

Über Imidoalketenimine, IV¹⁾

Herstellung durch Eliminierung, Eigenschaften und einige Reaktionen

Joachim Goerdeler*, Arnold Laqua und Christian Lindner

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 12. November 1979

Anwendung verschiedener Verfahren zur Eliminierung von Wasser und Schwefelwasserstoff aus 3-Aminoacrylsäure-amiden und -thioamiden (**3** bzw. **1**) ergab mehrere Imidoalketenimine **2**, zum Teil mit zusätzlicher Estergruppe. Einige von ihnen wurden isoliert, andere nur in Lösung intermediär nachgewiesen. Zusammenhänge zwischen Stabilität und Konstitution werden aufgezeigt, einige Additions- und Cycloadditions-Reaktionen beschrieben.

Imidoalketene Imines, IV¹⁾

Preparation by Elimination, Properties and Some Reactions

Application of different procedures for elimination of water and hydrogen sulfide from 3-aminoacrylamides and -thioamides (**3**, **1**) afforded imidoalketene imines (**2**), partly with additional ester groups. Some of them were isolated, others proven as instable intermediates. Correlations of the constitution and stability are demonstrated and some addition and cycloaddition reactions are described.

Die Imidoalketenimine dieser Reihe wurden, wie in einer allgemeinen Übersicht gezeigt²⁾, durch Eliminierungsreaktionen und Schwefel-Extrusions-Verfahren hergestellt. Im folgenden wird zu den Eliminierungen und den damit erhaltenen Verbindungen Näheres mitgeteilt.

Herstellung und Stabilität der Imidoalketenimine

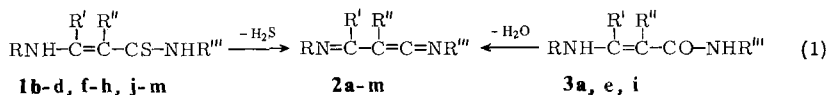
Die eingesetzten Verbindungen und Verfahren zeigt Gleichung (1).

Für die Schwefelwasserstoff-Eliminierung aus **1** wurden besonders die Reagentien Diisopropylcarbodiimid/Acetylchlorid⁵⁾ sowie *N*-Methylbenzimidoylchlorid verwendet. Das erste Verfahren lieferte gut abtrennbare Reaktionsprodukte, war aber relativ langsam. Das zweite, schnellere, gab gute Ergebnisse bei der Anwendung der doppelten Menge Imidoalkylchlorid; bei der Aufarbeitung entstanden bisweilen Trennprobleme.

Für die Wasser-Eliminierung aus **3**⁶⁾ erwies sich das System Triphenylphosphan/Tetrachlormethan⁷⁾, wie schon kurz mitgeteilt⁸⁾, sowohl wegen seiner Einfachheit als auch wegen der Abtrennbarkeit der Reaktionsprodukte als günstig, besonders bei der Anwendung der doppelten Menge Reagens. Die erforderliche Reaktionszeit war allerdings recht lang. Es ließ sich auch auf die Schwefelwasserstoff-Eliminierung der Verbindungen **1** anwenden.

Das System Cyanurchlorid/Triethylamin, bei der Herstellung von Imidoylcarbodiimiden bewährt⁹⁾, ergab hier wechselnde Ergebnisse.

Die Methanthiol-Abspaltung aus den *S*-Methylderivaten von **1** mit Silber-Ionen²⁾ erbrachte keine Vorteile. Störend war hier die Bildung kolloidaler Silbersalze.



	1b-d, f-h, j-m			2a-m	3a, e, i	
	a ³⁾	b ⁴⁾	c ⁴⁾	d ⁴⁾	e	f ⁴⁾
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-CH ₃ C ₆ H ₄
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃
R''	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
R'''	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	c-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅

	g ⁴⁾	h	i	j
R	2-CH ₃ C ₆ H ₄	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R''	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'''	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	t-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅

	k ⁴⁾	l ⁴⁾	m ⁴⁾
R	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R''	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
R'''	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅

Der Ablauf der Reaktion zeigt sich in den meisten Fällen am Auftreten einer IR-Bande bei ca. 2050 cm⁻¹, die aber oft schon im Verlauf der Eliminierung geringer wird oder ganz verschwindet. Ein erheblicher Teil der Verbindung **2** ist also bei Raumtemperatur in Lösung instabil und nicht isolierbar.

