

Umwandlung cyclischer Hydrazine

Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche (Fachgebiet Chemie)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Thomas Saalmann

Gießen 2004

Dekan:	Prof. Dr. Jürgen Mayer
Prodekan :	Prof. Dr. Peter R. Schreiner
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Rainer Askani
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Junes Ipaktschi

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2004

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von August 1994 bis Januar 2004 am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Rainer Askani,

danke ich für die Themenstellung sowie zahlreiche wertvolle Anregungen und Hinweise im Verlauf der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt außerdem:

meinen Eltern,

meinen Arbeitskollegen,

Herrn Ansgar Dülmer für das Anfertigen der Röntgenstrukturanalysen,

allen Mitarbeitern am Institut für Organische Chemie im besonderen den spektroskopischen und chromatographischen Abteilungen für die Hilfe bei der Charakterisierung der dargestellten Substanzen

und den Auszubildenden unserer Arbeitsgruppe, Herrn Marco Tragbar und Herrn Dimitrios Koutsimanis für die Unterstützung meiner präparativen Tätigkeit.

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung	1
A. 1.	β -Eliminierung an Ammoniumsalzen und Hydraziniummonosalzen	1
A. 1. 1.	Mechanistische Grundlagen	1
A. 1. 2.	Aufgabenstellung	6
A. 2.	Allgemeines zur Reaktion von tertiären Aminen und Hydrazinen mit Bromcyan	7
A. 2. 1.	Mechanistische Grundlagen	7
A. 2. 2.	Aufgabestellung	10
B.	Allgemeiner Teil	11
B. 1.	Herstellung der Ausgangsverbindungen	11
B. 1. 1.	Herstellung der Hydrazine <u>8</u> – <u>14</u> und der Tetrazine <u>18</u> und <u>21</u>	11
B. 1. 2.	Herstellung der Hydrazine <u>26</u> und <u>27</u>	14
B. 1. 3.	Die cyclischen Hydraziniumsalze	16
B. 1. 3. 1.	Herstellung der Hydraziniumsalze <u>30</u> – <u>45</u>	16
B. 1. 3. 2.	Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von <u>32</u> , <u>35</u> und <u>40</u>	19
B. 2.	Umsetzung der Hydraziniumsalze	23
B. 2. 1.	Umsetzung mit Natriumalkoholat und Natriumborhydrid bzw. – deuterid	23
B. 2. 1. 1.	Umsetzungen von <u>32</u>	24
B. 2. 1. 1. 1.	Umsetzung von <u>32</u> mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid	24
B. 2. 1. 1. 2.	Umsetzung von <u>32</u> mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid	
B. 2. 1. 2.	Umsetzungen von <u>37</u>	27
B. 2. 1. 2. 1.	Umsetzung von <u>37</u> mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid	27
B. 2. 1. 2. 2.	Umsetzung von <u>37</u> mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid	28
B. 2. 1. 2. 3.	Umsetzung von <u>37</u> mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid	28
B. 2. 1. 2. 4.	Umsetzung von <u>37</u> mit Natriummethanolat	30
B. 2. 1. 3.	Umsetzung von <u>43</u> mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid	31
B. 2. 1. 4.	Umsetzung von <u>44</u> mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid	33
B. 2. 1. 5.	Diskussion der Ergebnisse	34

B. 2. 2.	Versuche zur Herstellung von Hydrazin-Yliden	35
B. 2. 2. 1.	Umsetzung von <u>35</u> mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid	36
B. 2. 2. 2.	Umsetzung von <u>36</u> mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid	37
B. 2. 2. 3.	Diskussion der Ergebnisse	39
B. 2. 3.	Umsetzungen mit Natriumamid und Kaliumcyanid	39
B. 2. 3. 1.	Umsetzung von <u>34</u> mit Natriumamid und Kaliumcyanid	40
B. 2. 3. 2.	Umsetzung von <u>37</u> mit Natriumamid und Kaliumcyanid	41
B. 2. 3. 3.	Umsetzung von <u>44</u> mit Natriumamid und Kaliumcyanid	42
B. 2. 3. 4.	Umsetzung von <u>30</u> mit Natriumamid und Kaliumcyanid	42
B. 2. 3. 5.	Diskussion der Ergebnisse	42
B. 3.	Umsetzungen der Hydrazine mit Bromcyan	44
B. 3. 1.	Umsetzung von <u>9</u> mit Bromcyan	44
B. 3. 2.	Umsetzung von <u>8</u> mit Bromcyan	46
B. 3. 3.	Umsetzung von <u>27</u> mit Bromcyan	47
B. 3. 4.	Umsetzung von <u>14</u> mit Bromcyan	48
B. 3. 5.	Umsetzung von <u>13</u> mit Bromcyan	50
B. 3. 6.	Umsetzung von <u>9</u> mit Iodcyan	50
B. 3. 7.	Diskussion der Ergebnisse	53
C.	Zusammenfassung	55
D.	Experimenteller Teil	56
D. 1.	Allgemeine Vorbemerkungen	56
D. 2.	Herstellung der Ausgangsverbindungen	58
D. 3.	Beschreibung der Versuche	60
D. 3. 1.	Versuche zu B. 1.	60
D. 3. 2.	Versuche zu B. 2.	89
D. 3. 3.	Versuche zu B. 3.	115
D. 4.	Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen	132
E.	Literaturverzeichnis	157
F.	Formelverzeichnis	160

Abkürzungsverzeichnis

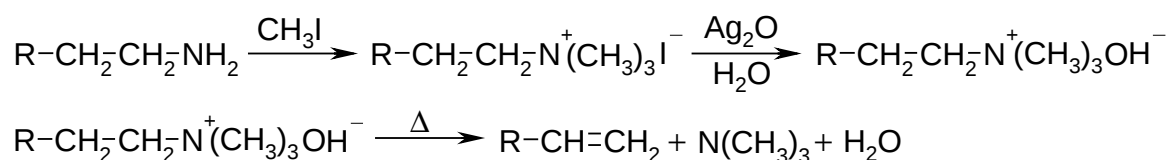
aromat.	aromatisch
ax	axial
Ber.	Berechnet
bs	breites Singulett
bzw.	beziehungsweise
ca.	cirka
d	Dublett (NMR-Daten) oder deuterierte Verbindung (Formelnummerierung)
DEPT	D istortionless E nhancement by P olarization T ransfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq	äquatorial
Fp.	Schmelzpunkt
Gef.	Gefunden
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography
i. Allg.	im Allgemeinen
jew.	jeweils
Kp.	Siedepunkt
m	Multiplett
MS	Massenspektrum
NMR	N uclear M agnetic R esonance
olefin.	olefinisch
PENDANT	P olarization E nhancement D uring A ttached N ucleus T esting
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
quartern.	quarternär
s	Singulett
sec	sekundär
t	Triplett
Zers.	Zersetzung
z. T.	zum Teil

A. Einleitung

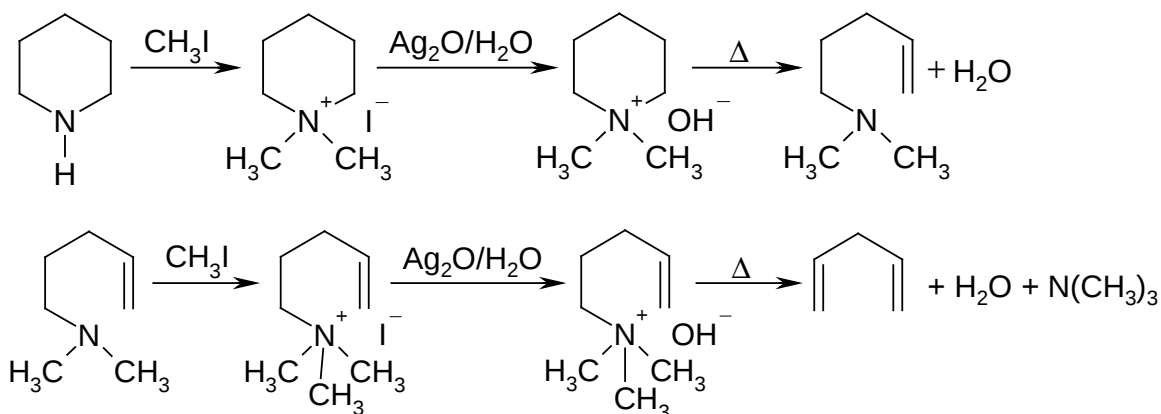
A. 1. β -Eliminierung an Ammoniumsalzen und Hydraziniummonosalzen

A. 1. 1. Mechanistische Grundlagen

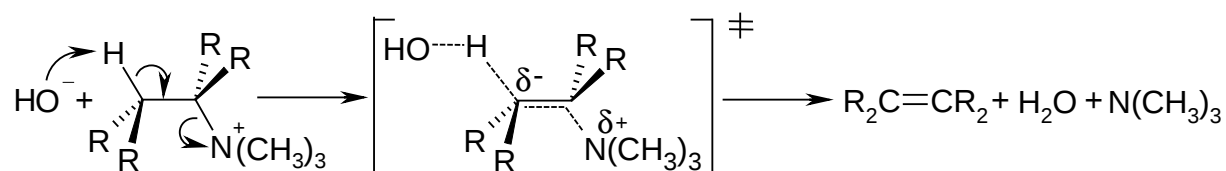
Bereits im Jahr 1851 beschrieb AUGUST WILHELM VON HOFMANN die Überführung einesamins in ein Alken mit einer Reaktionsfolge, die nach ihm als Hofmann-Eliminierung bzw. als erschöpfende Methylierung nach Hofmann bezeichnet wird. Zunächst wird das Amin mit Methyljodid zum quartären Ammoniumjodid umgesetzt. Das Iodid wird mit Silberoxid und Wasser in das Hydroxid umgewandelt. Bei der anschließenden thermischen Zersetzung des quartären Ammoniumhydroxids bilden sich ein Alken, Wasser und ein tertiäres Amin^{1,2)}.



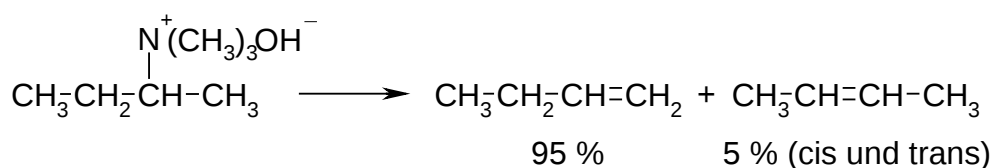
Neben der Synthese von Alkenen erwies sich die Hofmann-Eliminierung als nützliche Methode zur Strukturaufklärung von heterocyclischen Aminen, wie dem Piperidin und dem Coniin, einem Alkaloid des Schierlings, die beide 1881 von HOFMANN untersucht wurden³⁾. Aus der Anzahl der durchgeführten Eliminierungen kann auf die Bindungsverhältnisse des Stickstoffatoms in der ursprünglichen Verbindung zurückgeschlossen werden.



Der letzte Schritt der Hofmann-Eliminierung, die thermische Zersetzung des Ammoniumhydroxids, ist in den meisten Fällen eine E2-Eliminierung⁴⁾. Durch den starken elektronenziehenden induktiven Effekt der Ammoniumgruppe wird die Acidität der β -ständigen Wasserstoffatome erhöht. Die Abspaltung des Protons durch die Base erfolgt daher nicht synchron zum Austritt desamins⁵⁾. Im Übergangszustand der Reaktion ist die Abstraktion des β -H-Atoms weiter fortgeschritten als der Austritt desamins.



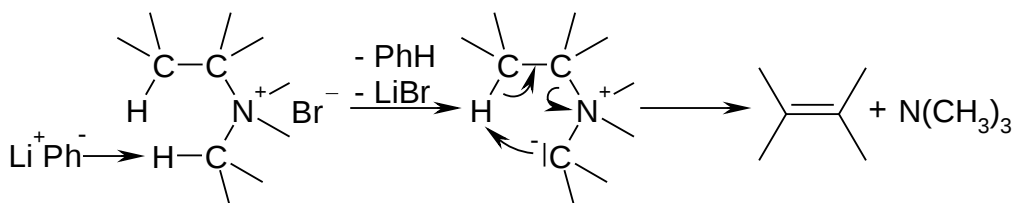
Die Verschiebung des Übergangszustandes in Richtung einer E1cB-Reaktion hat zur Folge, dass die Acidität der β -ständigen Wasserstoffatome eine wesentliche Rolle in der Regiochemie der Hofmann-Eliminierung spielt. Sind in einem Molekül mehrere β -Wasserstoffatome vorhanden, wird i. Allg. das acidere Proton bevorzugt von der Base angegriffen⁶⁾. Z. B. spaltet das Hydroxid-Ion bei der thermischen Zersetzung von sec-Butyltrimethylammoniumhydroxid bevorzugt ein Proton an der Methylgruppe ab. Als Hauptprodukt wird 1-Buten gebildet. Ein Angriff auf die weniger sauren Protonen der Methylen-Gruppe unter Bildung des höher substituierten stabileren Alkens 2-Buten findet nur in geringem Maße statt.



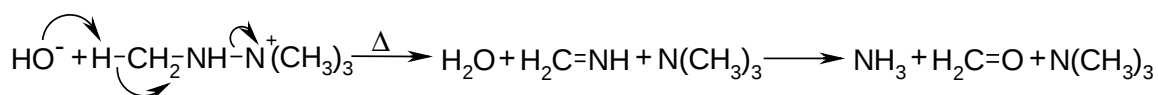
Neben der Acidität der β -Wasserstoffatome wird die Regiochemie der Hofmann-Eliminierung durch sterische Faktoren⁶⁾ und die Möglichkeit zur Ausbildung eines konjugierten π -Systems^{2,7)} bestimmt. Befindet sich eine Phenyl-, Vinyl- oder Carbonylgruppe am β -Kohlenstoffatom, bildet sich das durch Konjugation stabilisierte Olefin²⁾.

Die Umsetzung von Ammoniumsalzen bei tiefen Temperaturen mit einer starken Base wie Phenyllithium liefert ebenfalls die Produkte der Hofmann-Eliminierung, ein Olefin und ein tertiäres Amin. Die Reaktion folgt einem Mechanismus, der von G. WITTIG und

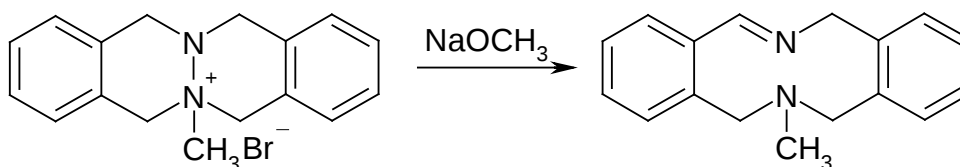
R. POLSTER als $\alpha\beta$ -Eliminierung bezeichnet wurde⁸⁾. Im ersten Schritt bildet sich durch Angriff des Phenyllithiums auf ein α -Proton ein Ylid⁹⁾, das durch intramolekulare Abspaltung eines β -ständigen Wasserstoffatoms über einen fünfgliedrigen Übergangszustand in die Produkte zerfällt.



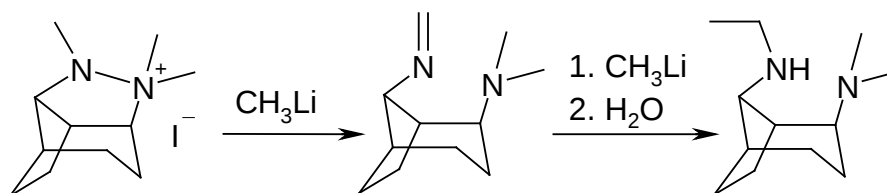
Erste Arbeiten zur thermischen Zersetzung von quartären Hydraziniumhydroxiden wurden von E. FISCHER (1879)¹⁰⁾ und von C. HARRIES und T. HAGA (1898)¹¹⁾ durchgeführt. Während diese Arbeiten widersprüchliche Ergebnisse lieferten, erkannten F. KLAGES und G. NOBER 1941, dass die Thermolyse von N,N,N-Trimethyl-N'-methylhydraziniumhydroxid entsprechend der Hofmann-Eliminierung bei Ammoniumsalzen verläuft¹²⁾. Das Hydroxid-Ion spaltet in β -Position zum „Ammoniumstickstoff“ ein Proton ab und unter Freisetzung von Trimethylamin entsteht Methylenimin. Das Methylenimin setzt sich sofort mit dem entstandenen Wasser zu Formaldehyd und Ammoniak um.



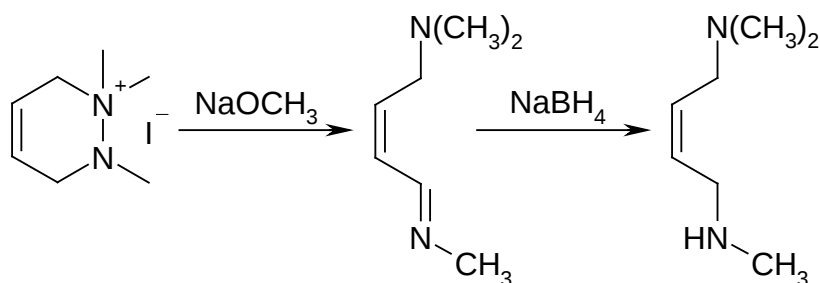
Versuche von P. AEBERLI und W. J. HOULIHAN (1969) an cyclischen Hydraziniumsalzen zeigten, dass die Imin- und Aminfunktion bei der „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“ in einem Molekül verbleiben^{13,14)}. Entsprechend dem oben für offenkettige Verbindungen dargestellten Reaktionsverlauf reagiert z. B. 6-Methyl-5,7,12,14-tetrahydrophthalazino-[2,3-b]-phthalaziniumiodid mit dem als Base eingesetzten Natrium-methanolat unter Spaltung der N-N-Bindung zu 6-Methyl-5,6,7,14-tetrahydrodibenzo[c,h][1,6]diazecin¹³⁾.



Ist das Imin nicht durch Konjugation mit einer Phenylgruppe stabilisiert, polymerisiert es leicht. Um die Polymerisation zu verhindern, kann zur Reaktion eine Base, die gleichzeitig einen ausgeprägten nucleophilen Charakter besitzt, eingesetzt werden. Der größte Teil des gebildeten Imins wird dann durch eine nucleophile Addition abgefangen. R. ASKANI und K. M. MÜLLER verwendeten Methyllithium als Base zur Umsetzung von 9,10,10-Trimethyl-9-aza-10-azoniatricyclo[5.3.0.0^{4,8}]decaniodid. Der β -Eliminierung folgt ein nucleophiler Angriff eines weiteren Moleküls Methyllithiums auf die entstandene C-N-Doppelbindung^{15,16}. Als Produkt erhält man das Diamin 2-(Dimethylamino)-8-(ethylamino)-bicyclo[3.2.1]octan.

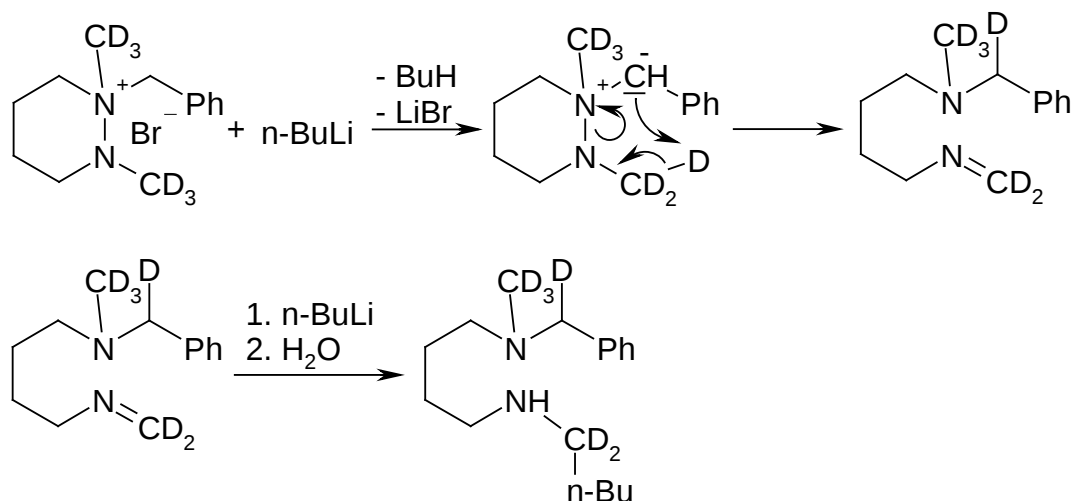


Beim Einsatz einer Base mit geringer Nucleophilie kann die Iminfunktion durch Zusatz von nucleophilen Reagenzien abgefangen werden. Das bei der β -Eliminierung von 1,1,2-Trimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumiodid mit Natriummethanolat gebildete Imin wurde von R. ASKANI und K. M. MÜLLER durch Zusatz von Natriumborhydrid in das Diamin (Z)-N,N,N'-Trimethyl-2-buten-1,4-diamin umgewandelt^{15,16}.



Durch Variation der verwendeten Hydraziniumsalze, der Basen und des Nucleophils untersuchten R. ASKANI und Mitarbeiter (K. M. MÜLLER^{15,16}, I. ALFTER¹⁷, M. BIBROWSKI¹⁸) die Reaktionssequenz β -Eliminierung an einem cyclischen Hydraziniumsalz und anschließende nucleophile Addition an der entstehenden Iminfunktion genauer. Als Basen wurden Lithiumorganyle und Grignardreagenzien sowie die weniger nucleophilen Alkoholate und Amidbasen eingesetzt. In den Reaktionen der zuletzt genannten Basen wurden als nucleophile Reagenzien entweder Kaliumcyanid oder Natriumborhydrid bzw. Natriumborodeuterid zugesetzt. Als Salze kamen gesättigte und ungesättigte cyclische Verbindungen mit unterschiedlicher Ringgröße zum Einsatz.

Durch Verwendung von in β -Stellung deuterierten Hydraziniumsalzen konnten R. ASKANI und M. BIBROWSKI zeigen, dass der von G. WITTIG und R. POLSTER für die Umsetzung von Ammoniumsalzen mit Lithiumorganylen bei tiefen Temperaturen vorgeschlagene $\alpha\beta$ -Mechanismus⁸⁾ auch bei der entsprechenden Umsetzung von Hydraziniumsalzen ablaufen kann¹⁸⁾. Die Umsetzung von 1-Benzyl-1,2-d₃-dimethylhexahydropyridaziniumbromid mit n-Butyllithium bei -70°C verläuft über ein primär gebildetes Ylid. Das Ylid reagiert über einen fünfgliedrigen Übergangszustand zu einem Imin, das sich sofort mit weiterem Metallorganyl zu 1-(N-d₁-Benzyl-N-d₃-methyldamino)-4-(N-1-d₂-pentylamino)butan umsetzt.



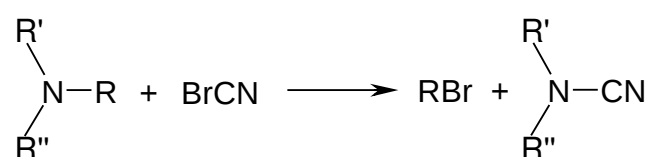
A. 1. 2. Aufgabenstellung

1. In Ergänzung zu den bereits durchgeführten Untersuchungen^{18,19)} sollte die Regiochemie der β -Eliminierung an weiteren cyclischen Hydraziniummonosalzen mit Alkoholationen als Basen bestimmt werden. Die bei der Eliminierung gebildete Iminfunktion wird hierzu in einer nucleophilen Addition mit Natriumbordeuterid abgefangen. Nach Bestimmung der Position der Deuteriumatome in den gebildeten Diaminen mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren kann auf die Regiochemie der β -Eliminierung zurückgeschlossen werden.
2. Außerdem sollten Hydraziniummonosalze gesucht werden, die bereits mit schwächeren Basen als Metallorganylen wie z. B. Natriummethanolat über den von G. WITTIG und R. POLSTER⁸⁾ beschriebenen Ylid-Mechanismus reagieren.
3. Ein weiterer Aufgabenpunkt war die Umsetzung ausgewählter Hydraziniumsalze mit Natriumamid als Base und Kaliumcyanid als Nucleophil in flüssigem Ammoniak bei -78°C .

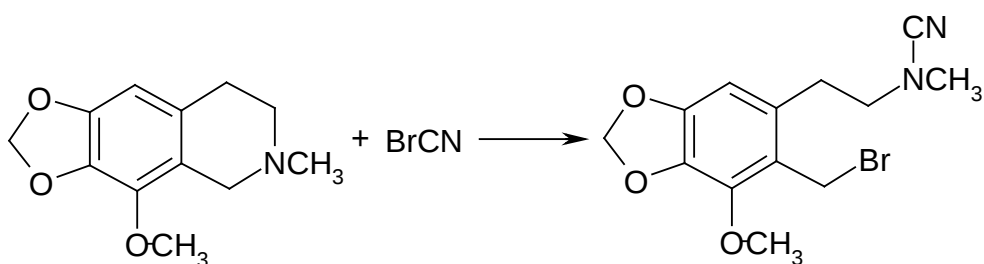
A. 2. Allgemeines zur Reaktion von tertiären Aminen und Hydrazinen mit Bromcyan

A. 2. 1. Mechanistische Grundlagen

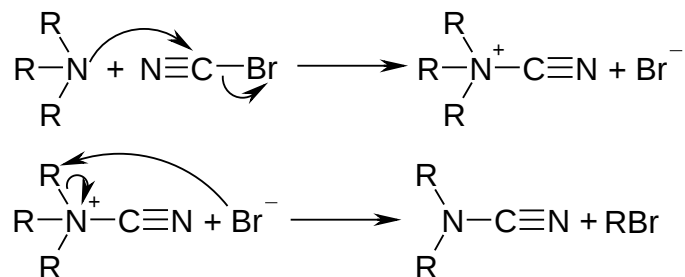
Die Umsetzung von tertiären Aminen mit Bromcyan wurde erstmals im Jahr 1900 von J. VON BRAUN²⁰⁾ und unabhängig von ihm von R. SCHOLL und W. NÖRR²¹⁾ beschrieben²²⁾. Ein tertiäres Amin reagiert mit Bromcyan zu einem Alkylbromid und einem disubstituierten Cyanamid.



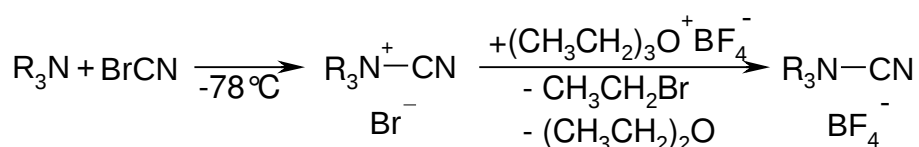
Wie die oben beschriebene Hofmann-Eliminierung wurde die von-Braun'sche-Bromcyan-Reaktion vor dem routinemäßigen Einsatz spektroskopischer Methoden zur Aufklärung der Strukturen von Alkaloiden angewandt. Zum Beispiel verläuft die Umsetzung von Hydrocotarnin, einem Alkaloid des Opiums, mit Bromcyan unter Bildung eines Produkts, in dem sich sowohl das Bromatom als auch die Cyangruppe befinden²³⁾. Das tertiäre Stickstoffatom muss daher Bestandteil eines sich während der Reaktion öffnenden Ringes gewesen sein²²⁾.



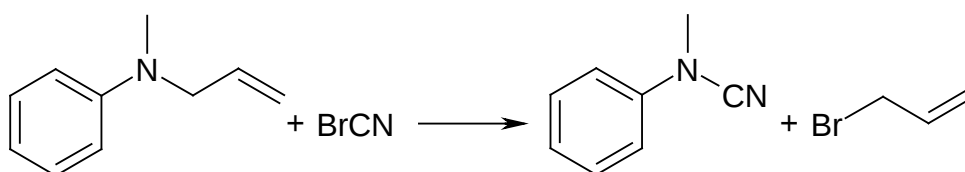
Die von-Braun-Reaktion besteht aus zwei aufeinanderfolgenden nucleophilen Substitutionen. Im ersten Schritt der Reaktionssequenz wird durch nucleophilen Angriff des tertiären Amins auf das Bromcyan ein Bromidion freigesetzt. Das Bromidion reagiert seinerseits im zweiten Schritt mit dem als Zwischenprodukt entstandenen N-Cyan-N,N,N-trialkylammoniumion.



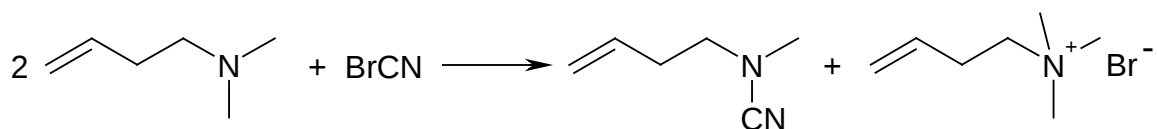
Der Nachweis des bereits von J. VON BRAUN²⁰⁾ in seiner ersten Arbeit postulierten N-Cyan-N,N,N-trialkylammoniumions als Zwischenprodukt gelang lange Zeit nicht. Erst zu Beginn der 70er Jahre des letzten Jahrhunderts konnte durch Austausch des Bromidions bei tiefen Temperaturen durch weniger nucleophile Anionen, wie dem Tetrafluoroboration, verhindert werden, dass das N-Cyan-N,N,N-trialkylammoniumion weiterreagiert^{24,25)}.



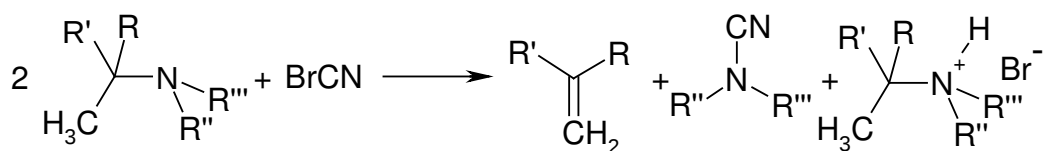
Das Bromidion greift i. Allg. den Rest des Ammoniumions an, der das stabilste Carbeniumion bilden würde. Im N-Allyl-N-methylanilin wird z. B. ausschließlich die Allylgruppe abgespalten^{22,26)}.



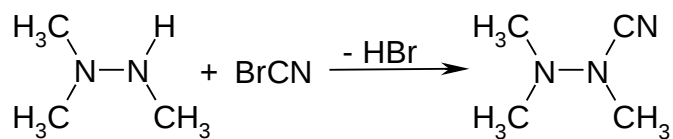
In einigen Fällen reagiert das gebildete Alkylbromid mit noch nicht umgesetztem Amin zum Tetraalkylammoniumbromid²⁷⁾. Um die Menge des unerwünschten Nebenproduktes klein zu halten, muss während der Reaktion dafür gesorgt werden, dass das Bromcyan immer im Überschuss vorliegt, eine Bedingung die sich leicht dadurch erreichen lässt, dass eine Lösung desamins zur Lösung des Bromcyans getropft wird.



Eine weitere Nebenreaktion kann bei der Abspaltung von sekundären oder tertiären Alkylgruppen auftreten. Die Abspaltung der tertiären oder sekundären Alkylgruppen führt meistens zur Bildung eines Olefins und Bromwasserstoff anstelle des Alkylbromids. Die anschließende Reaktion des Bromwasserstoffes mit dem Amin zum Hydrobromid verhindert in diesem Fall ebenfalls eine vollständige Umsetzung mit dem Bromcyan^{22,28}). Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des tertiärenamins mit Bromwasserstoff im Vergleich zur Geschwindigkeit, mit der es vom Bromcyan umgesetzt wird, setzen sich maximal 50 % des tertiärenamins beim Auftreten dieser Nebenreaktion zum gewünschten Produkt, dem Cyanamid, um.



Es sind nur wenige Reaktionen von Hydrazinen mit Bromcyan in der Literatur beschrieben. Bei den untersuchten Hydrazinen handelt es sich um Dialkyl- und Trialkylhydrazine, die sich gegenüber Bromcyan wie primäre bzw. sekundäre Amine^{29,30}) verhalten. Die Reaktion von Trimethylhydrazin erfolgt z. B. unter Substitution des Wasserstoffs durch eine Cyanogruppe und liefert 1-Cyano-1,2,2-trimethylhydrazin³¹).



Für die Umsetzung von Tetraalkylhydrazinen mit Bromcyan, die wie die Reaktion der tertiären Amine unter Austausch einer Alkylgruppe durch eine Cyanogruppe verlaufen sollte, ist in der Literatur kein einziges Beispiel zu finden.

A 2. 2. Aufgabenstellung

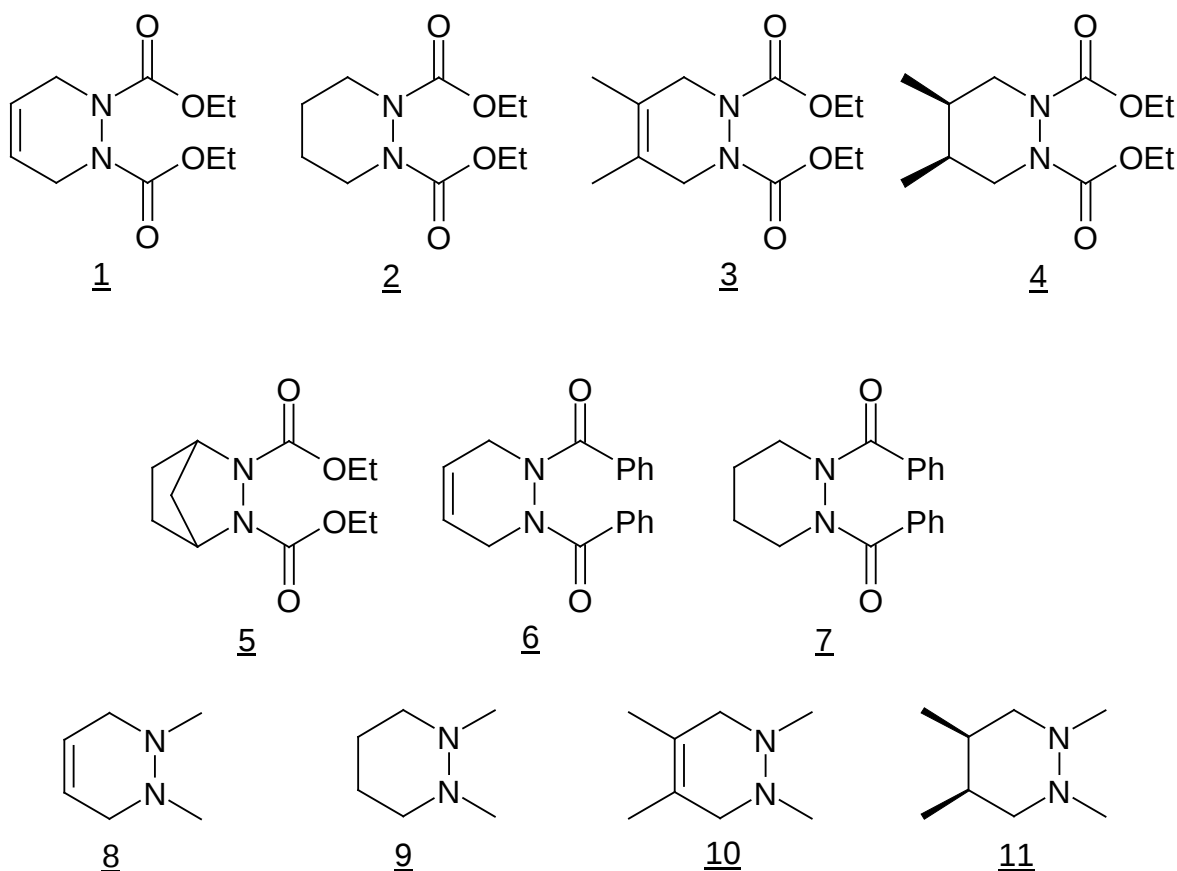
Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, wie Tetraalkylhydrazine mit Bromcyan reagieren und ob die Reaktionen in Hinblick auf Reaktivität und Selektivität mit der von-Braun-Reaktion an tertiären Aminen vergleichbar ist. Als Modellsubstanzen wurden verschiedene Tetra- und Hexahydropyridazinderivate eingesetzt.

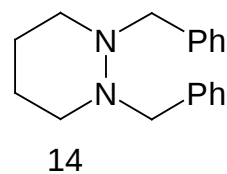
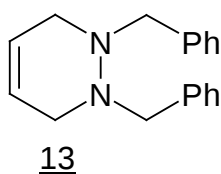
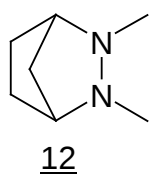
B. Allgemeiner Teil

B. 1. Herstellung der Ausgangsverbindungen

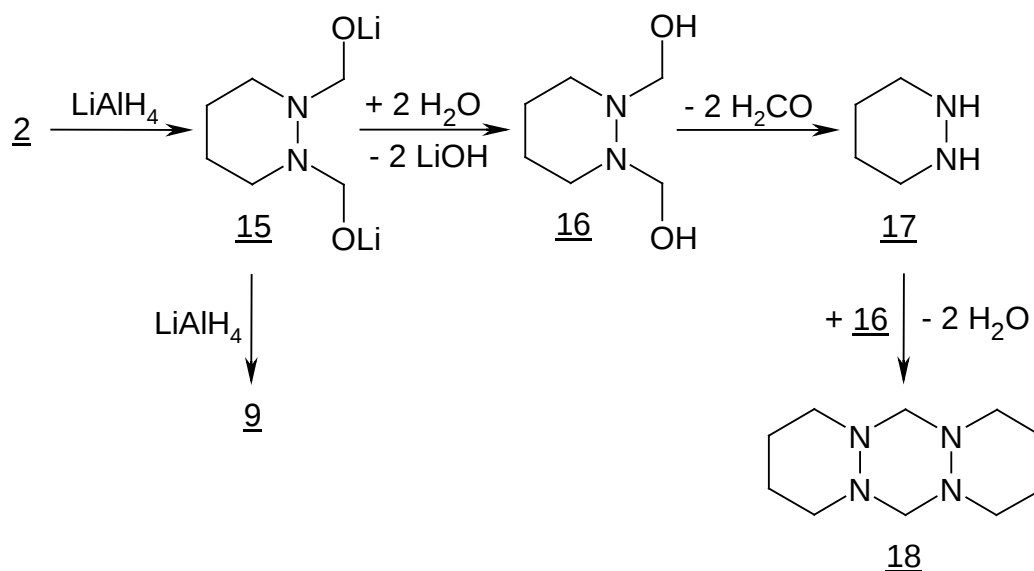
B. 1. 1. Herstellung der Hydrazine 8-14 und der Tetrazine 18 und 21

Die Hydrazine 8 – 14 werden durch Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien, 2,3-Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien mit Azodicarbonsäurediethylester^{32,33,34,35)} oder Azodibenzoyl³⁶⁾ und nachfolgender Reduktion der erhaltenen Substanzen 1-7 mit Lithiumaluminiumhydrid hergestellt^{32,37)}. Bei den gesättigten Hydrazinen 9, 11, 12 und 14 geht der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid die Hydrierung der ungesättigten Verbindungen mit Wasserstoff unter Einsatz von Palladium als Katalysator voraus^{32,38)}.



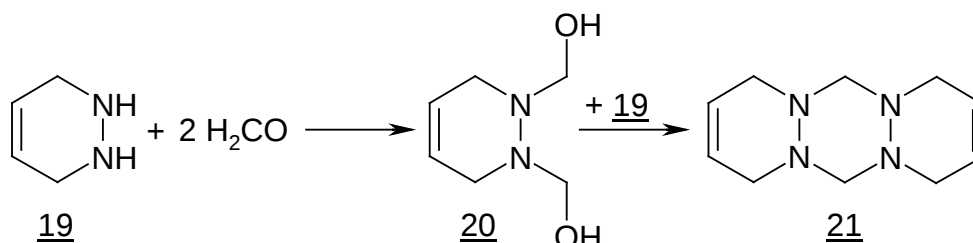


Neben den Hydrazinen 8 und 9 liefert die Reaktion der Carbaminsäurederivate 1 und 2 mit Lithiumaluminiumhydrid in Mengen von bis zu 10 % die Tetrazine 21 und 18. Während H. R. SNYDER und J. G. MICHELS die Entstehung des Tetrazin 18 als Nebenprodukt bereits beobachtet haben³⁷⁾, wird das Auftreten des Tetrazins 21 bei der Reduktion von 1 bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. H. R. SNYDER und J. G. MICHELS erklären die Entstehung von 18 durch eine stufenweise verlaufende Reduktion des Carbaminsäurederivats 2, die zunächst zur Bildung von 15 führt. Die Verbindung 15 wird entweder durch Lithiumaluminiumhydrid zu 9 reduziert oder reagiert bei der Aufarbeitung mit Wasser zum Halbaminal 16. Ein Teil von 16 zerfällt in Formaldehyd und Hexahydropyridazin 17. Das gebildete Hexahydropyridazin 17 reagiert mit weiterem Halbaminal 16 zum Tetrazin 18³⁷⁾.

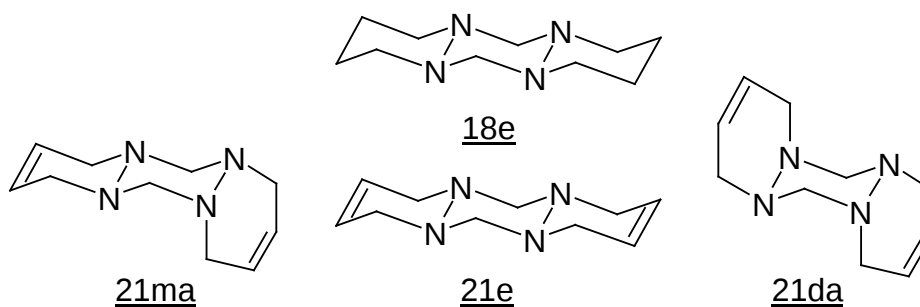


Die Bildung des Tetrazins 21 kann ebenfalls über eine analog verlaufende stufenweise Reduktion der Verbindung 1 erklärt werden. Nach der wässrigen Aufarbeitung zerfällt das Halbaminal 20 z. T. in Formaldehyd und 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin 19. 19 reagiert

mit 20 zum Tetrazin 21. Gestützt wird der Vorschlag von H. R. SNYDER und J. G. MICHELS durch die „direkten“ Umsetzungen der Pyridazinderivate 19 und 17 mit Formaldehyd, die in wesentlich größeren Ausbeuten ebenfalls über die Zwischenprodukte 20 und 16 die Tetrazine 21³⁹⁾ und 18³⁷⁾ liefern.



