

elektronenziehenden Resten substituiertes Nitrobenzol (1) ist. (1) und (2) bilden bei Raumtemperatur (RT) in einem bis einigen Tagen glatt die Addukte (3a) bis (3d).

Die Reaktionen laufen im Dunkeln oder im Tageslicht gleich schnell und in verschiedenen Lösungsmitteln ähnlich schnell ab. Der sterische Verlauf ist einheitlich: Katalytische Hydrierung des rohen Reaktionsgemisches aus (1b) und (2) liefert neben *trans*-1,2-Cyclooctandiol weniger als 0,3 % des *cis*-Isomers (GC).

Die Struktur der Addukte (3) folgt aus CHNO-Analyse, Molgewicht, IR- und ¹H-NMR-Spektren^[1] sowie insbesondere aus der unvollständigen Hydrierung von (3b) in Essigester mit Pd/C, die (Z)-5-Cycloocten-*trans*-1,2-diol und 4-Nitroanilin ergibt.

Die Bildung des Addukts (3e) aus unsubstituiertem Nitrobenzol (1e) und (2) kann eben noch mit der Dimerisierung von (2)^[5] konkurrieren (NMR), während mit 1-Methoxy-4-nitrobenzol oder CD₃NO₂ (als Lösungsmittel) und (2) jede Adduktbildung ausbleibt.

Die bimolekularen Bildungsgeschwindigkeiten (l·mol⁻¹·s⁻¹·10⁶; Acetonitril, 25°C) von (3b) (82) und (3a) (7,3) führen [bezogen auf diejenige von (3e) (0,65)] bei der Hammett-Korrelation mit den σ_p-Werten^[6] zu einem ähnlichen ρ-Wert (2,2), wie er sich bei (3c) (43) und (3d) (150) mit den σ_m-Werten ergibt (2,4); mit den σ_p'-Werten erhält man dagegen 1,4. Dies zeigt, daß für die Addition mehr der Elektronenmangel an der reagierenden Nitrogruppe maßgebend ist und weniger die Mesomerie zwischen dem sich durch die Addition ausbildenden freien Elektronenpaar am Stickstoff und einem (–M)-Substituenten am Benzolring. Mit (E)-Cycloocten reagiert (1b) ca. 400mal langsamer als mit (2), entsprechend einer ΔG[‡]-Differenz von 3,5 kcal/mol. Diese ist also nur ein kleiner Teil der Reaktionswärmedifferenz von ca. 12 kcal/mol^[4], woraus zu erkennen ist, daß der Übergangszustand für die Addition den Ausgangskomponenten ähnlicher sein muß als dem Addukt.

Die Addukte (3) sind in aprotischen Lösungsmitteln bei RT einige Tage stabil, zersetzen sich jedoch in protonischen (Methanol) rasch. Kristallines (3a) und (3b) sind bei RT unbegrenzt haltbar. Die elektronenziehenden Substituenten beschleunigen somit die Addition und stabilisieren das Addukt.

2-(*p*-Nitrophenyl)-3a,9a-*trans*-6,7-*cis*-3a,4,5,8,9a-hexahydro-cycloocta [c] [1,3,2]dioxazol (3b)^[1]

1 g (2) und 1,55 g (1b) läßt man in 18 ml Tetrahydrofuran gelöst 2 Tage bei RT stehen. Die blaßgelbe Lösung wird orange. Abziehen des Lösungsmittels bei RT, Versetzen des Rückstandes mit 10 ml Chloroform (wobei sich nicht alles löst), Zufügen von 10 ml Pentan, Abkühlen auf –70°C, Wiedererwärmen auf RT und promptes Absaugen ergeben 0,12 g unverändertes (1b). Aus der Mutterlauge erhält man nach Zufügen von 40 ml Pentan, Kristallisation bei –70°C und Absaugen in der Kälte 1,64 g rohes (3b) [mit 7 Gew.-% (1b)]. Dieses wird in erwärmtem Pentan gelöst, von wenig orangem amorphem Ungelösten filtriert und bei –70°C wieder auskristallisiert. Von den Kristallen wird bei 50°C/0,1 Torr restliches (1b) absublimiert. Erneutes Lösen in Pentan, Filtrieren und Kristallisieren liefert reines (3b), gelblichweiße Kristalle, Fp=101°C (Zers.), UV (*n*-Hexan): λ_{max}=306 (ε=8900); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ=1,1–1,9 (m, 2H), 2,0–2,5 (m, 6H), 4,2 (br. AA' in AA'XX'-System, 2H), 5,65 (m, 2H), 7,45 u. 8,2 (AA'BB'-System, 4H). An den üblichen chromatographischen Adsorbentien tritt Zersetzung ein.

Analog erhält man aus 1 g (2) und 2,37 g (1a) in 20 ml Tetrahydrofuran nach 5 Tagen 1,25 g rohes (3a) [mit 18 Gew.-% (1a)]. Analoge Reinigung liefert reines (3a), farblose

Kristalle, Fp=98°C (Zers.), UV (*n*-Hexan): λ_{max}=266 (ε=13 200).

