

gut vertreten. Es werden die dazu benützten Verteilungskurven der geometrischen Parameter angegeben. Weiter werden der systematische Biegungsfehler bei Segmentmodellen und Massnahmen zu dessen Vermeidung erwähnt. Der systematische Knickfehler von Knickmodellen wird theoretisch berechnet. Es wird ferner auf ein Kreisgerät zur Ermittlung der statistisch verteilten räumlichen Richtungen, auf ein optisches Parameter-Messgerät und auf Tabellen der gemessenen Parameterwerte hingewiesen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

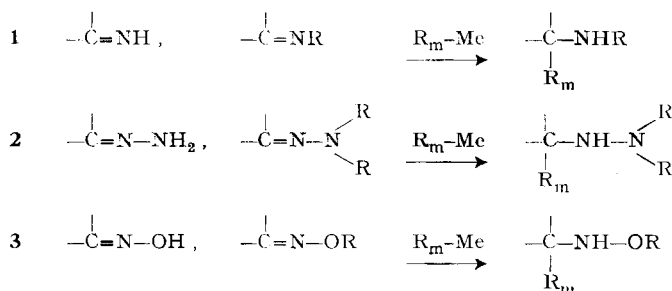
- [1] W. KUHN, *Kolloid-Z.* 68, 2 (1934); W. KUHN, H. KUHN & P. BUCHNER, *Hydrodynamisches Verhalten von Makromolekülen in Lösung*, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 25, 1-108 (1951).
 [2] H. KUHN, *Hydrodynamisches Ähnlichkeitsprinzip zur Ermittlung der Gestalt fadenförmiger Moleküle*, Habilitationsschrift, Basel 1946.
 [3] H. KUHN, F. MONING & W. KUHN, *Helv.* 36, 731 (1953).
 [4] F. MONING, *Dissertation*, Basel 1961.
 [5] I. HOOPS, H. KUHN, W. HUBER & L. ECKERT, *J. Polymer Sci.* 20, 101 (1956).
 [6] R. LADENBURG, *Ann. Physik* 23, 447 (1907); H. FAXÉN, *Einwirkung der Gefässwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit*, *Diss.*, Uppsala 1921, S. 47.
 [7] R. GANS, *Ann. Physik* 86, 652 (1928).
 [8] L. ECKERT, *Sedimentation und Diffusion von Fadenmolekülen und Viskositätszahl von Fadenmoleküllösungen aus Versuchen mit makroskopischen Modellen*, *Inaugural-Diss.*, Marburg/Lahn 1958.

120. Additionen von Organometallverbindungen an die C=N-Bindung

von A. Marxer und M. Horvath¹⁾

(28. III. 64)

In Fortführung früherer Arbeiten [1]²⁾ hatten wir uns das Ziel gesetzt, die Addition von Organometallverbindungen an Substanzen mit einer C=N-Doppelbindung zu untersuchen und zwar an folgenden 3 Typen von Stoffen: SCHIFFSche Basen **1**, Hydrazone **2** und Oxime **3**.



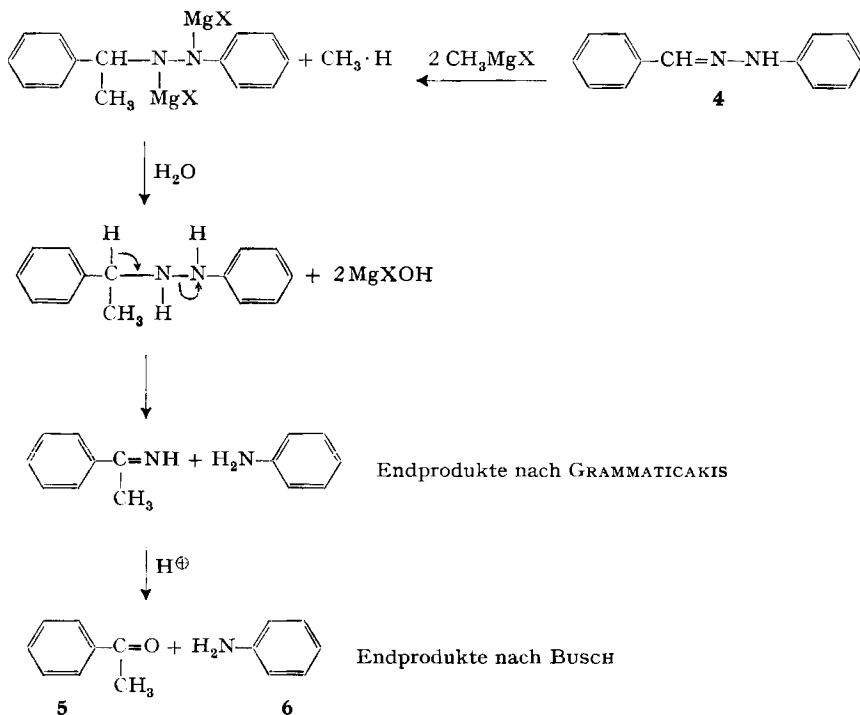
¹⁾ Teile der Dissertation von M. HORVATH, Universität Bern (1963). Gegenwärtige Adresse: DOLDER & Co., Basel. Auszugsweise am 19. I.U.P.A.C.-Kongress in London am 16. 7. 63 und an der Sommerversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft in Sitten am 31. 8. 63 vorgetragen.

