Orthoamide, LXV [1]. Kondensationsreaktionen von Amidinen, Guanidinen, Hydrazin und Hydrazin-Derivaten mit Orthoamiden von Alkincarbonsäuren

Orthoamides, LXV [1]. Condensation Reactions of Amidines, Guanidines, Hydrazine and Hydrazine Derivatives with Orthoamides of Alkyne Carboxylic Acids

Willi Kantlehner[a,b], Jochen Mezger[a], Rüdiger Stieglitz[b], Kai Edelmann[b], Hansjörg Lehmann[b], Markus Vettel[b], Ralf Kreß[b], Wolfgang Frey[b] und Sebastian Ladendorf[b]

[a] Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstraße 1, D-73430 Aalen, Germany
[b] Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. W. Kantlehner. Fax: +49(0)7361-5762250.
E-mail: willi.kantlehner@htw-aalen.de

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1015 – 1029; received December 19, 2006

Frau Professor Dr. Bärbel Schulze zum Geburtstag gewidmet

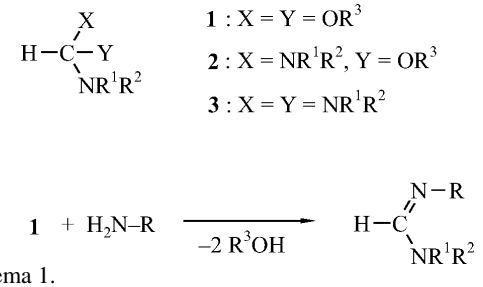
The orthoamide derivatives **4** react with amidines **10** and guanidines **11** to give 4-dimethylamino-pyrimidines **12**. The 3-dimethylamino-pyrazoles **13a – c** can be prepared from orthoamides **4** and hydrazine. The hydrazine derivative **14**, whose constitution was established by crystal structure analysis, is obtained in low yield when hydrazine is added dropwise to a boiling solution of **4d** in THF.

Methyl- and phenylhydrazine, undergo reaction with the orthoamides **4a**, **c** yielding mixtures of the isomeric pyrazoles **19** and **20**. The reaction of **4c** with acylhydrazines **21a – e** affords the pyrazole **13b**. The pyrazole **26** is produced in the reaction of **4a** and acet-hydrazide according to this scheme, whereas **4a** reacts with aromatic acid hydrazides **21c – e** to give condensation products, which are presumably amidrazones **28**. The 4,5-diaza-octatetraene derivative **30** results from the reaction of **4c** with *p*-toluenesulfonylhydrazide. Ketene aminals **34a – c** are the products of the reaction of the orthoamides **4b – d** with 4,4-dimethylthiosemicarbazide **34**, which cyclize on heating to give high-melting pyrazolethiones **35a – c**. According to the crystal structure analysis of **35c** the compounds have zwitterionic character and are associated *via* hydrogen bridges in the solid state.

Key words: Orthoamides of Alkynecarboxylic Acids, Ketene Aminals, 2,3-Dihydro-pyrazolethiones, Crystal Structure Analysis

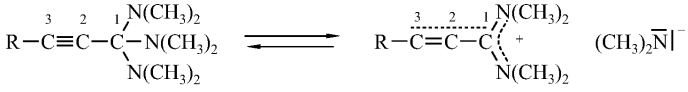
Einleitung

Orthoamid-Derivate der Ameisensäure wie *N,N*-Dialkylformamidacetale **1**, Aminalester **2** und Tris(dialkylamino)methane **3** sind Standardreagenzien zur Formylierung von CH_2-aciden Verbindungen [2]. Nicht ganz so geläufig sind Reaktionen dieser Verbindungen mit NH-aciden Verbindungen, obwohl eine größere Zahl von Arbeiten vorliegt, in denen Umsetzungen von Amidacetalen **1** mit aromatischen Aminen, heteroaromatischen Aminen, Enaminen, primären Carbonsäureamiden und Thiocarbonsäureamiden, Urethanen und Harnstoffen beschrieben sind [2]. Bei derartigen Reaktionen werden die Aminogruppen im Allgemeinen in Formamidin-Strukturen eingebaut, die weitere Synthesen ermöglichen [3]. Natürlich kann die Amidinbildung auch genutzt werden, um Aminofunktionen zu schützen (Schema 1).



Schema 1.

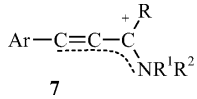
0932–0776 / 07 / 0800–1015 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



4 **a** : R = H
b : R = CH_3OCH_2
c : R = C_6H_5
d : R = 4–Cl–C_6H_4

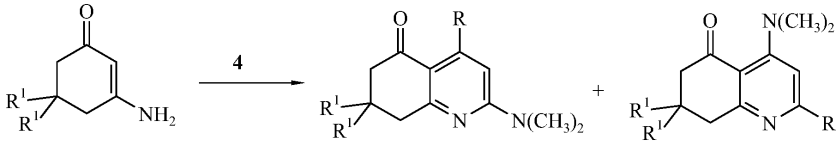
5 **6**

Schema 2.



7

Schema 3.



8 **9**

Schema 4.

Dagegen liegen keine Untersuchungen zum Verhalten von Orthoamiden der Alkincarbonsäuren **4** gegenüber NH-aciden Verbindungen vor.

Aus Ergebnissen von Leitfähigkeitsmessungen wurde geschlossen, dass Orthoamid-Derivate **1** – **3** diisozieren können [2, 3a]. Die bisher bekannten Reaktionen von Orthoamiden **4** lassen sich gut verstehen und interpretieren, wenn man annimmt, dass auch sie in einem gewissen Umfang in Propiolamidinium- und Amid-Ionen **5** und **6** diisoziiert sind (Schema 2).

Die Ionen **5** sind ambidente Elektrophile und auf das engste verwandt mit den von Maas intensiv untersuchten Propiniminiumsalzen **7** [4], die bezüglich des Iminiumkohlenstoffatoms eine Oxidationsstufe tiefer angesiedelt sind (Schema 3).

Bei den Salzen **7** ist die ambidente Reaktivität durch Umsetzung mit sehr unterschiedlichen Nucleophilen nachgewiesen [4a]. Dagegen sind bei den Verbindungen **4** (bzw. den daraus gebildeten Iminiumionen **5**) bisher nur Umsetzungen mit CH_2-aciden Verbindungen beschrieben, die belegen, dass Carbanionen die Iminiumionen **5** bevorzugt oder fast ausschließlich am C-3 angreifen [5]. Werden bei solchen Reaktionen CH_2-acide tautomeriefähige Verbindungen eingesetzt, z. B. vinyloge Amide, so kann sich die Ambivalenz der Ionen **5** in der Bildung konstitutionsisomerer Pyridinderivate **8**, **9** äußern [5a] (Schema 4).

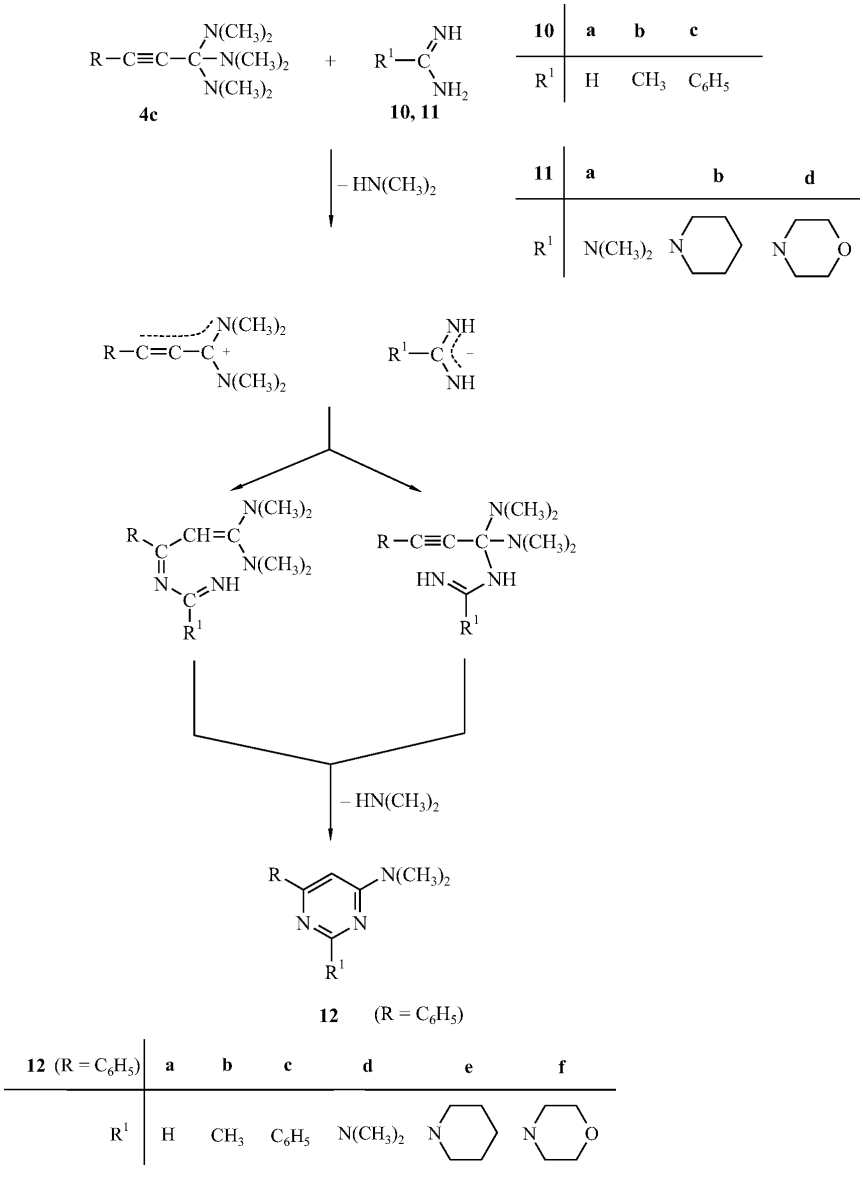
Ergebnisse und Diskussion

Das grundsätzliche Verhalten von Orthoamiden **4** gegenüber NH-aciden Verbindungen sollte sich am einfachsten mit Verbindungen ermitteln lassen, die nur in eindeutiger Weise mit den Orthoamiden reagieren können. Die Umsetzung mit Amidinen **10** bzw. Guanidinen **11** müsste zu Pyrimidinen **12** führen und zwar unabhängig davon, ob der Primärangriff des Stickstoffatoms am C-1 oder am C-3 von **5** erfolgt. Die für die Umsetzungen benötigten Amidine **10** bzw. Guanidine **11** wurden aus den entsprechenden Amidiniumsalzen (Acetat bzw. Chlorid) und Guanidiniumsulfaten mit Natriumethanolat freigesetzt und in Ethanol mit **4c** erhitzt. Bei den Versuchen wurden die erwarteten Pyrimidine **12a** – **f** mit Ausbeuten zwischen 54 und 83 % erhalten (Schema 5).

