

Elektrophile Substitutionsreaktionen am Azomethin-C-Atom von Aldehydialkylhydrazonen: Vilsmeier-Formylierung und Folgereaktionen

Rainer Brehme

Berlin-Chemie AG, Abteilung Chemische Forschung,
Glienicke Weg 125/127, DDR-1199 Berlin

Eingegangen am 19. März 1990

Key Words: Aza-enamines / Hydrazones / Triazapentadienium salts / Phenylglyoxal monohydrazones / Pyrrolo[2,1-*b*]imidazoles / Pyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazinium salts

Aza-enamines, VIII¹⁾. – Electrophilic Substitution Reactions at the Azomethine C-Atom of Aldehyde Dialkylhydrazones: Vilsmeier Formylation and Consecutive Reactions

The reaction of hydrazones **1** with the Vilsmeier reagent yields 3-phenyl-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium salts according to their aza-enamine character. Hydrolysis of **2** gives 1-phenylglyoxal 1-dialkylhydrazones **3**, which rearrange in acidic media to

1-phenylglyoxal 2-dialkylhydrazones **4**. Compound **3h** forms the dihydropyrroloimidazole **5** in boiling ethanol. Pyrrolotriazinium salt **6** is obtained by the reaction of **1b** with the isolated Vilsmeier reagent from dimethylformamide/oxalyl chloride.

Wie wir früher berichteten, lassen sich Aldehyd-tetramethylenhydrazone durch geeignete Elektrophile wie das Vilsmeier- und das Mannich-Reagens sowie durch Sulfonylisocyanate am Azomethin-C-Atom unter C–C-Knüpfung elektrophil substituieren. Sie verhalten sich damit Enaminanalog und können als Aza-enamine aufgefaßt werden^{2a,b)}. Wir haben jetzt unsere Untersuchungen auf solche Hydrazone ausgedehnt, die anstelle des Pyrrolidinorestes die beiden anderen in der Enaminchemie allgemein angewendeten Aminogruppen wie den Morpholino- und Piperidinorest tragen, darüber hinaus aber auch auf solche mit der Dimethyl-, Dicyclohexyl- und Diisopropylaminogruppe.

Über entsprechende Umsetzungen mit Sulfonylisocyanaten wurde kürzlich berichtet^{1,3,4)}. In der vorliegenden Arbeit werden nun Reaktionen mit dem Vilsmeier-Reagens sowie daran sich anschließende Folgereaktionen beschrieben (siehe auch Lit.^{2c)}).

Severin und Mitarbeitern gelangen vor einiger Zeit elektrophile Substitutionsreaktionen an Dimethylhydrazonen ungesättigter Aldehyde in zum Azomethin-C-Atom vinyloger Position^{5a)}. In analoger Weise führten Hojo et al.⁶⁾ kürzlich umfangreiche Versuche an Hydrazonen aromatischer und aliphatischer Aldehyde insbesondere mit Trifluoressigsäureanhydrid als elektrophilem Reagens durch. Baldwin⁷⁾ zeigte, daß auch solche Aldehydhydrazone am Azomethin-C-Atom elektrophil angreifbar sind, die am Aminostickstoff durch einen sperrigen Rest wie der *tert*-Butylgruppe monosubstituiert sind.

Wie die C–C-Knüpfung bei der Umsetzung mit Ketonen, Alkylhalogeniden und Crotonsäureestern zeigt, verhindert die sperrige

Gruppe ein ambidenten Anion mehr oder weniger den elektrophilen Angriff auf den Azomethin-Kohlenstoff⁷⁾.

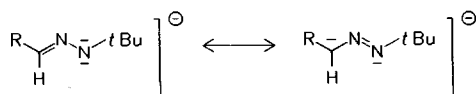
Untersucht wurden die 20 Aldehydhydrazone **1a–j** und **1k–t** (zum Verhalten von **1k–t** siehe Abschnitt 2) mit Benz-, 4-Nitro- und 4-Methoxybenz- sowie Propionaldehyd als Oxo- und den sechs oben genannten Aminogruppen als Aminokomponenten. Die Umsetzungen erfolgten, wenn nicht anders vermerkt, mit dem Vilsmeier-Reagens aus Phosphorylchlorid und Dimethylformamid (DMF).

Bei den Hydrazonen **1a–j** führten sie gemäß Schema 2 zunächst unter Substitution des Protons am Azomethin-C-Atom zur Bildung der 3-Phenyl-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium-Salze **2** (Gl. 1), deren Hydrolyse im schwach alkalischen Bereich die 1-Phenylglyoxal-1-dialkylhydrazone **3** (Gl. 2) ergab. In einer Folgereaktion ließen sich diese durch saure Behandlung zu den entsprechenden 1-Phenylglyoxal-2-dialkylhydrazonen **4** gemäß Gl. (3) umlagern^{2c)}.

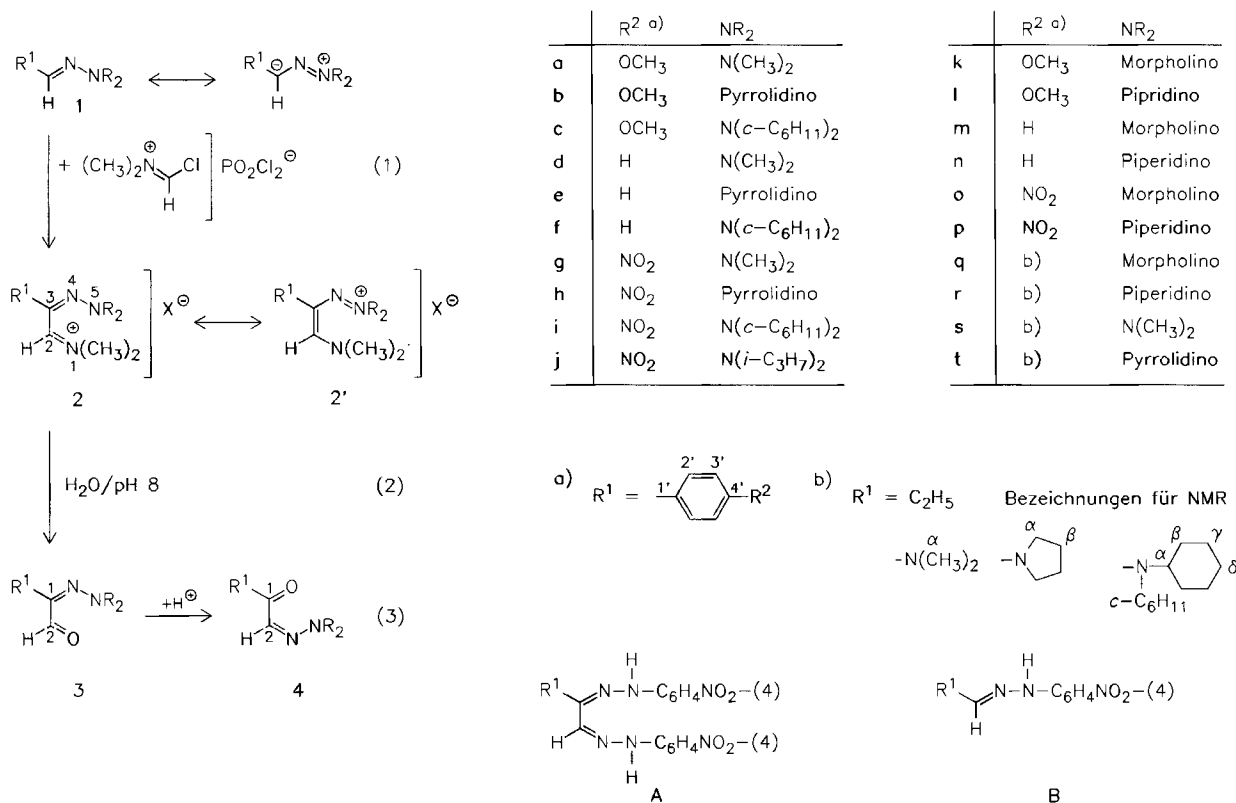
1) 3-Phenyl-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium-Salze **2**