Die konformativen Eigenschaften der beiden Tetrazine wurden bereits intensiv durch Analyse von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^{39,40)}, Photoelektronenspektren⁴¹⁾, Dipolmomentmessungen⁴²⁾ und Röntgenstrukturanalyse⁴³⁾ untersucht. Für 18 wird in allen Arbeiten die tetraäquatoriale Form 18e als stabilste Konformation angegeben. Im Fall des Tetrazins 21 sind die Ergebnisse uneinheitlich und abhängig von den vorliegenden Bedingungen. Während in der Gasphase durch Photoelektronenspektroskopie ebenfalls die zentrosymmetrische tetraäquatoriale Konformation 21e als stabilstes Konformer gefunden wird, weisen Kernresonanzspektren der Lösungen von 21 in CDCl_3 und CD_2Cl_2 das unsymmetrische monoaxiale Konformer 21ma mit 67 % als dominierende Form aus. Der Rest liegt zu 13 % als 21e und zu 20 % in Form des diaxialen Konformers 21da vor⁴²⁾. Die unterschiedlichen Ergebnisse werden von P. RADEMACHER, H. BREIER und R. POPPEK⁴¹⁾ auf eine Begünstigung der polaren Form 21ma in den zur Kernresonanz verwendeten polaren Lösungsmitteln CDCl_3 und CD_2Cl_2 zurückgeführt.



In diesem Zusammenhang ist auch die von KATRITZKY et al.⁴³⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse von 21 zu sehen. Das Umkristallisieren aus Wasser erfolgt unter Einbau von einem Molekül des Lösungsmittels pro Molekül des Tetrazins in den Kristall. Durch das eingebaute Wasser wird 21 in die polare Form 21ma gezwungen.

Das durch Umsetzung von 1 mit Lithiumaluminiumhydrid gebildete Tatrazin 21 ist im Rahmen dieser Arbeit durch Sublimation gereinigt worden. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Struktur der so gewonnenen farblosen wasserfreien Plättchen zeigt wie die Photoelektronenspektren von P. RADEMACHER, H. BREIER und R. POPPEK⁴¹⁾, dass 21 ohne Einfluss einer polaren Umgebung die Konformation 21e bevorzugt. Nähere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse finden sich im experimentellen Teil unter D. 4. 1. .

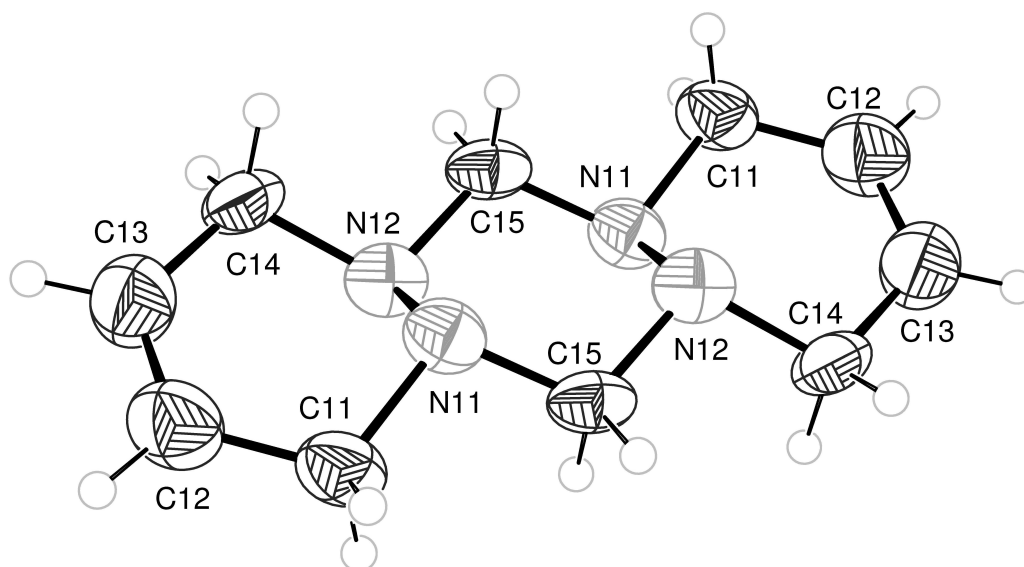


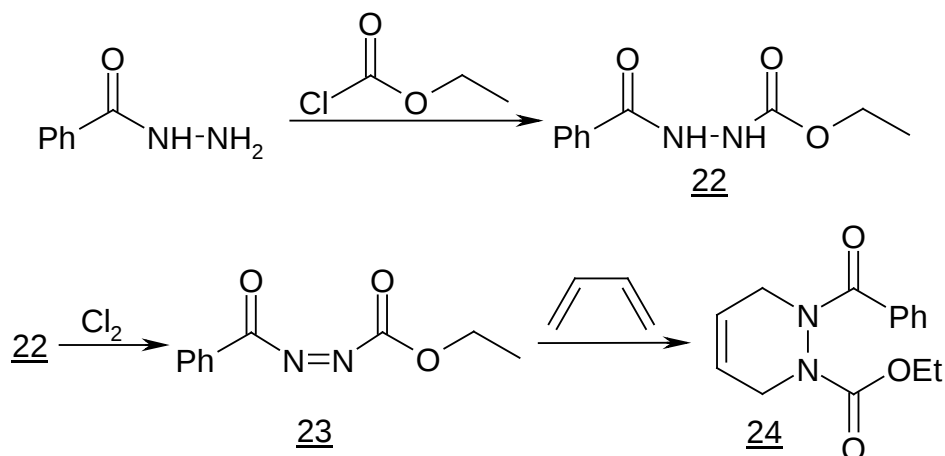
Abbildung 1

6H,13H-1,4,8,11-Tetrahydrobis(pyridazino[1,2-a:1',2'-d]-[1,2,4,5]-s-tetrazin (21)

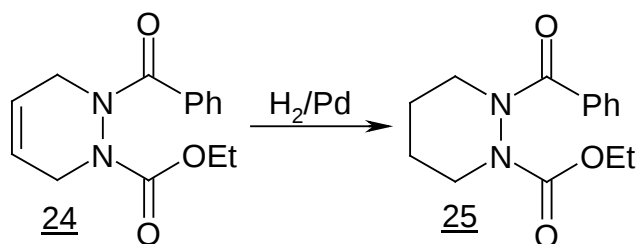
B. 1. 2. Herstellung der Hydrazine 26 und 27

Zur Synthese der Hydrazine 26 und 27 wird zunächst Benzoylhydrazin mit Chlorkohlensäureethylester in 82%iger Ausbeute zur Hydrazoverbindung 22 acyliert. 22 wird in Methylenchlorid suspendiert und mit Chlor zur Azoverbindung 23 oxidiert. Anschließend er-

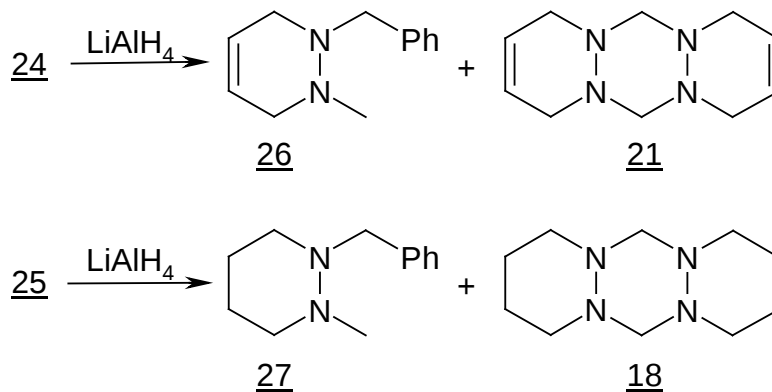
folgt ohne vorherige Isolierung der Azoverbindung die Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Butadien zum Tetrahydropyridazinderivat 24 in einer Ausbeute von 76 %.



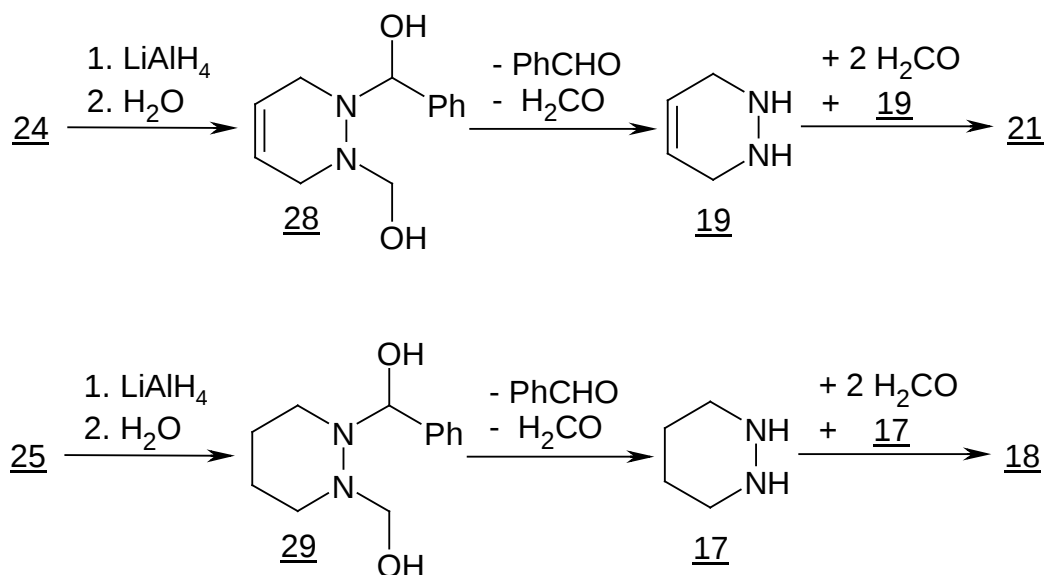
Unter Verwendung von Palladium auf Aktivkohle als Katalysator kann 24 in 96%iger Ausbeute zum Hexahydropyridazinderivat 25 hydriert werden.



Die Verbindungen 24 und 25 werden mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Hydrazinen 26 (42 %) und 27 (76 %) reduziert. Hierbei fallen in geringen Mengen die Tetrazine 21 (1 %) und 18 (1 %) an.



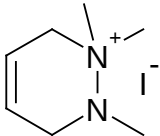
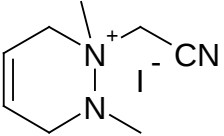
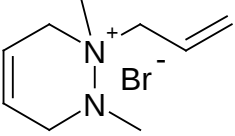
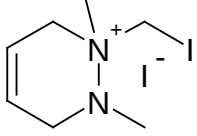
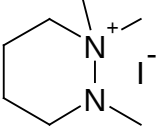
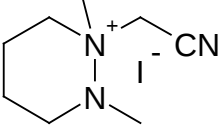
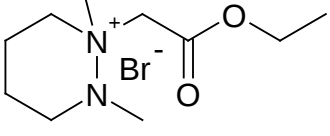
Die Bildung der Tetrazine 21 und 18 erfolgt nach unvollständiger Reduktion der Verbindungen 24 und 25 durch Lithiumaluminiumhydrid und anschließende wässrige Aufarbeitung über die Halbaminale 28 und 29. Der Zerfall von 28 und 29 liefert neben Formaldehyd und Benzaldehyd, 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin 19 bzw. Hexahydropyridazin 17. Durch Reaktion der Pyridazinderivate mit dem Formaldehyd entstehen die Tetrazine 21 und 18.

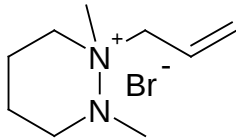
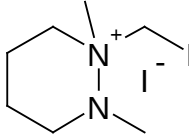
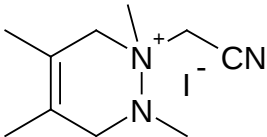
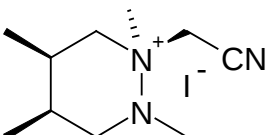
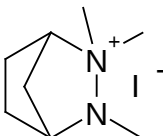
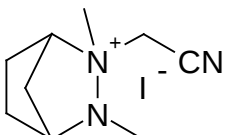
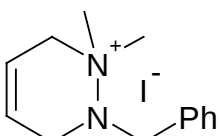


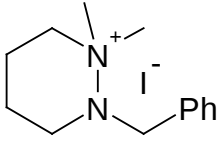
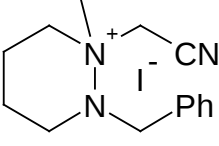
B. 1. 3. Die cyclischen Hydraziniumsalze

B. 1. 3. 1. Herstellung der Hydraziniumsalze

Die Hydrazine 8 – 12, 26 und 27 können mit Methyljodid, Methylenjodid, Iodacetonitril oder Bromessigsäureethylester nach F. KLAGES und H. WOLF⁴⁴⁾ bei Raumtemperatur in Diethylether zu den entsprechenden Hydraziniumsalzen alkyliert werden. Eine Variation dieser Vorschrift wird zur Synthese von 32 und 37 angewandt^{18,45)}. Zu ihrer Herstellung werden die Hydrazine 8 bzw. 9 und Allylbromid in Nitromethan gelöst. Das jeweilige Hydraziniumsalz wird durch Zugabe von Diethylether zur Nitromethan-Lösung nach der in der Tabelle angegebenen Zeit gefällt.

Hydrazin	Alkylierungs- mittel	Lösungs- mittel	Hydraziniumsalz	Reaktions- zeit (d)	Ausbeute (%)
<u>8</u>	Methyliodid	Diethylether	 30	1	93
<u>8</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 31	1	14
<u>8</u>	Allylbromid	Nitromethan	 32	1	85
<u>8</u>	Methyleniodid	Diethylether	 33	8	20
<u>9</u>	Methyliodid	Diethylether	 34	1	90
<u>9</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 35	3	91
<u>9</u>	Bromessig- säureethyl- ester	Diethylether	 36	3	73

<u>9</u>	Allylbromid	Nitromethan	 <u>37</u>	1	94
<u>9</u>	Methyleniodid	Diethylether	 <u>38</u>	7	84
<u>10</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 <u>39</u>	2	74
<u>11</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 <u>40</u>	2	88
<u>12</u>	Methyliodid	Diethylether	 <u>41</u>	2	64
<u>12</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 <u>42</u>	7	10
<u>26</u>	Methyliodid	Diethylether	 <u>43</u>	1	68

<u>27</u>	Methyliodid	Diethylether	 <u>44</u>	1	70
<u>27</u>	Iodacetonitril	Diethylether	 <u>45</u>	1	-

Neben den Salzen 37¹⁸⁾, 38¹⁸⁾, 43¹⁸⁾ und 44¹⁸⁾, die M. Bibrowski bereits in seiner Dissertation beschreibt, finden sich in der Literatur auch die Salze 30¹⁵⁾, 34^{15, 37)} und 41^{15, 37)}. Versuche das Salz 45 durch Umkristallisieren zu reinigen, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Eine Angabe der Ausbeute ist in diesem Fall daher nicht möglich. Mit den Verbindungen 31, 38 – 42 und 45 wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

B. 1. 3. 2. Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von 32, 35 und 40

Im kristallinen Zustand liegen die Verbindungen 32, 35 und 40 als racemische Verbindungen vor. Am „Ammoniumstickstoffatom“ ist in allen drei Fällen die größere Gruppe äquatorial bzw. pseudoäquatorial an den Ring gebunden. Auch die Methylgruppe am Stickstoffatom N2 befindet sich immer in der äquatorialen bzw. pseudoäquatorialen Position. Abbildung 2 zeigt eines der beiden Enantiomere von 32. Der Ring liegt, bedingt durch die Doppelbindung zwischen C4 und C5, als Halbsessel vor.

Eines der beiden Enantiomere der Verbindung 35 ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Heterocyclus liegt in der für gesättigte Sechsringe erwarteten Sesselkonformation vor.

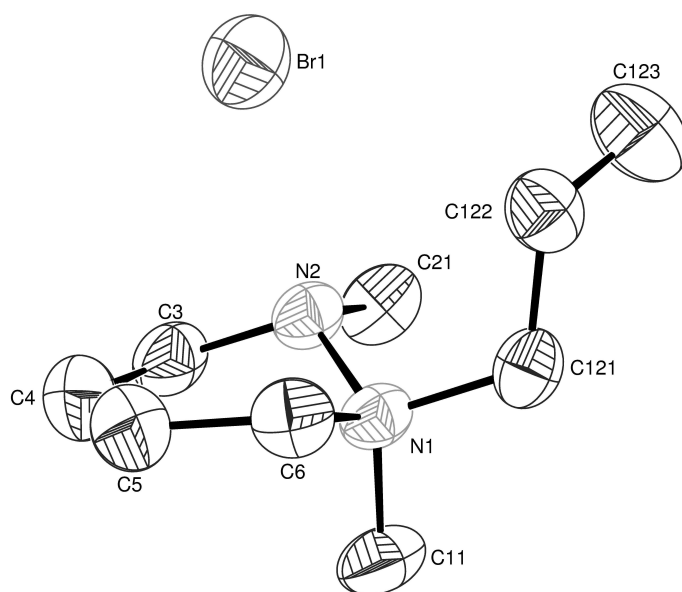


Abbildung 2

1-Allyl-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumbromid (32)

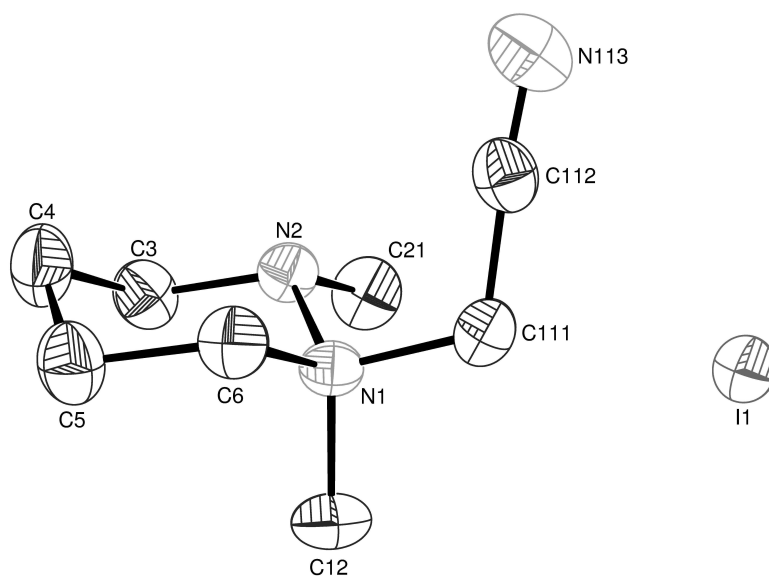


Abbildung 3

1-Cyanomethyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (35)

Von der Verbindung 40 ist in Abbildung 4 wiederum nur ein Enantiomer angegeben. Der Ring von 40 nimmt im Kristall ebenfalls die erwartete Sesselkonformation ein. Die Methylgruppe C41 ist axial und die Methylgruppe C51 äquatorial an den Ring gebunden.

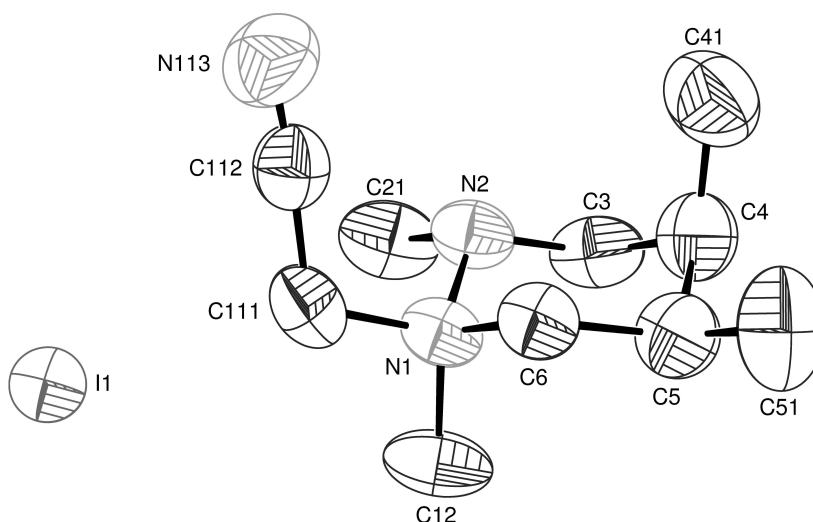
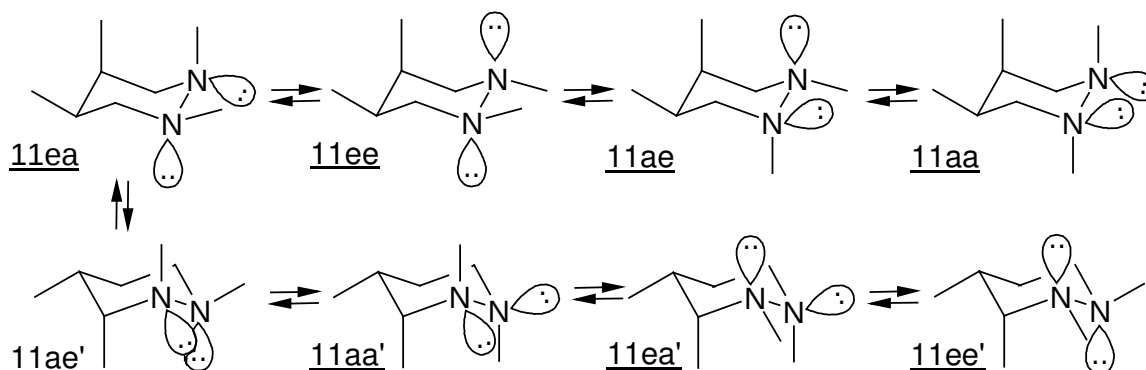


Abbildung 4

1-Cyanomethyl-1,2,4,5-tetramethylhexahydropyridaziniumiodid (40)

Dass die Alkylierung des Hydrazins 11 durch Iodacetonitril bevorzugt auf der Seite des Sechsrings erfolgt, auf der sich bereits die Methylgruppen C41 und C51 befinden, kann durch Betrachtung des konformativen Gleichgewichts von 11 erklärt werden. Die Umwandlung der Konformationen ineinander erfolgt entweder durch Inversion an einem Stickstoffatom oder durch Umklappen des Sechsrings.



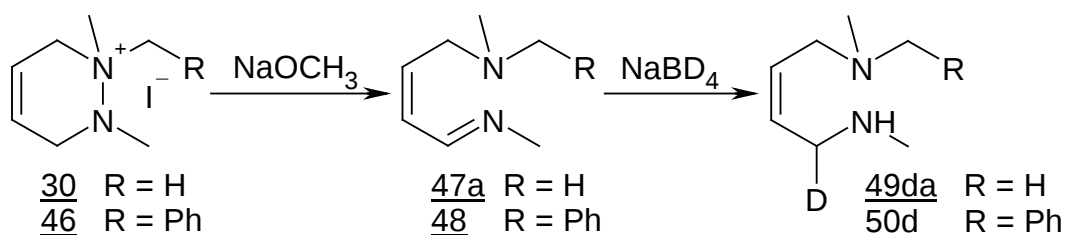
Im Gleichgewicht sollten die Konformere 11ae und 11ae' die bevorzugten Konformationen darstellen. Bei ihnen liegt keine 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen zwei Methylgruppen, wie im Fall von 11ea, 11ea', 11aa und 11aa' vor. Gegenüber den Konformationen 11ee und 11ee' zeichnet 11ae und 11ae' der günstigere Winkel^{46, 47)} zwischen den freien Elektronenpaaren an den beiden Stickstoffatomen aus. Sowohl in 11ae als auch 11ae' sind die freien Elektronenpaare auf derselben Seite wie die Methylgruppen an den Ringkohlenstoffatomen. Ein nucleophiler Angriff eines der Stickstoffatome von 11ae bzw. 11ae' auf das Iodacetonitril führt daher zum Hydraziniumsalz 40.

Nähere Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen, Atomabstände und Bindungswinkel sind für die drei Substanzen im experimentellen Teil in tabellarischer Form unter D. 4. 2. bis D. 4. 4. aufgeführt.

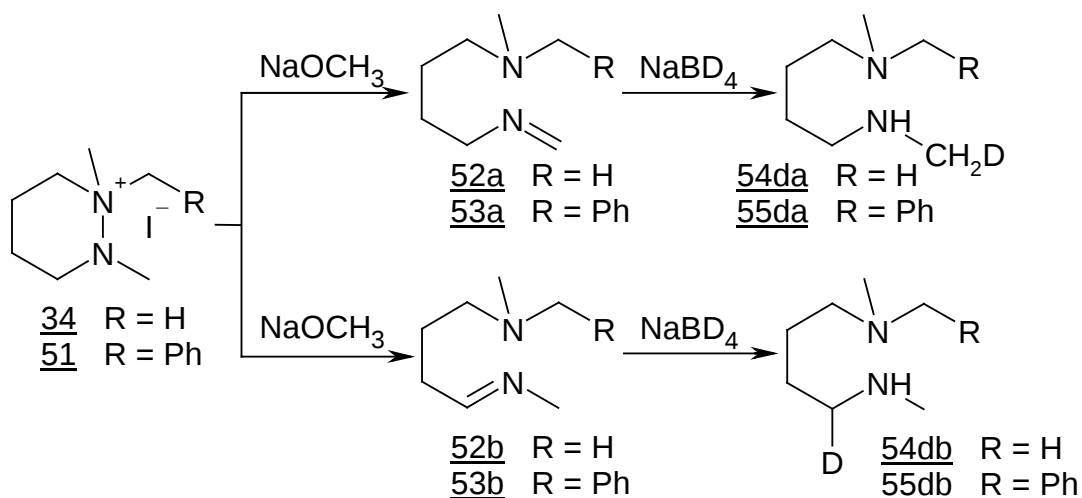
B. 2. Umsetzung der Hydraziniumsalze

B. 2. 1. Umsetzung mit Natriumalkoholat und Natriumborhydrid bzw. -deuterid

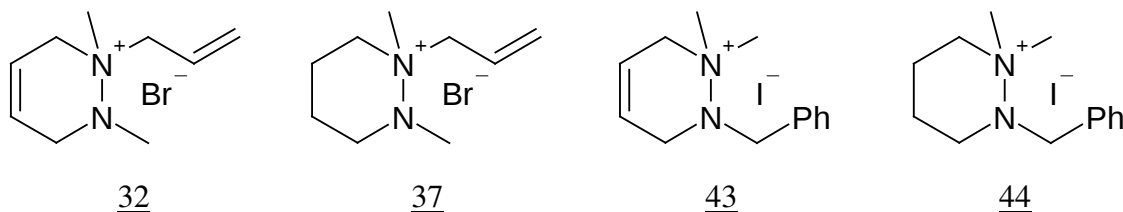
Versuche an den Salzen 30, 46, 34, und 51 haben gezeigt, dass die Regiochemie der „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“ bei der Umsetzung mit Natriummethanolat wegen des E1cB-ähnlichen Charakters der Eliminierung an Hydraziniumsalzen vor allem durch die Acidität der β -Wasserstoffatome bestimmt wird. Die Salze 30 und 46 reagieren unter Abspaltung eines relativ aciden allylischen Protons zu den nicht isolierbaren Iminen 47a und 48, die durch Zusatz von Natriumbordeuterid abgefangen werden. Ein Angriff an den weniger sauren β -H-Atomen der Methylgruppe wird in beiden Fällen nicht beobachtet.



In den gesättigten Salzen 34 und 51 unterscheidet sich hingegen die Acidität der beiden β -H-Atome kaum. Die Reaktion verläuft dementsprechend über ein Gemisch der isomeren Imine 52a und 52b bzw. 53a und 53b¹⁹⁾.



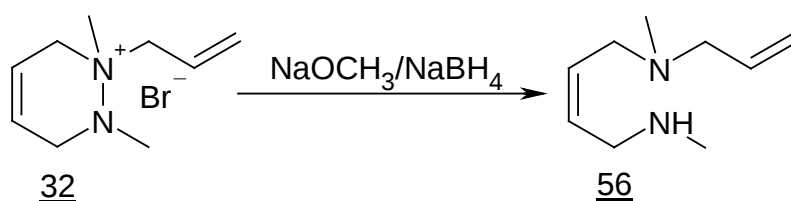
Weitere Untersuchungen im Hinblick auf die Orientierung der Doppelbindung in den als Zwischenprodukt gebildeten Iminen wurden an den folgenden Hydraziniumsalzen durchgeführt:



B. 2. 1. 1. Umsetzungen von 32

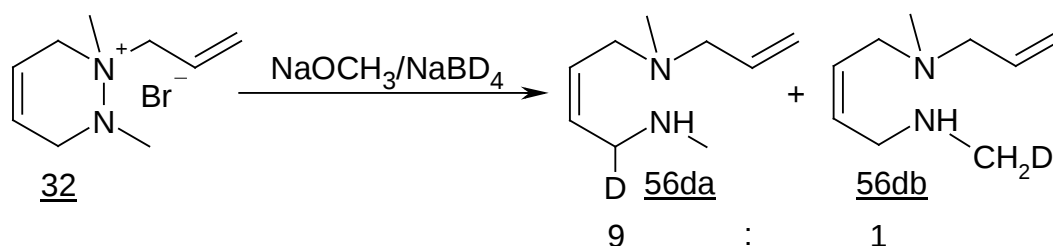
B. 2. 1. 1. 1. Umsetzung von 32 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

Das Hydraziniumsalz 32 wird nach der von I. ALFTER¹⁷⁾ beschriebenen Methode mit vier Äquivalenten Natriummethanolat und zwei Äquivalenten Natriumborhydrid umgesetzt. Die Reaktion liefert als einziges isolierbares Produkt das Diamin 56 in 64 % Ausbeute.

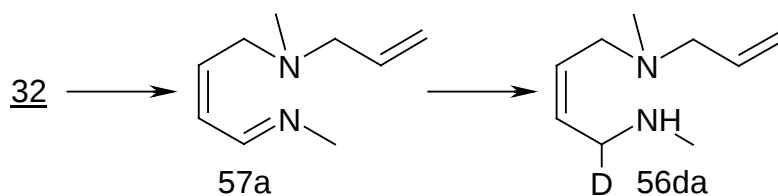


B. 2. 1. 1. 2. Umsetzung von 32 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

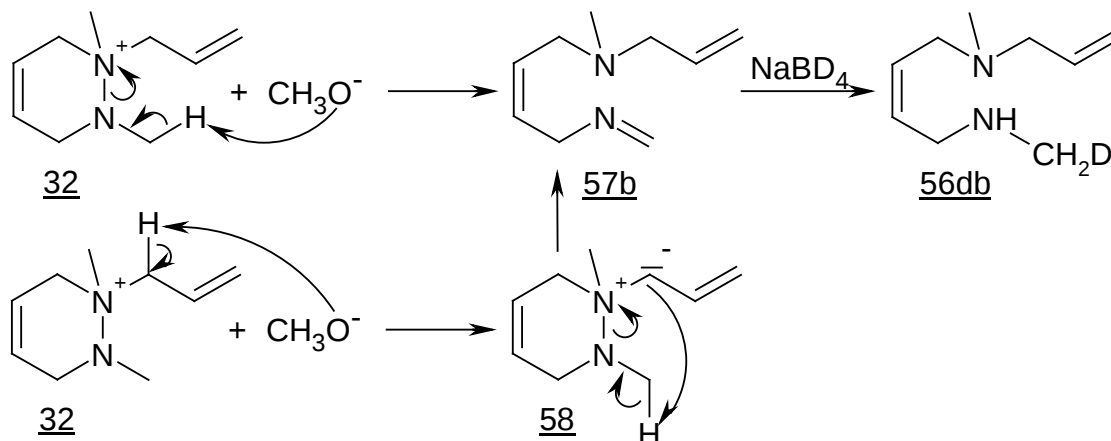
Um die Frage nach der Orientierung der primär in der β -Eliminierung gebildeten C-N-Doppelbindung zu klären, wird das Hydraziniumsalz 32 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid in Methanol-d₁ zur Reaktion gebracht. In einer Ausbeute von 74 % werden die isomeren Diamine 56da und 56db im Verhältnis von 9 : 1 erhalten.



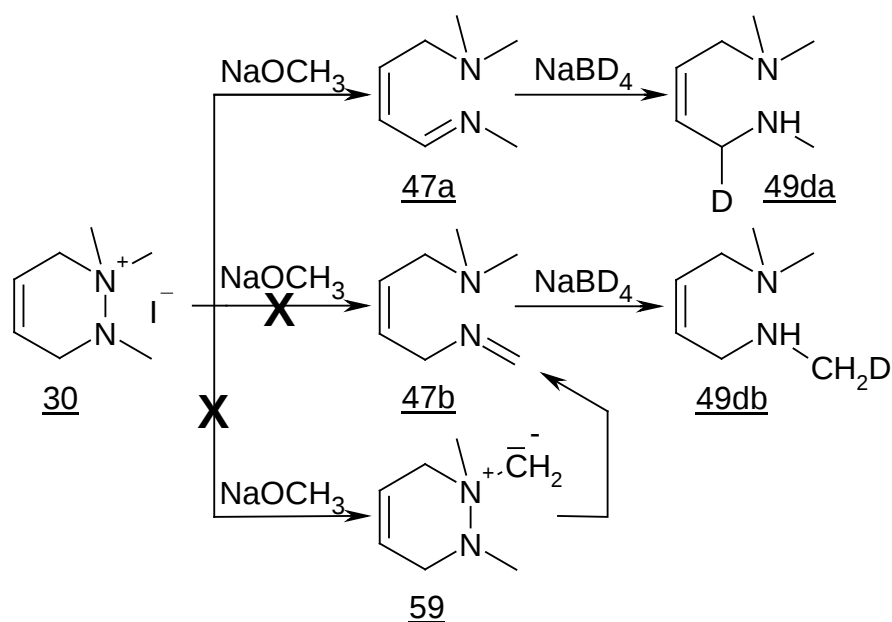
Während die Bildung des Isomeren 56da den Erwartungen entspricht, überrascht das Auftreten von 56db. Im ersten Fall verläuft die Eliminierung durch Abspaltung des zum neutralen Stickstoffatom α -ständigen Ringwasserstoffatoms. Durch Bruch der N-N-Bindung bildet sich das durch Konjugation der Doppelbindungen stabilisierte Imin 57a. Das Imin 57a reagiert mit NaBD_4 weiter zum Diamin 56da.



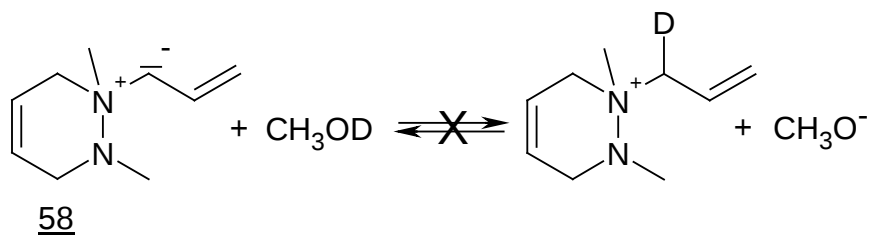
56db kann auf zwei Wegen entstehen. Der erste Mechanismus entspricht der Bildung von 56da, verläuft allerdings durch Abstraktion des im Vergleich zum Ringwasserstoffatom weniger aciden Protons von der Methylgruppe unter Bildung des Imins 57b. Alternativ besteht die Möglichkeit eines Angriffs des Methanolations auf ein H-Atom der exocyclischen Allylgruppe. Durch eine $\alpha'\beta$ -Eliminierung⁸⁾ wird aus dem gebildeten Ylid 58 ebenfalls das Imin 57b gebildet. Zuletzt wird 57b durch NaBD_4 in das Diamin 56db überführt.



Für den „Ylid-Mechanismus“ spricht die Beobachtung, dass die Umsetzung des Hydraziniumsalzes 30 unter den gleichen Bedingungen nur das Diamin 49da liefert¹⁹⁾. Da 49db nicht gefunden wird, kann hier die Abspaltung von Protonen an den Methylgruppen ausgeschlossen werden. Die Acidität der Wasserstoffatome an den Methylgruppen am neutralen Stickstoffatom sollte sich für 30 und 32 nicht wesentlich unterscheiden und eine Abstraktion von Protonen an dieser Stelle auch für 32 ausschließen. Zudem sollte das Allyl-stabilisierte Ylid 58 stabiler sein als das entsprechende Zwischenprodukt 59.



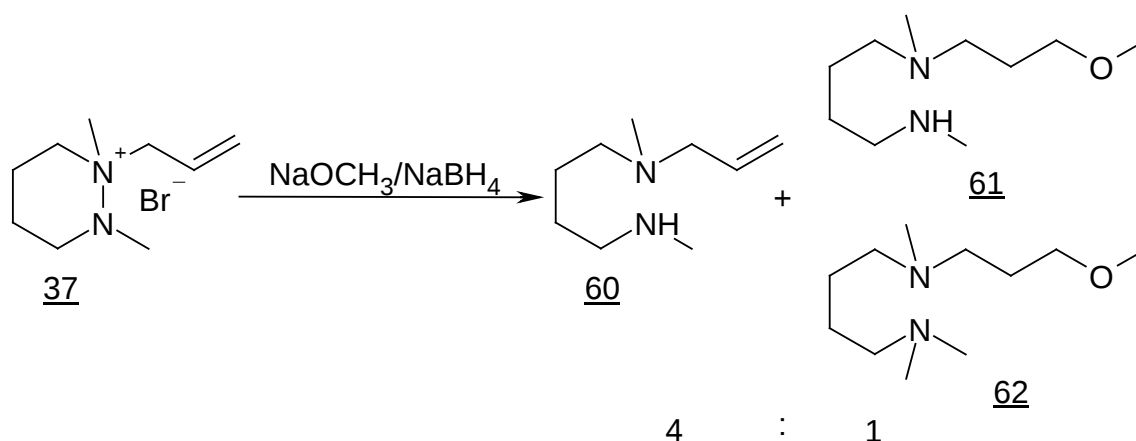
Andererseits besteht auch die Möglichkeit, dass das als Zwischenprodukt gebildete Ylid mit dem Lösungsmittel Methanol-d₁ Deuterium austauscht. Ein Teil des Diamins sollte in diesem Fall an der ursprünglich exocyclischen Allylgruppe deuteriert sein. In den Kernresonanzspektren findet sich darauf jedoch kein Hinweis, so dass der Mechanismus über das Ylid 58 unwahrscheinlich erscheint. Auf welchem Weg die Methylgruppe am neutralen Stickstoffatom von 32 angegriffen wird, bleibt ungeklärt.



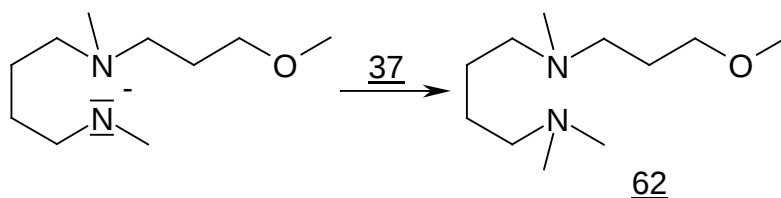
B. 2. 1. 2. Umsetzungen von 37

B. 2. 1. 2. 1 Umsetzung von 37 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

Die Reaktion des Hydraziniumsalzes 37 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid wurde bereits von M. BIBROWSKI im Rahmen seiner Dissertation beschrieben¹⁸⁾. Neben dem von M. BIBROWSKI gefundenen Diamin 60 liefert die Umsetzung zusätzlich das Produkt 61, das durch geringe Mengen der Verbindung 62 verunreinigt ist. Das Diamin 60 bildet sich in einem Verhältnis von 4 : 1 gegenüber dem Gemisch der Verbindungen 61 und 62, von dem es durch präparative Gaschromatographie abgetrennt wird.

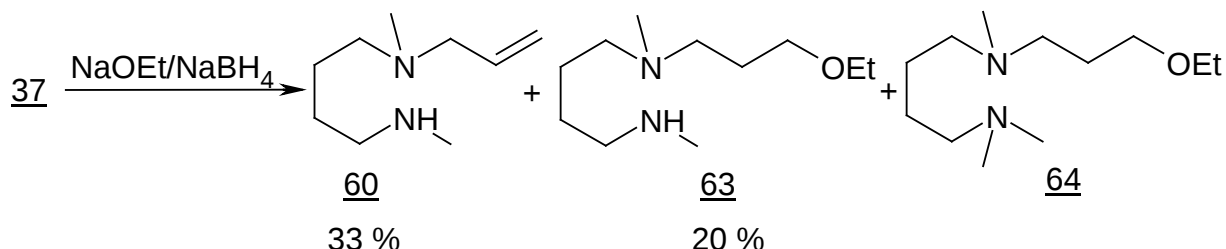


Die Verbindung 62 entsteht durch Methylierung des Natriumamids von 61 durch noch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung 37. Einen entsprechenden Reaktionsverlauf beschreiben K. M. MÜLLER¹⁶⁾ und M. BIBROWSKI¹⁸⁾ in ihren Dissertationen.