Die Verbindungen **12a** – **c** wurden bereits beschrieben [6 – 8]. Während die Daten von **12b**, **c** mit den Literaturwerten [6, 8] übereinstimmen, ergaben sich bei **12a** erhebliche Abweichungen. Da wir **12a** nicht völlig analysenrein erhielten, wurde daraus das elementaranalytisch reine Pikrat hergestellt. In der Literatur [7] wird im ^{1}H-NMR-Spektrum für die heteroaromatischen Protonen nur ein Dublett (J = 0.75 Hz) bei 8.66 ppm angegeben, wir fanden dafür aber zwei Dubletts (J = 1 Hz) bei 6.85 und 8.80 ppm, was uns eher mit der Struktur von **12a** vereinbar erscheint.

Ein einheitlicher Reaktionsverlauf war auch bei der Umsetzung der Orthoamide **4** mit Hydrazin zu erwarten. In der Tat bilden sich beim Erhitzen der Orthoamide **4b**, **c**, **d** mit Hydrazin in THF mit mittleren Ausbeuten die 3-Dimethylamino-1*H*-pyrazole **13a**, **b**, **c** (Schema 6).

Die Konstitution der Verbindung **13c** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 wiedergegeben; ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13c** sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Die Verbindungen **13b**, **c** wurden schon von anderer Seite [9 – 11] durch

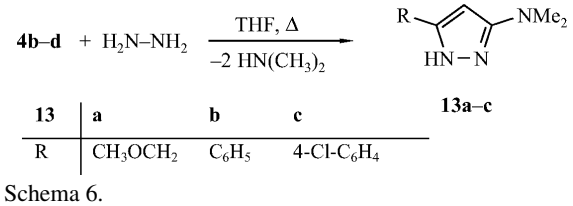


10	a	b	c
R^1	H	CH_3	C_6H_5

11	a	b	d
R^1	$N(CH_3)_2$	N	N O

12 (R = C_6H_5)	a	b	c	d	e	f
R^1	H	CH_3	C_6H_5	$N(CH_3)_2$	N	N O

Schema 5.



13	a	b	c
R	CH_3OCH_2	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4

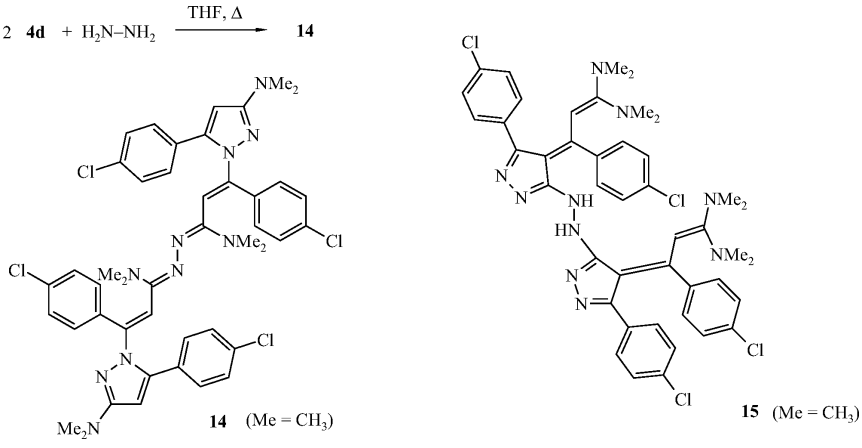
Schema 6.

Entschwefelung von 2-Dimethylamino-6*H*-1,3,4-thiazinen hergestellt.

Wie die zu Hydrazonen bzw. Azinen führenden Kondensationen von Hydrazin mit Aldehyden und Ketonen zeigen, kann Hydrazin mit Carbonylverbindungen grundsätzlich sowohl im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 als auch 1 : 2 im Sinne einer Kondensation zur

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen in **13c** mit Standardabweichungen in Klammern; zur Atomnummerierung siehe Abb. 1.

N(1)–N(2)	1.367(5)		
N(2)–C(1)	1.341(5)	C(1)–N(3)	1.373(6)
C(1)–C(2)	1.414(6)	C(3)–C(6)	1.468(6)
C(2)–C(3)	1.376(7)	N(3)–C(4)	1.459(6)
C(3)–N(1)	1.344(6)	N(3)–C(5)	1.431(6)



Schema 7.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungswinkel in **13c**.

C(3)–N(1)–N(2)	112.9(4)	N(2)–C(1)–N(3)	120.6(4)
N(1)–N(2)–C(1)	104.3(4)	N(3)–C(1)–C(2)	128.7(4)
N(2)–C(1)–C(2)	110.7(4)	C(2)–C(3)–C(6)	131.6(4)
C(1)–C(2)–C(3)	105.6(4)	N(1)–C(3)–C(6)	121.9(4)
C(2)–C(3)–N(1)	106.5(4)	C(1)–N(3)–C(4)	118.2(4)
		C(1)–N(3)–C(5)	118.6(4)
		C(4)–N(3)–C(5)	116.9(4)

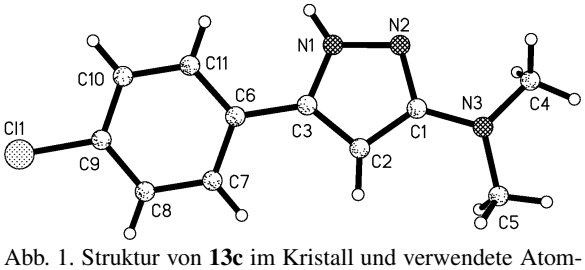


Abb. 1. Struktur von **13c** im Kristall und verwendete Atomnummerierung.

Reaktion gebracht werden. Wir untersuchten daher, ob sich Hydrazin mit dem Orthoamid **4d** auch im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 umsetzen lässt.

Wie die Vorversuche zeigten, reagiert **4d** mit Hydrazin in THF bei tiefen Temperaturen im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 zum Pyrazol **13c**. Tropft man aber Hydrazin zu einer Lösung von **4d** in siedendem THF, so erhält man in geringer Menge eine kristalline orangerote Verbindung. Die Elementaranalyse und auch die spektroskopischen Daten ließen den Schluss zu, dass es sich bei dem Reaktionsprodukt um eines der beiden Hydrazinderivate **14** oder **15** handelt (Schema 7).

Das Fehlen einer NH-Bande im IR-Spektrum spricht gegen die Ketenaminalstruktur **15**. Eine Kristallstrukturanalyse bestätigte dann auch, dass dem Reaktionsprodukt die Konstitution **14** zukommt. Die Molekülstruktur von **14** ist in Abb. 2 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen in **14**.

N(1)–N(1)	1.406(5)	N(5)–N(4)	1.380(4)
N(1)–C(6)	1.293(4)	N(4)–C(3)	1.332(4)
C(6)–N(2)	1.382(4)	C(3)–C(2)	1.413(5)
N(2)–C(8)	1.454(5)	C(2)–C(1)	1.372(4)
N(2)–C(7)	1.443(5)	C(1)–C(11)	1.462(4)
C(6)–C(5)	1.467(4)	C(3)–N(3)	1.382(5)
C(4)–C(5)	1.333(4)	N(3)–C(10)	1.384(6)
C(4)–N(5)	1.425(4)	N(3)–C(9)	1.429(6)
C(4)–C(17)	1.479(4)		

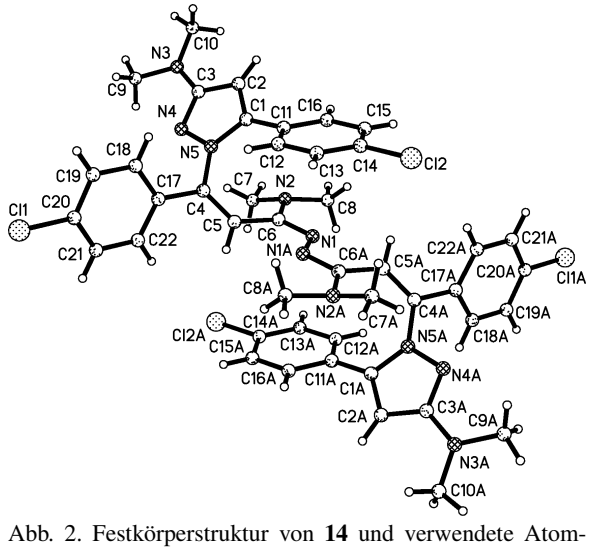
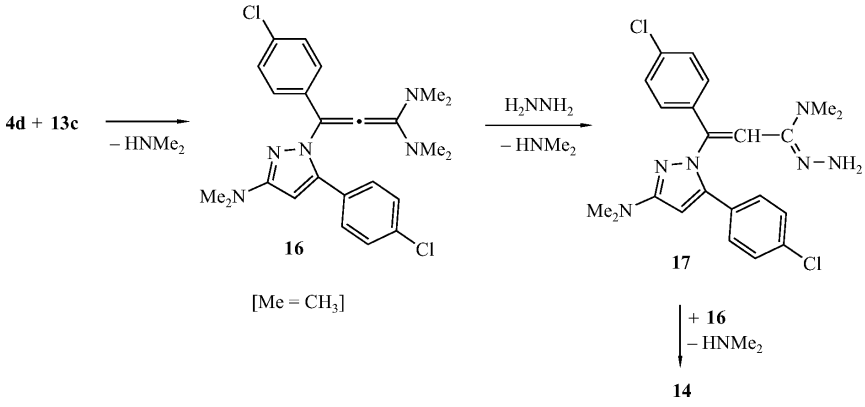
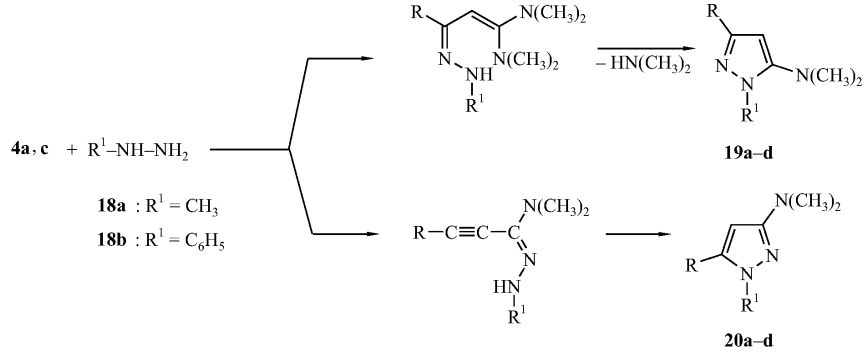


Abb. 2. Festkörperstruktur von **14** und verwendete Atomnummerierung.

