

Die Oxalate verbrauchten bei der Titration keine Lauge.

$C_{22}H_{34}O_4$ (362.5) Ber. C 72.98 H 9.46

1. Frakt. Gef. C 72.96 H 9.30 2. Frakt. Gef. C 73.10 H 9.44

Verseifung: 15 g Oxalat, Schmp. 90–91°, wurden in 100 ccm 8-proz. Kalilauge eingetragen und unter Stickstoff bei 65° verseift. Schon nach kurzer Zeit sublimierte das *Hydrat des β -Fenchols* in den Rückflußkühler. Zugabe von 5 g Kaliumhydroxyd führte die Verseifung zu Ende. Nach dem Erkalten befand sich ein Teil des Verseifungsproduktes als schmierige Masse auf der Lauge, die Nadeln im Kühler waren zerfließlich. Das mit Petroläther aufgenommene Reaktionsprodukt wurde i. Vak. destilliert.

20 g Oxalat, Schmp. 120–121°, wurden ebenso, nur von vornherein, mit 20-proz. Kalilauge verseift. Die sublimierten Kristalle waren fest und schmolzen bei 42–43°.

Toluolsulfonat des β -Fenchols: 3 g β -Fenchol wurden in 4.7 g trockenem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 3.7 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt. Nach 3 Wochen wurde Eiswasser zugegeben, ausgeäthert und der Äther mehrmals mit verd. Salzsäure, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Der nach Trocknen und Absaugen des Äthers verbleibende krist. Rückstand wurde 2 mal vorsichtig (<40°) aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Erhalten wurden 2.4 g (40% d. Th.) vom Schmp. 73.5–74° (Zers. und Braunfärbung). α_D^{20} : +0.65° (0.2092 g in 10 ccm Benzol; 1 dm); daraus $[\alpha]_D^{20}$: +31.1°.

Aktivierungsenergien q in kcal/Mol bei der Äthanolyse der Toluolsulfonate von

α -Fenchol: $q_{75/60}$ aus k_I 29.5; aus k_A 30.0

β -Fenchol: $q_{40/30}$ aus k_I 24.2; aus k_A 24.0

Die Reaktionsprodukte der Solvolyse von α - und β -Toluolsulfonat sollen im einzelnen noch präparativ untersucht werden.

HANS-DIETRICH STACHEL

Oxalyl-keten-*O,N*-acetale und Oxalyl-ketenaminale

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. Dezember 1959)

Oxalyl-keten-*O,N*-acetale lassen sich aus Oxalyl-ketenacetal und Ammoniak oder Aminen herstellen. Oxalyl-ketenaminale sind nur von sekundären Aminen erhältlich. Es werden Eigenschaften, UV- und IR-Spektren sowie die Hydrolyse zu Amidien der 3,4-Dioxo-adipinsäure beschrieben.

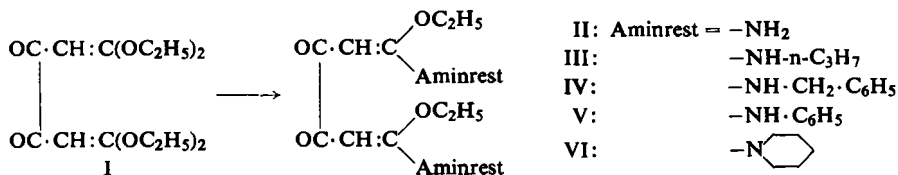
Ketenacetale lassen sich durch längeres Erhitzen mit Aminen zu *N*-Analogen umsetzen¹⁾. Entsprechende Umsetzungen mit Acyl-ketenacetalen scheinen dagegen bisher noch nicht beschrieben worden zu sein. Die im folgenden angeführten Umsetzungen von Oxalyl-ketenacetal²⁾ mit Aminen dürften daher allgemeinere Bedeutung haben.

Die Umsetzungen verlaufen, ganz anders als bei einfachen Ketenacetalen, mit außerordentlicher Leichtigkeit und praktisch quantitativ. Bereits bei Raumtempera-

¹⁾ S. M. McELVAIN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **62**, 1281 [1940]; **67**, 202 [1945].

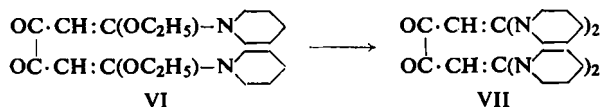
²⁾ H.-D. STACHEL, Chem. Ber. **93**, 756 [1960].

tur erhält man unter Austausch von 2 Äthoxyl-Gruppen durch Amin-Reste sowohl mit primären als auch sekundären Aminen Oxalyl-keten-*O,N*-acetale³⁾, z. B. II bis VI:



Es handelt sich um farblose bis gelbe, sehr beständige kristalline Verbindungen. Man kann die Umsetzung sogar in wäßriger Lösung vornehmen, wenigstens bei Raumtemperatur. So erhält man z. B. II durch Einwirkung von konz. wäßrigem Ammoniak auf suspendiertes Oxalyl-ketenacetal; der Fortgang der Umsetzung ist an der langsamen Entfärbung des Bodenkörpers zu erkennen.