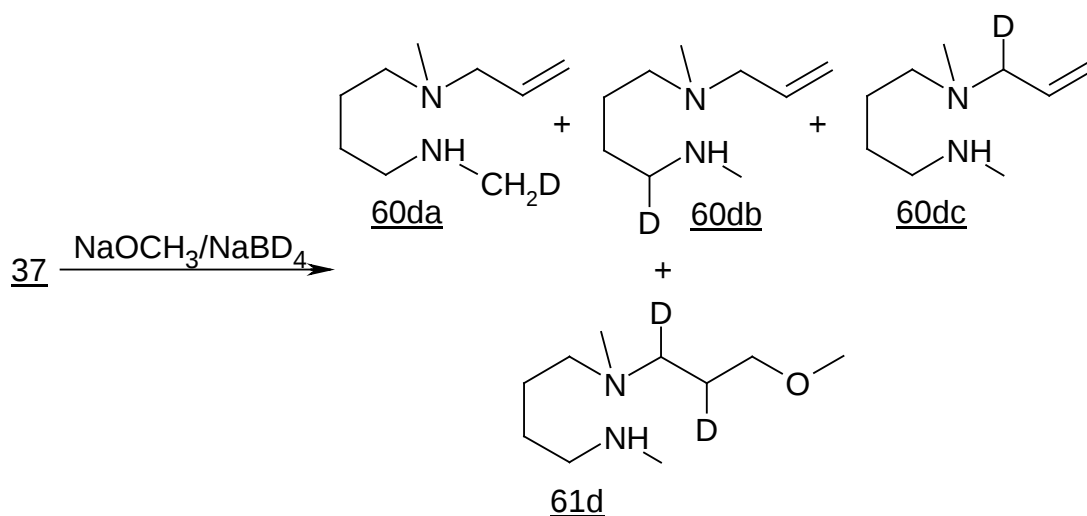
B. 2. 1. 2. 2. Umsetzung von 37 mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid

Die Reaktion des Hydraziniumsalzes 37 mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid liefert 33 % Diamin 60 und 20 % Diamin 63, das durch geringe Mengen von 64 verunreinigt ist.



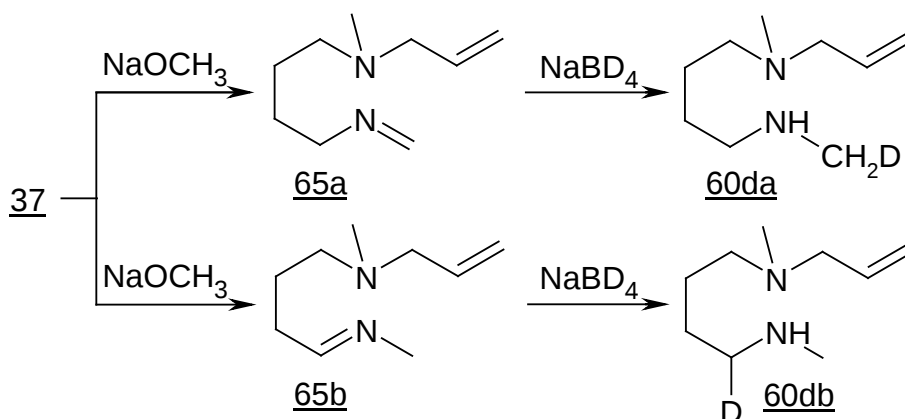
B. 2. 1. 2. 3. Umsetzung von 37 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

Die ebenfalls von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ bereits durchgeführte Umsetzung des Hydraziniumsalzes 37 nach den unter B. 2. 1. 1. 2. beschriebenen Bedingungen liefert ein Gemisch, das aus den isomeren Diaminen 60da, 60db und 60dc besteht, in einer Ausbeute von ca. 58 %. Als weiteres Produkt werden 7 % der Verbindung 61d gewonnen. Auf die Bildung der in Analogie zu B. 2. 1. 2. 1. erwarteten Verbindung 62 bzw. eines deuterierten Derivats von 62 finden sich weder im ¹H- noch im ¹³C-Kernresonanzspektrum irgendwelche Hinweise.

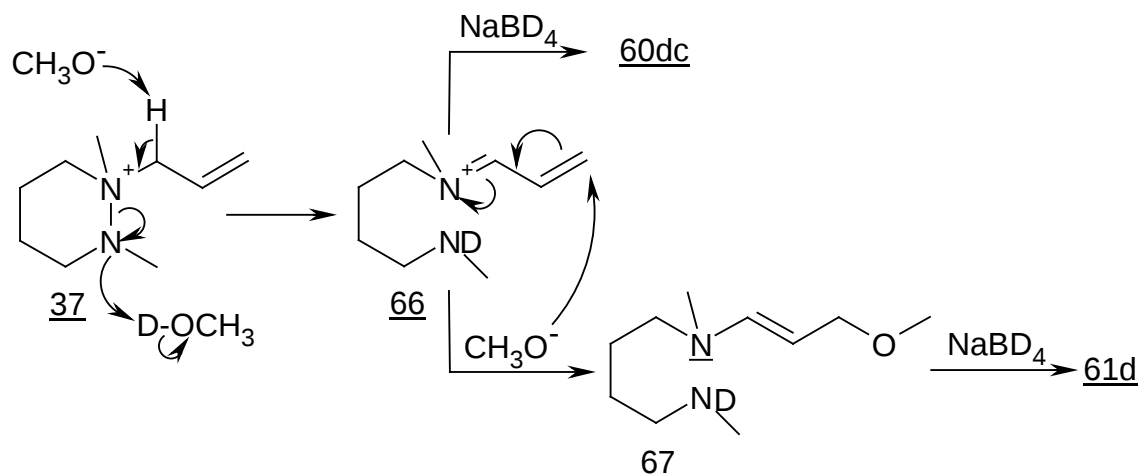


Während M. Bibrowski in seiner Dissertation nur die Verbindungen 60dc und 61d beschreibt, finden sich im ^{13}C -Kernresonanzspektrum von 60 neben dem 1 : 1 : 1 – Triplet der ^{13}C , ^2H -Kopplung der Verbindung 60dc zwei weitere 1 : 1 : 1 – Triplets, die den isomeren Verbindungen 60da und 60db zugeordnet werden können. Indes erscheint es unmöglich, aus den gewonnenen Daten das Verhältnis der Mengen, in denen sich die drei Isomeren gebildet haben, anzugeben, u. a. wegen Verunreinigung der nach Kugelrohrdestillation erhaltenen Fraktion durch 61d. Ob auch das undeuterierte Diamin 60, das von M. BIBROWSKI in dieser Reaktion gefunden wurde, gebildet wird, kann nach den erhaltenen Ergebnissen weder ausgeschlossen noch bestätigt werden.

Vorläufer der Diamine 60da und 60db sind die Imine 65a und 65b, die über die zur Hofmann-Eliminierung analoge Reaktion entstanden sind und im zweiten Reaktionsschritt mit Natriumborodeuterid abgefangen werden.

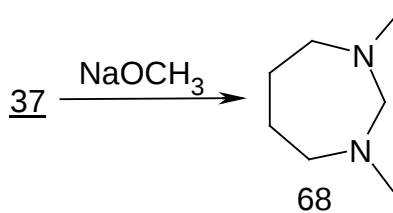


Nach M. BIBROWSKI verläuft die Bildung des Diamins 60dc und der Verbindung 61d über das als gemeinsames Zwischenprodukt auftretende α,β -ungesättigte Iminiumion 66. Die Reaktion zum Iminiumion 66 ist hiernach eine „durch Solvolyseeffekte begünstigte E2-Eliminierung, bei der die N-CH_3 -Funktion als Abgangsgruppe fungiert“⁽¹⁸⁾. Das Iminiumion wird anschließend entweder durch Natriumborodeuterid zum Diamin 60dc reduziert oder unterliegt einer Michael-Addition mit dem Methanolation. Wie das Michael-Addukt, das Enamin 67, durch Natriumborodeuterid unter den stark basischen Bedingungen zur Verbindung 61d reduziert werden kann, bleibt ungeklärt.

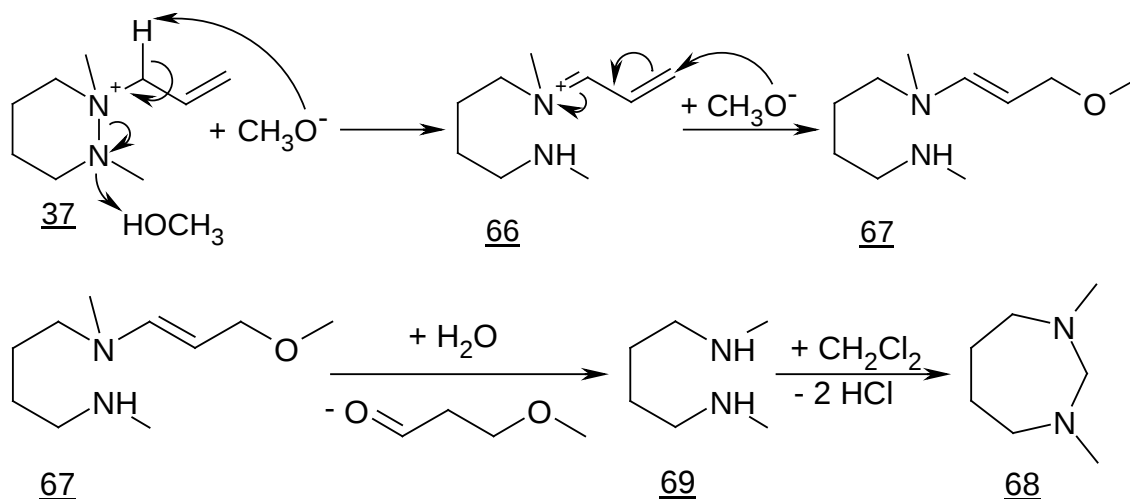


B. 2. 1. 2. 4 Umsetzung von **37** mit Natriummethanolat

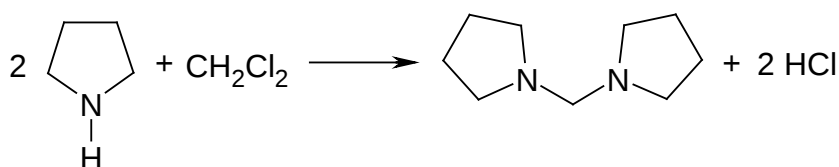
Ohne Zusatz von Natriumborhydrid bzw. –deuterid reagiert das Hydraziniumsalz **37** mit Natriummethanolat in Methanol zum Diazepan **68**, das in einer Ausbeute von etwa 15 % erhalten wird. Um sicher zu stellen, dass es sich bei der Substanz **68** tatsächlich um das Diazepan handelt, wurde es aus Formaldehyd und N,N'-Dimethyl-1,4-butandiamin nach der Vorschrift von J. DALE und T. SIGVARTSEN⁴⁸⁾ hergestellt. Ein Vergleich der Kernresonanzspektren bestätigte die Annahme.



Die ersten Schritte des Reaktionsverlaufs entsprechen dem unter B. 2. 1. 2. 3. beschriebenen Mechanismus. Das auf diesem Weg gebildete Enamin **67** wird bei der wässrigen Aufarbeitung hydrolysiert. Zuletzt reagiert das Diamin **69** mit dem als Extraktionsmittel eingesetzten Methylenchlorid zum Diazepan **68**, eine Reaktion, die zunächst überraschend erscheint.



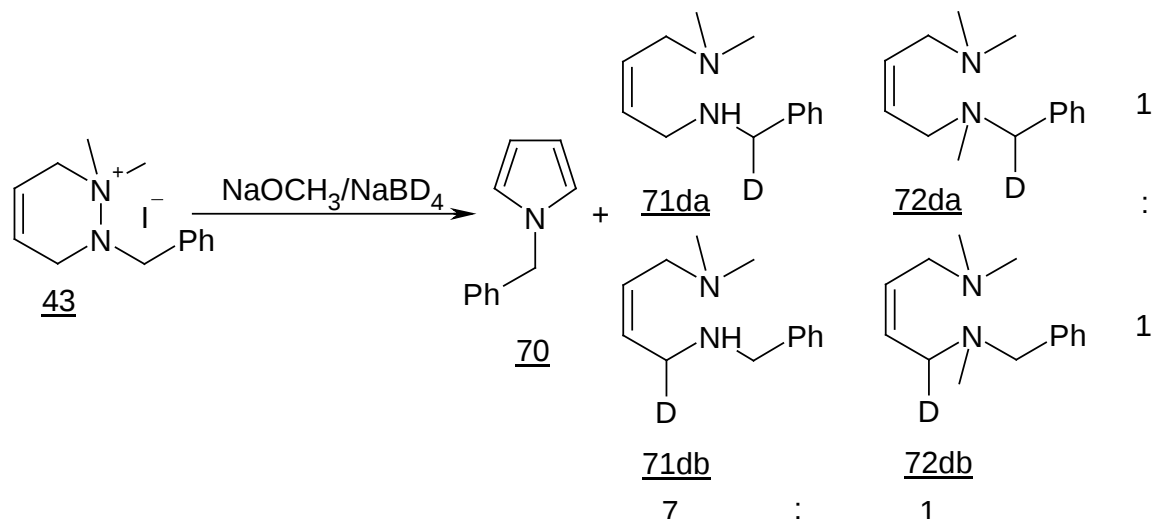
Um zu überprüfen ob die Reaktion von 69 mit Methylenchlorid möglich ist, wird unter entsprechenden Bedingungen, das auf anderem Weg⁴⁸⁾ hergestellte Diamin 69 mit Methylenchlorid umgesetzt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Umsetzung kann 68 als Reaktionsprodukt eindeutig identifiziert werden. Dass Amine mit dem als Extraktionsmittel eingesetzten Methylenchlorid reagieren können, ist bereits in einigen Artikeln in der Literatur beschrieben worden^{49,50,51)}. J. E. MILLS zeigt z. B. dass das sekundäre Amin Pyrrolidin mit Methylenchlorid innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck zu etwa 50 % durch Methylenchlorid zu 1,1'-Methylenbis(pyrrolidin) umgesetzt wird.



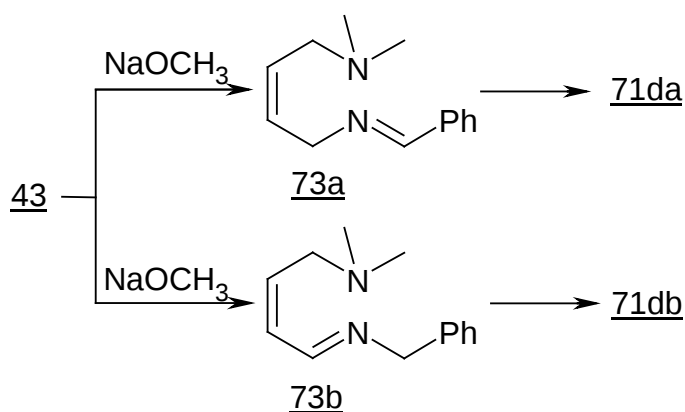
B. 2. 1. 3. Umsetzung von 43 mit Natriummethanolat und Natriumborodeuterid

Bei der Umsetzung des N-benzylsubstituierten Hydraziniumsalzes 43 mit Natriummethanolat und Natriumborodeuterid erhält man in einer Rohausbeute von 36 % ein Gemisch der Diamine 71da, 72da, 71db und 72db. Als Nebenprodukt entsteht das Pyrrol 70. Die Diamine 72da und 72db sind durch Methylierung der Natriumamide von 71da und 71db

durch noch nicht umgesetzte Ausgangsverbindung entstanden. Das Verhältnis der unmethylierten zu den methylierten Verbindungen kann durch Auswertung der Integrale des ^1H -NMR-Spektrums des Gemisches zu ungefähr 7 : 1 bestimmt werden.

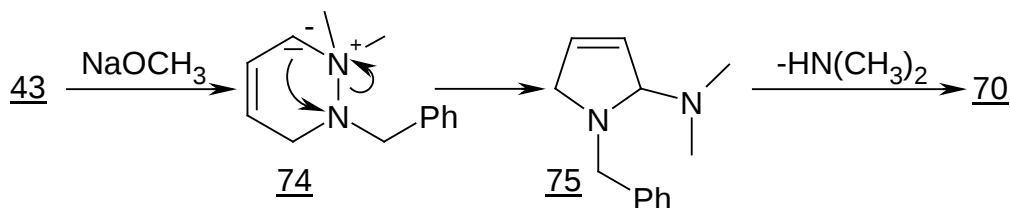


Außerdem ergibt sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum, dass die Bildung der Imine 73a und 73b in gleichem Ausmaß stattfindet muss. Das Verhältnis der aus ihnen durch Reaktion mit Natriumborodeuterid hervorgegangenen Verbindungen 71da und 71db und damit auch von 72da und 72db kann aus den Integralen zu 1 : 1 bestimmt werden.

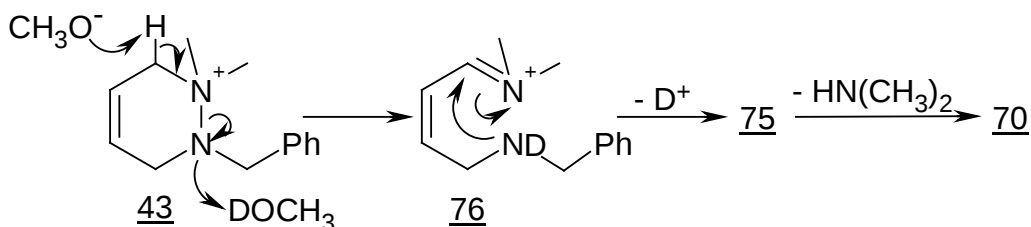


Der Grund für die Entstehung der beiden isomeren Imine liegt in der ähnlichen Acidität der für die „stickstoffanaloge Hofmann-Eliminierung“ in Frage kommenden Wasserstoffatome. Zudem werden beide Imine durch Konjugation mit benachbarten π -Bindungen stabilisiert.

Das als Nebenprodukt der Reaktion identifizierte Pyrrol 70 hat bereits M. BIBROW-SKI¹⁸⁾ im Rahmen seiner Dissertationsarbeit bei der entsprechenden Umsetzung von 43 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid gefunden. Die Bildung des Pyrrols wird durch Deprotonierung des zum positiv geladenen N-Atom α -ständigen Kohlenstoffatoms eingeleitet. In einer „Hydrazinanalogen Stevens-Umlagerung“^{17,18)} bildet sich aus dem Ylid 74 das Dihydropyrrol 75, das zum Pyrrol 70 weiterreagiert.

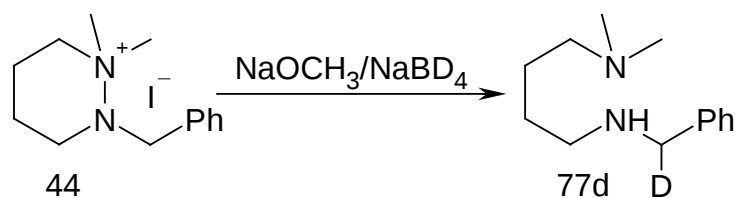


Ein alternativer Mechanismus zur Bildung des Pyrrols 70 beginnt mit der bereits unter B. 2. 1. 2. 3. beschriebenen Bildung eines Iminiumions 76 in einer durch Solvolyseeffekte begünstigten E2-Eliminierung. Das Iminiumion reagiert in einer intramolekularen nucleophilen Addition weiter zum Dihydropyrrol 75. 75 wandelt sich wiederum durch Abspaltung von Dimethylamin in das Pyrrol 70 um.

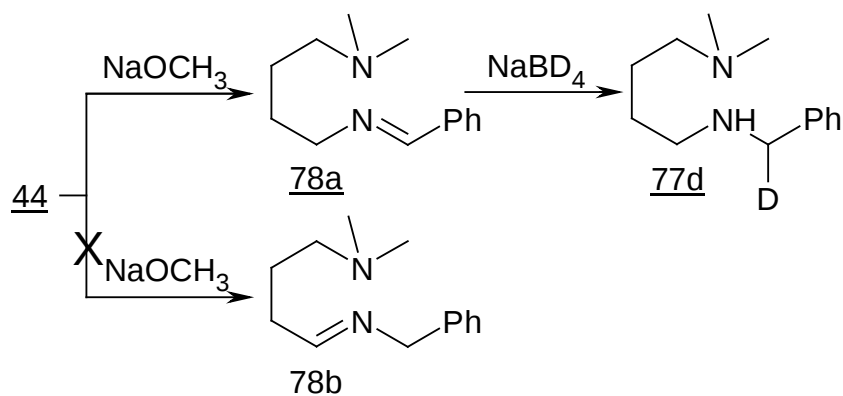


B. 2. 1. 4. Umsetzung von 44 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

Die Verbindung 44 reagiert mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid ausschließlich zum Diamin 77d, das in einer Ausbeute von 56 % erhalten wird.



Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass in der „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“ nur die Wasserstoffatome vom Benzylkohlenstoff abgespalten werden. Das gebildete Imin 78a ist durch Konjugation stabilisiert. Abspaltung des weniger sauren Protons vom Ringkohlenstoffatom der Methylengruppe in α -Stellung zum neutralen Stickstoffatom von 44 wird nicht beobachtet.



B. 2. 1. 5. Diskussion der Ergebnisse

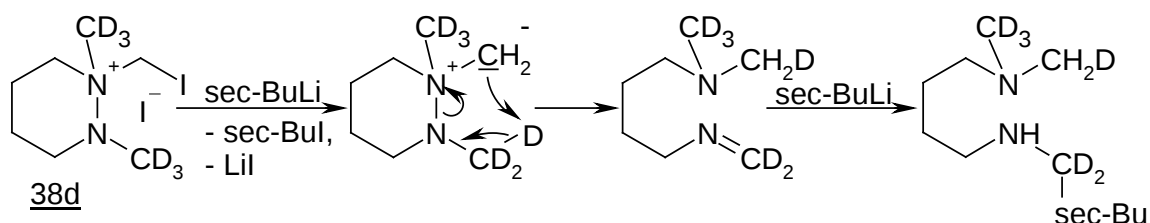
Die Umsetzungen von Natriumalkoholat und Natriumborhydrid bzw. -deuterid mit den Hydraziniumsalzen 32, 37, 43 und 44 zeigen, dass die Regiochemie der „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“, wie im Fall der bereits beschriebenen Umsetzungen mit den Hydraziniumsalzen 30, 34, 46 und 51¹⁹⁾, durch die Acidität der β -Wasserstoffatome bestimmt wird. Bei den Umsetzungen der Hydraziniumsalze 32, 37 und 43 werden neben den Verbindungen, die sich über den Weg der „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“ gebildet haben, Produkte beobachtet, die über andere Eliminierungsmechanismen entstanden sein müssen. Ermöglicht werden diese Reaktionswege durch Erhöhung der

Acidität der zum positiv geladenen Stickstoffatom α -ständigen Protonen durch das benachbarte π -System.

Bei den Umsetzungen von 37 mit Natriummethanolat bzw. -ethanolat und Natriumborhydrid und 43 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid wird zusätzlich in unterschiedlichem Ausmaß die Methylierung der sekundären Aminfunktion der ursprünglichen Reaktionsprodukte 61, 62, 71da und 71db zu 62, 64, 72da und 72db durch noch nicht umgesetztes Hydraziniumsalz beobachtet. Warum bei der Reaktion von 37 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid die Verbindung 61d nicht methyliert wird, ist zur Zeit ebenso wenig erklärbar wie der Umstand, dass alle anderen entstandenen Amine in den beschriebenen Reaktionen nicht ebenfalls zum Teil durch noch nicht umgesetztes Hydraziniumsalz methyliert werden.

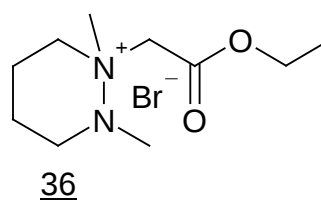
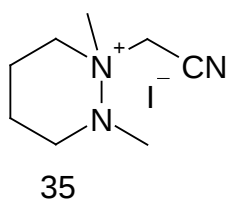
B. 2. 2. Versuche zur Herstellung von Hydrazin-Yliden

Stickstoffylide können gezielt aus Ammonium- und Hydraziniummonosalzen durch Umsetzung mit Alkylolithiumverbindungen hergestellt werden. Neben der bereits in der Einleitung beschriebenen Deprotonierung am α -Kohlenstoff besteht eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Yliden durch Halogen-Metall-Austausch zwischen α -Halogen-Ammonium-⁵²⁾ bzw. α -Halogen-Hydraziniumverbindungen¹⁸⁾ und dem Metallorganyl. So reagiert z. B. das Hydraziniumsalz 38d mit sec-Butyllithium unter Dehalogenierung. Das erzeugte Ylid reagiert weiter zum Imin. Durch nucleophile Addition von sec-Butyllithium entsteht ein Diamin¹⁸⁾.



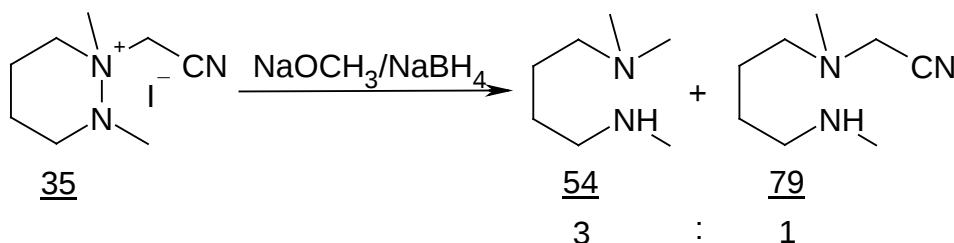
Trägt das quartäre Ammoniumionen in α -Stellung zum Stickstoffatom einen elektronenziehenden Substituenten, so kann eine Deprotonierung bereits mit weniger starken Basen

als Alkylolithiumverbindungen erreicht werden. Ammoniumsalze mit einer α -Cyano⁵³⁾ oder α -Ethoxycarbonylgruppen⁵⁴⁾ bilden z. B. bereits mit Alkoholationen durch Abspaltung eines Protons Ylide, die zu Eliminierungs- oder Umlagerungsprodukten abreagieren. Zur Umsetzung von Hydraziniumsalzen unter diesen Bedingungen wurden die Verbindungen 35 und 36 ausgewählt.

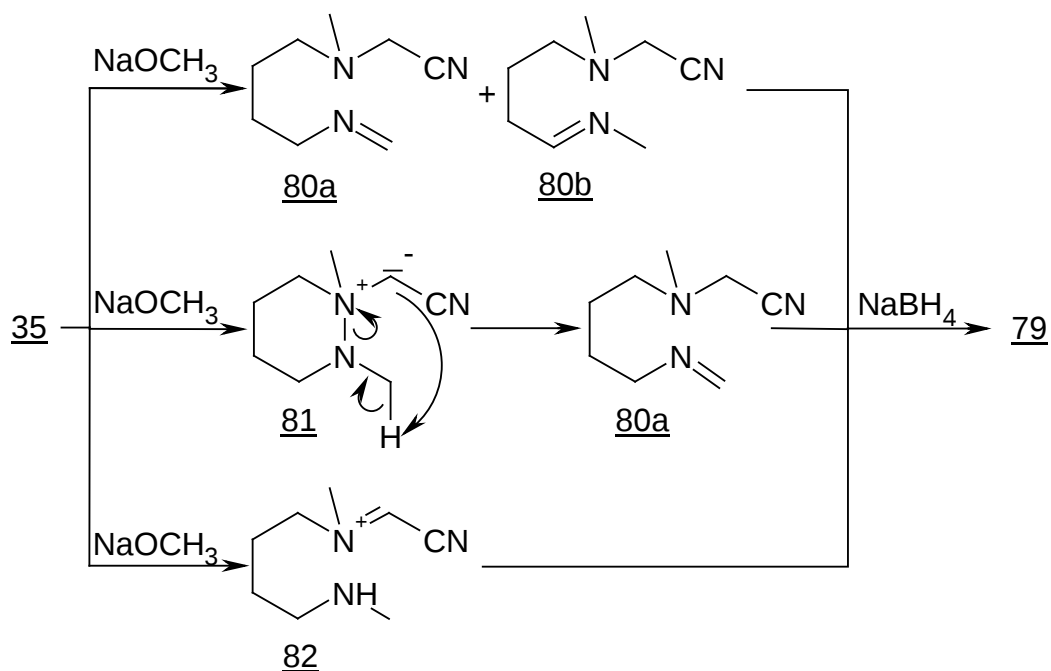


B. 2. 2. 1. Umsetzung von 35 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

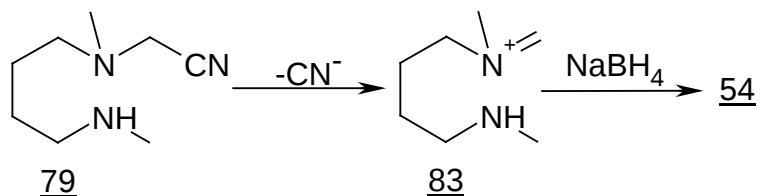
Das Hydraziniumsalz 35 liefert unter den Reaktionsbedingungen, die unter B. 2. 1. 1. 1. beschrieben sind, das Diamin 54 in 27 % und das α -Aminonitril 79 in 9 % Ausbeute.



Das α -Aminonitril 79 kann auf drei Reaktionswegen gebildet werden. Es entsteht entweder über eine "stickstoffanaloge Hofmann-Eliminierung" oder über das Ylid 81 und eine sich anschließende $\alpha'\beta$ -Eliminierung. In der dritten Variante wird über die durch Solvolyseeffekte begünstigten E2-Eliminierung das Iminiumnitril 82 gebildet. In allen drei Fällen erfolgt Reduktion des Zwischenprodukts durch Natriumborhydrid. Experimente mit deuterierten Reagentien, die eine Antwort auf die Frage, welcher der drei Mechanismen abläuft, liefern könnten, wurden wegen der sehr schlechten Ausbeute, die auch nach mehreren Optimierungsversuchen nicht verbessert werden konnten, nicht durchgeführt.

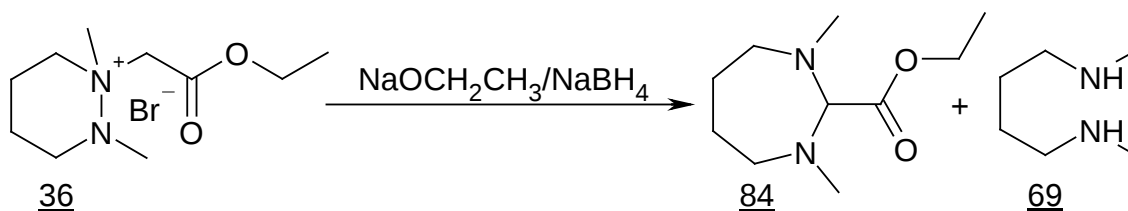


Aus dem α -Aminonitril 79 kann sich durch Abspaltung eines Cyanidions das Iminiumion 83 bilden, das durch Natriumborhydrid zum Diamin 54 reduziert wird.

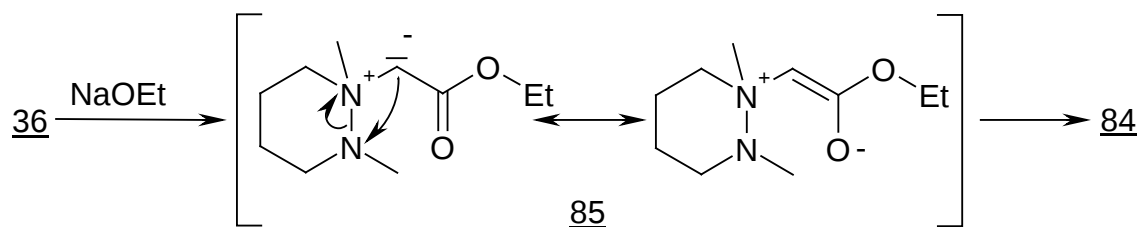


B. 2. 2. 2. Umsetzung von 36 mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid

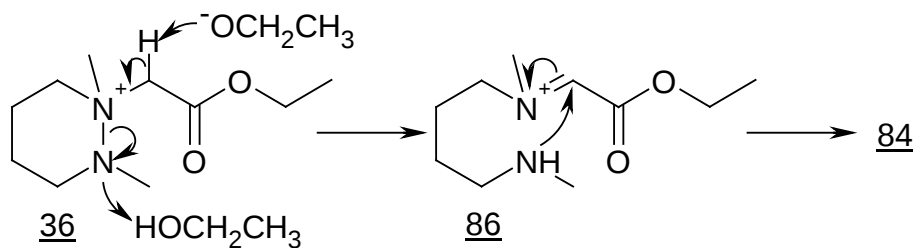
Das Diazepan 84 und das Diamin 69 werden in der Reaktion des Hydraziniumsalzes 36 mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid gebildet. Beide Verbindungen werden in jeweils 18 % Ausbeute erhalten.



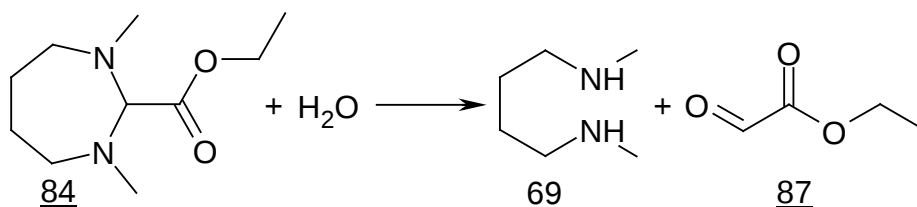
Ein plausibler Mechanismus zur Bildung des Diazepans wird durch Deprotonierung in α -Stellung zur Carboxylgruppe eingeleitet. Das durch die Carboxylgruppe stabilisierte Ylid 85 reagiert in einer der Stevens-Umlagerung^{17,18,55)} analogen Reaktion unter Ringerweiterung zum Diazepan 84.



Ein alternativer Erklärungsversuch beginnt mit der bereits mehrfach beschriebenen durch Solvolyseffekte begünstigten E2-Eliminierung zum Iminiumion. Das Iminiumion 86 reagiert anschließend in eine intramolekulare nucleophile Addition zum Diazepan 84.



Das Diamin 69 entsteht wahrscheinlich erst beim Aufarbeiten der Reaktion durch Hydrolyse des Diazepans 84.



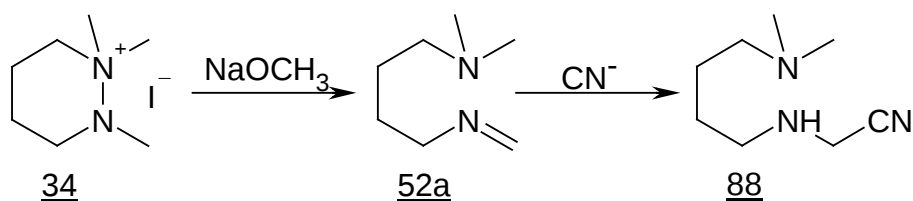
B. 2. 2. 3. Diskussion der Ergebnisse

Die Hydraziniumsalze 35 und 36 reagieren mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid zu den Verbindungen 79 bzw. 84. Sowohl 79 als auch 84 können über unterschiedliche Reaktionsmechanismen aus den Salzen entstanden sein. Neben der Bildung der Stickstoffylide 81 und 85 als Zwischenprodukte, kann die Reaktion auch über die Iminiumionen 82 und 86 verlaufen. 82 und 86 werden aus den Salzen durch eine durch Solvolyseeffekte begünstigte E2-Eliminierung gebildet. Im Fall der Reaktion des Hydraziniumsalzes 35 ist auch die Reaktion über eine „stickstoffanaloge Hofmann-Eliminierung“ zu den Iminen 80a und 80b möglich.

Die in den beiden Reaktionen als weitere Produkte entstandenen Amine 54 und 69 können durch Folgereaktionen aus den zunächst gebildeten Verbindungen 79 und 84 hervorgehen.

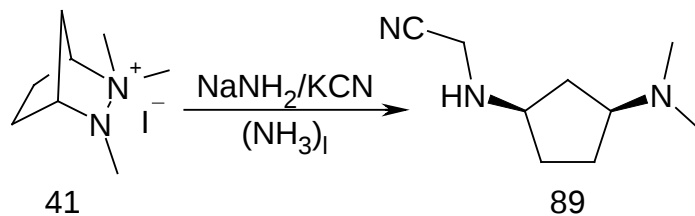
B. 2. 3. Umsetzungen mit Natriumamid und Kaliumcyanid

Im Rahmen ihrer Dissertationsarbeiten beschreiben K. M. MÜLLER¹⁶⁾, I. ALFTER¹⁷⁾ und M. BIBROWSKI¹⁸⁾ auch Eliminierungsreaktionen an cyclischen Hydraziniumsalzen mit Methanolat als Base und Cyanid als Nucleophil. Die Umsetzungen von K. M. MÜLLER und I. ALFTER an gesättigten Hydraziniumsalzen verlaufen einheitlich durch Angriff der Base an einem Wasserstoffatom der Methylgruppe, das am neutralen Stickstoffatom gebunden ist. Das gebildete Imin reagiert mit einem Cyanidion in einer nucleophilen Addition weiter zum α -Aminonitril. Der Reaktionsverlauf ist am Beispiel des Hydraziniumsalzes 34 dargestellt.

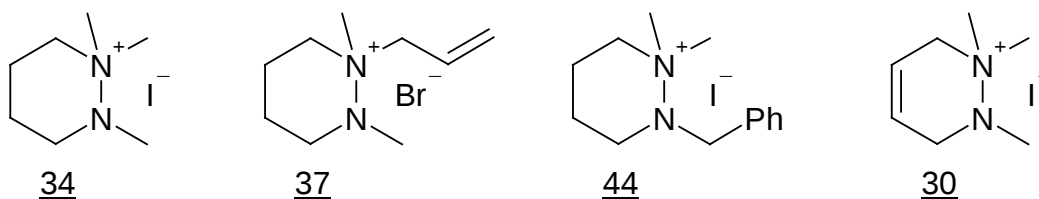


Die von M. BIBROWSKI in seiner Dissertation eingesetzten ungesättigten Hydraziniumsalze zeigen hingegen einen weniger einheitlichen Verlauf und führen zu einer Reihe unterschiedlicher Verbindungen. Es gelang ihm auch nicht, die bereits von K. M. MÜLLER

LER und I. ALFTER durchgeführten Versuche an den gesättigten Verbindungen nachzuvollziehen. M. BIBROWSKI suchte daher nach Reaktionsbedingungen, die die Herstellung der gewünschten α -Aminonitrile ermöglichen sollten. Erfolg hatte er bei der Umsetzung des Hydraziniumsalzes 41 bei -78°C in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid und Kaliumcyanid. Er erhielt das α -Aminonitril 89 in 65 %iger Ausbeute.

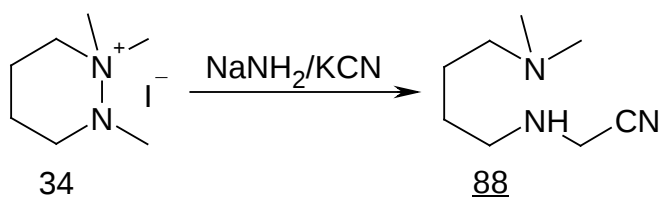


Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktionsbedingungen auf Umsetzungen mit anderen Hydraziniumsalzen zu testen, wurden Versuche mit folgenden Hydraziniumsalzen durchgeführt:



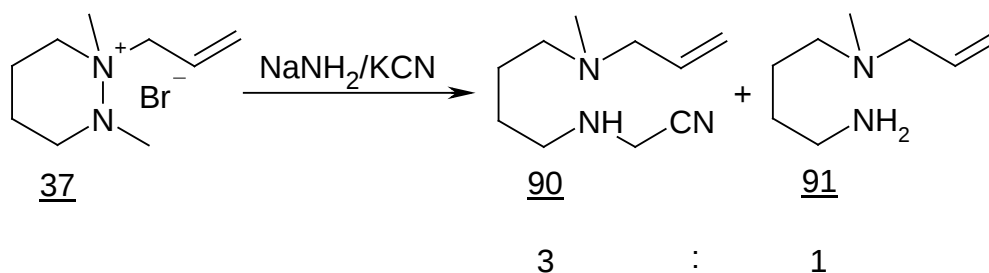
B. 2. 3. 1. Umsetzung von 34 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

Als einziges Produkt der Umsetzung des Hydraziniumsalzes 34 mit zwei Äquivalenten Natriumamid und drei Äquivalenten Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak nach der Vorschrift von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ werden 12 % des bereits von I. ALFTER¹⁷⁾ erhaltenen α -Aminonitrils 88 gewonnen.

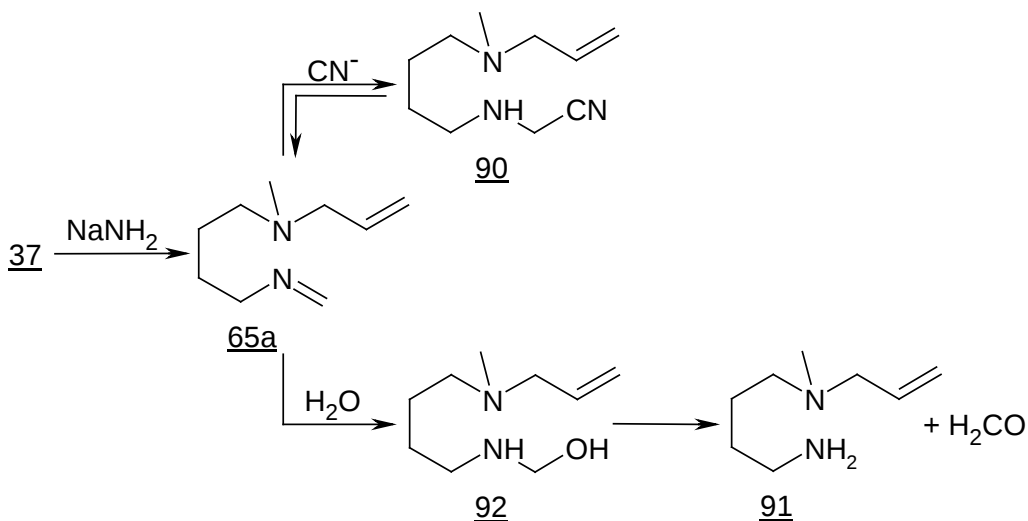


B. 2. 3. 2. Umsetzung von 37 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

Nach der Reaktion des Hydraziniumsalzes 37 mit Natriumamid und Kaliumcyanid sind zwei Produkte isolierbar. Das α -Aminonitril 90 erhält man in 10 %iger und das Diamin 91 in 3 %iger Ausbeute.

