

ENAMIN-ANALOGUE REAKTIONEN VON ALDEHYD-N,N-DIMETHYLHYDRAZONEN.

Rainer Brehme *

VEB Berlin-Chemie, Abt. Chemische Forschung
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Glienicke Weg 125-127

und

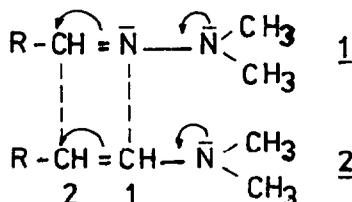
Hans-Edmund Nikolajewski

Staatliches Institut für Immunpräparate und Nährmedien
DDR-Berlin-Weißensee

Summary: Aldehyde-N,N-dimethylhydrazones are regarded as aza-analogous enamines. Accordingly they are substituted on the azomethine-carbon by the electrophilic sulphonylisocyanates and the Vilsmeier-reagent giving the compounds 4 and 6, respectively.

N,N-Dimethylhydrazone von Oxoverbindungen sind in neuerer Zeit häufig untersucht worden. Sie werden als Zwischenverbindungen bei der Synthese von am N-unsubstituierten Hydrazonen benutzt¹⁾ und neuerdings in metallierter Form zur Funktionalisierung enolisierbarer Ketone und Aldehyde in α -Stellung empfohlen²⁾.

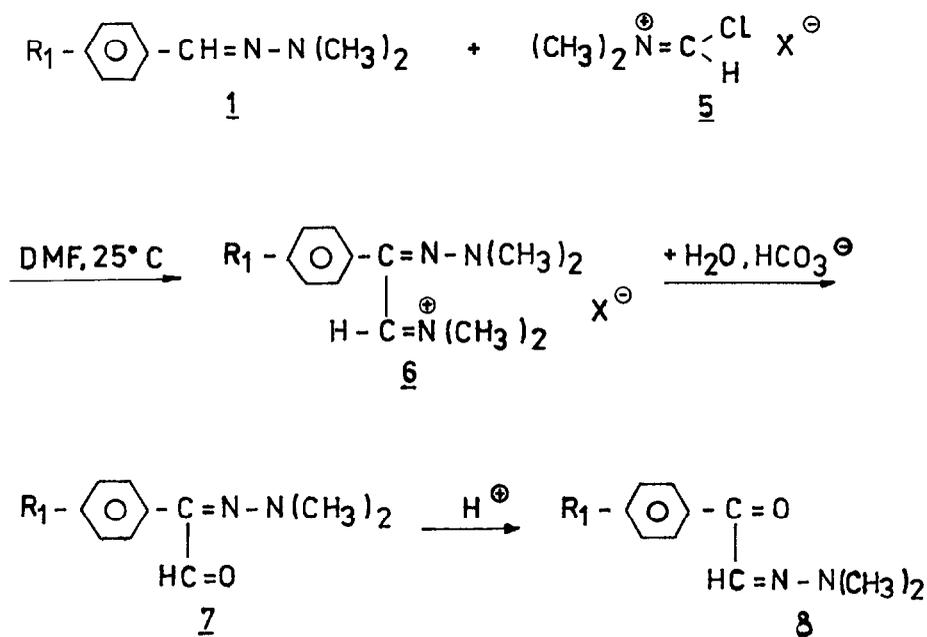
In Fortsetzung unserer Arbeiten über Aza-Enamine³⁾ zeigte es sich, daß N,N-Dimethylhydrazone von Benzaldehyden am Azomethin-C-Atom elektrophil substituierbar sind. So reagieren sie, teilweise bereits bei Raumtemperatur, mit Sulfonylisocyanaten und dem Vilsmeier-Reagens unter Bildung von Glyoxylsäure- bzw. Glyoxalderivaten. Die Reaktionen sind als Folge eines Enamin-analogen Verhaltens der Hydrazone zu verstehen.



