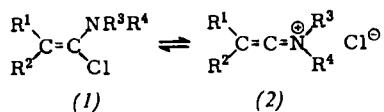


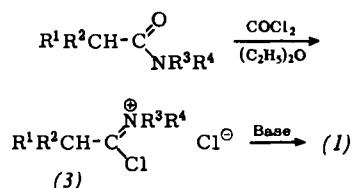
Alkyl- und Aryl- α -chlorenamine

Von L. Ghosez, B. Haveaux und H. G. Viehe^{[*][1]}

α -Chlorenamine (1) ohne stabilisierende elektronegative β -Substituenten^[2] wie Fluor, Chlor oder Carbonyl sind unseres Wissens kaum bekannt^[3]. Die kurze Notiz über zwei Vertreter dieser Klasse blieb seit 1929 unbestätigt.



(1) oder (2) sind als Zwischenstufen bei der Synthese von Inaminen aus α -Halogeniminiumsalzen^[4] und bei der Reaktion von Inaminen mit Protonensäuren^[5], Alkylierungsagentien^[5] oder Keten^[6] postuliert worden. Wir konnten jetzt alkyl- oder arylsubstituierte α -Chlorenamine durch kontrollierte Chlorwasserstoff-Abspaltung aus den leicht zugänglichen α -Chloriminiumchloriden^[7] (3) darstellen.



(1)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Base [a]	Temp. (°C)	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)
(a)	CH ₃	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —		A	20	70	95–100/15
(a)	CH ₃	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —		B	20	62	95–100/15
(b)	CH ₃	H	—(CH ₂) ₅ —		A	20	57	85–90/14
(c)	C ₂ H ₅	H	—(CH ₂) ₅ —		A	20	57	98/8
(d)	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	A	—20	[b]	—[c]
(d)	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B	20	[b]	—[c]
(e)	C ₆ H ₅	H	—(CH ₂) ₅ —		A	—20	[b]	—[c]
(f)	C ₆ H ₅	H	—(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ —		A	—20	[b]	—[c]

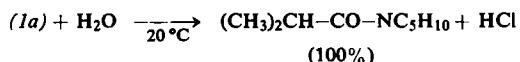
[a] A = Triäthylamin, B = Pyridin.

[b] 60–70 % Ausbeute; bestimmt durch Titration mit Brom oder mit Natronlauge nach der Hydrolyse.

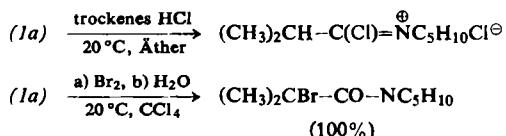
[c] Bei der Destillation von (1d)–(1f) entstanden „Cyclobutencyanine“ (5), möglicherweise über die Inamine.

Die physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften der α -Chlorenamine schließen einen größeren Anteil der polaren Form im Gleichgewicht aus. Sie reagieren jedoch erwartungsgemäß sowohl als Nucleophile als auch als Elektrophile entsprechend den folgenden Beispielen:

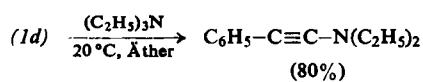
1. Addition; 1.1. Hydrolyse:



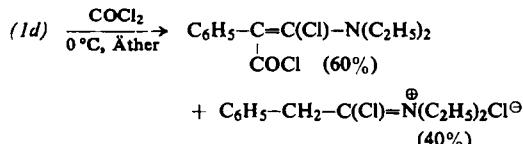
1.2. Bildung von α -Chloriminiumsalzen



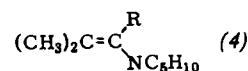
2. Eliminierung zu Inaminen. α -Chlorenamine (1) können wie α -Chloriminiumchloride durch Chlorwasserstoffabspaltung Inamine bilden. Die stufenweise Bildung des Phenyllamins mit Triäthylamin bei Raumtemperatur zeigt die ungewöhnlich milden Bedingungen dieser Alkinsynthese:



3. Acylierung. α -Chlorenamine lassen sich weniger leicht acylieren als Enamine oder Inamine; selbst die verhältnismäßig reaktionsfähigen β -monosubstituierten α -Chlorenamine kondensieren nur mit den stärksten Acylierungsmitteln. Dies zeigt, daß das α -Chlor die Nucleophilie des β -Kohlenstoffs stark verringert.

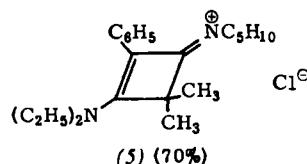
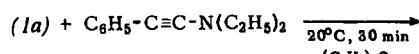


4. Nucleophile Chlor-Substitution. Besonders charakteristisch für α -Chlorenamine ist ihre außerordentliche Bereitschaft zu nucleophilen Substitutionen. Beispielsweise erhält man aus (1a) Enamine sowie *S,N,O,N*- und *N,N*-Ketenacetale vom Typ (4).