In **14** beträgt die Bindungslänge zwischen C(4) und C(5) 1.333 Å und die zwischen C(5) und C(6) 1.467 Å (vgl. Tab. 3). Die Werte liegen in dem Be-



Schema 8.



19, 20	a	b	c	d
R	H	H	C_6H_5	C_6H_5
R^1	CH_3	C_6H_5	CH_3	C_6H_5

Schema 9.

reich, wie sie für Butadiene zu erwarten sind, d. h. die Verbindung **14** hat wenn überhaupt nur geringen Dipolcharakter.

Wir nehmen an, dass **14** folgendermaßen entsteht: Das aus dem Orthoamid **4d** und Hydrazin zunächst gebildete Pyrazol **13c** greift **4d** mit dem N-1 des Pyrazolrings am C-3 an, wobei das Pyrazoloallen **16** entsteht. Die Substitution einer Dimethylaminogruppe in **16** durch Hydrazin führt zum Amidrazon **17**, das sich mit weiterem **16** zu **14** umsetzt (Schema 8).

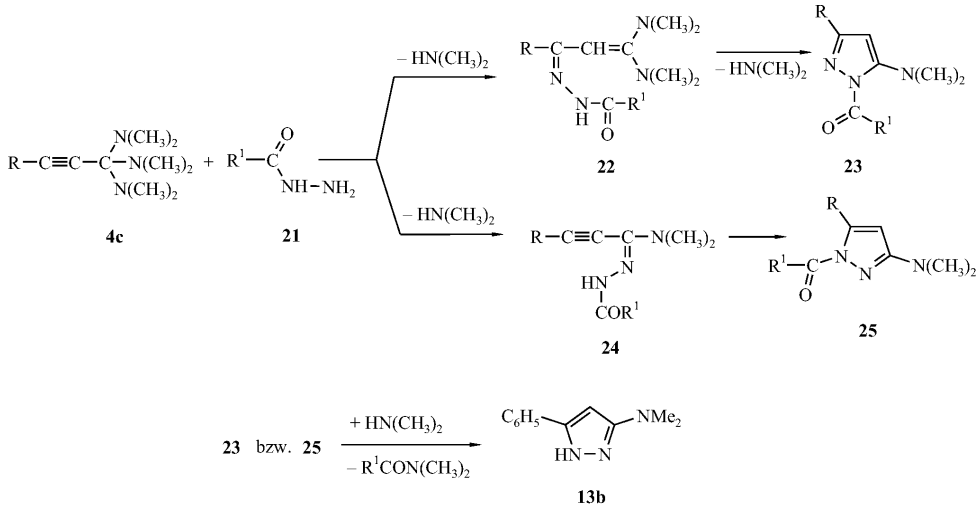
Heterocyclisch monosubstituierte Hydrazine [12 – 16], *N,N*-Dimethylhydrazin und Arylhydrazine [3a] ebenso wie Monohydrazone von Tricarbonylverbindungen [17] werden durch *N,N*-Dialkylformamidacetale in Formamidrazone übergeführt, die sich bei Vorhandensein benachbarter reaktiver funktioneller Gruppen im Molekül [13 – 15] oder durch Zugabe weiterer Komponenten wie Hydrazin [12] oder Ammoniumacetat [17] zu Heterocyclisierungen nutzen lassen.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungswinkel in **14**.

N(1A)–N(1)–C(6)	112.2(3)	N(4)–C(3)–C(2)	111.4(3)
N(1)–C(6)–N(2)	117.7(3)	C(3)–C(2)–C(1)	105.9(3)
N(2)–C(6)–C(5)	120.5(3)	C(11)–C(1)–N(5)	124.7(3)
C(6)–C(5)–C(4)	130.3(3)	C(2)–C(1)–C(11)	129.1(3)
C(5)–C(4)–(C17)	114.8(2)	N(4)–C(3)–N(3)	119.5(3)
C(5)–C(4)–N(5)	122.5(3)	C(9)–N(3)–C(10)	119.9(4)
C(1)–N(5)–N(4)	112.4(2)	C(7)–N(2)–C(8)	115.2(3)
N(5)–N(4)–C(3)	104.1(3)		

Bei den Umsetzungen von Methyl- bzw. Phenylhydrazin (**18a** bzw. **18b**) mit den Orthoamiden **4a**, **c** erfolgen Ringschlussreaktionen, und man erhält destillativ nicht trennbare Gemische aus den Pyrazolen **19** und **20**, da **4a** bzw. **4c** durch die Hydrazine sowohl am C-3 als auch am C-1 angegriffen werden können (Schema 9).

Die Verbindungen **19b – d** und **20b – d** werden dabei im Verhältnis von *ca.* 3 : 2 gebildet, wogegen beim Gemisch aus **19a** und **20a** ein Produktverhältnis von 4 : 1 vorliegt.



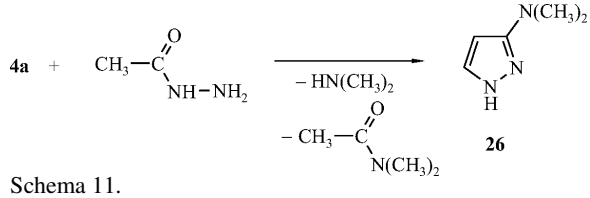
21	a	b	c	d	e
R^1	CH_3	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4	4-CH_3-C_6H_4

Schema 10.

Bereits früher wurde durch Umsetzung von 1,1-Bis-(dimethylamino)-3,3-dimethoxy-3-phenyl-1-propen mit Phenylhydrazin ein Gemisch aus den Pyrazolen **19d** und **20d** im Verhältnis von *ca.* 5 : 1 hergestellt [6]. Auch die Pyrazole **19a**, **b** sind bekannt. Sie wurden in mehrstufigen Synthesen aus α-Cyanacetaldehyd und Phenylhydrazin gewonnen; Ausbeuten wurden jedoch nicht angegeben [18]. Gais, Hafner und Neuenschwander [19] erhielten **19b** aus Dimethylamino-propinal und Phenylhydrazin mit 50 % Ausbeute.

Über Umsetzungen von Orthoamid-Derivaten mit einfachen *N*-Acylhydrazinen ist nur wenig bekannt. So wird z. B. Semicarbazid durch Amidacetale **1** am N-1 aminomethyleniert [3]. In Analogie dazu könnte die Umsetzung von Orthoamiden **4** mit Acylhydrazinen **21** zu einem Gemisch der Kondensationsprodukte **22** und **24** führen, deren Cyclisierung die isomeren Acylpyrazole **23** bzw. **25** ergeben sollte (Schema 10).

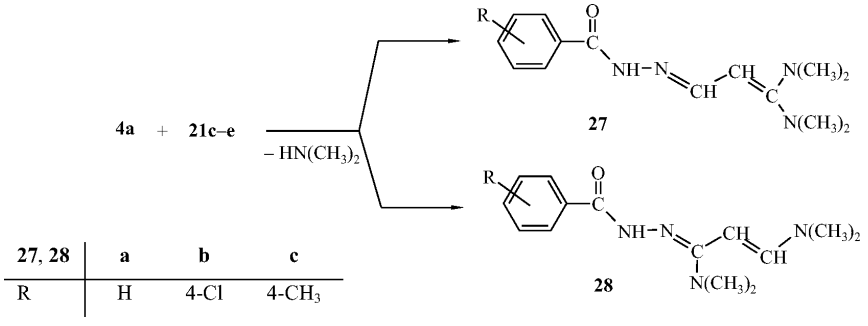
Im Gegensatz zu Hydrazin, Methylhydrazin und Phenylhydrazin, die sich nur beim Erhitzen mit **4** umsetzen, reagieren Acylhydrazine **21** wie Acethydrazid, Benzhydrazid und Phenylessigsäurehydrazid mit dem Orthoamid **4c** schon bei Raumtemperatur exotherm. Anstelle der erwarteten Produktgemische aus **23** und **25** wurde bei allen Umsetzungen lediglich das Pyrazol **13b** isoliert. Offenbar haben die Acylpyrazole **23** und **25** ein ähnlich hohes Acylierungspotential wie die als Acylierungsmittel verwendeten Acylimidazole [20]. Die Deacylierung von **23** und **25** durch das im Verlauf der Kondensation gebildete Dimethylamin liefert dann **13b**.



Schema 11.

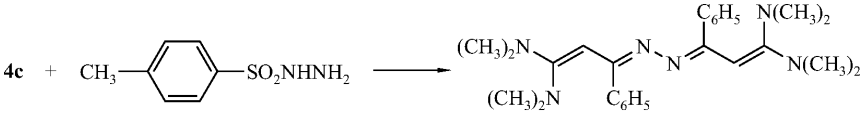
Im Einklang mit dieser Vorstellung konnte durch Umsetzung des Orthoamids **4a** mit Acethydrazid 3-Dimethylaminopyrazol (**26**) dargestellt werden, das schon früher von Gais, Hafner und Neuenschwander [19] aus Hydrazin und Dimethylamino-propinal mit 56 % Ausbeute gewonnen wurde (Schema 11).

Abweichend von diesem Schema verlaufen die Umsetzungen des Orthoamids **4a** mit den aromatischen Carbonsäurehydraziden **21c – e**. Bei den dabei erhaltenen Produkten dürfte es sich um Ketenaminale **27** oder Amidine **28** handeln (Schema 12). Die Elementaranalysen sind im Einklang mit den für die Konstitutionsisomeren **27** bzw. **28** berechneten Werte. Die bisher vorliegenden spektroskopischen Daten erlauben keine eindeutige Entscheidung. Beim jetzigen Stand der Untersuchungen favorisieren wir die Amidrazonstruktur **28**. Eine abschließende Klärung wird die Kristallstrukturanalyse erbringen müssen.