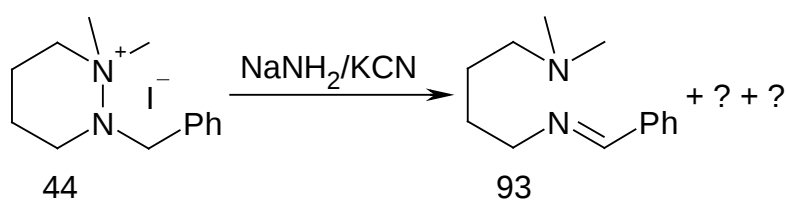


Zunächst wird wohl in einer „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierung“ das Imin 65a gebildet. In der folgenden nucleophilen Addition reagiert ein Cyanid-Ion mit dem Imin zum α -Aminonitril 90. Die Bildung des Diamins 91 erfolgt wahrscheinlich erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Hydrolyse des Imins 65a.



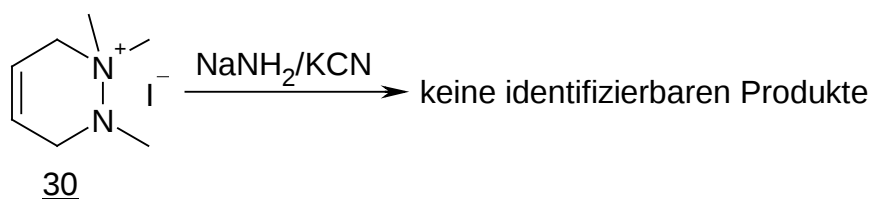
B. 2. 3. 3. Umsetzung von 44 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

Während die von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ durchgeführten Umsetzung des Hydraziniumsalzes 44 mit Natriummethanolat und Kaliumcyanid als einziges Produkt das Aminoimin 93 liefert, entstehen in der Reaktion mit Natriumamid und Kaliumcyanid unter den unter B. 2. 3. 1. beschriebenen Bedingungen mindestens drei Substanzen. Als Hauptprodukt konnte ebenfalls das Aminoimin 93 identifiziert werden. Die Trennung des Produktgemisches mit HPLC ist nicht gelungen.



B. 2. 3. 4. Umsetzung von 30 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

Neben undestillierbarem teerartigen Rückstand liefert die Umsetzung des ungesättigten Hydraziniumsalzes 30 eine geringe Menge einer gelben Flüssigkeit, die sich aus mehreren Verbindungen zusammensetzt. Reinigungsversuche erschienen wegen der sehr geringen Ausbeute wenig vielversprechend und wurden nicht durchgeführt.



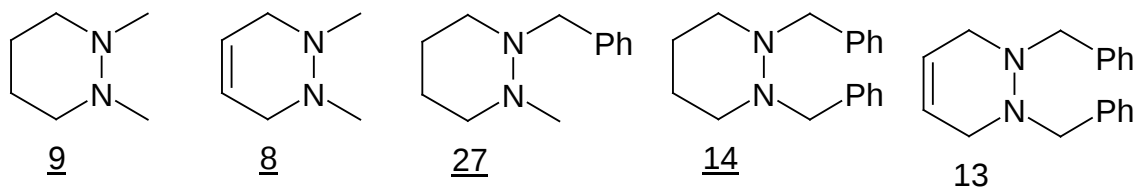
B. 2. 3. 5. Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung der Hydraziniumsalze mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak liefert in keinem Fall befriedigende Ergebnisse. Die Salze 34 und 37 können nur in sehr geringer Ausbeute zu den Zielprodukten, den α -Aminonitrilen 88 und 90 um-

gesetzt werden. Bei der Verbindung 44 macht sich die schlechte Nucleophilie des Cyanid-Ions bezüglich einer Addition an die C-N-Doppelbindung bemerkbar und die Reaktion bleibt auf der Stufe des durch die Phenylgruppe stabilisierten Imins stehen. Im Fall des Salzes 30 entsteht neben nicht destillierbaren teerartigen Substanzen nur ein nicht aufklärbares Produktgemisch.

B. 3. Umsetzungen der Hydrazine mit Bromcyan

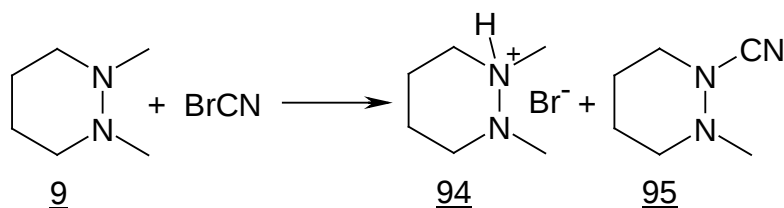
Die gut untersuchte Reaktion von Bromcyan mit tertiären Aminen sollte auf geeignete Tetraalkylhydrazine übertragen werden. Entsprechend der unter A. 2. 2. aufgeführten Fragestellung wurden die cyclischen Hydrazine 9, 8, 27, 14 und 13 ausgewählt.



B. 3. 1. Umsetzung von 9 mit Bromcyan

Neben dem Cyanamid 95, das in 26 % Ausbeute anfällt, liefert die Reaktion von 9 in absolutem Diethylether bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuss Bromcyan einen farblosen Feststoff, der durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig als das Hydrobromid 94 identifiziert werden konnte. 94 entsteht in 34 % Ausbeute. Eine weitere Bestätigung für die Bildung des Hydrobromids wurde aus dem Vergleich des ^1H - und des ^{13}C -Kernresonanz-Spektrums von 94 mit den entsprechenden Spektren des durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine etherische Lösung von 9 hergestellten Hydrochlorids gewonnen.

Versuche, durch Zusatz von Kaliumcarbonat die Ausbeute des Cyanamids 95 durch Rückführung des Hydrobromids 94 in das Edukt 9 zu erhöhen, brachten keine Verbesserung. Auch die Umsetzung von 9 mit Bromcyan in siedendem Methylenchlorid liefert keine höhere Ausbeute. Unter diesen Bedingungen werden lediglich 4 % des Cyanamids 95 isoliert.



Im Kristall liegt das Hydrobromid 94 als racemische Verbindung vor. Die Methylgruppen an den Stickstoffatomen befinden sich in äquatorialer Stellung. Abbildung 5 zeigt eines der beiden Enantiomere von 94. Nähere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse, den Atomabständen und Bindungswinkeln der Verbindung 94 sind im experimentellen Teil in tabellarischer Form unter D. 4. 5. aufgeführt.

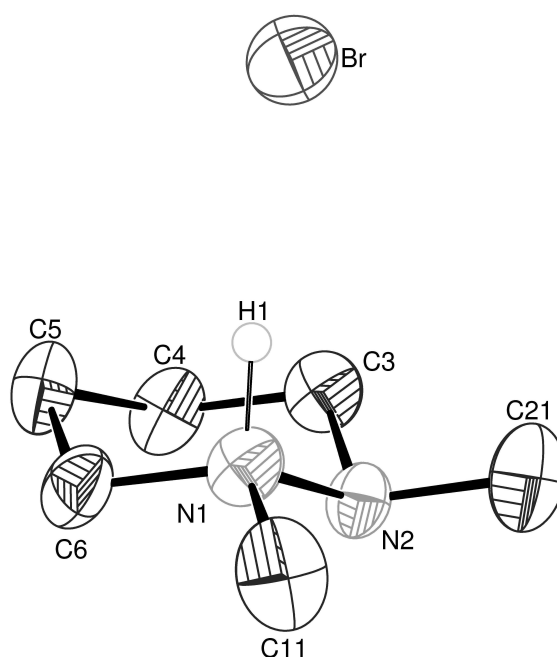
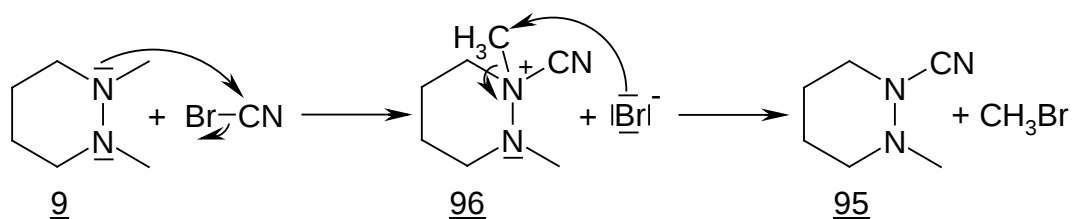


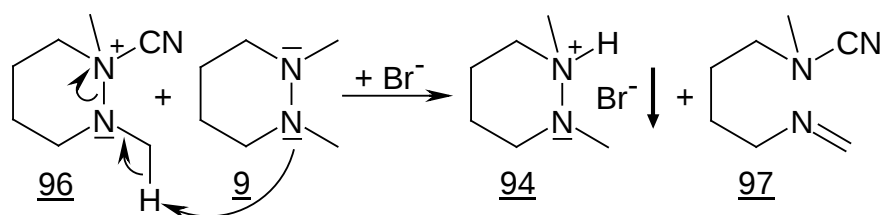
Abbildung 5

1,2-Dimethylhexahydropyridazin-Hydrobromid 94

Die Bildung des Cyanamids 95 erfolgt wahrscheinlich über den für tertiäre Amine nachgewiesenen Mechanismus^{24,25)}. Zunächst bildet sich durch nucleophilen Angriff eines Hydrazinstickstoffatoms auf das Bromcyan das Cyanammoniumion 96. In einer zweiten nucleophilen Substitution wird neben Methylbromid das Cyanamid 95 freigesetzt.

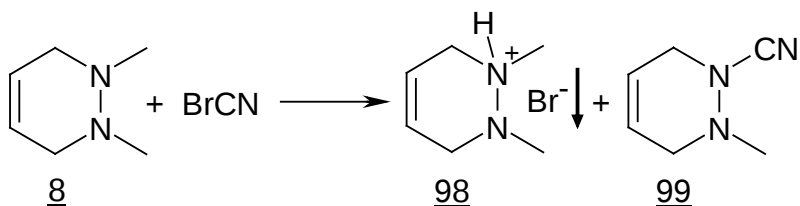


Auf welchem Weg das Hydrobromid 94 gebildet wird, ist nicht geklärt. Eine Möglichkeit besteht im Angriff eines weiteren Edukt-Moleküls 9 auf ein Wasserstoffatom an der Methylgruppe am neutralen Stickstoffatom des Cyanammoniumions 96. Die so eingeleitete „stickstoffanalogen Hofmann-Eliminierungen“ würde das Imin 97 liefern. Wegen der geringen Stabilität von Iminen und ihrer Neigung zur Polymerisation ist eine Isolierung von 97 nicht zu erwarten. So liefert das ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohproduktes auch keinen Hinweis auf 97. Da auch kein Produkt, das auf das intermediäre Auftreten eines Imins hinweist, gefunden wurde, ist die Bildung von 97 in dieser Reaktion fraglich.



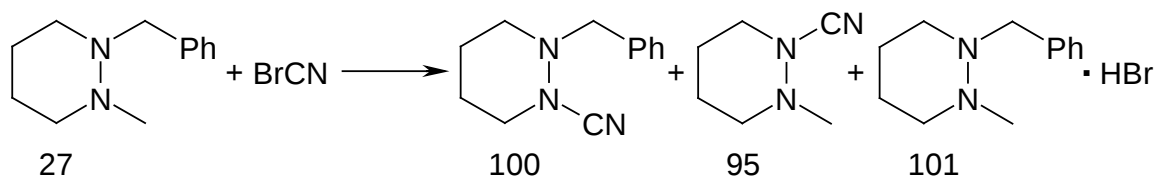
B. 3. 2. Umsetzung von 8 mit Bromcyan

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie unter B. 3. 1. beschrieben, erhält man bei der Umsetzung von 8 neben dem Hydrobromid 98 das Cyanamid 99 in 7 % Ausbeute. Versuche, das Hydrobromid 98 durch Umkristallisieren bzw. durch Säulenchromatographie zu reinigen, führten nicht zum Erfolg. Eine Angabe der Ausbeute ist in diesem Fall daher nicht möglich.

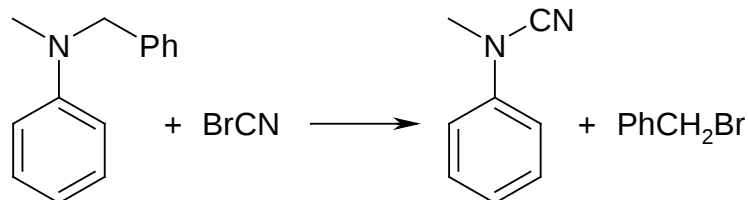


B. 3. 3. Umsetzung von 27 mit Bromcyan

Das N-Benzyl-N'-methyl-substituierte Hydrazin 27 reagiert mit Bromcyan zu den Cyanamiden 100 (12 %) und 95 (3 %) und dem Hydrobromid 101 (37 %).

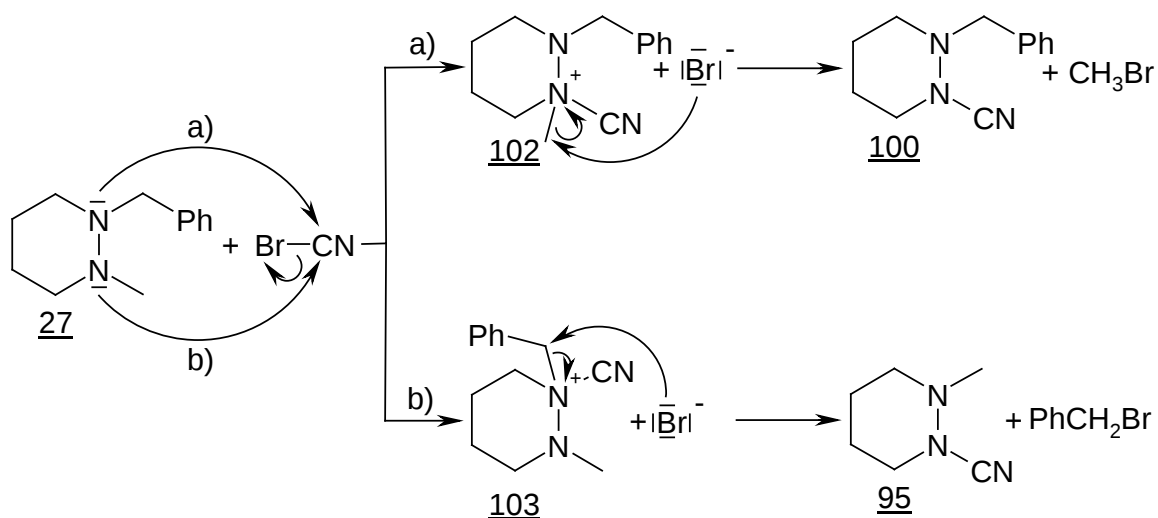


Betrachtet man die Ergebnisse der von-Braun-Reaktion an tertiären Aminen, ist das Verhältnis von 4:1, in dem sich die Cyanamide 100 und 95 bilden, zunächst überraschend. So wird in der Reaktion von Benzylmethylanilin mit Bromcyan ausschließlich die Benzylgruppe unter Bildung von Benzylbromid abgespalten, während die Methylgruppe am Stickstoffatom verbleibt⁵⁶⁾.

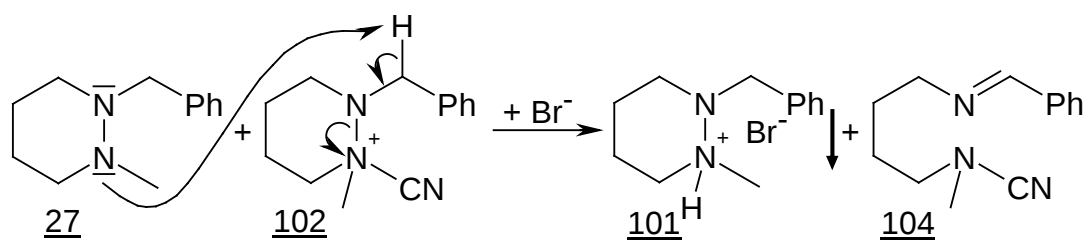


Für das vorliegende Hydrazin 27 sind die Verhältnisse allerdings von vornherein wesentlich komplizierter, da im Gegensatz zum Benzylmethylanilin die erste nucleophile Substitution bereits zwei verschiedene Produkte liefern kann, während für das Amin nur ein Cyanammoniumion möglich ist. Aufgrund der höheren Nucleophilie und der geringeren sterischen Hinderung findet ein nucleophiler Angriff des mit der Methylgruppe substituierten Stickstoffatoms auf das Bromcyan bevorzugt statt und es bildet sich das Cyanammoniumion 102. Durch eine weitere nucleophile Substitution entsteht aus 102 das Cyanamid 100. Im Gegensatz zu der von M. BIBROWSKI durchgeführten Methylierung des Hydrazins 27 mit Methyljodid, bei der als einziges Produkt der Reaktion das Hydraziniumsalz 44 entsteht¹⁸⁾, greift das Hydrazin 27 das Bromcyan auch mit dem benzylsubsti-

tuieren Stickstoff-Atom an. Das hieraus resultierende Cyanammoniumsalz 103 setzt sich weiter zum Cyanamid 95 um.



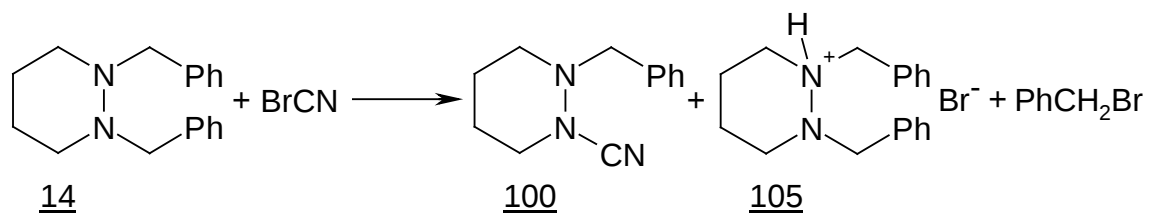
Der unter B. 3. 1. aufgeführte Weg zum Hydrobromid 94 sollte auch für die Reaktion von 27 zu 101 verantwortlich sein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum weist der Peak bei $\delta = 162.17$ ppm auf die Bildung eines Imins hin. Das Imin konnte allerdings nicht isoliert werden. Wahrscheinlich handelt es sich um das durch die Phenylgruppe stabilisierte Imin 104, das durch Angriff eines Eduktmoleküls auf das relativ acide Wasserstoffatom der Benzylgruppe des Zwischenproduktes 102 entstanden ist.



B. 3. 4. Umsetzung von 14 mit Bromcyan

Bei den unter B. 3. 1. beschriebenen Reaktionsbedingungen läuft die Reaktion des Hydrazins 14 mit Bromcyan sehr langsam ab. Selbst nach einer Verlängerung der Reaktionszeit auf das 13-14fache war die Umsetzung nicht vollständig. Neben dem Cyanamid 100, das

in etwa 14 % Ausbeute anfiel, und etwa 2 % Hydrobromid 105 wurden mehr als ein Drittel des Eduktes zurückgewonnen.



Im Kristall liegt das Hydrobromid 105 als racemische Verbindung vor. Die Benzylgruppe am neutralen Stickstoff befindet sich in äquatorialer, die am Ammoniumstickstoff in axialer Position. Abbildung 6 zeigt eines der beiden Enantiomere von 105. Nähere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse, den Atomabständen und Bindungswinkeln der Verbindung 105 sind im experimentellen Teil in tabellarischer Form unter D. 4. 6. aufgeführt.

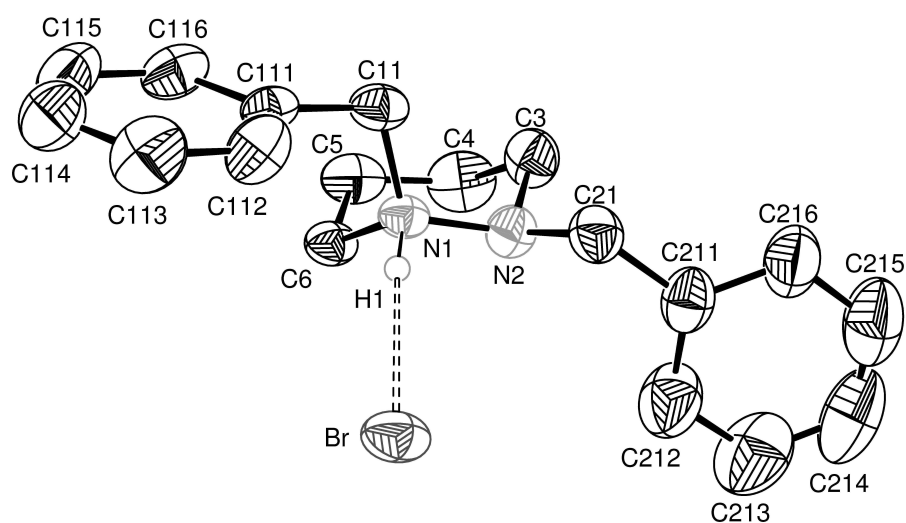


Abbildung 6

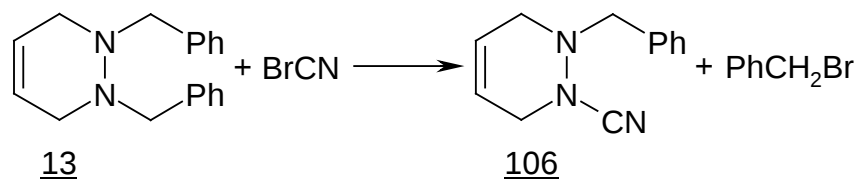
1,2-Dibenzylhexahydropyridaziniumbromid (105)

Die geringere Neigung zur Bildung des Hydrobromids kann in dieser Reaktion auf die niedrigere Basizität und Nucleophilie der benzylsubstituierten Stickstoff-Atome des Hydrazins 14 gegenüber den methylsubstituierten N-Atomen in den Verbindungen 8, 9 und 27 zurückgeführt werden. Zusätzlich ist ein Angriff des Hydrazins 14 auf das als Zwischenprodukt gebildete Cyanammoniumion durch die sterisch anspruchsvollen Benzylgruppen behindert.

Wird die Reaktion von 14 mit Bromcyan in siedendem Methylenchlorid durchgeführt, so kann das Cyanamid 100 in 66 % Ausbeute isoliert werden. Unter diesen Bedingungen fällt kein Hydrobromid aus.

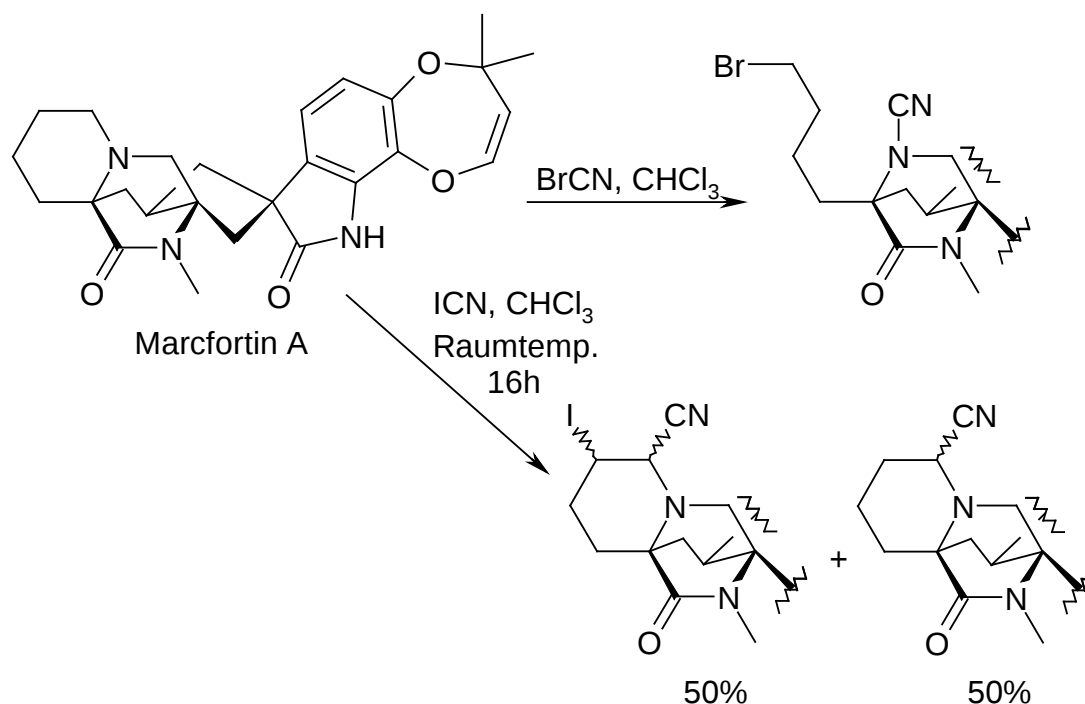
B. 3. 5. Umsetzung von 13 mit Bromcyan

Erhitzen des Hydrazins 13 mit Bromcyan in Methylenchlorid unter Rückfluss liefert 69 % des Cyanamids 106.

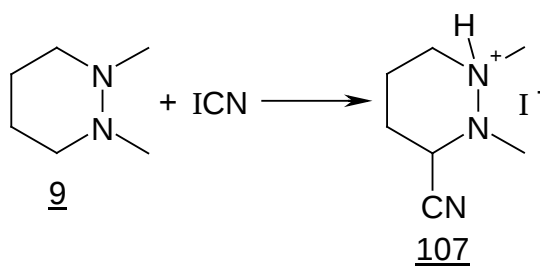


B. 3. 6. Umsetzung von 9 mit Iodcyan

Die von B. H. LEE, M. F. CLOTHIER und D. A. PICKERING⁵⁷⁾ durchgeführten Umsetzungen von cyclischen tertiären Aminen mit Bromcyan und Iodcyan zeigten, dass das Verhalten der Amine gegenüber den beiden Pseudohalogeniden völlig unterschiedlich ist. Während z. B. das Indol-Alkaloid Marcfortin A mit Bromcyan das für die von-Braun-Reaktion typische Ringöffnungsprodukt liefert, setzt es sich mit Iodcyan zu zwei völlig anderen Produkten, dem trans-16-Iodo-17-cyanomarcfortin und dem 17-Cyanomarcfortin, um.



Die Umsetzung des Hydrazins 9 mit Iodcyan liefert ebenfalls andere Produkte als die weiter oben beschriebene Reaktion mit Bromcyan. Durch Zugabe eines geringen Überschusses des Pseudohalogenids zum Hydrazin 9 bei Raumtemperatur in Diethylether wird als einziges isolierbares Produkt das Hydroiodid 107 in 73% Ausbeute erhalten.



Im Kristall liegt das Hydroiodid 107 als racemische Verbindung vor. Die Röntgenstrukturanalyse von 107 zeigt weiterhin, dass sowohl die Cyanogruppe als auch die Methylgruppe am „Ammoniumstickstoffatom“ axial an den Sechsring gebunden sind. Die Länge der N-H $\cdots$ I Wasserstoffbrückenbindung liegt mit 3,45 Å im erwarteten Bereich⁵⁸⁾.

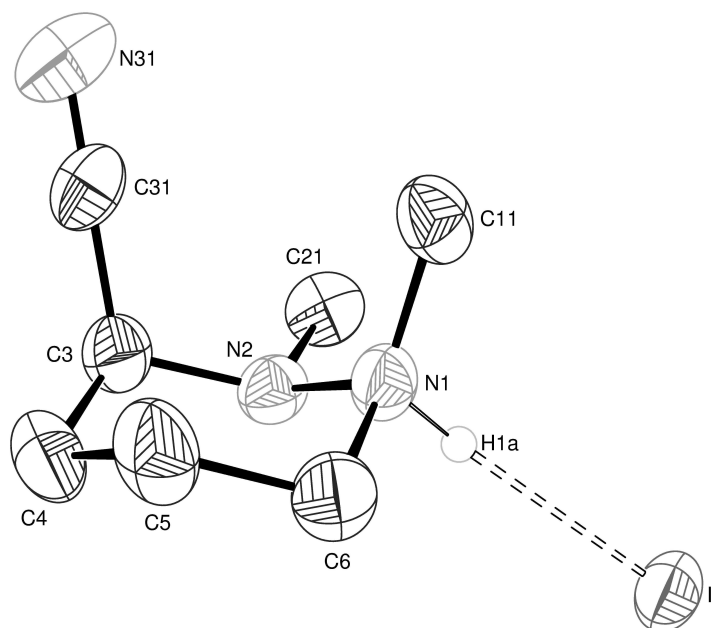


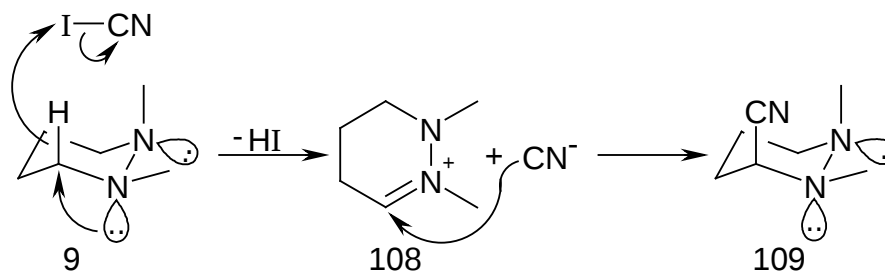
Abbildung 7

3-Cyano-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (107)

Die Bildung von 107 verläuft wahrscheinlich unter Abspaltung eines Hydrid-Ions durch das positiv polarisierte Iodatomb des Iodcyans, in dessen Folge sich aus dem Hydrazin 9 das Iminiumion 108 als Zwischenprodukt bildet⁵⁹⁾. Unterstützt wird die heterolytische C-H-Bindungsspaltung durch den vom benachbarten Ring-Stickstoffatom ausgeübten anomeren Effekt, der die antiperiplanar zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs liegende C-H-Bindung schwächt. Die Schwächung erfolgt hierbei durch Überlappung des freien Elektronenpaares mit dem σ^* -Orbital der C-H-Bindung. Das Iminiumion 108 wird von einem Cyanidion, das aus Iodcyan freigesetzt wurde, angegriffen. Die Struktur des Iminiumions bedingt einen Angriff des Cyanidions von ober- oder unterhalb der Ringebene, so dass die Cyanogruppe im Molekül 109 axial gebunden vorliegt.

Das Umklappen des Sechsrings wird durch den anomeren Effekt, der zwischen freiem Elektronenpaar am Stickstoffatom und der pseudohalogenen Cyanogruppe auftritt, verhindert. Eine Inversion am Stickstoffatom mit der axialen Methylgruppe findet ebenfalls nicht statt, da ansonsten die beiden freien Elektronenpaare an den Heteroatomen den

elektronisch ungünstigen Winkel von 180° zueinander einnehmen würden. Das im Reaktionsschema angegebene Konformer mit 1,3-diaxialen Wechselwirkung zwischen Cyano- und Methylgruppe, ist daher im Konformationsgleichgewicht die dominierende Form der Verbindung 109.



Anschließend reagiert 109 mit der entstandenen Iodwasserstoffsäure zum Salz 107. Da die Cyanogruppe durch ihren $-\text{I}$ -Effekt die Basizität des benachbarten Stickstoffatoms herabsetzt, wird das von ihr weiter entfernte Stickstoffatom protoniert.

B. 3. 7. Diskussion der Ergebnisse

Bei den Umsetzungen der fünf Hydrazine mit Bromcyan fallen vor allem zwei Punkte auf. Zum ersten die wesentlich langsamere Reaktion zum Cyanamid der Verbindungen 13 und 14, in denen beide Stickstoffatome mit einer Benzylgruppe substituiert sind, gegenüber 8, 9 und 27. Im Gegensatz zu 8,9 und 27 sind bei der Reaktion von 14 in Diethylether bei Raumtemperatur nach der angegebenen Reaktionszeit noch größere Mengen des Edukts vorhanden. Erst der Wechsel von Diethylether zu Dichlormethan als Lösungsmittel und Erhitzen des Reaktionsgemisches führt zu einer vollständigen Reaktion des Hydrazins 14 mit Bromcyan. Der Versuch eine Verbesserung der Ausbeute an Cyanamid auch für 9 durch Umsetzung mit Bromcyan in Dichlormethan bei Siedetemperatur zu erreichen verlief negativ. Als zweites ist bei der Umsetzung der methylsubstituierten Hydrazine 8, 9 und 27 eine höherer Neigung zur Bildung des Hydrobromides zu beobachten als bei 13 und 14. Die geringere Reaktivität der benzylsubstituierten Verbindungen lässt sich auf die höhere sterische Abschirmung durch die Substituenten und eine niedrigere Nucleophilie und Basizität der Stickstoffatome im Vergleich zu den me-

thylsubstituierten Hydrazinen zurückführen. Auch die Bildung geringerer Mengen Hydrobromid im Fall von 13 und 14 kann durch die gleichen Ursachen erklärt werden.

Die Reaktion des Iodcyans mit dem Hydrazin 2 liefert aufgrund der unterschiedlichen Polarisierung der I-CN-Bindung gegenüber der Br-CN-Bindung kein Cyanamid, sondern das Nitril 109 bzw. dessen Hydroiodid 107. Weitere Reaktionen mit Iodcyan sind nicht durchgeführt worden, da die Chemikalie von keinem der gängigen Lieferanten mehr erhalten werden konnte.

C. Zusammenfassung

1. Die Regiochemie für die „stickstoffanaloge Hoffmann-Eliminierung“ an den Hydraziniumsalzen 32, 37, 43 und 44 wird überwiegend durch die Acidität des von der Base angegriffenen β -H-Atoms bestimmt.
2. Durch Substituenten, die zur Erhöhung der Acidität der Protonen in α -Stellung zum positiv geladenen Stickstoffatom führen, werden bei den Umsetzungen der Hydraziniumsalze 35, 36, 37 und 43 neben den Produkten der „Hofmann-Eliminierung“ Substanzen aus anderen Eliminierungsreaktionen erhalten. Die Reaktionen können entweder über die Ylide 74, 81 und 85 als Zwischenprodukte erklärt werden oder unter Annahme einer durch „Solvolyseeffekte begünstigten E2-Eliminierung“, in deren Verlauf die N-N-Bindung gebrochen wird. Die E2-Eliminierung liefert als Zwischenprodukte die Iminiumionen 66, 76, 82 und 86.
3. Die gewünschte Reaktionsfolge von Eliminierung und anschließender Addition eines Cyanidions in der Umsetzung der Hydraziniumsalze 30, 34, 37 und 44 mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak gelingt nur bei den Salzen 34 und 37. Die Ausbeuten der gebildeten α -Aminonitrile 88 und 90 sind auch in diesen beiden Fällen schlecht. Die Umsetzung von 44 bleibt auf der Stufe des als Eliminierungsprodukt gebildeten Imins 93 stehen.
4. Die Hydrazine 8, 9, 13, 14 und 27 reagieren in einer von-Braun analogen Reaktion mit Bromcyan zu den Cyanamiden 95, 99, 100 und 106. Insbesondere bei den Hydrazinen 8 und 9, in denen beide N-Atome eine Methylgruppe tragen, sowie bei der einfach methylsubstituierten Verbindung 27 wird eine unerwünschte Nebenreaktion beobachtet, die zur Bildung der Hydrobromide 94, 98 und 101 führt.
5. Iodcyan reagiert mit dem Hydrazin 9 zum Hydroiodid 107 des Nitrils 109.

D. Experimenteller Teil

D. 1. Allgemeine Vorbemerkungen

Die analytischen Daten wurden mit den folgenden Geräten ermittelt:

^1H -NMR-Spektren:	Bruker AM 400, Bruker AC 200
^{13}C -NMR-Spektren:	Bruker AM 400, Bruker AC 200
IR-Spektren:	Bruker IFS 25
Massenspektren:	Varian MAT 111, Varian Mat 311A
Elementaranalysen:	Verbrennungsapparatur Carlo Erba 1106
Analytische Gaschromatogramme:	Carlo Erba Fractovap 2900, 10 m Kapillarsäule, Durchmesser 0,3 mm, Siliconphase OV 101
Schmelzpunkte:	Büchi SMP 20 (Tottoli-Apparatur)

Als innerer Standard bei der Aufnahme der Kernresonanzspektren wurde Tetramethylsilan verwendet. Die Signale werden in δ -Werten angegeben. Die ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten sind auf 0,5 Hz gerundet. Die ^{13}C -Signale wurden mit Hilfe der entsprechenden DEPT- oder PENDANT⁶⁰⁾-Spektren zugeordnet.

Für die bereits in der Literatur beschriebenen Verbindungen werden die ^{13}C -NMR-Daten angegeben. In Fällen, in denen bislang noch nicht ermittelte ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten mit Hilfe des Programms MestRe-C⁶¹⁾ durch Simulation der ^1H -NMR-Spektren gefunden werden konnten, werden auch die Daten dieser Spektren aufgeführt. Die durch Simulation bestimmten Kopplungskonstanten sind durch einen hochgestellten Stern gekennzeichnet (z. B.. $^2\text{J} = 1.5 \text{ Hz}^*$).

Die Lage der Banden in den IR-Spektren werden in cm^{-1} angegeben. Die Auflistung umfasst alle Banden, deren Intensität größer als 50% der stärksten Bande ist. Treten weitere charakteristische Banden auf, die kleiner als dieser Wert sind, so werden sie mit einem (w) gekennzeichnet aufgeführt.

Bei Umsetzungen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurde Argon (99,99 %) der Firma Messer-Griesheim verwendet.

Die eingesetzten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden entsprechend ihrem Verwendungszweck gereinigt und falls notwendig über einem geeigneten Trockenmittel aufbewahrt.

Da Diamine hygroskopisch und oxidationsempfindlich sind, weichen die Elementaranalysen z. T. stark von den berechneten Werten ab. In einigen Fällen konnte die relative Molmasse nicht aus den Massenspektren bestimmt werden, weil entweder der M^+ -Peak nicht gefunden wurde oder die Intensität für die Ermittlung zu gering war.

Alle verwendeten Chemikalien, die nicht in D. 2. oder D. 3. aufgeführt sind, sind kommerziell erhältlich.

D. 2. Herstellung von Ausgangsverbindungen

- 1) Hydrazodicarbonsäurediethylester
N. Rabjohn
Org. Synthesis Coll. Vol. 3, 375 (1955)
- 2) Hydrazodicarbonsäuredimethylester
O. Diels und M. Paquin
Ber. 46, 2007 (1913)
- 3) Azodicarbonsäurediethylester
S. G. Cohen, R. Zand und C. Steel
J. Am. Chem. Soc. 83, 2898 (1961)
- 4) Azodicarbonsäuredimethylester
O. Diels und M. Paquin
Ber. 46, 2007 (1913)
- 5) 1,2-Dibenzoylhydrazin
H. Bock und J. Kroner
Chem. Ber. 99, 2039 (1966)
- 6) Azodibenzoyl
H. Bock und J. Kroner
Chem. Ber. 98, 2054 (1965)
- 7) 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-1,2-dicarbonsäurediethylester (1)
R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood
J. Chem. Soc. P. II 1974, 415
- 8) Hexahydropyridazin-1,2-dicarbonsäurediethylester (2)
R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood
J. Chem. Soc. P. II 1974, 415

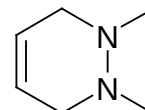
- 9) 1,2-Dibenzoyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (6)
D. Mackay, U. F. Marx und W. A. Waters
J. Chem. Soc. **1964**, 4793
- 10) 1,2-Dimethylhexahydropyridazin (9)
R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood
J. Chem. Soc. P. II **1974**, 415
- 11) 1,2-Dibenzylhexahydropyridazin (14)
I. Alfter
Dissertation, Universität Gießen 1989
- 12) N-Benzoylhydrazin-N'-carbonsäureethylester (22)
H. Bock und J. Kroner
Chem. Ber. **99**, 2039 (1966)
- 13) N,N'-Dimethyl-1,4-butanamin (69)
J. Dale und T. Sigvartsen
Acta Chem. Scand. **45**, 1064 (1991)

D. 3. Beschreibung der Versuche:

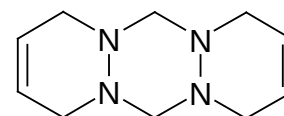
D. 3. 1. Versuche zu B. 1.

D. 3. 1. 1. Herstellung des Hydrazins 8 und des Tetrazins 21

1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (8)



6H,13H-1,4,8,11-Tetrahydrobis(pyridazino[1,2-a:1',2'-d]
[1,2,4,5]- s-tetrazin (21)



In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Metallkühler werden in 300 ml absolutem Diethylether 7,6 g (200 mmol) Lithiumaluminiumhydrid suspendiert. Unter Argon und Feuchtigkeitsausschluss wird innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 22,8 g (100 mmol) 1 in 50 ml absolutem Diethylether so zugetropft, dass der Ether schwach siedet. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 16,8 ml demineralisiertem Wasser wird nicht umgesetztes Lithiumaluminiumhydrid hydrolysiert. Das ausgefallene Hydroxidgemisch wird 12 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Das von A. R. KATRITZKY et al.⁴³⁾ beschriebene Tetrazin 21 fällt beim Eindampfen als farbloser Niederschlag aus. Der Niederschlag wird an einer Fritte abgezogen und durch Sublimation im Membranpumpenvakuum gereinigt. Vom Tetrazin wird 1,0 g (10 %) als farbloses Pulver erhalten. Die anschließende Destillation des Filtrats liefert das von J. E. ANDERSON³⁸⁾ beschriebene Tetrahydropyridazin 8 in einer Ausbeute von 6,8 g (61 %) als farblose Flüssigkeit.