R	Reagens	Bedingungen	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)
CH ₃	CH ₃ Li	20 °C, 3 Std., Äther	70	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ MgBr	20 °C, 3 Std., Äther	65	90/0.4
SC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ SnNa	20 °C, THF	90	76/0.3
OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ ONa	20 °C, THF	80	80/8
N(C ₆ H ₅) ₂	LiN(C ₆ H ₅) ₂	0 °C, Äther	80	155/0.9

5. Cycloadditionen. Die Reaktion von α -Chlorenaminen mit Inaminen liefert „Cyclobutencyanine“ (5):



Es ist präparativ wertvoll, daß Diarylderivate von (5), z.B. Diäthyl(3-diäthylamino-2,4,4-triphenyl-2-cyclobutenyliden)-ammoniumchlorid, in hoher Ausbeute aus α -Chloriminiumsalzen mit stöchiometrische Mengen tertiärer Amine oder einfach durch thermische HCl-Abspaltung (im Beispiel: 55 % Ausbeute, (C₂H₅)₃N, 20 °C, in Äther) entstehen.

N-(1-Chlor-2-methylpropyl)piperidin (1a)

17 g (0.17 mol) Phosgen wurden langsam in eine gekühlte (0 °C) Lösung von 21 g (0.13 mol) *N*-Piperidino-isobutyramid in trockenem Äther (150 ml) gegeben. Nach 5 Std. wurde überschüssiges Phosgen mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen und der Rückstand mit 14 g (0.14 mol) Triäthylamin bei Raumtemperatur behandelt. Durch Zugabe von 60 ml Pentan wurde das Triäthylammoniumchlorid ausgefällt. Nach Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß wurde die Lösung im Vakuum eingeengt; die Destillation durch eine kurze Vigreux-Kolonne ergab 16.3 g (70%) (1a), Kp = 95 bis 100 °C/15 Torr.

Eingegangen am 28. April 1969 [Z 991]

[*] Prof. Dr. L. Ghosez und Dr. B. Haveaux
Laboratoire de Chimie Organique de la Synthèse
Université Catholique de Louvain
96, Naamsestraat, Louvain (Belgien)

Prof. Dr. H. G. Viehe
Union Carbide European Research Associates
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgien);
neue Anschrift s.o.

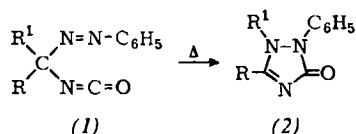
- [1] Wir danken Frau A. Dekoker für experimentelle Mitarbeit.
[2] E. Ott, G. Dittus u. H. Weissenburger, Chem. Ber. 76 B, 80 (1943); V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960); A. J. Speziale u. R. C. Freeman, J. Amer. chem. Soc. 82, 904 (1960); A. J. Speziale u. L. R. Smith, ibid. 84, 1868 (1962); J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; A. Yakulovitch, A. P. Sergeev u. T. N. Belyaeva, Doklady Akad. Nauk SSSR 161, 1362 (1965); R. Buyle u. H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 3987, 4217 (1968).
[3] J. v. Braun u. A. Heymans, Chem. Ber. 62, 409 (1929).
[4] R. Buyle, A. Halleux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 589 (1966).
[5] H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, A. Merenyi u. J. M. F. Oth, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967).
[6] M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 72 (1969).
[7] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

Thermische Umlagerung von Phenylazomethylisocyanaten

Von H. Schildknecht und G. Hatzmann^[*]

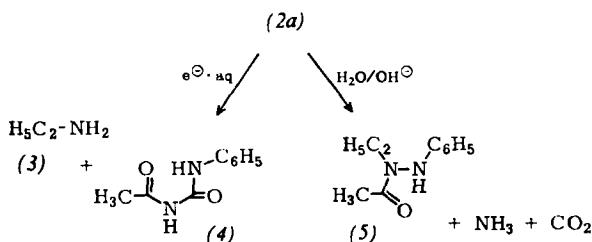
Die Oxidation von Semicarbazonen führt im allgemeinen zu 1,2,4-Triazolonen oder 1,3,4-Oxadiazolen. Bei 2-Phenylsemicarbazonen von Ketonen ist eine oxidative Cyclisierung nicht unmittelbar möglich. Sie werden mit Chromylacetat oder Bleitetraacetat zu Phenylazomethylisocyanaten (1) oxidiert^[1,2]. Diese Verbindungen lassen sich aber nachträglich zu 1,2,4-Triazolonen (2) cyclisieren.