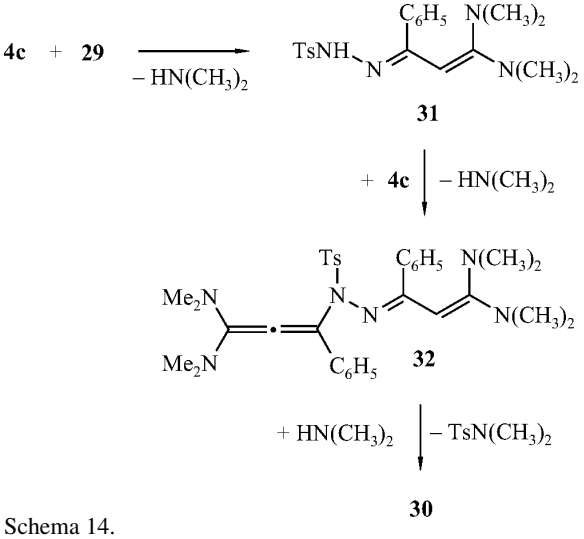


27, 28	a	b	c
R	H	4-Cl	4-CH_3

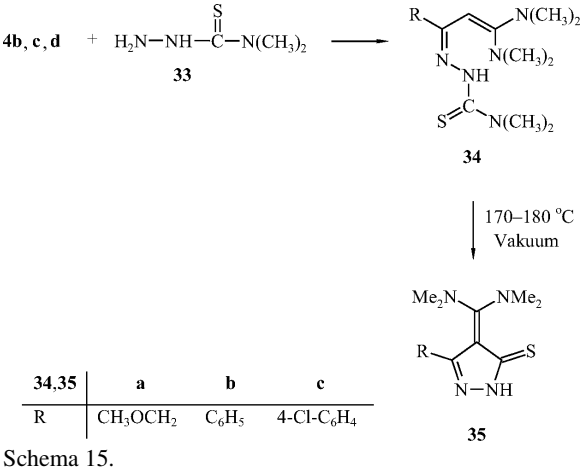
Schema 12.



Schema 13.



Schema 14.



34,35	a	b	c
R	CH_3OCH_2	C_6H_5	4-Cl-C_6H_4

Schema 15.

Da der Tosylrest eine gute Austrittsgruppe ist, erwarteten wir bei der Umsetzung von **4c** mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (**29**) als Reaktionsprodukt das Pyrazol **13b**. Überraschenderweise isolierten wir aber bei dem Versuch mit nur 7 % Ausbeute eine orange-rote Verbindung mit Schmp. 196 – 197 °C, die nach ihrer Elementarzusammensetzung ein Kondensationsprodukt aus Hydrazin und **4c** im Verhältnis 1 : 2 darstellt. Die Verbindung entsteht mit etwas höherer Ausbeute (11 %), wenn **4c** mit dem Hydrazid **29** im Stoffmengenverhältnis 2 : 1 umgesetzt wird. Bei dem Kondensationsprodukt dürfte es sich um das 4,5-Diaza-1,3,5,7-tetraen-Derivat **30** handeln (Schema 13).

Aus ersten Untersuchungen zum Verlauf von Kondensationsreaktionen von Orthoamiden **4** und Carbonsäureamiden ist bekannt [21], dass die dabei entstehenden primären Kondensationsprodukte acylierend wirken können. Wir nehmen daher an, dass **30** aus einem primären Kondensationsprodukt **31** entsteht, das mit weiterem **4c** zu dem Additionsprodukt **32** reagiert. Die Detosylierung von **32** durch Dimethylamin liefert dann **30** (Schema 14).

Von besonderem Interesse war es, den Verlauf der Umsetzungen von Orthoamiden **4** mit *N,N*-Dimethylthiosemicarbazid (**33**) zu untersuchen, denn dabei könnten – je nach Reaktionsverlauf – sehr unterschiedliche Heterocyclen wie 1,3,4-Thiadiazepine oder 1-Dimethylaminothiocarbonyl-pyrazole entstehen. Werden die Orthoamide **4b**, **c**, **d** mit **33** in Tetrahy-

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen im Dihydro-pyrazol-3-thion **35c**.

N(2)–N(1)	1.368(3)	C(4)–N(3)	1.323(3)
N(1)–C(3)	1.346(3)	N(3)–C(5)	1.468(3)
C(3)–S(1)	1.712(3)	N(4)–C(8)	1.455(4)
C(3)–C(2)	1.421(3)	C(4)–N(4)	1.338(3)
C(2)–C(1)	1.418(4)	N(4)–C(7)	1.468(4)
C(1)–N(2)	1.331(3)	N(4)–C(8)	1.455(4)
C(2)–C(4)	1.449(3)	C(1)–C(9)	1.477(4)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungswinkel in **35c**.

N(2)–N(1)–C(3)	114.9(2)	C(4)–N(4)–C(7)	122.7(3)
N(1)–C(3)–S(1)	132.1(2)	C(4)–N(4)–C(8)	121.6(2)
N(1)–C(3)–C(2)	104.0(2)	C(3)–C(2)–C(4)	125.62(2)
C(3)–C(2)–C(1)	105.5(2)	C(1)–C(2)–C(4)	138.7(2)
C(2)–C(1)–C(9)	128.3(2)	N(3)–C(4)–N(4)	120.1(2)
C(1)–N(2)–N(1)	10.1(2)	C(5)–N(3)–C(6)	114.9(2)
C(4)–N(3)–C(5)	123.3(2)	C(2)–C(4)–N(3)	119.9(2)
C(4)–N(3)–C(6)	121.3(2)	C(2)–C(4)–N(4)	120.0(2)

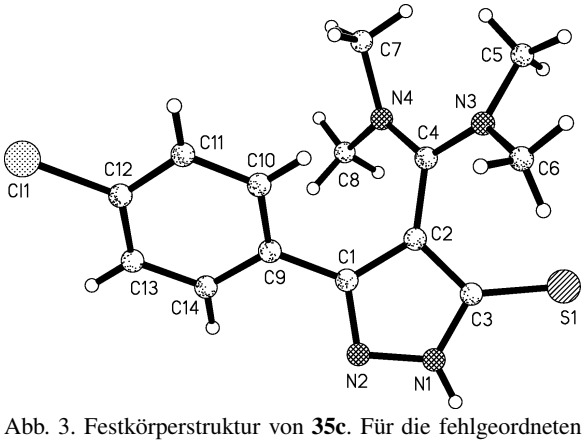
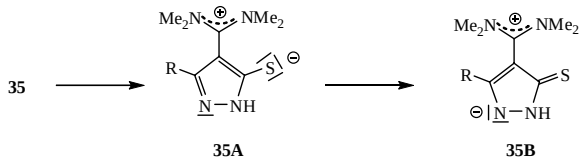


Abb. 3. Festkörperstruktur von **35c**. Für die fehlgeordneten *N*-Methylgruppen ist jeweils nur eine H-Atom-Anordnung eingezeichnet.

drofuran bei 0 °C umgesetzt, so lassen sich als primäre Kondensationsprodukte die gelb-orangefarbenen Ketenaminale **34a – c** mit mäßigen Ausbeuten isolieren (Schema 15).

Das Ketenaminal **34c** konnte nicht völlig analysenrein gewonnen werden, da es bereits beim Umkristallisieren Thermolyseerscheinungen zeigt. Erhitzt man die Ketenaminale **34** im Vakuum auf Temperaturen um 170 – 180 °C, so wird Dimethylamin abgespalten und man erhält farblose Substanzen **35**, die alle unerwartet hohe Schmelzpunkte – z. B. 315 °C für **35b** – besitzen. Da die spektroskopischen Daten der Thermolyseprodukte nicht mit den Strukturen der erwarteten Heterocyclen vereinbar waren, wurde **35c** einer Kristallstrukturanalyse unterzogen, die ergab, dass es sich bei **35c** um 4-[Bis(dimethylamino)methylen]-4-



Schema 16.

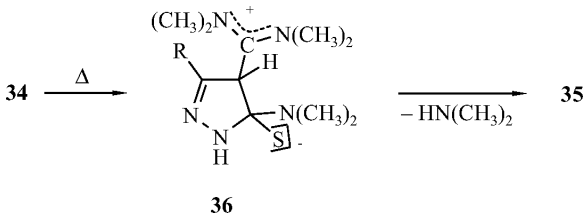
chlorphenyl-2,4-dihydro-pyrazol-3-thion handelt. Die Verbindungen **35a, b** sind damit auch als die entsprechenden Pyrazolthione **35a, b** aufzufassen (Schema 15).

In Abb. 3 ist die Struktur und Bezifferung von **35c** wiedergegeben. In den Tab. 5 und 6 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **35c** zusammengestellt.

Die hohen Schmelzpunkte deuten auf einen Betaincharakter der Verbindungen **35** hin, der auch in den Grenzstrukturen **35A** und **35B** zum Ausdruck kommt (Schema 16). Die bei der Kristallstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen stützen die Annahme. So sind die vermeintlichen Einfachbindungen zwischen C1 und C2 bzw. zwischen C2 und C3 kürzer als die formal vorhandene Doppelbindung zwischen C2 und C4. Auch die Bindungslänge der C=S-„Doppelbindung", die in **35c** zu 1.71 Å ermittelt wurde, liegt zwischen den Werten, die für C–S-Einfachbindungen ($\sim$ 1.8 Å) und typischen C=S-Doppelbindungen ($\sim$ 1.61 Å) bekannt sind.

Die durch die Kristallstrukturanalyse nachgewiesenen, intermolekularen N–H–S-Wasserstoffbrücken dürften mit für die hohen Schmelzpunkte der Verbindungen **35** verantwortlich sein. Wie schon bei anderen push-pull-substituierten Butadienen beobachtet [5a,b, 22], liegen die Dimethylaminogruppen nicht in der Ebene, in der sich die Elektronenakzeptoren befinden. Sehr wahrscheinlich ist – als Folge des räumlichen Anspruchs der C1-ständigen Reste (Bezifferung wie in Abb. 3) – die Beweglichkeit der Bis(dimethylaminomethylen)-Gruppe entlang der C2–C4-Achse auch in Lösung stark eingeschränkt; im ^{1}H-NMR-Spektrum von **35c** erscheinen nämlich alle Dimethylaminogruppen als getrennte Signale.