Die Umsetzung der Hydrazone **1a–j** mit dem Vilsmeier-Reagens verlief glatt bei Vereinigung der Reaktionskomponenten unterhalb von +30°C und Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur (ca. 12 Stunden). Fügte man unmittelbar nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Eis/Wasser eine gesättigte Natriumperchloratlösung hinzu, so konnten in den Fällen **1d**, **1g** und **1e** aus den sauren Lösungen die zugehörigen Verbindungen **2d**^{2c)}, **2g**^{2c)} und **2e** als definierte Perchlorate (X = ClO₄) isoliert werden. Die anderen in Lösung vorliegenden Salze **2b**, **c**, **f**, **h** und **i** ergaben dagegen auch mit Oxalsäure, Natriumoxalat oder Tetraphenylboranat keine definierten Fällungsprodukte.

Auch aus der entsprechenden NaClO₄-Lösung von **2a** kristallisierten Nadeln aus; sie erwiesen sich jedoch als das



Schema 2

Tab. 1. ¹H-NMR-chemische Verschiebungen δ der Perchlorate **2d**, **e** und **g** (X = ClO₄) in [D₆]DMSO sowie ihr λ_{max}-Werte^{a)}

Verbindung	H-C=N (I ^d)	aromat. Protonen (I ^d)	NR ₂ ^{b)} H _α ^{c)} (I ^d)	H _β ^{c)} (I ^d)	>C=N ⁺ (CH ₃) ₂ (I ^d)	λ _{max} CH ₃ CN [nm]
2d ^{2c)}	8.09 (s) (1)	7.40 (s) (5)	3.10 (s) (6)		3.48 (s) (3)	2.94 (s) (3)
2e	8.10 (s) (1)	7.37 (s) (5)	3.27 (m) (4)	1.76 (m) (4)	3.50 (s) (3)	2.88 (s) (3)
2g ^{2c)}	8.17 (s) (1)	8.28 (m) (2)	3.21 (s) (6)		3.56 (s) (3)	3.21 (s) (3)
		7.69 (m) (2)				

a) Präparative Ergebnisse in Abschnitt 3). ¹³C-NMR-Spektren siehe Lit.⁹⁾. **2d**, **e** und **g** zersetzen sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Monate, bei +6 °C sind sie mindestens 2 Jahre haltbar. Auf Schlag waren sie bisher nicht zur Explosion zu bringen. — b) Stellenbezeichnung der Substituenten siehe Schema 2. — c) Im Gegensatz zu den vorliegenden Fällen hat McNab⁹⁾ für die Verbindung **2** mit NR₂ = N(CH₃)₂ und R¹ = H Nichtäquivalenz auch der beiden Methylreste der N-Aminogruppe und damit Beteiligung der kanonischen Struktur **2'** gefunden (Koaleszenztemperatur +68 °C). Lediglich im UV-Spektrum zeigt sich im vorliegenden Fall eine schwach bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um 8 nm beim Übergang **2d** zu **2e** als Folge der im Vergleich zum Dimethylaminorest stärkeren Elektronendonatorwirkung der Pyrrolidinogruppe. — d) I: relative Intensität.

Hydroperchlorat von **4a** (siehe Tab. 4 und 6). Damit war es gemäß Gl. (2) und (3) in der sauren Lösung gleich zur Hydrolyse der Iminiumgruppierung und anschließend zur Um-

lagerung des Hydrazinteils von der 1- zur 2-Position des Phenylglyoxals gekommen [Abschnitt 3); siehe auch 2)]. Über die präparative Bedeutung derartiger 1,4,5-Triaza-1,3-pentadienium-Salze siehe Lit.^{5b)}.

2) 1-Phenylglyoxal-1-dialkylhydrazone **3** (Tab. 5)

Pufferte man die Reaktionslösung aus Hydrazon und Vilsmeier-Reagens unmittelbar nach Gießen in Eis/Wasser auf pH 8 ab, konnten die Hydrazone **3b–j** in zumeist kristalliner Form erhalten werden. Bei unzureichender oder nicht sofortiger Abpufferung kommt es in einigen Fällen zur Umlagerung von **3** in **4** [Abschnitt 3)]. Dabei ist **3a** so unbeständig, daß es sich sogar bei pH 8 bereits teilweise zu **4a** umlagert; **3a** konnte daher nicht in reiner Form erhalten werden^{2c)}. Über die präparative Bedeutung derartiger Verbindungen **3** als aza-vinyloge Säureamide siehe Severin^{5e)}.

Im Gegensatz zu den Hydrazonen **1a–j** ließen sich **1k–p**, die die Morpholino- bzw. Piperidinogruppe als Aminkomponente tragen, nach der üblichen Verfahrensweise nur unvollständig formylieren. Sowohl der Versuch der Gewinnung von **2k–p** als auch von **3k–p** führte zu nicht kristallisierenden Ölen oder Harzen. Der Nachweis einer teilweisen Formylierung erfolgte durch Fällung der gebildeten Phenylglyoxalderivate **3k–p** als in heißem Eisessig schwerlösliche Bis-4-nitrophenylhydrazone (**A**). Der jeweils nicht umgesetzte Anteil an **1** wurde als 4-Nitrophenylhydrazon (**B**) isoliert, wobei die Gesamtausbeute an **A** + **B** in den meisten Fällen bei Werten um 100% lag (Tab. 2).

Tab. 2. Einige Ausbeuten an **3k–n** nach unterschiedlichen Formylierungszeiten der Hydrazone **1k–n** bei 20 und 60 °C, ermittelt an Hand der unter Standardbedingungen gebildeten Osazone **A** und Hydrazone **B** (siehe Text)

Ausgangs- hydrazone 1	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- zeit	Ausb. [Mol-%]		Gesamtausb. [Mol-%] A + B
			A	B	
k	20	18 d	4	95	99
	20	38 d	12	84	96
m	20	18 d	11	89	100
	20	26 d	15	97	112
	20	33 d	18	82	100
	20	46 d	25	78	103
l	20	21 h	3	94	97
n	20	21 h	18	79	97
k	60	30 min	0.74	98.24	98.98
l	60	30 min	9	89	98
m	60	30 min	9	88	97
n	60	30 min	16	73	89
b	20	21 h	73	^{a)}	
e	20	18 min	54		
	20	5 h	79	^{a)}	

^{a)} Kein 4-Nitrophenylhydrazone fällbar; es resultierten nur undefinierte Öle.