Der Austausch der beiden restlichen Äthoxyl-Gruppen in den Oxalyl-keten-*O,N*-acetalen zu Oxalyl-ketenaminalen⁴⁾ ließ sich nur mit sekundären Aminen verwirklichen. Da die Amino-Bildung höherer Temperatur bedarf, kann man von I aus stufenweise zunächst VI und daraus Oxalyl-keten-tetrapiperidino-aminal (VII) herstellen:



VII, eine intensiv gelbe, sehr stabile Substanz mit dem außergewöhnlich hohen Schmelz- und Zersetzungspunkt 207–208°.

Die Struktur der genannten Verbindungen ergibt sich durch saure Hydrolyse. Dabei isoliert man, ausgehend von den *O,N*-Acetalen, Diamide der 3,4-Dioxo-adipinsäure. Aus dem Piperidino-acetal VI wurde 3,4-Dioxo-adipinsäure-dipiperidid (VIII), aus III 3,4-Dioxo-adipinsäure-di-*n*-propylamid und aus V 3,4-Dioxo-adipinsäure-dianilid; die letzteren sind bisher noch nicht beschrieben worden. Der Identitätsbeweis ließ sich durch Synthese des Dipiperidids VIII sowie des Dianilids auf unabhängigem Wege erbringen. Darüber soll in anderem Zusammenhang berichtet werden. Als einziges der untersuchten *O,N*-Acetale ergab II bei der Hydrolyse unter gleichen Bedingungen nicht das Diamid, sondern den Diäthylester der 3,4-Dioxo-adipinsäure (IX) und Ammoniumchlorid:

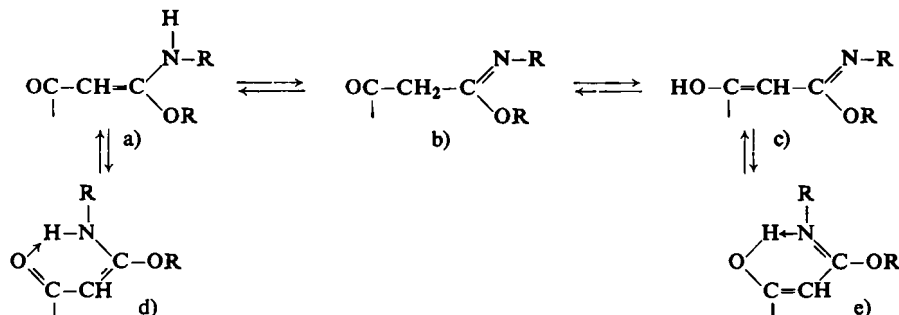


Nach diesen Ergebnissen kommt den Oxalyl-ketenaminalen und den Oxalyl-keten-*O,N*-acetalen von sekundären Aminen eine dem Oxalyl-ketenacetal analoge Struktur

³⁾ Bezeichnung „*O,N*-Acetal“ nach dem Vorschlag von H. HELLMANN, *Angew. Chem.* 68, 265 [1956].

⁴⁾ Bezeichnung „Aminale“ nach dem Vorschlag von H. BÖHME, *Angew. Chem.* 68, 224 [1956].

zu, entsprechend den Formulierungen VI und VII. Dagegen enthalten die *O,N*-Acetale primärer Amine (im folgenden als „*O,NH*-Acetale“ bezeichnet) noch ein bewegliches H-Atom, so daß mit dem Auftreten von tautomeren Formen zu rechnen ist, nämlich der Enamin-Form a), der Iminoäther-Form b) und der Enol-Form c).

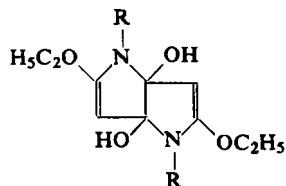


a) und c) haben die Möglichkeit zur Stabilisierung durch Chelat-Bildung zu d) bzw. e). Wichtige Hinweise zu dieser Frage gibt das IR-Spektrum. Man findet im normalen Carbonyl-Bereich keinerlei Absorption, so daß b) bei Raumtemperatur weder in festem Zustand noch in unpolaren Solvenzien in nennenswerter Menge vorliegen kann. Die IR-Spektren (Tab. 1) stimmen in gewissen Grenzen mit den Banden überein, die von J. WEINSTEIN und G. M. WYMAN⁵⁾ bei ihren Untersuchungen an β -Keto-enaminen festgestellt wurden. Danach kommen für die *O,NH*-Acetale nur noch die Formulierungen d) (als „vinyloges Säureamid“) und e) in Frage. Faßt man ein Chelat als „pseudoaromatisches System“ auf, so wären die Formulierungen d) und e) Grenzformeln derselben Verbindung.

