,  $J = 7$  Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.18 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.8–5.3 (m; 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.6–6.2 (m, 1H,  $\text{CH}$ ), 6.64 (s; 1H,  $\text{CH=N}$ ).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (168.2) Ber. C 64.25 H 9.58 N 16.65

Gef. C 64.76 H 9.54 N 16.66 Molekülmasse 168 (MS)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ammoniumsalze 26*: Die Lösung von 10 mmol des entsprechenden Aminohydrazons **11** in 5 ml trockenem Ether wird mit 1.69 g (12 mmol) Methyljodid versetzt und 3 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man saugt ab, wäscht mit Ether und trocknet im Exsikkator. Aufbewahrung unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß. Rohausbeuten 90%. Aufgrund der Elementaranalysen sind die so erhaltenen Ammoniumsalze nicht ganz rein. Die Rohprodukte eignen sich jedoch für die Darstellung der Verbindungen **34–39**.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Hydrazone 27*

I. Die Lösung von 10 mmol des Hydrazons **11** in 10 ml Toluol wird mit 2.12 g Methyljodid versetzt und 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt ein, nimmt den Rückstand in Ether auf und wäscht mit Wasser. Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende Öl i. Vak. destilliert.

II. Man suspendiert unter Feuchtigkeitsausschluß 1.85 g (10 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml trockenem Methylenchlorid, gibt 1.2 g (12 mmol) Triethylamin zu und

versetzt mit 10 mmol des betreffenden Hydrazons **11**. Man erwärmt die Reaktionsmischung 15 min, läßt erkalten und gießt in Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und eingeeignet. Der Rückstand wird destilliert.

*Propenal-dimethylhydrazon (27a)*<sup>13</sup>: Aus **11a** nach II. Ausb. 0.65 g (67%).

*2-Pentenal-dimethylhydrazon (27c)*: Aus **11c** nach II. Hellgelbes Öl, Sdp. 60°C/15 Torr, Ausb. 0.89 g (71%). — IR: 2950, 1550, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.08 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9–2.5 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.93 (d, *J* = 3 Hz; 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.8–6.3 (m; 2H, CH=CH), 7.0–7.3 (m; 1H, CH=N).

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (126.3) Ber. C 66.56 H 11.17 N 22.27 Gef. C 66.51 H 10.77 N 22.13

*2,4-Pentadienal-dimethylhydrazon (27d)*: Aus **11d** nach I. Hellgelbes Öl, Sdp. 50–60°C/0.1 Torr, Ausb. 0.99 g (80%). — IR: 2950, 1460, 1030 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.99 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.9–5.6 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.1–6.6 (m; 3H, CH=CHCH), 6.9–7.2 (m; 1H, CH=N).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.55

Gef. C 67.26 H 10.28 N 22.43 Molekülmasse 124 (MS)

*4-Methyl-2,4-pentadienal-dimethylhydrazon (27e)*: Aus **11e** nach I, Ausb. 1.05 g (76%); nach II (die Erwärmung entfällt) Ausb. 1.2 g (87%). Hellgelbes Öl, Sdp. 40–50°C/0.1 Torr. — IR: 2950, 1550, 1040 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.93 (mc; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.92 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.01 (mc; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.3–5.5 (m; 2H, 2CH), 6.9–7.2 (m; 1H, CH=N).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (138.2) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27

Gef. C 69.47 H 10.22 N 20.33 Molekülmasse 138 (MS)

*2-Penten-4-inal-dimethylhydrazon (27g)*: Aus **11g** nach I, Ausb. 0.95 g (78%); nach II (die Erwärmung entfällt) Ausb. 1.05 g (86%). Hellgelbes Öl, Sdp. 40°C/0.1 Torr. — IR: 3300, 2120, 1600 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (*cis/trans*-Isomerengemisch): δ = 2.95 und 2.97 (2 s; 12H, 2NMe<sub>2</sub>), 3.08 und 3.26 (2 d, *J* = 2 Hz; 2H, 2C≡CH), 5.3–7.5 (m; 6H, 6CH).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.95

Gef. C 68.79 H 8.53 N 23.39 Molekülmasse 122 (MS)

*Zimtaldehyd-dimethylhydrazon (27h)*<sup>15</sup>: Aus **11h** nach I. Ausb. 1.41 g (81%).

