

trennte das Benzaldehyd-phenylhydrazon ab, behandelte die Lösung mit Tierkohle und entfernte mit Äther den restlichen Benzaldehyd. Die wäßrige Lösung wurde i. Vak. eingeeengt und der zurückbleibende D-Glucosesirup mit 20 ccm Methanol, 0.9 g *p*-Nitroanilin und 0.02 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, bis klare Lösung eintrat. Beim Abkühlen kristallisierte das *p*-Nitroanilin-D-glucosid¹²⁾ in grüngelben Nadeln, Schmp. 183°, Ausb. 1.0 g (77 % d. Th. des auf Grund der Drehung berechneten D-Glucosegehaltes).

Die Spaltung zur freien D-Glucose erfolgt nach WEYGAND, PERKOW und KUHNER¹²⁾.

13. *3.4.5.6-Tetraacetyl-D-glucose + 3.4.5.6-Tetraacetyl-D-mannose*: 17 g des nach 8. erhaltenen Gemisches wurden in 60 ccm Eisessig + 40 ccm Wasser gelöst, und unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 6–8 Min. die Lösung von 12 g Brom in 25 ccm Eisessig tropfenweise zugegeben. Daraufhin versetzte man sofort mit 20 g krist. Natriumacetat und verdünnte mit Wasser auf 150 ccm. Schwefelhaltige Produkte wurden mit Petroläther entfernt. Die wäßrige Schicht wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, worauf 3 mal mit Chloroform extrahiert wurde. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdampfen des Chloroforms hinterblieb ein gelblicher Sirup, der ohne Reinigung weiter verarbeitet wurde (9 g, 70 % d. Th.).

14. *D-Mannose und D-Glucose*: Zur Entacetylierung wurden 7 g des nach 13. erhaltenen Gemisches in 50 ccm absol. Methanol gelöst und mit 10 ccm 0.1 *n* Bariummethylat versetzt. Nach 3 Stdn. wurde mit 10 ccm 0.1 *n* H₂SO₄ versetzt, mit Bariumcarbonat geschüttelt, filtriert, mit etwas Tierkohle behandelt und eingeeengt. Die Trennung von Mannose und Glucose erfolgte wie unter 12. angegeben. Die Ausbeuten waren gleich.

¹⁵⁾ C. S. HUDSON und E. L. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. 56, 958 [1934].

FRIEDRICH CRAMER, KLAUS PAWELZIK und HANS J. BALDAUF

Imidoester, I

Darstellung von Trichloracetimidsäureestern

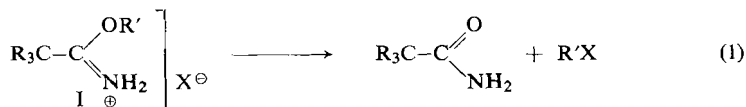
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 24. Februar 1958)

Trichloracetonitril lagert leicht Alkohole unter Bildung von Trichloracetimid-säureestern an; die Reaktion wird durch Alkali (Alkoholat, Salze der Alkoxy-säuren, Carbonat) katalysiert. Die leichte Anlagerung der Alkohole kann mit dem induktiven Effekt der Cl-Atome erklärt werden.

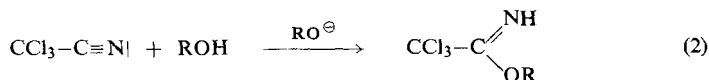
Die Imidoester zeigen als fixierte Enolderivate der Säureamide einige bemerkenswerte Reaktionen, die sich im wesentlichen mit der großen Reaktionsbereitschaft der Ester-alkylgruppen gegenüber nucleophilen Substitutionen erklären lassen. In den folgenden Mitteilungen werden einige dieser Reaktionen näher untersucht werden.

Bereits von PINNER, dem Entdecker und hauptsächlich Bearbeiter der Verbindungsklasse der Imidoester¹⁾, ist eine Reaktion beschrieben worden, nach der sich halogenwasserstoffsäure Salze der Alkyl-imidate beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Alkylhalogenide und Säureamide spalten lassen. Diese später sogenannte „Pinner-Spaltung“ bzw. „Pinner-Umlagerung“ ist erst im letzten Jahrzehnt näher untersucht und im Sinne einer nucleophilen Substitution am Alkyl-C-Atom gedeutet worden²⁻⁴⁾. Wenn die Reaktion der Pinner-Spaltung als eine S_N-Reaktion am Alkylkohlenstoff (R' entsprechend Gl. 1) verläuft, so müßten elektronenanziehende Sub-



stituenten am α -C-Atom der Imidsäure die Reaktion, welche intramolekular, über ein Ionenpaar oder intermolekular verlaufen könnte, stark beschleunigen. Deshalb versuchten wir, Alkyl-trichloracetimidate *) darzustellen.