Das Entstehen der Pyrazol-3-thione **35** aus den Ketenaminalen **34** ist verständlich, wenn man von der Tatsache ausgeht, dass Ketenaminale am β-C-Atom leicht elektrophil angegriffen werden [23]. Die intramolekulare Dimethylaminothiocarbamoylierung von **34** am β-C-Atom der Ketenaminalfunktion führt zum



Schema 17.

Zwitterion **36**, das durch Abspaltung von Dimethylamin in **35** übergeht (Schema 17).

Schlussfolgerung und Ausblick

Orthoamide **4** können von NH_2-aciden Verbindungen sowohl am C-1 als auch am C-3 angegriffen werden. Die Reaktionen verlaufen damit grundsätzlich gleich wie die Umsetzungen mit CH_2-aciden Verbindungen. Die aus bifunktionellen NH-aciden Verbindungen wie Amidinen, Guanidinen und Hydrazin primär gebildeten isomeren Kondensationsprodukte ergeben bei der nachfolgenden Cyclisierung jedoch einheitlich die Pyrimidine **12a – f** bzw. Pyrazole **13a – c**. Dagegen liefern die Reaktionen von Orthoamiden **4a**, **e** mit monosubstituierten Hydrazinen **18a**, **b** Gemische aus regioisomeren Pyrazolen **19a – d** und **20a – d**. Überraschenderweise entstehen bei der Einwirkung der Orthoamide **4a**, **c** auf Acylhydrazine **21** einheitlich die Pyrazole **13b**, **26**, weil die primär gebildeten, regioisomeren N-Acylpyrazole durch das abgespaltene Dimethylamin deacyliert werden. Bei manchen Reaktionen kann das prinzipiell übersichtliche Reaktionsschema verdeckt werden, weil in den primär entstehenden Kondensationsprodukten Transacylierungen stattfinden, wie anhand der Umwandlung des Thiosemicarbazids **33** in die Pyrazolthione **35a – c** gezeigt wurde. Es dürfte von Interesse sein zu untersuchen, ob vergleichbare Reaktionen auch bei der Umsetzung von Orthoamiden **4** mit Carbonsäureamiden stattfinden.

Experimenteller Teil

*Umsetzungen von **4c** mit Amidinen und Guanidinen (Allgemeine Arbeitsvorschrift)*

Zu einer Lösung von 0.69 g (30 mmol) Natrium in 20 mL absol. Ethanol gibt man unter Kühlung mit Eis portionsweise eine äquimolare Menge des Amidin-hydrochlorids bzw. Guanidiniumsulfats. Nach 15 – 30 min wird vom ausgefallenen Niederschlag abgetrennt. Zum Filtrat tropft man anschließend 7.36 g (30 mmol) **4c** und erhitzt das Reaktionsgemisch unter Rückfluss. Dann wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Zurückbleibende Öle werden im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Festkörper werden durch Umkristallisation gereinigt.

*4-Dimethylamino-6-phenylpyrimidin (**12a**)*

Zu einer alkokolischen Lösung von NaOEt, erhalten durch Reaktion von 0.69 g (30 mmol) Natrium mit 20 mL Ethanol, werden bei −10 °C 3.12 g (30 mmol) trockenes Formamidinium-acetat gegeben. Anschließend tropft man 7.36 g (30 mmol) **4c** in 20 mL Acetonitril zu und rührt das Reaktionsgemisch 3 h bei 60 °C und 20 h bei Raumtemperatur. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 3.2 g (54 %) **12a** als leicht gelbliches Öl mit Sdp. 145 °C/0.01 Torr. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.20 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 6.85 (s, d, J = 1 Hz, 1H, =CH–), 7.3 – 7.7 (m, 5H, C_6H_5), 8.80 (s, d, J = 1 Hz, 1H, =CH–).

*Charakterisierung von **12a** als Pikrat*

1.00 g (5.0 mmol) **12a** werden in 10 mL Benzol gelöst und mit 1.20 g (5.0 mmol) Pikrinsäure in 20 mL Benzol versetzt. Die Lösung wird kurz aufgekocht. Der nach dem Abkühlen ausgefallene gelbe Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 1.25 g (58 %) 4-Dimethylamino-6-phenyl-pyrimidinium-pikrat, gelbe Kristalle mit Schmp. 235 – 236 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, [D_6]DMSO): δ = 3.40 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 7.33 (s, 1H, =CH–), 7.55 – 8.10 (m, 6H, C_6H_5 und NH), 8.60 (s, 2H, Pikrat), 8.85 (s, 1H, =CH–). – $C_{18}H_{16}N_6O_7$ (428.33): ber. C 50.48, H 3.77, N 19.61; gef. C 50.36, H 3.75, N 19.53.

*4-Dimethylamino-2-methyl-6-phenylpyrimidin (**12b**)*

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 2.84 g (30 mmol) trockenes Acetamidin-hydrochlorid umgesetzt, Reaktionsdauer 20 h. Ausbeute: 5.30 g (83 %) **12b** als leicht gelbliches Öl mit Sdp. 121 °C/0.001 Torr, das zu einem wachsartigen Feststoff mit Schmp. 50 °C erstarrt. (Lit. [6]: Sdp. 143 °C/0.05 Torr, Schmp. 51 °C). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.65 (s, 3H, CH_3), 3.33 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 6.70 (s, 1H, =CH–), 7.4 – 8.2 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{13}H_{15}N_3$ (213.28): ber. C 73.21, H 7.09, N 19.70; gef. C 73.11, H 7.40, N 18.62.

*4-Dimethylamino-2,6-diphenylpyrimidin (**12c**)*

Es werden 4.70 g (30 mmol) Benzamidin-hydrochlorid nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt, Reaktionsdauer 20 h. Der dabei erhaltene Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.20 g (75 %) **12c** als farblose Kris-

talle mit Schmp. 182 °C (Lit. [8]: Schmp. 182.5 – 183 °C). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.23 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 6.76 (s, 1H, =CH–), 7.40 – 7.66 und 8.10 – 8.66 (m, 5H, C_6H_5).

*2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenylpyrimidin (**12d**)*

4.08 g (15 mmol) *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat werden in Ethanol/THF (1 : 1) 16 h nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 5.30 g (73 %) **12d** als gelbe Kristalle mit Schmp. 104 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.20 und 3.33 (je s, 12H, $N(CH_3)_2$), 6.40 (s, 1H, =CH–), 7.5 – 7.75 und 8.1 – 8.35 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{14}H_{18}N_4$ (272.29): ber. C 69.39, H 7.49, N 23.12; gef. C 69.45, H 7.62, N 23.35.

*4-Dimethylamino-6-phenyl-2-piperidino-pyrimidin (**12e**)*

4.67 g (1.5 mmol) Diamino-piperidinocarbeniumsulfat werden in Ethanol/THF (1 : 1) 16 h entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Den erhaltenen Feststoff kristallisiert man aus Methanol um. Ausbeute: 4.90 g (69 %) **12e** als gelbe Kristalle mit Schmp. 112 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.63 (m. 6H, $–CH_2–CH_2–CH_2–$), 3.23 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.85 – 4.10 (m, 4H, $–CH_2–N–CH_2–$), 6.40 (s, 1H, =CH–), 7.5 – 7.65 und 8.1 – 8.3 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{17}H_{22}N_4$ (282.39): ber. C 72.31, H 7.85, N 19.84; gef. C 72.22, H 8.01, N 20.02.

*4-Dimethylamino-2-morpholino-6-phenylpyrimidin (**12f**)*

5.30 g (15 mmol) Diamino-morpholinocarbeniumsulfat werden nach der allgemeinen Vorschrift in Ethanol/THF (1 : 1) 16 h umgesetzt. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 6.90 g (81 %) **12f** als gelbe Kristalle mit Schmp. 120 – 121 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.17 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.8 – 4.0 (m, 8H, $N(CH_2)_2O$), 6.37 (s, 1H, =CH), 7.4 – 7.6 und 7.9 – 8.2 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{16}H_{20}N_4O$ (284.36): ber. C 67.58, H 7.09, N 19.70; gef. C 67.49, H 7.10, N 19.67.

*Umsetzung der Orthoamide **4** mit Hydrazin (Allgemeine Arbeitsvorschrift)*

Zu einer Lösung des Hydrazins (*ca.* 5 – 30 mmol) in THF tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 15 min das Orthoamid **4** in 20 mL THF. Anschließend wird mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird entweder umkristallisiert oder unter reduziertem Druck fraktionierend destilliert.

*5-Methoxymethyl-3-dimethylamino-1H-pyrazol (**13a**)*

Es werden 5.84 g (27.4 mmol) **4b** mit 0.88 g (27.4 mmol) Hydrazin 20 h umgesetzt. Der verbleibende Rückstand wird über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Das Destillat mit Sdp. 162 °C/0.001 Torr wird in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. **13a** wird als farbloser Feststoff mit Schmp. 44 °C erhalten. Ausbeute: 1.53 g (36 %). – IR (KBr): ν = 3150 (N–H), 1570, 1530, 1470 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.85 (s, 6H, NMe_2), 3.36 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (s, 2H, CH_2), 5.58 (s, 1H, 4-H), 8.97 (bs, 1H, NH). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz $CDCl_3$): δ = 40.42 (NMe_2), 58.09 (OCH_3), 66.29 (CH_2), 89.88 (C-4), 142.86 (C-5), 159.28 (C-3). – $C_7H_{13}N_3O$ (155.20): ber. C 54.17, H 8.44, N 27.08; gef. C 53.94, H 8.33, N 27.08.

*3-Dimethylamino-5-phenyl-1H-pyrazol (**13b**)*

Es werden 1.44 g (5.9 mmol) **4c** mit 0.19 g (5.9 mmol) Hydrazin 22 h entsprechend der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Der verbleibende Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. **13b** wird als farbloser Feststoff mit Schmp. 148 – 149 °C (Lit. [9]: 146 – 147 °C) erhalten. – IR (KBr): ν = 3120, 3080, 3040 (N–H), 1570, 1540, 1490, 1470 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.77 (s, 6H, NMe_2), 5.74 (s, 1H, 4-H), 7.20 – 7.33 (m, 3H, Ph), 7.58 – 7.62 (m, 2H, Ph), 11.40 (bs, 1H, NH). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz $CDCl_3$): δ = 40.22 (NMe_2), 87.27 (C-4), 125.38, 127.71, 128.59, 130.87 (Ph-C), 145.52 (C-5), 159.37 (C-3). – $C_{11}H_{13}N_3$ (187.24): ber. C 70.56, H 7.00, N 22.44; gef. C 70.54, H 6.98, N 22.61.