Die Elektronendonorstärke der Dimethylaminogruppe ist offenbar auch in den Hydrazonen noch groß genug, um eine für die Reaktivität der oben genannten Reagenzien ausreichende Nucleophilie am Azomethin-C-Atom zu erzeugen. Der Ersatz der $1-CH$ -Gruppierung der Enamine durch den sp^2 -gebundenen Stickstoff führt mithin in den Hydrazonen nicht zum völligen Verschwinden der typischen Enamineigenschaften.

nannten Sulfonylisocyanaten kam es zu einer Wärmeentwicklung, eine definierte kristalline Substanz konnte jedoch nicht isoliert werden.

Das elektrophile Vilsmeier-Reagens greift in entsprechender Weise am Azomethin-C-Atom an.



Dabei bildeten sich zunächst die 1,2,5-Triazapentadienium-Salze 6. Diese Reaktion wurde in Dimethylformamid mit POCl_3 als Säurechlorid durchgeführt und verlief bereits bei Raumtemperatur glatt. Die Vertreter 6a und 6b konnten direkt aus der auf Eis gegossenen Reaktionslösung mit einer gesättigten Natriumperchlorat-Lösung als feste kristalline Verbindungen gefällt werden. Versetzte man dagegen die wässrige Lösung von 6 mit Natriumhydrogencarbonat, kam es im schwach alkalischen Bereich durch Hydrolyse zur Bildung der 2-Hydrazone des Phenylglyoxals 7, die die sich entweder als solche durch Behandlung mit Säure oder direkt durch Stehenlassen der auf Eis gegossenen sauren Reaktionslösung bei Raumtemperatur in die 1-Hydrazone des Phenylglyoxals 8 umlagern lassen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 2 : Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen 6 , 7 , 8.

| Verbindungen | a: R ₁ = H | | b: R ₁ = NO ₂ | | c: R ₁ = H ₃ CO | |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | Schmp.(°C) | Ausb. ⁵⁾ (%) | Schmp.(°C) | Ausb. ⁵⁾ (%) | Schmp.(°C) | Ausb. ⁵⁾ (%) |
| <u>6</u> (X=ClO ₄) | 118 - 27 | 74 | 130 - 32 (Zers.) | 80 | b) | - |
| <u>7</u> | 48 - 50 | 70,6 | 104 - 07 | 84,4 | c) | - |
| <u>8</u> | a) | - | 139 - 41 | 100 | 63 - 69,5 | 61 |

- a) 8a Kristallisierte nicht; wegen zu kleiner Ansatzgröße war eine Destillation nicht möglich. Seine Struktur wurde durch das ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum sichergestellt.
- b) 6c Konnte nicht isoliert werden, wahrscheinlich wegen zu rascher Hydrolyse der Immoniumgruppe.
- c) 7c Wurde wegen zu rascher Umlagerung zu 8c während der Hydrolyse nur in unreiner Form erhalten.

Die Verbindungen der Tabellen 1 und 2 (außer 8a) wurden durch Elementaranalyse sowie durch die MS-, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR - Spektren identifiziert. 8a Siehe ^{a)}.

Literaturverzeichnis

- 1) A.C. Day und M. Whiting, Org. Syntheses, 50, 3 (1970).
- 2) E.J. Corey und D. Enders, Chem. Ber. 111, 1337 (1978).
D. Enders und P. Weuster, Tetrahedron Letters (1978) 2853;
E.J. Corey und S. Knapp, ebenda (1976) 4687.
- 3) R. Brehme und H.E. Nikolajewski, Z. Chem. 8, 226 (1968);
Tetrahedron 25, 1159 (1969); ebenda 32, 731 (1976).
- 4) R. Brehme, in Vorbereitung.
- 5) Die Ausbeuteangaben der Tabellen 1 und 2 ^{e)} beruhen zumeist auf nur wenigen Versuchen und sind nicht optimiert.

Für ihre fleißige Mitarbeit danken wir den Herren Bernd Stroede und Frank Schubert sowie den Damen Heidi Becker und Ursel Heimann auch an dieser Stelle.