Einen Überblick über die Abhängigkeit der Stabilität von der Konstitution gibt Tab. 1.

Tab. 1. Zeit *t* (h) bis zum Verschwinden der Ketenimbande von frisch hergestellten Verbindungen RN=C(CH₃)-C(CO₂C₂H₅)=C=NR''' (5 mmol in 10 ml CH₂Cl₂ + 20 ml Ether)

	2b	2c	2d	2f	2g	2k
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2-CH ₃ C ₆ H ₄	2-CH ₃ C ₆ H ₄	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃
R'''	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅
<i>t</i> _{0°C}	2	3.5	1.5	8	15	30
<i>t</i> _{20°C}	0.3	0.6	0.25	1.3	2	8

Über den ganzen Bereich der hier untersuchten Verbindungen **2** ergab sich folgender Stabilitätsabfall:

R: 2,6-Dimethylphenyl > Phenyl ≧ Cyclohexyl, Isopropyl > Benzyl, Ethyl

R'': Phenyl ≧ Ethoxycarbonyl > Benzoyl ≧ Cyan

R'''¹⁰: (für R'' = CO₂C₂H₅): t-Butyl ≧ Cyclohexyl ≧ Phenyl

(für R'' = Phenyl): t-Butyl, Methyl > Phenyl

Es ist also erkennbar:

1. Alle Verbindungen mit einem Acylrest (R'') in α-Stellung sind viel instabiler als solche mit Phenyl an dieser Stelle, vielleicht bewirkt durch das Zusammenwirken von verstärkter Elektrophilie des sp-C-Atoms mit der nucleophilen Imidoyl-Gruppe¹¹). Es bilden sich oft komplizierte braune Gemische, die nach Entfernen des Lösungsmittels viskose, in den meisten Medien lösliche Öle hinterlassen. Dennoch lassen sich auch in diesen Fällen oft gezielte Derivate herstellen.

2. Verbindungen mit aromatischem Imidoylrest (R) sind viel stabiler als solche mit aliphatischem (t-Butyl wurde nicht untersucht). Als Ursache wurde eine Umlagerung der letzteren zu Dihydropyrimidinen erkannt (hierüber wird in einer folgenden Mitteilung berichtet).

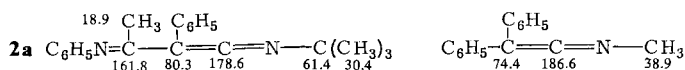
Innerhalb der aromatischen Reste R spielt die sterische Abschirmung offenbar eine bedeutende Rolle (Mesityl anstelle 2,6-Dimethylphenyl ergab keine größere Stabilität).

Allgemeine Eigenschaften, Spektren

Die farblosen bis hellgelben, niedrig schmelzenden Imidoylketenimine **2a**, **e**, **h–j** sind bei –30°C lange beständig, unter Inertgas auch meist bei Raumtemperatur. Sie sind in den meisten organischen Medien gut löslich. Gegen Wasser zeigen sie keine auffällige Empfindlichkeit, doch addieren sie es in Gegenwart von Kieselgel teils momentan (**2e**), teils langsam (**2a**, **h–j**).

Die sehr intensive Ketenimin-Bande im Bereich von 2000–2080 cm⁻¹ beherrscht das Bild der IR-Spektren. Die Imin-Bande wird bei 1610–1615 cm⁻¹ gefunden. Die relativ tiefe Lage der Estercarbonyl-Absorption (1680 cm⁻¹) läßt auf erhebliche Resonanz mit der Cumulen-Gruppe schließen.

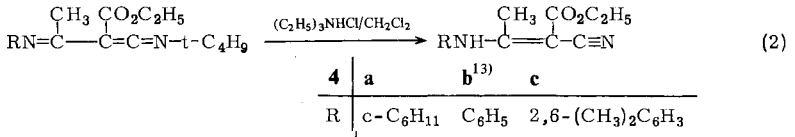
Der partielle Nitrilium-Carbeniat-Charakter der Verbindungen geht auch aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** hervor (zum Vergleich die Daten des *N*-Methyldiphenylketenimins¹²):



Die ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, 35°C) sind unkompliziert, Stereoisomeren lassen sich unter diesen Bedingungen nicht erkennen. – Die Verbindung **2a** zeigt Elektronenabsorptionsbanden bei 220 nm (log ε 4.3) und 270 (4.5); Verbindung **2h** bei 267.5 (4.1) in Hexan.

