

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 8 · SEITE 3011 – 3428

Dieses Heft wurde am 5. August 1985 ausgegeben.



Versuche zur Darstellung von Endiazeniumsalzen

*Holger Lerche, Hans Fischer und Theodor Severin**

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

Eingegangen am 17. August 1984

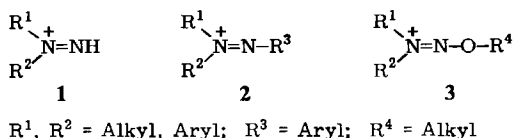
Glyoxal- (**4**) und Methylglyoxal-monodimethylhydrazon (**13**) werden durch Trifluormethansulfonsäure-alkylester am Sauerstoff zu (Alkoxyvinyl)diazoniumsalzen **9** bzw. **14** alkyliert. *N*-Silylierte Enhydrazine **16** und **18** ergeben mit Brom in Pentan feste, hydrophile Verbindungen, für die die Strukturen von Endiazeniumsalzen **19** oder α -Bromhydrazonen **20** bzw. Ammoniumsalzen **21** diskutiert werden. Diese Verbindungen addieren Alkohole, Amine, Thiole sowie Indol als Nucleophile am C-Atom 2 unter Bildung der Hydrazone **24a–i**.

Experiments to Form Enediazenium Salts

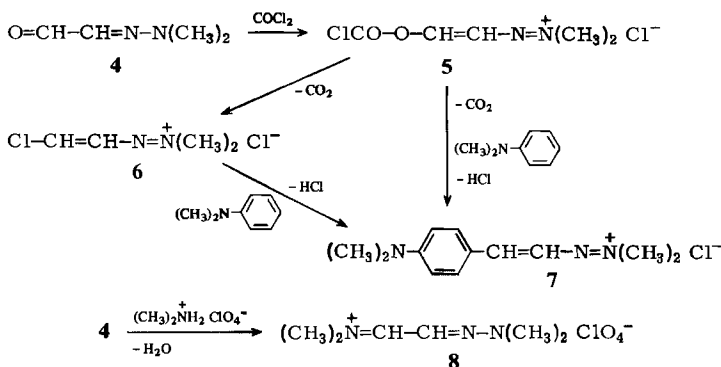
(2-Alkoxyvinyl)diazonium salts **9** and **14** are obtained by *O*-alkylation of glyoxal- (**4**) and methylglyoxal monodimethylhydrazone (**13**), resp., with alkyl trifluoromethanesulfonates. Bromination of *N*-(trimethylsilyl)enehydrazines **16** and **18** in pentane leads to the formation of solid, hydrophilic substances, for which the structures of enediazenium salts **19**, α -bromohydrazones **20**, or ammonium salts **21** are discussed. These compounds react with nucleophiles (alcohols, amines, thiols, and indole) to give hydrazones **24a–i** substituted at C-2.

1-Alkyl-1-arylhydrazine lassen sich elektrochemisch oder nach anderen Verfahren (z.B. mit Halogenen) zu instabilen Diazoniumsalzen **1** oxidieren¹⁾. Diese Verbindungen reagieren mit Nucleophilen, wie z.B. Carbanionen CH-acider Ketone. Stabilere Diazoniumsalze der Struktur **2** erhält man aus trisubstituierten Hydrazinen durch Oxidation mit Silber-Ionen oder auch elektrochemisch²⁾. Azogruppen

als Brücken in Ringsystemen sind mit Methyljodid in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat alkylierbar^{2c,3)}. Hünig und Mitarbb.⁴⁾ haben aus Nitrosaminen Alkoxydiazoniumsalze **3** dargestellt und Reaktionen dieser Verbindungen untersucht.



Über die Darstellung einiger Endiazoniumsalze konnten wir bereits berichten⁵⁾. Ausgehend von der Annahme, daß Glyoxal-monodimethylhydrazon (**4**) als aza-vinyloges Dimethylformamid angesehen werden kann, haben wir es zunächst mit Phosgen, dann mit Dimethylanilin umgesetzt. Dabei entsteht wahrscheinlich das tiefviolette, durch die Dimethylaminogruppe resonanzstabilisierte Diazoniumsalz **7**. Das Hydrazon **4** bildet mit Phosgen zunächst einen Komplex, der langsam Kohlendioxid entwickelt. Vermutlich geht das Addukt **5** dabei in das Chlorvinylidiazoniumsalz **6** über. Weder **6** noch **7** konnten wir bisher in reiner Form isolieren.



