

Ringöffnungsreaktionen der 3-Dialkylamino-2H-azirine mit Carbonsäurederivaten

Ernst Schaumann*, Erwin Kausch und Wolfgang Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 23. Januar 1975

Die 3-Dialkylamino-2H-azirine **1a, b** reagieren mit Säurechloriden unter 1,2-Ringöffnung zu den *N*-Acylamidinen **4**. Demgegenüber findet mit Carbonsäure-anhydriden 1,3-Ringöffnung unter Bildung der Diacylamino-Derivate **9, 12** statt.

Ring Opening Reactions of 3-Dialkylamino-2H-azirines with Carboxylic Acid Derivatives

Treatment of the 3-dialkylamino-2H-azirines **1a, b** with acyl chlorides leads to 1,2-cleavage of the ring and formation of the *N*-acylamidines **4**. With carboxylic acid anhydrides, however, the 1,3-bond is split to form the diacylamino-derivatives **9, 12**.

Die leichte Öffnung entweder der 1,2-CN-Einfach- oder der 1,3-CN-Doppelbindung in den 3-Dialkylaminoazirinen **1a, b** durch Reaktion mit einem Elektrophil ist typisch für diese reaktive, erstmals von Ghosez et al. dargestellte Azirinklasse¹⁾. Dies zeigen auch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen des 3-Dimethylamino- (**1a**) bzw. des 3-Diäthylamino-2,2-dimethyl-2H-azirins (**1b**) mit Carbonsäurederivaten.

Umsetzung mit Säurechloriden

Beim Versuch, **1a, b** mit aus Carbonsäurechloriden und Triäthylamin *in situ* erzeugten aliphatischen Ketenen²⁾ umzusetzen, bleibt die erwartete Ketenreaktion aus³⁾. Stattdessen setzen sich **1a, b** bereits mit den Säurechloriden um, wobei in guten Ausbeuten die α, β -ungesättigten *N*-Acylamidine **4** als farblose, flüchtige und hygroskopische Verbindungen neben wenig polymeren Folgeprodukten der Ketene anfallen.

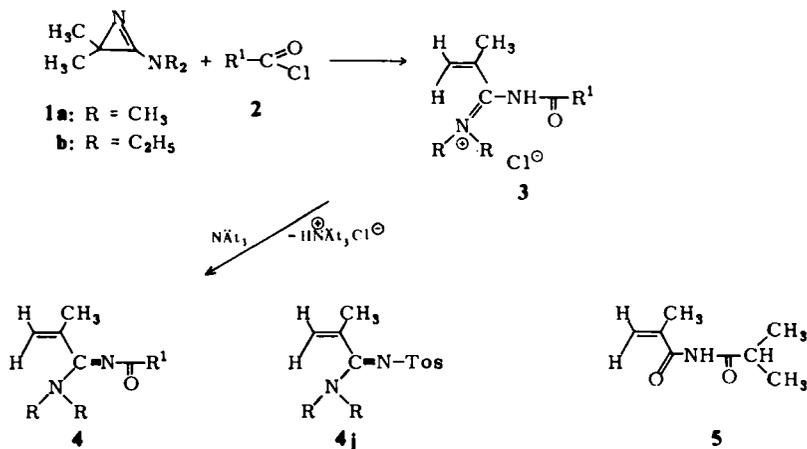
Auch bei der Umsetzung von Diphenylacetylchlorid (**2e**) mit **1a** in Gegenwart von Triäthylamin wird keine Bildung eines Cycloadduktes mit intermediär entstandenem Diphenylketen³⁾ beobachtet, sondern ebenfalls das *N*-Acylamidin **4e** isoliert.

Frei von Nebenprodukten wird **4** bei getrennter Zugabe von Säurechlorid und Triäthylamin erhalten. Dabei fallen zunächst die in einigen Fällen isolierbaren Salze **3** an, aus denen mit Triäthylamin die freien Basen **4** gewonnen werden können. Bei der leicht durchführbaren Hydrolyse von **3b, i** wird in guten Ausbeuten das *N*-Isobutyrylmethacrylamid (**5**) erhalten.

¹⁾ M. Rens und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3765.

²⁾ D. Borrmann, *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 7/4, S. 94, Thieme, Stuttgart 1968.