Durch die IR-Spektren läßt sich auch das Vorliegen einer isomeren bicyclischen Form (nebenstehende Formel) ausschließen, die analog zum Verhalten von γ -Ketosäureamiden durch Addition von N—H an die γ -ständige Carbonyl-Gruppe entstehen könnte.

Wie die folgenden Angaben zeigen, ließen sich weder die Keto-Gruppe noch ein Enol-Gehalt in der üblichen Weise nachweisen. In keinem Fall reagierten *O,NH*-Acetale mit Acetanhydrid, *o*-Phenylendiamin in Methanol oder Phenylhydrazin in Eisessig/Methanol. Interessanterweise setzt sich auch Oxalyl-ketentetrapiperidino-aminal (VII) nicht mit *o*-Phenylendiamin um. Mit Phenylhydrazin bildet VII ein anomales Reaktionsprodukt $C_{22}H_{28}N_4O_2$ von bisher nicht genau geklärter Struktur. Nach der Behandlung mit ätherisch-alkoholischer Diazomethan-Lösung wurden die eingesetzten *O,NH*-Acetale unverändert zurückgewonnen.

Die einzige positive Enol-Reaktion schien die Rotfärbung mit $FeCl_3$ in Methanol zu sein. Man beobachtet diese Färbung aber auch beim Tetrapiperidino-aminal VII, bei dem eine Enolisierung nicht mehr möglich ist. Die naheliegende Erklärung, daß beim Aminal eine geringfügige Hydrolyse die Ursache der Färbung ist, kann kaum



⁵⁾ J. org. Chemistry **23**, 1618 [1958].

stimmen. Einerseits ist VII an der Luft völlig beständig, andererseits tritt die Rotfärbung auch in CHCl_3 mit wasserfreiem FeCl_3 ein. Die Farbreaktion scheint daher vielmehr mit dem stark polaren Molekülbau zusammenhängen:



Diese Annahme steht mit dem IR-Spektrum in Einklang. Kürzlich hat auch L. CAPUANO⁶⁾ bei einer ähnlichen Verbindung, bei der ebenfalls keine Möglichkeit zur Enolisierung besteht, über eine Färbung mit FeCl_3 berichtet.

Tab. 1. IR-Spektren^{a)}
(Banden zwischen 3600 und 3100 sowie 1800 und 1500/cm)

	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ in KBr	$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$ in CHCl_3
I	1645, 1580	— 1645, 1585, 1540
II	1615, 1545, 1510	3520, 1605, (1545), 1520
III	1600, 1550, 1505	
IV	1595, 1550, 1515	— 1605, 1550, 1515
VI	1620, 1560—1535	
VII	1585, (1540), 1495	— 1570, (1545), 1485

a) Beckmann IR 4

Tab. 2. UV-Spektren^{a)}
Absorptionsmaxima $\lambda(\text{m}\mu)$ in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, sofort gemessen

I	304, 267, 227—226	III	341, 222	V	380, 255, 233
II	334, 217 ^{b)}	IV	355, 225 ^{b)}	VI	356, 250—260 ^{c)} , 224
				VII	371, 283, 220

a) Zeiss-Spektralphotometer PMQ II

b) in Äthanol gemessen

c) Inflexion

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT bin ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe sehr zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxalyl-keten-diamino-O.N-acetal II: 1.3 g *Oxalyl-ketenacetal* werden in ca. 25 ccm konz. wäßrigem *Ammoniak* 1½ bis 2 Stdn. unter gelegentlichem Umschwenken stehengelassen. Danach ist aus dem ursprünglich gelben Bodenkörper eine farblose Kristall-Suspension entstanden, die gesammelt und mit Methanol gewaschen wird. Ausb. 1.0 g. Rekrystallisation aus Äthanol. Zers.-P. 140—145° nach vorheriger Verfärbung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (228.2) Ber. C 52.62 H 7.07 N 12.27 Gef. C 52.68 H 6.99 N 11.93

Oxalyl-keten-bis-n-propylamino-O.N-acetal III: 1.3 g *Oxalyl-ketenacetal* werden mit 1.5 g *n-Propylamin* in 10 ccm absol. Äther über Nacht stehengelassen. Danach hat sich anstelle des ursprünglich gelben Bodenkörpers ein fast farbloses Kristallinat abgeschieden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man insgesamt 1.4 g weitgehend reines Produkt. Rekrystallisation aus Cyclohexan/Essigester. Löslich in reichlich Äther, Alkohol, Acetanhydrid. Schmp. 116—117°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (312.4) Ber. C 61.51 H 9.03 N 8.97 Gef. C 61.43 H 9.13 N 9.25

⁶⁾ Chem. Ber. 92, 2674 [1959].