*4-(Dimethylhydrazono)-2-butensäure-ethylester (27k)*<sup>16</sup>: Aus **11k** nach I. Ausb. 1.39 g (82%).

*4-(Benzoyloximino)-2-pentenal-dimethylhydrazon (27n)*: Aus **11n** nach I. Hellgelbes Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr, Ausb. 2.03 g (83%). — IR: 3030, 2950, 1600, 1360 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: (*syn-anti*-Isomere 1:1), δ = 2.07 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.98 und 3.01 (2 s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 5.21 und 5.25 (2 s; 2H, CH<sub>2</sub>O), 6.0–7.2 (m; 3H, CH=CHCH=), 7.48 (mc; 5H, Ph).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O (245.3) Ber. C 68.54 H 7.80 N 17.13

Gef. C 68.47 H 8.26 N 16.88 Molekülmasse 245 (MS)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 28*<sup>17</sup>: 5.0 mmol des betreffenden Thioethers werden in 10 ml Tetrachlormethan gelöst und mit 0.67 g (5 mmol) *N*-Chlorsuccinimid versetzt. Man rührt 6 h bei Raumtemp., filtriert und dampft das Lösungsmittel ab. Bei der Darstellung von (α-Chlorbenzyl)phenylsulfid ist ein Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß notwendig. Diese Verbindung ist sehr instabil und muß gleich umgesetzt werden.

*(1-Chlorethyl)phenylsulfid (28a)*: Aus Ethylphenylsulfid. Farbloses Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr, Ausb. 0.80 g (93%). — IR: 1590, 1480, 1440, 1210 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.83 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 5.39 (q, *J* = 7 Hz; 1H, CH), 7.1–7.7 (m; 5H, Ph).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ClS (172.7) Ber. C 55.64 H 5.25

Gef. C 55.74 H 5.15 Molekülmasse 172 (MS)

( $\alpha$ -Chlorbenzyl)phenylsulfid (**28b**): Aus Benzylphenylsulfid. Farbloses Öl, nicht destillierbar, erstarrt bei Aufbewahrung unter 0°C, Ausb. 0.83 g (71%). — IR: 1600, 1450  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 6.33$  (s; 1H, CH), 7.1–7.8 (m; 10H, Ph). — MS:  $m/z = 236/234$  ( $\text{M}^+$ ), 99 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ). Sehr instabile Substanz, deshalb keine Elementaranalyse.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioenolether **29**: Zu 1.0 mmol Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran spritzt man unter Stickstoff bei  $-20^\circ\text{C}$  0.13 g (1.0 mmol) **9**, rührt 1 h bei der Temp. und läßt dann innerhalb 1/2 h auf 0°C erwärmen. Bei  $-20^\circ\text{C}$  versetzt man mit 1.0 mmol  $\alpha$ -Chlorthioether und erwärmt nach 1/2 h auf 0°C, nach einer weiteren 1/2 h auf Raumtemp. und rührt 12 h. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Calciumchlorid, engt ein und destilliert.

3-(Phenylthio)-2-butenal-dimethylhydrazon (**29a**): Aus **9** und **28a**. Hellgelbes Öl, Sdp.  $130^\circ\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 0.16 g (71%). — IR: 1560, 1100  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.0$ – $2.2$  (m; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.92 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 6.2–6.7 (m; 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ), 7.15 (d,  $J = 10$  Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 7.2–7.6 (m; 5H, Ph).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  (220.3) Ber. C 65.41 H 7.32 N 12.71  
Gef. C 65.37 H 7.35 N 12.72 Molekülmasse 220 (MS)

3-Phenyl-3-(phenylthio)propenal-dimethylhydrazon (**29b**): Aus **9** und **28b**. Reinigung erfolgt mit PC an Kieselgel, Laufmittel Hexan/Essigsäure-ethylester (8:2). Hellgelbes Öl, Sdp.  $175^\circ\text{C}/0.1$  Torr, kristallisiert nach einiger Zeit aus. Schmp.  $91^\circ\text{C}$  (aus Isopropylalkohol), Ausb. 0.19 g (68%). — IR: 1620, 1570, 1100  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 2.99$  (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 7.0–7.9 (m; 12H, arom. H und 2CH).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$  (282.4) Ber. C 72.30 H 6.42 N 9.92  
Gef. C 72.59 H 6.34 N 9.67 Molekülmasse 282 (MS)