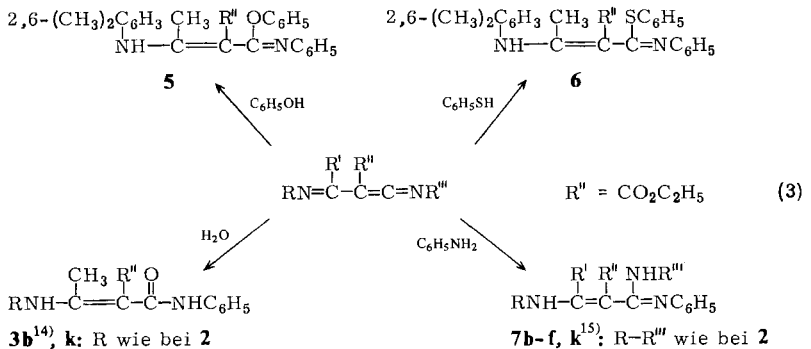
Reaktionen

Manche Imidoylketenimine spalten unter aciden Bedingungen leicht Isobuten unter Bildung der Nitrile **4** ab.



Diese Reaktion geschieht z. T. bereits während der Herstellung der Ketenimine (Triethylammoniumchlorid bildet sich im Reaktionsansatz); sie verrät sich durch die Nitrilbande bei 2200 cm⁻¹. Entsprechende Imidoalketenimine mit Phenyl anstelle der Estergruppe gehen diese Reaktion nicht ein. – Die Verbindungen **4** liegen aufgrund ihrer IR- und ¹H-NMR-Spektren in Chloroform als Chelate vor.

Addition protischer Nucleophile ergab die in (3) skizzierten Ergebnisse.

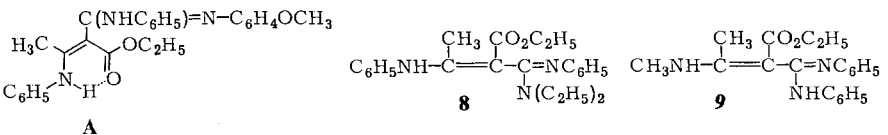


2 bildete ferner mit Essigsäure ein 1:1-Addukt, dessen genaue Konstitution nicht feststeht.

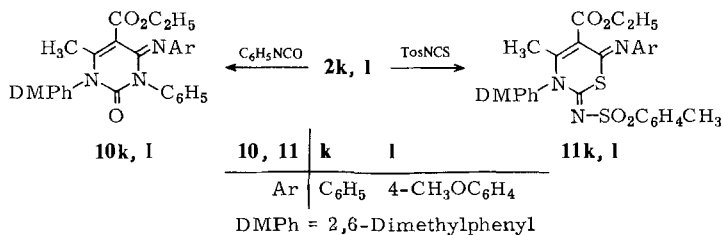
Die Addition von Wasser¹⁶⁾ wird durch Protonen katalysiert. Bei den sehr instabilen Keteniminen (Tab. 1) tritt neben dieser Reaktion erhebliche Zersetzung ein.

Bei der Umsetzung mit Anilin¹⁷⁾ (Molverhältnis 1:1) ist der Unterschied der beiden Typen von **2** (mit α -Phenyl bzw. mit α -Ethoxycarbonyl) sehr deutlich. Erstere bleiben bei Raumtemperatur, auch bei Zusatz von Anilinhydrochlorid, mindestens mehrere Stunden unverändert; letztere addieren die Base sehr schnell, die Reaktion wurde zur Gehaltsbestimmung benutzt.

IR- und ¹H-NMR-Spektren von **7c** (exp. Teil) deuten auf eine bevorzugte Konformation **A** (die Kompliziertheit des IR-Spektrums weist jedoch noch auf andere Spezies). Ähnliche spektroskopische Eigenschaften hat die zum Vergleich hergestellte Verbindung **8**. Ergänzend sei bemerkt, daß die schon beschriebene Verbindung **9**¹⁵⁾ im Protonenresonanz-Spektrum ein Dublett (3H, $\delta = 2.79$, CDCl₃) zeigt, was eine tautomere Methylimino-Struktur ausschließt.



Cycloaddukte **10**, **11** wurden in einigen Fällen mit Phenylisocyanat und Tosylisothiocyanat erhalten.