Tab. 3. Bereiche einiger chemischer Verschiebungen δ für **4** und **3**

Verbin- dungen a–i	¹³ C-NMR				¹ H-NMR	
	>C=O		>C=N		–CH=N–	–CH=O
	4	3⁸⁾	4	3⁸⁾	4	3⁸⁾
δ - Bereiche	185.9 bis 189.0 (s)	189.5 bis 190.2 (d)	123.9 bis 126.2 (d)	133.8 bis 138.8 (s)	6.91 bis 7.18	9.20 bis 9.45

Aus den Werten der Tab. 2 ergeben sich damit folgende relative Abstufungen der Formylierungsgeschwindigkeiten der Hydrazone **1k–n** im Vergleich zu **1b** und **1e**:



Tab. 4. ¹³C- und ¹H-NMR-Daten (δ -Werte) der 1-Phenylglyoxal-2-hydrazone **4** in [D₆]DMSO (1-H = Azomethin-Proton; Bezifferung der Atome siehe Schema 2)

Ver- bin- dung	>C=O C-1 (s)	>C=N C-2 (d)	C-1' (s)	C-2' (d)	C-3' (d)	C-4'	C _α	C _β	C _γ	C _δ	1-H (s)
4a^{a)}	186.2	125.9	130.9	131.4	113.2	162.0 (s)	42.2 (q)				7.00
4a · HClO₄^{a)}	186.0	125.4	130.7	131.3	113.2	162.0 (s)	42.3 (q)				7.02
4b^{a)}	185.9	126.2	131.0	131.1	113.2	161.9 (s)	50.3 (t)	23.3 (t)			6.91
4d	187.9	125.4	138.4	129.0	127.8	131.1 (d)	42.4				7.02
4e	187.7	126.0	138.5	128.9	127.8	131.0 (d)	50.4 (t)	23.2 (t)			6.96
4f	189.0	123.9	138.7	129.2	127.5	130.8 (d)	57.3 (d)	30.8	25.0	25.0	7.14
4g	187.0	125.3	144.1	130.3	122.9	148.6 (s)	42.7 (q)				7.04
4h	186.8	126.0	144.2	130.2	122.9	148.7 (s)	50.8 (t)	23.3 (t)			6.92
4i	187.9	123.9	144.7	130.3	122.7	148.4 (s)	57.8 (d)	30.6	24.9	24.9	7.18

^{a)} H₃CO-Signal 55.3 (q).

(Vgl. dazu auch die Abstufungen im nucleophilen Potential des Azomethin-C-Atoms der Hydrazone **1a–i** und **1k–p** gegenüber Sulfonylisocyanaten¹⁾.)

Auch die Formylierung der vier Hydrazone **1q–t**, die sich von Propionaldehyd ableiten, ergab keine isolierbaren Produkte, weder mit dem Vilsmeier-Reagens noch mit dem zwar weniger reaktiven, jedoch ebenfalls zu C–C-Knüpfungen befähigten Additionsprodukt aus DMF und Dimethylsulfat¹⁰⁾.

3) 1-Phenylglyoxal-2-dialkylhydrazone **4** (Tab. 6)

Die 1-Phenylglyoxal-1-dialkylhydrazone **3** lagern sich im sauren Bereich gemäß Gl. (3) (Schema 2) leicht in die 1-Phenylglyoxal-2-dialkylhydrazone **4** um. Dabei genügt teilweise bloßes Stehenlassen der auf Eis gegossenen sauren Reaktionslösung; in anderen Fällen wurde zunächst die zugehörige Verbindung **3** isoliert und diese dann entweder bei Raum- oder bei höherer Temperatur der sauren Behandlung unterworfen.

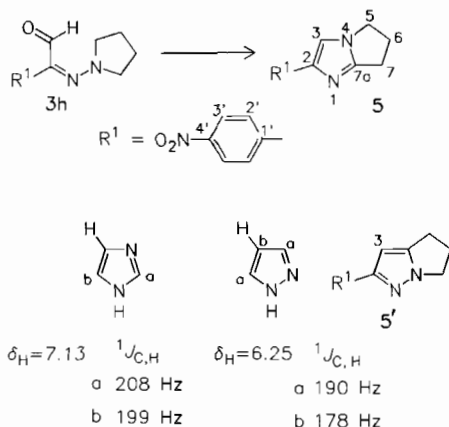
Einige der Verbindungen **4** sind bereits bekannt. Sie wurden durch Umsetzung der jeweiligen Phenylglyoxale mit den zugehörigen *N,N*-Dialkylhydrazinen in essigsaurer Lösung erhalten¹¹⁾. Die Identität der Hydrazone **4** wurde einmal über die Bisphenylhydrazone und deren Vergleich mit authentischem Material, zum anderen NMR-spektroskopisch sichergestellt (Tab. 4). Die beiden Verbindungsklassen **3** und **4** sind, wie die Beispiele a–i zeigen, leicht zu unterscheiden (Tab. 3).

4) 6,7-Dihydro-5H-pyrrolo[1,2-a]imidazol (**5**)

Erhitzt man 1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-1-tetramethylenhydrazone (**3h**) kurz über den Schmelzpunkt, so erstarrt es wieder, um dann erneut bei 224–225 °C zu schmelzen^{2a)}. Dieses gelbe bis gelbbraune Produkt wird auch durch kurzes Erhitzen einer Ethanol- oder Benzol-Lösung von **3h** zum Sieden erhalten.

Dieser Verbindung ist die Struktur **5** zuzuordnen. Zum Bildungsmechanismus wurden keine Untersuchungen durchgeführt. Mitentscheidend für die Strukturzuordnung ist die Kopplung ¹J_{C,H} von 203.5 Hz in Position 3 (NMR-Spektren siehe exp. Teil). Das entspricht der Größen-

Schema 3



ordnung der Kopplungskonstanten in Position b des Imidazols¹²). Damit kann die ohnehin wenig wahrscheinliche Struktur 5' eines Pyrazolabkömmlings ausgeschlossen werden; denn hier wäre in Position 3, die der Position b im obigen Pyrazol entspricht, eine wesentlich kleinere Kopplungskonstante (um 178 Hz) zu erwarten. Den gleichen Schluß legt die Lage des Singulett bei $\delta = 7.24$ im ¹H-NMR-Spektrum nahe; denn die chemische Verschiebung des entsprechenden Signals in der b-Position von Imidazol liegt bei 7.13, die von Pyrazol dagegen bei 6.25¹²). Dabei dürften die Inkrementbeiträge des Phenylsubstituenten bzw. des ankondensierten aliphatischen Teils in 5 kaum zu Überschneidungen beider Werte führen, wie aus Vergleichen an Olefinen und an Pyrrol bzw. Benzol hervorgeht. Kuban und Schulz haben die Struktur 5 zusätzlich durch eine Röntgen-Einristallstrukturuntersuchung bestätigt¹³). Diese Reaktion blieb allerdings auf 3h beschränkt; sie ließ sich bisher nicht auf die anderen Verbindungen 3b–g und 3i übertragen.