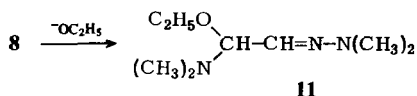
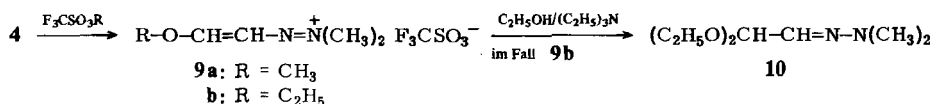
Erhitzt man **4** mit Dimethylammonium-perchlorat in Methanol, so bildet sich das recht stabile Salz **8**⁶⁾. Diese Verbindung ist jedoch mehr als Hydrazono-imoniumsalz anzusehen.

Wir haben versucht, Endiazoniumsalze mit verschiedenartigen Substituenten darzustellen und sie durch Spektren bzw. Umsetzungen mit Nucleophilen zu charakterisieren.

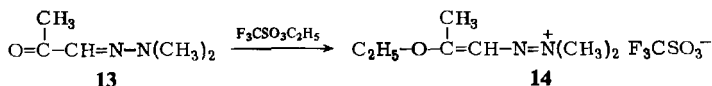
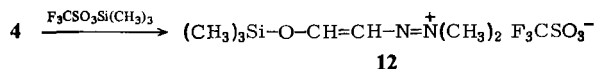
Dimethylhydrazone von Aldehyden und Ketonen werden durch Methyljodid am endständigen Stickstoff zu Alkylidenhydraziniumsalzen alkyliert. **4** reagiert mit Methyljodid unter vergleichbaren Bedingungen jedoch nicht. Versetzt man **4** in Chloroform oder einem anderen aprotischen Lösungsmittel jedoch mit Trifluormethansulfonsäure-methylester, so bildet sich das in Lösung bei Raumtemperatur stabile *O*-Methylierungsprodukt **9a**. Im NMR-Spektrum von **9a** (in CDCl_3) findet man für die Methinprotonen zwei Dubletts bei 8.50 und 7.49 ppm, für die *O*-Methylgruppe ein Singulett bei 4.42 sowie für die *N*-Methylgruppen zwei Singulett bei 4.07 und 3.80 ppm. Die Ausgangssubstanz **4** zeigt dagegen zwei

Doublets bei 9.40 und 6.70 ppm sowie nur ein Singulett für die *N*-Methylgruppen bei 3.30 ppm. Die *O*-Alkylierung von **4** und die damit verbundene Umwandlung in ein Diazeniumsalz wird im NMR-Spektrum also durch die Aufspaltung und Tieffeldverschiebung des *N*-Methylgruppensignals deutlich. Den gleichen Effekt beobachtet man bei *O*-Alkylierung von Dimethylformamid. Die Verbindung **9a** ist als Vinylloges der Hünigischen Diazeniumsalze **3** anzusehen. **9b** addiert Alkoholat zu dem Acetal **10**.

Die Addition von sek. Aminen an das Salz **9** zum *N,O*-Acetal bereitet Schwierigkeiten. Andererseits ist **11** durch Addition von Alkoholat an das Salz **8** leicht zugänglich⁷⁾.



11 ist als azavinylöger Aminaether anzusehen. Dieser Auffassung entsprechend kondensiert **11** ebenso wie die vom Dimethylformamid abgeleiteten Aminaether leicht mit verschiedenen CH-aciden Verbindungen. Über derartige Umsetzungen werden wir gesondert berichten. Mit Trimethylsilyl-triflat reagiert **4** zum *O*-silylierten Salz **12**. Dessen NMR-Spektrum ist dem von **9a** vergleichbar in bezug auf die Lage der Signale. Allerdings erscheint für die beiden *N*-Methylgruppen nur ein Singulett. Methylglyoxal-monodimethylhydrazon (**13**) wird durch Ethyltriflat ebenfalls am Sauerstoff alkyliert, in Lösung langsamer als **4**. Vereinigt man die Komponenten ohne Lösungsmittel, so bildet sich **14** in exothermer Reaktion.