Die Formulierung als 6-gliedrige Ringe erfolgt im Fall von **10** besonders aufgrund der beiden Carbonylbanden und deren Lage. – Interessant ist die starke magnetische Abschirmung der Ethylgruppen (¹H-NMR), die bei den Verbindungen **11** nicht beobachtet wird, vielleicht durch größere Nähe des Restes Ar.

Die Verbindungen **11** geben eine negative Iodazid-Reaktion und spalten mit Silber-salzen in Aceton/Wasser kein Silbersulfid ab.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tab. 2) liegt das Signal bei tiefstem Feld bei 165 ppm, dem C-Atom der Carbonylgruppe zugehörig.

Aus diesen Gründen wird die isomere Pyrimidinthion-Struktur analog **10**, obwohl sie mit dem IR-Spektrum gut vereinbar wäre, für unwahrscheinlich gehalten.

Tab. 2. IR-, UV- und NMR-Spektren von **10k** und **11k**

	IR (cm ⁻¹ , CHCl ₃) Hauptbanden	UV (nm, log ε, CH ₂ Cl ₂) ¹ H-NMR (δ, CDCl ₃)	¹³ C-NMR (δ, CDCl ₃)
10k	1695 (Stufe 1720) s 1630 ss, 1590 s 1400 s, 1355 m–s	275 (4.1), 315 (3.9) 1.06 t (3), 1.81 s (3), 2.27 s (6), 3.39 q (2)	165.5, 150.0, 149.5, 147.9, 145.0, 137.7–120.0 (9), 105.5, 61.3, 17.9, 16.6, 13.8
11k	1725 s, 1635 s 1590 s, 1480 ss 1390 m, 1365/50 m 1315 m, 1280 s, 1145 s	260 (4.2), 290 (4.0) 310 (3.9), 333 (3.7) 1.32 t (3), 1.72 s (3) 2.09 s (6), 2.36 s (3) 4.38 q (2)	165.6, 157.6, 148.1 146.1, 144.3, 143.2 138.0–115.4 (9) 103.8, 62.2, 21.5, 19.8, 17.6, 14.1

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Heizmikroskop; Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. Alle Werte sind korrigiert. – Die für die Analyse und für physikalische Messungen bestimmten Substanzen wurden mehrmals aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert.

Die Reinheit der Produkte wurde dünnschichtchromatographisch kontrolliert. – Molmassen: Dampfdruckosmometrisch in Methylchlorid. – IR-Spektren: in CHCl₃, Perkin-Elmer 021. – NMR-Spektren: in CDCl₃, Varian A 60. – Die Verbindungen **1a, c, d, f–h, j–m** wurden in Lit.²⁾, **1b** in Lit.¹⁵⁾, **3e, i** in Lit.¹⁾ beschrieben.

1. *3-Anilino-2-[phenyl(thiocarbamoyl)]acrylsäure-ethylester*: 1.91 g (10 mmol) 3-Anilinoacrylsäure-ethylester wurden mit 1.35 g (10 mmol) Phenylisothiocyanat 16 h auf 110 °C erhitzt. Umkristallisation des braunen Rohproduktes aus Ethanol ergab 1.50 g (46%) schwach gelbe Plättchen. Schmp. 125 °C.

$C_{18}H_{18}N_2O_2S$ (326.4) Ber. N 8.58 S 9.82 Gef. N 8.83 S 9.86 Molmasse 335

Imidoylketenimine 2, allgemeine Arbeitsvorschriften

a) Mit *N-Acetyl-N,N'-diisopropylchlorformamidin*: 0.63 g (5.0 mmol) Diisopropylcarbodiimid werden mit 0.40 g (5.0 mmol) Acetylchlorid in 10 ml absol. Dichlormethan über Nacht stehengelassen. Nach Zusatz von 0.55 g (5.5 mmol) Triethylamin fügt man bei 0–10 °C unter gutem Rühren innerhalb 30–60 min 5 mmol der *fein zerriebenen* Verbindung **1** portionsweise zu. Nach weiteren 30 min Rühren hat die Ketenenimin-Bande (IR) im allgemeinen ihr Maximum erreicht. Man versetzt dann die Lösung mit 20 ml absol. Ether und verwendet sie sogleich für weitere Umsetzungen.