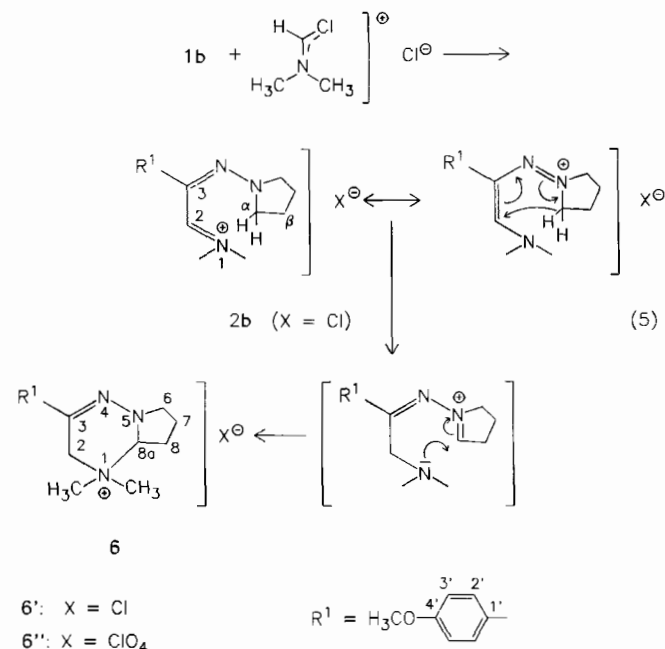
5) Umsetzung von 1b mit dem Vilsmeier-Reagens aus DMF/Oxalylchlorid

Das gemäß Gl. (1) aus 1b und dem Vilsmeier-Reagens aus DMF und POCl₃ in Lösung gebildete 2b (X = PO₂Cl₂) konnte nicht als Perchlorat isoliert werden (Abschnitt 1). Setzte man aber ein Vilsmeier-Reagens aus DMF/Oxalylchlorid als isoliertes Produkt in DMF mit 1b um, so kristallisierte bereits nach zwei- bis dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur aus der sehr dunkel gefärbten Lösung ein weißes Produkt aus. Dieses hat allerdings nicht die Struktur des erwarteten Triazapentadienium-chlorids 2b (X = Cl), sondern es handelt sich um 1,2,6,7,8,8a-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1,1-dimethylpyrrolo[1,2-b]-[1,2,4]triaziniumchlorid (6'). Danach muß angenommen werden, daß das zunächst gebildete 2b (X = Cl) eine sigmatrope [1,5]-Verschiebung eines Wasserstoffatoms aus der α - in die 2-Position erleidet, worauf sich ein nucleophiler Angriff des 1-Stickstoffs auf die α -Stellung unter Ringbildung anschließt (Gl. 5) (siehe dazu auch Lit.^{14,15}).

Die Struktur 6 ergibt sich aus folgenden Eigenschaften. Der salzartige Charakter zeigt sich in der Wasserlöslichkeit, in der Fällung von 6' als Perchlorat 6'' sowie in der Fällbarkeit des Cl⁻ in 6' als AgCl und des ClO⁻ in 6'' als

KClO₄. Die Salze 6 bilden als (cyclisches) Hydrazon einer quartärisierten α -Aminocarbonylverbindung erwartungsgemäß das Bisphenylhydrazon des 4-Methoxyphenylglyoxals¹⁶). 6' ließ sich nicht mit einer Hydrogencarbonat-Lösung zum Glyoxalmonohydrazon 3b hydrolysieren, wie das bei Vorliegen von 2b zu erwarten wäre (vgl. hierzu die Hydrolyse von 2d zu 3d, Exp. Teil).

Schema 4



Im Unterschied zu den Verbindungen 2, die im NMR-Spektrum für die Positionen α und β jeweils nur ein Signal zeigen (Tab. 1 und Lit.⁸), weist 6 vier Triplets im ¹³C- und vier Multipletts im ¹H-NMR-Spektrum für die Positionen 2, 6, 7, 8 auf. Weiterhin tritt ein Dublett im ¹³C-Spektrum um $\delta = 80$ für C-8a bzw. ein weiteres H unter dem Multiplett zwischen $\delta = 4.64$ und 4.84 im ¹H-Spektrum auf. Ein derartiges Signal fehlt in den Verbindungen 2; dafür liegt dort ein Signal um $\delta = 164$ ⁸) bzw. ein Singulett um $\delta = 8.10$ (Pos. 2). Die ¹³C-¹H-Kopplungskonstante von 8a-H von 166 Hz deutet ebenfalls auf eine Flankierung dieses Atoms von zwei Aminogruppen bei gleichzeitiger Positivierung eines N.

Schließlich liegt der λ_{max} -Wert mit 301 nm in der Nähe des Ausgangshydrazons 1b (298 nm¹⁷) und weicht damit mit über 30 nm deutlich von denen der Verbindungen 2 (um 335 nm) ab. Den endgültigen Strukturbeweis erbrachte kürzlich eine Röntgen-Einkristallstrukturuntersuchung¹³).

Experimenteller Teil

¹H: Spektrometer A 60-A (Varian) oder 100-MHz-Instrument BS 567 (Tesla), CW-Betrieb, ¹³C: Gerät CFT 20 (Varian); Hexamethylsiloxan interner Standard ($\delta_{\text{H}} = 0.0$, $\delta_{\text{C}} = 1.92$). – Schmelzpunkte: unkorrigiert. Schmelzpunkte, Ausbeuten, spektroskopische Daten und Elementaranalysen werden nur dann angegeben, wenn sie nicht bereits in den Tabellen oder in vorausgehenden Publikationen aufgeführt sind.

4-Methoxybenzaldehyd-pentamethylenhydrazon (1l): Zu der noch warmen Lösung aus 30.36 g (0.46 mol) Kaliumhydroxid (85proz.) in 200 ml Wasser wurden zunächst 25.5 g (0.30 mol) Piperidin und dann zwischen 50 und 70°C innerhalb von 30 min eine Lösung von 22.6 g (0.20 mol) Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure in wenig Wasser getropft. Die Mischung wurde danach 10 min zum Sieden erhitzt und die wäßrige alkalische Lösung des *N,N*-Pentamethylenhydrazins nach Abkühlung mit konz. Salzsäure auf pH 2–3 gestellt; anschließend wurde sie im Rotationsverdampfer stark eingeeengt, der Rest der Lösung abgesaugt und der verbliebene Rückstand mehrmals mit heißem Ethanol ausgezogen. Nach Einstellen der vereinigten Filtrate auf pH 8–9 mittels ethanolischer Kaliumhydroxidlösung wurden 13.6 g (0.10 mol) über die Hydrogensulfidverbindung gereinigter 4-Methoxybenzaldehyd zugefügt, die Lösung wurde unter Konstanthaltung des pH-Wertes 2 h unter Rückfluß erhitzt, danach der größte Teil des Alkohols im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt und die Mischung dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Auszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet, das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der erstarrte Rückstand in Benzol oder Dichlormethan gelöst, die Lösung durch eine Säule (5 cm × 1 cm) aus Kieselgel (Merck) filtriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand umkristallisiert. Ausb. 19.8 g (91%), farblose Kristalle, die sich am Licht oberflächlich violett verfärben; Schmp. 49°C (Petroleumäther).