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1113.

Nach den Angaben der Literatur ist diese Reaktion bis jetzt nur bei SCHIFFSchen Basen **1** gelungen, die sich dabei wie Ketone verhalten. Hydrazone **2** und Oxime **3** wurden von verschiedenen Autoren untersucht, doch wurden meist Spaltungen der NN; bzw. der NO-Bindung nachgewiesen. BUSCH [2] dürfte der erste gewesen sein, der die Umsetzungen einer SCHIFFSchen Base mit metallorganischen Verbindungen im Falle des Benzalanilins beschrieben hat. In der Folge [3] hat er die Reaktion auf Hydrazone auszudehnen gesucht und (vgl. Schema 1) aus Benzaldehydphenylhydrazon **4** bei der Einwirkung von Methylmagnesiumhalogenid Anilin **6** und Acetophenon **5** erhalten, ein Beweis für eine Anlagerung an die C=N-Bindung. Zu ähnlichen Resultaten gelangte GRAMMATICAKIS [4] (Schema 1).

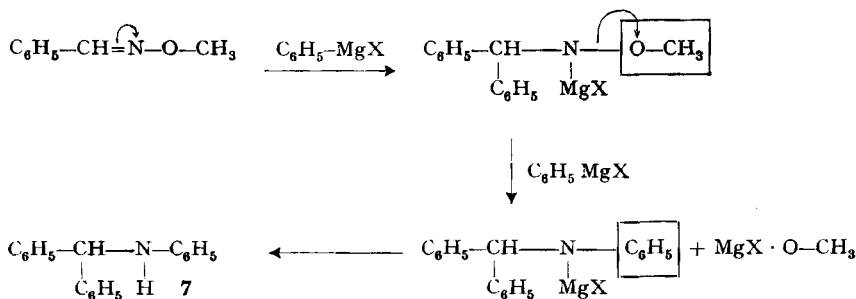
BUSCH & HOBEIN [5] haben Oxime, insbesondere Benzaldehyd-O-methoxim mit Phenylmagnesiumhalogenid behandelt (Schema 2) und dabei unter Ersatz der Methoxygruppe sekundäre Amine **7** erhalten. Spalt- und Umlagerungsprodukte erhielt auch GRAMMATICAKIS [6]. Im Falle von O-unsubstituierten Oximen haben CAMPBELL & CAMPBELL [7] die Bildung von Äthyleniminen und Aminoalkoholen nachgewiesen.

Schema 1



Im Hinblick auf diese Versuche verwendeten wir bei unsern eigenen Arbeiten Hydrazone und Oxime, deren N- und O-ständige H-Atome durch Alkylgruppen ersetzt waren. Ferner sahen wir bald, dass die SCHIFFSchen Basen leichter isolierbare Produkte lieferten als die Hydrazone und Oxime, so dass wir erstere als Testsubstanzen

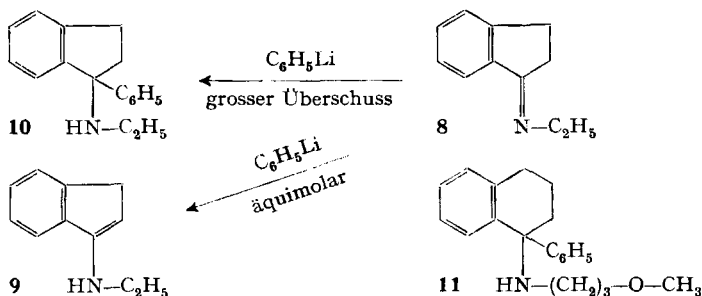
Schema 2



verwendeten. In Parallelversuchen liess sich feststellen, dass Organolithiumverbindungen [8] meist bessere Ausbeuten ergaben als Organomagnesiumverbindungen.

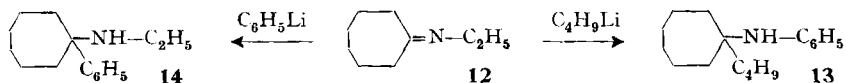
Umsetzungen mit SCHIFFSchen Basen. Als wir unsere Arbeiten in der Reihe der alicyclischen 5,6- und 7-Ring-Ketimine begannen, erschien eine Patentanmeldung von GODEFROI [9], die die Umsetzung von SCHIFFSchen Basen aus Cyclohexanon mit Phenyllithium beschrieb. In unsern eigenen Versuchen lieferten von den 3 erwähnten Ring-Ketimininen Cyclohexanonimine die besten Ausbeuten. Mit Cyclopentanonimininen (Cyclopentanon-äthylimin und Cyclopentanon-3-methoxypropylimin) konnten wir eine Umsetzung im Sinne einer Addition an die C=N-Bindung weder mit Butyllithium noch mit Phenyllithium erzielen.