Zur *Gehaltsbestimmung* wird die Imidoylketenimin-Lösung mit 0.47 g (5.0 mmol) Anilin versetzt, dann schnell zweimal mit 20 ml kalter 6proz. Natronlauge sowie mit Eiswasser ausgeschüttelt, die org. Phase getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das resultierende vinyloge Guanidin aus dem entsprechenden Lösungsmittel umkristallisiert. Falls ein nichtkristallisierendes Öl resultiert, wird dieses zweimal aus Methylenchlorid/Petrolether (60–95 °) umgefällt und gut getrocknet.

b) Mit *N-Methylbenzimidoylchlorid*: 1.54 g (10 mmol) *N-Methylbenzimidoylchlorid* in 10 ml absol. Dichlormethan (oder Acetonitril) werden bei 0–10 °C mit 1.10 g (11 mmol) Triethylamin, dann innerhalb von 15–30 min mit 5 mmol der fein zerriebenen Verbindung **1** versetzt. Aufarbeitung und Gehaltsbestimmung erfolgen wie bei a).

c) Mit *Triphenylphosphan/Tetrachlormethan*: Das Verfahren wurde bereits beschrieben⁸⁾. Für die Aufarbeitung wurde hier folgende Variante benutzt: Die vereinigten Petroletherextrakte, die das Ketenenimin enthalten, werden i. Vak. auf ca. 500 ml eingeeengt und zur Abtrennung von Verunreinigungen schnell filtriert (G 4-Fritte). Das nach Verdampfen des Petrolethers verbleibende hellgelbe Öl erstarrt beim Anreiben. Zur Reinigung werden die Kristalle in Ether oder Hexan oder einem Gemisch beider bei Raumtemp. aufgenommen. Die Lösung wird auf –30 °C gekühlt und das Rekrystallat mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Für Analysen-Zwecke muß diese Reinigung mehrfach geschehen.

2. *Phenyl(N-phenylacetimidoyl)keten-tert-butylimin (2a)*: 16.22 g (50 mmol) **1a** ergaben nach c) 10.4 g (72%) farblose Nadeln, Schmp. 87 °C (Hexan) (Lit.³⁾ 87 °C). – IR: 2040 s, 1610 cm^{-1} s. – ¹H-NMR: δ = 1.45 s (9), 1.98 s (3).

$C_{20}H_{22}N_2$ (290.4) Ber. C 82.72 H 7.64 Gef. C 82.25 H 7.59 Molmasse 290

3. *3-(Phenylimino)-2-(phenyliminomethylen)buttersäure-ethylester (2b)*: Aus 1.70 g **1b** wurde nach b) (30 min, 5 °C) eine gelbbraune Lösung, die 56% Anilin-Addukt **7b**¹⁵⁾ ergab, erhalten.

4. *2-(4-Methoxyphenyliminomethylen)-3-(phenylimino)buttersäure-ethylester (2c)*: Aus 1.85 g **1c** wurde nach a) (1 h, 5 °C) eine gelbbraune Lösung, die 51% Anilin-Addukt **7c** ergab, erhalten.

5. *2-(4-Chlorphenyliminomethylen)-3-(phenylimino)buttersäure-ethylester (2d)*: Aus 1.87 g **1d** wurde nach b) (30 min, 0 °C) eine gelbbraune Lösung, die 49% Anilin-Addukt **7d** ergab, erhalten.

6. *3-(Cyclohexylimino)-2-(N-phenylbenzimidoyl)acrylsäure-ethylester (2e)*: Aus 19.6 g (50 mmol) **3e** wurden nach c) 4.3 g **2e** in gelben Nadeln als Rohprodukt erhalten. Eine Reinigung gelang nicht (schnelle Zersetzung).

7. *3-(2-Methylphenylimino)-2-(phenyliminomethylen)buttersäure-ethylester (2f)*: Aus 1.77 g **1f** wurde nach b) (20 min, 5 °C) eine gelbbraune Lösung, die 78% Anilin-Addukt **7f** ergab, erhalten.

8. 2-(4-Methoxyphenyliminomethylen)-3-(2-methylphenylimino)buttersäure-ethylester (**2g**): Aus 1.92 g (5.0 mmol) **1g** wurde nach b) (20 min, 5 °C) eine orangefarbene Lösung, die 81% nicht-kristallisierendes Anilin-Addukt ergab, erhalten.