4-Nitrobenzaldehyd-pentamethylenhydrazon (1p): Herstellung der Lösung des *N,N*-Pentamethylenhydrazins wie bei **1l** beschrieben. Nach dem Abkühlen der wäßrig alkalischen Lösung wurden zunächst 350 ml Eisessig, danach 15.1 g (0.10 mol) 4-Nitrobenzaldehyd, gelöst in wenig Eisessig, zugefügt. Die Mischung wurde 2 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte **1p** aus. Ausb. 10.0 g (43%), orangefarbene Kristalle. Schmp. 82–84°C (Methanol).

Benzaldehyd-pentamethylenhydrazon (1n): Wie für **1l** beschrieben aus 10.6 g (0.10 mol) Benzaldehyd; Ausb. 15.0 g (80%), farblose Kristalle. Schmp. 65–67°C (Methanol).

4-Methoxybenzaldehyd-(3-oxapentamethylen)hydrazon (1k): Wie für **1l** beschrieben aus 26.1 g (0.30 mol) Morpholin und 13.6 g (0.10 mol) 4-Methoxybenzaldehyd; Ausb. 19.4 g (88%), farblose Plättchen; Schmp. 102–104°C.

Benzaldehyd-(3-oxapentamethylen)hydrazon (1m): Analog der in Lit.^{2b)} gegebenen Vorschrift. 26.1 g (0.30 mol) Morpholin und 10.6 g (0.10 mol) Benzaldehyd ergaben 15.2 g (80%) **1m**, farblose Plättchen. Schmp. 88–89°C (Methanol).

4-Nitrobenzaldehyd-(3-oxapentamethylen)hydrazon (1o): Wie für **1p** beschrieben aus 26.1 g (0.30 mol) Morpholin und 15.1 g (0.10 mol) 4-Nitrobenzaldehyd; Ausb. 18.7 g (80%), rotbraune Nadeln, Schmp. 149–151°C (Methanol).

4-Methoxybenzaldehyd-dimethylhydrazon (1a): 88.5 g (0.65 mol) 4-Methoxybenzaldehyd, 48.1 g (0.80 mol) *N,N*-Dimethylhydrazin, 40 ml Dichlormethan und 1.8 g (0.030 mol) Eisessig wurden am Wasserabscheider unter N₂ und kontinuierlicher Rückführung des Dichlormethans zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wurden Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylhydrazon unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde destilliert. Ausb. 112.4 g (97%), hellgelbes Öl. Sdp. 110.5–111.5°C/1265 Pa.

Benzaldehyd-dimethylhydrazon (1d): Wie für **1a** beschrieben aus 68.9 g (0.65 mol) Benzaldehyd. Ausb. 79.5 g (82%), hellgelbes Öl. Sdp. 75–77°C/335 Pa.

4-Nitrobenzaldehyd-dimethylhydrazon (1g): Eine Lösung von 45.3 g (0.30 mol) 4-Nitrobenzaldehyd und 21.0 g (0.35 mol) *N,N*-

Dimethylhydrazin in 100 ml Eisessig wurde 5 min zum Sieden erhitzt und **1g** nach Abkühlen der Lösung mit Wasser ausgefällt. Ausb. 35.1 g (60%), gelbe Plättchen. Schmp. 113–114°C (Methanol).

4-Methoxybenzaldehyd-dicyclohexylhydrazon (1c): Eine Lösung von 8.4 g (0.040 mol) *N*-Nitrosodicyclohexylamin¹⁸⁾ in 120 ml Eisessig wurde mit 20 g angeätztem Zn-Staub versetzt und unter kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt, bis eine kleine Probe beim Versetzen mit Wasser keinen Feststoff mehr abschied (ca. 40 min). Danach wurde die essigsäure *N,N*-Dicyclohexylhydrazin-Lösung noch warm vom überschüssigen Zn abgesaugt, der Eisessig weitgehend entfernt, der Rückstand in Ethanol aufgenommen, die Lösung mit ges. ethanolischer Kaliumhydroxidlösung auf pH 10 gestellt (Gesamtvolumen 120 ml) und nach Zufügen von 2.7 g (0.020 mol) 4-Methoxybenzaldehyd unter N₂ 1 h bei 40–50°C gerührt. Noch warm wurde vom Rückstand abgesaugt, dieser mit warmem Ethanol nachgewaschen, aus den vereinigten Filtraten Ethanol abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung dreimal ausgeethert, der Extrakt mit CaCl₂ getrocknet und der Ether entfernt. Ausb. 4.0 g (64%), farblose Prismen. Schmp. 87–89°C (Ethanol). – MS: *m/z* = 314 [M⁺].

C₂₀H₃₀N₂O (314.5) Ber. C 76.39 H 9.62 N 8.91
Gef. C 76.72 H 10.17 N 9.87

Benzaldehyd-dicyclohexylhydrazon (1f): Wie für **1c** beschrieben aus 2.1 g (0.020 mol) Benzaldehyd. Ausb. 5.1 g (90%), farblose Nadeln. Schmp. 120–122°C (Ethanol). – MS: *m/z* = 284 [M⁺].

C₁₉H₂₈N₂ (284.5) Ber. C 80.23 H 9.92 N 9.85
Gef. C 79.94 H 10.19 N 9.69

4-Nitrobenzaldehyd-dicyclohexylhydrazon (1i): Reduktion von *N*-Nitrosodicyclohexylamin zu *N,N*-Dicyclohexylhydrazin wie bei **1c** beschrieben. Nach Absaugen von überschüssigem Zink wurden 3.0 g (0.020 mol) 4-Nitrobenzaldehyd zugefügt, und die essigsäure Lösung wurde 3 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierte **1i** aus. Ausb. 5.56 g (84%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 127–128°C (Ethanol). – MS: *m/z* = 329 [M⁺].

C₁₉H₂₇N₃O₂ (329.4) Ber. C 69.27 H 8.26 N 12.76
Gef. C 69.49 H 8.51 N 12.68

4-Nitrobenzaldehyd-diisopropylhydrazon (1j): Wie für **1i** beschrieben aus 5.2 g (0.040 mol) *N*-Nitrosodiisopropylamin und 3.0 g (0.020 mol) 4-Nitrobenzaldehyd. **1j** wurde nach Erwärmen der Reaktionsmischung (5 min 60°C) bei Raumtemp. mit Wasser ausgefällt. Gelbe Kristalle, Schmp. 112–113°C (Ethanol). – NMR (CDCl₃, 1 mmol in 1.3 ml): ¹³C: δ = 122.2 (d, C-1), 145.4 (s, C-1), 124.2 (d, C-2'), 124.0 (d, C-3'), 145.1 (s, C-4'), 21.1 (d, C-α), 48.4 (q, C-β). – ¹H: δ = 7.18 (s, 1 H, CH=N).