Nach einigen, sehr unbeständigen Reaktionsprodukten zu schliessen, schien unter den gewählten Bedingungen eher ein Ausweichen der Doppelbindung in den Ring unter Bildung von Enaminen und Selbstkondensation einzutreten. Die glatte Reaktion mit den entsprechenden Sechsringen war zwar überraschend, doch wird zweifellos eine gewisse Spannung, die im Ring durch die exocyclische Ketimin-Doppelbindung hervorgerufen wird, durch die Addition aufgehoben, so dass die Entstehung spannungsfreier Sessel- oder Wannenformen eine Addition begünstigt. Solche Erleichterungen der Addition können im Fünfring nicht eintreten. Im Gegenteil, es wird bei ihm der trigonale Kohlenstoff (also die Iminform) gegenüber dem tetragonalen (also dem gesuchten Reaktionsprodukt) bevorzugt. α -Indanon-äthylimin **8** hingegen, ein Benzocyclopentanon-Derivat, lieferte mit Phenyllithium (falls in grossem Überschuss angewendet) das erwartete Additionsprodukt **10**, äquimolare Mengen führten zur Bildung eines Enamins **9**.

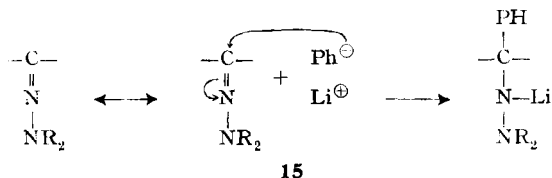


Dass α -Tetralon- γ -methoxypropylimin das gewünschte Anlagerungsprodukt lieferte, z. B. mit Phenyllithium **11**, war nach dem positiven Ergebnis mit Cyclohexanoniminen weniger überraschend.

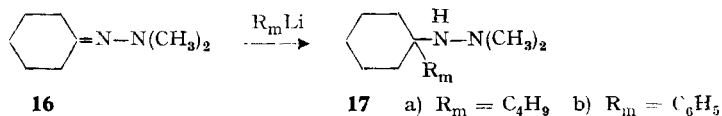
Cycloheptyliden-aethylimin **12** lieferte sowohl mit Butyllithium wie auch mit Phenyllithium die gesuchten Derivate **13** und **14**, freilich bis anhin in schlechter Ausbeute.



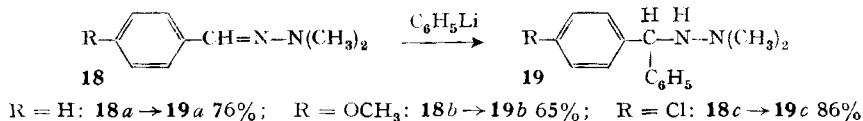
Die Hydrazone sollten mit Organometallverbindungen ähnlich reagieren wie die Imine, vorausgesetzt, dass man alle aktiven Wasserstoffatome durch Alkylgruppen substituiert. Freie Wasserstoffatome dürften der Grund für die in der Literatur beschriebenen Misserfolge sein, da sie zusätzliche N-Metall-Bindungen ergeben und damit die N-N-Bindung schwächen (vgl. Schema 1). Die durchgeführten Reaktionen zeigten, dass für die C=N-Bindung in den Hydrazonen eine ähnliche Polarisierung **15** angenommen werden muss wie in den Iminen, z. B.



Die Umsetzungen gehen zwar allgemein schlechter als mit den SCHIFFSchen Basen; doch konnten wir in der Hälfte der Fälle definierte Produkte fassen. So reagierte von den Hydrazonen der 3 erwähnten cycloaliphatischen Ketone nur das Cyclohexanon-dimethylhydrazon **16** zu den beiden Additionsprodukten **17a** und **17b**. Die Cyclopentanon- und Cycloheptanon-Derivate führten nicht zu den erwarteten Verbindungen.



Im Vergleich zu den Iminen scheint bei den Hydrazonen das zweite Stickstoffatom die Fähigkeit zur Polarisierung (15) abzuschwächen. Andererseits müssen Substituenten am Carbonyl-Kohlenstoff, die die Elektronendichte herabsetzen, die Addition erleichtern. Bereits das Benzaldehydhydrazon **18a** sollte eine solche Polarisierung zeigen, die im *p*-Methoxyderivat **18b** abgeschwächt, im *p*-Chlorderivat **18c** verstärkt sein sollte. Die mit Phenyllithium erhaltenen Resultate rechtfertigen diese Annahme, wie die angegebenen Ausbeuten für **19a**–**19c** zeigen.



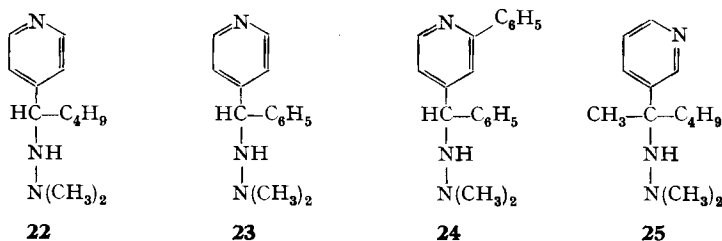
Die Versuche mit Butyllithium zeigten keine Umsetzungen oder sehr schlechte Ausbeuten wie folgende Aufstellung zeigt (**20**, **21**):



	a	b	c	d	e
R ₁ :	H	<i>p</i> -OCH ₃	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Cl
R ₂ :	H	H	H	<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -Cl
Ausbeute an 21 :	0%	0%	~1%	13%	32%

Diese Umsetzungen lassen eine geringe Reaktionsbereitschaft des Butyllithiums erkennen.