Eingegangen am 15. März 1976 [Z 440]

CAS-Registry-Nummern:

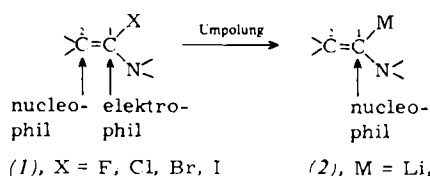
(1a): 619-72-7 / (1b): 100-25-4 / (1c): 99-65-0 / (1d): 2702-58-1 / (1e): 98-95-3 / (2): 5259-71-2 / (3a): 58919-56-5 / (3b): 58919-57-6 / (3c): 58919-58-7 / (3d): 58919-59-8 / (3e): 58919-60-1.

- [1] J. L. Charlton, C. C. Liao u. P. deMayo, J. Am. Chem. Soc. 93, 2463 (1971).
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
- [3] Intramolekulare 1,3-Dipolare Cycloaddition einer Nitrogruppe an einen anderen 1,3-Dipol: R. Grashey, Angew. Chem. 74, 155 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 158 (1962).
- [4] Als Maß für die „Additionsspannung“ kann die Differenz Δ zwischen den Reaktionswärmen folgender Diels-Alder-Additionen dienen: Cyclopentadien + fragliche C=C-Doppelbindung und Cyclopentadien + ungespannte Doppelbindung in (E)-2-Buten. Für (2) bzw. (E)-Cycloocten beträgt Δ –17,5 bzw. –5,6 kcal/mol (E. Koch, B. Stilkerieg u. J. Leitich, unveröffentlichte Versuche). Vgl. auch: R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth u. G. Schröder, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
- [5] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn u. J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 589, 122 (1954); J. Leitich, Angew. Chem. 81, 929 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 909 (1969).
- [6] H. H. Jaffe, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
- [7] Der Autor dankt Fr. U. Hackstein für ihre Mitarbeit.

α-Metallierte Enamine^[**]

Von Chantal Wiaux-Zamar, Jean-Paul Dejonghe, Léon Ghosez, J. F. Normant und J. Villieras^[*]

α-Halogenierte Enamine (1)^[1] reagieren an C-1 als Elektrophile und an C-2 als Nucleophile. Im Prinzip kann eine „Umpolung“ von C-1 dadurch erreicht werden, daß die C-Halogenen in eine C-Metall-Bindung überführt wird. Die Organometall-Verbindungen (2) sind demnach als Äquivalente von Acyl-Anionen anzusehen^[2].



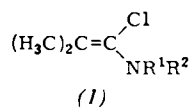
Zur Prüfung der Reaktionen von (2) wurden die thermisch beständigen α-Chlorenamine (1a)–(1c) mit Metallen und danach mit D₂O umgesetzt (Tabelle 1). Die Reaktionsmischungen wurden gas-flüssigkeits-chromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. In unabhängigen Versuchen trennten und reinigten wir die Produkte (3) und (4) und identifizierten sie spektroskopisch oder durch Vergleich mit authentischem Material. Die Diene (4a) und (4b) ließen sich leicht zum α-Diketon (6) hydrolysieren.

[*] Dr. C. Wiaux-Zamar, Lic. J. P. Dejonghe und Prof. Dr. L. Ghosez
[**] Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain
Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

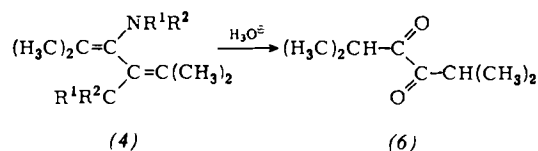
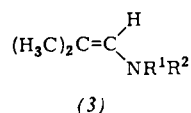
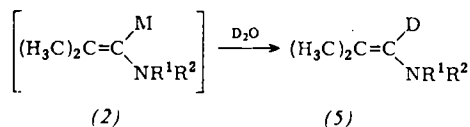
Prof. Dr. J. F. Normant und Dr. J. Villieras
Laboratoire de Chimie des Organocéléments et Laboratoire de Synthèse
Organique, Université Paris VI (Frankreich)

[*] Korrespondenzautor.

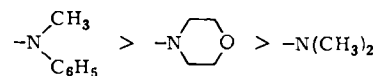
[**] Diese Arbeit wurde vom Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture und vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective unterstützt.



+ Metall



in der Mischung vorhanden. 4. Die Ausbeute an (2) hängt wie folgt vom Amin-Substituenten in (1) ab:



Bei der Ionisierung von (1) zu Keteniminiumchloriden wurde die umgekehrte Reihenfolge beobachtet^[1].

Die Möglichkeiten der Verbindungen (2) zur nucleophilen Aminoalkenylierung^[4] sind in Tabelle 2 am Beispiel von (2c) demonstriert. Wieweit sich der Alkenylrest variieren läßt, ist noch nicht bekannt.