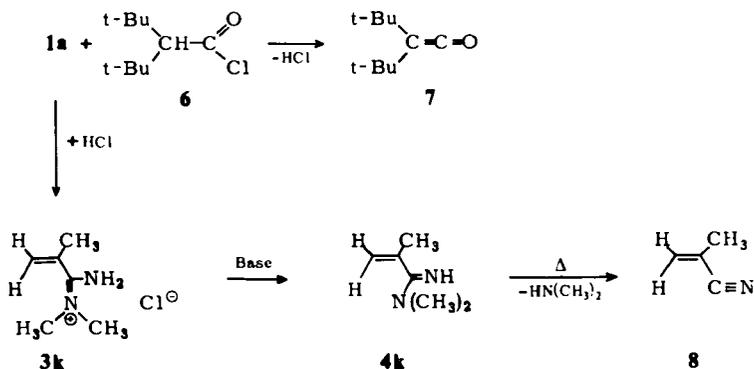
³⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3574 (1974).



3, 4	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
R ¹	CH ₃	i-Pr	t-Bu	C ₆ H ₅	(C ₆ H ₅) ₂ CH	C ₂ H ₅ O	(CH ₃) ₂ N	C ₂ H ₅	i-Pr

Die Anwendungsbreite der Reaktion beschränkt sich nicht nur auf Carbonsäurechloride; glatt verlaufen auch die Umsetzungen mit *p*-Tosylchlorid zum Sulfonamid **4j**, mit Dimethylcarbamoylchlorid zu **4g** und mit Chlorameisensäure-äthylester zu **4f**. Die Reaktionen von **1a** mit Dimethylthiocarbamoylchlorid und Thiobenzoylchlorid führen zu komplexen Reaktionsgemischen, die nicht näher untersucht wurden.

Auffallend ist die Reaktion von **1a** mit dem 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethylbutyrylchlorid (**6**), das wegen seiner sterisch anspruchsvollen Substituenten nicht mehr acylierend wirkt. Es eliminiert vielmehr unter dem Einfluß der Base **1a** Chlorwasserstoff, der Ringöffnung von **1a** zu **3k** bewirkt. Mit Natronlauge entsteht daraus die freie Base **4k**.



Das gleichzeitig gebildete Di-*tert*-butylketen (**7**) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert⁴⁾. **4k** zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Abspaltung

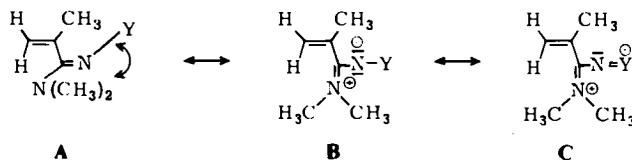
⁴⁾ M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).

von Dimethylamin. Das hierbei gebildete Methacrylonitril (**8**) macht sich durch eine Bande bei 2150 cm^{-1} im IR-Spektrum bemerkbar. Unabhängig läßt sich **4k** durch direkte Umsetzung von **1a** mit konzentrierter Salzsäure gewinnen.

Die IR-Spektren der *N*-Acylamidine **4** zeigen im Doppelbindungsbereich starke Absorptionen ($\approx 1530 - 1650\text{ cm}^{-1}$), die eine Zuordnung zu einer speziellen Doppelbindung des konjugierten Systems nicht erlauben. Eine NH-Schwingung findet sich nur im IR-Spektrum von **4k** (3300 cm^{-1}).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) beobachtet man im Einklang mit Struktur **4** jeweils Signale für den Rest des ursprünglichen Säurederivates sowie für die Dialkylamino-gruppe des ehemaligen Azirinteils. Hingegen findet sich von den beiden Methylgruppen in 2-Stellung des ursprünglichen Azirins nur noch eine, die mit zwei Methylenprotonen in einem ABX_3 -Spektrum koppelt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Amidiniumsalze **3b, i** und **k** zeigen zwei Signale für die Dialkylaminogruppe. Die gleiche Aufspaltung wird nach H/D-Austausch beobachtet. Sie kann daher nicht durch Kopplung mit dem NH-Proton erklärt werden, sondern beruht auf Rotationsbehinderung um die CN-Doppelbindung im Sinne der Formel **3**. Im Einklang damit steht auch das UV-Spektrum von **3b**, das auf eine Konjugation von zwei Doppelbindungen ($\lambda_{\text{max}} = 231\text{ nm}$, $\epsilon = 11360$, in Acetonitril) schließen läßt. In der dazugehörigen freien Base **4b** ist das Absorptionsmaximum entsprechend der Verlängerung auf drei konjugierte Doppelbindungen bathochrom verschoben ($\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$, $\epsilon = 12480$, in Acetonitril).