C₁₃H₁₉N₃O₂ (249.3) Ber. C 62.63 H 7.68 N 16.86
Gef. C 62.72 H 7.96 N 16.47

1,1-Dimethyl-5,5-tetramethylen-3-phenyl-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium-perchlorat (2e, X = ClO₄): Zu 3.48 g (0.020 mol) Benzaldehyd-tetramethylenhydrazon (**1e**)^{2b)}, gelöst in 3 ml wasserfreiem DMF, wurden in 5 min 12 g (0.040 mol) Vilsmeier-Reagenslösung [aus 6.13 g (0.040 mol) frisch destilliertem Phosphorylchlorid + 5.85 g (0.080 mol) DMF; 24 h stehengelassen] so zugetropft, daß die Temp. +30°C nicht überstieg. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. (ca. 12 h) wurde die Reaktionsmischung in eine eiskalte 30proz. wäßrige Natriumperchlorat-Lösung gegossen. Das sich abscheidende Öl kristallisierte auf Anreiben. Die Lösung wurde abgesaugt, der Rückstand mit 3 ml 30proz. eiskalter NaClO₄-Lösung gewaschen, dann mit 1.5 ml eiskaltem Wasser und schließlich mit Ethanol und Ether und danach im Exsiccator getrocknet. Das Roh-

produkt war bereits analysenrein. Ausb. 6.4 g (97%), farbloses Pulver. Schmp. 143–148°C.

$C_{14}H_{20}ClN_3O_4$ (329.8) Ber. C 50.99 H 6.11 N 12.74
Gef. C 50.59 H 6.35 N 12.91

1,1,5,5-Tetramethyl-3-phenyl-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium-perchlorat (2d): Wie für **2e** beschrieben aus 2.96 g (0.020 mol) **1d**. Ausb. 4.49 g (74%), farblose Pulver^{2c)}.

1,1,5,5-Tetramethyl-3-(4-nitrophenyl)-1,4,5-triaza-1,3-pentadienium-perchlorat (2g): Wie für **2e** beschrieben aus 3.86 g (0.020 mol) **1g**. Ausb. 5.58 g (80%), gelbstichige Nadeln^{2c)}.

1g · HCl: Bei Zugabe des Vilsmeier-Reagens zur Lösung von **1g** in DMF fiel bei leichter Kühlung ein Feststoff aus, der zwar bei kurzem Erwärmen der Lösung auf 50°C ohne Einfluß auf die Gesamtreaktion in Lösung ging, sich jedoch bei raschem Absaugen der kühlen Lösung isolieren ließ. Er erwies sich als das Hydrochlorid von **1g**. Das gleiche Produkt erhielt man auch durch Einleiten von trockenem HCl in eine etherische Lösung von **1g**. Schmp. 135–151.5°C, farblos Pulver aus DMF. — NMR ([D₆]DMSO): ¹³C: δ = 131.0 (CH=N), 143.5 (C-1'), 125.8 (C-2'), 124.2 (C-3'), 145.8 (C-4'), 42.9 (NCH₃). Die Signale der zur N-Aminogruppe konjugativen C-Atome CH=N und 2' sind gegenüber der nicht protonierten Verbindung **1g** nach niederem Feld verschoben (CH=N um 4.1, C-2' um 0.7 ppm¹⁷⁾). — ¹H: δ = 7.39 (1H, s, CH=N), 10.55 (1H, s, NH, Signal verschwindet in D₂O). — MS (70 eV, 210°C): *m/z* (%), Fragment) = 193 (100) [M⁺ – HCl], 147 (11) [M⁺ – HCl – NO₂], 132 (26), 44 (32) [N(CH₃)₂⁺], 36 (52) [HCl⁺].

$C_9H_{12}ClN_3O_2$ (229.7) Ber. C 47.06 H 5.27 N 18.30
Gef. C 47.32 H 5.33 N 18.18

1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-1-dicyclohexylhydrazon (3c): Zu 6.29 g (0.020 mol) **1c**, gelöst in 3 ml DMF, wurden 12 g (0.040 mol) Vilsmeier-Reagens-Lösung (wie bei **2e** beschrieben) so getropft, daß die Temp. +30°C nicht überstieg. Nach Stehenlassen bei Raumtemp. (ca. 12 h) wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und sofort mit einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 8 gestellt (da die Hydrolyse nur langsam erfolgte, mußte der pH-Wert wiederholt nachgestellt werden). Nach Stehenlassen (ca. 12 h) erstarrte das sich langsam abscheidende Öl; es wurde nach Absaugen der Lösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und umkri-

stallisiert. Ausb. 1.71 g, blaßgelbe Prismen. Schmp. und Analyse siehe Tab. 5.

1-Phenylglyoxal-1-dicyclohexylhydrazon (3f): Wie für **3c** beschrieben aus 5.69 g (0.020 mol) **1f**. Ausb. 5.62 g, farblose Prismen (Tab. 5).

1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-1-dicyclohexylhydrazon (3i): Wie für **3c** beschrieben aus 6.59 g (0.020 mol) **1i**. Ausb. 5.43 g, gelbe Prismen (Tab. 5).

1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-1-diisopropylhydrazon (3j): Wie für **3c** beschrieben aus 4.99 g (0.020 mol) **1j**. Gelbe Prismen (Tab. 5).

1-Phenylglyoxal-1-dimethylhydrazon (3d)^{2c)} kristallisierte nach der für **3c** gegebenen Vorschrift nicht immer. Es wurde deshalb zunächst **2d** isoliert (s. o.) und dieses dann folgendermaßen in **3d** übergeführt: 3.04 g (0.010 mol) **2d** (X = ClO₄) wurden in einer halbgesättigten wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung bei Raumtemp. 4 h intensiv gerührt. Das aufgeschlämmte Produkt schien sich dabei nicht zu verändern. Als Kriterium für das Ende der Reaktion diente der Schmp.: bei 48°C (Schmp. von **3d**^{2c)}) mußte die Probe völlig geschmolzen sein, andernfalls waren noch Teile **2d** enthalten. Nach scharfem Absaugen der Lösung wurde der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen. Ausb. bezogen auf **2d**: 1.55 g (88%); gelbliche Prismen, Schmp. 48–50°C (*n*-Heptan)^{2c)}.

1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-2-tetramethylenhydrazon (4h): 1.10 g (5.0 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd-tetramethylenhydrazon (**1h**)^{2b)}, gelöst in 2 ml DMF, wurden mit 3.0 g (10.0 mmol) Vilsmeier-Reagens (wie bei **2e** beschrieben) versetzt, die Lösung wurde ca. 12 h bei Raumtemp. stehengelassen und danach auf Eis gegossen. Im Laufe der folgenden Stunden schied sich aus der sauren Lösung **4h** in Form gelbbrauner Nadeln aus, die durch Auflösen in Benzol von einem schmierigen unlöslichen Anteil getrennt und danach in benzolischer Lösung durch eine Kieselgelschicht filtriert wurde. Ausb. 0.90 g; gelbbraune Plättchen (Tab. 6).

1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-2-dimethylhydrazon (4g)^{2c)}: Wie für **4h** beschrieben aus 0.97 g (5.0 mmol) **1g**. Ausb. 1.11 g, hellgelbe Kristalle aus Methanol.