Tatsächlich sind die Imidsäureester der Trichloressigsäure gegenüber Säuren so empfindlich, daß sie sich nicht nach der üblichen Darstellungsweise für Imidsäureester aus Nitril, Alkohol und Salzsäure bereiten lassen. Die als Zwischenprodukte zwar beweisbaren⁵⁾ Imidat-hydrochloride lassen sich im allgemeinen nicht fassen, sondern reagieren sofort weiter zu Trichloracetamid und Alkylchlorid im Sinne von Gl. (1)⁶⁾. Wir versuchten deshalb, die direkte Anlagerung von Alkoholen an die Dreifachbindung des Nitrils unter Einwirkung basischer Katalysatoren zu erreichen. Diese Anlagerung erschien wegen des stark positivierten Nitril-C-Atoms besonders aussichtsreich; es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Chloral, welches bekanntlich besonders leicht Wasser zum Hydrat und Alkohole zu Halbacetalen addiert.



STEINKOPF hatte schon früher Methanol an Trichloracetnitril angelagert, er nahm an, daß die Reaktion durch Aceton katalysiert sei^{7,8)}. Wir konnten in Übereinstimmung mit HOUBEN⁹⁾ diesen Versuch nicht reproduzieren. Die reversible Addition von Alkoholen an Nitrile mit

*) Wir richten uns im folgenden nach einem Nomenklaturvorschlag von Herrn Professor RICHTER, Frankfurt (Main), wonach die Namen der Imidoester von denen der gewöhnlichen Ester durch Einschleiben von *-imid-* vor der Endsilbe *-at* abgeleitet werden. Die zugrunde liegende Säure ist die Imidsäure. Danach erhält z. B. der „Acetimino-äthyläther“, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$, den Namen Äthylacetimidat oder Acetimidsäure-äthylester. Wir danken Herrn Professor RICHTER für seine Ratschläge.

¹⁾ A. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate, Berlin 1892.

²⁾ S. M. McELVAIN und B. E. TATE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2233 [1951].

³⁾ C. L. STEVENS, D. MORROW und J. LAWSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2341 [1955].

⁴⁾ C. A. MACKENZIE, G. A. SCHMIDT und L. R. WEBB, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4990 [1951].

⁵⁾ H. J. BALDAUF, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1957; J. HOUBEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2878 [1926].

⁶⁾ Vgl. W. STEINKOPF, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 617 [1909]; W. STEINKOPF und W. MALINOWSKI, ebenda **44**, 2898 [1911].

⁷⁾ W. STEINKOPF, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1643 [1907].

⁸⁾ W. STEINKOPF und R. SEMMIG, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1149 [1920].

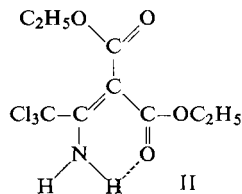
⁹⁾ J. HOUBEN und H. KAUFFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2821 [1913].

Na-Alkoholat als Katalysator wurde von amerikanischen Autoren untersucht, die Lage des Gleichgewichtes titrimetrisch¹⁰⁾ und spektroskopisch¹¹⁾ ermittelt, Imidoester wurden aber aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert.

Die Anlagerung von Alkoholen an Trichloracetonitril vollzieht sich außerordentlich leicht, bei den niederen Alkoholen stark exotherm. Sie verläuft besonders glatt bei primären Alkoholen¹²⁾, aber auch die bisher nicht erhältlichen Imidsäureester tertiärer Alkohole lassen sich so leicht bereiten. Wir haben eine Reihe von Trichloracetimidaten dargestellt, wobei wir folgende Katalysatoren verwendeten, die ungefähr in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit aufgeführt sind: Kalium-, Natrium- und Lithiumalkoholat,¹³⁾ Kalium-, Natrium- und Lithium-tetraalkoxyaluminat, Kalium- und Natriumhydroxyd, Kaliumcarbonat und Triäthylamin. Die katalytische Wirkung beruht auf der Anwesenheit des nucleophilen Alkoholatanions, welches sich an das Nitril anlagert. Die Wahl des Katalysators richtet sich nach dem anzulagernden Alkohol. Während bei höheren sowie bei tertiären und sekundären Alkoholen die Alkoholate ohne weiteres verwendet werden können, besteht bei den niederen primären Alkoholen die Möglichkeit einer Reaktion des Katalysators mit der Trichlormethylgruppe unter Abscheidung von NaCl. Andererseits kann man bei manchen Alkoholen auf die stärker wirksamen Alkoholate nicht verzichten, so daß man von Fall zu Fall die geeigneten Reaktionsbedingungen ermitteln muß. Vor der Aufarbeitung muß wegen der Reversibilität der Reaktion der Katalysator entfernt werden. Am besten neutralisiert man mit Eisessig und destilliert anschließend den Imidsäureester ab.