In den NMR-Spektren der Verbindungen **4d, j** sind die *N*-Methylgruppen anisochron, was durch behinderte Rotation um die partielle CN-Doppelbindung entsprechend den Grenzformeln **B** und **C** oder durch Inversion am N-Atom der CN-Doppelbindung erklärt werden kann: **A** (s. Tab. 1).



4d: Y = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ **j**: Y = *p*-Tos

Tab. 1. Signalaufspaltung $\Delta\nu$, Koaleszenztemperatur T_c und freie Aktivierungsenthalpien einiger *N*-Acylamidine **4** (Lösungsmittel $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ 1:1)

	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]	ΔG^* [kcal/mol]	ΔG^* [kJ/mol]
4a	—	< -97	< 9.3	$< 38.9^{\text{a})}$
c	—	< -90	< 9.7	$< 40.5^{\text{a})}$
d	6	-3	14.4	60.1
f	—	< -97	< 9.3	$< 38.9^{\text{a})}$
j	3	46	17.5	73.3

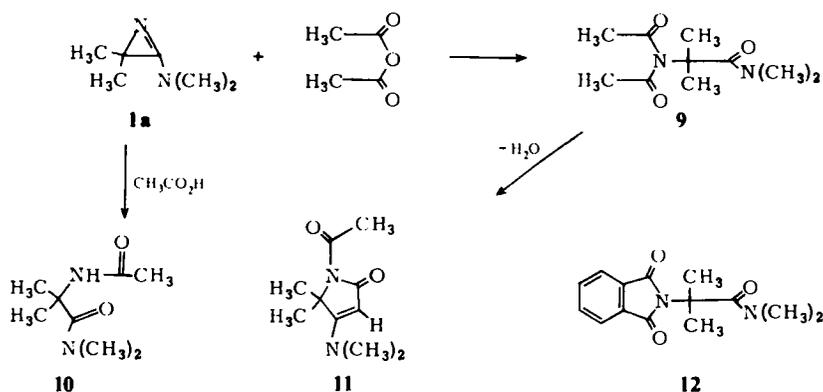
^{a)} Zur Berechnung von ΔG^* wurde eine Signalaufspaltung von 5 Hz angenommen.

Eine Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen sollte aus dem Intensitätsverhältnis der anisochronen *N*-Methylsignale möglich sein. Die geringe Signalaufspaltung

(Tab. 1) gestattet jedoch keine genaue Interpretation. Es ergibt sich eine annähernd gleiche Intensität, so daß in Analogie zu den an Benzamidinen^{5,6)} erzielten Ergebnissen ein Rotationsmechanismus wahrscheinlich ist. Entscheidend für die Höhe der Rotationsbarriere ist die Fähigkeit des *N*-Acylrestes zur elektronischen Wechselwirkung mit der negativen Ladung am Iminostickstoffatom entsprechend der Grenzformel C.

Umsetzung mit Carbonsäure-anhydriden

Durch Umsetzung von **1a** mit Acetanhydrid in Methylenechlorid bei Raumtemperatur werden die Verbindungen **9–11** erhalten.



Das Diamid **10** resultiert aus einer Reaktion mit der im Acetanhydrid als Verunreinigung vorhandenen Essigsäure und ist identisch mit der von Ghosez und Mitarbeitern kürzlich aus **1a** und Essigsäure erhaltenen Verbindung⁷⁾.

Hauptprodukt ist das destillierbare Imid **9**, dessen Struktur spektroskopisch bewiesen wurde. So zeigt das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) drei Signale im Verhältnis 1:1:1. Die für die *N,N*-Dimethylamidgruppe gefundene Rotationsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 14.3 \text{ kcal/mol}$ ($\Delta\nu = 6.5 \text{ Hz}$, $T_c = -4^\circ\text{C}$) liegt in dem für die sterisch vergleichbaren Dimethylmalonsäure-dimethylamid-phenylimide typischen Bereich⁸⁾. Besonders charakteristisch ist das IR-Spektrum mit zwei starken Absorptionen bei 1630 und 1660 sowie einer schwächeren bei 1720 cm^{-1} , die durch Kopplung der beiden Acetylcarbonylschwingungen zustande kommt und typisch für die Imidstruktur **9** ist⁹⁾.