4-Methyl-2,4-pentadienal (**30**)<sup>18</sup>): In Anlehnung an Lit.<sup>19</sup>) versetzt man 0.69 g (5.0 mmol) **27e** in 5 ml Ether mit überschüssigem Methyljodid, läßt 24 h stehen, engt ein und wäscht den Rückstand mit Ether. Das Salz wird in 10 ml 2.5proz. HCl gelöst, die Lösung mit Ether übersichtet und 2 h gerührt. Man neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonat, trennt die organische Phase ab, trocknet über Calciumchlorid, engt ein und destilliert. Ausb. 0.34 g (71%).

2-Oxobutanal-dimethylhydrazon (**33**)<sup>20</sup>): Man versetzt eine Lösung von 10 mmol Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Stickstoff mit 1.57 g (10 mmol) **11b**, rührt 1 h und erwärmt 1 h auf 0°C. Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 2.18 g (10 mmol) Diphenyldisulfid zugefügt, man rührt 24 h bei Raumtemp., versetzt mit 10 ml trockenem Ether und spritzt bei 0°C 2.82 g (20 mmol) Methyljodid zu. Nach 2 h saugt man ab, wäscht mit Ether nach, löst den Niederschlag in 10 ml 2 N NaOH, übersichtet mit Ether und rührt 2 h. Die organische Phase wird abgetrennt, über Calciumchlorid getrocknet und eingeengt. Farbloses Öl, Sdp.  $50^\circ\text{C}/0.1$  Torr, Ausb. 1.16 g (81%).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **34**: Man versetzt eine Lösung von 0.28 g Natrium (12 mmol) in 10 ml Methanol mit 10 mmol des betreffenden Salzes **26** und erhitzt 1 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase über Calciumchlorid, engt ein und destilliert i. Vak.

2-Methoxypropanal-dimethylhydrazon (**34a**): Aus **26a**. Farbloses Öl, Sdp.  $65^\circ\text{C}/15$  Torr, Ausb. 0.87 g (67%). — IR: 2900, 1600, 1450, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.31$  (d,  $J =$

7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.83 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.54 (s; 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.6–4.2 (m; 1H, CHO), 6.47 (d, *J* = 7 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (130.2) Ber. C 55.35 H 10.84 N 21.51  
Gef. C 55.31 H 10.83 N 21.56 Molekülmasse 130 (MS)

**2-Methoxy-4-pentinal-dimethylhydrazon (34b):** Aus **26g** (24 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß rühren, dann 1/2 h unter Rückfluß erhitzen). Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 0.65 g (42%). — IR: 3260, 1600, 1450, 1100 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.04 (t, *J* = 2 Hz; 1H, ≡CH), 2.60 (dd, *J* = 2 und 6 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.87 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.38 (s; 3H, CH<sub>3</sub>O), 3.95 (q; *J* = 6 Hz, 1H, CHO), 6.48 (d, *J* = 6 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (154.2) Ber. C 62.30 H 9.15 N 18.16  
Gef. C 62.39 H 9.17 N 18.04 Molekülmasse 154 (MS)

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 35:** Man gibt zu 230 mg (10 mmol) Natrium, gelöst in 20 ml Ethanol, 10 mmol Nitroalkan und 10 mmol **26**. Die Reaktionsmischung wird 15 min unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, eingeeengt und mit Wasser versetzt. Man extrahiert mehrmals mit Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert.

**2-Methyl-3-nitropropanal-dimethylhydrazon (35a):** Aus **26a** und Nitromethan. Hellgelbes Öl, Sdp. 80°C/0.1 Torr, Ausb. 1.38 g (87%). — IR: 2850, 1540, 1440, 1000 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.20 (d, *J* = 7 Hz; CH<sub>3</sub>), 2.78 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.9–3.5 (m; 1H, CH), 4.30 und 4.70 (2 dd, *J* = 12 und 7 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 6.49 (d, *J* = 4 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (159.2) Ber. C 45.27 H 8.23 N 26.39  
Gef. C 45.33 H 8.11 N 26.45 Molekülmasse 159 (MS)

**2-Methyl-3-nitrobutanal-dimethylhydrazon (35b):** Aus **26a** und Nitroethan. Hellgelbes Öl, Sdp. 90°C/0.1 Torr, Ausb. 1.54 g (89%). — IR: 2905, 1540, 1450 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Diastereomerenmischung): δ = 1.16 (d, *J* = 8 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.2–2.6 (m; 1H, CH), 2.78 und 2.80 (2 s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 4.70 und 4.72 (2 q, *J* = 7 und 2 Hz; 1H, CHNO<sub>2</sub>), 6.3–6.5 (m; 1H, CH=N).