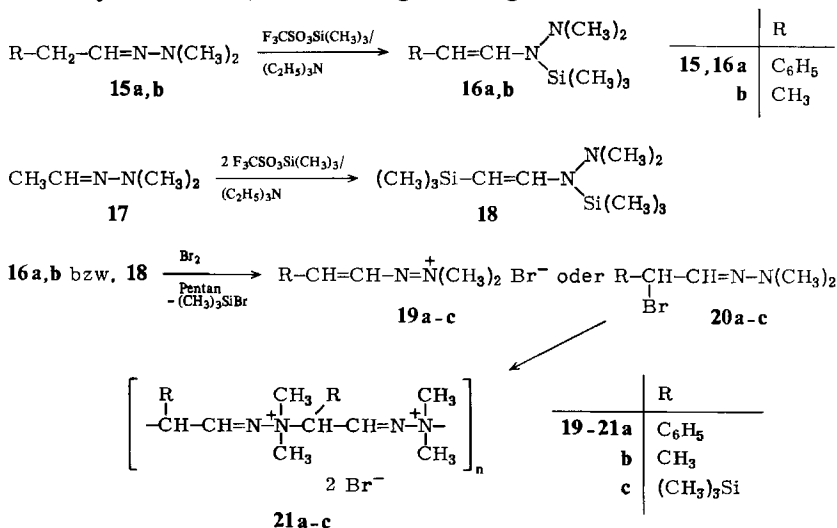


Die Diazeniumsalze **9**, **12** und **14** enthalten stabilisierende Heteroatome an der Vinylgruppe. Wir haben versucht, Vinyl Diazeniumsalze mit andersartigen Substituenten darzustellen. Einen besonders einfachen Weg zur Synthese der gewünschten Substanzgruppe fanden wir in der Umsetzung silylierter Enhydrazine mit Halogenen.

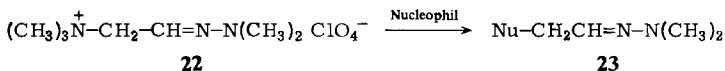
Nach Untersuchungen von Ahlbrecht und Düber⁸⁾ lassen sich Schiff'sche Basen mit Trimethylsilyl-triflat am Stickstoff silylieren. Aus Phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon und Propionaldehyd-dimethylhydrazon erhielten wir auf diese

Weise die Silylderivate **16a** und **b**. Acetaldehydhydrazon **17** ergibt so nur das *C,N*-bissilylierte Produkt **18**.

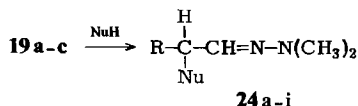
Die Verbindungen **16a**, **b** und **18** ergeben, in Pentan gelöst, auf Zusatz von Brom feste gelbe Niederschläge, die sich auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur nicht verändern. Auf Grund von Folgereaktionen, insbesondere mit verschiedenen Nucleophilen, halten wir es für wahrscheinlich, daß den so dargestellten Substanzen die Strukturen von Endiazoniumsalzen **19a–c** zuzuordnen sind. Gegen das Vorliegen von α -Bromhydrazonen **20** spricht, daß auch die niedermolekularen Derivate von **16b** und **18** als hydrophile Festsubstanz erhalten werden. Jedenfalls sollte das Halogen bei Verbindungen des Typs **20** leicht ablösbar sein, da der endständige Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar die Ablösung erleichtert. Dies ist der wesentliche Unterschied gegenüber α -halogenierten Iminen. Die Verbindungen **19a–c** sind auch als azavinyloge Imoniumbromide anzusehen, von denen ja bekannt ist, daß sie ionogen vorliegen⁹⁾.





Schwächt man die Basizität am endständigen Stickstoff, so sind allerdings α -Halogenhydrazone als stabile Verbindungen isolierbar. Ein Beispiel hierfür ist das Tosylhydrazon des 2-Chlorcyclohexanons¹⁰⁾. Es wäre auch denkbar, daß die zunächst gebildeten α -Bromhydrazone zu Ammoniumsalzen der Struktur **21** reagieren. Dabei könnten lineare oder Ringverbindungen entstehen. Früher haben wir gezeigt, daß in (Trimethylammonio)acetaldehyd-dimethylhydrazon-perchlorat (**22**) die Ammoniumgruppe verdrängt werden kann¹¹⁾.



Die aus den silylierten Enhydrazinen mit Halogenen erhaltenen Verbindungen reagieren jedoch mit Nucleophilen wesentlich rascher und bei tieferen Temperaturen als das Hydrazon **22**.