In geringer Ausbeute wird eine Verbindung isoliert, deren Analyse und Massenspektrum (Molekül-Ion 196) zeigen, daß sie durch Wasserabspaltung aus **9** entstanden sein kann. Ihr kann durch Spektrenvergleich mit **9** die Struktur **11** zugeordnet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum fehlt nämlich gegenüber **9** eine Acetylgruppe; dafür tritt ein nicht koppelndes

⁵⁾ G. Schwenker und H. Rosswag, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2691.

⁶⁾ J. S. Mc Kennis und P. A. S. Smith, *J. Org. Chem.* **37**, 4173 (1972).

⁷⁾ P. Vittorelli, H. Heimgartner und H. Schmidt sowie P. Hoet und L. Ghosez, *Tetrahedron* **30**, 3737 (1974).

⁸⁾ E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3589 (1974).

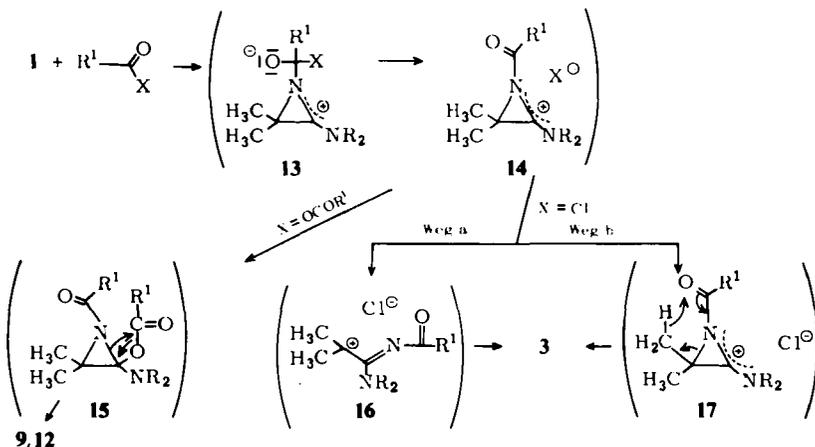
⁹⁾ O. H. Wheeler und O. Rodado in *The Chemistry of Amides* (Herausgeber J. Zabicky), 1. Aufl., S. 355, Wiley, London 1970.

Methinproton auf ($\delta = 4.55$ ppm). Infolge Aufhebung der Schwingungskopplung innerhalb des Imidsystems von **9** fehlt im IR-Spektrum (KBr) von **11** die Bande bei 1720 cm^{-1} . Beobachtet werden Absorptionen bei 1660 cm^{-1} für die exocyclische Acetylgruppe sowie für das Lactamsystem bei 1690 cm^{-1} . Eine starke Absorption bei 1590 cm^{-1} wird der CC-Doppelbindung zugeordnet.

Aus der Umsetzung von Phthalsäure-anhydrid mit **1a** in siedendem Toluol wird in hoher Ausbeute das Phthalimid **12** erhalten.

Diskussion

Die Azirine **1a, b** reagieren mit Carbonsäurechloriden und -anhydriden nach offensichtlich verschiedenen Mechanismen zu völlig verschiedenen Produkten. In beiden Fällen dürfte zunächst ein elektrophiler Angriff des Carbonylkohlenstoffatoms an das Stickstoffatom des Azirins zu **13** und dem Salz **14** stattfinden.