Die Strukturen der neuen Verbindungen (7), (8) und (10) sind mit ihren IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren in Einklang. (2c) setzte sich weder mit Ethylacetat noch mit Acetonitril um.

4-Methyl-3-(N-methylanilino)-3-penten-2-on (9)

0.549 g (0.022 mol) Mg – mit 5 ml wasserfreiem THF bedeckt, das 20 Tropfen (1c) und einen Iodkristall enthält – wurden unter Rühren langsam auf 40°C erhitzt. Danach versetzte man die farblose Lösung langsam mit dem übrigen (1c) (insge-

Tabelle 1. Reaktionen der α-Chlorenamine (1) mit Metallen über die Organometall-Verbindungen (2) zu den Enaminen (3) und/oder (4) und/oder (5). Die Konzentration an (1) betrug ca. 0.25 mol/l.

(1)	R ¹	R ²	M	Lösungs- mittel	T [°C]	(2) [a]	Ausb. [%] (3) (4) (5)
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Li	Ether	Rückfluß	—	0 0 0
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Li	THF	50–60	—	30 40 0
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Na	THF	20	—	79 9 4.3
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Na	Hexan	20	—	54 29 10
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		MgCl	Ether	Rückfluß	—	0 0 0
(1a)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		MgCl	THF	40–45	30	33 12 33
(1b)	CH ₃	CH ₃	MgCl	THF	60	0	0 50 0
(1c)	CH ₃	C ₆ H ₅	MgCl	THF	40–50	79	30 0 70

[a] Durch Titration mit 2,2'-Bicholinol bestimmt [3].

Aus Tabelle 1 geht folgendes hervor: 1. Der Chlor/Metall-Austausch (außer gegen Na) gelingt nur in basischen Lösungsmitteln wie THF. 2. Die Bildung der α-metallierten Enamine (2) ist durch Titration und durch Deuteriolyse belegt. 3. Die Verbindungen (3) und (4) sind schon vor der Deuteriolyse

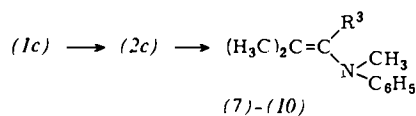


Tabelle 2. Nucleophile Aminoalkenylierung mit (2c). Die Ausbeuten beziehen sich auf (1c).

Verb.	R ³	Reagentien	Ausb. [%] Fp [°C] oder Kp [°C/Torr] [b]
(7) [a]	COOH	1. CO ₂ 2. H ₃ O ⁺	70 142
(8)	CH(CH ₃)OH	1. CH ₃ CHO 2. NH ₄ Cl	53 80/5·10 ⁻³
(9)	CO—CH ₃	1. (CH ₃ CO) ₂ O 2. NH ₄ Cl	64 70/10
(10)	(H ₃ C) ₂ N—C=C(CH ₃) ₂	1. (1b) 2. NH ₄ Cl	69 88/0.1

[a] Verbindung (7) liegt als Zwitterion vor.

[b] Ofentemperatur bei der Kugelrohr-Destillation.

samt 1.657 g ± 0.008 mol) in 30 ml THF und rührte 2 h bei 40–50°C. Alle diese Operationen wurden unter Argon ausgeführt. Die so erhaltene Lösung von (2c) wurde in eine auf –60°C gekühlte Lösung von 0.879 g (0.008 mol) Acetanhydrid in 2 ml THF gespritzt. Nach Hydrolyse der Mischung mit wäßriger NH₄Cl-Lösung, Extraktion mit CH₂Cl₂, Aufarbeitung der organischen Phase mit 10proz. NaHCO₃-Lösung, Trocknen und Eindampfen erhielt man 1.677 g Rückstand [72 % (9) und 28 % (3c)]. Die Kugelrohrdestillation ergab 1.036 g (64 %) (9).

Eingegangen am 3. März 1976 [Z 439]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58933-80-5 / (1b): 26189-59-3 / (1c): 58933-81-6 /
(2a): 58933-82-7 / (2c): 58933-83-8 / (3a): 2403-55-6 /
(3c): 25076-84-0 / (4a): 58933-84-9 / (4b): 58933-85-0 /
(5a): 58933-86-1 / (5c): 58933-87-2 / (6): 4388-87-8 / (7): 58933-88-3 /
(8): 58933-89-4 / (9): 58933-90-7 / (10): 58933-91-8.

- [1] L. Ghosez u. J. Marchand-Brynaert, Adv. Org. Chem., im Druck.
[2] U. Schöllkopf u. P. Hänfle, Justus Liebigs Ann. Chem. 763, 208 (1972); J. E. Baldwin, G. A. Höffe u. O. W. Lever Jr., J. Am. Chem. Soc. 96, 7125 (1974); J. Hartmann, M. Stähle u. M. Schlosser, Synthesis 1974, 888, zit. Lit.
[3] S. E. Watson u. J. F. Eastham, J. Organomet. Chem. 9, 165 (1967).
[4] Elektrophile Aminoalkenylierung siehe J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2869 (1972).