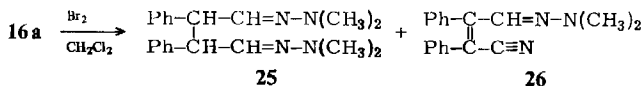


	R	Nu		R	Nu
24 a	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ N	f	CH ₃	
b	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ O	g	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₂ N
c	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ S	h	(CH ₃) ₃ Si	C ₂ H ₅ S
d	C ₆ H ₅	CH ₃ Li (statt NuH)	i	H	
e	CH ₃	(CH ₃) ₂ N			

Die Verbindungen **19 a–c** sind leicht in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser und Methanol, aber auch in Methylenchlorid löslich. Dabei tritt Zersetzung ein, so daß eindeutige Spektren nicht erhalten werden konnten. Charakteristisch sind Umsetzungen mit verschiedenen Nucleophilen. Alkohole, Thiole und sekundäre Amine addieren sich in Gegenwart von Triethylamin als Anionen jeweils an C-2. **19 a** ließ sich auch mit Methyllithium umsetzen. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **24 a–i** in mittlerer bis guter Ausbeute dargestellt. Wichtig ist, daß man die Salze in suspensierter Form umsetzt. Löst man vor Zugabe des Nucleophils, so treten Zersetzungsreaktionen in den Vordergrund.

Aus **19 b** und **c** erhält man mit Indol die Indolderivate **24 f** und **i**. Auffallend ist dabei, daß bei der Umsetzung von **19 c** die C-Silylgruppe abgespalten wird; möglicherweise erfolgt die Solvolyse bei der Aufarbeitung.

Bei der Bromierung der Trimethylsilyl-enhydrazine in Pentan fallen die Reaktionsprodukte als feste Niederschläge aus und werden so einer Weiterreaktion entzogen. Führt man dagegen die Bromierung von **16 a** in Methylenchlorid aus, so erhält man ein chromatographisch trennbares Gemisch von Verbindungen. Als Hauptkomponente ist das durch Dimerisierung gebildete Bishydrazon **25** isolierbar. Es ist anzunehmen, daß das zunächst entstandene Diazeniumsalz **19 a** mit überschüssigem Enhydrazin **16 a** zu **25** reagiert. Als Nebenprodukt fällt das Nitril **26** an.



Zur Zeit untersuchen wir den Einfluß verschiedenartiger Substituenten auf die Stabilität von Endiazeniumsalzen.

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. — ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360A (interner Standard Tetramethylsilan, δ = 0.00), Lösungsmittel CDCl₃. — Massenspektren: Varian CH 7 bei 70 eV und 250°C Ionenquellen-

temperatur. — Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). — Siedepunkte (unkorr.): Mikrodestillation im Kugelrohr (Büchi GKR-50).

2-(2-Methoxyvinyl)-1,1-dimethyldiazonium-trifluormethansulfonat (9a): Äquimolare Mengen Glyoxal-monodimethylhydrazon (**4**)¹²⁾ und Trifluormethansulfonsäure-methylester in CDCl₃ ergeben eine tiefrote Lösung, die einige Stunden haltbar ist. — ¹H-NMR: δ = 8.50 und 7.49 (2 d, *J* = 9 Hz; je 1 H, 2 CH), 4.42 (s; 3 H, OMe), 4.07 und 3.80 (2 s; je 3 H, NMe₂).

Diethoxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (10)¹³⁾: 1.0 g (10 mmol) **4** — gelöst in 20 ml Methylchlorid — werden unter Eiskühlung mit 1.78 g (10 mmol) Trifluormethansulfonsäure-ethylester versetzt. Man läßt die Lösung 1 h bei 30°C stehen, kühlt erneut im Eisbad und versetzt mit einer Mischung von je 2 ml Ethanol und Triethylamin. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. dampft man i. Vak. ein und destilliert. Das farblose Öl ist den Spektren nach identisch mit der Verbindung, die bei der Umsetzung von Glyoxal-monodiethylacetal und *N,N*-Dimethylhydrazin in Wasser entsteht. Sdp. 50°C/0.05 Torr, Ausb. 1.15 g (65%). — IR: 1550 cm⁻¹ (C=N). — ¹H-NMR: δ = 6.55 und 4.90 (2 d, *J* = 6 Hz; je 1 H, 2 CH), 3.67 und 3.63 (2 q, *J* = 7 Hz; 4 H, 2 CH₂), 2.85 (s; 6 H, NMe₂), 1.23 (t, *J* = 7 Hz; 6 H, 2 CH₃).