8

Kp.: 92°C / 250 mm

C₆H₁₂N₂ 112.17

¹³C-NMR [100 MHz]: 35.99 (N-CH₃), 49.40 (CH₂-N), 122.87 (olefin. CH)

CDCl₃

21

Fp.: 150°C

C₁₀H₁₆N₄ 192.26

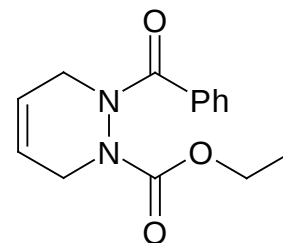
¹³C-NMR [100 MHz]: 40.71, 49.87, 51.24, 65.33, 68.07 (alle verbreitert, große Zahl von Signalen bedingt durch Vorliegen eines Gemisches der Konformere 21e, 21ma und 21da^{*} C-CH₂-N), 76.16 (verbreitert, N-CH₂-N), 122.43 (verbreitert, olefin. CH)

* Anmerkung: e, ma und da stehen hier für tetraäquatorial, **mono**axial und **dia**xial

D. 3. 1. 2. Herstellung der Hydrazine 26 und 27

D. 3. 1. 2. 1. Herstellung von 24

1-Benzoyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin-2-carbonsäureethyl-
ester (24)



56,5 g (270 mmol) 22 werden in 270 ml Methylenchlorid und 270 ml demineralisiertem Wasser in einem 1l Dreihalskolben mit einem mechanischen Rührer und einem Tieftemperaturthermometer suspendiert. Unter Eiskühlung wird einige Minuten Chlor eingeleitet. Die Temperatur darf hierbei nicht über 15°C steigen. Nach 3 Stunden Rühren wird die wässrige Phase einmal mit 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wird zweimal mit eisgekühltem demineralisiertem Wasser, viermal mit eisgekühlter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und weitere zweimal mit eisgekühltem demineralisiertem Wasser ausgeschüttelt. Anschließend wird die weiterhin auf etwa 0°C gekühlte organische Lösung eine Stunde über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Trockenmittels wird in die rote Lösung 1,3-Butadien mit Hilfe eines Trockeneiskondensors einkondensiert. Nach 8 Stunden hat sich die Lösung entfärbt. Am Rotationsverdampfer werden überschüssiges Butadien und Methylenchlorid im Membranpumpenvakuum entfernt. Vom Tetrahydropyridazinderivat 24 werden durch Destillation des Rückstandes im Ölpumpenvakuum 52,8 g (76 %) farbloses Öl erhalten. Nach Kratzen an der Wand des Glaskolbens kristallisiert das Öl langsam aus.

24

Kp.: 127°C / 0.12 mm

Fp.: 45°C

$C_{14}H_{16}N_2O_3$ (260.29)

Ber.: C: 64.60 H: 6.20 N: 10.76

Gef.: C: 63.90 H: 6.16 N: 10.36

MS: M^+ Ber.: 260.116

Gef.: 260.118

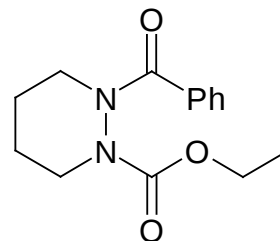
IR [Film]: 3057 (w), 2983 (w), 2907 (w), 2855(w), 1724, 1670, 1653,
1448, 1406, 1380, 1337, 1271, 1229, 1074, 716

1H -NMR [400 MHz]: 1.09 - 1.23 (m, 3H, CH_3), 3.71 - 3.92 (m, 2H, N- CH_2),
CDCl₃ 4.01 - 4.18 (m, 2H, O- CH_2), 4.41 - 4.79 (m, 2H, N- CH_2),
5.79 - 5.90 (m, 2H, olefin. CH), 7.30 - 7.45 (m, 3H, aromat.
CH), 7.47 - 7.57 (m, 2H, aromat. CH)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 14.12 (CH_3), 41.36 und 45.61 (jew. N- CH_2 , verbreitert),
CDCl₃ 62.62 (O- CH_2), 123.36 und 123.55 (jew. olefin. CH), 126.89,
127.75 und 130.16 (jew. aromat. CH), 134.47 (aromat.
quatern. CH), 155.66 (N-CO-O), 171.43 (N-CO-Ph)

D. 3. 1. 2. 2. Herstellung von 25

1-Benzoylhexahydropyridazin-2-carbonsäureethylester (25)



36,4 g (140 mmol) 24 werden in 50 ml Ethanol gelöst. Unter Argon werden 0,8 g (0,5 mol %) Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) zur Lösung gegeben. Anschließend wird unter Normaldruck hydriert. Nach dem Absaugen des Wasserstoffs wird der Katalysator abfiltriert. Am Rotationsverdampfer wird das Ethanol im Membranpumpenvakuum entfernt. Es bleibt eine feste, weiße Masse zurück, die mit einem Porzellanmörser pulverisiert wird. Nach Umkristallisieren aus Ethanol werden 35,3 g (96 %) Hexahydropyridazinderivat 25 als farblose Kristalle erhalten.

25

Fp.: 86°C

C₁₄H₁₈N₂O₃ (262.31)

Ber.: C: 64.11 H: 6.92 N: 10.68

Gef.: C: 64.21 H: 7.06 N: 10.32

MS: M⁺ Ber.: 262.132

Gef.: 262.133

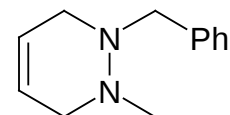
IR [KBr]: 3082 (w), 3030 (w), 2992 (w), 2949, 2873 (w), 1713, 1661, 1464, 1448, 1419, 1381, 1341, 1280, 1259, 1246, 1198, 1177, 1154, 1063, 1051, 699,

^1H -NMR [400 MHz]: 1.17 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.63 - 1.90 (m, 4H, C- CH_2 - CH_2 -C), 2.79 - 3.10 (m, 2H, N- CH_2), 4.04 - 4.20 und 4.49 - 4.66 (m, 4H, O- CH_2 und N- CH_2), 7.27 - 7.43 (m, 3H, aromat. CH), 7.46 - 7.56 (m, 2H, aromat. CH)
 CDCl_3

^{13}C -NMR [100 MHz]: 14.21 (CH_3), 23.23 (C- CH_2 - CH_2 -C, verbreitert), 42.45 und 47.09 (jew. N- CH_2 , verbreitert), 126.86, 127.62 und 129.96 (aromat. CH), 134.70 (aromat. CH), 155.60 (N-CO-O), 171.56 (N-CO-Ph)
 CDCl_3

D. 3. 1. 2. 3. Herstellung von 26

1-Benzyl-2-methyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (26)



6,1 g (160 mmol) Lithiumaluminiumhydrid werden in einem 1l Dreihalskolben mit Metallkühler und Tropftrichter in 400 ml absolutem Diethylether suspendiert. Zur Suspension werden unter Rühren in kleinen Portionen 20,8 g (80 mmol) 24 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 4 Stunden gerührt. Das überschüssige Hydrid wird mit 11,6 ml demineralisiertem Wasser langsam hydrolysiert. Das ausgefallene Hydroxidgemisch wird 12 Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Destillation an einer 20cm-Vigreux-Kolonnen liefert das von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ in seiner Dissertation beschriebene Hydrazin 26 als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 6,3 g (42 %). Durch Waschen des Rückstands

der Destillation mit Diethylether werden 0,2 g (1 %) Tetrazin 21 als Nebenprodukt isoliert.

26

Kp: 71°C / 0.12 mm

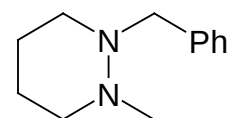
C₁₂H₁₆N₂ (188.27)

¹H-NMR: 2.50 (s, 3H, N-CH₃), 3.13 (dd, ³J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 1.5^{*} Hz, 2H, CH₂-N), 3.28 (dd, ³J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 2H, CH₂-N), 3.71 (s, 2H, N-CH₂-Ph), 5.69 (dt, ³J = 10,5 Hz, ³J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.75 (dt, ³J = 10,5 Hz, ³J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 7.18 – 7.36 (m, 5H, aromat. CH)

¹³C-NMR: 36.35 (N-CH₃), 45.89 und 50.11 (CH₂-N), 53.01 (N-CH₂-Ph), 123.37 und 123.44 (jew. olefin. CH), 126.65, 128.07 und 128.19 (jew. aromat. CH), 138.71 (quartern. aromat. C)
Verunreinigung durch Benzylalkohol: 64.65, 127.08, 128.19 und 141.43

D. 3. 1. 2. 4. Herstellung von 27

1-Benzyl-2-methylhexahydropyridazin (27)



10,5 g (40 mmol) 25 werden nach der Vorschrift D. 3. 1. 2. 3. mit 3,1 g (80 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zum bereits von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ beschriebenen Hydrazin 27 re-

duziert. 27 wird als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 5,8 g (76 %) erhalten. Als Nebenprodukt werden 0,1 g (1 %) des von H. R. SNYDER und J. G. MICHELS³⁷⁾ beschriebenen Tetrazins 18 isoliert.

27

Kp.: 67°C / 0.12 mm

C₁₂H₁₈N₂ (190.29)

¹³C-NMR [50 MHz]: 20.11 und 21.08 (jew. C-CH₂), 37.85 (N-CH₃), 45.60
CDCl₃ (CH₂-N-CH₃), 50.96 (CH₂-N-CH₂), 55.28 (N-CH₂-Ph),
126.70, 127.40 und 128.66 (jew. aromat. CH), 139.41
(quartern. aromat. C)

18

Fp.: 166°C

C₁₀H₂₀N₄ 196.30

¹³C-NMR [100 MHz]: 23.80 (C-CH₂-CH₂-C), 52.56 (CH₂-N), 79.73 (N-CH₂-N)
CDCl₃

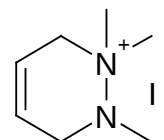
D. 3. 1. 3. Herstellung der verwendeten Hydraziniumsalze

D. 3. 1. 3. 1. Herstellungsmethode A

Zu einer Lösung von 20 mmol des jeweiligen Pyridazinderivats in 50 ml absolutem Diethylether werden unter Argon 40 mmol Alkylierungsmittel gegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss 1-3 Tage gerührt. Anschließend wird das ausgefallene Hydraziniumsalz abgesaugt, mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Bei Bedarf können die Hydraziniumsalze in den meisten Fällen aus einem 1 : 2 - Gemisch aus Ethanol und Essigsäureethylester umkristallisiert werden. Hat sich ein anderes Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für diesen Zweck als besser geeignet erwiesen, wird darauf beim entsprechenden Salz hingewiesen.

D. 3. 1. 3. 1. 1. Herstellung von 30

1,1,2-Trimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumiodid (30)



Nach der Vorschrift D. 3. 3. 1. 1. werden 7,1 g (63,3 mmol) 8 mit 18,0 g (126,6 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach einem Tag Rühren erhält man 14,9 g (93 %) des von R. ASKANI und K. M. MÜLLER¹⁵⁾ beschriebenen Hydraziniumsalzes 30 als farblosen Feststoff.

30

Fp.: 198 °C (Zers.)

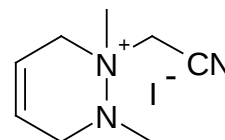
C₇H₁₅IN₂ (254.11)

^1H -NMR [400 MHz]: 2.69 (s, 3H, N-CH₃), 3.20 (s, 6H, N⁺(CH₃)₂), 3.57 (ddt, ³J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, ⁵J = 2.5 Hz^{*}, 2H, CH₂-N), 4.18 (ddt, ³J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, ⁵J = 2.5 Hz^{*}, 2H, CH₂-N⁺), 5.82 (dt, ³J = 10.5 Hz, ³J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.99 (dt, ³J = 10.5 Hz, ³J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 37.60 (N-CH₃), 47.01 (N⁺CH₃), 51.09 (CH₂-N), 62.79 (CH₂-N⁺), 118.13 und 123.63 (jew. olefin. CH)

D. 3. 1. 3. 1. 2. Herstellung von 31

1-Cyanomethyl-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazinium-iodid (31)



0,56 g (5 mmol) 8 werden mit 1,67 g (10 mmol) Iodacetonitril umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 15 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Hierbei bildet sich ein braunes Öl. Durch Zugabe von wenig Aceton wird das Hydraziniumsalz 31 aus dem Öl in einer Ausbeute von 0,20 g (14 %) als fast farbloses Pulver erhalten.

31

Fp.: 117 °C

C₈H₁₄IN₃ (279.12)

Ber.: C: 34.42 H: 5.06 N: 15.05

Gef.: C: 34.63 H: 4.70 N: 14.62

MS: 279 (M^+) (aus Signalrauschen ermittelt)

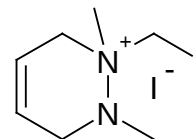
IR [KBr]: 3005, 2973, 2925, 1464, 1453, 1442, 1426, 1416, 1062, 793, 668

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]:
DMSO- d_6 2.78 (s, 3H, N-CH₃), 3.32 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.65 (dddd, $^2J = 19\text{ Hz}$, $^3J = 2.5\text{ Hz}^*$, $^4J = 2\text{ Hz}^*$, $^5J = 2\text{ Hz}^*$, $^5J = 2.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH₂-N), 3.82 (dddd, $^2J = 19\text{ Hz}$, $^3J = 2.5\text{ Hz}^*$, $^4J = 1\text{ Hz}^*$, $^5J = 1.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 1.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH₂-N), 4.25 (dddd, $^2J = 16.5\text{ Hz}$, $^3J = 2\text{ Hz}^*$, $^4J = 1\text{ Hz}^*$, $^5J = 2\text{ Hz}^*$, $^5J = 1.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH₂-N⁺), 4.28 (dddd, $^2J = 16.5\text{ Hz}$, $^3J = 2\text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 2.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 1.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH₂-N⁺), 5.22 (s, 2H, N⁺-CH₂-CN), 5.86 (dddd, $^3J = 11\text{ Hz}$, $^3J = 2.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 2.5\text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5\text{ Hz}^*$, $^4J = 1\text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH), 6.01 (dddd, $^3J = 11\text{ Hz}$, $^3J = 2\text{ Hz}^*$, $^3J = 2\text{ Hz}^*$, $^4J = 2\text{ Hz}^*$, $^4J = 1\text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ [50 MHz]:
DMSO- d_6 40.75 (N-CH₃), 45.22 (N⁺-CH₃), 50.72 (CH₂-N), 50.91 (N⁺-CH₂-CN), 59.25 (CH₂-N⁺), 111.44 (CN), 117.07 und 122.78 (jew. olefin. CH)

D. 3. 1. 3. 1. 3. Herstellung von 33

1-Iodmethyl-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumiodid (33)



2,5 g (22 mmol) 8 werden mit 11.9 g (44 mmol) Methyleniodid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 8 Tage unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält 1,7 g (20 %) 33 als hellbraunes Pulver. Die Reinigung des Hydraziniumsalzes durch Umkristallisieren gelang mit keinem der gängigen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische.

33

Fp.: 117 °C (Zers.)

C₇H₁₄I₂N₂ (380.01)

Ber.: C: 22.12 H: 3.71 N: 7.37

Gef.: C: 23.68 H: 3.18 N: 7.96

MS: 254 (R⁺), 127 (I⁻)

IR [KBr]: 3009, 2996, 2935 (w), 1449, 1416, 1383, 1254, 1050, 782, 657

^1H -NMR [400 MHz]: 2.67 (s, 3H, N-CH₃), 3.26 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.50 - 3.77 (m, 2H, CH₂-N), 4.02 - 4.15 und 4.20 - 4.33 (jew. m, 1H, CH₂-N⁺), 5.36 und 5.42 (jew. d, ²J = 10 Hz, AB-System, 1H, N⁺-CH₂-I), 5.75 - 5.99 (m, 2H, olefin. CH)

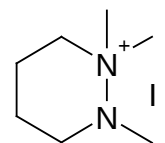
Fremdsignale: 2.57 - 2.62, 8.40 - 8.53

^{13}C -NMR [50 MHz]: 38.00 (N-CH₃), 44.53 (N⁺-CH₂-I), 45.46 (N⁺-CH₃), 51.08 (CH₂-N), 59.03 (CH₂-N⁺), 117.64 und 122.89 (olefin. CH)

Fremdsignale: 31.92, 126.95

D. 3. 1. 3. 1. 4. Herstellung von 34

1,1,2-Trimethylhexahydropyridaziniumiodid (34)



2,3 g (20 mmol) 9 werden mit 5,7 g (40 mmol) Methyljodid nach Methode A umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Tag gerührt. Es werden 4,6 g (90 %) des von H. R. SNYDER und J. G. MICHELS³⁷⁾ beschriebenen Hydraziniumsalzes 34 als farbloser Feststoff erhalten.

34

Fp.: 236 °C (Zers.)

C₇H₁₇IN₂ (256.13)

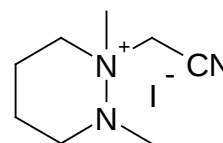
^1H -NMR [400 MHz]: 1.67 (tt, ³J = 6 Hz^{*}, ³J = 5.5 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 1.85 (tt, ³J = 6 Hz^{*}, ³J = 6 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 2.64 (s, 3H, N-CH₃), 2.95

(t, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.25 (s, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.63
(t, $^3J = 6 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 18.07 und 21.66 (jew. C- CH_2), 38.42 (N-CH_3), 46.50
DMSO- d_6 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 50,11 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 65.93 ($\text{CH}_2\text{-N}^+$)

D. 3. 1. 3. 1. 5. Herstellung von 35

1-Cyanomethyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (35)



2.3 g (20 mmol) 9 werden mit 5,0 g (30 mmol) Iodacetonitril umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 3 Tage gerührt. In einer Ausbeute von 5,1 g (91 %) wird das farblose Salz 35 erhalten.

35

Fp.: 133 °C

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{IN}_3$ (281.14)

Ber.: C: 34.18 H: 5.74 N: 14.95

Gef.: C: 34.27 H: 5.49 N: 14.84

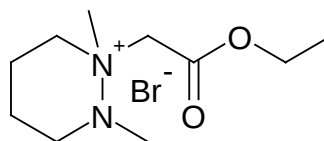
MS: 254 ($\text{M}^+ - \text{HCN}$)

IR [KBr]: 3024, 3005, 2984, 2965, 2939, 2834, 2818, 1472, 1454,
1438, 1412, 1295, 1088, 985, 911, 610, 496

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: DMSO- d_6	1.67 (dddd, $^2J = 13 \text{ Hz}$, $^3J = 11 \text{ Hz}$, $^3J = 10.5$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{ax}}\text{-C}$), 1.71 (dddd, $^2J = 13\text{Hz}$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{eq}}\text{-C}$), 1.87 (dddd, $^2J = 15.5 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{eq}}\text{-C}$), 1.98 (dddd, $^2J = 15.5 \text{ Hz}$, $^3J = 12 \text{ Hz}$, $^3J = 11 \text{ Hz}$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{ax}}\text{-C}$), 2.70 (s, 3H, N- CH_3), 2.98 (ddd, $^2J = 14 \text{ Hz}$, $^3J = 10.5 \text{ Hz}$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{ax}}\text{-N}$), 3.13 (ddd, $^2J = 14 \text{ Hz}$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{eq}}\text{-N}$), 3.28 (s, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.66 (ddd, $^2J = 12 \text{ Hz}$, $^3J = 12 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{ax}}\text{-N}^+$), 3.86 (ddd, $^2J = 12 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, 1H, C- $\text{CH}_{\text{eq}}\text{-N}^+$), 5.24 und 5.37 (jew. d, $^2J = 17 \text{ Hz}$, AB-System, jew. 1H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CN}$)
$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: DMSO- d_6	18.01 und 21.27 (C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$), 38.95 (N- CH_3), 40.27 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$, verbreitert), 50.64 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 52.19 ($\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CN}$), 65.32 ($\text{CH}_2\text{-N}^+$), 111.66 (CN)

D. 3. 1. 3. 1. 6. Herstellung von 36

1-Ethoxycarbonylmethyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumbromid (36)



2,3 g (20 mmol) 9 werden mit 5,0 g (30 mmol) Bromessigsäureethylester versetzt und 3 Tage gerührt. Man erhält 4,1 g (73 %) 36 als farblosen Feststoff.

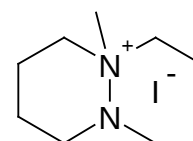
36

Fp.:	136 °C
$C_{10}H_{21}BrN_2O_2$	(281.19)
Ber.:	C: 42.71 H: 7.53 N: 9.96
Gef.:	C: 42.60 H: 7.26 N: 9.95
MS:	282 (M^+)
IR [KBr]:	3016, 2997, 2980, 2947, 2928, 1743, 1462, 1449, 1442, 1399, 1253, 1231, 1219, 1201, 1159, 1029
1H -NMR [400 MHz]: DMSO- d_6	1.26 (t, $^3J = 7$ Hz, 3H, C-CH ₃), 1.60 (dddd, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, 1H, C-CH _{ax} -C), 1.68 (dddd, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, $^3J = 4$ Hz*, 1H, C-CH _{eq} -C), 1.87 (dddd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, $^3J = 4$ Hz*, 1H, C-CH _{eq} -C), 1.92 (dddd, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 10$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4$ Hz*, 1H, C-CH _{ax} -C), 2.68 (s, 3H, N-CH ₃), 2.98 (ddd, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 4$ Hz*, 1H, C-CH _{ax} -N), 3.07 (ddd, $^2J = 14.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, 1H, C-CH _{eq} -N), 3.39 (s, 3H, N ⁺ -CH ₃), 3.83 (ddd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz*, $^3J = 4.5$ Hz*, 1H, C-CH _{eq} -N ⁺), 4.13 (ddd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 4$ Hz*, 1H, C-CH _{ax} -N ⁺), 4.23 (q, $^3J = 7$ Hz, 2H, O-CH ₂), 4.70 und 4.72 (jew. d, $^2J = 16$ Hz, AB-System, jew. 1H, N ⁺ -CH ₂ -CO)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 13.64 (C-CH₃), 17.90 und 21.36 (jew. C-CH₂), 39.03 (N-CH₃), 43.19 (verbreitert, N⁺-CH₃), 50.52 (CH₂-N), 60.04 (CH₂-N⁺), 61.91 (N⁺-CH₂-CO), 63.32 (O-CH₂), 163,56 (C=O)

D. 3. 1. 3. 1. 7. Herstellung von 38

1-Iodmethyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (38)



5,5 g (48 mmol) 9 werden mit 25,9 g (96 mmol) Methyleniodid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 7 Tage gerührt. Das bereits von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ hergestellte Hydraziniumsalz 38 wird in einer Ausbeute von 15,4 g (84 %) als hellbrauner Feststoff erhalten.

38

Fp: 123 °C (Zers.)

C₇H₁₆I₂N₂ (382.02)

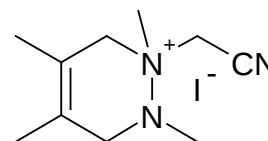
^1H -NMR [400 MHz]: 1.60 (dddd, $^2\text{J} = 13.5$ Hz, $^3\text{J} = 10$ Hz, $^3\text{J} = 9.5$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 5$ Hz*, 1H, CH_{ax}-CH₂-N), 1.66 (dddd, $^2\text{J} = 13.5$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 4$ Hz*, 1H, CH_{eq}-CH₂-N), 1.81 (dddd, $^2\text{J} = 15$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 3.5$ Hz*, 1H, CH_{eq}-CH₂-N⁺), 1.90 (dddd, $^2\text{J} = 15$ Hz, $^3\text{J} = 12.5$ Hz, $^3\text{J} = 10$ Hz, $^3\text{J} = 5$ Hz*, $^3\text{J} = 4.5$ Hz*, 1H, CH_{ax}-CH₂-N⁺), 2.58 (s, 3H, N-CH₃), 2.92

(ddd, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 4$ Hz^{*}, 1H, CH_{ax}-N), 3.05
 (ddd, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 5$ Hz^{*}, $^3J = 5$ Hz^{*}, 1H, CH_{eq}-N), 3.31
 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.54 (ddd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 5$ Hz^{*}, $^3J = 4.5$ Hz^{*}, 1H, CH_{eq}-N⁺), 3.63 (ddd, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 12.5$ Hz, $^3J = 3.5$ Hz^{*}, 1H, CH_{ax}-N⁺), 5.39 und 5.47 (jew. d, $^2J = 10.5$ Hz, AB-System, jew. 1H, N⁺-CH₂-I)

¹³C-NMR [50 MHz]: 17.71 und 21.10 (jew. C-CH₂), 31.82 (N-CH₃), 38.45
 DMSO-d₆ (N⁺-CH₃), 47.33 (N⁺-CH₂-I), 50.36 (CH₂-N), 63.89
 (CH₂-N⁺)

D. 3. 1. 3. 1. 8. Herstellung von 39

1-Cyanomethyl-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,3,6-tetrahydropyrida-
 ziniumiodid (39)



2,8 g (20 mmol) 10 reagieren innerhalb von 2 Tagen mit 5,0 g (30 mmol) Iodacetonitril unter Rühren zu 4,6 g (74 %) Hydraziniumsalz 39, das als farbloser Feststoff erhalten wird.

39

Fp.: 121 °C

C₁₀H₁₈IN₃ (307.18)

Ber.: C: 39.10 H: 5.91 N: 13.68

Gef.: C: 37.96 H: 5.35 N: 13.21

MS: 308 ($M^+ + 1$)

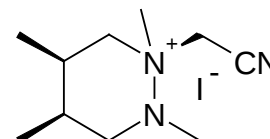
IR [KBr]: 2940, 2879, 2812, 2724, 1468, 1462, 1444, 1427, 1010

^1H -NMR [400 MHz]: 1.75 (s, 3H, C-CH₃), 1.79 (s, 3H, C-CH₃), 2.98 (s, 3H, N-CH₃), 3.49 (ddd, $^2J = 18\text{ Hz}$, $^5J = 3.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 2\text{ Hz}^*$, 1H, CH-N), 3.60 (ddd, $^2J = 18\text{ Hz}$, $^5J = 3.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 2\text{ Hz}^*$, 1H, CH-N), 3.72 (s, 3H, N⁺-CH₃), 4.49 (ddd, $^2J = 16\text{ Hz}$, $^5J = 3.5\text{ Hz}^*$, $^5J = 2\text{ Hz}^*$, 1H, CH-N⁺), 4.64 (ddd, $^2J = 16\text{ Hz}$, $^5J = 3.5\text{ Hz}$, $^5J = 2\text{ Hz}$, 1H, CH-N⁺), 5.91 und 5.97 (jew. d, $^2J = 17\text{ Hz}$, AB-System, jew. 1H, N⁺-CH₂-CN)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 15.51 und 15.67 (jew. C-CH₃), 40.24 (N-CH₃), 44.45 (N⁺-CH₃), 52.20 (CH₂-N), 56.36 (N⁺-CH₂-CN), 64.07 (CH₂-N⁺), 110.34 (CN), 117.89 und 123.00 (olefin. C)

D. 3. 1. 3. 1. 9. Herstellung von 40

1-Cyanomethyl-1,2,4,5-tetramethylhexahydropyridazinium-iodid (40)



2,8 g (20 mmol) 11 werden mit 5,0 g (30 mmol) Iodacetonitril umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 Tage gerührt. In einer Ausbeute von 5,5 g (88 %) wird das Hydraziniumsalz 40 als farbloser Feststoff erhalten.

40

Fp. 135 °C

C₁₀H₂₀N₃I (309.19)

Ber.: C: 38.85 H: 6.52 N: 13.59

Gef.: C: 38.62 H: 6.34 N: 12.93

MS: 142 (M⁺ - ICH₂CN)

IR [KBr]: 3027, 2954, 2898, 2260 (w), 1469, 1393, 1286, 1219, 1052, 1037, 992, 926, 898, 506

¹H-NMR[400 MHz]: 0.88 (d, ³J = 7 Hz, 3H, CH_{eq}-CH₃), 0.96 (d, ³J = 6 Hz, 3H, CH_{ax}-CH₃), 1.87 (tddd, ³J = 7 Hz, ³J = 4 Hz^{*}, ³J = 3 Hz^{*}, ³J = 2 Hz^{*}, 1H, CH_{eq}), 2.41 (tddd, ³J = 6 Hz, ³J = 15 Hz, ³J = 4 Hz^{*}, ³J = 3.5 Hz^{*}, 1H, CH_{ax}), 2.65 (s, 3H, N-CH₃), 2.92 (dd, ²J = 14 Hz, ³J = 2 Hz^{*}, 1H, CH₂-N), 3.15 (dd, ²J = 14 Hz, ³J = 3 Hz^{*}, 1H, CH₂-N), 3.34 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.48 (dd, ²J = 11 Hz, ³J = 15 Hz, 1H, CH_{ax}-N⁺), 3.59 (dd, ²J = 11 Hz, ³J = 3.5 Hz^{*}, 1H, CH_{eq}-N⁺), 5.13 und 5.32 (jew. d, ²J = 17 Hz, AB-System, jew. 1H, N⁺-CH₂-CN)

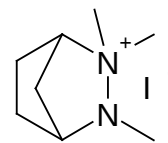
DMSO-d₆

¹³C-NMR[100 MHz]: 10.38 und 14.45 (jew. CH-CH₃), 26.48 und 29.76 (jew. CH), 38.28 (N-CH₃), 39.08 (N⁺-CH₃), 53.79 (CH₂-N), 56.92 (N⁺-CH₂-CN), 64.90 (CH₂-N⁺), 111.51 (C≡N)

DMSO-d₆

D. 3. 1. 3. 1. 10. Herstellung von 41

2,2,3-Trimethyl-3-aza-2-azoniabicyclo[2.2.1]heptaniodid (41)



0,6 g (5 mmol) 12 werden mit 1,4 g (10 mmol) Methyljodid in 2 Tagen unter Rühren zur bereits von H. R. SNYDER und J. G. MICHELS³⁷⁾ hergestellten Substanz 41 umgesetzt. Es werden 0,9 g (64 %) Hydraziniumsalz 41 als farbloses Pulver erhalten.

41

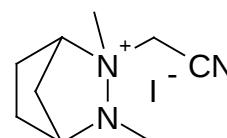
Fp: 226 °C (Zers.)

¹H-NMR: 1.59 (dddd, ²J = 12.5 Hz, ³J = 12.5 Hz, ³J = 3.5 Hz*, ³J = 2.5 Hz*, 1H, CH₂-CH_{exo}-CH-N), 1.75 (dddd, ²J = 12 Hz, ³J = 5 Hz*, ³J = 2.5 Hz*, ³J = 2 Hz*, ⁴J = 2.5 Hz*, 1H, CH₂-CH_{endo}-CH-N⁺), 1.84 (dddd, ²J = 12.5 Hz, ³J = 5 Hz*, ³J = 4 Hz*, ³J = 2 Hz*, ⁴J = 4.5 Hz*, 1H, CH₂-CH_{endo}-CH-N), 1.85 (ddd, ²J = 12 Hz, ³J = 1 Hz*, ³J = 1.5 Hz*, 1H, CH-CH_{exo}-CH), 2.12 (dddd, ²J = 12.5 Hz, ³J = 12 Hz, ³J = 4 Hz*, ³J = 3 Hz*, 1H, CH₂-CH_{exo}-CH-N⁺), 2.51 (dddd, ²J = 12 Hz, ³J = 1 Hz*, ³J = 1 Hz*, ⁴J = 4.5 Hz*, ⁴J = 2.5 Hz*, 1H, CH-CH_{endo}-CH), 2.70 (s, 3H, N-CH₃), 3.17 und 3.19 (jew. s, 6H, N⁺(CH₃)₂) 3.65 (dddd, ³J = 3.5 Hz*, ³J = 2 Hz*, ³J = 1 Hz*, ³J = 1 Hz*, 1H, CH-N), 4.36 (dddd, ³J = 3 Hz*, ³J = 2 Hz*, ³J = 1.5 Hz*, ³J = 1 Hz*, 1H, CH-N⁺)

^{13}C -NMR: 21.26 und 23.04 (CH-CH₂-CH₂-CH), 33.83 (N-CH₃), 34.68
DMSO-d₆ (CH-CH₂-CH), 47.07 und 52.73 (N⁺(CH₃)₂), 65.35 (CH-N),
77.41 (CH-N⁺)

D. 3. 1. 3. 1. 11. Herstellung von 42

2-Cyanomethyl-2,3-dimethyl-3-aza-2-azoniabicyclo[2.2.1]-
heptan (42)



0,63 g (5 mmol) 12 werden mit 1,25 g (7,5 mmol) Iodacetonitril umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 7 Tage in den Kühlschrank gestellt. Es werden 0,14 g (10 %) von 42 als farbloses Pulver erhalten.

42

Fp.: 143°C

C₉H₁₄IN₃ (291.13)

Ber.: C: 36.87 H: 5.50 N: 14.33

Gef.: C: 36.59 H: 5.48 N: 14.14

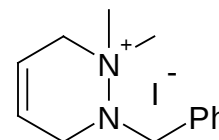
MS: 165 (M⁺ - HI)

IR [KBr]: 3023, 2966, 1465, 1445, 1288, 1204, 959, 916, 901, 880, 867

Die Kernresonanzspektren von 42 zeigen eine Aufspaltung der Linien, die auf ein exo/endo-Isomerengemisch zurückzuführen ist. Eine Auswertung konnte daher nicht erfolgen. Die Intensität der Signale im ^1H - und im ^{13}C -Kernresonanzspektrum zeigen, dass sich die beiden Isomeren in einem Verhältnis von etwa 3 : 1 gebildet haben.

D. 3. 1. 3. 1. 12. Herstellung von 43

2-Benzyl-1,1-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumiodid (43)



2,4 g (18 mmol) 26 werden mit 5,2 g (36 mmol) Methyljodid umgesetzt. Nach 1 Tag Rühren werden 2,9 g (68 %) des von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ in seiner Dissertationsarbeit beschriebenen Hydraziniumsalzes 43 als farbloser Feststoff erhalten.

43

Fp.: 125 °C

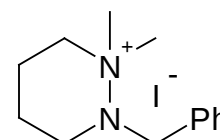
$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{IN}_2$ (330,21)

^1H -NMR [400 MHz]: 3.40 (s, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (dd, $^3\text{J} = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.19 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 4.27 (dd, $^3\text{J} = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 5.86 (dt, $^3\text{J} = 11 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $=\text{CH-CH}_2\text{-N}$), 5.95 (dt, $^3\text{J} = 11 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4\text{J} = 1.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $=\text{CH-CH}_2\text{-N}^+$), 7.31 – 7.45 (m, 5H, aromat. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 48.48 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 48.98 ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 53.57 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$),
DMSO- d_6 62.79 ($\text{CH}_2\text{-N}^+$), 118.16 und 123.15 (jew. olefin. CH),
127.89, 128.55 und 128.80 (jew. aromat. CH), 135.22
(quartern. aromat. C)

D. 3. 1. 3. 1. 13. Herstellung von 44

2-Benzyl-1,1-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (44)



4,3 g (22,6 mmol) 27 werden mit 6,4 g (45,2 mmol) Methyljodid versetzt und 1 Tag gerührt. Das bereits von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ hergestellte Hydraziniumsalz 44 wird als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 5,3 g (70 %) erhalten.

44

Fp.: 171 °C

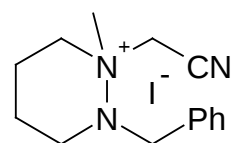
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{IN}_2$ (332.23)

^1H -NMR [400 MHz]: 1.58 (tt, $^3\text{J} = 6 \text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 5.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 1.88 (tt,
DMSO- d_6 $^3\text{J} = 6 \text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 5.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 2.83 (t, $^3\text{J} = 5.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.43 (s, 6H, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.72 (t, $^3\text{J} = 5.5 \text{ Hz}^*$, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 4.09 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.25 – 7.44 (m, 5H, aromat. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 18.36 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), 21.93 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$), 47.46 ($\text{CH}_2\text{-N}$),
DMSO- d_6 47.79 (verbreitertes Signal, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 54.25 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$),
67.09 ($\text{CH}_2\text{-N}^+$), 127.73, 128.50 und 128.57 (jew. aromat. CH), 135.59 (quatern. aromat. C)

D. 3. 1. 3. 1. 14. Herstellung von 45

2-Benzyl-1-cyanomethyl-1-methylhexahydropyridaziniumiodid (45)



3,0 g (15,8 mmol) 27 werden mit 4,0 g (23,6 mmol) Iodacetonitril umgesetzt. Nach 14 Stunden Rühren, erhält man 5,5 g braunes Öl. Aus dem Öl kristallisiert das Hydraziniumsalz 45 nach einigen Wochen stark verunreinigt aus. Die Reinigung des Salzes durch Umkristallisieren gelang nicht.

45

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{IN}_3$ (357.24)

^1H -NMR [200 MHz]: 1.38 – 2.21 (m, 4H, $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$), 2.72 - 2.94 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.44 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.82 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$) überlagert von 3.61 - 4.03 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}^+$), 5.37 und 5.68 (jew. d, $^2J = 17$ Hz, AB-System, 2H, $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CN}$), 7.22 - 7.49 (m, 5H, aromat. CH)

Fremdsignale: 1.00 – 1.14, 2.27 – 2.30, 3.02 – 3.10, 3.30 – 3.42, 4.55 – 4.69

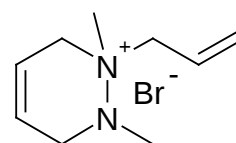
^{13}C -NMR [50 MHz]: 18.08 und 21.18 (jew. C-CH₂), 41.86 (N⁺-CH₃), 48.54 (CH₂-N), 52.57 (N⁺-CH₂-CN), 54.36 (N-CH₂-Ph), 66.42 (CH₂-N⁺), 111.68 (C≡N), 128.03, 128.49 und 128.65 (aromat. CH), 134.04 (aromat. quartern. C)
Fremdsignale: 14.20, 64.73, 66.62, 67.25

D. 3. 1. 3. 2. Herstellungsmethode B

20 mmol des jeweiligen Pyridazinderivats werden in 30 ml Nitromethan gelöst. Zur Lösung werden unter Argon 40 mmol des Alkylierungsmittel hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 Tag bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 100 ml absoluten Diethylether gegossen. Der Niederschlag wird an einer Argonfritte abgezogen und mehrmals mit Diethylether gewaschen. Das so erhaltene Hydraziniumsalz wird im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet und bei Bedarf aus einem 1 : 2 - Gemisch aus Ethanol und Essigsäureethylester umkristallisiert.

D. 3. 1. 3. 2. 1. Herstellung von 32

1-Allyl-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumbromid (32)



2,2 g (20 mmol) 8 werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B mit 4,5 g (40 mmol) Allylbromid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Tag gerührt. Vom Produkt 32 werden 4,0 g (85 %) als farbloses Pulver erhalten.

32

Fp.: 129 °C (Zers.)

C₉H₁₇BrN₂ (233.15)

Ber.: C: 46.36 H: 7.35 N: 12.02

Gef.: C: 46.36 H: 7.40 N: 11.83

MS: 122 (R⁺ - 2 CH₃ - 1), 81 (Br⁻)

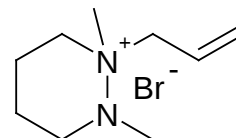
IR [KBr]: 3007, 2966, 1653, 1636, 1456, 1436, 1052, 1001, 943, 660, 632, 537

¹H-NMR [400 MHz]:
CDCl₃ 2.92 (s, 3H, N-CH₃), 3.58 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.65 (dddd, ³J = 2 Hz^{*}, ⁴J = 2 Hz^{*}, ⁵J = 3 Hz^{*}, ⁵J = 2 Hz^{*}, 2H, CH₂-N), 4.45 (dddt, ²J = 17 Hz, ³J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, ⁵J = 2 Hz^{*}, 1H, CH-N⁺), 4.65 (dddt, ²J = 17 Hz, ³J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2 Hz^{*}, ⁵J = 3 Hz^{*}, 1H, CH-N⁺), 4.80 (dddd, ²J = 14 Hz, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1 Hz^{*}, ⁴J = 0.5 Hz^{*}, 1H, N⁺-CH₂C=), 4.89 (dddd, ²J = 14 Hz, ³J = 7 Hz, ⁴J = 1 Hz^{*}, ⁴J = 0.5 Hz^{*}, 1H, N⁺-CH₂-C=), 5.67 (dddd, ²J = 1 Hz^{*}, ³J = 10 Hz, ⁴J = 1 Hz^{*}, ⁴J = 0.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH₂), 5.86 (tddd, ³J = 2 Hz^{*}, ³J = 11 Hz, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, ⁴J = 2 Hz^{*}, 1H, olefin. CH_{Ring}), 5.90 (dddd, ²J = 1 Hz^{*}, ³J = 17 Hz, ⁴J = 1 Hz^{*}, ⁴J = 0.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH₂), 5.96 (tddd, ³J = 2 Hz^{*}, ³J = 11 Hz, ⁴J = 3 Hz^{*}, ⁴J = 2.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH_{Ring}), 6.03 (dddd, ²J = 17 Hz, ³J = 10 Hz, ³J = 7 Hz, ³J = 6.5 Hz, 1H, olefin. CH₂)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 39.28 (N-CH₃), 44.42 (N⁺-CH₃), 51.51 (CH₂-N), 57.47 (CH₂-N⁺), 64.61 (N⁺-CH₂-C=), 118.59, 122.26 und 124.45 (olefin. CH), 128.24 (olefin. CH₂)
CDCl₃

D. 3. 1. 3. 2. 2. Herstellung von 37

1-Allyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumbromid (37)



2,3 g (20 mmol) 9 werden mit 4,8 g (40 mmol) Allylbromid nach der Methode B umgesetzt. Nach einem Tag Rühren erhält man 4,4 g (94 %) 37 als farblosen Feststoff. Das Salz 37 hat M. BIBROWSKI¹⁸⁾ bereits in seiner Dissertation beschrieben.