*5-(4-Chlorphenyl)-3-dimethylamino-1H-pyrazol (**13c**)*

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 5.74 g (20.5 mmol) **4d** mit 0.66 g (20.5 mmol) Hydrazin 22 h umgesetzt. Der verbleibende Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. **13c** wird in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 167 °C (Lit. [9]: 164 – 165 °C) erhalten. Ausbeute: 2.05 g (45 %). – IR (KBr): ν = 3150, 3040 (N–H), 1600, 1570, 1560, 1540, 1480 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, [D_6]DMSO): δ = 2.79 (s, 6H, NMe_2), 6.06 (s, 1H, 4-H), 7.46 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar), 7.72 (d, J = 8.4 Hz, Ar), 12.20 (bs, 1H, NH). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz [D_6]DMSO): δ = 40.11 (NMe_2), 126.41, 128.63, 131.79 (Ar-C). Weitere Signale wurden nicht gefunden. – $C_{11}H_{12}ClN_3$ (221.69): ber. C 59.60, H 5.46, Cl 15.99, N 18.95; gef. C 59.46, H 5.45, Cl 15.90, N 18.99.

*(E)-(4-Chlorphenyl)-N′[(Z,2E)-3-(4-chlorphenyl)]-3-[5-(4-chlorphenyl)-3-dimethylamino-1H-pyrazol-1-yl]-1-(dimethylamino)-2-propenyliden-3-[5-(4-chlorphenyl)-3-dimethylamino-1H-pyrazol-1-yl]-N,N-dimethyl-2-propenhydrazonamid (**14**)*

Zu einer Lösung aus 4.29 g (15.3 mmol) **4d** in 30 mL THF tropft man innerhalb von 30 min in der Siedehit-

ze 0.25 g (7.7 mmol) Hydrazin in 20 mL THF. Es wird 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt und der verbleibende Rückstand aus Methanol umkristallisiert. **14** bildet orange-rote Kristalle mit Schmp. 234 °C (Zers.). Ausbeute: 0.56 g (9 %). – IR (KBr): ν = 1630, 1590, 1540, 1510, 1480 (C=C, C=N) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, C_6D_6): δ = 2.57, 2.80 (je s, 12H, NMe_2), 5.82, 6.55 (je s, 2H, =CH–), 7.05 – 7.48 (m, 16H, Ar). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz, C_6D_6): δ = 39.67, 40.50 (NMe_2), 94.21 (Pyrazol-C-4), 117.72 (=CH–), 127.96, 129.45, 129.54, 129.82, 130.14, 133.90, 135.41, 137.79 (Ar-C), 138.62, (–CH=*C*(*p*-Cl-C_6H_4)–), 147.36 (Pyrazol-C-5), 155.56 (Pyrazol-C-3), 160.99 (N–N=*C*(NMe_2)–CH=). – MS (EI 70 eV, 580 K): *m/z* (%) = 854 (10) $[M]^+$, 634 (31) $[M–CPDP]^+$, 411 (24) $[M–2 \times CPDP]^+$, 221 (100) $[CPDP]^+$, 206 $[CPDP–Me]^+$; CPDP = 5-(4-Chlorphenyl)-3-dimethylamino-*1H*-pyrazol-1-yl. – $C_{44}H_{44}Cl_4N_4$ (854.71): ber. C 61.83, H 5.19, Cl 16.59, N 16.39; gef. C 61.57, H 5.29, Cl 16.29, N 16.12.

*Gemisch aus 5-Dimethylamino-1-methylpyrazol (**19a**) und 3-Dimethylamino-1-methylpyrazol (**20a**)*

1.84 g (40 mmol) Methylhydrazin und 6.77 g (40 mmol) **4a** werden in 40 mL THF zusammengegeben und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert das zurückbleibende Öl im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne. Es werden 3.90 g (78 %) eines Gemischs aus **20a** (80 %) und **19a** (20 %) als farbloses Öl mit Sdp. 75 °C/11 Torr erhalten; n_D^{20} = 1.5040. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **19a**: δ = 2.68 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.43 (s, 3H, N–CH_3), 5.75 und 7.35 (je d, J = 2.5 Hz, 2H, –CH=CH), 7.1 – 7.8 (m, 5H, C_6H_5). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **20a**: δ = 2.85 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.75 (s, 3H, N–CH_3), 5.57 und 7.15 (je d, J = 2.5 Hz, 2H, –CH=CH). – $C_6H_{11}N_3$ (125.15): ber. C 57.58, H 8.86, N 33.56; gef. C 57.35, H 8.95, N 33.74.

*Gemisch aus 5-Dimethylamino-1-phenylpyrazol (**19b**) und 3-Dimethylamino-1-phenylpyrazol (**20b**)*

Zu 4.33 g (40 mmol) Phenylhydrazin in 40 mL THF gibt man 6.77 g (40 mmol) **4a**. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend destilliert man das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert das zurückbleibende Rohprodukt im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne. Es werden 5.65 g (75 %) eines Gemischs aus **20b** (60 %) und **19b** (40 %) als ein gelbliches Öl mit Sdp. 78 – 80 °C/0.01 Torr (Lit. [19]: Sdp. 80 °C/10^{-4} Torr) erhalten. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **19b**: δ = 2.60 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.82 und 7.52 (je d, J = 2.5 Hz, –CH=CH), 7.1 – 7.8 (m, 5H, C_6H_5). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **20b**: δ = 2.95 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.87 und 7.73 (je d, J = 2.5 Hz, 2H, CH=CH), 7.1 – 7.8 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{11}H_{13}N_3$ (187.23): ber. C 70.57, H 7.00, N 22.43; gef. C 70.78, H 7.03, N 22.30.

*Gemisch aus 5-Dimethylamino-1-methyl-3-phenylpyrazol (**19c**) und 3-Dimethylamino-1-methyl-5-phenylpyrazol (**20c**)*

11.04 g (45 mmol) **4c** und 2.07 g (45 mmol) Methylhydrazin werden in 30 mL THF zusammengegeben und 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 7.65 g (84 %) eines Gemischs aus **19c** und **20c** als ein hellgelbes Öl mit Sdp. 100 °C/0.001 Torr; n_D^{20} = 1.5876. Das Verhältnis von **19c** : **20c** beträgt ~40 : 60. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **19c**: δ = 2.72 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.87 (s, 3H, N–CH_3), 6.23 (s, 1H, =CH–), 7.3 – 8.0 (m, 5H, C_6H_5). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **20c**: δ = 2.90 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.80 (s, 3H, N–CH_3), 5.80 (s, 1H, =CH–), 7.3 – 8.0 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{12}H_{15}N_3$ (201.27): ber. C 71.61, H 7.51, N 20.88; gef. C 71.58, H 7.61, N 20.61.

*Gemisch aus 5-Dimethylamino-1,3-diphenylpyrazol (**19d**) und 3-Dimethylamino-1,5-diphenylpyrazol (**20d**)*

8.60 g (0.035 mol) **4c** und 3.78 g (35 mmol) Phenylhydrazin werden in 40 mL THF gelöst und auf 70 °C erhitzt. Man lässt noch 24 h bei dieser Temperatur rühren und destilliert dann das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende braune Öl wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man gewinnt 4.20 g (46 %) eines Gemischs der Pyrazole **19d** (40 %) und **20d** (60 %) in Form eines gelben, viskosen Öls mit Sdp. 155 °C/0.005 Torr; (Lit. [20]: Sdp. 157 °C/0.05 Torr). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **19d**: δ = 2.60 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 6.16 (s, 1H, =CH–), 7.1 – 8.0 (m, 10H, C_6H_5). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von **20d**: δ = 2.93 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.93 (s, 1H, =CH–), 7.18 – 8.0 (m, 10H, C_6H_5). – $C_{17}H_{17}N_3$ (263.34): ber. C 77.54, H 6.51, N 15.95; gef. C 77.50, H 6.74, N 16.04.

*3-Dimethylamino-5-phenylpyrazol (**13b**) aus **4c** und Acethydrazid (**21a**)*

Zu 2.22 g (30 mmol) Acethydrazid (**21a**) in 30 mL THF werden 7.36 g (30 mmol) **4c** in 10 mL THF getropft, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt. Man lässt 2 h unter Rückfluss kochen und entfernt dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Im Wasserstrahlpumpenvakuum werden 2.00 g (77 %) *N,N*-Dimethylacetamid abdestilliert. Der feste Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 4.15 g (74 %) **13b** als farblose Kristalle mit Schmp. 149 °C (Lit. [9]: Schmp. 146 – 147 °C). – ^{1}H-NMR

(60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.93 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 6.0 (s, 1H, =CH–), 7.5 – 7.9 (m, 5H, C_6H_5), 9.9 – 10.1 (breites s, 1H, NH). – $C_{11}H_{13}N_3$ (187.25): ber. C 70.56, H 7.00, N 22.44; gef. C 70.43, H 7.03, N 22.46.

__13b__ durch Umsetzung von __4c__ mit Benzhydrazid

4.08 g (30 mmol) Benzhydrazid werden in 20 mL Acetonitril vorgelegt und 7.36 g (30 mmol) **4c** in 20 mL Acetonitril zugetropft. Nach der Zugabe wird das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluss erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingeengt, wobei weiteres Produkt ausfällt. Nach Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man 3.65 g (65 %) des Pyrazols **13b** mit Schmp. 149 °C.

__13b__ durch Umsetzung von __4c__ mit Phenylessigsäurehydrazid

Zu 4.51 g (30 mmol) Phenylessigsäurehydrazid in 30 mL THF tropft man langsam 7.36 g (30 mmol) **4c**. Nach der Zugabe wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem zurückbleibenden roten Öl werden im Ölpumpenvakuum 2.40 g Phenylessigsäuredimethylamid, Sdp. 90 °C/0.005 Torr, abdestilliert. Aus dem festen Destillationssumpf erhält man nach Umkristallisation aus Acetonitril 2.75 g (49 %) des Pyrazols **13b**, Schmp. 149 °C.

3-Dimethylamino-pyrazol (__26__) aus Acethydrazid und __4a__

2.96 g (40 mmol) Acethydrazid werden in 30 mL THF vorgelegt und 6.77 g (40 mmol) **4a** in 10 mL THF zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmt. Man lässt das Gemisch 2 h unter Rückfluss sieden und entfernt dann das Lösungsmittel im Vakuum. Das zurückbleibende Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Es werden 2.80 g (63 %) 3-Dimethylaminopyrazol (**26**) als leicht gelbliches Öl mit Sdp. 68 °C/0.001 Torr erhalten; n_D^{20} = 1.5234 (Lit. [19]: Sdp. 85 °C/10^{-4} Torr). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.90 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.65 und 7.35 (je d, 2H, J = 2 Hz, =CH–), 9.3 (s, 1H, NH).