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (173.2) Ber. C 48.54 H 8.73 N 24.26  
Gef. C 48.76 H 8.54 N 24.22 Molekülmasse 173 (MS)

**4-Methyl-2-(1-nitroethyl)-4-pentenal-dimethylhydrazon (35c):** Aus **26e** und Nitroethan (12 h rühren bei Raumtemp.). Hellgelbes Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 1.08 g (51%). — IR: 2870, 1600, 1460, 1260 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Diastereomerenmischung): δ = 1.54 und 1.56 (2 d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, breit; 3H, CH<sub>3</sub>C=), 2.26 (d, breit, *J* = 8 Hz; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.78 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.9–3.3 (m; 1H, CH), 4.81 (m; 3H, CH<sub>2</sub> und CHNO<sub>2</sub>), 6.2–6.5 (m; 1H, CH=N).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (213.3) Ber. C 56.31 H 8.98 N 19.70  
Gef. C 56.36 H 8.90 N 19.47 Molekülmasse 213 (MS)

**2-(1-Nitroethyl)-4-pentinal-dimethylhydrazon (35d):** Aus **26g** und Nitroethan (12 h rühren bei Raumtemp., 15 min erhitzen). Hellgelbes Öl, Sdp. 120°C/0.1 Torr, Ausb. 1.24 g (63%). — IR: 3300, 2870, 1550, 1270 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Diastereomerenmischung): δ = 1.56 und 1.60 (2 d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.07 (t, *J* = 2 Hz; 1H, CH), 2.3–2.7 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.79 und 2.81 (2 s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.7–3.3 (m; 1H, CH), 4.7–5.3 (m; 1H, CHNO<sub>2</sub>), 6.3–6.6 (m; 1H, CH=N).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (197.2) Ber. C 54.80 H 7.66 N 21.30  
Gef. C 55.06 H 7.78 N 20.94 Molekülmasse 197 (MS)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 36:* 1.6 g (10 mmol) Malonsäure-diethylester, 230 mg (10 mmol) Natrium (gelöst in 5 ml Ethanol) und 10 mmol **26** werden 15 min in 20 ml Ethanol unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Die Lösung wird bis auf 5 ml eingengt, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen trocknet man über Calciumchlorid, dampft ein und destilliert.

*[2-(Dimethylhydrazono)-1-methylethyl]propandisäure-diethylester (36a):* Aus **26a**. Farbloses Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 2.24 g (87%). — IR: 2950, 1720, 1440  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.13$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 und 1.28 (2 t,  $J = 7$  Hz; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.69 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 2.8–3.1 (m; 1H, CH), 3.57 (d,  $J = 8$  Hz; 1H,  $\text{CHC}=\text{O}$ ), 4.17 (dq,  $J = 7$  und 2 Hz; 4H, 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.59 (d,  $J = 5$  Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (258.3) Ber. C 55.80 H 8.59 N 10.84  
Gef. C 55.62 H 8.46 N 10.84 Molekülmasse 258 (MS)

*{1-[(Dimethylhydrazono)methyl]-3-propinyl}propandisäure-diethylester (36b):* Aus **26g**. Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.1 Torr, Ausb. 1.78 g (63%). — IR: 3360, 2905, 1720  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.27$  (t,  $J = 7$  Hz; 6H, 2  $\text{CH}_3$ ), 2.01 (t,  $J = 3$  Hz; 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2.56 (dd,  $J = 6$  und 3 Hz; 2H,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv$ ), 2.73 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 3.1–3.3 (m; 1H, CH), 3.88 (d,  $J = 8$  Hz; 1H,  $\text{CHCO}$ ), 4.21 und 4.24 (2 q,  $J = 7$  Hz; 4H, 2  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.72 (d,  $J = 5$  Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  (282.3) Ber. C 59.55 H 7.85 N 9.92  
Gef. C 59.58 H 7.88 N 10.10 Molekülmasse 282 (MS)