37

Fp.: 195 °C

C₉H₁₉BrN₂ (235.17)

^1H -NMR [400 MHz]: 1.60 (dddd, $^2\text{J} = 13.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 9.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, 1H, C-CH_{ax}-C), 1.66 (dddd, $^2\text{J} = 13.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4\text{ Hz}^*$, 1H, C-CH_{eq}-C), 1.81 (dddd, $^2\text{J} = 14.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4\text{ Hz}^*$, 1H, C-CH_{eq}-C), 1.88 (dddd, $^2\text{J} = 14.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 10.5\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 9\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 4.5\text{ Hz}^*$, 1H, C-CH_{ax}-C), 2.64 (s, 3H, N-CH₃), 2.96

(ddd, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 9.5$ Hz, $^3J = 4$ Hz^{*}, 1H, C-CH_{ax}-N),
 3.03 (ddd, $^2J = 14$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz^{*}, $^3J = 4.5$ Hz^{*}, 1H,
 C-CH_{eq}-C), 3.19 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.51 (ddd, $^2J = 12.5$ Hz,
 $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 4$ Hz^{*}, 1H, C-CH_{ax}-N⁺), 3.57 (ddd, $^2J =$
 12.5 Hz, $^3J = 4.5$ Hz^{*}, $^3J = 4$ Hz^{*}, 1H, C-CH_{eq}-N⁺), 4.23
 (dd, $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, 1H, N⁺-CH₂-C=), 4.43 (dd,
 $^2J = 13.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, N⁺-CH₂-C=), 5.58 (d, $^3J =$
 10.5 Hz, 1H, olefin. CH₂), 5.67 (d, $^3J = 17$ Hz, 1H, olefin.
 CH₂), 6.03 (dddd, $^3J = 17$ Hz, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz,
 $^3J = 6.5$ Hz, 1H, olefin. CH)

¹³C-NMR [50 MHz]:

DMSO-d₆

17.89 und 21.52 (jew. C-CH₂), 38.33 (N-CH₃), 41.51 (ver-
 breitet, N⁺-CH₃), 50.09 (CH₂-N), 61.70 (CH₂-N⁺), 63.10
 (verbreitet, N⁺-CH₂-C=), 125.97 und 126.08 (olefin. CH₂
 und olefin. CH)

D. 3. 2. Versuche zu B. 2

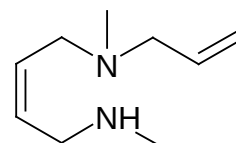
D. 3. 2. 1. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Hydraziniumsalze mit Natriumalkoholat und Natriumborhydrid bzw. Natriumbordeuterid

30 mmol (0,69 g) Natrium werden unter Argon in 50 ml Alkohol gelöst. Anschließend werden 15 mmol (0,57 g) Natriumborhydrid bzw. Natriumbordeuterid und 7,5 mmol des Hydraziniumsalzes zur Lösung hinzugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch 6 Stunden unter Rückfluss unter Argon erhitzt worden ist, wird das Gemisch durch Abdestillieren des Alkohols über eine kurze Vigreuxkolonne bis fast zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in 30 ml 2 molarer Kalilauge aufgenommen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit je 20 - 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird der Diethylether am Rotationsverdampfer abgezogen. Das so erhaltene rohe Diamin wird durch Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt.

D. 3. 2. 1. 1. Umsetzungen von 32

D. 3. 2. 1. 1. 1 Umsetzung von 32 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

(Z)-N-Allyl-N,N'-dimethylbut-2-en-1,4-diamin (56)



2,3 g (10 mmol) 32 werden mit einer Lösung von 0,9 g (40 mmol) Natrium in 50 ml Methanol unter Zusatz von 0,8 g (20 mmol) Natriumborhydrid nach der allgemeinen Vorschrift D. 3. 2. 1. umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (60°C / 3 mm) wird 1,0 g (64 %) Diamin 56 als farblose Flüssigkeit erhalten.

56

$C_9H_{18}N_2$ (154.26)

Ber.: C: 70.08 H: 11.76 N: 18.16

Gef.: C: 69.23 H: 11.72 N: 17.71

MS: 114 (M^+ - Allylgruppe)

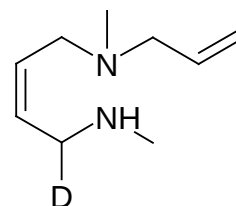
IR [Film]: 3279 (w), 3015, 2976, 2944, 2840, 2782, 1644 (w), 1455, 1318, 1130, 1031, 996, 919, 864, 757

1H -NMR [400 MHz]: 1.24 (bs, 1H, NH), 2.21 (s, 3H, N-CH₃), 2.43 (s, 3H, NH-CH₃), 3.00 (ddd, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz^{*}, $^4J = 1$ Hz^{*}, 2H, N-CH₂), 3.03 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, CH₂-N), 3.25 (d, 2H, CH₂-NH), 5.13 (ddt, $^2J = 1.5$ Hz^{*}, $^3J_{cis} = 10.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.17 (ddt, $^2J = 1.5$ Hz^{*}, $^3J_{trans} = 17$ Hz, $^4J = 1$ Hz, 1H, olefin. CH), 5.56 - 5.68 (m, 2H, olefin. CH), 5.86 (ddt, $^3J_{trans} = 17$ Hz, $^3J_{cis} = 10.5$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, olefin. CH)

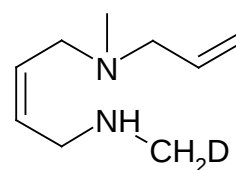
^{13}C -NMR [100 MHz]: 36.11 (NH-CH₃), 42.03 (N-CH₃), 48.52 (CH₂-NH), 53.88 (CH=CH-CH₂-N), 60.60 (N-CH₂-CH=CH₂), 117.50, 128.94, 131.07 und 135.81 (olefin. CH und CH₂)

D. 3. 2. 1. 1. 2. Umsetzung von 32 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

(Z)-N-Allyl-N,N'-dimethyl-4-deuteriobut-2-en-1,4-diamin (56da)



(Z)-N-Allyl-N-methyl-N'-d₁-methylbut-2-en-1,4-diamin (56db)



1,7 g (7,5 mmol) 32 werden mit einer Lösung von 0,7 g (30 mmol) Natrium in 50 ml Methanol-d₁ und 0,6 g (15 mmol) Natriumbordeuterid entsprechend der Vorschrift D. 3. 2. 1. umgesetzt. Die Kugelrohrdestillation (70°C / 2 mm) liefert 0,9 g (74 %) der isomeren Diamine 56da und 56db als farblose Flüssigkeit.

56da und 56db (Gemisch)

C₉H₁₇DN₂

(155.26)

Ber.:

C: 69.61 H: 12.35 N: 18.04

Gef.:

C: 68.07 H: 12.01 N: 17.45

MS:

156 (M⁺ + 1)

IR [Film]:

3279 (w), 3077 (w), 3015, 2976, 2945, 2840, 2783, 1644 (w),
1453, 1135, 1031, 996, 919, 668 (w)

56da

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: 1.32 (bs, 1H, NH), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.42 (s, 3H, NH-CH₃), 3.00 (ddd, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz^{*}, $^4J = 1$ Hz^{*}, 2H, N-CH₂), 3.03 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, CH₂-N), 3.22 – 3.23 (m, 1H, CHD-NH), 5.13 (ddt, $^2J = 1.5$ Hz^{*}, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.17 (ddt, $^2J = 1.5$ Hz^{*}, $^3J_{\text{trans}} = 17$ Hz, $^4J = 1$ Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.57 - 5.66 (m, 2H, olefin. CH), 5.86 (ddt, $^3J_{\text{trans}} = 17$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, olefin. CH)

$^2\text{H-NMR}$ [60 MHz]: 3.07 (d, $^2J_{\text{HD}} = 1.5$ Hz, CHD-NH)

CHCl₃

$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: 36.05 (NH-CH₃), 42.00 (N-CH₃), 48.12 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, CHD-NH), 53.86 (CH=CHCH₂N), 60.58 (NCH₂CH=CH₂), 117.48 (olefin. CH₂), 128.97, 131.08 und 135.80 (jew. olefin. CH)

56db

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: 1.32 (bs, 1H, NH), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.40 - 2.41 (m, 2H, NH-CH₂D), 3.00 (ddd, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz^{*}, $^4J = 1$ Hz^{*}, 2H, N-CH₂), 3.03 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 2H, CH₂-N), 3.24 (überlagertes d, 2H, CH₂-NH), 5.17 (ddt, $^2J = 1.5$ Hz^{*}, $^3J_{\text{trans}} = 17$ Hz, $^4J = 1$ Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.57 - 5.66 (m, 2H, olefin. CH), 5.86 (ddt, $^3J_{\text{trans}} = 17$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, 1H, olefin. CH)

^2H -NMR [60 MHz]: 2.25 (t, $^2J_{\text{HD}} = 2 \text{ Hz}$, NH-CH₂D)

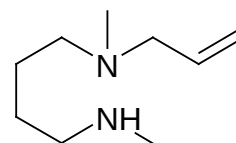
CHCl₃

^{13}C -NMR [100 MHz]: 35.79 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20 \text{ Hz}$, NH-CH₂D), 42.00 (N-CH₃), 48.12 (CH₂-NH), 53.86 (CH=CHCH₂N), 60.58 (NCH₂CH=CH₂), 117.48 (olefin. CH₂), 128.91, 131.01 und 135.80 (jew. olefin. CH)

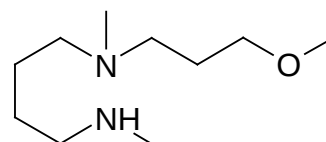
D. 3. 2. 1. 2. Umsetzungen von 37

D. 3. 2. 1. 2. 1. Umsetzung von 37 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

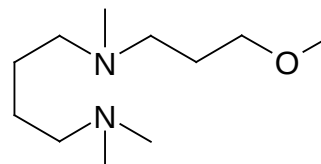
N-Allyl-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (60)



N-(3-Methoxypropyl)-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (61)



N-(3-Methoxypropyl)-N,N',N'-trimethylbutan-1,4-diamin (62)



2,4 g (10 mmol) 37 werden mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid nach der allgemeinen Vorschrift D. 3. 2. 1. in 50 ml Methanol umgesetzt. Zur Extraktion wird anstelle von Diethylether Methylenchlorid verwendet. Durch Kugelrohrdestillation (50°C / 0,4 mm) werden 0,6 g eines 4 : 1 Gemisches der von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ beschriebenen Verbindungen 60 und 61 als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Trennung der beiden Substanzen erfolgte über präparative Gaschromatographie (4 m Kapillarsäule, Siliconphase OV-101, Trägergas Helium, Temperaturprogramm 120 – 250°C, 1°C / min). Das ¹³C-NMR-Spektrum und das Massenspektrum von 61 weisen Spuren einer weiteren Verbindung auf. Der im MS gefundene Wert für M⁺ von 202,2052 und die Signale bei 45.54 ppm (N(CH₃)₂) und 59.88 ppm (CH₂-N) im ¹³C-NMR-Spektrum können N-(3-Methoxypropyl)-N,N',N'-trimethylbutan-1,4-diamin 62 zugeordnet werden.

60

C₉H₂₀N₂

(156,27)

¹H-NMR [400 MHz]:

CDCl₃

1.48 (tt, ³J = 7 Hz^{*}, ³J = 6.5 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 1.49 (tt, ³J = 7 Hz^{*}, ³J = 7 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 1.98 (bs, 1H, NH), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.33 (t, ³J = 7 Hz^{*}, 2H, CH₂-N), 2.43 (s, 3H, NH-CH₃), 2.54 (t, ³J = 6.5 Hz^{*}, 2H, CH₂-NH), 2.98 (ddd, ³J = 6.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 2H, N-CH₂-C=), 5.12 (ddt, ²J = 2.5 Hz^{*}, ³J_{cis} = 10 Hz, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.15 (ddt, ²J = 2.5 Hz^{*}, ³J_{trans} = 17.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz^{*}, 1H, olefin. CH), 5.75 - 5.91 (ddt, ³J_{trans} = 17.5 Hz, ³J_{cis} = 10 Hz, ³J = 6.5 Hz, 1H, olefin.CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 25.23 und 27.89 (jew. C-CH₂), 36.49 (NH-CH₃), 42.06
CDCl₃ (N-CH₃), 52.10 (CH₂-NH), 57.26 (N-CH₂), 61.00
(N-CH₂-C=), 117.24 (olefin. CH₂), 135.94 (olefin. CH)

61

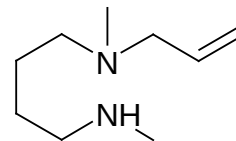
C₁₀H₂₄N₂O (188,31)

^1H -NMR [400 MHz]: 1.48 (tt, $^3\text{J} = 7 \text{ Hz}^*$, $^3\text{J} = 6.5 \text{ Hz}^*$, 2H, C-CH₂-C), 1.49 (tt, $^3\text{J} =$
CDCl₃ 7 Hz^* , $^3\text{J} = 7 \text{ Hz}^*$, 2H, C-CH₂-C), 1.74 (tt, $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$, $^3\text{J} =$
 6.5 Hz , 2H, CH₂-CH₂-O), 2.21 (s, 3H, N-CH₃), 2.34 (t, $^3\text{J} =$
 7 Hz^* , 2H, CH₂-N), 2.41 (t, $^2\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, N-CH₂), 2.43
(s, 3H, NH-CH₃), 2.59 (t, $^3\text{J} = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-NH), 3.32
(s, 1H, NH), 3.33 (s, 3H, O-CH₃), 3.41 (t, $^3\text{J} = 6.5 \text{ Hz}$, 2H,
O-CH₂)

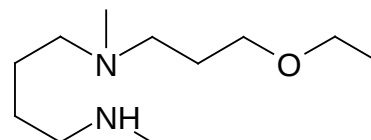
^{13}C -NMR [100 MHz]: 25.09, 27.49 und 27.85 (jew. C-CH₂), 36.42 (NH-CH₃),
CDCl₃ 42.17 (N-CH₃), 52.03 (CH₂-NH), 54.48 und 57.17 (jew.
N-CH₂), 57.74 (O-CH₃), 71.18 (O-CH₂)

D. 3. 2. 1. 2. 2 Umsetzung von 37 mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid

N-Allyl-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (60)



N-(3-Ethoxypropyl)-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (63)



2,4 g (10 mmol) 37 werden mit Natriumethanolat und Natriumborhydrid nach der allgemeinen Vorschrift D. 3. 2. 1. in 50 ml Ethanol umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (60°C / 0,4 mm und 85°C / 0,4 mm) werden 0,5 g (33 %) Diamin 60 und 0,4 g (20 %) von der Verbindung 63 als farblose Flüssigkeiten erhalten.

60

C₉H₂₀N₂ (156.27)

¹³C-NMR [100 MHz]: 25.14 und 27.76 (jew. C-CH₂), 36.26 (NH-CH₃), 41.90
CDCl₃ (N-CH₃), 51.91 (CH₂-NH), 57.12 (CH₂-N), 60.86
(N-CH₂-C=), 117.19 (olefin. CH₂), 135.80 (olefin. CH)

63

Kp.: 85°C / 0.4 mm

C₁₁H₂₆N₂O (202.34)

MS: M⁺ Ber.: 202.2045

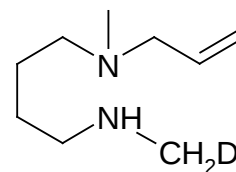
Gef.: 202.2065

¹H-NMR [400 MHz]: 1.19 (t, ³J = 7 Hz, 3H, C-CH₃), 1.50 (tt, ³J = 7 Hz^{*}, ³J = 6.5 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 1.51 (tt, ³J = 7 Hz^{*}, ³J = 7 Hz^{*}, 2H, C-CH₂-C), 1.74 (tt, ³J = 7.5 Hz, ³J = 6.5 Hz, 2H, C-CH₂-C), 2.01 (bs, 1H, NH), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.34 (t, ³J = 7 Hz^{*}, 2H, CH₂-N), 2.41 (t, ³J = 7.5 Hz, 2H, N-CH₂), 2.43 (s, 3H, NH-CH₃), 2.59 (t, ³J = 6.5 Hz^{*}, 2H, CH₂-NH), 3.45 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂-O), 3.47 (q, ³J = 7 Hz, 2H, O-CH₂)

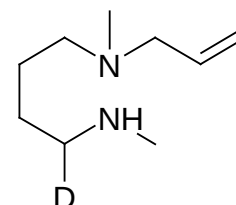
¹³C-NMR [100 MHz]: 15.17 (C-CH₃), 25.13, 27.66 und 27.89 (jew. C-CH₂), 36.46 (NH-CH₃), 42.21 (N-CH₃), 52.08 (CH₂-NH), 54.55 und 57.75 (jew. N-CH₂), 66.07 und 68.99 (jew. O-CH₂)

D. 3. 2. 1. 2. 3 Umsetzung von 37 mit Natriummethanolat und Natriumborodeuterid

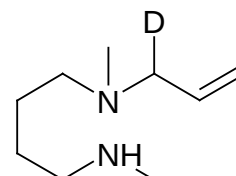
N-Allyl-N-methyl-N'-d₁-methylbutan-1,4-diamin (60da)



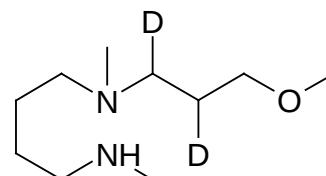
N-Allyl-4-deuterio-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (60db)



N-d₁-Allyl-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (60dc)



N-(3-Methoxy-1-d₁-2-d₁-propyl)-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (61d)



1,8 g (7,5 mmol) 37 werden mit einer Lösung von 0,7 g (30 mmol) Natrium in 50 ml Methanol-d₁ und 0,6 g (15 mmol) Natriumborodeuterid entsprechend der Vorschrift D. 3. 2. 1. umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (60°C / 0,3 mm und 70°C / 0,2 mm) werden 0,7 g (58 %) des Diamingemisches 60da, 60db und 60dc und 0,1 g (7 %) der Verbindung 61d als farblose Flüssigkeiten erhalten. Die Verbindungen 60dc und 61d sind bereits von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ in seiner Dissertationsarbeit beschrieben worden.

60da, 60db und 60dc (Gemisch)

$C_9H_{20}N_2$ (156.27)

$C_9H_{19}DN_2$ (157.28)

Ber.: C: 69.16 H: 12.92 N: 17.92

Gef.: C: 65.49 H: 13.24 N: 16.67

MS: 158 (M^+)

IR [Film]: 3289 (w), 3078 (w), 2935, 2843, 2788, 997 (w), 919

1H -NMR [400 MHz]: 1.33 (bs, 1H, NH), 1.45 - 1.55 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.33 - 2.36 (m, 2H, CH₂-N), 2.41 (t, $^2J_{HD}$ = 1.5 Hz, 2H, NH-CH₂D), 2.43 (s, 3H, NH-CH₃), 2.56 - 2.72 (m, 2H, CH₂-NH), 2.95 (m, 1H, N-CHD-C=), 2.99 (d, 3J = 6.5 Hz, 2H, N-CH₂-C=), 5.10 - 5.19 (m, 2H, olefin. CH₂), 5.81 - 5.91 (m, 2H, olefin. CH)

Anmerkung: „Das 1H -NMR-Spektrum des Gemisches von 60da, 60db und 60dc unterscheidet sich von der Verbindung 60 durch Verkleinerung der Signale von N-CH₂-C=, CH₂-NH und NH-CH₃ sowie einem weiteren verbreiterten Signals bei 2.95 ppm, das dem Strukturelement N-CHD-C= zugeordnet werden kann. Des Weiteren findet man für NH-CH₂D bei 2.41 ppm ein Triplett mit einer H,D-Kopplungskonstante von etwa 1,5 Hz.“

^{13}C -NMR [100 MHz]: 25.23 und 27.92 (C-CH₂-CH₂-C), 36.24 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20$ Hz, NH-CH₂D), 36.53 (NH-CH₃), 42.05 (N-CH₃), ~51.8 (CHD-NH), 52.13 (CH₂-NH), 57.25 (CH₂-N), 60.59 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20$ Hz, N-CHD-C=), 61.00 (N-CH₂-C=), 117.27 (olefin. CH₂), 135.85 (olefin. CH)

CDCl₃

61d

C₁₀H₂₂D₂N₂O (190,33)

MS: M⁺ Ber.: 190.2014
Gef.: 190.2001

^1H -NMR [400 MHz]: 1.42 (bs, 1H, NH), 1.46 - 1.53 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 1.70 - 1.74 (m, 1H, CHD-CH₂-O), 2.21 (s, 3H, N-CH₃), 2.32 - 2.37 (m, 3H, CH₂-N-CHD), 2.49 (s, 3H, NH-CH₃), 2.56 - 2.60 (m, 2H, NH-CH₂)

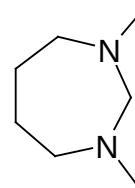
CDCl₃

^{13}C -NMR [100 MHz]: 25.17 und 27.93 (C-CH₂-CH₂-C), 27.09 (t, $^1J_{\text{CD}} = 19$ Hz, CHD-CH₂-O), 36.52 (NH-CH₃), 42.22 (N-CH₃), 52.13 (CH₂-NH), 54.06 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, N-CHD), 57.79 (CH₂-N), 58.56 (O-CH₃), 71.16 (O-CH₂)

CDCl₃

D. 3. 2. 1. 2. 4 Umsetzung von 37 mit Natriummethanolat

1,3-Dimethyl-1,3-diazepan (68)



Zu einer Lösung von 0,69 g (30 mmol) Natrium in 50 ml absolutem Methanol werden 1,76 g (7,5 mmol) 37 gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird das Methanol am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur unter Membranpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 75 ml einer 1 molaren Kalilauge aufgenommen. Die wässrige Lösung wird mehrmals mit jeweils 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Anschließend wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer Kugelrohrdestille (80°C / 0,4 mm) gereinigt. Vom Diazepan 68, werden 0,15 g (15 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

68

C₇H₁₆N₂ (128.22)

Ber.: C: 65.57 H: 12.58 N: 21.85

Gef.: C: 64.35 H: 13.22 N: 21.37

MS: 128 (M⁺)

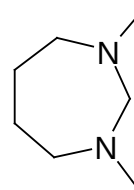
IR [Film]: 3415 (H₂O), 2949, 2641, 1473, 1400, 1334, 1285, 1270, 1251, 1224, 1209, 1174, 1143, 1103, 1061, 1040, 987

^1H -NMR [400 MHz]: 1.63 - 1.74 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 2.34 (s, 6H, N-CH₃),
CDCl₃ 2.60 - 2.68 (m, 4H, CH₂-N), 3.39 (s, 2H, N-CH₂-N)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 27.05 (C-CH₂-CH₂-C), 43.11 (N-CH₃), 56.60 (CH₂-N),
CDCl₃ 79.18 (N-CH₂-N)

D. 3. 2. 1. 2. 5 Umsetzung von 69 mit Methylenchlorid und Kaliumhydroxid

1,3-Dimethyl-1,3-diazepan (68)



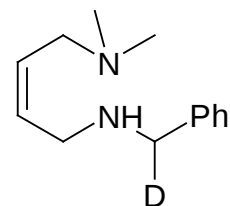
In 75 ml 1 molarer Kalilauge werden 500 mg (4 mmol) 69 gelöst. Nach etwa 10 Minuten wird mehrmals mit jeweils 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden nur sehr geringe Mengen eines gelben öligen Rückstandes erhalten, so dass auf Reinigungsschritte verzichtet wurde. Mit Hilfe eines ^{13}C -Kernresonanzspektrum des Rohprodukts konnte gezeigt werden, dass sich die gesuchte Substanz 68 in geringer Menge gebildet hat.

Die folgenden Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums vom Rohprodukt können der Substanz 68 zugeordnet werden:

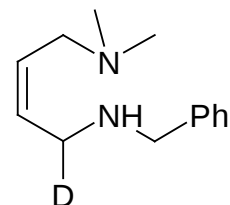
^{13}C -NMR [50 MHz]: 27.65 (C-CH₂-CH₂-C), 43.06 (N-CH₃), 56.40 (CH₂-N),
CDCl₃ 78.97 (N-CH₂-N)

D. 3. 2. 1. 3. Umsetzung von 43 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

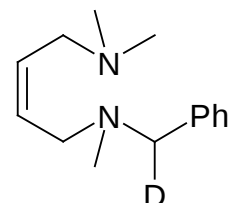
(Z)-N'-d₁-Benzyl-N,N-dimethylbut-2-en-1,4-diamin (71da)



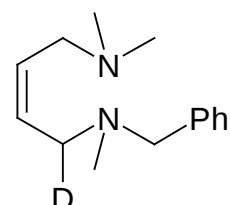
(Z)-N'-Benzyl-1-deuterio-N,N-dimethyl-but-2-en-1,4-diamin (71db)



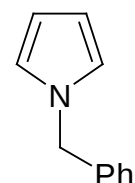
(Z)-N-d₁-Benzyl-N,N',N'-trimethylbut-2-en-1,4-diamin (72da)



(Z)-N-Benzyl-1-deuterio-N,N',N'-trimethyl-but-2-en-1,4-diamin (72db)



N-Benzylpyrrol (70)



Nach der allgemeinen Vorschrift D. 3. 2. 1. werden 2,48 g (7,5 mmol) 43 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid in Methanol-d₁ umgesetzt. Kugelrohrdestillation (90°C / 0,12 mm) liefert zwei farblose Fraktionen. In der ersten Fraktion, von der 0,09 g erhalten werden, ist das von G. CIAMICIAN⁶²⁾ beschriebene Pyrrol 70 zu etwa 74 % enthalten. Wegen der geringen Ausbeute wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Vom

schwerer flüchtigen Substanzgemisch werden 0,55 g erhalten. Es setzt sich aus den Verbindungen 71da, 71db, 72da und 72db zusammen. Das Verhältnis der Verbindungen 71da und 72da zu 71db und 72db ist etwa 1 : 1. Auftrennung und Reinigung des Gemisches durch präparativen Gaschromatographie gelang nicht. Die zusätzlichen Signale von den Verbindungen 72da und 72db sind soweit erkennbar in eckigen Klammern aufgeführt.

71da, 71db, 72da und 72db (Gemisch)

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: [2.19 (s, N-CH₃)], 2.20 (s, N(CH₃)₂), 2.88 – 2.92 (m, CH₂-N), 3.24 – 3.33 (m, CH₂-N und CHD-N), 3.74 – 3.79 (m, N-CH₂-Ph und N-CHD-Ph), 5.55 – 5.72 (olefin. CH), 7.20 – 7.35 (aromat. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: 45.13 (N(CH₃)₂), 45.29 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, CHD-NH) [45.35 (N-CH₃)], 45.66 (CH₂-NH), [45.50 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, CHD-N)], 52.93 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, N-CHD-Ph), 52.97 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.5$ Hz, N-CHD-Ph), 53.30 (N-CH₂-Ph), 56.11 (CH₂-N), [126.70], 126.82, [127.95], 128.00, [128.22], 128.26, 129.02, [129.07], [130.78] und 130.84 (jew. olefin. oder aromat. CH), 140.12 und [140.18] (jew. quartern. aromat. C)

70

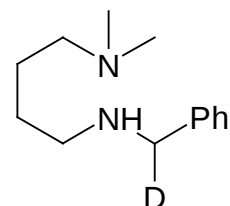
$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: 53.30 (N-CH₂-Ph), 108.47 und 121.11 (jew. Pyrrol CH), 126.97, 127.58 und 128.66 (jew. aromat. CH), 138.14 (quartern. aromat. C)

CDCl_3

Fremdsignale bei 50.26, 60.66, 64.91, 65.25, 123.53, 126.94, 127.04, 128.17, 128.50, 128.81, 128.91, 140.94

D. 3. 2. 1. 4. Umsetzung von 44 mit Natriummethanolat und Natriumbordeuterid

N'-d₁-Benzyl-N,N-dimethylbutan-1,4-diamin (77d)



1,66 g (5 mmol) 44 werden mit 0,42 g (10 mmol) Natriumbordeuterid in einer Lösung von 0,46 g (20 mmol) Natrium in 30 ml Methanol-d₁ nach der Vorschrift D. 3. 2. 1. umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation (100°C / 0,2 mm) erhält man das Diamin 77d in einer Ausbeute von 0,60 g (56 %) als farblose Flüssigkeit.

77d

C₁₃H₂₁DN₂ (207.34)

¹H-NMR [400 MHz]: 1.49 (tt, ³J = 7 Hz*, ³J = 7 Hz, 2H C-CH₂-C), 1.51 (tt, ³J = 7 Hz*, ³J = 6.5 Hz, 2H, C-CH₂-C), 2.19 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.24 (t, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂-N), 2.63 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂-NH), 3.72 – 3.77 (m, 1H, N-CHD-Ph), 7.19 - 7.33 (m, 5H, aromat. CH)

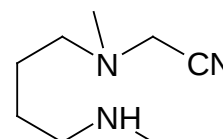
¹³C-NMR [100 MHz]: 25.56 und 28.00 (C-CH₂-CH₂-C), 45.48 (N(CH₃)₂), 49.28 (CH₂-NH), 53.84 (t, ¹J_{CD} = 20 Hz, NH-CHD-Ph), 62.32 (CH₂-N), 126.81, 128.11 und 128.15 (aromat. CH), 140.54 (quartern. aromat. C)

D. 3. 2. 1. 5. Umsetzung von 35 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

N,N,N'-Trimethylbutan-1,4-diamin (54)



N-Cyanomethyl-N,N'-dimethylbutan-1,4-diamin (79)



2,81 g (10 mmol) 35 werden mit einer Lösung von 0,92 g (40 mmol) Natrium in 50 ml Methanol und 0,76 g (20 mmol) Natriumborhydrid entsprechend der Vorschrift D. 3. 2. 1. umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird im Gegensatz zur Vorschrift D. 3. 2. 1. nicht unter Rückfluss erhitzt, sondern bei Raumtemperatur 21 Stunden gerührt. Die folgende Kugelrohrdestillation (70°C / 3 mm) liefert 0,35 g (27 %) des von K. M. MÜLLER¹⁶⁾ in seiner Dissertation beschriebenen Diamins 54 und 0,15 g (9 %) α -Aminonitril 79 als farblose Flüssigkeiten.

54

C₇H₁₈N₂ (130.23)

¹H-NMR [400 MHz]: 1.26 (bs, 1H, NH), 1.49 (tt, ³J = 7 Hz*, ³J = 7 Hz, 2H, C-CH₂-C), 1.50 (tt, ³J = 7 Hz*, ³J = 6.5 Hz, 2H, C-CH₂-C), 2.20 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.26 (t, ³J = 7 Hz, 2H, CH₂-N), 2.38 (s, 3H, NH-CH₃), 2.54 (t, ³J = 6.5 Hz, 2H, CH₂-NH)

¹³C-NMR [50 MHz]: 25.49 und 27.79 (jew. C-CH₂), 36.40 (NH-CH₃), 45.39 (N(CH₃)₂), 52.00 (CH₂-NH), 59.71 (CH₂-N)

79

$C_8H_{17}N_3$ (155.24)

1H -NMR [400 MHz]:
 $CDCl_3$ 1.50 (tt, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, C- CH_2 -C), 1.51 (tt, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2H, C- CH_2 -C), 1.58 (bs, 1H, NH), 2.35 (s, 3H, N- CH_3), 2.42 (s, 3H, NH- CH_3), 2.46 (t, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, CH_2 -N), 2.58 (t, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2 -NH), 3.54 (s, 2H, N- CH_2 -CN)

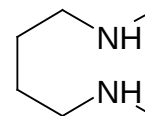
Fremdsignale: 2.21, 2.27

^{13}C -NMR [100 MHz]:
 $CDCl_3$ 25.08 und 27.31 (jew. C- CH_2), 36.41 (NH- CH_3), 41.88 (N- CH_3), 45.37 (N- CH_2 -CN), 55.54 (CH_2 -NH), 59.38 (CH_2 -N), 114.57 ($C\equiv N$)

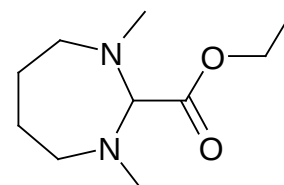
Fremdsignale: 25.13, 25.17, 41.90, 45.01, 51.72, 55.57

D. 3. 2. 1. 6. Umsetzung von 36 mit Natriummethanolat und Natriumborhydrid

N,N'-Dimethylbutan-1,4-diamin (69)



1,3-Dimethyl-1,3-diazepan-2-carbonsäureethylester (84)



Zu einer Lösung von 0,8 g (34 mmol) Natrium in 50 ml Methanol werden entsprechend der allgemeinen Vorschrift D. 3. 2. 1. 0,6 g (17 mmol) Natriumborhydrid und 2,4 g (8,5 mmol) 36 gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Diamin 69 wird nach Kugelrohrdestillation (70°C / 250 mm) in einer Ausbeute von 0,2 g (18 %) erhalten. Als weitere Fraktion der Kugelrohrdestillation (110°C / 30 mm) fallen 0,3 g (18 %) Diazepan 86 in Form einer farblosen Flüssigkeit an.

69

C₆H₁₆N₂ (116.21)

¹³C-NMR [50 MHz]: 27.63 (C-CH₂), 36.41 (NH-CH₃), 51.97 (CH₂-NH)

CDCl₃

84

Kp.: 110°C / 30 mm

C₁₀H₂₀O₂N₂ (200.28)

Ber.: C: 59.97 H: 10.07 N: 13.99

Gef.: C: 59.97 H: 10.10 N: 13.98

MS: M⁺ - C₃H₅O₂ Ber.: 127.1235
Gef.: 127.1236

IR: 2935, 2853, 2800, 1741, 1458, 1371, 1299, 1272, 1246,
1174, 1117, 1096, 1070, 1040

¹H-NMR [400 MHz]: 1.31 (t, ³J = 7.5 Hz, 3H, C-CH₃), 1.50 – 1.71 (m, 4H,
CDCl₃ C-CH₂-CH₂-C), 2.47 (s, 6H, N-CH₃), 2.67 - 2.75 und 2.98 -
3.05 (jew. m, jew. 2H, CH₂-N), 3.67 (s, 1H, N-CH-N), 4.24
(q, ³J = 7.5 Hz, 2H, OCO-CH₂)

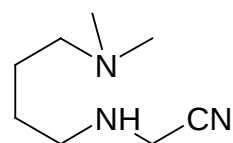
¹³C-NMR [100 MHz]: 14.38 (C-CH₃), 26.94 (C-CH₂-C), 41.99 (N-CH₃), 52.62
CDCl₃ (CH₂-N), 60.40 (OCO-CH₂), 84.91 (N-CH-N), 171.62
(O-C=O)

D. 3. 2. 2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Hydraziniumsalze mit Natriumamid und Kaliumcyanid

In einen mit Trockeneis/Methanol-Kältebad gekühlten 250 ml Dreihalskolben werden mit Hilfe eines Trockeneiskondensators 50 ml Ammoniak einkondensiert. Im flüssigen Ammoniak werden 50 mg Natrium aufgelöst und anschließend einige Kristalle Eisen(III)nitrat zur Lösung gegeben. Nach vollständiger Auflösung der Eisen(III)nitrat-Kristalle, werden weitere 410 mg Natrium (insgesamt gelöste Natriummenge 20 mmol) gelöst. Nach ca. 1 Stunde ist die anfänglich blaue Lösung dunkelgrau und es werden 30 mmol (1,95 g) Kaliumcyanid und 10 mmol Hydraziniumsalz zugesetzt. Anschließend wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung drei Stunden unter Rückfluss des Ammoniaks am Trockeneiskondensator gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Tetrahydrofuran wird auf weitere Kühlung verzichtet, so dass der Ammoniak verdampfen kann. Bevor das Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer entfernt wird, werden 4 g Ammoniumchlorid zugegeben. Der Rückstand wird in 20 ml einer zwei molaren Kalilauge aufgenommen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit jeweils 10 ml Methylenchlorid extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Methylenchlorids am Rotationsverdampfer, wird der Rückstand durch Destillation gereinigt.

D. 3. 2. 2. 1. Umsetzung von 34 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

N-Cyanomethyl-N',N'-dimethyl-1,4-butandiamin (88)



2,6 g (10 mmol) 34 werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D. 3. 2. 2. mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (80°C / 0,15 mm) werden 0,2 g (12 %) des von I. ALFTER¹⁷⁾ beschriebenen α -Aminonitrils 89 als farblose Flüssigkeit erhalten.

88

$C_8H_{17}N_3$

(155.24)

1H -NMR [400 MHz]: 1.42 (tt, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 7\text{ Hz}$, C-CH₂-C), 1.43 (tt, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2H, C-CH₂-C), 2.10 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.16 (t, $^3J = 7\text{ Hz}$, 2H, CH₂-N), 2.64 (t, $^3J = 6.5\text{ Hz}$, 2H, CH₂-NH), 3.50 (s, 2H, NH-CH₂-CN)

CDCl₃

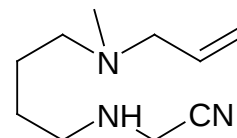
^{13}C -NMR [100 MHz]: 25.16 und 27.26 (jew. C-CH₂), 37.21 (NH-CH₂-CN), 45.31

CDCl₃

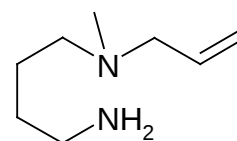
(N(CH₃)₂), 48.65 (NH-CH₂), 59.33 (N-CH₂), 117.78 (C≡N)

D. 3. 2. 2. 2. Umsetzung von 37 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

N-Allyl-N-methyl-N'-cyanomethyl-1,4-butandiamin (90)



N-Allyl-N-methyl-1,4-butandiamin (91)



2,56 g (10 mmol) 37 werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D. 3. 2. 2. mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (95°C / 0,15 mm und 120°C / 0,2 mm) werden 0,05 g (3 %) Diamin 91 und 0,20 g (10 %) α -Aminonitril 90 als farblose Flüssigkeiten erhalten.

90

$C_{10}H_{19}N_3$ (181.28)

MS: 181 (M^+)

1H -NMR [400 MHz]: 1.51 (tt, $^3J = 6.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, C-CH₂-C), 1.52 (tt, $^3J = 6.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, C-CH₂-C), 2.20 (s, 3H, N-CH₃), 2.35 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-N), 2.74 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2H, CH₂-NH), 2.99 (ddd, $^3J = 7 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, N-CH₂-CH=CH₂), 3.59 (s, 2H, NH-CH₂-CN), 5.12 (ddd, $^2J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^3J_{\text{cis}} = 11 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, olefin. CH), 5.16 (ddd, $^2J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^3J_{\text{trans}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, olefin. CH), 5.85 (ddd, $^3J_{\text{trans}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 11 \text{ Hz}$, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 1H, olefin. CH)
Fremdsignale: 2.42 – 2.50, 3.02, 3.54, 3.70

^{13}C -NMR [100 MHz]: 24.82 und 27,26 (jew. C-CH₂-C), 37.19 (NH-CH₂-CN), 41.87 (N-CH₃), 48.62 (CH₂-NH), 56.76 (CH₂-N), 60.85 (N-CH₂-C=), 114.51 (C $\equiv$ N), 117.29 und 135.60 (jew. olefin. CH)
Fremdsignale: 24.63, 45.04, 41.81, 55.23, 117.77

91

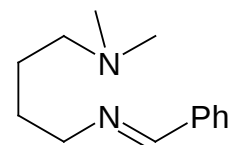
$C_8H_{18}N_2$ (142.24)

MS: 141 ($M^+ - H$)

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: CDCl_3	1.46 (tt, $^3J = 7.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, C-CH ₂ -C), 1.50 (tt, $^3J = 7 \text{ Hz}^*$, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, C-CH ₂ -C), 1.76 (bs, 2H, NH ₂), 2.21 (s, 3H, N-CH ₃), 2.34 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, CH ₂ -N), 2.70 (t, $^3J = 7 \text{ Hz}$, 2H, CH ₂ -NH ₂), 2.99 (ddd, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, N-CH ₂ -C=), 5.13 (ddt, $^2J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^3J_{\text{cis}} = 10 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH), 5.16 (ddt, $^2J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^3J_{\text{trans}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH), 5.86 (ddt, $^3J_{\text{trans}} = 17.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{cis}} = 10 \text{ Hz}$, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 1H, olefin. CH)
$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: CDCl_3	24.66 und 31.63 (jew. C-CH ₂ -C), 41.95 (N-CH ₃), 42.05 (CH ₂ -NH ₂), 57.04 (CH ₂ -N), 60.93 (CH ₂ -C=), 117.36 und 135.69 (olefin. CH und CH ₂)

D. 3. 2. 2. 3. Umsetzung von 44 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

N-(4-Dimethylamino)butyl-1-phenylmethanimin (93)



3,3 g (10 mmol) 44 werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D. 3. 2. 2. mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation (120°C / 0,3 mm) werden 0,6 g einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die Kernresonanzspektren zeigen, dass es sich um ein Substanzgemisch handelt, das sich wahrscheinlich aus mindestens drei Substanzen zusammensetzt. Als Hauptbestandteil kann das von M. BIBROWSKI¹⁸⁾ beschriebene Imin 93 identifiziert werden. Der Versuch, die Substanzen durch HPLC voneinander zu trennen, führte nicht zum gewünschten Erfolg.

93

Kp.: 120°C / 0,3 mm

C₁₃H₂₀N₂ (204,32)

¹³C-NMR [100 MHz]: 25.31 und 28.72 (jew. C-CH₂-C), 45.32 (N-CH₃), 59.50 und
CDCl₃ 61.43 (CH₂-N), 128.01, 128.54, und 130.47 (jew. aromat.
CH), 136.27 (quartern. aromat.. C), 160.95 (N=CH)

D. 3. 2. 2. 4. Umsetzung von 30 mit Natriumamid und Kaliumcyanid

2,5 g (10 mmol) 30 werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift D. 3. 2. 2. mit Natriumamid und Kaliumcyanid in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Durch Kugelrohrdestillation bei 115°C / 1,5 mm werden 0,1 g einer gelben Flüssigkeit erhalten. Analyse der Kernresonanzspektren zeigt, dass die Flüssigkeit aus mehreren Substanz zusammengesetzt ist. Auf eine Reinigung des Rohproduktes wird wegen der geringen Menge an Substanz verzichtet.

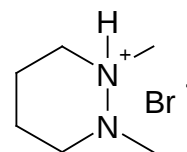
D. 3. 3. Versuche zu B. 3.