Umsetzung von __4a__ mit aromatischen Carbonsäurehydraziden (Allgemeine Vorschrift)

20 mmol Carbonsäurehydrazid werden in 30 mL THF vorgelegt und 3.39 g (20 mmol) **4a** in 10 mL THF langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark, nach einiger Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluss bzw. 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und umkristallisiert.

Umsetzung von __4a__ mit Benzhydrazid

2.72 g (20 mmol) Benzhydrazid werden nach der allgemeinen Vorschrift 16 h mit **4a** bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Niederschlag wird aus einem Gemisch von Ethylacetat und Acetonitril (2 : 1) umkristallisiert. Ausbeute: 4.1 g (79 %) N^2-[1,3-Bis(dimethylamino)-2-propen-1-yliden]-benzhydrazid (**28a**) als gelbe Kristalle mit Schmp. 154 – 155 °C. – UV/vis (CH_3CN): λ_{max} (lgε_{max}) = 422 nm (4.225) (Schulter in der kürzerwelligen Bande), 400 (4.431), 386 (4.426). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.72 – 2.95 (m, 12H, $N(CH_3)_2$), 5.05 (breites s, 1H, =CH–), 7.03 – 8.13 (m, 6H, Ar–H und =CH–). – $C_{14}H_{20}N_4O$ (260.31): ber. C 64.40, H 7.74, N 21.51; gef. C 64.47, H 7.85, N 21.65.

Umsetzung von __4a__ mit p-Chlorbenzhydrazid

3.41 g (20 mmol) *p*-Chlorbenzhydrazid werden nach der allgemeinen Vorschrift 3 h unter Rückfluss umgesetzt. Den Niederschlag kristallisiert man aus Acetonitril um. Ausbeute: 4.80 g (81 %) N^2-[1,3-Bis(dimethylamino)-2-propen-1-yliden]-*p*-chlorbenzhydrazid (**28b**), gelbe Kristalle mit Schmp. 185 °C (Zers.). – UV/vis (CH_3CN): λ_{max} (lgε_{max}) = 424 nm (4.301) (Schulter in der kürzerwelligen Bande), 403 (4.512), 390 (4.512). – IR (KBr): ν = 3420 (NH), 1630 und 1590 (–HN–C=O) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.23 und 3.42 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 5.25 (d, J = 14 Hz, 1H, =CH–), 7.3 – 8.2 (m, 5H, Ar–H und =CH–). – $C_{14}H_{19}ClN_4O$ (294.76): ber. C 57.05, H 6.50, N 19.00; gef. C 57.03, H 6.56, N 19.24.

Umsetzung von __4a__ mit p-Methylbenzhydrazid

3.03 g (20 mmol) *p*-Methylbenzhydrazid werden nach der allgemeinen Vorschrift 16 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Niederschlag wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute: 4.15 g (76 %) N^2-[1,3-Bis(dimethylamino)-2-propen-1-yliden]-*p*-methylbenzhydrazid (**28c**), gelbe Kristalle mit Schmp. 161 – 162 °C. – UV/vis (CH_3CN): λ_{max} (lgε_{max}) = 418 nm (4.176) (Schulter in der kürzerwelligen Bande), 397 (4.375), 381 (4.380). – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.36 und 2.41 (je s, 3H, Ar-CH_3), 2.73 – 3.02 (m, 12H, $N(CH_3)_2$), 4.92 (breites s, 1H, =CH–), 7.03 – 8.0 (m, 5H, Ar–H und =CH–). – $C_{15}H_{22}N_4O$ (274.34): ber. C 65.67, H 8.08, N 20.42; gef. C 65.70, H 8.13, N 20.48.

Umsetzung von __4c__ mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid (__29__)

Zu 5.50 g (30 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid (**29**) in 30 mL Ethylacetat werden unter Eiskühlung 7.36 g (30 mmol) **4c** getropft. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene rote Niederschlag abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausbeute: 0.96 g (7.4 %) 1,1,1′,1′-Tetrakis(dimethylamino)-3,3′-diphenyl-azinodipropen (**30**), rote Kristalle mit Schmp. 196 – 197 °C. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.33 und 2.73 (je breites s, 24H, $N(CH_3)_2$), 4.86 (s, 2H, =CH–), 7.2 – 7.8 (m, 10H, Ar–H). – $C_{26}H_{36}N_6$ (432.62): ber. C 72.19, H 8.39, N 19.42; gef. C 72.13, H 8.50, N 19.60.

Die analoge Umsetzung von 2.75 g (15 mmol) **29** mit 7.36 g (30 mmol) **4c** liefert 0.7 g (11 %) **30**.

*1-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-methoxymethyl-2-propen-1-yliden]-4,4-dimethylthiosemicarbazid (**34a**)*

Zu 2.14 g (18.0 mmol) *N,N*-Dimethylthiosemicarbazid (**33**) in 30 mL THF werden langsam unter Eiskühlung 3.83 g (18.0 mmol) **4b** in 30 mL THF getropft. Danach wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Ausbeute: 1.88 g (36 %) **34a** als orange-roter Feststoff mit Schmp. 121 °C. – IR (KBr): ν = 3080 (N–H), 1530, 1520 (C=C, C=N), 1220 (C=S) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.86 – 3.15 (m, 12H+12H′, –CH=C(N*Me*$_2$)$_2$), 3.19 (s, 6H+6H′, CS-NMe$_2$), 3.22 (s, 3H′, OCH_3), 3.45 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (bs, 1H′, =CH–), 4.28 (s, 1H, =CH–), 4.47 (bs, 2H+2H′, CH_2), 11.30, 11.43 (s, 1H+1H′, NH; H/H′ = 2/1). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.00, 40.87, 42.77 (NMe$_2$), 59.07, 59.31 (C+C′, OCH_3), 68.72, 70.26 (C+C′, CH_2), 73.26 (=CH–), 151.11 (C-1), 164.38 (C-3), 174.86 (C=S). Weitere Signale wurden nicht gefunden. – $C_{12}H_{25}N_3OS$ (287.43): ber. C 50.14, H 8.76, N 24.37, S 11.16; gef. C 49.98, H 8.80, N 24.44, S 11.14.

*Kondensation von **4c** mit N,N-Dimethylthiosemicarbazid (**33**)*

Unter Eiskühlung tropft man zu 3.57 g (30 mmol) *N,N*-Dimethylthiosemicarbazid (**33**) in 30 mL THF langsam 7.36 g (30 mmol) **4c**. Nach der Zugabe lässt man 16 h bei Raumtemperatur rühren und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Umkristallisieren aus Ethylacetat erhält man 1.5 g (16 %) 1-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-2-propen-1-yliden]-4,4-dimethylthiosemicarbazid (**34b**) als gelb-orange Kristalle, die sich bei 170 °C umwandeln. – ^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.70 (breites s, 12H, N(CH_3)$_2$), 3.33 (s, 6H, N(CH_3)$_2$), 4.95 (s, 1H, =CH–), 7.3 – 7.5 (m, 5H, Ar–H). – $C_{16}H_{25}N_5S$ (319.44): ber. C 60.16, H 7.89, N 21.91; gef. C 60.43, H 7.96, N 22.29.

*1-[1-(4-Chlorphenyl)-3,3-bis(dimethylamino)-2-propenyliden]-4,4-dimethylthiosemicarbazid (**34c**)*

Zu 1.51 g (12.7 mmol) *N,N*-Dimethylthiosemicarbazid in 30 mL THF werden langsam unter Eiskühlung 3.55 g (12.7 mmol) **4d** in 30 mL THF getropft. Danach wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert. **34c** wird als orange-farbener Feststoff mit Schmp. 165 °C erhalten. Ausbeute: 0.63 g (14 %). Das Produkt ist sehr labil (Umwandlung in **35c**). Versuche, durch Umkristallisieren **34c** analysenrein zu erhalten, schlugen fehl. – ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.44, 2.85, 3.27 (je bs, 6H, N(CH_3)$_2$), 4.90 (bs, 1H, =CH–), 7.31 – 7.39 (m, 4H, Ar), 11.57 (bs, 1H, NH). – ^{13}C-NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ = 38.67, 39.27, 40.86, 42.46, 42.83, 43.70 (NMe$_2$), 89.30 (=CH–), 127.14, 129.07, 133.91, 136.02 (Ar–C), 154.71 (C-1), 167.44 (C-3), 180.71 (C=S). – $C_{16}H_{24}ClN_5S$ (353.92): ber. C 54.30, H 6.83, Cl 10.02, N 19.79, S 9.06; gef. C 52.80, H 6.72, Cl 9.33, N 19.39, S 9.71.

*4-[Bis(dimethylamino)methylen]-5-(methoxymethyl)-2,4-dihydro-pyrazol-3-thion (**35a**)*

1.16 g (4.0 mmol) **34a** werden im Membranpumpenvakuum (12 Torr) 2 h auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird aus Acetonitril umkristallisiert, wobei **35a** in Form farbloser Kristalle mit Schmp. 203 °C erhalten wird. Ausbeute: 0.23 g (24 %). – IR (KBr): ν = 3100, 2990 (N–H), 1580, 1530, 1500 (C=C, C=N), 1190 (C=S) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.05, 3.34 (je bs, 6H, NMe$_2$), 3.42 (s, 3H, OCH_3), 4.55 (s, 2H, CH_2), 11.90 (s, 1H, NH). – ^{13}C-NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ = 42.52, 43.27 (NMe$_2$), 59.53 (OCH_3), 66.13 (CH_2), 116.16 (C-4), 141.37 (C-5), 147.51 (C-3), 163.89 (=*C*(NMe$_2$)$_2$). – $C_{10}H_{18}N_4OS$ (242.34): ber. C 49.56, H 7.49, N 23.12, S 13.23; gef. C 49.40, H 7.40, N 23.06, S 13.32.