(Dimethylamino)ethoxyacetaldehyd-dimethylhydrazon (11): Die Lösung von 2.27 g (10 mmol) **8**⁶⁾ in 20 ml Ethanol wird mit 230 mg Natrium — gelöst in 10 ml Ethanol — versetzt. Nach 1 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird bei 30°C i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Ether gerührt und filtriert. Das Filtrat wird erneut i. Vak. eingedampft, der Rückstand nochmals mit 50 ml Ether gerührt, filtriert und i. Vak. eingengt. Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.3 Torr, Ausb. 0.88 g (71%). — IR: 1515, 1380, 1160 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 6.53 und 4.29 (2 d, *J* = 6 Hz; je 1 H, 2 CH), 3.60 und 1.22 (q und t, *J* = 7 Hz; 2 und 3 H, OC₂H₅), 2.84 (s; 6 H, N₂Me₂), 2.40 (s; 6 H, NMe₂).

C₈H₁₉N₃O (173.3) Ber. C 55.46 H 11.05 N 24.65 Gef. C 54.93 H 10.98 N 24.94

1,1-Dimethyl-2-[2-(trimethylsilyloxy)vinyl]diazonium-trifluormethansulfonat (12): Wie unter **9a** mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester. Die rote Lösung ist einige Tage bei Raumtemp. haltbar. — ¹H-NMR: δ = 8.55 und 7.45 (2 d, *J* = 9 Hz; je 1 H, 2 CH), 3.93 (s; 6 H, NMe₂), 0.51 (s; 9 H, SiMe₃).

2-Oxopropanal-1-dimethylhydrazon (13): 8.9 ml (50 mmol) einer wäßr. 40proz. Methylglyoxallösung werden unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 3.0 g (50 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. extrahiert man 3mal mit 10 ml Methylchlorid, trocknet über Calciumchlorid und dampft i. Vak. ein. Blaßgelbes Öl, Sdp. 100°C/0.1 Torr, Ausb. 3.59 g (63%). — IR: 1650 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: δ = 6.57 (s; 1 H, CH), 3.16 (s; 6 H, NMe₂), 2.31 (s; 3 H, CH₃).

C₅H₁₀N₂O (114.2) Ber. C 52.61 H 8.83 N 24.54

Gef. C 52.51 H 8.71 N 24.30 Molekülmasse 114 (MS)

2-(2-Ethoxy-1-propenyl)-1,1-dimethyldiazonium-trifluormethansulfonat (14): Aus äquimolaren Mengen **13** und Trifluormethansulfonsäure-ethylester in CDCl₃ nach einigen Stunden oder sofort nach tropfenweiser Zugabe des Methylierungsmittels zu **13** unter Eiskühlung. — ¹H-NMR: δ = 7.36 (s; 1 H, CH), 4.66 (q, *J* = 7 Hz; 2 H, CH₂), 4.02 und 3.73 (2 s; je 3 H, NMe₂), 2.62 (s; 3 H, CH₃), 1.54 (t, *J* = 7 Hz; 3 H, CH₃).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 16a, b und 18: In eine Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Aldehydhydrazons in 15 ml wasserfreiem Pentan und 1.0 g (10 mmol) [bei **18** 1.5 g (15 mmol)] Triethylamin rührt man unter Stickstoff bei 0°C 0.89 g (5.0 mmol) [bei **18** 1.78 g (10 mmol)] Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester. Es

bilden sich zwei Phasen, von denen die obere i. Vak. eingedampft wird. Der ölige Rückstand wird destilliert.

1,1-Dimethyl-2-(2-phenylvinyl)-2-(trimethylsilyl)hydrazin (16a): Aus Phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (**15a**): Farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.2 Torr, Ausb. 0.82 g (70%). — IR: 1615, 1600, 1260 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.3–6.9 (m; 5H, Ph), 6.72 und 5.53 (2 d, J = 14 Hz; je 1H, 2 CH), 2.78 (s; 6H, NMe_2), 0.25 (s; 9H, SiMe_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Si}$ (234.4) Ber. C 66.61 H 9.46 N 11.95 Gef. C 66.53 H 9.33 N 12.23