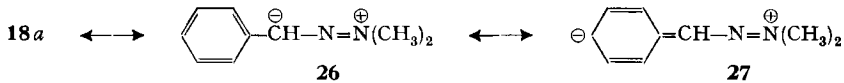
Die heterocyclischen Aldehyde, von denen wir die Pyridinaldehyde mit Erfolg untersuchten, sollten eine stärkere Positivierung des Carbonyl-Kohlenstoffs zeigen, insbesondere das α - und das γ -Derivat, und daher auch mit Butyllithium reagieren.



Das γ -Pyridinaldehyd-dimethylhydrazon lieferte mit Butyllithium in der Tat das gesuchte *N*-(1- γ -Pyridyl-pentyl)-1-*N'*'-dimethylhydrazin **22**. Die Umsetzung mit Phenyllithium verlief stürmischer und führte beim Aufarbeiten zu undestillierbaren Harzrückständen neben der gesuchten Verbindung **23**. Als wir eine Reaktion bei 36° durchführten, konnten wir aus diesen Rückständen als definiertes Produkt doppelter Addition **24** erhalten. Wir nehmen an, dass die zweite Phenylierung in der α -Stellung des Pyridinringes erfolgte, ist es doch schon lange bekannt, Pyridin mit Phenyllithium in α -Stellung zum oxydationsempfindlichen Dihydroderivat zu phenylieren [10]. γ -Acetylpyridin-hydrazon reagierte analog. Bei den Acetylpyridinen konnten wir auch eine Umsetzung in der β -Reihe (Bildung von **25**) beobachten, im Gegensatz zum Nicotinaldehyd-dimethylhydrazon. Keine definierten Umsetzungsprodukte konnten wir mit Picolinaldehyd-dimethylhydrazon gewinnen. Eine Addition schien stattzufinden; die starke Entwicklung flüchtiger Amine bei der Aufarbeitung mit Wasser spricht für ein unbeständiges Reaktionsprodukt. Übrigens sind auch die γ -Derivate **22** bis **24** unbeständig. Nach wenigen Tagen beginnt ihre Zersetzung.

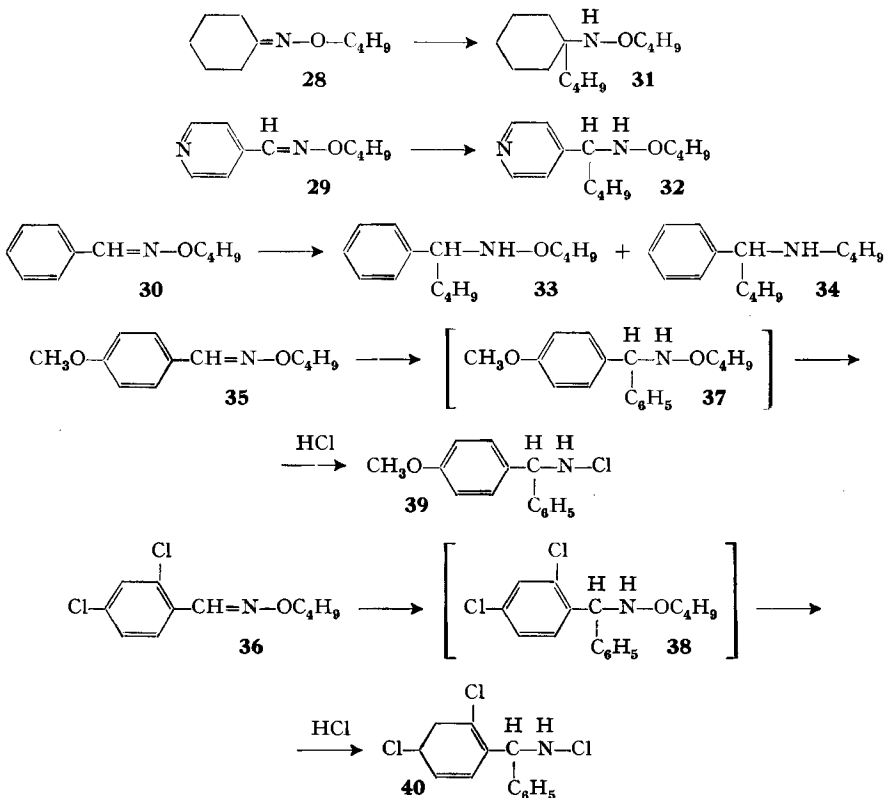
Die Konstitution der erhaltenen Additionsprodukte an Hydrazone war damit noch nicht bewiesen. Zwar sprachen alle Anzeichen für einen analogen Verlauf der Reaktion wie bei den SCHIFF-

schen Basen, doch ist immerhin bei den Hydrazonen eine Polarisierung der Doppelbindung vom zweiten Stickstoff her **26** und **27** zumindest zu diskutieren.