Erhitzt man z.B. (1a) ohne Lösungsmittel einige Minuten auf 140 °C, so tritt unter Wanderung des Äthylrestes Ringschluß zu (2a) ein, $F_p = 113\text{--}114^\circ\text{C}$; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3) = 263 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.94$).



(2)	R	R ¹	F_p (°C)	Ausb. (%)
(a)	CH ₃	C ₂ H ₅	113–114	96
(b)	CH ₃	CH ₃	174–176	94
(c)	—(CH ₂) ₅ —		150–152	92
(d)	CH ₃	CH ₂ —C ₆ H ₅	142–144	94
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	236–238	90

Die Struktur des Umlagerungsproduktes ließ sich aus der Elementaranalyse und den Spektren ableiten. Im IR-Spektrum von (2a) fehlt die Isocyanatbande bei 2220 cm⁻¹. Dafür tritt eine neue Bande bei 1678 cm⁻¹ auf; NH-Banden sind nicht zu beobachten. Die Wanderung des Äthylrestes an ein N- oder O-Atom ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von (2a). Es zeigt neben dem Multiplett der aromatischen Protonen ($\tau = 2.62$; 5H) und dem Singulett für die Protonen der C-Methylgruppe ($\tau = 7.60$; 3H) ein Quadruplett ($\tau = 6.17$; 2H) und ein Tripplett ($\tau = 8.98$; 3H) für eine Äthylgruppe, die an ein N- oder O-Atom gebunden ist. Eindeutig beweisen ließ sich die Struktur von (2a) als 2-Äthyl-3-methyl-1-phenyl-1,2,4-triazol-5-on durch Elektronenbrenzen^[3], das als hauptsächliche Fragmentierungsprodukte Äthylamin (3) und N-Acetyl-N'-phenylharnstoff (4) lieferte.



Wie (1a) ließen sich auch (1b)–(1e) in die Triazolone (2) umlagern. Die Ausbeuten sind praktisch quantitativ. Bei (1b) verläuft die Reaktion erst bei 170 °C, bei den übrigen Verbindungen genügten 140 °C.

Die in 1,2,3-Stellung substituierten Triazolone sind gut wasserlösliche Verbindungen, die im Gegensatz zu den in 1,3,4-Stellung substituierten Triazolonen gegen Säurehydrolyse stabil sind. Durch wässrige Alkalien werden sie jedoch zu den Acylhydrazinen gespalten, z.B. (2a) zu (5).

Eingegangen am 2. Mai 1969 [Z 993]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht und Dr. G. Hatzmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Schildknecht u. G. Hatzmann, Angew. Chem. 80, 287 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 293 (1968).

[2] Die bei der Oxidation von Aceton-2-phenylsemicarbazone mit Jod erhaltenen Verbindung dürfte ebenfalls ein Phenylazomethylisocyanat sein; vgl. D. J. Blackstock u. D. A. R. Happer, Chem. Commun. 1968, 63.

[3] H. Schildknecht, Chimia, im Druck.

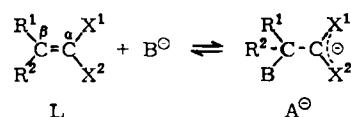
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Stabile organische Lewissäuren

Von O. E. Polansky^[*]

Olefine der Struktur L (X¹, X²: starke Elektronenacceptorgruppen, die zur C=C-Doppelbindung voll konjugiert sind; R¹, R²: Gruppen ohne oder mit geringer Acceptor- oder Donorwirkung) verhalten sich in der Regel als elektrisch neutrale, reversibel titrierbare organische Lewissäuren: Sie binden Basen am β-C-Atom unter Polarisierung der C=C-Doppelbindung, wobei die negative Ladung über die Zentren von X¹ und X² verteilt wird, so daß im Anion A[⊖] nur eine relativ geringe Partialladung am β-C-Atom resultiert.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
Institut für Theoretische Chemie der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abt. Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36



Die scheinbaren pK_L' -Werte der Lewissäuren L sind u.a. durch potentiometrische Titration mit der dem Lösungsmittel konjugierten Base bestimmbar, wobei

$$pK_L' = pK_L + pK_{HB}$$

(pK_L = wahrer pK der Lewissäure, K_{HB} = Ionenprodukt des Lösungsmittels).

Die Substituenten R üben dabei auf den pK_L' der Lewissäuren einen stärkeren Einfluß als vergleichsweise auf den pK der entsprechenden Carbon- oder Ammoniumsäuren aus; zunehmende Acceptorstärke der Substituenten X¹ und X² erniedrigt den pK_L' .