1,1-Dimethyl-2-(1-propenyl)-2-(trimethylsilyl)hydrazin (16b): Aus Propanal-dimethylhydrazon (**15b**): Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.2 Torr, Ausb. 0.55 g (64%). — IR: 1630, 1440 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.92 (dq, J = 14 und 2 Hz; 1H, CH), 4.53 (dq, J = 14 und 6 Hz; 1H, CH), 2.62 (s; 6H, NMe_2), 1.67 (dd, J = 6 und 2 Hz; 3H, CH_3), 0.12 (s; 9H, SiMe_3).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (172.3) Ber. C 55.75 H 11.70 N 16.25 Gef. C 55.59 H 11.72 N 16.42

1,1-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)-2-[2-(trimethylsilyl)vinyl]hydrazin (18): Aus Acetaldehyd-dimethylhydrazon (**17**): Farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.2 Torr, Ausb. 0.72 g (62%). — IR: 1600, 1250, 840 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.25 und 4.26 (2 d, J = 18 Hz; je 1H, 2 CH), 2.80 (s; 6H, NMe_2), 0.20 und 0.09 (2 s; je 9H, 2 SiMe_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$ (230.5) Ber. C 52.11 H 11.37 N 12.15 Gef. C 52.08 H 11.32 N 12.23

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 24a–i: In eine Lösung von 5.0 mmol des betreffenden *N*-Silylenamins **16a**, **b** oder **18** in 30 ml wasserfreiem Pentan rührt man unter Stickstoff bei -30°C eine gekühlte Lösung von 0.80 g (5.0 mmol) Brom in 10 ml Pentan bzw. 1.6 g (10 mmol) Brom bei der Umsetzung von **16a**¹⁴⁾. Zu diesen gelben Salzlösungen werden je 6.0 mmol des betreffenden Nucleophils zusammen mit 1.0 g (10 mmol) Triethylamin in 10 ml Pentan gegeben. Zur Darstellung von **24a**, **e**, **g** werden jeweils nur 2 ml einer 50proz. Dimethylaminlösung in Pentan zugesetzt. Bei **24f** und **i** werden die Salzlösungen vor Zugabe von Indol/Triethylamin auf Raumtemp. erwärmt.

I. Man läßt auf 0°C erwärmen, filtriert, wäscht den Niederschlag mit gekühltem Pentan, dampft das Filtrat i. Vak. ein und destilliert.

II. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, dampft i. Vak. ein, nimmt mit 30 ml Methylencchlorid auf, wäscht mit 10 ml 10proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 10 ml Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft erneut i. Vak. ein.

III. Man rührt die Suspension 1 h bei Raumtemp. und verfährt wie unter II. Die weitere Reinigung erfolgt a) durch PC auf Kieselgel (Petrolether/Essigsäure-ethylester 1:1) oder b) durch SC auf Aluminiumoxid (Akt.-St. III, Woelm, Säulenlänge 10 cm, \varnothing 3 cm). Bei **24f** wird der Vorlauf (Indol enthaltend) verworfen.

(Dimethylamino)phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (24a): Aus **16a** nach I. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 35–36°C aus Petrolether, Sdp. 190°C/0.2 Torr, Ausb. 0.78 g (76%). — IR: 1600, 1450, 1000 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.6–7.2 (m; 5H, Ph), 6.75 und 3.80 (2 d, J = 7 Hz; je 1H, 2 CH), 2.80 (s; 6H, N_2Me_2), 2.29 (s; 6H, NMe_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (205.3) Ber. C 70.20 H 9.33 N 20.47

Gef. C 70.25 H 9.24 N 20.55 Molekülmasse 205 (MS)

Ethoxyphenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (24b): Aus **16a** nach I. Blaßgelbes Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr, Ausb. 0.75 g (73%). — IR: 1600, 1440, 1080 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.7–7.1 (m; 5H, Ph), 6.57 und 4.93 (2 d, J = 7 Hz; je 1H, 2 CH), 3.58 und 3.55 (2 q, J = 7 Hz; 2H, CH_2), 2.80 (s; 6H, NMe_2), 1.23 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (206.3) Ber. C 69.87 H 8.79 N 13.58

Gef. C 69.71 H 8.87 N 13.68 Molekülmasse 206 (MS)

(*Ethylthio*)phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (**24c**): Aus **16a** nach I. Blaßgelbes Öl, Sdp. 200°C/0.2 Torr, Ausb. 765 mg (69%). — IR: 1570, 1430, 1250, 1050 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.7\text{--}7.2$ (m; 5H, Ph), 6.74 und 4.62 (2 d, $J = 8$ Hz; je 1H, 2 CH), 2.86 (s; 6H, NMe_2), 2.57 und 1.30 (q und t, $J = 7$ Hz; 2 und 3H, SC_2H_5).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (222.4) Ber. C 64.82 H 8.16 N 12.60