D. 3. 3. 1. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Pyridazinderivaten mit Bromcyan (Methode A)

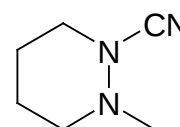
10 mmol Bromcyan werden unter Argon in 30 ml absolutem Diethylether gelöst. Innerhalb von 30 Minuten werden 9 mmol des Pyridazinderivats gelöst in 30 ml absolutem Diethylether unter Rühren bei Raumtemperatur zugetropft. Nach der angegebenen Reaktionsdauer wird der gebildete Niederschlag des Hydrobromids des Pyridazinderivats an einer Argonfritte von der Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt. An einer Kugelrohrkolonne wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

D. 3. 3. 1. 1. Umsetzung von 9 mit Bromcyan

1,2-Dimethylhexahydropyridazin-Hydrobromid (94)



1-Cyano-2-methylhexahydropyridazin (95)



1,9 g (17,5 mmol) Bromcyan werden mit 1,8 g (16 mmol) 9 nach der Methode A (Reaktionszeit: 3 Stunden) umgesetzt. Nach Umkristallisieren des Niederschlags aus einem 1 : 2 - Gemisch von Ethanol und Essigsäureethylester erhält man 1,2 g (34 %) Hydrobromid 94 als farbloses Pulver. Aus dem Filtrat werden 0,5 g (26 %) Cyanamid 95 als farblose Flüssigkeit durch Kugelrohrdestillation (90°C / 30 mm) erhalten.

94

Fp.: 120°C

C₆H₁₅BrN₂ (195.10)

Ber.: C: 36.94 H: 7.75 N: 14.36

Gef.: C: 37.11 H: 7.58 N: 14.50

MS: 114 (R⁺), 80 (HBr)

IR [KBr]: 2948, 2926, 2869, 2612, 2574, 2490, 1474, 1465, 1437,
1074, 1032, 968, 518

¹H-NMR [400 MHz]: 1.73 - 1.96 und 2.20 - 2.33 (jew. m, 4H, C-CH₂-CH₂-C),
CDCl₃ 2.93 (s, 3H, N-CH₃), 2.97 (d, ³J = 4 Hz, 3H, NH⁺-CH₃)
überlagert von 2.98 - 3.17 (m, 2H, CH₂-N), 3.30 - 3.40 und
3.52 - 3.63 (jew. m, 2H, CH₂-NH⁺), 13.00 (bs, 1H, NH⁺)

¹³C-NMR [50 MHz]: 20.48 und 22.37 (C-CH₂-CH₂-C), 39.69 (N-CH₃), 42.25
CDCl₃ (NH⁺-CH₃), 54.39 (CH₂-N), 56.65 (jew. CH₂-N⁺)

95

$C_6H_{11}N_3$ (125.17)

Ber.: C: 57.57 H: 8.86 N: 33.57

Gef.: C: 57.09 H: 9.05 N: 32.20

MS: M^+ Ber.: 125.0953

Gef.: 125.0956

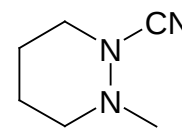
IR [Film]: 2950, 2857, 2796, 2197, 1448, 1027, 1115, 1098, 1056

1H -NMR [400 MHz]:
 $CDCl_3$ 1.67 (dddd, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH_2-CH^A-CH_2$), 1.67 (dddd, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH_2-CH^{A'}-CH_2$), 1.78 (dddd, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH_2-CH^B-CH_2$), 1.78 (dddd, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 7\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH_2-CH^{B'}-CH_2$), 2.56 (s, 3H, N- CH_3), 2.73 (dd, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH^M-N), 2.73 (dd, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH^{M'}-N$), 3.36 (dd, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, 1H, CH^N-N^+), 3.36 (dd, $^3J = 5.5\text{ Hz}^*$, $^3J = 6.5\text{ Hz}^*$, 1H, $CH^{N'}-N^+$)

^{13}C -NMR [50 MHz]:
 $CDCl_3$ 21.54 und 23.32 (C- CH_2-CH_2-C), 43.03 (N- CH_3), 51.68 und 52.97 (jew. CH_2-N), 113.01 ($C\equiv N$)

D. 3. 3. 1. 2. Umsetzung von 9 mit Bromcyan unter Zusatz von Kaliumcarbonat

1-Cyano-2-methylhexahydropyridazin (95)



2,3 g (22 mmol) durch Sublimation gereinigtes Bromcyan werden in 50 ml absolutem Diethylether gelöst. Zur Lösung werden 1,5 g (11 mmol) getrocknetes Kaliumcarbonat hinzugefügt. Anschließend tropft man innerhalb von 45 Minuten eine Lösung von 2,3 g (20 mmol) 9 zu. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand wird an einer Kugelrohrkolonne (90°C / 30 mm) destilliert. Man erhält 0,4 g (17 %) 95 als farblose Flüssigkeit.

95

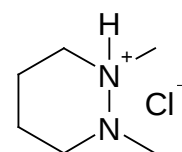
$C_6H_{11}N_3$ (125.17)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 21.54 und 23.32 (jew. C-CH₂), 43.03 (N-CH₃), 51.68 und

CDCl₃ 52.97 (jew. N-CH₂), 113.01 (C≡N)

D. 3. 3. 1. 3. Umsetzung von 9 mit Chlorwasserstoff

1,2-Dimethylhexahydropyridazin-Hydrochlorid (94')



1,0 g (9 mmol) 9 werden in 20 ml absolutem Diethylether gelöst. In die Lösung wird etwa 3 Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet. Anschließend wird der Niederschlag an einer Ar-

gonfritte abgezogen und mehrfach mit absolutem Diethylether gewaschen. Man erhält 0,7 g (53 %) Hydrochlorid 94' als farbloses Pulver.

94'

Fp.: 115°C

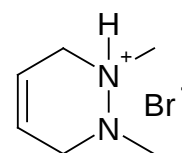
$C_6H_{15}ClN_2$ (150.65)

1H -NMR [400 MHz]: 1.73 - 1.93 und 2.10 - 2.37 (jew m, 4H, C-CH₂-CH₂-C),
CDCl₃ 2.91 (s, 6H, N-CH₃ und N⁺-CH₃), 2.96 - 3.56 (m, 4H, CH₂-N
und CH₂-N⁺), 13.35 (s, 1H, N⁺H)

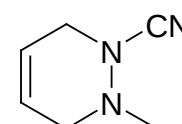
^{13}C -NMR [100 MHz]: 20.40 und 22.10 (jew. C-CH₂-CH₂-C), 39.40 (N-CH₃), 41.75
CDCl₃ (N⁺-CH₃), 54.13 (CH₂-N), 56.02 (CH₂-N⁺)

D. 3. 3. 1. 4. Umsetzung von 8 mit Bromcyan

1,2-Dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin-Hydrobromid (98)



1-Cyano-2-methyl-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (99)



1,1 g (10 mmol) Bromcyan werden mit 1,0 g (9 mmol) 8 nach der Methode A (Reaktionszeit: 1 Tag) umgesetzt. Man erhält 1,3 g eines braunen Pulvers, das sich weder durch Umkristallisieren noch durch Säulenchromatographie reinigen läßt. Das Cyanamid 99 wird aus dem Filtrat in einer Ausbeute von 0,1 g (7 %) durch Kugelrohrdestillation (100°C / 15 mm) als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

98

$C_6H_{13}BrN_2$ (193.09)

1H -NMR [400 MHz]: 2.91 (s, 6H, N-CH₃), 3.66 - 3.75 (m, 4H, CH₂-N), 5.89 - 5.93 (m, 2H, olefin. CH)
CDCl₃

^{13}C -NMR [100 MHz]: 37.39 (verbreitert, N-CH₃), 50.29 (CH₂-N), 120.26 (verbreitert, olefin. CH)
CDCl₃
Fremdsignale: 15.14, 29.56, 32.52, 38.76, 51.99, 63.34, 65.70, 118.71, 123.19

99

$C_6H_9N_3$ (123.16)

MS: 123 (M⁺)

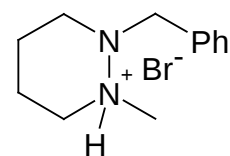
IR [Film]: 2959, 2925, 2842, 2793, 2220, 1451, 1123, 1022, 915, 658, 635

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: 2.62 (s, 3H, N-CH₃), 3.29 (ddt, $^3J = 3 \text{ Hz}^*$, $^4J = 3 \text{ Hz}^*$, $^5J = 2 \text{ Hz}^*$, 2H, CH₂-N), 3.84 (ddt, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 2 \text{ Hz}^*$, $^5J = 3 \text{ Hz}^*$, 2H, CH₂-N-CN), 5.78 (dt, $^3J = 11 \text{ Hz}$, $^3J = 3 \text{ Hz}^*$, $^4J = 2 \text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH), 5.85 (dt, $^3J = 11 \text{ Hz}$, $^3J = 3.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 2 \text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH)
CDCl₃

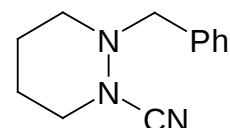
$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: 42.31 (N-CH₃), 50.51 und 51.31 (jew. CH₂-N), 113.10 (C≡N), 122.30 und 124.54 (jew. olefin. CH)
CDCl₃

D. 3. 3. 1. 5. Umsetzung von 27 mit Bromcyan

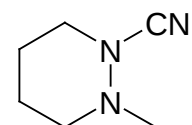
2-Benzyl-1-methylhexahydropyridaziniumbromid (101)



1-Benzyl-2-cyanohexahydropyridazin (100)



1-Cyano-2-methylhexahydropyridazin (95)



1,17 g (11 mmol) Bromcyan werden mit 1,90 g (10 mmol) 27 nach der Methode A (Reaktionszeit: 1,5 Stunden) umgesetzt. Es wird 1,00 g (37 %) Hydrobromid 101 als farblores Pulver erhalten. Aus dem Filtrat erhält man durch Kugelrohrdestillation (120°C / 0,1 mm und 90°C / 30 mm) 0,25 g (12 %) Cyanamid 100 und 0,05 g (3 %) Cyanamid 95 als farblose Flüssigkeiten. Das Cyanamid 95 ist durch Benzaldehyd, Benzylbromid und eine dritte nicht identifizierte Verbindung verunreinigt.

101

Fp.: 165 °C

C₁₂H₁₉BrN₂ (271.20)

Ber.: C: 53.15 H: 7.06 N: 10.33

Gef.: C: 52.83 H: 6.98 N: 10.16

MS: 190 (M⁺ - HBr)

80/82 (HBr)

IR [KBr]: 2962, 2932, 2847, 2580, 2489, 1475, 1448, 1435, 1167,
763, 731, 699, 629

¹H-NMR [400 MHz]: 1.65 - 2.19 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 3.04 (s, 3H, NH⁺-CH₃)
CDCl₃ überlagert von 2.92 - 3.08 (m, 2H, CH₂-N), 3.21 - 3.69 (m,
2H, CH₂-NH⁺), 4.12 - 4.54 (m, 2H, N-CH₂-Ph), 7.28 - 7.43
(m, 5H, aromat. CH)

¹H-NMR [400 MHz]: 1.50 - 1.95 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 2.72 - 2.90 (m, 2H,
CH₂-N), 3.03 (s, 3H, N⁺-CH₃), 3.20 - 3.51 (m, 3H, CH₂-NH⁺
und NH⁺), 3.90 - 4.31 (m, 2H, N-CH₂-Ph), 7.30 - 7.44 (m,
5H, aromat. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 18.65 und 21.44 (jew. C-CH₂), 36.81 (NH⁺-CH₃), 47.55
CDCl₃ (CH₂-N), 55.90 (CH₂-NH⁺), 57.61 (N-CH₂-Ph), 128.80
(aromat. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz] : 17.23 und 20.41 (jew. C-CH₂), 34.43 (NH⁺-CH₃), 45.40
DMSO-d₆ (CH₂-N), 53.67 (CH₂-NH⁺), 55.90 (N-CH₂-Ph), 127.89,
128.46 und 128.91 (jew. aromat. CH), 135.16 (quartern
aromat. C)

100

C₁₂H₁₅N₃ (201.27)

Ber.: C: 71.61 H: 7.51 N: 20.88

Gef.: C: 71.10 H: 7.59 N: 21.17

MS: M⁺ Ber.: 201.126

Gef.: 201.126

IR [Film]: 3030, 2947, 2856, 2823, 2195, 1643, 1496, 1455, 1438,
1351, 1106, 752, 698

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]:
 CDCl_3

1.68 (dddd, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 7 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}^{\text{A}}\text{-CH}_2$), 1.68 (dddd, $^3J = 7 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}^{\text{A}'}\text{-CH}_2$), 1.77 (dddd, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 7 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}^{\text{B}}\text{-CH}_2$), 1.77 (dddd, $^3J = 7 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}_2\text{-CH}^{\text{B}'}\text{-CH}_2$), 2.80 (dd, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}^{\text{M}}\text{-N}$), 2.80 (dd, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}^{\text{M}'}\text{-N}$), 3.31 (dd, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}^{\text{N}}\text{-N}^+$), 3.31 (dd, $^3J = 4.5 \text{ Hz}^*$, $^3J = 5.5 \text{ Hz}^*$, 1H, $\text{CH}^{\text{N}'}\text{-N}^+$), 3.79 (s, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 7.20 - 7.43 (m, 5H, aromat. CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ [50 MHz]:
 CDCl_3

21.97 und 23.31 (jew. C-CH_2), 50.83 und 51.66 (jew. $\text{CH}_2\text{-N}$), 59.41 ($\text{N-CH}_2\text{-Ph}$), 113.18 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 127.49, 128.24 und 128.72 (jew. aromat. CH), 136.22 (quartern. aromat. C)

95

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3$ (125.17)

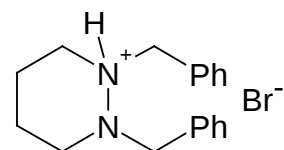
$^{13}\text{C-NMR}$ [50 MHz]:
 CDCl_3

21.61 und 23.37 (jew. C-CH_2), 43.02 (N-CH_3), 51.68 und 52.98 (jew. $\text{CH}_2\text{-N}$), 113.03 ($\text{C}\equiv\text{N}$)

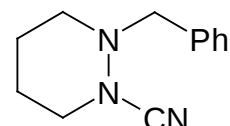
Fremdsignale: 33.35, 50.80, 126.93, 127.56, 128.50, 128.73, 128.94, 128.97, 129.65, 134.31, 136.58, 137.83

D. 3. 3. 1. 6. Umsetzung von 14 mit Bromcyan

1,2-Dibenzylhexahydropyridaziniumbromid (105)



1-Benzyl-2-cyano-hexahydropyridazin (100)



1,45 g (13,7 mmol) Bromcyan werden mit 3,30 g (12,4 mmol) 14 nach der Methode A (Reaktionszeit: 40 Stunden) umgesetzt. Man erhält 0,07 g (2 %) Hydrobromid 105 als farbloses Pulver. Aus dem Filtrat werden durch Kugelrohrdestillation mehrere Fraktionen erhalten. Bei der ersten Fraktion (70°C / 0,25 mm) handelt es sich um 0,40 g Benzylbromid. Die Fraktionen 2 - 4 (120 - 140°C / 0,1 mm) bestehen vor allem aus dem Edukt und 1-Benzyl-2-cyano-hexahydropyridazin 14. Durch analytische Gaschromatographie konnte ermittelt werden, dass vom Edukt 14 etwa 1,30 g (38 %) und vom Cyanamid 100 etwa 0,35 g (14 %) in den Fraktionen enthalten waren.

105

Fp.: 159 °C

C₁₈H₂₃BrN₂ (347.29)

Ber.: C: 62.40 H: 6.67 N: 7.56

Gef.: C: 62.71 H: 6.77 N: 7.98

MS: 266 (M⁺ - HBr)

80/82 (HBr)

IR [KBr]: 2984, 2947, 2925, 2857, 2679, 2638, 2573, 2517, 1495, 1472, 1455, 1433, 1426, 1141, 1040, 1029, 742, 735, 696, 531, 493

^1H -NMR [400 MHz]: 1.62 – 2.17 (m, 4H, C-CH₂-CH₂-C), 2.92 - 3.27 und 3.35 - 3.56 (m, 4H, CH₂-N), 4.29 - 4.46 und 4.63 - 4.81 (m, 4H, N-CH₂-Ph), 7.16 - 7.51 (m, 10H, aromat. CH), 12.97 (bs, 1H, N⁺H)
CDCl₃

^{13}C -NMR [100 MHz]: 18.60 und 20.40 (jew. C-CH₂), 46.81 (CH₂-N), 50.68 (CH₂-N⁺), 53.88 (N-CH₂-Ph), 56.90 (N⁺-CH₂-Ph), 128.18, 128.71, 128.98, 129.29, 129.98 und 131.44 (jew. aromat. CH), 134.94 (aromat. quartern. C)
CDCl₃

100

C₁₂H₁₅N₃ (201.27)

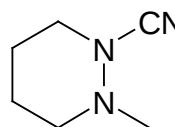
^{13}C -NMR [100 MHz]: 21.97 und 23.31 (jew. C-CH₂), 50.83 und 51.66 (jew. CH₂-N), 59.41 (N-CH₂-Ph), 113.18 (C≡N), 127.49, 128.24 und 128.72 (jew. aromat. CH), 136.22 (aromat. quartern. C)
CDCl₃

D. 3. 3. 2. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Pyridazinderivaten mit Bromcyan (Methode B)

11 mmol Bromcyan und 10 mmol des Pyridazinderivats werden in 60 ml Methylenchlorid gelöst. Die Lösung wird 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird an einer Kugelrohrkolonne destilliert.

D. 3. 3. 2. 1. Umsetzung von 9 mit Bromcyan

1-Cyano-2-methylhexahydropyridazin (95)



2,3 g (22 mmol) Bromcyan werden mit 2,3 g (20 mmol) 9 nach der Methode B umgesetzt. Man erhält 0,1 g (4 %) Cyanamid 95 als farblose Flüssigkeit nach Kugelrohrdestillation (90°C / 30 mm).

95

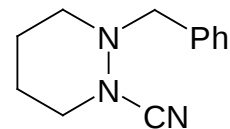
$C_6H_{11}N_3$ (125.17)

^{13}C -NMR [50 MHz]: 21.54 und 23.32 (jew. C-CH₂), 43.03 (N-CH₃), 51.68 und

CDCl₃ 52.97 (jew. N-CH₂), 113.01 (C≡N)

D. 3. 3. 2. 2. Umsetzung von 14 mit Bromcyan

1-Benzyl-2-cyano-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (100)



1,3 g (12,4 mmol) Bromcyan werden mit 3,0 g (11 mmol) 14 nach der Methode B umgesetzt. Man erhält 1,5 g (66 %) Cyanamid 100 als farblose Flüssigkeit nach Kugelrohrdestillation (120°C / 0,1 mm).

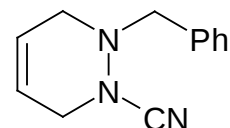
100

C₁₂H₁₅N₃ (201.27)

¹³C-NMR [100 MHz]: 21.97 und 23.31 (jew. C-CH₂), 50.83 und 51.66 (jew. CH₂-N), 59.41 (N-CH₂-Ph), 113.18 (C≡N), 127.49, 128.24 und 128.72 (jew. aromat. CH), 136.22 (quartern. aromat. C)
CDCl₃

D. 3. 3. 2. 3. Umsetzung von 13 mit Bromcyan

1-Benzyl-2-cyano-1,2,3,6-tetrahydropyridazin (106)



1,2 g (11 mmol) Bromcyan werden mit 2,6 g (10 mmol) 13 nach der Methode B umgesetzt. Kugelrohrdestillation (120°C / 0,04 mm) liefert das Cyanamid 106 in einer Ausbeute von 1,4 g (69 %) als farblose Flüssigkeit.

106

$C_{12}H_{13}N_3$ (199.25)

Ber.: C: 72.34 H: 6.58 N: 21.09

Gef.: C: 73.63 H: 6.75 N: 19.39

MS: 199 (M^+)

IR [Film]: 3086, 3030, 2923, 2838, 2801, 2200, 1603, 1495, 1454, 1390, 1373, 1343, 1312, 1281, 1178, 1153, 1115, 1073, 1055, 1029, 1008, 988, 913, 841, 819, 735, 698, 654, 637, 534

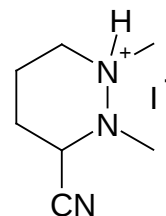
1H -NMR [400 MHz]: 3.31 (ddt, $^3J = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, $^5J = 2 \text{ Hz}^*$, 2H, CH_2-N-CH_2), 3.74 (ddt, $^3J = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 2 \text{ Hz}^*$, $^5J = 2 \text{ Hz}^*$, 2H, CH_2-N-CN), 3.84 (s, 2H, $N-CH_2-Ph$), 5.74 (dt, $^3J = 10 \text{ Hz}$, $^3J = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 2 \text{ Hz}^*$, 1H, olefin. CH), 5.79 (dt, $^3J = 10 \text{ Hz}$, $^3J = 2.5 \text{ Hz}^*$, $^4J = 1.5 \text{ Hz}^*$, 2H, olefin. CH), 7.19 - 7.36 (m, 5H, aromat. CH)

^{13}C -NMR [100 MHz]: 49.39 und 50.63 (jew. CH_2-N), 58.95 ($N-CH_2-Ph$), 113.15 ($C\equiv N$), 122.51 und 124.49 (jew. olefin. CH), 127.68, 128.33 und 128.76 (jew. aromat CH), 135.81 (quarten. aromat. C)

D. 3. 3. 3. Umsetzung mit Iodcyan

D. 3. 3. 3. 1. Umsetzung von 9 mit Iodcyan

3-Cyano-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (107)



1,5 g (9,7 mmol) Iodcyan werden in 20 ml absolutem Diethylether gelöst. Zur Lösung wird innerhalb von 20 Minuten 1,0 g (8,8 mmol) 9, gelöst in 20 ml absolutem Diethylether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird zwei Tage bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird der braune Niederschlag abgezogen. Nach Umkristallisieren aus einem 1 : 2 - Gemisch von Ethanol und Essigsäureethylester werden 1,7 g (73 %) 107 als hellgelbes Pulver erhalten.

107

Fp.: 126°C

C₇H₁₄IN₃ (267.11)

Ber.: C: 31.48 H: 5,28 N: 15.73

Gef.: C: 31.68 H: 5.19 N: 14.90

MS: 139 (R), 128 (HI)

IR [KBr]: 2964, 2930, 2902, 2872, 2845, 2778, 2711, 2628, 2600, 2582, 2545, 2517, 2486, 2237 (w), 1450, 1419, 979

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz]: 2.09 – 2.31 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.04 (s, 3H, N-CH_3), 3.07 (s, 3H, $\text{N}^+\text{-CH}_3$), 3.28 – 3.52 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.61 – 4.75 (m, 1H, CH-CN)
Aceton- d_6

$^{13}\text{C-NMR}$ [100 MHz]: 20.10 (CH_2), 26.98 ($\text{CH}_2\text{-CH}$), 39.93 (N-CH_3), 41.32 ($\text{N}^+\text{-CH}_3$), 54.76 (CH-CN), 55.48 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 118.60 ($\text{C}\equiv\text{N}$)
Aceton- d_6

D. 4. Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen

D. 4. 1. Allgemeine Bemerkungen zu den Röntgenstrukturanalysen

Für alle Röntgenstrukturanalysen wurde unter polarisiertem Licht ein kleiner farbloser Einkristall ausgesucht und in ein Markröhrchen aus Lindemannglas gebracht. Die Arbeitsschritte konnten ohne Verwendung von Schutzgas durchgeführt werden, da die Kristalle entweder völlig luftunempfindlich waren oder erst nach wochenlangem Stehen der Substanzen an der Luft eine Veränderung eintrat.

Die Datensätze wurden mit einem IPDS-Einkristalldiffraktometer bzw. einem Vierkreisdiffraktometer AED2 der Firma STOE gemessen. Hieraus wurde die jeweilige Raumgruppe mit Hilfe des Programms Platon99⁶³⁾ bestimmt. Die Berechnungen der Kristallstrukturen wurde mit dem Programm SHELXS-97⁶⁴⁾ und die Verfeinerung mit SHELXL-97⁶⁵⁾ durchgeführt. Angaben zur Messung und zu den ermittelten Ortskoordinaten, Temperaturfaktoren, Abständen und Winkel finden sich in den folgenden Tabellen. Die in Klammern aufgeführten Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzten angegebenen Stellen. Bei keiner Verbindung traten Abweichungen von den bekannten Werten⁴⁶⁾ für Atomabstände und Bindungswinkel für die entsprechenden Bindungstypen auf. Alle im allgemeinen Teil B aufgeführten Abbildungen sind mit Hilfe des Programms ORTEP-III⁶⁶⁾ aus den Daten der Röntgenstrukturanalysen erstellt worden. Um die Abbildungen möglichst übersichtlich zu gestalten sind bei allen Verbindungen mit Ausnahme von 15 die Wasserstoffatome weggelassen worden. Im Fall der Verbindung 15 soll durch die Wasserstoffatome gezeigt werden, dass der mittlere Ring in der Sesselkonformation vorliegt.

D. 4. 1. Röntgenstrukturanalyse von 21

Tab.1a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 6H,13H-1,4,8,11-Tetrahydrobis(pyridazino[1,2-a:1',2'-d][1,2,4,5]-s-tetrazin (21).

Summenformel	C ₁₀ H ₁₆ N ₄
Gitterkonstanten	a = 653(3) pm, α = 73.2(3)° b = 775(2) pm, β = 84.9(5)° c = 1068(3) pm, γ = 88.6(5)°
Zellvolumen	V = 515.17·10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2
Dichte (berechnet)	ρ = 1.239 g/cm ³
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K α ; λ = 71,073 pm
Messbereich	3.81° < 2θ < 55.0°
Zahl der gemessenen Reflexe	4288
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe, R _(int)	2119, 14.79 %
Zahl der verfeinerten Parameter	191
Verhältnis Reflexe : Parameter	11.1
Absorptionskoeffizient	μ = 0.8 cm ⁻¹
Gütefaktoren	wR ₂ (F ²) = 19.27 % R ₁ (F) = 27.52 % R ₁ (F) = 8.29 % für 460 Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)
maximale und minimale Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	+0.24/-0.20

Tab.1b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 21.

Atom	x	y	z	B_{iso}
N11	0.5480(9)	0.6065(8)	0.3698(7)	3.8(2)
N12	0.3987(9)	0.4593(7)	0.4015(7)	3.7(2)
C11	0.663(2)	0.615(2)	0.2382(9)	4.4(2)
C12	0.519(2)	0.615(2)	0.141(2)	5.4(2)
C13	0.325(2)	0.573(2)	0.172(2)	5.3(2)
C14	0.234(2)	0.520(2)	0.3095(9)	4.0(2)
C15	0.697(2)	0.551(1)	0.4670(9)	3.7(2)
N21	0.8964(9)	0.1031(8)	0.3910(7)	3.8(2)
N22	1.0586(9)	-0.0307(8)	0.3765(7)	3.9(2)
C21	0.740(2)	0.091(2)	0.306(1)	4.7(2)
C22	0.829(2)	0.118(2)	0.169(2)	6.2(3)
C23	1.029(2)	0.101(2)	0.140(2)	5.8(3)
C24	1.173(2)	0.045(2)	0.246(1)	4.7(2)
C25	0.798(2)	0.0345(9)	0.5268(9)	3.6(2)

Tab.1c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 21

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
N11	453(35)	477(33)	464(45)	-23(26)	32(32)	-101(30)
N12	471(33)	324(30)	601(47)	-81(24)	56(32)	-157(29)
C11	466(45)	715(56)	479(62)	-6(40)	68(44)	-165(42)
C12	625(53)	788(57)	610(71)	-89(39)	97(52)	-201(47)
C13	605(53)	803(55)	586(71)	-52(39)	-56(51)	-174(45)
C14	276(37)	608(50)	647(67)	60(34)	-43(38)	-183(40)
C15	337(38)	377(40)	686(69)	-23(30)	88(40)	-186(38)
N21	378(33)	471(33)	601(51)	-10(26)	-38(32)	-157(31)
N22	467(33)	462(34)	627(50)	18(26)	-67(33)	-241(32)
C21	429(45)	652(58)	688(76)	-2(42)	-167(45)	-121(48)
C22	737(66)	969(68)	569(77)	-253(47)	-89(58)	-25(49)
C23	772(62)	864(60)	606(70)	-271(44)	158(56)	-326(50)
C24	577(47)	700(57)	465(63)	-164(42)	165(45)	-169(42)
C25	353(37)	426(40)	571(67)	-36(32)	54(39)	-158(38)

Tab.1d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 21.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N11-N12	1.463(10)	N21-N22	1.494(9)
N11-C11	1.507(11)	N21-C21	1.457(11)
N11-C15	1.456(11)	N21-C25	1.481(11)
N12-C14	1.491(12)	N22-C24	1.487(11)
C11-C12	1.462(12)	C21-C22	1.480(13)
C12-C13	1.307(11)	C22-C23	1.321(11)
C13-C14	1.476(13)	C23-C24	1.483(13)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N12-N11-C11	107.6(6)	N22-N21-C21	106.7(6)
N12-N11-C15	105.6(5)	N22-N21-C25	105.6(6)
C11-N11-C15	106.4(6)	C21-N21-C25	106.2(6)
N11-N12-C14	106.3(6)	N21-N22-C24	106.9(6)
N12-C14-C13	110.7(6)	N22-C24-C23	110.9(7)
C14-C13-C12	122.3(9)	C24-C23-C22	121.6(8)
C13-C12-C11	122.0(8)	C23-C22-C21	121.9(9)
C12-C11-N11	111.5(7)	C22-C21-N21	111.2(7)

D. 4. 2. Röntgenstrukturanalyse von 32

Tab.2a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 1-Allyl-1,2-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridaziniumbromid (32)

Summenformel	C ₉ H ₁₇ BrN ₂
Gitterkonstanten	a = 718.6(1) pm, α = 90° b = 1589.6(2) pm, β = 97.68(2)° c = 975.6(1) pm, γ = 90°
Zellvolumen	V = 1104.41 · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	ρ = 1.402 g/cm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K _α ; λ = 71.073 pm
Messbereich	3.81 < 2θ < 50.0°
Zahl der gemessenen Reflexe	10242
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe, R _(int)	1936, 3.87 %
Zahl der verfeinerten Parameter	177
Verhältnis Reflexe : Parameter	10.9
Absorptionskoeffizient	μ = 36.8 cm ⁻¹
Gütefaktoren	wR ₂ (F ²) = 5.66 % R ₁ (F) = 3.31 % R ₁ (F) = 2.29 % für 1579 Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)
maximale und minimale Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	+0.36/-0.28

Tab.2b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 32.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Br1	0.80019(3)	0.36592(1)	0.16696(3)	3.940(8)
N1	0.1884(3)	0.1508(2)	0.3937(2)	3.48(4)
N2	0.3131(3)	0.1586(2)	0.2844(3)	3.71(4)
C3	0.4772(4)	0.2127(2)	0.3320(4)	4.75(6)
C4	0.4241(5)	0.2917(2)	0.3933(4)	5.62(7)
C5	0.2589(5)	0.3032(2)	0.4326(4)	5.16(6)
C6	0.1113(4)	0.2383(2)	0.4169(4)	4.07(5)
C11	0.2826(5)	0.1158(3)	0.5282(4)	5.01(7)
C121	0.0223(4)	0.0946(2)	0.3427(3)	3.81(5)
C122	-0.0720(4)	0.1152(2)	0.2008(3)	4.33(5)
C123	-0.1232(5)	0.0573(3)	0.1098(5)	6.47(8)
C21	0.3789(5)	0.0760(2)	0.2460(4)	5.10(6)

Tab.2c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 32

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br1	468(2)	489(2)	553(2)	5(1)	115(1)	33(2)
N1	389(9)	530(11)	416(11)	27(8)	100(8)	90(9)
N2	421(10)	552(11)	462(12)	15(8)	146(9)	63(9)
C3	470(14)	747(19)	593(18)	-82(13)	97(13)	148(15)
C4	692(19)	764(20)	675(20)	-257(16)	78(15)	-7(16)
C5	766(19)	585(16)	610(18)	-107(14)	84(15)	-61(14)
C6	527(14)	519(14)	510(17)	49(11)	113(13)	-15(12)
C11	507(15)	890(24)	512(17)	36(15)	81(13)	244(16)
C121	447(12)	447(13)	579(15)	1(11)	168(11)	14(12)
C122	462(12)	600(17)	594(17)	0(11)	109(11)	-40(13)
C123	755(21)	863(25)	803(26)	10(18)	8(19)	-260(21)
C21	614(17)	642(18)	734(21)	147(14)	279(17)	62(16)

Tab.2d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 32.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.488(3)	C6-C5	1.475(4)
N1-C6	1.523(3)	C5-C4	1.308(5)
N1-C11	1.502(4)	C4-C3	1.467(5)
N1-C121	1.518(3)	C121-C122	1.495(4)
N2-C3	1.484(3)	C122-C123	1.302(4)
N2-C21	1.458(4)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C1	107.3(2)	C3-N2-C21	109.2(2)
N2-N1-C11	114.4(2)	N1-C6-C5	112.6(2)
N2-N1-C121	109.6(2)	C6-C5-C4	122.8(3)
C6-N1-C11	109.7(2)	C5-C4-C3	122.3(3)
C6-N1-C121	107.4(2)	C4-C3-N2	112.7(2)
C11-N1-C121	108.1(2)	N1-C121-C122	114.4(2)
N1-N2-C3	110.7(2)	C121-C121-C123	122.1(3)
N1-N2-C21	110.9(2)		

D. 4. 3. Röntgenstrukturanalyse von 35

Tab.3a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 1-Cyanomethyl-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (35).

Summenformel	$C_8H_{16}IN_3$
Gitterkonstanten	$a = 664.8(2) \text{ pm}, \quad \alpha = 100.60(3)^\circ$ $b = 836.9(2) \text{ pm}, \quad \beta = 105.19(3)^\circ$ $c = 1075.9(2) \text{ pm}, \quad \gamma = 98.65(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 555.26 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.681 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo- K_α ; $\lambda = 71.073 \text{ pm}$
Messbereich	$3.81^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	4877
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe, $R_{(\text{int})}$	1767, 3.20 %
Zahl der verfeinerten Parameter	174
Verhältnis Reflexe : Parameter	10.2
Absorptionskoeffizient	$\mu = 28.4 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$wR_2(F^2) = 5.26 \%$ $R_1(F) = 2.36 \%$ $R_1(F) = 2.14 \%$ für 1655 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
maximale und minimale Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0.53/-0.73

Tab.3b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 35.

Atom	x	y	z	B_{iso}
II	0.91863(3)	0.78200(2)	0.10350(2)	3.43(2)
N1	0.6454(4)	0.2928(3)	0.2242(2)	2.34(4)
N2	0.8374(4)	0.3424(3)	0.3430(3)	2.59(4)
C3	0.9042(6)	0.1925(4)	0.3808(4)	3.35(6)
C4	0.7337(7)	0.0867(5)	0.4156(4)	4.04(7)
C5	0.5321(6)	0.0350(4)	0.2987(4)	3.67(6)
C6	0.4707(5)	0.1873(4)	0.2579(3)	2.87(5)
C12	0.6809(6)	0.2064(5)	0.0984(3)	3.46(6)
C111	0.5714(6)	0.4484(4)	0.1980(3)	2.87(6)
C112	0.5610(5)	0.5564(4)	0.3178(3)	3.10(6)
N113	0.5508(6)	0.6467(4)	0.4074(3)	4.33(6)
C21	1.0153(6)	0.4455(5)	0.3187(4)	3.73(7)

Tab.3c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 35

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
II	392(2)	440(2)	462(2)	53(1)	116(1)	131.4(9)
N1	241(12)	324(11)	266(10)	15(10)	39(10)	16(9)
N2	245(12)	358(12)	307(10)	1(10)	6(10)	57(9)
C3	350(17)	419(16)	455(16)	114(14)	33(15)	87(13)
C4	547(21)	434(17)	540(18)	104(16)	69(17)	210(15)
C5	432(19)	366(16)	555(18)	-7(14)	115(16)	128(14)
C6	277(15)	403(15)	394(14)	21(12)	103(13)	90(12)
C12	438(19)	508(18)	322(14)	95(16)	112(14)	-13(13)
C111	339(16)	397(15)	338(13)	48(13)	60(13)	130(12)
C112	324(15)	348(14)	476(15)	53(13)	77(13)	101(13)
N113	550(19)	448(15)	600(16)	120(14)	166(15)	0(13)
C21	314(16)	517(19)	510(17)	-6(15)	54(16)	110(15)

Tab.3d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 35.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.482(3)	C6-C5	1.506(4)
N1-C6	1.516(4)	C5-C4	1.518(5)
N1-C12	1.506(4)	C4-C3	1.505(5)
N1-C111	1.506(3)	C111-C112	1.461(4)
N2-C3	1.483(3)	C112-N113	1.133(4)
N2-C21	1.469(4)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C12	115.49(21)	C3-N2-C21	108.86(25)
N2-N1-C6	108.05(19)	N1-C6-C5	113.11(25)
N2-N1-C111	108.39(19)	C6-C5-C4	109.13(25)
C6-N1-C12	110.92(23)	C5-C4-C3	109.66(26)
C6-N1-C111	107.35(22)	C4-C3-N2	111.80(26)
C12-N1-C111	106.34(21)	N1-C111-C112	111.83(21)
C21-N2-N1	111.47(21)	C111-C112-N113	176.14(30)
C3-N2-N1	110.41(19)		

D. 4. 4. Röntgenstrukturanalyse von 40

Tab.4a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 1-Cyanomethyl-1,2,4,5-tetramethylhexahydropyridaziniumiodid (40)

Summenformel	$C_{10}H_{20}IN_3$
Gitterkonstanten	$a = 711.9(2) \text{ pm}, \alpha = 104.12(3)^\circ$ $b = 902.6(3) \text{ pm}, \beta = 104.57(3)^\circ$ $c = 1150.1(4) \text{ pm}, \gamma = 93.63(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 687.50 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.494 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE AED 2
Röntgenstrahlung	Mo- K_α ; $\lambda = 71,073 \text{ pm}$
Messbereich	$3.0^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$,
Zahl der gemessenen Reflexe	3973
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe	2430
Zahl der verfeinerten Parameter	207
Verhältnis Reflexe : Parameter	11.7
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23.0 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$wR_2(F^2) = 9.06 \%$ $R_1(F) = 4.82 \%$ $R_1(F) = 3.45 \%$ für 2050 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
maximale und minimale	
Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+1.06/-0.49

Tab.4b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 40.

Atom	x	y	z	B_{iso}
I1	0.35882(5)	0.74565(4)	0.06635(3)	5.30(2)
N1	0.1910(6)	0.3186(5)	0.2077(4)	4.82(8)
N2	0.3778(6)	0.3428(6)	0.3080(4)	5.37(9)
C3	0.444(1)	0.1919(9)	0.3159(7)	6.6(2)
C4	0.303(1)	0.0920(8)	0.3506(7)	6.8(2)
C41	0.296(2)	0.155(2)	0.4850(9)	8.8(3)
C5	0.103(1)	0.0653(7)	0.2528(6)	6.2(2)
C51	-0.061(2)	-0.026(2)	0.280(2)	8.8(3)
C6	0.0415(8)	0.2205(7)	0.2406(6)	4.8(1)
C12	0.207(1)	0.250(2)	0.0764(6)	6.8(2)
C111	0.1170(9)	0.4722(8)	0.2088(6)	5.5(2)
C112	0.1176(9)	0.5596(7)	0.3356(6)	5.7(2)
N113	0.1118(9)	0.6324(7)	0.4285(6)	7.9(2)
C21	0.530(1)	0.443(2)	0.2846(8)	7.5(2)

Tab.4c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 40

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
I1	557(3)	770(3)	731(3)	103(2)	252(2)	201(2)
N1	505(21)	825(28)	528(21)	145(20)	182(18)	186(20)
N2	522(23)	891(31)	581(24)	138(22)	105(19)	166(22)
C3	622(35)	1043(48)	701(37)	323(34)	61(30)	63(35)
C4	871(44)	787(41)	956(45)	412(35)	208(35)	275(34)
C41	1258(76)	1231(73)	985(57)	395(64)	321(53)	467(54)
C5	790(38)	775(37)	815(38)	236(30)	263(31)	204(30)
C51	1055(67)	921(58)	1530(88)	225(50)	405(66)	554(61)
C6	550(28)	732(32)	606(30)	157(24)	227(24)	181(25)
C111	623(33)	824(37)	715(34)	41(28)	138(28)	372(30)
C112	713(35)	687(34)	790(38)	156(27)	189(29)	238(31)
N113	1057(45)	910(39)	974(42)	350(34)	249(34)	120(33)
C12	577(36)	1427(71)	508(31)	118(40)	179(27)	104(36)
C21	502(34)	1374(71)	821(46)	-58(38)	59(33)	214(46)

Tab.4d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 40.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.488(5)	C4-C41	1.526(11)
N1-C111	1.514(7)	C4-C5	1.543(9)
N1-C12	1.522(7)	C5-C51	1.527(11)
N1-C6	1.519(7)	C5-C6	1.517(8)
N2-C21	1.482(9)	C111-C112	1.481(9)
N2-C3	1.486(8)	C112-N113	1.120(7)
C3-C4	1.495(10)		

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C111	109.0(4)	C3-C4-C41	112.4(7)
N2-N1-C12	114.8(4)	C3-C4-C5	108.7(5)
N2-N1-C6	107.3(4)	C41-C4-C5	114.1(7)
C6-N1-C12	112.1(5)	C4-C5-C51	114.9(7)
C6-N1-C111	107.1(4)	C4-C5-C6	109.0(5)
C12-N1-C111	106.3(5)	C51-C5-C6	108.9(5)
N1-N2-C21	110.5(4)	C5-C6-N1	113.3(4)
N1-N2-C3	109.9(4)	N1-C111-C112	111.8(4)
C21-N2-C3	110.6(5)	C111-C112-N113	175.8(6)
N2-C3-C4	112.8(5)		

D. 4. 5. Röntgenstrukturanalyse von 94

Tab.5a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 1,2-Dimethylhexahydropyridazinumbromid (94).