Eine solche Verteilung der negativen Ladung müsste in beiden Fällen schlussendlich ein Benzylhydrazinderivat $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-N}<$ ergeben. Nachdem die IR.-Spektren keine eindeutigen NH-Absorptionen zeigten, war ein exakter Beweis nötig. Hiefür benützten wir die Kernresonanz und klassische chemische Methoden. Die NMR.-Spektren wiesen eindeutig Signale auf, die für eine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH}$ -Gruppierung ($\delta = 4,94$ ppm, Me_4Si als Bezugssystem) und gegen eine Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$ - sprachen. Als Vergleichssubstanz hatten wir das bekannte Benzhydrylbutylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-CH-NHC}_4\text{H}_9$ hergestellt. Ein Signal, das stets bei $\delta = 2,25$ ppm auftrat, konnten wir dem Iminwasserstoff zuordnen (Auswanderung mit Trifluoressigsäure). Bei den Verbindungen **19c**, **21e** und **25** wurde ferner durch die Herstellung von N-Benzoylderivaten ein Beweis für die Richtigkeit der vorausgesetzten Strukturen erbracht (Anlagerung nach **19**, nicht nach **26** bzw. **27**).

Bei der *Umsetzung der Oxime* mit lithiumorganischen Verbindungen konnten wir ebenfalls in einigen Fällen Verbindungen erhalten, die durch Addition an die C=N-Bindung entstanden sein mussten. Die Reaktionen verliefen allgemein heftig und führten nur im Falle des Butyllithiums zu den gewünschten Produkten. Zur Untersuchung verwendeten wir u. a. die O-Butyloxime des Cyclohexanons **28**, des Isoni-



cotinaldehyds **29** und des Benzaldehyds **30**. Bei 0° oder noch tieferer Temperatur lieferten diese mit Butyllithium das N-[1-Butyl-cyclohexyl-(1)]-O-butyl-hydroxylamin **31**, bzw. das Pyridinderivat **32**, N-[1- γ -Pyridyl-pentyl-(1)]-O-butyl-hydroxylamin, und das Benzylderivat **33**, N-[1-Phenyl-pentyl-(1)]-O-butyl-hydroxylamin. Grosse Destillationsrückstände zeugten vom wenig einheitlichen Verlauf; unter anderem wurden auch Sauerstoff freie Verbindungen, nach Analyse von der Struktur **34** (vgl. auch Schema 2), gefasst. Diese Hydroxylamine sind schwache Basen (pK_s für **31** = 3,72). Zur Sicherstellung der Konfiguration wurde vom Cyclohexylderivat **31** ein Kernresonanzspektrum aufgenommen, das sich auszeichnet in die angenommene Formel einfügte [1 Aminwasserstoff (δ = 5,00 ppm, breit), 2 H α -ständig zu O (δ = 3,58 ppm, Triplett), 26 aliphatische bzw. alicyclische Wasserstoffatome (δ = 0,7–1,9 ppm), total 29 H].

Phenyllithium lieferte mit den gleichen Oximen unter heftiger Reaktion nicht destillierbare Harze. In zwei Fällen, dem *p*-Methoxybenzaldehyd-butylloxim **35** und dessen Dichloranalogen **36** gelang es jedoch aus der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit Chlorwasserstoff N-Chloramine kristallin abzuscheiden, nämlich die N-Chlorbenzhydrylamine **39** und **40**³⁾, die eindeutig für den richtigen Gang der Anlagerung zu den unbeständigen Benzhydrylhydroxylaminen **37** und **38** sprechen.

Damit dürfte der Beweis erbracht sein, dass die Addition von Organometallverbindungen an Hydrazone und Oxime ohne Spaltung der N-N-, bzw. der N-O-Bindung möglich ist.

Experimenteller Teil⁴⁾

*I. SCHIFFSche Basen*⁵⁾. Die meisten der verwendeten SCHIFFSchen Basen waren bereits bekannt. Zu ihrer Herstellung wurde 1 Mol Carbonyl-Verbindung und 1 Mol des primärenamins (Butylamin, γ -Methoxypropylamin) ohne oder mit Lösungsmittel (Benzol, 2–3 Volumina) so lange gekocht, bis die berechnete Menge Wasser abgespalten war. Im Falle des Äthylamins rührte man 12 Std. im geschlossenen Gefäss und entfernte das gebildete Wasser mit KOH-Pillen. Die auf beide Arten erhaltenen Imine wurden im Vakuum destilliert; Ausbeuten 60–90%.

Cyclohexyliden-n-butylamin, Sdp. 61°/12 Torr.

12: *Cycloheptyliden-äthylamin*, Sdp. 75–79°/17 Torr.

Cycloheptyliden- γ -methoxypropylamin, Sdp. 120°/3 Torr.

8: *α -Indyliden-äthylamin*, Sdp. 130–132°/12 Torr.

α -Tetrahydro-naphthyliden- γ -methoxypropylamin, Sdp. 150–155°/12 Torr.

Isonicotyliden- γ -methoxypropylamin, Sdp. 149–152°/12 Torr.

Die durch Umsetzung mit den metallorganischen Verbindungen erhaltenen Substanzen sind in Tab. 1 aufgeführt.

*II. Dimethylhydrazone*⁵⁾. Die Hydrazone wurden nach den Methoden der Literatur gewonnen: meist aus äquivalenten Mengen Carbonylverbindung und Dimethylhydrazin ohne Lösungsmittel. Das entstehende Wasser wurde mit festem Kaliumhydroxid gebunden oder mit Benzol azeotrop abdestilliert. Die Dimethylhydrazone sind destillierbare oder kristallisierbare Verbindungen.