Für $\text{X} = \text{Chlorid}$ erfolgt dann über das ringoffene Carbenium-Ion **16** durch Protonenwanderung an das N-Atom der ursprünglichen CN-Doppelbindung eine Stabilisierung zum doppelt konjugierten Salz **3** (Weg a). Alternativ ist auch eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung in einem sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand **17** formulierbar (Weg b), wie er von *Fanta*¹⁰⁾ für die Ringöffnung von *N*-Acy laziridinen bei hohen Temperaturen vorgeschlagen worden ist. Die Mesomeriestabilisierung des Salzes **14** verhindert offenbar einen Reaktionsverlauf, wie er von *Fowler* und *Hassner*¹¹⁾ sowie *Sato*¹²⁾ bei der Umsetzung von 2-Phenylazirinen mit Carbonsäurechloriden beobachtet worden ist. Dort findet Addition des Chlorids an die Immoniumbindung zu *N*-Acyl-2-chloraziridinen statt, die Ringerweiterung zu Oxazolen eingehen können.

In der Reaktion mit Carbonsäure-anhydriden geht das Acylat-Anion in **14** aufgrund seiner gegenüber dem Chlorid-Ion erhöhten Nucleophilie eine Bindung mit dem Kohlenstoffatom **3** zu **15** ein, aus dem durch *N*-Acylwanderung **9** bzw. **12** entstehen. Nach dem gleichen Mechanismus verläuft die 1,3-Ringöffnung der Dialkylaminoazirine **1** durch Carbonsäuren zu Produkten vom Typ **10**⁷⁾.

¹⁰⁾ P. E. *Fanta* und A. S. *Deutsch*, J. Org. Chem. **23**, 72 (1958).

¹¹⁾ F. W. *Fowler* und A. *Hassner*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 2875 (1968).

¹²⁾ S. *Sato*, H. *Kato* und M. *Ohta*, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1014, 2938 (1967).

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: T 60 und NV 14, Varian, innerer Standard Tetramethylsilan. — IR-Spektren: Gerät 137, Perkin-Elmer. — UV-Spektren: Gerät PMQ II, Carl-Zeiss. — Massenspektren: Gerät CH 7, Varian MAT. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heitzischmikroskop.

Ausbeuten sowie physikalische und spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt.

Allgemeine Darstellung der N-Acylamidine 4

a) Zu einer Lösung von 10 mmol **1a, b**¹⁾ in 20–30 ml absol. Methylchlorid werden unter Rühren bei Raumtemperatur 10 mmol des Säurechlorids **2** in 10 ml absol. Methylchlorid getropft. Nach 1 h werden langsam 15 mmol Triäthylamin hinzugegeben. Der Ansatz wird eingengt, mit Äther versetzt und das abgeschiedene Triäthylammoniumchlorid abfiltriert. Nach Abtrennen des Äthers werden die zurückbleibenden Öle in eine Eis/Kochsalz-gekühlte Vorlage destilliert.

b) Zur Aufarbeitung von **4j** wird der Reaktionsansatz etwas eingengt, mit Wasser gewaschen, in Chloroform aufgenommen und getrocknet (MgSO₄). **4j** fällt durch Zugabe von Petroläther an.

c) **4g** wird durch 3stdg. Erhitzen der Komponenten in siedendem Acetonitril und Aufarbeiten wie unter a) erhalten.

Umsetzung von **1a** mit Diphenylacetylchlorid (**2e**) zu **4e**: 1.15 g (5 mmol) **2e** in 10 ml absol. Methylchlorid werden bei Raumtemp. unter Stickstoff zu einer Lösung von 0.56 g (5 mmol) **1a** und 1.01 g (10 mmol) Triäthylamin in 25 ml Methylchlorid getropft. Nach 2 h wird der Ansatz mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO₄) und eingengt. Das zurückbleibende, gelbe Öl wird durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel PF₂₅₄, Schichtdicke ca. 2 mm, auf Aluminiumplatten 20 × 90 cm, Laufmittel: Essigester/Petroläther Sdp. 30–50°C 2:1) und anschließendes Umkristallisieren aus n-Heptan gereinigt.

Darstellung der Salze **3b, i**: 5 mmol **1a, b** in 20 ml Methylchlorid werden bei Raumtemp. mit der äquivalenten Menge Isobutyrylchlorid umgesetzt. **3b, i** fallen nach Einengen und Zugabe von Äther als farblose Kristalle an.

Zur Hydrolyse werden **3b, i** bei Raumtemp. in wenig Wasser gelöst. Nach mehreren Stunden scheidet sich **5** kristallin ab.