*4-[Bis(dimethylamino)methylen]-5-phenyl-2,4-dihydro-pyrazol-3-thion (**35b**)*

1.50 g (4.7 mmol) **35b** werden im Wasserstrahlpumpenvakuum 2 h auf 170 – 180 °C (Ölbad) erhitzt. Man erhält 1.25 g (97 %) **35b** als farblose Kristalle mit Schmp. 315 °C (Zers.). Eine Reinigung erfolgt durch Lösen in heißer Essigsäure und Fällen mit Diethylether. – ^{1}H-NMR (60 MHz, CF_3COOH): δ = 3.07 und 3.37 (je s, 12H, N(CH_3)$_2$), 7.2 – 7.7 (m, 5H, C_6H_5). – $C_{14}H_{18}N_4S$ (274.36): ber. C 61.29, H 6.61, N 20.41; gef. C 61.28, H 6.71, N 20.54.

*5-(4-Chlorphenyl)-4-[bis(dimethylamino)methylen]-2,4-dihydro-pyrazol-3-thion (**35c**)*

1.86 g (5.3 mmol) **34c** werden im Membranpumpenvakuum (12 Torr) 2 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird aus Wasser umkristallisiert. **35c** wird in Form leicht gelblicher Kristalle mit Schmp. 306 °C erhalten. Ausbeute: 0.56 g (35 %). – IR (KBr): ν = 3060 (N–H), 1580, 1520, 1480 (C=C, C=N), 1270 (C=S) cm^{-1}. – ^{1}H-NMR (500 MHz, $CF_3COOD/CDCl_3$): δ = 2.95 (s, 6H, NMe$_2$), 3.03 (s, 6H, NMe$_2$), 3.36 (s, 6H′, NMe$_2$), 7.26 – 7.30 (m, 2H, Ar), 7.37 – 7.38 (m, 2H′, Ar), 7.52 – 7.54 (m, 2H, Ar), 7.59 – 7.60 (m, 2H′, Ar), 11.76 (s, 1H, NH), 11.87 (s, 1H′, NH); H/H′ = 10/1. – ^{13}C-NMR (126 MHz, $CF_3COOD/CDCl_3$): δ = 42.46, 43.44 (NMe$_2$), 111.15 (C-4), 124.88, 127.92, 130.68, 138.81 (Ar-C), 141.86 (C-5), 149.83 (C-3), 162.71 (=*C*(NMe$_2$)$_2$). – $C_{14}H_{17}ClN_4S$ (308.84): ber. C 54.45, H 5.55, Cl 11.48, N 18.14, S 10.38; gef. C 54.27, H 5.60, Cl 11.52, N 18.13, S 10.61.

Tab. 7. Kristallographische Daten für die Verbindungen **13c**, **14** und **35c**.

	13c	**14**	**35c**
Empirische Formel	$C_{11}H_{12}ClN_3$	$C_{44}H_{44}Cl_4N_{10}$	$C_{14}H_{17}ClN_4S$
Molare Masse	221.69	854.69	308.83
Temperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.1 \times 0.02$	$0.5 \times 0.2 \times 0.15$	$0.75 \times 0.25 \times 0.15$
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
a [Å]	13.3612(7)	10.1628(6)	11.702(3)
b [Å]	4.1642(3)	10.2509(6)	11.299(3)
c [Å]	19.4805(12)	12.0489(9)	12.911(2)
α [°]	90	73.108(6)	90
β [°]	92.896(5)	73.238(6)	115.311(15)
γ [°]	90	75.134(6)	90
Volumen [A^3]	1082.49(12)	1129.41(13)	1543.3(6)
Z	4	1	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	1.360	1.257	1.329
Strahlung, λ [Å]	CuK_α, 1.54178		MoK_α, 0.71073
μ [mm^{-1}]	2.866	2.716	0.378
$F(000)$	464	446	648
θ-Bereich [°]	3.92 – 65.00	3.94 – 67.98	1.97 – 27.5
Index-Bereiche	$-15 \leq h \leq 0$	$-11 \leq h \leq 1$	$0 \leq h \leq 15$
	$0 \leq k \leq 4$	$-11 \leq k \leq 10$	$0 \leq k \leq 14$
	$-22 \leq l \leq 22$	$-14 \leq l \leq 14$	$-16 \leq l \leq 15$
Gemess. Reflexe	1812	4449	3715
Unabh. Reflexe	1728	3817	3547
Beitragende Reflexe	1728	3817	3547
Beob. Refl. [$I \geq 2\sigma(I)$]	923	2704	2365
Parameter	137	263	182
GooF an F^2	1.022	1.155	1.032
$R1$ (alle Daten)	0.127	0.088	0.097
$wR2$ (alle Daten)	0.305	0.243	0.148
Restelelektronendichte [e A^{-3}]	0.48/−0.60	0.34/−0.43	0.26/−0.27

*Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **13c**, **14**, **35c***

Die Daten für **13c** und **14** wurden mit einem Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer im ω-Scan-Modus gemessen. Die Daten für **35c** wurden mit einem Nicolet P3-Diffraktometer im Wyckoff-Scan-Modus ermittelt. Die Kristallplättchen wurden hierzu in eine dünnwandige Kapillare eingeklebt. Die Verfeinerung der Parameter wurden ohne Einschränkungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollen Matrix durchgeführt (SHELXTL-97). Die Methylgruppen am Stickstoffatom in **35c** sind zweifach rotationsfehlgeordnet. Die Resultate finden sich in Tab. 7.

CCDC 605537 (**13c**), 605538 (**14**) und 605539 (**35c**) enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

[1] L. XIV. Mitteilung: W. Kantlehner, M. Wezstein, R. Kreß, F. Zschach, J. Vetter, G. Ziegler, J. Mezger, E. V. Stoyanov, A. Goeppert, J. Sommer, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 448 – 463.

[2] Zusammenstellung von Übersichtsartikeln: W. Kantlehner, R. Stieglitz, M. Hauber, E. Haug, C. Regele, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 256 – 268.

[3] a) G. Simchen in *Iminium Salts in Organic Chemistry, Adv. Org. Chem.*, Vol. 9/2 (Hrsg.: H. Böhme, H. G. Viehe), Wiley, New York, London, Sydney, Toronto **1979**, p. 393; b) Übersichtsartikel: W. Kantlehner, in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: E. Winterfeldt) Pergamon Press, Oxford, **1991**, Amidines, p. 542.

[4] a) G. Maas, B. Singer, P. Wald, M. Gimmy, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1847 – 1854; b) G. Maas, E. U. Würthwein, B. Singer, T. Maier, D. Krauss, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2311 – 2317; c) T. Mayer, G. Maas, *Synlett* **1990**, 399 – 400; d) G. Maas, T. Mayer, *Synthesis* **1991**, 1209 – 1215; e) R. Reinhard, G. Maas, J. Bohrisch, J. Liebscher, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 429 – 432; f) R. Rahm, G. Maas, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1295 – 1303; g) R. Rahm, G. Maas, *Synthesis* **1994**, 295 – 299; h) G. Maas, R. Rahm, D. Mayer, W. Baumann, *Organometallics* **1995**, *14*, 1061 – 1066; i) M. Brunner, G. Maas, *Synthesis* **1995**, 957 – 963; j) G. Maas, R. Reinhard, R. Neumann, M. Glaser, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 441 – 450; k) M. Reißer, G. Maas, *Synthesis* **1998**, 1129 – 1132; l) R. Neumann, H. G. Herz, G. Maas, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 121 –

127; m) M. Reißer, A. Maier, G. Maas, *Eur. J. Org. Chem*. **2003**, 2071 – 2079.

[5] a) W. Kantlehner, M. Vettel, H. Lehmann, K. Edelmann, R. Stieglitz, J. C. Ivanov, *J. Prakt. Chem*. **1998**, *340*, 408 – 423; b) W. Kantlehner, E. Haug, R. Stieglitz, W. Frey, R. Kreß, J. Mezger, *Z. Naturforsch*. **2002**, *57b*, 399 – 419; c) W. Kantlehner, G. Simchen, J. Mezger, E. V. Stoyanov, R. Kreß, W. Frey, B. Sievers, *Z. Naturforsch*. **2005**, *60b*, 231 – 241.

[6] W. Kantlehner, I. C. Ivanov, W. W. Mergen, H. Brederecк, *Liebigs Ann. Chem*. **1980**, 372 – 388.

[7] J. de Valk, H. C. van der Plas, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 1414 – 1422.

[8] J. de Valk, H. C. van der Plas, H. J. W. Bode, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 442 – 448.

[9] H. Beyer, H. Honeck, L. Reichelt, *Liebigs Ann. Chem*. **1970**, *741*, 45 – 54.

[10] R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett*. **1975**, 33 – 36.

[11] W. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* **1975**, 485 – 486.

[12] J. Faganeli, S. Polanc, B. Stanovnik, M. Tišler, *Croat. Chem. Acta* **1976**, *48*, 161 – 167.

[13] B. Jenko, B. Stanovnik, M. Tišler, *Synthesis* **1976**, 833 – 835.

[14] S. Goya, A. Takadate, T. Tanaka, *Yakugaku Zasshi* **1976**, *96*, 700 – 707; *Chem. Abstr*. **1976**, *85*, 123882

[15] K. Senga, Y. Kanamori, H. Kanazawa, S. Nishigaki, F. Yoneda, *Synthesis* **1977**, 176 – 177.

[16] U. Hempel, E. Lippmann, E. Tenor, *Z. Chem*. **1990**, *30*, 320 – 321.

[17] T. Ohsumi, H. Neunhoeffer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5227 – 5234.

[18] a) J. Elguero, R. Jacquier, S. Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1970**, 4436 – 4438; b) J. Elguero, R. Jacquier, S. Mignonac-Mondon, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1970**, 1576 – 1581.

[19] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta*, **1969**, *52*, 2641 – 2657.

[20] H. A. Staab, *Angew. Chem*. **1962**, *74*, 407 – 423.

[21] J. Mezger, Dissertation, Universität Stuttgart, **2002**.

[22] B. Tinant, J.-P. Declerq, D. Bouvy, Z. Janousek, H. G. Viehe, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. **1993**, *2*, 911 – 915.

[23] Übersichtsartikel: a) D. Borrmann, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. VII/4 (Hrsg.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart **1968**, S. 401; b) W. Kantlehner, in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Vol. E15/2 (Hrsg.: H. Kropf, E. Schaumann), Thieme Verlag, Stuttgart, **1993**, S. 2277; c) P. A. Keller, J. Morgan, in *Science of Synthesis (Houben-Weyl)*, Vol. 24 (Hrsg.: A. de Meijere), Thieme Verlag, Stuttgart, **2006**, S. 707.