*2-(3-Indolyl)propanal-dimethylhydrazon (37):* Man versetzt eine Lösung von 5.0 mmol Butyllithium in absol. Tetrahydrofuran unter Stickstoff bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 0.58 g (5.0 mmol) Indol (gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran). Nach 1 h fügt man unter Rühren 1.42 g (5.0 mmol) **26a** zu und erhitzt 20 min unter Rückfluß. Die Lösung wird eingengt, der Rückstand in Ether aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Man trocknet über Calciumchlorid, dampft das Lösungsmittel ab und destilliert. Weitere Reinigung durch PC an Aluminiumoxid (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester/Triethylamin 9:1:0.5). Gelbes Öl, Sdp. 160°C/0.1 Torr, Ausb. 0.84 g (78%). — IR: 3500–3050, 2950, 1460, 1010  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.57$  (d,  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (s; 6H,  $\text{NMe}_2$ ), 4.00 (quint,  $J = 7$  Hz; 1H, CH), 6.80 (d,  $J = 7$  Hz; 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 6.9–7.9 (m; 5H, arom. H), 7.95–8.45 (s, breit; 1H, NH, verschwindet nach H/D-Austausch).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$  (215.3) Ber. C 72.52 H 7.96 N 19.51  
Gef. C 72.25 H 8.16 N 19.55 Molekülmasse 215 (MS)

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 38:* Man erhitzt die Lösung von 15 mmol des entsprechenden Phenols, Natriumalkoholat (0.34 g Na gelöst in 5 ml Ethanol) und 10 mmol **26** in 30 ml Ethanol 1.5 h unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß. Die Lösung wird eingengt, mit Wasser versetzt und mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Der ölige Rückstand wird auf 3 Kieselgelplatten mit *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester (3:2) chromatographiert. Von beiden Zonen enthält die mit größerem  $R_F$ -Wert nicht umgesetztes Phenol. Die untere Zone wird mit Methanol extrahiert. Die Ausbeuten sind auf das betreffende Phenol nach Abzug des nicht umgesetzten, zurückgewonnenen Anteils bezogen.

*2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)propanal-dimethylhydrazon (38a):* Aus **26a** und 2,6-Dimethoxyphenol. Hellgelbes Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr, Ausb. 2.19 g (87%). — IR: 3550–3050, 2950, 1600, 1510  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.41$  (d;  $J = 7$  Hz; 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.77

(s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.4–3.8 (m; 1H, CH), 3.88 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 4.91 (s, breit; 1H, OH), 6.50 (s; 2H, 2 arom. H), 6.69 (d, *J* = 6 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (252.3) Ber. C 61.88 H 7.99 N 11.10  
Gef. C 62.01 H 7.90 N 11.03 Molekülmasse 252 (MS)

2-(4-Hydroxy-2,5-dimethylphenyl)propanal-dimethylhydrazon (**38b**): Aus **26a** und 2,5-Dimethylphenol. Farblose Kristalle, Schmp. 140°C (aus Tetrachlormethan), Ausb. 1.60 g (73%). — IR: 3400, 1480 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.33 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.74 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.4–4.1 (m; 1H, CH), 6.52 (s, 1H, arom. H), 6.70 (d, *J* = 5 Hz; 1H, CH=N), 6.94 (s; 1H, arom. H).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (220.3) Ber. C 70.87 H 9.15 N 12.71  
Gef. C 71.11 H 8.95 N 12.70 Molekülmasse 220 (MS)

2-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-4-pentinal-dimethylhydrazon (**38c**): In Abänderung der allg. Vorschrift wird das Salz **26g** mit 2,6-Dimethoxyphenol und Alkoholat 12 h bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, dann 1/2 h unter Rückfluß gekocht. Gelbes Öl, Sdp. 160°C/0.1 Torr, Ausb. 1.55 g (56%). — IR: 3300, 1600 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.97 (t, *J* = 2 Hz; 1H, C≡CH), 2.5–2.9 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 2.80 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.6–4.0 (m; 1H, CHPh), 3.91 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>O), 6.67 (s; 2H, arom. H), 6.70 (d, *J* = 5 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (276.3) Ber. C 65.20 H 7.30 N 10.14  
Gef. C 65.59 H 7.23 N 10.35 Molekülmasse 276 (MS)