Umsetzung von **1a** mit 2-tert-Butyl-3,3-dimethylbutyrylchlorid (**6**): 10 mmol **1a** und die äquivalente Menge **6** werden bei Raumtemp. gut vermischt. Nach einigen Tagen wird das kristallin abgeschiedene **3k** abfiltriert und sorgfältig mit Äther gewaschen. **3k** wird in wenig Wasser gelöst und bei 0°C mit einem Überschuß eisgekühlter, konz. wäßr. Natronlauge versetzt. Durch Aussalzen (KCl), Ausäthern, Trocknen (MgSO₄) und anschließende Destillation in eine Eis/Kochsalz-gekühlte Vorlage fällt die freie Base **4k** als farbloses Öl an.

Das Di-tert-butylketen (**7**) wird durch Destillation des Filtrats isoliert: Sdp. 56°C/16 Torr. — IR (Film): $\nu_{C=C=O}$ 2100 cm⁻¹ (Lit.⁴⁾ Sdp. 74–76°C/47 Torr, 2090 cm⁻¹).

4k ist sehr temperaturempfindlich und zersetzt sich schon bei Raumtemp. unter Abspaltung von Dimethylamin (Geruch). Das hierbei gebildete Methacrylonitril (**8**) macht sich nach wenigen Tagen durch eine Bande bei 2150 cm⁻¹ im IR-Spektrum (Film) von **4k** bemerkbar.

4k kann auch durch Umsetzung von **1a** mit konz. Salzsäure bei –20°C (heftige Reaktion!) und Freisetzen der Base wie oben erhalten werden.

Umsetzung von **1a** mit Acetanhydrid: 10 mmol **1a** in 20 ml Methylchlorid werden bei Raumtemp. langsam mit einem 50proz. Überschuß Acetanhydrid versetzt und über Nacht stehengelassen. Durch Füllen mit einem Überschuß absol. Äther wird **10** erhalten⁷⁾. Aus der eingengten Restlösung scheidet sich über Nacht **11** in farblosen Kristallen ab. **9** wird nach Abtrennen des Lösungsmittels durch Destillation im Ölpumpenvakuum erhalten.

Tab. 2. Physikalische Daten, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Sdp. [$^{\circ}$ Torr] (Schmp. [$^{\circ}$ C])	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Cl	S
3b	N ¹ -Isobuteryl-N ² ,N ² -dimethylmethacrylamidiniumchlorid	(126 – 130, Zers.)	86	[C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O]Cl (218.7)	Ber. 54.91 Gef. 54.24	8.76 8.70	12.81 12.82	16.21 17.06	
i	N ² ,N ² -Diäthyl-N ¹ -isobutrylmethacrylamidiniumchlorid	(138 – 141, Zers.)	82	[C ₁₂ H ₂₃ N ₂ O]Cl (246.8)	Ber. 58.40 Gef. 57.79	9.39 9.39	11.35 11.24	14.37 15.21	
k	N ² ,N ² -Dimethylmethacrylamidiniumchlorid	(190 – 195, Zers.)	58	[C ₆ H ₁₃ N ₂]Cl (148.6)	Ber. 48.48 Gef. 47.59	8.82 8.78	18.85 18.50	23.86 24.06	
4a	N ² -Acetyl-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	60/0.25	86 ^{a)}						b)
b	N ² -Isobuteryl-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	70/0.3	82	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O (182.3)	Ber. 65.90 Gef. 63.80	9.95 9.78	15.37 14.30		
c	N ¹ ,N ¹ -Dimethyl-N ² -pivaloylmethacrylamidin	78/0.2	75	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O (196.3)	Ber. 67.31 Gef. 66.13	10.27 10.31	14.27 13.44		
d	N ² -Benzoyl-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	118/0.2	78	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O (216.3)	Ber. 72.19 Gef. 71.58	7.46 7.60	12.95 12.21		
e	N ² -Diphenylacetyl-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	(66 – 68)	81	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)	Ber. 78.40 Gef. 78.40	7.24 7.21	9.19 8.52		
f	N ² -Äthoxycarbonyl-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	81/0.15	72	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ (184.2)	Ber. 58.67 Gef. 57.80	8.75 8.75	15.20 15.56		
g	N ² -(Dimethylcarbamoyl)-N ¹ ,N ¹ -dimethylmethacrylamidin	106/0.15	43	C ₉ H ₁₇ N ₃ O (183.3)	Ber. 58.99 Gef. 56.62	9.35 9.27	22.93 21.28		
h	N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-N ² -propionylmethacrylamidin	71/0.2	81	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O (196.3)	Ber. 67.31 Gef. 66.58	10.27 10.31	14.27 13.28		
i	N ¹ ,N ¹ -Diäthyl-N ² -isobutrylmethacrylamidin	85/0.3	75	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O (210.3)	Ber. 68.53 Gef. 67.78	10.54 10.46	13.32 13.04		
j	N ¹ ,N ¹ -Dimethyl-N ² -(<i>p</i> -toluolsulfonyl)methacrylamidin	(141)	83	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S (266.4)	Ber. 58.62 Gef. 58.46	6.81 6.90	10.52 10.55	12.04 12.20	