16: *Cyclohexanon-dimethylhydraxon*, Sdp. 65°/12 Torr.

18b: *Anisaldehyd-dimethylhydraxon*, Sdp. 151–154°/12 Torr.

18c: *p-Chlorbenzaldehyd-dimethylhydraxon*, Sdp. 143–146°/12 Torr, Smp. 69°.

³⁾ Die 2 Verbindungen setzen Jod aus Kaliumjodidlösung frei.

⁴⁾ Die Smp. sind nicht korrigiert.

⁵⁾ SCHIFFSche Basen, Hydrazone und Oxime wurden meist nicht analysiert; Herstellungsweise und Umsetzungsprodukte bestätigen die Zusammensetzung.

20d: 2,4-Dichlorbenzaldehyd-dimethylhydrazon, Smp. 42–43°.

3-Acetylpyridin-dimethylhydrazon, Sdp. 117–120°/12 Torr.

4-Acetylpyridin-dimethylhydrazon, Sdp. 117–122°/12 Torr.

Die mit den lithiumorganischen Verbindungen erhaltenen Umsatzprodukte finden sich in Tab. 2.

III. O-Butyloxime⁵). **28**: Cyclohexanon-O-butyloxim, Sdp. 96°/13 Torr.

30: Benzaldehyd-O-butyloxim, Sdp. 72–74°/0,1 Torr.

29: Isonicotinaldehyd-O-butyloxim, Sdp. 72–75°/0,5 Torr.

Butoxylamin-hydrochlorid wurde aus N-Hydroxyurethan nach FULLER & KING [11] gewonnen.

Die O-Butyloxime liessen sich wie folgt herstellen: 0,15 Mol Carbonyl-Verbindung in 50 ml abs. Alkohol und 25 ml abs. Pyridin werden mit 0,16 Mol Butoxylamin-hydrochlorid versetzt. Meist tritt Selbsterwärmung ein. Nach 6–8 Std. wird mit 100 ml Wasser versetzt und das Oxim mit Äther extrahiert und mit Wasser gewaschen. Destillation des Ätherrückstandes liefert die reine Verbindung.

Die mit den lithiumorganischen Verbindungen erhaltenen Produkte sind in Tab. 3 aufgeführt. Es finden sich dort auch die Analysen für die N-Chloramine **39** und **40**, die beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Ätherlösung des Reaktionsproduktes von *p*-Methoxy- bzw. 2,4-Dichlorbenzaldehyd-O-butyloxim mit Phenyllithium erhalten wurden.

IV. Umsetzungen mit Lithiumorganischen Verbindungen. Die beiden hauptsächlich verwendeten Methoden sind im folgenden aufgeführt (erhaltene Produkte vgl. Tab. 1–3).

Methode A: 0,1 Mol SCHIFFSche Base, Hydrazon oder Oxim werden in 50–150 ml abs. Äther gelöst und zu einer Lösung von Phenyllithium (aus 0,2 Mol Lithium in 150 ml abs. Äther durch Zutropfen von 0,1 Mol Brombenzol in 50 ml Äther und nachheriges Erwärmen unter Rückfluss hergestellt) bei –10° bis +36° unter Einleiten von Stickstoff zugetropft. Die Lösung wird noch 2–12 Std. gerührt, mit Wasser unter Eiskühlung zerlegt, der Äther abgetrennt und der Rückstand destilliert, oder aber die Ätherlösung mit 2N Säure ausgezogen und die Base mit 5N Lauge abgeschieden, in Äther aufgenommen und der Ätherrückstand ebenfalls destilliert.

Methode B: 0,25 Mol SCHIFFSche Base, Hydrazon oder Oxim werden in 100 ml abs. Äther vorgelegt und auf 0° gekühlt. Unter Überleiten von trockenem Stickstoff lässt man 0,25 Mol Butyllithium als 23,6-proz. Lösung in Heptan (käuflich) zutropfen. (Bei schlecht verlaufenden Ansätzen wurde jeweils eine Kontrollreaktion mit selbst aus Li-Draht und Butylbromid in Äther hergestelltem Butyllithium durchgeführt.) Nach beendetem Zutropfen nimmt man das Kühlbad weg und rührt noch 4 Std. Das Reaktionsgemisch wird unter Eiskühlung mit Wasser zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase wird mit total 250 ml 2N Salzsäure ausgezogen, die Base mit 5N Natronlauge abgeschieden und wiederum in Äther aufgenommen. Den Ätherrückstand destilliert man im Hochvakuum.

V. N-Benzoyl-Derivate der Hydrazine **19c**, **21e** und **25** (Tab. 2): hergestellt aus jeweils 0,02 Mol Hydrazinderivat in 10 ml Pyridin und 0,02 Mol (3 g) Benzoylchlorid; aus 60-proz. Alkohol umkristallisiert.

N-Benzoyl-N-(phenyl-*p*-chlorphenyl-methyl)-N',N'-dimethyl-hydrazin aus **19c**, Smp. 146°.