1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-2-tetramethylenhydrazon (4b): 1.16 g (5.0 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-1-tetramethylenhy-

Tab. 5. 1-Phenylglyoxal-1-dialkylhydrazone **3**^{a, b)}

Verbindung	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse; M ⁺)	C	H	N
3c	147–148.5 (Benzin, Sdp. 100–110°C)	25	C ₂₁ H ₃₀ N ₂ O ₂ (342.5; 342)	Ber. 73.65 Gef. 73.68	8.83 8.91	8.18 8.30
3f	171–172 (Ethanol)	90	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O (312.4; 312)	Ber. 76.88 Gef. 76.91	9.03 9.11	8.97 8.86
3i	169–171 (Zers.) (Ethanol)	76	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ (357.4; 357)	Ber. 67.20 Gef. 67.08	7.62 7.65	11.76 11.59
3j	134–139	—	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ (277.3; 277)	Ber. 60.63 Gef. 60.66	6.91 6.86	15.15 14.83
3b ^{c)}	68–70 ^{c)} (Methanol/ Wasser 2:1)	72	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3; 232)	Ber. 67.22 Gef. 67.19	6.94 6.89	12.06 12.05

^{a)} **3e** und **3h** siehe Lit.^{2a)}, **3g** und **3d** Lit.^{2c)}. Herstellung von **3d** siehe Abschnitt 3). — ^{b)} NMR-Spektren siehe Lit.⁸⁾. — ^{c)} Für **3b** wurde in Lit.^{2a)} der Schmp. 81.5–82.5°C angegeben. Die so schmelzende Substanz ist jedoch, wie jetzt an Hand der NMR-Spektren festgestellt wurde, 1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-2-tetramethylenhydrazon (**4b**) (Abschnitt 3). Zur Bildung von **4b** kam es in Lit.^{2a)}, weil das zunächst gebildete **3b** wegen ausbleibender Kristallisation abweichend von der dort gegebenen Vorschrift über die Hydrogensulfid-Verbindung gereinigt wurde und dabei unbemerkt in **4b** überging. Gut kristallisierendes **3b** erhält man, wenn in Analogie zu der für **3c** gegebenen Vorschrift verfahren wird.

Tab. 6. 1-Phenylglyoxal-2-dialkylhydrazone 4

Verbindung ^{a)}	Schmp. [°C] (Lit. ^{1b)} (umkrist. aus)	Ausb. % (bez. auf)	Summenformel (Molmasse; M ⁺)	C	H	N
4a · HClO ₄ ^{b)}	179–186 (2-Butanon)	98 (1a)	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₆ (306.7)	Ber. 43.07 Gef. 43.07	4.93 4.72	9.13 9.08
4b	81.5–82.5 ^{c)} (82–83) (Methanol/Wasser)	37 (3b)	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3; 232)	Ber. 67.22 Gef. 67.12	6.94 6.72	12.06 11.97
4e	68–70.5 (71–72) (Methanol)	60 (3e)	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (202.2; 202)	Ber. 71.26 Gef. 71.02	6.98 7.07	13.85 13.63
4f	132.5–133.5 (Ethanol)	50 (3f)	C ₂₀ H ₂₈ N ₂ O (312.4; 312)	Ber. 76.88 Gef. 75.71	9.03 9.21	8.97 9.13
4h	120–123 (124–125) (Benzol)	73 (1h)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₃ (247.2; 247)	Ber. 58.29 Gef. 58.23	5.30 5.02	17.00 16.71
4i	156.5–160 (Ethanol)	51 (1i)	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ (357.4; 357)	Ber. 67.20 Gef. 67.01	7.62 7.67	11.76 11.74

^{a)} **4a**, **4d**, **4g** siehe Lit.^{2c)} und Abschnitt 3). — ^{b)} Dieser Schmp. ist in Lit.^{2a)} fälschlicherweise für **3b** angegeben worden (siehe dazu Tab. 5, Fußnote^{c)}).

drazon (**3b**) (Tab. 5) wurden bei Raumtemp. in 7 ml halbkonz. Salzsäure gelöst, die Lösung anschließend 5 h stehengelassen und dann im Rotationsverdampfer bei einer Badtemp. von höchstens 50°C zur Trockne eingengt. Den Rückstand versetzte man mit Wasser, nahm das abgeschiedene Öl in Ether auf, entsäuerte den Etherauszug mit Hydrogencarbonatlösung, trocknete ihn mit Magnesiumsulfat und entfernte den Ether. **4b** kristallisierte rasch und wurde auf Ton abgepreßt. Man löste **4b** in Dichlormethan, filtrierte durch eine Kieselgelschicht und entfernte das Lösungsmittel. Ausb. 0.43 g, beigefarbene Prismen (Tab. 6).

1-Phenylglyoxal-2-tetramethylenhydrizon (4e): Wie für **4b** beschrieben aus 1.01 g (5.0 mmol) 1-Phenylglyoxal-1-tetramethylenhydrizon (**3e**)^{2a)}. Ausb. 0.60 g, beigefarbene Prismen (Tab. 6).

1-Phenylglyoxal-2-dimethylhydrizon (4d)^{2c)}: Wie für **4b** beschrieben aus 0.88 g (5.0 mmol) **3d**. Das gelbe Öl kristallisierte nicht und wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 4).

1-Phenylglyoxal-2-dicyclohexylhydrizon (4f): Eine Lösung von 0.20 g (0.64 mmol) **3f** in 10 ml 20proz. ethanolischer Schwefelsäure wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisierung mit einer ethanolischen Lösung von NaOH, Entfernen des Salzes durch Zentrifugieren und Abdestillieren des Alkohols kristallisierte **4f** aus, das mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 0.10 g, schwach gelbe Plättchen (Tab. 6).

1-(4-Nitrophenyl)glyoxal-2-dicyclohexylhydrizon (4i): Eine Lösung von 1.07 g (3.0 mmol) **3i** in 30 ml 20proz. ethanolischer Schwefelsäure wurde 3 h zum Sieden erhitzt. Beim Stehenlassen bei Raumtemp. (ca. 12 h) kristallisierte **4i** in Form gelber Nadeln aus, die abgesaugt und gewaschen wurden. Ausb. 0.54 g (Tab. 6).

1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-2-dimethylhydrizon (4a)^{2c)}: 14.2 g (0.080 mol) **1a**, gelöst in 15 ml DMF, wurden mit 48 g (0.156 mol) Vilsmeier-Reagens (wie bei **2e** beschrieben) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 60–70°C gehalten, nach Abkühlen auf Eis gegossen und die klare braune Lösung mit Natriumacetat auf pH 7 gepuffert. Das innerhalb von 2 d abgeschiedene Öl wurde dreimal mit Ether ausgezogen, die vereinigten Etherauszüge wurden mit Hydrogencarbonatlösung entsäuert, neutral gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde entfernt. Nach Kristallisation preßte man die Substanz auf Ton. Ausb. 10.06 g (61%), Schmp. 63–69.5°C (Essigester) (Lit.¹¹⁾ 69–71°C).

1-(4-Methoxyphenyl)glyoxal-2-dimethylhydrizon-hydroperchlorat (4a · HClO₄): Die Lösung aus 3.56 g (0.020 mol) **1a** in 4 ml DMF und 12 g (0.040 mol) Vilsmeier-Reagens (wie bei **2e** beschrieben) blieb ca. 12 h bei Raumtemp. stehen, das DMF wurde danach im Feinvakuum bei 45°C Badtemp. entfernt und der Rückstand in eine gesättigte Lösung aus 26 g krist. Natriumperchlorat gegossen. Im Laufe der folgenden Stunden kristallisierten rotbraune büschelartige Nadeln. Ausb. 6.01 g (Tab. 6). Das Perchlorat-Anion von **4a** · HClO₄ ließ sich aus dem Filtrat des in Wasser aufgeschlammten Produktes als KClO₄ fällen.