Die dargestellten Imidsäureester sind farblose, destillierbare, schwach basische Flüssigkeiten, die zum Teil kristallisieren. Bei der Salzbildung mit Säuren erleiden sie sofort Pinner-Umlagerung. Sämtliche dargestellten Verbindungen zeigen im IR-Spektrum eine scharfe N—H-Bande bei $2.98 \pm 0.01 \mu$ und eine C=N-Bande bei $6.00 \pm 0.02 \mu$ *).

Man kann in gleicher Weise auch Carbanionen an die reaktionsfähige C≡N-Bindung des Trichloracetonitrils anlagern; die Reaktion mit Na-Malonester führt in quantitativer Ausbeute zum α -Carbäthoxy- β -amino- γ,γ,γ -trichlor-crotonsäure-äthylester (II). Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt charakteristische Banden bei 2.94μ (N—H), 5.84μ (C=O), 5.95μ (asso. C=O), 6.20μ (C=C) und 6.5μ (Amid-II f. vinyloges Amid), womit die Struktur eindeutig im Sinne einer chelatisierten Enamin-Struktur II festgelegt werden kann, wie sie B. WITKOP¹³⁾ für den β -Aminocrotonsäureester gefunden hat.



Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für gewährte Unterstützungen, besonders für ein LIEBIG-Stipendium (an K. P.).

¹⁰⁾ E. K. MARSHALL, J. P. HARRISON und S. F. ACREE, Amer. chem. Journ. **49**, 127 [1913]; C. **1913** II, 474.

¹¹⁾ N. S. BAYLISS, R. L. HEPPOLETTE, L. H. LITTLE und J. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1978 [1956].

¹²⁾ Vorläufige Mittel.: F. CRAMER und K. PAWELZIK, Angew. Chem. **68**, 649 [1956].

*) Abbild. der Spektren s. Dissertatt. H. J. BALDAUF und N. HENNRICH, Univ. Heidelberg 1958.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 2873 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Herstellung des Katalysators

Kalium-tetrabenzoyloxyaluminat: Die Vorschrift von MEERWEIN¹⁴⁾ wurde wie folgt abgeändert.

150 ccm absol. Benzol, 150 ccm absol. Benzylalkohol, 15 g Aluminiumgrieß und eine kleine Spatelspitze Quecksilber(II)-chlorid wurden in einem Kolben (Rückflußkühler, Trockenrohr, Gaszählrohr) langsam erwärmt, bis die Reaktion plötzlich einsetzte (Vorsicht!). Nach Aufhören der Gasentwicklung wurde wieder bis zum Sieden erhitzt, bis kein Wasserstoff mehr entwich. Die dunkel gefärbte Lösung von Aluminiumbenzylat wurde möglichst schnell abgesaugt, 50 ccm Benzol hinzugegeben und mit etwas weniger als der aus der Differenz Aluminiumeinwaage – Filtrerrückstand berechneten Menge Kalium versetzt (Vorsicht!). Das Gemisch wurde nun in einem 1-/Dreihalskolben mit Rührwerk, Rückflußkühler, Tropftrichter, Trockenrohr und Gaszählrohr unter Rühren langsam bis zum Sieden erwärmt und, als sich kein Wasserstoff mehr entwickelte, tropfenweise soviel Benzylalkohol zugegeben, daß im ganzen 10 % mehr als die dem Kalium entsprechende Menge vorhanden war. Nach einiger Zeit fiel das Komplexsalz aus; unter kräftigem Rühren wurde weiter erwärmt, bis alles Kalium aufgelöst war. Die erkaltete graubraune Masse wurde rasch abgesaugt, mehrmals mit Benzol gewaschen, bis die Kristalle rein weiß waren, und sofort in den Exsikkator übergeführt. Ausb. 160 g (72.5 % d. Th.).