C₂₂H₂₁ON₂Cl Ber. C 72,42 H 5,80 N 7,68% Gef. C 72,38 H 5,90 N 7,57%

N-Benzoyl-N-[1-(3,4-dichlorphenyl)-pentyl-(1)]-N',N'-dimethyl-hydrazin aus **21e**. Nicht kristallisierendes, aber destillierbares zähes Öl. Die nicht schön stimmende Analyse liess sich durch weitere Destillation nicht verbessern; sie zeigt jedoch eindeutig ein Benzoylderivat an. Sdp. 163°/0,05 Torr.

C₂₀H₂₄ON₂Cl₂ Ber. C 63,33 H 6,38 N 7,39% Gef. C 62,83 H 5,85 N 7,67%

N-Benzoyl-N-[2-pyridyl-hexyl-(2)]-N',N'-dimethyl-hydrazin aus **25**. Nicht kristallisierendes, destillierbares zähes Öl. Sdp. 139–145°/0,05 Torr.

C₂₀H₂₇ON₂ Ber. C 73,81 H 8,38 N 13,91% Gef. C 73,86 H 8,61 N 14,09%

Wir möchten Herrn Dr. R. ZÜRCHER für die Aufnahme und Diskussion der IR.- und NMR.-Spektren und Herrn Dr. W. PADOWETZ für die Ausführung der Mikroanalysen herzlich danken.

Tabelle 1. *Umsatzprodukte von Schiff'schen Basen mit Butyl- und Phenyllithium*

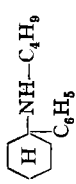
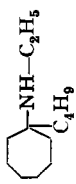
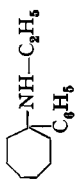
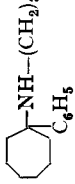
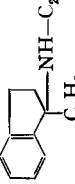
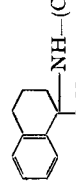
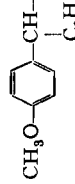
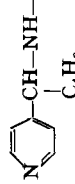
Nr.	Formel und Name	Smp. °C HCl	Sdp. °C Base	Base bzw. HCl	Analyse %			Methode
					C	H	N	
		243	85-90 2 mm	ber. gef.	83,05 83,14	10,89 10,84	6,05 5,91	A
13	[1-Butyl-cycloheptyl-(1)]-äthyl-amin 		119-122 14 mm	ber. gef.	79,11 79,01	13,79 13,74	7,10 7,26	B
14	[1-Phenyl-cycloheptyl-(1)]-äthyl-amin 	214	91 0,1 mm	ber. gef.	70,98 70,76	9,53 9,74	5,52 5,35	A
	[1-Phenyl-cycloheptyl-(1)]-(γ-methoxy-propyl)-amin 	191	110 0,05 mm	ber. gef.	68,55 68,27	9,48 9,44	11,90 12,11	A
10	[1-Phenyl-indanyl-(1)]-äthyl-amin 	195-196	128-132 2 mm	ber. gef.	74,57 74,32	7,36 7,43	5,12 4,98	A
11	[1-Phenyl-tetra-hydro-naphthyl-(1)]-(γ-methoxy-propyl)-amin 	199-200	160-163 4 mm	ber. gef.	72,38 72,09	7,90 7,85	10,68 10,60	A
	(Phenyl- <i>p</i> -methoxyphenyl-methyl)-butyl-amin 	176	139-142 0,1 mm	ber. gef.	70,68 70,45	7,91 7,70	4,58 4,65	A
	[1-γ-Pyridyl-pentyl-(1)]-(γ-methoxypropyl)-amin 		130-137 0,06 mm	ber. gef.	71,14 71,77	10,24 10,42	11,81 11,63	B

Tabelle 2. Umsatzprodukte von Dimethylhydrazonen mit Butyl- und Phenyllithium



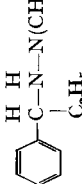
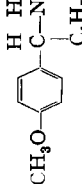
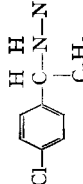
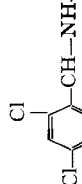
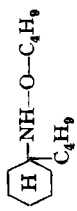
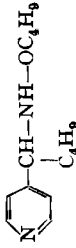
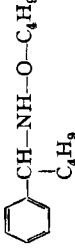
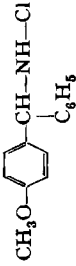
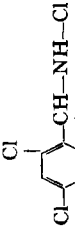
Nr.	Formel und Name	Smp. °C HCl	Sdp. °C Base	Base bzw. HCl	Analyse %				Methode
					C	H	N	Cl	
17a	 N-(1-Butyl-cyclohexyl-1)- N',N'-dimethyl-hydrazin	106		HCl ber. gef.	61,38 11,59 61,22 11,67	11,93 11,89		B	
17b	 N-(1-Phenyl-cyclohexyl-1)- N',N'-dimethyl-hydrazin	196-197	102-107 4 Torr	HCl ber. gef.	65,99 9,10 65,64 9,35	11,00 10,69		A	
19a	 N-(1,1-Diphenylmethyl)- N',N'-dimethyl-hydrazin	198	98-100 0,1 Torr	HCl ber. gef.	68,56 7,29 68,57 7,42	10,66 10,46		A	
19b	 N-(Phenyl- <i>p</i> -methoxy- phenyl-methyl)-N',N'- dimethyl-hydrazin	154	129-134 0,1 Torr	HCl ber. gef.	65,63 7,23 65,63 7,33	9,57 9,27		A	
19c	 N-(Phenyl- <i>p</i> -chlorophenyl- methyl)-N',N'-dimethyl- hydrazin	198	118-122 0,05 Torr	HCl ber. gef.	79,11 13,79 79,01 13,74	7,10 7,26		A	
21	 N-[(2,4-Dichlorophenyl)- pentyl-(1)]-N',N'- dimethyl-hydrazin	162-165	110 0,1 mm	HCl ber. gef.	50,10 6,79 49,76 6,86	34,12 34,36		B	