Tab.2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Sdp. [$^{\circ}$ C/Torr] (Schmp. [$^{\circ}$ C])	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N
4k	N ¹ , N ¹ -Dimethylmethacrylamidin	58/18	51 ^{c)}		
5	N-Isobutyrylmethacrylamid	(105 – 108) ^{d)}	90	C ₈ H ₁₃ NO ₂ (155.2)	Ber. 61.91 8.44 9.03 Gef. 60.93 8.39 9.02
9	α -Diacetylamino-N,N-dimethyl- isobutyramid	110/0.2 (38 – 40)	88	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₃ (214.3)	Ber. 56.06 8.47 13.07 Gef. 55.55 8.49 13.01
11	1-Acetyl-3-dimethylamino- 5,5-dimethyl-3-pyrrolin-2-on	(202 – 205)	–	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂ (196.3)	Ber. 61.20 8.22 14.27 Gef. 61.18 8.36 14.11
12	N,N-Dimethyl- α -phthalimido- isobutyramid	(89 – 91)	73	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃ (260.3)	Ber. 64.60 6.20 10.76 Gef. 63.97 6.19 10.58

a) Rohausbeute.

b) Wegen der hohen Flüchtigkeit und der extremen Hygroskopie dieser Verbindung konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden.

c) Aus der Umsetzung von **1a** mit konz. Salzsäure.d) Lit. ¹³⁾ Schmp. 123,5 – 124,5 $^{\circ}$ C.¹³⁾ G. B. Butler und G. R. Myers, J. Macromol. Sci., Chem. A 5, 105 (1971).