3-(Dimethylhydrazono)-2-methylpropanitril (**39**): Man rührt 2.84 g (10 mmol) **26a** mit 1.6 g (25 mmol) KCN in 10 ml Acetonitril 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß, erhitzt 15 min unter Rückfluß und engt ein. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Calciumchlorid getrocknet. Farbloses Öl, Sdp. 110°C/15 Torr, Ausb. 0.57 g (46%). — IR: 2950, 2250, 2200, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.41 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.80 (s; 6H, NMe<sub>2</sub>), 3.2–3.7 (m; 1H, CH–N), 6.36 (d, *J* = 5 Hz; 1H, CH=N).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (125.2) Ber. C 57.57 H 8.85 N 33.57  
Gef. C 57.38 H 8.58 N 33.33 Molekülmasse 125 (MS)

4-(2-Amino-1-methylethyl)-2,5-dimethylphenol (**40**): 1.10 g (5.0 mmol) **38b** werden in 10 ml Methanol gelöst und nach Zusatz von 1.0 g Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck unter Wasserstoff 12 h hydriert. Man filtriert den Katalysator ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C, Ausb. 0.63 g (71%). — IR: 3500, 2500, 1600, 1460 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.0–1.4 (m; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.20 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.6–3.1 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.64 (s; 3H, NH<sub>2</sub> und CH), 6.60 und 6.90 (2 s; 2H, 2 arom. H).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO (179.3) Ber. C 73.70 H 9.56 N 7.81  
Gef. C 73.53 H 9.51 N 7.60 Molekülmasse 179 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

9: 29314-43-0 / **10a**: 74-88-4 / **10b**: 75-03-6 / **10c**: 107-08-4 / **10d**: 106-95-6 / **10e**: 563-47-3 / **10f**: 5162-44-7 / **10g**: 106-96-7 / **10h**: 100-39-0 / **10i**: 34714-04-0 / **10j**: 2032-35-0 / **10k**: 105-36-2 / **10l**: 539-74-2 / **10m**: 590-17-0 / **10n**: 101542-13-6 / **11a**: 99412-98-3 / **11b**: 101542-14-7 / **11c**: 101542-15-8 / **11d**: 101542-16-9 / **11e**: 101542-17-0 / **11f**: 101542-18-1 / **11g**: 101542-19-2 / **11h**: 101542-20-5 / **11i**: 101542-21-6 / **11j**: 101542-22-7 / **11k**: 101542-23-8 / **11l**: 101542-24-9 / **11m**: 101542-25-0 / **11n**: 101542-26-1 / **13**: 101542-27-2 / **14**: 101542-28-3 / **16a**: 101542-29-4 / **16b**: 66400-82-6 / **16c**: 101542-30-7 / **16d**: 99412-95-0 / **17**: 99412-47-2 / **25**: 101542-31-8 / **26a**: 101542-39-6 / **26e**: 101542-44-3 / **26g**: 101565-13-3 / **27a**: 25368-52-9 / **27c**: 101542-32-9 / **27d**: 101542-33-0 / **27e**: 101542-34-1 / **27g**: 101542-35-2 / **27h**: 13466-39-2 / **27k**: 66661-62-9 / **27n**: 101542-36-3 / **28a**: 13557-24-9 /



**28b**: 7693-31-4 / **29a**: 92605-55-5 / **29b**: 101542-37-4 / **30**: 5362-65-2 / **32**: 101542-38-5 / **33**: 65295-98-9 / **34a**: 101542-40-9 / **34b**: 101542-41-0 / **35a**: 101542-42-1 / **35b**: 101542-43-2 / **35c**: 101542-45-4 / **35d**: 101542-46-5 / **36a**: 101542-47-6 / **36b**: 101542-48-7 / **37**: 101542-49-8 / **38a**: 101542-50-1 / **38b**: 101542-51-2 / **38c**: 101542-52-3 / **39**: 101542-53-4 / **40**: 101542-54-5 /  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ : 3616-56-6 /  $\text{Me}_2\text{NNH}_2$ : 57-14-7 /  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{I}$ : 6940-76-7 /  $\text{OCH}_2\text{CHMe}$ : 75-56-9 / *i*-BuBr: 78-77-3 /  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHBr}$ : 108-85-0 /  $\text{CH}_2\text{CHBr}$ : 598-60-2 / PhBr: 108-86-1 / PhSEt: 622-38-8 /  $\text{PhCH}_2\text{SPh}$ : 831-91-4 /  $\text{MeNO}_2$ : 75-52-5 /  $\text{O}_2\text{NEt}$ : 79-24-3 /  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ : 105-53-3 / 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ : 91-10-1 / 2,5- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ : 95-87-4 / Indol: 120-72-9