Gef. C 64.80 H 8.20 N 12.91 Molekülmasse 222 (MS)

2-Phenylpropanal-dimethylhydrazon (**24d**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift kühlt man die Diazeniumsazlzlösung aus **16a** auf -70°C und versetzt sie mit 5 ml einer 5proz. Methyllithiumlösung in Ether (ca. 11 mmol), läßt auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet nach I auf. Blaßgelbes Öl, Sdp. 150°C/0.2 Torr, Ausb. 712 mg (81%). — IR: 1435, 1000 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.36$ (s, breit; 5H, Ph), 6.77 (d, $J = 6$ Hz; 1H, CH), 4.0–3.4 (m; 1H, CH), 2.77 (s; 6H, NMe_2), 1.47 (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (176.3) Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89

Gef. C 74.98 H 9.13 N 15.93 Molekülmasse 176 (MS)

2-(Dimethylamino)propanal-dimethylhydrazon (**24e**): Aus **16b** nach I. Farbloses Öl, Sdp. 40°C/0.1 Torr, Ausb. 465 mg (65%). — IR: 1600, 1440, 1240 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.51$ (d, $J = 6$ Hz; 1H, CH), 3.3–2.8 (m; 1H, CH), 2.77 (s; 6H, N_2Me_2), 2.32 (s; 6H, NMe_2), 1.20 (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_3$ (143.2) Ber. C 58.70 H 11.96 N 29.34

Gef. C 59.19 H 11.94 N 28.97 Molekülmasse 143 (MS)

2-(3-Indolyl)propanal-dimethylhydrazon (**24f**): Aus **16b** nach III b). Blaßgelbes Öl, Sdp. 190°C/0.002 Torr, Ausb. 204 mg (19%). — IR: 3220 (NH), 1450, 1010, 740 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.30$ (s, breit; 1H, NH), 7.8–6.7 (m; 6H, Aromaten-H, CH), 3.98 (quint, $J = 7$ Hz; 1H, CH), 2.70 (s; 6H, NMe_2), 1.51 (d, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (215.3) Ber. C 72.52 H 7.96 N 19.52

Gef. C 72.48 H 7.86 N 19.57 Molekülmasse 215 (MS)

(Dimethylamino)(trimethylsilyl)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**24g**): Aus **18** nach I. Farbloses Öl, Sdp. 130°C/0.4 Torr, Ausb. 814 mg (81%). — IR: 1580, 1450, 1240 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.81$ und 2.70 (2 d, $J = 8$ Hz; je 1H, 2 CH), 2.77 (s; 6H, N_2Me_2), 2.39 (s; 6H, NMe_2), 0.14 (s; 9H, SiMe_3).

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Si}$ (201.4) Ber. C 53.68 H 11.51 N 20.86

Gef. C 53.92 H 11.28 N 20.83 Molekülmasse 201 (MS)

(*Ethylthio*)(trimethylsilyl)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**24h**): Aus **18** nach II. Hellgelbes Öl, Sdp. 70–75°C/0.2 Torr, Ausb. 708 mg (65%). — IR: 1440, 1240 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.58$ und 3.02 (2 d, $J = 9$ Hz; je 1H, 2 CH), 2.75 (s; 6H, NMe_2), 2.51 und 1.24 (q und t, $J = 7$ Hz; 2 und 3H, SC_2H_5), 0.13 (s; 9H, SiMe_3).

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SSi}$ (218.4) Ber. C 49.49 H 10.15 N 12.82

Gef. C 49.10 H 9.89 N 12.87 Molekülmasse 218 (MS)

(3-Indolyl)acetaldehyd-dimethylhydrazon (**24i**)¹⁵: Aus **18** nach III a). R_F 0.5, Ausb. 280 mg (28%). Die Verbindung ist den Spektren nach identisch mit der durch Umsetzung von **22** mit Indol erhaltenen Substanz.