Summenformel	C ₆ H ₁₅ BrN ₂
Gitterkonstanten	a = 759.01(4) pm, α = 90° b = 1020.16(8) pm, β = 90° c = 1126.96(7) pm, γ = 90°
Zellvolumen	V = 872.62·10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	ρ = 1.485 g/cm ³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pca2 ₁
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K _α ; λ = 71,073 pm
Messbereich	3.81° < 2θ < 50.2°
Zahl der gemessenen Reflexe	7910
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe, R _(int)	1503, 5.48 %
Zahl der verfeinerten Parameter	98
Verhältnis Reflexe : Parameter	15.3
Absorptionskoeffizient	μ = 46.4 cm ⁻¹
Gütefaktoren	wR ₂ (F ²) = 8.31 % R ₁ (F) = 5.30 %
FLACK'scher Parameter	x = 0.00(4) R ₁ (F) = 3.64 % für 1123 Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)
maximale und minimale Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	+0.75/-0.64

Tab.5b Ortskoordinaten x y z , äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 94.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Br	0.0669(7)	0.28410(4)	0.64460(4)	4.00(3)
N1	0.007(8)	0.2779(4)	0.2207(5)	3.0(2)
N2	-0.137(7)	0.2761(4)	0.1969(4)	2.8(2)
C3	-0.19(2)	0.1728(6)	0.2925(5)	3.6(2)
C4	-0.14(2)	0.0590(6)	0.2233(5)	4.0(3)
C5	0.01(2)	0.0584(6)	0.2302(5)	3.8(2)
C6	0.06(2)	0.1684(5)	0.1516(5)	3.6(2)
C11	0.07(2)	0.3838(6)	0.1447(4)	4.3(2)
C21	-0.19(2)	0.3847(7)	0.2697(6)	4.7(3)
H1	0.03256	0.28(2)	0.3592	4.6

Tab.5c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 94

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	428.5	580(3)	511(3)	-1(6)	-85(8)	-42(4)
N1	271.9	410(19)	466(22)	-32(19)	-18(26)	41(29)
N2	244.3	373(17)	425(20)	15(16)	-45(22)	-20(43)
C3	281	505(25)	558(32)	-79(25)	2(27)	20(42)
C4	397.4	436(28)	688(37)	-76(32)	-116(28)	34(47)
C5	399.8	363(27)	690(31)	74(29)	-42(29)	-55(49)
C6	336	491(19)	528(23)	80(50)	-75(70)	32(39)
C11	469.9	432(24)	745(25)	-87(72)	133(70)	-100(43)
C21	443	504(34)	825(39)	65(35)	-10(33)	-34(59)

Tab.5d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 94.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.482(6)	N2-C3	1.474(8)
N1-C11	1.463(10)	C3-C4	1.501(9)
N1-H1	1.036(78)	C4-C5	1.521(8)
N1-C6	1.465(10)	C5-C6	1.476(10)
N2-C21	1.462(8)	N1-H1...Br	3.231

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C11	111.8(5)	N1-N2-C3	108.4(4)
N2-N1-H1	112.1(36)	C21-N2-C3	109.1(5)
N2-N1-C6	110.2(5)	N2-C3-C4	111.6(5)
C11-N1-H1	105.2(39)	C3-C4-C5	110.6(5)
C11-N1-C6	112.2(6)	C4-C5-C6	110.0(5)
H1-N1-C6	105.1(39)	C5-C6-N1	114.6(9)
N1-N2-C21	109.7(5)	N1-H1...Br	175.1

D. 4. 6. Röntgenstrukturanalyse von 105

Tab.6a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 1,2-Dibenzylhexahydropyridazinumbromid (105).

Summenformel	$C_{18}H_{23}BrN_2$
Gitterkonstanten	$a = 1326.2(2) \text{ pm}, \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 1725.4(2) \text{ pm}, \quad \beta = 97.81(2)^\circ$ $c = 786.92(7) \text{ pm}, \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$V = 1783.94 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.293 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1/c$
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K α ; $\lambda = 71,073 \text{ \AA}$
Messbereich	$3.27^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	13123
davon systematisch ausgelöscht	0
Zahl der unabhängigen Reflexe, $R_{(\text{int})}$	2941, 7.33 %
Zahl der verfeinerten Parameter	282
Verhältnis Reflexe : Parameter	10.4
Absorptionskoeffizient	$\mu = 23 \text{ cm}^{-1}$
Gütefaktoren	$wR_2(F^2) = 8.48 \% \quad R_1(F) = 6.27 \%$ $R_1(F) = 3.60 \% \text{ für } 1988 \text{ Reflexe}$ mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
maximale und minimale	
Restelektronendichte [$e/10^6 \text{ pm}^3$]	+0.47/-0.43

Tab.6b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 105.

Atom	x	y	z	B_{iso}
Br	0.89772(4)	0.62052(2)	0.18310(4)	4.35(2)
N1	0.8720(3)	0.6033(2)	0.5834(4)	2.83(6)
N2	0.7624(3)	0.6131(2)	0.5655(4)	3.43(6)
C3	0.7235(4)	0.5988(3)	0.7271(6)	4.34(9)
C4	0.7415(4)	0.5148(3)	0.7770(7)	5.2(2)
C5	0.8522(4)	0.4945(3)	0.7839(6)	4.34(9)
C6	0.8942(4)	0.5195(2)	0.6241(5)	3.30(7)
C11	0.9354(3)	0.6594(2)	0.7026(5)	3.39(7)
C111	1.0450(3)	0.6558(2)	0.6794(4)	3.10(7)
C112	1.0814(4)	0.6971(3)	0.5502(6)	4.34(9)
C113	1.1812(4)	0.6930(3)	0.5251(7)	5.5(2)
C114	1.2478(5)	0.6481(3)	0.6300(7)	5.4(2)
C115	1.2149(5)	0.6072(3)	0.7593(7)	5.3(1)
C116	1.1139(4)	0.6111(3)	0.7849(5)	4.34(9)
C21	0.7285(4)	0.6873(2)	0.4837(6)	3.95(8)
C211	0.6225(4)	0.6784(3)	0.3941(6)	4.26(9)
C212	0.5964(5)	0.6178(3)	0.2816(8)	6.6(2)
C213	0.4969(7)	0.6107(5)	0.204(2)	8.3(2)
C214	0.4258(6)	0.6620(5)	0.231(2)	7.9(2)
C215	0.4491(5)	0.7207(5)	0.337(1)	7.2(2)
C216	0.5471(5)	0.7294(4)	0.4202(8)	5.8(2)
H1	0.886(3)	0.611(2)	0.482(5)	2.9(7)

Tab.6c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von
105

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Br	851(4)	458(2)	341(2)	73(3)	69(2)	9(2)
N1	449(20)	342(14)	284(15)	-9(12)	57(14)	3(11)
N2	436(20)	451(15)	420(16)	-1(13)	64(15)	47(13)
C3	484(31)	658(26)	536(25)	-1(20)	133(25)	52(19)
C4	814(39)	674(26)	531(27)	-155(24)	198(27)	148(21)
C5	827(37)	361(19)	445(23)	-46(20)	49(24)	50(16)
C6	564(30)	298(17)	376(19)	18(16)	9(21)	-22(14)
C11	582(28)	326(18)	372(20)	-36(16)	40(20)	-30(15)
C111	502(25)	328(15)	325(17)	-55(15)	-23(17)	-29(13)
C112	539(31)	539(21)	551(25)	-56(19)	-7(23)	156(19)
C113	639(36)	750(29)	709(31)	-158(25)	102(29)	98(24)
C114	479(33)	746(28)	838(35)	-131(24)	42(31)	-146(26)
C115	609(35)	626(27)	689(29)	42(23)	-214(28)	-5(22)
C116	654(33)	540(22)	423(22)	-81(21)	-62(22)	53(18)
C21	539(29)	427(19)	527(23)	42(17)	78(23)	29(17)
C211	469(28)	585(22)	578(23)	31(19)	87(22)	152(19)
C212	657(37)	699(29)	1093(44)	-30(30)	-127(34)	-77(29)
C213	883(58)	902(46)	1264(59)	-281(42)	-214(47)	-39(43)
C214	545(45)	1153(55)	1246(58)	-72(39)	-69(43)	452(47)
C215	615(48)	1164(50)	968(45)	220(38)	206(41)	342(39)
C216	562(38)	908(35)	707(31)	168(26)	70(29)	95(27)

Tab.6d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 105.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.453(4)	C113-C114	1.364 (7)
N1-C11	1.518 (4)	C114-C115	1.359(7)
N1-H1	0.869	C115-C116	1.384(7)
N1-C6	1.502 (4)	C116-C111	1.384(5)
N2-C21	1.475 (4)	C21-C211	1.493(6)
N2-C3	1.459 (5)	C211-C212	1.385(7)
C3-C4	1.514(6)	C212-C213	1.381(9)
C4-C5	1.504(7)	C213-C214	1.329(11)
C5-C6	1.507(5)	C214-C215	1.326(10)
C11-C111	1.491(5)	C215-C216	1.383(9)
C111-C112	1.380(5)	C216-C211	1.370(6)
C112-C113	1.367(7)	N1-H1...Br	3.247
Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C11	116.7(2)	C112-C111-C116	117.6(4)
N2-N1-H1	103.1	C111-C112-C113	121.4(4)
N2-N1-C6	107.3(3)	C112-C113-C114	120.2(5)
C11-N1-H1	108.5	C113-C114-C115	120.0(5)
C11-N1-C6	113.9(3)	C114-C115-C116	120.1(5)
H1-N1-C6	106.4	C115-C116-C111	120.8(4)
N1-N2-C21	112.6(3)	N2-C21-C211	109.1(3)
N1-N2-C3	111.3(3)	C21-C211-C212	121.2(4)
C21-N2-C3	114.0(3)	C21-C211-C216	121.6(4)
N2-C3-C4	109.1(3)	C212-C211-C216	117.2(5)
C3-C4-C5	110.5(4)	C211-C212-C213	119.5(6)
C4-C5-C6	112.00(4)	C212-C213-C214	121.8(8)
C5-C6-N1	111.7 (3)	C213-C214-C215	120.0(8)
N1-C11-C111	111.4(3)	C214-C215-C216	120.4(7)
C11-C111-C112	120.9(3)	C215-C216-C211	121.2(6)
C11-C111-C116	121.5(3)	N1-H1...Br	170.2

D. 4. 7. Röntgenstrukturanalyse von 107

Tab.7a Kristallographische Daten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von 6-Cyano-1,2-dimethylhexahydropyridaziniumiodid (107).

Summenformel	C ₇ H ₁₄ IN ₃
Gitterkonstanten	a = 780.1(2) pm, α = 90° b = 701.6(2) pm, β = 98.96(5)° c = 1900.0(10) pm, γ = 90°
Zellvolumen	V = 1027.84 · 10 ⁶ pm ³
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	ρ = 1.726 g/cm ³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
Messtemperatur	293 K
Diffraktometer	STOE IPDS
Röntgenstrahlung	Mo-K _α ; λ = 71.073 pm
Messbereich	3.27° < 2θ < 50.0°
Zahl der gemessenen Reflexe	6687
davon systematisch ausgelöscht	4
Zahl der unabhängigen Reflexe, R _(int)	1652, 3.96 %
Zahl der verfeinerten Parameter	156
Verhältnis Reflexe : Parameter	10.6
Absorptionskoeffizient	μ = 30.7 cm ⁻¹
Gütefaktoren	wR ₂ (F ²) = 6.74 % R ₁ (F) = 3.28 % R ₁ (F) = 2.84 % für 1461 Reflexe mit F _o > 4σ(F _o)
maximale und minimale Restelektronendichte [e/10 ⁶ pm ³]	+0.81/-1.03

Tab.7b Ortskoordinaten x y z, äquivalenter Temperaturkoeffizient B_{iso} [10^4 pm^2] der Atome von 107.

Atom	x	y	z	B_{iso}
I	0.25793(3)	0.13090(3)	-0.08675(1)	3.88(2)
N1	0.3050(4)	0.3032(5)	0.0842(2)	3.19(5)
N2	0.1682(4)	0.4484(5)	0.0781(2)	3.17(5)
N31	0.3447(6)	0.7163(7)	0.2251(2)	5.76(8)
C3	0.1186(4)	0.5000(6)	0.1463(2)	3.63(6)
C4	0.0661(6)	0.3280(7)	0.1864(3)	4.74(8)
C5	0.2068(6)	0.1804(7)	0.1935(3)	4.82(8)
C6	0.2494(6)	0.1294(6)	0.1205(3)	4.18(7)
C11	0.4846(5)	0.3636(6)	0.1130(3)	3.82(7)
C21	0.2103(6)	0.6100(6)	0.0357(2)	3.97(7)
C31	0.2480(6)	0.6191(6)	0.1919(2)	3.92(7)
H1A	0.277(5)	0.275(7)	0.033(3)	4.1(8)

Tab.7c Koeffizienten U_{ij} [10^4 pm^2] des anisotropen Temperaturfaktors der Atome von 107

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I	513(2)	473(3)	487(2)	87.9(8)	82(1)	-115.1(8)
N1	460(14)	339(16)	436(14)	27(12)	147(11)	-28(11)
N2	407(13)	365(17)	426(12)	37(12)	37(10)	-32(11)
N31	912(24)	616(27)	623(19)	-32(20)	-6(18)	-210(18)
C3	405(16)	464(22)	522(17)	84(14)	103(13)	-58(14)
C4	546(21)	637(27)	703(24)	-61(18)	320(19)	-58(20)
C5	773(26)	448(25)	687(23)	-6(20)	381(21)	102(19)
C6	634(22)	346(24)	656(23)	-12(16)	246(19)	12(14)
C11	428(17)	432(25)	616(20)	84(14)	153(15)	31(15)
C21	552(21)	461(24)	476(18)	24(18)	16(15)	33(15)
C31	620(20)	411(24)	464(17)	95(16)	97(15)	-70(14)

Tab.7d Bindungslängen [Å] und –winkel [°] in 107.

Atome	Abstände	Atome	Abstände
N1-N2	1.464(4)	N31-C31	1.132(6)
N1-C11	1.483(5)	C3-C31	1.482(5)
N1-H1A	0.994	C3-C4	1.516(6)
N1-C6	1.501(5)	C4-C5	1.498(6)
N2-C21	1.457(5)	C5-C6	1.515(6)
N2-C3	1.458(4)	N1-H1A...I	3.453

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N2-N1-C11	117.8(3)	N2-C3-C31	114.2(3)
N2-N1-H1A	91.9	N2-C3-C4	112.0(3)
N2-N1-C6	109.9(3)	C31-C3-C4	111.7(3)
C11-N1-H1A	118.1	C3-C4-C5	110.3(3)
C11-N1-C6	112.7(3)	C4-C5-C6	110.1(4)
H1A-N1-C6	104.0	C5-C6-N1	110.5(3)
N1-N2-C21	111.0(3)	C3-C31-N31	177.3(5)
N1-N2-C3	113.3(2)	N1-H1A...I	165.1
C21-N2-C3	114.2(3)		

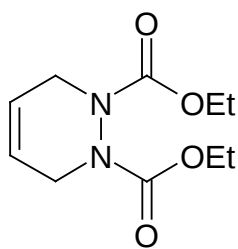
E. Literaturverzeichnis:

- 1) A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **78**, 253 (1851)
- 2) A. C. Cope und E. R. Trumbull, *Org. Reactions* **Vol. 11**, 317 (1960)
- 3) A. W. Hofmann, *Ber.* **14**, 494 (1881)
- 4) M. L. Dhar, E. D. Hughes, C. K. Ingold, A. M. M. Mandour, G. A. Maw und L. I. Woolf, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2093
- 5) J. F. Bunnett, *Angew. Chem.* **74**, 731 (1962)
- 6) A. C. Cope, N. A. LeBel, H. Lee und W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4720 (1957)
- 7) P. A. S. Smith und S. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 509 (1952)
- 8) G. Wittig und R. Polster, *Liebigs Ann. Chem.* **599**, 13 (1956)
- 9) G. Wittig, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 6 (1974)
- 10) E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **199**, 281 (1879)
- 11) C. Harries und T. Haga, *Ber.* **31**, 56 (1898)
- 12) F. Klages und G. Nöber, *Liebigs Ann. Chem.* **547**, 39 (1941)
- 13) P. Aeberli und W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.* **34**, 2715 (1969)
- 14) P. Aeberli und W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.* **34**, 2720 (1969)
- 15) R. Askani und K. M. Müller, *Tetrahedron Lett.* **25**, 5641 (1984)
- 16) K. M. Müller, *Dissertation*, Universität Gießen 1987
- 17) I. Alfter, *Dissertation*, Universität Gießen 1989
- 18) M. Bibrowski, *Dissertation*, Universität Gießen 1993
- 19) T. Saalman, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1994
- 20) J. von Braun, *Ber.* **33**, 1438 (1900)
- 21) R. Scholl und W. Nörr, *Ber.* **33**, 1550 (1900)
- 22) H. A. Hageman, *Organic Reactions* **Vol. 7**, 196 (1953)
- 23) J. von Braun, *Ber.* **49**, 2624 (1916)
- 24) G. Fodor und S. Abidi, *Tetrahedron Lett.* **12**, 1369 (1971)
- 25) J. V. Paukstelis und M. Kim, *J. Org. Chem.* **39**, 1494 (1974)
- 26) J. von Braun und Engel, *Liebigs Ann. Chem.* **436**, 299 (1924)
- 27) J. von Braun und Kohler, *Ber.* **51**, 79 (1918)
- 28) R. C. Elderfield und H. A. Hagemann, *J. Org. Chem.* **14**, 605 (1949)

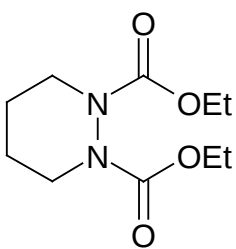
- 29) J. von Braun, *Ber.* **42**, 2035 (1909)
- 30) S. Siddiqui, S. Begum und B. S. Siddiqui, *Z. Naturforsch.* **37B**, 1481 (1982)
- 31) N. N. Ogimachi und H. W. Kruse, *J. Org. Chem.* **26**, 1641 (1961)
- 32) R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, K. A. F. Record und R. Scattergood, *J. Chem. Soc. P. II* **1974**, 415
- 33) P. Baranger und J. Levisalles, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 704
- 34) B. T. Gillis und P. E. Beck, *J. Org. Chem.* **27**, 1947 (1962)
- 35) O. Diels, J. H. Blom und W. Koll, *Liebigs Ann. Chem.* **443**, 242 (1925)
- 36) D. Mackay, U. F. Marx und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4793
- 37) H. R. Snyder und J. G. Michels, *J. Org. Chem.* **28**, 1144 (1963)
- 38) J. E. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6374 (1969)
- 39) S. F. Nelsen und P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3138 (1972)
- 40) V. J. Baker, A. R. Katritzky, J. Majoral, A. R. Martin und J. M. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5748 (1976)
- 41) P. Rademacher, H. Breier und R. Poppek, *Chem. Ber.* **112**, 853 (1979)
- 42) R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, A. R. Martin, D. L. Ostercamp, A. C. Richards und J. M. Sullivan, *J. Chem. Soc. P. II* **1974**, 948
- 43) A. R. Katritzky, V. J. Baker, M. Camalli, R. Spagna und A. Vaciago, *J. Chem. Soc. P. II* **1980**, 1733
- 44) F. Klages und H. Wolf, *Chem. Ber.* **92**, 1842 (1959)
- 45) *Organikum*, 17. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, S. 203 (1988)
- 46) A. F. Hollemann und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter (1985)
- 47) S. F. Nelsen, P. J. Kinlen und D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7045 (1981)
- 48) J. Dale und T. Sigvartsen, *Acta Chem. Scand.* **45**, 1064 (1991)
- 49) J. E. Mills, C. A. Maryanoff, R. M. Crossover, L. Scott und D. F. McComsey, *Org. Prep. Proc. Int.* **16**, 97 (1984)
- 50) G. O. Nevstad und J. Songstad, *Acta. Chem. Scand.* **38**, 469 (1984)
- 51) J. E. Mills, C. A. Maryanoff, D. F. McComsey, R. C. Stanzione und L. Scott, *J. Org. Chem.* **52**, 1857 (1987)
- 52) J. Rabiant und G. Wittig, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 798
- 53) E. B. Sanders, H. V. Secor und J. I. Seeman, *J. Org. Chem.* **43**, 324 (1978)

- 54) K. Honda, S. Inoue und K. Sato, *J. Org. Chem.* **57**, 428 (1992)
- 55) S. H. Pine, *Org. React.* **18**, 403 (1970)
- 56) J. von Braun und Schwartz, *Chem. Ber.* **35**, 1279 (1902)
- 57) B. H. Lee, M. F. Clothier und D. A. Pickering, *Tetrahedron Lett.* **38**, 6119 (1997)
- 58) N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Auflage, VCH (1988)
- 59) B. H. Lee und M. F. Clothier, *J. Org. Chem.* **62**, 1863 (1997)
- 60) J. Homer und M. C. Perry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 373
- 61) C. Cobas, J. Cruces und J. Sardina, **MestRe-C 2.3a**, *Magnetic Resonance Companion*, Universidade de Santiago de Compostela, Spanien (2000)
- 62) G. Ciamician, *Chem. Ber.* **20**, 1369 (1887)
- 63) A. L. Spek, **PLATON**, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Niederlande (1999)
- 64) G. M. Sheldrick, **SHELXS-97**, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen (1997)
- 65) G. M. Sheldrick, **SHELXL-97**, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen (1997)
- 66) M. N. Burnett und C. K. Johnson, **Ortep-III**, *Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Tennessee, USA (1996)

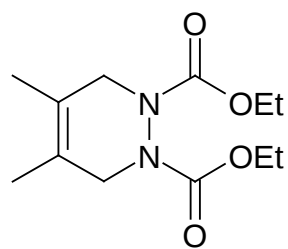
F. Formelverzeichnis



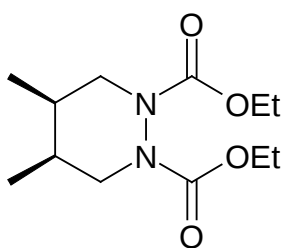
1



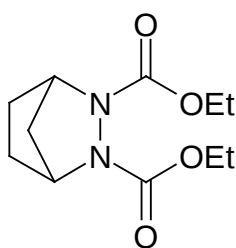
2



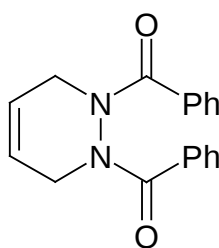
3



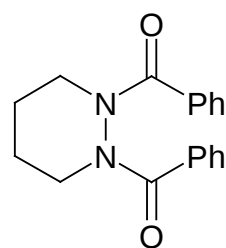
4



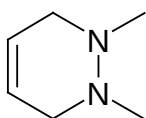
5



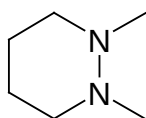
6



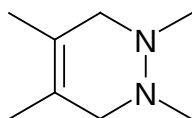
7



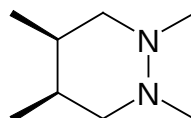
8



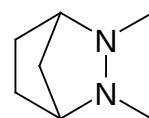
9



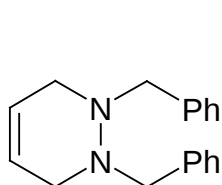
10



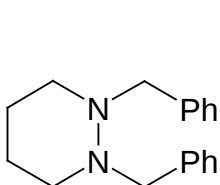
11



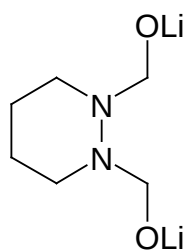
12



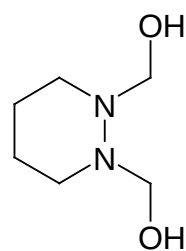
13



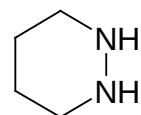
14



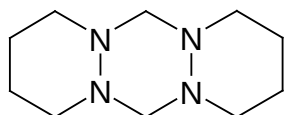
15



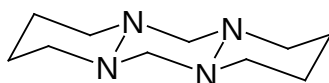
16



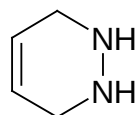
17



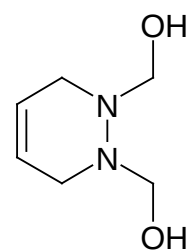
18



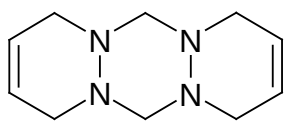
18e



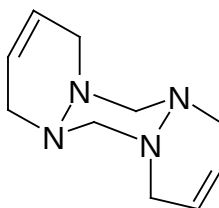
19



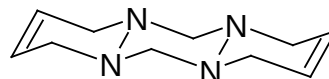
20



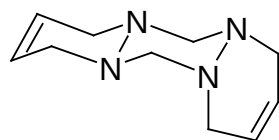
21



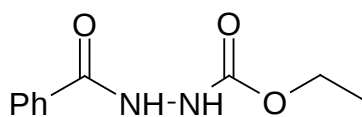
21da



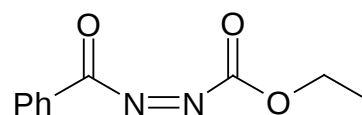
21e



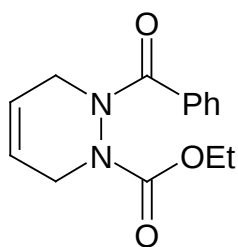
21ma



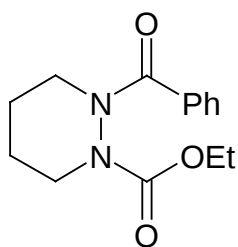
22



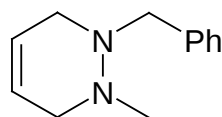
23



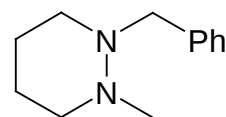
24



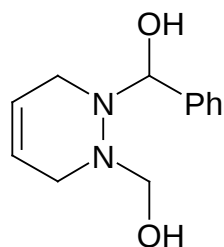
25



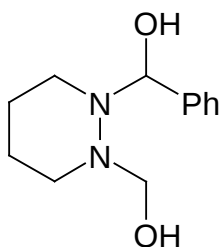
26



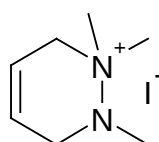
27



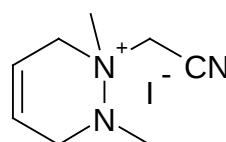
28



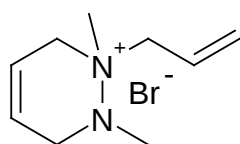
29



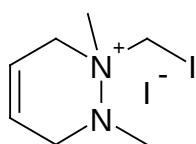
30



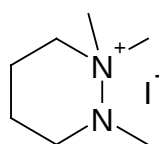
31



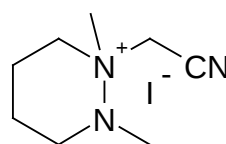
32



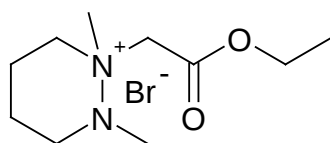
33



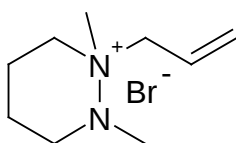
34



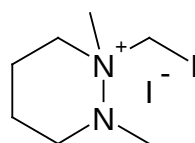
35



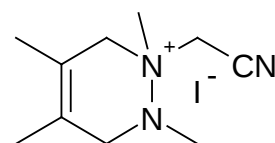
36



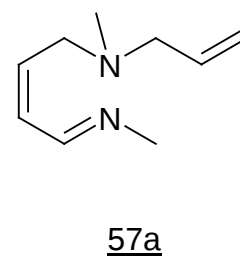
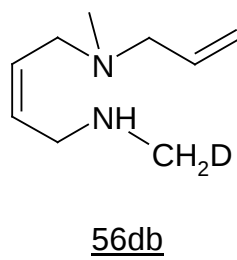
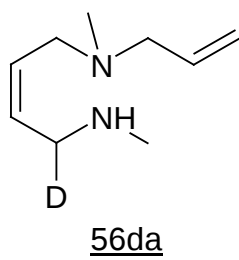
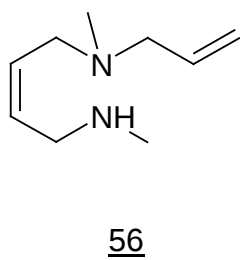
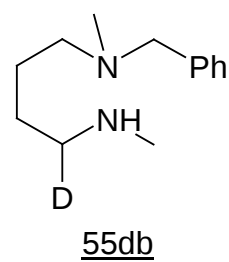
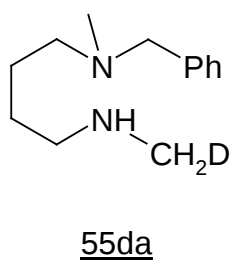
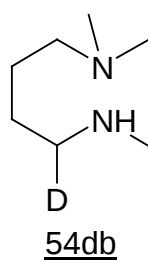
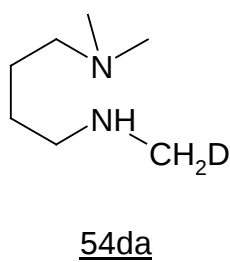
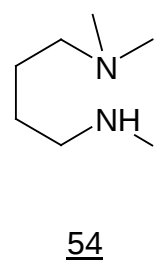
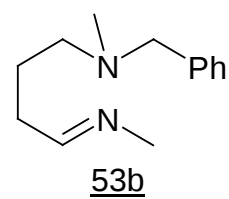
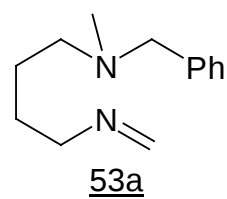
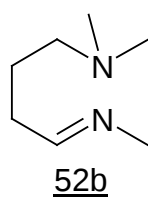
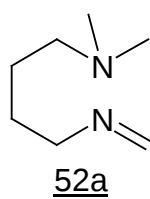
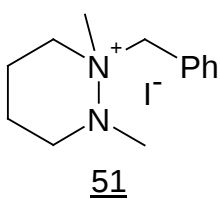
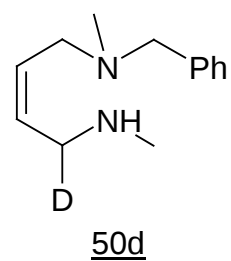
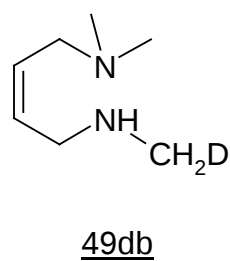
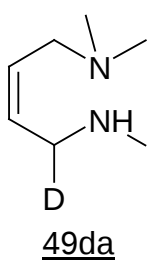
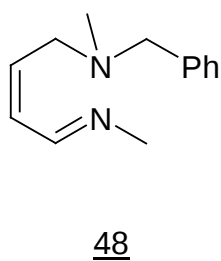
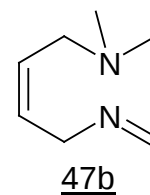
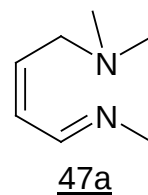
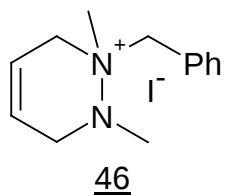
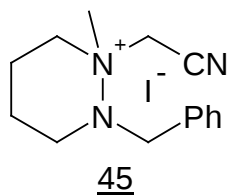
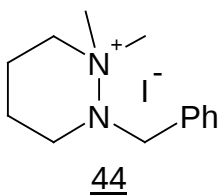
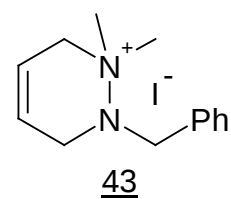
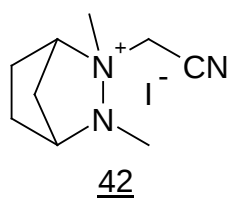
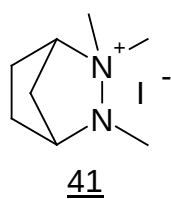
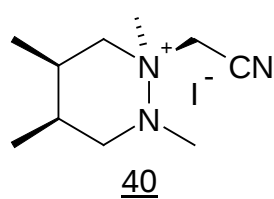
37

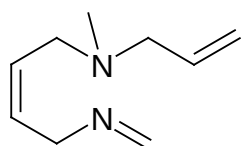


38

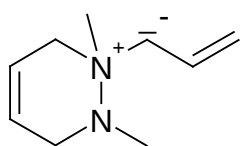


39

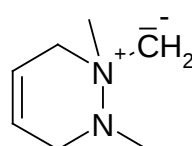




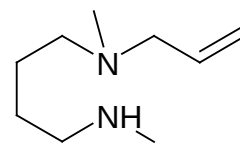
57b



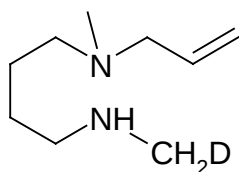
58



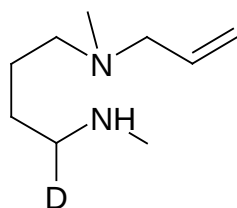
59



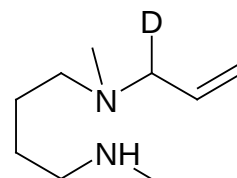
60



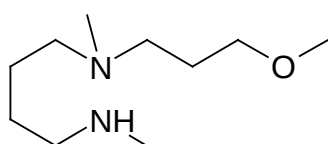
60da



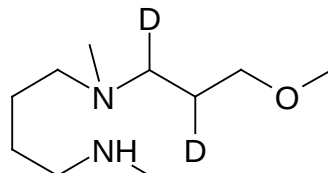
60db



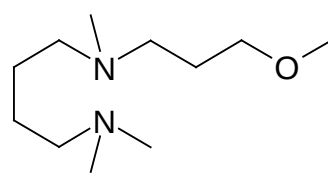
60dc



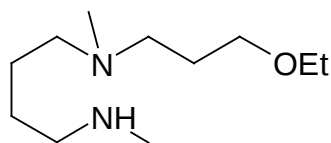
61



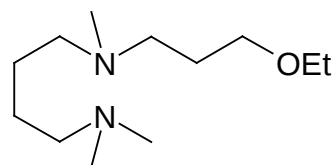
61d



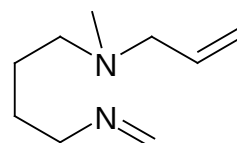
62



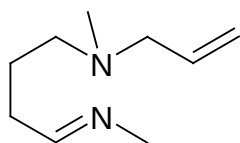
63



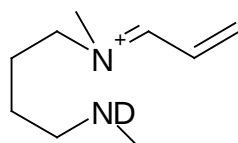
64



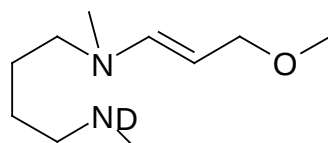
65a



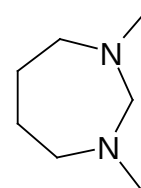
65b



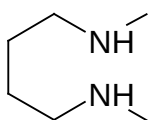
66



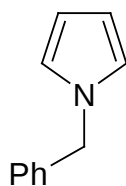
67



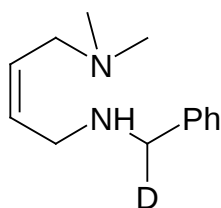
68



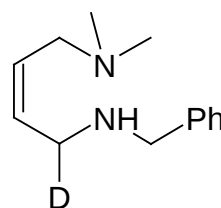
69



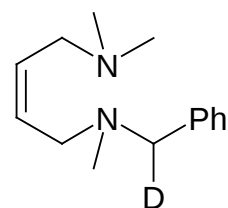
70



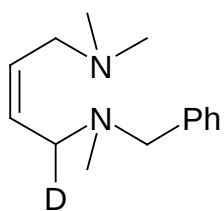
71da



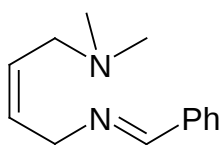
71db



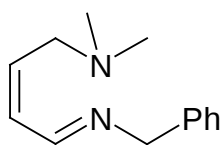
72da



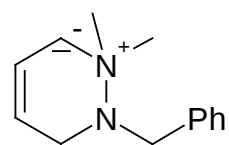
72db



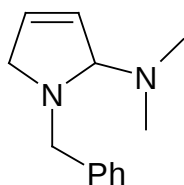
73a



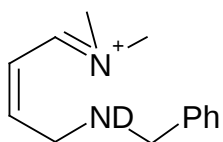
73b



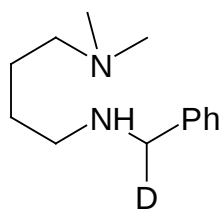
74



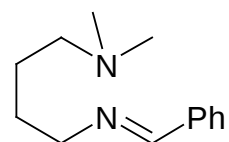
75



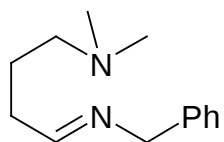
76



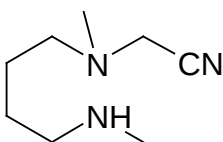
77d



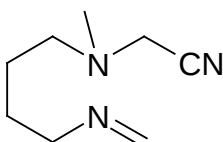
78a



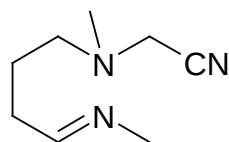
78b



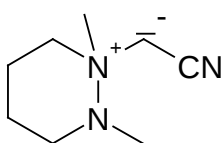
79



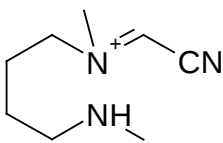
80a



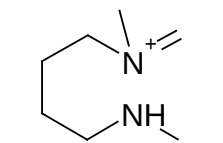
80b



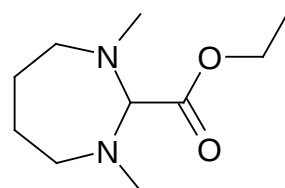
81



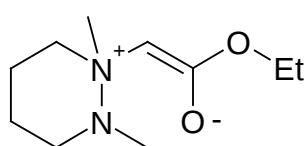
82



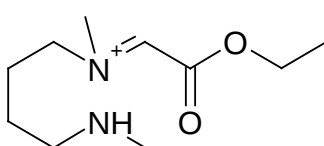
83



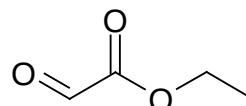
84



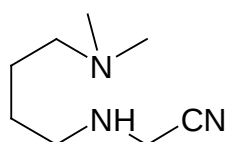
85



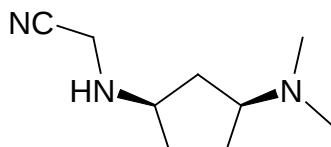
86



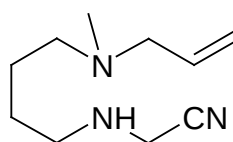
87



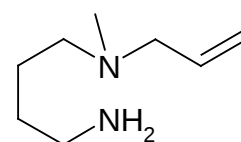
88



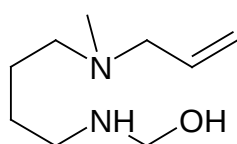
89



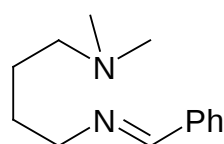
90



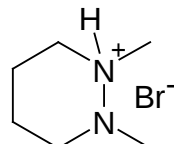
91



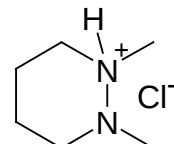
92



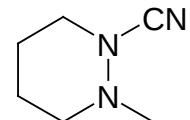
93



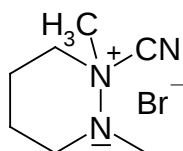
94



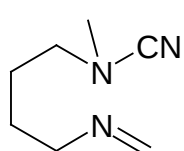
94'



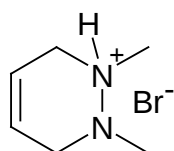
95



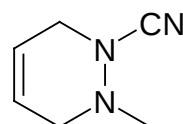
96



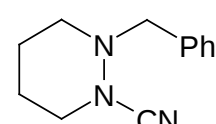
97



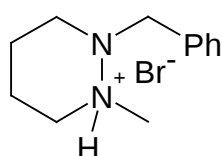
98



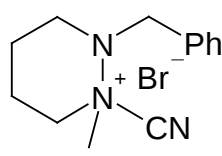
99



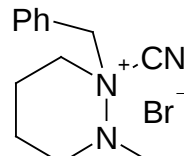
100



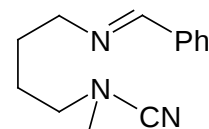
101



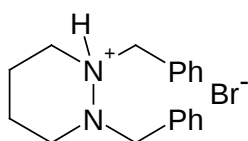
102



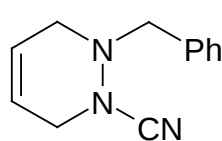
103



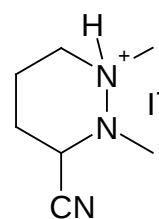
104



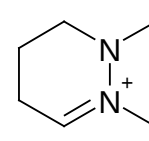
105



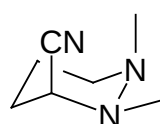
106



107



108



109

Lebenslauf

Persönliche Daten

geb. am 02.01.1967 in Weilburg

ledig

Schule, Wehrdienst

03.06.1986

Abitur an der Goetheschule Wetzlar

10/1986 – 12/1987

Wehrdienst, Panzergrenadierbataillon 133, Wetzlar

Studium

10/1987 – 08/1994

Studium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität
Gießen

10/1987 – 07/1991

Grundstudium

24.07.1991

Vordiplom

07/1991 – 08/1994

Hauptstudium

10/1993 – 08/1994

Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der
Justus-Liebig-Universität Gießen

08/1994

Beginn der Dissertation

Berufliche Tätigkeit:

04/1994 – 03/2002

stud., wiss. Hilfskraft und wiss. Mitarbeiter am Institut für
Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen

seit 04/2003

Unternehmensberater bei der Firma Immologis GmbH in
Kassel

Solms, 16.02.2004