- <sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> *L. Gaglioti, G. Rosini und F. Rossi, J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3865 (1966). — <sup>1b)</sup> *A. Dondoni, G. Rosini, G. Mossa und L. Gaglioti, J. Chem. Soc. B* **1968**, 1404. — <sup>1c)</sup> *G. Rosini und G. Baccolini, J. Org. Chem.* **39**, 826 (1974). — <sup>1d)</sup> *S. Bozzini, S. Graffon, A. Lisini und A. Risaliti, Tetrahedron* **39**, 3409 (1983).
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> *S. Brodka und M. Simon, Chem. Ber.* **102**, 3647 (1969). — <sup>2b)</sup> *S. Brodka und M. Simon, Liebigs Ann. Chem.* **745**, 193 (1971).
- <sup>3)</sup> *O. Attanasi, P. Filippone, A. Mei und St. Santeusano, Synthesis* **1984**, 873.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> *T. L. Gilchrist, J. A. Stevens und B. Parton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1741. — <sup>4b)</sup> *T. L. Gilchrist, B. Parton und J. A. Stevens, Tetrahedron Lett.* **22**, 1059 (1981). — <sup>4c)</sup> *S. Sommer, Angew. Chem.* **91**, 756 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 695 (1979). — <sup>4d)</sup> *R. Faragher und T. Gilchrist, J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 581. — <sup>4e)</sup> *K. Burger und S. Rottegger, Tetrahedron Lett.* **25**, 4091 (1984).
- <sup>5)</sup> *L. Duhamel und J. Y. Valnot, C. R. Acad. Sci. Ser. C* **286**, 47 (1978).
- <sup>6)</sup> *Th. Severin, H. Lerche und L. Mayring, Chem. Ber.* **113**, 970 (1980).
- <sup>7)</sup> Zur Alkylierung von Carbonylverbindungen über metallierte Dimethylhydrazone vgl. *E. J. Corey und D. Enders, Chem. Ber.* **111**, 1337 (1978).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> *H. Lerche und Th. Severin, Chem. Ber.* **111**, 1195 (1978). — <sup>8b)</sup> *Th. Severin, H. Lerche und B. Zimmermann, Chem. Ber.* **118**, 4760 (1985).
- <sup>9)</sup> *H. Lerche, H. Fischer und Th. Severin, Chem. Ber.* **118**, 3011 (1985).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> *E. J. Corey, D. Enders und M. G. Bock, Tetrahedron Lett.* **1976**, 3. — <sup>10b)</sup> *E. J. Corey und D. Enders, Chem. Ber.* **111**, 1362 (1978).
- <sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *A. de Groof und B. J. M. Jansen, J. Org. Chem.* **49**, 2034 (1984). — <sup>11b)</sup> *R. E. Ireland und J. A. Marshall, J. Org. Chem.* **27**, 1615 (1962).
- <sup>12)</sup> Siehe Lit. <sup>10b)</sup> sowie <sup>5)</sup>.
- <sup>13)</sup> *Th. Severin, G. Wanninger und H. Lerche, Chem. Ber.* **117**, 2875 (1984).
- <sup>14)</sup> *Th. Severin und H. Lerche, Synthesis* **1982**, 305.
- <sup>15)</sup> *B. Zimmermann, Dissertation, Universität München 1984.*
- <sup>16)</sup> *Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber.* **111**, 1564 (1978).
- <sup>17)</sup> *J. Peterson und J. Fleming, Tetrahedron Lett.* **1979**, 2179.
- <sup>18)</sup> *M. Julia und G. Le Thiullier, Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 717.
- <sup>19)</sup> *E. J. Corey und D. Enders, Chem. Ber.* **111**, 1337 (1978).
- <sup>20)</sup> *M. Katcka, Roczn. Chem.* **1977**, 51, 1455 [*Chem. Abstr.* **88**, 50143 m (1978)].