6,7-Dihydro-2-(4-nitrophenyl)-5H-pyrrolo[1,2-a]imidazol (5): Eine Lösung von 1.235 g (5.0 mmol) **3h** in 20 ml Ethanol wurde 5 min zum Sieden erhitzt. Beim Erhitzen kristallisierte **5** aus. Ausb. 0.80 g (70%), Schmp. 224–227°C (Ethanol). — NMR [(D₆)-DMSO]: ¹³C: δ = 155.6/145.0/142.6/142.0 (s, C-1'/4'/2/8), 124.3/124.0 (d, C-2'/3'), 114.9 (d, C-3), 44.4/25.7/22.3 (t, C-5/6/7); ¹H: δ = 8.06/7.73 (AA'BB'-Spektrum eines *p*-substituierten Aromaten), 7.24 (s, 1H, 3-H), 3.96 (t, 2H, 5-H), A₂X₂Y₂-System, Aufspaltungsmuster X₂Y₂, δ_X 2.86, δ_Y 2.59 (4H, 6/7-H). — MS: *m/z* = 229 [M⁺].

C₁₂H₁₁N₃O₂ (229.2) Ber. C 62.87 H 4.84 N 18.33
Gef. C 62.55 H 4.89 N 17.98

1,2,6,7,8,8a-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1,1-dimethylpyrrolo[1,2-b][1,2,4]triazinium-Salze 6

Chlorid 6': 3.06 g (0.015 mol) 4-Methoxybenzaldehyd-tetramethylenhydrizon (**1b**)^{2b)} wurden zusammen mit 3.84 g des aus DMF und Oxalylchlorid resultierenden Salzes in 5 ml trockenem DMF gelöst bzw. suspendiert und 1 Woche bei Raumtemp. vor Feuchtigkeit geschützt im geschlossenen Kolben stehengelassen. Dabei färbte sich die Lösung sehr dunkel. Sie wurde vom ausgeschiedenen Kristallinat abgesaugt, dieses mit wenig DMF gewaschen und dreimal aus DMF umkristallisiert. Ausb. 3.55 g (80%), Schmp. 204–206°C, farblose sehr feine Nadeln. — NMR [(D₆)-DMSO]: ¹³C: δ = 80.8 (d, C-8a), 136.5 (s, C-3), 126.8 (s, C-1'), 125.9 (d, C-2'), 114.0 (d, C-3'), 160.0 (s, C-4'), 60.8/51.1 (t, C-2/6), 22.7/19.2 (t, C-7/8), 49.4/43.1 [q, N(CH₃)₂], 55.3 (q, OCH₃); ¹H: δ = 2.85 (s, 3H)/3.15 (s, 3H) [N(CH₃)₂], 3.72 (s, 3H, OCH₃), 1.95 (m, 2H)/2.23 (m, 2H) (7/8-H), 4.64–4.84 (m, 3H)/3.46–3.62 (m, 2H) (2/6/8a-H), AA'BB'-System mit δ₃ = 6.88 (2H) und δ₂ = 7.47 (2H); ¹J_{C-8a,H} = 166 Hz. — UV (Acetonitril): λ_{max} = 301 nm.

C₁₅H₂₂ClN₃O (295.8) Ber. C 60.90 H 7.50 N 14.21
Gef. C 60.79 H 7.54 N 14.32

Perchlorat 6': Zu einer gesättigten wäßrigen Lösung von 2.96 g (0.010 mol) **6'** wurde eine gesättigte Lösung von NaClO₄ gefügt. Das Perchlorat **6'** fiel sofort aus, die Lösung wurde abgesaugt und der Rückstand mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausb. 3.24 g (90%), Schmp. 172–177.5 °C (Acetonitril) — ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 82.7 (d, C-8a), 137.2 (s, C-3), 127.4 (s, C-1'), 126.7 (d, C-2'), 114.8 (d, C-3'), 161.4 (s, C-4'), 62.7/51.9 (t, C-2/6), 23.7/19.9 (t, C-7/8), 51.0/45.0 [q, N(CH₃)₂], 55.8 (q, OCH₃). — UV (Acetonitril) λ_{max} = 301 nm.

C₁₅H₂₂ClN₃O₅ (359.8) Ber. C 50.07 H 6.16 N 11.68
Gef. C 50.03 H 6.00 N 11.71

- ¹⁾ VII. Mitteilung: R. Brehme, A. Klemann, *Tetrahedron* **43** (1987) 4113.
^{2a)} R. Brehme, H. E. Nikolajewski, *Z. Chem.* **8** (1968) 226. —
^{2b)} R. Brehme, H. E. Nikolajewski, *Tetrahedron* **32** (1976) 731. —
^{2c)} R. Brehme, H. E. Nikolajewski, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1131.
³⁾ R. Brehme, B. Stroede, *J. Prakt. Chem.* **329** (1987) 246.
⁴⁾ R. Brehme, *Schrift zur Promotion B*, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, 1985.
^{5a)} Th. Severin, G. Wanninger, H. Lerche, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2875. — ^{5b)} Th. Severin, R. Adam, H. Lerche, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1756. — ^{5c)} Th. Severin, R. Adam, *Chem. Ber.* **108** (1975) 88. — ^{5d)} L. Mayring, Th. Severin, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3863. —
^{5e)} Th. Severin, H. Lerche, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1171. Wegen

dieser leicht erfolgenden Umlagerung wählte Severin für die Herstellung z. B. von 1-Methylglyoxal-1-dimethylhydrazon ausgehend von Methylglyoxal den Weg über die Acetalisierung der Aldehydfunktion, Umsetzung der Ketofunktion mit dem Hydrazin und schonende Hydrolyse des Acetals mit Säure^{5e)} oder ganz allgemein von Methylketon-hydrazonen den Weg der Oxidation der Methylgruppe mit SeO₂ oder MnO₂.^{5d)}

- ⁶⁾ Y. Kamitori, M. Hojo, R. Masuda, T. Yoshida, S. Ohara, K. Yamada, N. Yoshikawa, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 519.
⁷⁾ R. M. Adlington, J. E. Baldwin, J. C. Bottaro, M. W. D. Parry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1040.
⁸⁾ R. Brehme, R. Radeaglia, E. Gründemann, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.
⁹⁾ H. McNab, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 1023.
¹⁰⁾ H. Meinel, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* **55** (1972) 1039.
¹¹⁾ E. Massanari, N. Nardi, R. Rozzi, L. Degen, *J. Med. Chem.* **13** (1970) 157.
¹²⁾ E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.
¹³⁾ R. Kuban, B. Schulz, Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, unveröffentlichte Ergebnisse.
¹⁴⁾ D. N. Reinhoudt, G. W. Visser, W. Verboom, P. H. Benders, M. L. M. Pennings, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4775.
¹⁵⁾ A. P. Shawcross, S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **44** (1988) 1461.
¹⁶⁾ *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/2, S. 434, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.
¹⁷⁾ E. Gründemann, R. Brehme, H. E. Nikolajewski, *J. Prakt. Chem.* **324** (1982) 575.
¹⁸⁾ J. K. Wolfe, K. L. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 1414.

[101/90]