B. Darstellung der Imidoester

Allgemeine Darstellungsweisen

1. *Katalysator Kaliumcarbonat*: In 25 ccm mit einer Spatelspitze wasserfreiem Kaliumcarbonat versetztes *Methanol* ließ man unter Rühren und Wasserkühlung 72.2 g (ca. 50 ccm) *Trichloracetonitril* eintropfen. Die Reaktionslösung wurde direkt destilliert.

2. *Katalysator Kalium-tetrabenzoyloxyaluminat*: 1.5 g Kalium-tetrabenzoyloxyaluminat wurden in 92 g absol. *Äthanol* gelöst, mit 50 ccm *Trichloracetonitril* versetzt und unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht, bis nach ca. 10 Min. der stechende Geruch des Nitrils verschwunden war. Anschließend wurde destilliert.

3. *Katalysator Natrium-n-butylat*: 1.0 g Natrium wurde in 20 ccm *n-Butanol* gelöst und diese Lösung als Katalysator verwendet. In einem Destillierkölbchen wurden 25 ccm *Trichloracetonitril* und 18.5 g *n-Butanol* gemischt; anschließend wurde der Katalysator in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln hinzugefügt, wobei die Reaktionslösung sich erwärmte und gelblich wurde, jedoch klar blieb. Nachdem etwa die Hälfte der Katalysatorlösung zugefügt war, war der Nitrilgeruch verschwunden. Die Reaktionslösung wurde direkt destilliert oder vorher durch Zugabe der eben notwendigen Menge Eisessig neutralisiert.

4. *Katalysator Natrium-n-octylat*: 0.5 g Natrium wurden in 52.0 g *n-Octanol* gelöst und danach 57.5 g *Trichloracetonitril* in kleinen Portionen unter Umschütteln zugefügt. Nach kurzer Zeit war der Nitrilgeruch verschwunden. Die Reaktionslösung wurde mit Eisessig/Petroläther genau neutralisiert und dann destilliert.

5. *Katalysator Lithium-isopropylat*: 0.1 g Lithium wurden in 62.5 g absol. *Isopropylalkohol* gelöst, mit 40 ccm Petroläther (Sdp. 40°) verdünnt und unter Rühren und äußerer Kühlung tropfenweise mit 57.8 g *Trichloracetonitril* versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Eisessig/Petroläther neutralisiert, wobei sich das gebildete Lithiumacetat breiig abschied. Die Reaktionsmischung wurde ohne vorheriges Filtrieren direkt destilliert.

¹⁴⁾ H. MEERWEIN und TH. BERSIN, Liebigs Ann. Chem. 476, 113 [1929].

Übersichtstabelle der dargestellten Trichloracetimidensäureester, $\text{CCl}_3\cdot\text{C}(\text{NH})\text{OR}$

Lfd.-Nr.	R	Vorschrift	Ausgangsmengen an			Schmp.	Sdp./Torr	n_D^{20}	Summenformel	Analyse			
			ROH in g	$\text{CCl}_3\cdot\text{CN}$ in g	Katalysator in g					Ausb. in % d.Th.	ber. N	ber. Cl	gef. N
1	Methyl	1	18.6	72.2	0.5	-30°	151°/760		$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}$ (176.4)	7.94	60.29	8.02	60.14
2	Äthyl	2	92	72.2	1.5	-15°	57.5°/13		$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}$ (190.5)	7.35			7.39
3	n-Propyl	2	64	57.8	2	-28°	71°/12		$\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (204.5)	6.85			6.74
4	Isopropyl	5	62.5	57.8	0.1	-9°	60°/12		$\text{C}_3\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (204.5)	6.85			7.01
5	n-Butyl	3	18.5	36	1.0		88°/11	1.4672	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (218.5)	6.41			6.37
6	Isobutyl	4	60	57.8	0.2		79°/12		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (218.5)	6.41			6.29
7	sek.-Butyl	3	18.5	36	1.0		76°/11	1.4618	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (218.5)	6.42			6.36
8	tert.-Butyl	3	15.8	36	1	21°	65°/11		$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (218.5)	6.41			6.28*
9	tert.-Amyl	4	53	36	1.5		84°/11	1.4607	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}$ (232.5)	6.01			5.79
10	n-Octyl	4	52	57.5	0.5		84°/0.1	1.4671	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}$ (274.6)	5.10			4.87
11	n-Octyl-(2)	4	26	32	0.8		75°/0.1	1.4628	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{NO}$ (274.6)	5.10			4.89
12	n-Dodecyl	4	74.6	57.8	0.1	7°	132°/0.15		$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NO}$ (330.7)	4.23			4.45
13	Trichloräthyl	2	30	29	2		116°/12		$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_6\text{NO}$ (293.8)	4.76	72.41	4.76	72.25**)
14	Benzyl	4	73	72.2	0.23	3°	106°/0.5		$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{NO}$ (252.5)	5.55	42.12	5.38	42.31
15	Benzhydryl	4	18.4	14.4	0.2	87° (Cyclohexan)			$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{NO}$ (328.6)	4.26			4.19****)
16	α -Phenyl-äthyl	4	30.5	36	0.5	18°	87°/0.1	1.5339	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (266.6)	5.26			5.05*****)
17	β -Phenyl-äthyl	4	48.9	57.8	0.1	23°	155°/12		$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (266.6)	5.26	39.90	5.31	39.83
18	2,3-Isopropyliden-dioxy-propyl-(1)-	2	52.8	28.9	2	16°	101°/0.4		$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_3$ (276.6)	5.07			5.09*****)