Oxalyl-keten-bis-benzylamino-O.N-acetal IV: 1.3 g frisches *Oxalyl-ketenacetal* werden mit 2 ccm *Benzylamin* und 3 ccm *Dioxan* bis zum Eintritt der deutlich exothermen und unter spontaner Lösung und Entfärbung verlaufenden Hauptreaktion schwach erwärmt. Man vervollständigt die Reaktion durch kurzes Kochen der Lösung. Nach dem Erkalten erhält man kompakte, farblose Kristalle, die mit Methanol gewaschen werden. Ausb. 1.6 g. Zur Analyse rekristallisiert man aus Methanol oder *Dioxan*. Schmp. 148–149°.

$C_{24}H_{28}N_2O_4$ (408.5) Ber. C 70.56 H 6.91 N 6.86 Gef. C 70.64 H 6.82 N 6.81

Oxalyl-keten-dianilino-O.N-acetal V: 1.3 g *Oxalyl-ketenacetal* werden mit der Lösung von 1.1 g *Anilin* in wenig absol. Äther über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Die abgeschiedenen gelben Nadeln werden mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 1.7 g. Rekristallisation aus reichlich Aceton, Acetanhydrid oder Pyridin. Leichtlöslich in $CHCl_3$. Schmp. 162–163°.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$ (380.4) Ber. C 69.45 H 6.36 N 7.36 Gef. C 69.72 H 6.51 N 6.94

Oxalyl-keten-dipiperidino-O.N-acetal VI: 1.3 g frisches *Oxalyl-ketenacetal* werden mit 1.5 g *Piperidin* in 20 ccm absol. Äther bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach kurzfristiger vollständiger Lösung scheiden sich hellgelbe Kristalle ab. Man wäscht nach etwa 1 Stde. mit Äther. Ausb. 1.3 g. Bei der Aufbewahrung beobachtet man nach einigen Tagen Farbänderungen. Bei der Rekristallisation, z. B. aus Dipropyläther, erhält man nur pulveriges, nicht kristallines Produkt. Gut löslich in Essigester, Alkohol, Tetrahydrofuran. Schmp. 128–132° nach vorheriger Verfärbung und Sintern.

$C_{20}H_{32}N_2O_4$ (364.5) Ber. C 65.90 H 8.85 N 7.69 Gef. C 65.65 H 9.11 N 7.80

Oxalyl-keten-tetrapiperidino-aminal (VII): 1.3 g frisches *Oxalyl-ketenacetal* werden mit 4–5 ccm *Piperidin* 2 Min. in schwachem Sieden gehalten. Aus der braunen Lösung kristallisieren beim Erkalten 2.0 g intensiv gelber Substanz aus. Rekristallisation aus reichlich Acetonitril. Schmp. 207–208°.

Rekristallisation aus *Dioxan* liefert eine 1:1-Additionsverbindung, die oberhalb von ca. 150° *Dioxan* abspaltet. Gutlöslich in $CHCl_3$, schlechter in CCl_4 . Rote Farbreaktion mit $FeCl_3$ (wasserfrei) in $CHCl_3$.

$C_{26}H_{42}N_4O_2$ (442.6) Ber. C 70.54 H 9.56 N 12.56 Gef. C 70.51 H 9.50 N 12.43

3.4-Dioxo-adipinsäure-dipiperidid (VIII): Man löst *Oxalyl-keten-dipiperidino-O.N-acetal* (VI) in einigen Tropfen 20-proz. Salzsäure und dampft i. Vak. über KOH bei Raumtemperatur zur Trockne ein. Aus Dimethylformamid farblose Kristalle, unlöslich in Wasser, Zers. bei 167–168° nach vorheriger Braunfärbung.

$C_{16}H_{24}N_2O_4$ (308.4) Ber. C 62.31 H 7.85 N 9.09 Gef. C 62.11 H 7.76 N 9.15

3.4-Dioxo-adipinsäure-di-n-propylamid: Darst. analog VIII. Der wasserunlösliche Teil des Verdampfungsrückstands wird aus Isopropylalkohol rekristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 205–209° (Zers.).

$C_{12}H_{20}N_2O_4$ (256.3) Ber. C 56.23 H 7.87 N 10.93 Gef. C 56.22 H 7.77 N 10.78

3.4-Dioxo-adipinsäure-dianilid: Analog VIII hergestellt. Rekristallisation aus reichlich *n*-Butanol. Farblose Kristalle, die sich oberhalb von 200° verfärben und sich gegen 230° zersetzen.

$C_{18}H_{16}N_2O_4$ (324.3) Ber. C 66.65 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.78 H 5.02 N 8.65