2,3-Diphenylbutandial-bis(dimethylhydrazon) (**25**) und 4-(Dimethylhydrazono)-2,3-diphenyl-2-butenitril (**26**): Zu einer Lösung von 1.17 g (5.0 mmol) **16a** in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid tropft man bei 0°C eine Bromlösung [0.8 g (5 mmol) Br_2 in 10 ml gekühltem Methylenchlorid]. Anschließend wird die tiefrote Lösung mit 3 ml Dimethylamin-

lösung (50% in Pentan) versetzt. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, dampft nach 1/2 h i. Vak. bis auf 10 ml ein und chromatographiert an einer 10-cm-Kieselgelsäule (\varnothing 3 cm, Woelm, Akt.-St. III) mit Methylenchlorid. In der ersten Fraktion (ca. 70 ml) sind 138 mg (10%) **26** nach PC-Trennung (Kieselgel, Petrolether/Essigsäure-ethylester 2:1, R_F 0.8) enthalten. Die zweite Fraktion (weitere 50 ml) ergibt nach gleicher PC-Trennung (R_F 0.1) 297 mg (18%) **25**.

25: Farblose Kristalle, Schmp. 159°C aus Petrolether. — IR: 1600, 1250, 1020, 695 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.24 (s; 10H, 2 Ph), 6.90 (dd, J = 5 und 3 Hz; 2H, 2 CH=N), 4.15 (dd, J = 5 und 3 Hz; 2H, 2 CH), 2.80 (s; 12H, 2 NMe_2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4$ (322.5) Ber. C 74.50 H 8.13 N 17.37

Gef. C 74.80 H 8.14 N 17.12 Molekülmasse 322 (MS)

26: Gelbe Kristalle, Schmp. 103°C aus Petrolether. — IR: 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.70 (s; 1H, CH), 7.6–7.0 (m; 10H, 2 Ph), 3.14 (s; 6H, NMe_2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (275.4) Ber. C 78.52 H 6.22 N 15.38

Gef. C 78.72 H 6.35 N 15.10 Molekülmasse 275 (MS)

- 1) ^{1a)} W. R. Mc Bride und H. W. Kruse, J. Am. Chem. Soc. **79**, 572 (1957). — ^{1b)} W. H. Urry, H. W. Kruse und W. R. Mc Bride, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6568 (1957). — ^{1c)} W. R. Mc Bride und E. M. Bens, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5546 (1959).
- 2) ^{2a)} M. A. Kuznetsov, Russ. Chem. Rev. **48**, 563 (1979). — ^{2b)} G. Cauquis und B. Chabaud, Tetrahedron **34**, 903 (1978). — ^{2c)} G. Cauquis und M. Genies, Tetrahedron Lett. **1971**, 4677. — ^{2d)} E. L. Allred, T. J. Chow und J. E. Oberlander, J. Am. Chem. Soc. **104**, 5422 (1982).
- 3) ^{3a)} S. F. Nelsen und R. T. Landis, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1788 (1974). — ^{3b)} S. Hünig und F. Prokschy, Chem. Ber. **117**, 2099 (1984).
- 4) ^{4a)} S. Hünig, L. Celdern und E. Lücke, Angew. Chem. **75**, 476 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 327 (1963). — ^{4b)} S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber. **102**, 2093 (1969). — ^{4c)} S. Hünig, Helv. Chim. Acta **54**, 185 (1971).
- 5) I. Ipach, H. Lerche, L. Mayring und Th. Severin, Chem. Ber. **112**, 2565 (1979).
- 6) H. Lerche und Th. Severin, Chem. Ber. **111**, 1195 (1978).
- 7) B. Zimmermann, geplante Dissertation.
- 8) H. Ahlbrecht und E.-O. Düber, Synthesis **1980**, 630.
- 9) H. Böhme und M. Haake, Methyleniminium Salts, in: H. Böhme und H. G. Viehe, Advances in Organic Chemistry, Vol. 9, S. 108, John Wiley & Sons, New York 1976.
- 10) ^{10a)} A. Dondoni, G. Rosini, G. Mossa und L. Cagliosi, J. Chem. Soc. B **1968**, 1404. — ^{10b)} C. E. Sacks und P. C. Fuchs, J. Am. Chem. Soc. **97**, 7372 (1975).
- 11) Th. Severin, H. Lerche und L. Mayring, Chem. Ber. **113**, 970 (1980).
- 12) Th. Severin und H. Poehlmann, Chem. Ber. **110**, 494 (1977).
- 13) F. A. Winkler, Dissertation, Univ. München 1981.
- 14) Da bei Zugabe von 5 mmol Brom die Hälfte von **16a** umgesetzt vorliegt, vermuten wir, daß Br_3^- als Anion gebildet wird.
- 15) Th. Severin, H. Lerche und L. Mayring, Chem. Ber. **113**, 977 (1980).

[256/84]