Tab. 3. Spektroskopische Daten von **3b**, **i**, **k**, **4a**–**k** und **5**

Aufnahme- technik	IR Konjugiertes System, charakterist. Banden [cm^{-1}]	N-Acylrest	δ [ppm]. Kopplungskonstanten [Hz] N,N-Dialkylrest	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	
				δ [ppm].	Methacrylrest
3b	KBr 1730, 1625 (breit)	1.18 (d, 6 H, i-Pr, $J = 6.5$), 3.60 (m, 1 H, i-Pr)	3.37, 3.78 (s, s, 2 CH_3)	2.10 (m, CH_3), 5.40, 5.53 (m, m, 2 H)	
i	Nujol 1730, 1615	1.20 (d, 6 H, i-Pr, $J = 6$) 3.70 (m, 1 H, i-Pr)	3.65, 4.48 (q, q, 2 CH_2 , $J = 6.5$), 1.33, 1.40 (t, t, 2 CH_3)	2.13 (m, CH_3), 5.27, 5.45 (m, m, 2 H)	
k	KBr 3210 (NH), 1630, 1660	9.83 (s, breit, NH ₂)	3.13, 3.40 (s, s, 2 CH_3)	2.10 (m, CH_3), 5.40, 5.52 (m, m, 2 H)	
4a	Film 1690 (schwach), 1640, 1550 (breit)	2.05 (s, CH_3)	2.93 (s, 2 CH_3)	1.98 (m, CH_3), 4.97, 5.08 (m, m, 2 H)	
b	Film 1640, 1550 (sehr breit)	1.14 (d, 6 H, i-Pr, $J = 7$) 2.53 (m, 1 H, i-Pr)	3.00 (s, 2 CH_3)	2.03 (m, CH_3), 4.97, 5.10 (m, m, 2 H)	
c	Film 1640, 1550 (breit)	1.03 (s, t-Bu)	2.86 (s, 2 CH_3)	1.90 (m, CH_3), 4.78, 4.93 (m, m, 2 H)	
d	Film 1630, 1550 (breit)	7.33, 8.00 (m, m, C_6H_5)	3.05 (s, 2 CH_3)	2.00 (m, CH_3), 4.92, 5.07 (m, m, 2 H)	
e	KBr 1630, 1550 (breit)	7.20 (m, 2 C_6H_5), 5.03 (s, tert H)	2.92 (s, 2 CH_3)	1.90 (m, CH_3), 4.57, 4.93 (m, m, 2 H)	
f	Film 1640, 1550 (sehr breit)	1.25, 4.07 (t, q, OC_2H_5 , $J = 7$)	3.00 (s, 2 CH_3)	2.00 (m, CH_3), 5.00, 5.10 (m, m, 2 H)	
g	Film 1730 (schwach), 1630, 1580 (sehr breit)	2.93 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	2.93 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	2.00 (m, CH_3), 4.88, 5.10 (m, m, 2 H)	
h	Film 1640, 1540 (breit)	1.05, 2.32 (t, q, C_2H_5 , $J = 7$)	1.12, 3.31 (t, q, 2 C_2H_5 , $J = 7$)	1.98 (m, CH_3), 4.92, 5.02 (m, m, 2 H)	
i	Film 1640, 1530 (breit)	1.09 (d, 6 H, i-Pr, $J = 7$), 2.50 (m, 1 H, i-Pr)	1.13, 3.36 (t, q, 2 C_2H_5 , $J = 7$)	2.00 (m, CH_3), 4.92, 5.03 (m, m, 2 H)	
j	KBr 1540	7.50 (m, C_6H_5), 2.38 (s, CH_3)	3.03, 3.08 (s, s, 2 CH_3)	2.02 (m, CH_3), 4.98, 5.33 (m, m, 2 H)	
k	Film 3300 (NH), 1640, 1580	5.42 (s, breit, NH)	2.87 (s, 2 CH_3)	1.90 (m, CH_3), 5.00 (m, 2 H)	
5	KBr 3270 (NH), 1725 (breit, $\text{C}=\text{O}$) ^{a)}	1.18 (d, 6 H, i-Pr, $J = 6$), 3.55 (m, 1 H, i-Pr), 8.27 (s, breit, NH)		2.03 (m, CH_3), 5.63, 5.85 (m, m, 2 H)	

^{a)} Lit. ¹³⁾ IR (KBr): 3280, 1725 cm^{-1} . — NMR (CDCl_3), δ [ppm]: 1.20 (d, $J = 6.5$ Hz), 3.65 (m), 2.03, 5.65, 5.85.

Phthalimid 12: 10 mmol **1 a** werden mit der äquivalenten Menge Phthalsäure-anhydrid in 50 ml Toluol 4 h zum Sieden erhitzt. Die schwach gelbe Lösung wird nach dem Erkalten filtriert. **12** scheidet sich aus der eingengten Lösung in farblosen Nadeln ab.

Tab. 4. Spektroskopische Daten der Verbindungen **9**, **11** und **12**

	Aufnahme-technik	IR Charakterist. Banden [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	MS, 70eV, m/e (%)
9	Film	1630, 1660, 1720 (CH ₃ CO)	1.55 (s, 2CH ₃), 2.25 (s, 2COCH ₃), 2.95 (s, N(CH ₃) ₂)	170 (30%, M ⁺ - 44), 142 (13%), 128 (12%), 101 (20%), 100 (75%), 72 (34%), 58 (100%), 44 (13%), 43 (65%), 42 (32%)
11	KBr	1690 (Lactam), 1660 (CH ₃ CO), 1590 (C=C)	1.72 (s, 2CH ₃), 2.48 (s, COCH ₃), 3.00 (s, N(CH ₃) ₂), 4.55 (s, 1H)	196 (52%, M ⁺), 154 (30%), 153 (41%), 139 (36%), 98 (100%), 69 (34%), 58 (80%), 43 (31%), 42 (32%)
12	KBr	1640 (Amid-C=O) 1700 (Phthalimid-C=O)	1.82 (s, 2CH ₃), 2.92 (s, N(CH ₃) ₂), 7.70 (m, C ₆ H ₄)	

[17/75]