*) Die Reaktionszeit ist länger als bei den Isomeren. Reaktionstemp. 50°.

**) Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ccm tert.-Butanol verdünnt.

***) Verdünnung mit 40 ccm Benzol.

****) Alkohol und Nitril waren in je 25 ccm Äther gelöst. Reaktion unter N_2 bei 20–25°.

*****) 1/2 Stde. auf 100° erwärmt.

19. *1.2-Isopropyliden-glucofuranose-mono- und -bis-trichloracetimidat*: 6.6 g *1.2-Isopropyliden-glucose*, 1 g Kalium-tetrabenzyloxyaluminat, 14.4 g *Trichloracetoneitril* und 22 ccm absol. tert.-Butanol wurden 3 Stdn. auf 80° erwärmt. Beim Abkühlen fiel ein krist. Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von Methanol vermehrte. 3 g *Bis-trichloracetimidat*. Schmp. 191–192° (aus Methanol).

$C_{13}H_{16}Cl_6N_2O_6$ (509.0) Ber. C 30.67 H 3.17 Cl 41.80 N 5.50
Gef. C 30.79 H 3.84 Cl 41.78 N 5.40

Die Mutterlauge wurde mit Wasser und Äther versetzt und geschüttelt. Nachdem das ausgefallene Aluminiumhydroxyd durch einige Tropfen konz. Salzsäure in Lösung gebracht war, wurde die Ätherphase abgetrennt. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieben 5 g einer breiigen Kristallmasse, die in Chloroform gelöst und mit Petroläther ausgefällt wurde. Schmp. 183° (aus Wasser).

$C_{11}H_{16}Cl_3NO_6$ (364.6) Ber. Cl 29.22 N 3.85 Gef. Cl 29.24 N 3.87

20. *Methyl-methoxydichloracetimidat*: 1.15 g Natrium wurden in 15.9 g *Methanol* gelöst, mit 20 ccm Äther versetzt und tropfenweise einer Mischung von 7.22 g *Trichloracetoneitril* und 10 ccm Äther zugefügt, wobei sich NaCl abschied. Es wurde 3½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, filtriert und destilliert. Sdp.₁₂ 55–56°, Ausb. 4.2 g (49 % d. Th.).

$C_4H_7Cl_2NO_2$ (172.0) Ber. Cl 41.22 Gef. Cl 42.70

Eine von H. BAUER¹⁵⁾ als α -Methoxy- α,α -dichloracetoneitril beschriebene Verbindung dürfte mit unserem Imidsäureester identisch sein.

C. Kondensation von Trichloracetoneitril mit Carbanionen

α -Carbäthoxy- β -amino- γ,γ,γ -trichlor-crotonsäure-äthylester: 100 mg Natrium wurden in 16 g *Malonsäure-diäthylester* gelöst und danach unter Kühlung und Rühren 14.4 g *Trichloracetoneitril* zugegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion erstarrte das Gemisch zu einem Kristallbrei. Die Substanz wurde 2 mal aus 80 ccm Cyclohexan (Tierkohle) umkristallisiert. Ausb. 25.5 g (83.5 % d. Th.). Schmp. 85°.

$C_9H_{12}Cl_3NO_4$ (304.6) Ber. C 35.49 H 3.98 N 4.60 Gef. C 35.76 H 4.28 N 4.58

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **229**, 163 [1895].