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Formel und Name	Smp. °C HCl	Sdp. °C Base	Base bzw. HCl	Analyse %				Methode		
					C	H	N	Cl			
21	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ <p>N-[1-(3,4-Dichlorphenyl)- pentyll-1)]-N',N'- dimethyl-hydrazin</p>	164-167	121 0,09 mm	ber. gef.	50,10 49,90	6,79 6,88			34,12 34,15	B	
22	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_9 \\ \\ \text{CH}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ <p>N-[1-γ-Pyridyl-pentyl-(1)]- N',N'-dimethyl-hydrazin</p>		145-148 12 mm	Base ber. gef.	68,24 68,02	10,50 10,38	19,85 19,65				B
23	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>N-(γ-Pyridyl-phenyl- methyl)-N',N'-dimethyl- hydrazin</p>		120 0,2 mm	Base ber. gef.	73,97 74,23	7,54 7,66	18,49 17,73				A
24	$\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>N-[Phenyl-α-phenyl- pyridyl-(γ)-methyl]- N',N'-dimethyl-hydrazin</p>		165 0,2 mm	Base ber. gef.	79,17 79,14	6,98 7,01	13,85 13,48				A
25	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{N} \end{array}$ <p>N-[2-β-Pyridyl-hexyl-(2)]- N',N'-dimethyl-hydrazin</p>		105-110 0,06 mm	Base ber. gef.	70,54 70,52	10,47 10,20	18,99 19,30				B
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>N-[1-Phenyl-1-pyridyl- (γ)-äthyl-(1)]-N',N'- dimethyl-hydrazin</p>		115-120 0,05 mm	Base ber. gef.	74,65 75,04	7,94 7,63	17,41 16,56				A

Tabelle 3. *Umsatzprodukte von O-Butyloximen mit Butyl- und Phenyllithium*

Nr.	Formel und Name	Sdp. °C Base bzw. Smp. °C	Base bzw. HCl	Analyse %			Methode
				C	H	N	
31	 N-[1-Butyl-cyclohexyl- (1)]-O-butyl-hydroxylamin	135-137 12 Torr	ber. gef.	73,95 74,44	12,86 13,02	6,16 6,29	B
32	 N-[1-γ-Pyridyl-pentyl- (1)]-O-butyl-hydroxylamin	97-116 0,04 Torr	ber. gef.	71,14 71,47	10,24 10,00	11,85 12,22	B
33	 N-[1-Phenyl-pentyl- (1)]-O-butyl-hydroxylamin	105-113 0,1 Torr	ber. gef.	76,54 76,44	10,71 10,57	5,95 6,49	B
39	 (Phenyl- <i>p</i> -methoxyphenyl- methyl)-chloramin	221	ber. gef.	67,88 68,12	5,70 5,85	5,65 5,42	
40	 [Phenyl-(2,4-dichloro- phenyl)-methyl]-chloramin	256	ber. gef.	54,52 54,79	3,51 3,70	4,89 4,68	

SUMMARY

The addition of organometallic compounds to SCHIFF bases, hydrazones, and oximes was studied. It is shown that, contrary to statements in the literature, hydrazones and oximes may give rise to the same type of C-alkylation and C-arylation as already known for SCHIFF bases.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,
Pharmazeutische Abteilung
und Institut für allgemeine und organische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vgl. z. B. A. MARXER, *Helv.* **24**, 209E (1941).
 - [2] M. BUSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2691 (1904).
 - [3] M. BUSCH & A. RINCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 1761 (1905).
 - [4] P. GRAMMATICAKIS, *C. r. hebd. Seances Acad. Sci.* **206**, 1307 (1938); **208**, 287 (1939); **208**, 1910 (1939).
 - [5] M. BUSCH & R. HOBEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40**, 2096 (1907).
 - [6] P. GRAMMATICAKIS, *C. r. hebd. Seances Acad. Sci.* **210**, 716 (1940).
 - [7] K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL, J. F. McKENNA & E. P. CHAPUT, *J. org. Chemistry* **8**, 103 (1943); K. N. CAMPBELL, B. K. CAMPBELL, L. G. HESS & I. J. SCHAFFNER, *ibid.* **9**, 184 (1944).
 - [8] Vgl. K. ZIEGLER & H. COLONIUS, *Liebigs Ann. Chem.* **479**, 135 (1930).
 - [9] E. F. GODEFROI (PARKE, DAVIS & Co.), D. A. S. 1112070 (U.S. Prior. v. 19. 9. 1957).
 - [10] K. ZIEGLER & H. ZEISER, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 174 (1931).
 - [11] A. T. FULLER & H. KING, *J. chem. Soc.* **1947**, 965.
-