9. [N-(2,6-Dimethylphenyl)acetimidoyl]phenylketen-methylimin (**2h**): 15.5 g (50 mmol) **1h** ergaben nach c) 9.5 g (69%) farblose Rauten, Schmp. 130 °C (Zers., Ether/Hexan 1:1).

$C_{19}H_{20}N_2$ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 Gef. C 82.50 H 7.30 Molmasse 272

10. [N-(2,6-Dimethylphenyl)acetimidoyl]phenylketen-tert-butylimin (**2i**): 17.6 g (50 mmol) **3i** ergaben nach c) 12.2 g (74%) farblose Kuben, Schmp. 103 °C (Hexan).

$C_{22}H_{26}N_2$ (318.4) Ber. C 82.97 H 8.23 Gef. C 82.72 H 8.31 Molmasse 310

11. [N-(2,6-Dimethylphenyl)acetimidoyl]phenylketen-phenylimin (**2j**): 18.6 g (50 mmol) **1j** ergaben nach c) 10.3 g (61%) hellgelbe Balken, Schmp. 69 °C (Zers., Ether/Hexan 1:1).

$C_{24}H_{22}N_2$ (338.4) Ber. C 85.17 H 6.55 Gef. C 84.89 H 6.42 Molmasse 334

12. 3-(2,6-Dimethylphenylimino)-2-(phenyliminomethylen)buttersäure-ethylester (**2k**): Aus 1.84 g (5.0 mmol) **1k** wurde nach a) eine hell orangefarbene Lösung, die 67% Anilin-Addukt **7k** ergab, erhalten.

13. 3-(2,6-Dimethylphenylimino)-2-(4-methoxyphenyliminomethylen)buttersäure-ethylester (**2l**): Aus 1.99 g (5.0 mmol) **1l** wurde nach b) (15 min, 10 °C) eine hell orangefarbene Lösung, die 89% nicht kristallisierendes Anilin-Addukt ergab, erhalten.

14. 2-(Phenyliminomethylen)-3-(2,4,6-trimethylphenylimino)buttersäure-ethylester (**2m**): Aus 1.91 g (5.0 mmol) **1m** wurde nach b) (15 min, 10 °C) eine hell orangefarbene Lösung, die 86% nicht kristallisierendes Anilin-Addukt ergab, erhalten.

Spaltprodukte der Imidoylketenimine

15. 2-Cyan-3-(cyclohexylamino)crotonsäure-ethylester (**4a**): Die Lösung von 3.10 g (10 mmol) 2-(tert-Butylcarbamoyl)-3-(cyclohexylamino)crotonsäure-ethylester¹⁾, 5.24 g (20 mmol) Triphenylphosphan, 2.02 g (20 mmol) Triethylamin und 3.04 g (20 mmol) Tetrachlormethan in 15 ml Dichlormethan wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdampfen der flüchtigen Bestandteile extrahierte man den Rückstand mit viel heißem Petrolether, filtrierte, verdampfte den Petrolether und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol/Wasser (3:1) um. Es wurden 1.62 g (69%) farblose, feine Nadeln erhalten, Schmp. 82 °C, leicht löslich in Chloroform, Aceton; mäßig in Ethanol, Benzol, Ether; wenig in Petrolether.

$C_{13}H_{20}N_2O_2$ (236.3) Ber. N 11.86 Gef. N 12.44

16. 3-Anilino-2-cyancrotonsäure-ethylester (**4b**): Die Lösung von 2.86 g (10 mmol) 3-tert-Butylimino-2-(N-phenylacetimidoyl)acrylsäure-ethylester⁸⁾ und 1.37 g (10 mmol) Triethylamin-hydrochlorid in 20 ml absol. Dichlormethan wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wusch man den Rückstand mehrfach mit Wasser und kristallisierte ihn wie **4a** um. Ausb. 1.93 g (84%) farblose Prismen, Schmp. 84 °C (Lit.¹³⁾ 83–84 °C).

17. 2-Cyan-3-(2,6-dimethylphenylamino)crotonsäure-ethylester (**4c**): Analog **4b** wurden aus 3.14 g (0.01 mol) 3-tert-Butylimino-2-[N-(2,6-dimethylphenyl)acetimidoyl]acrylsäure-ethylester⁸⁾ 2.37 g (92%) farblose Nadeln, Schmp. 107 °C, erhalten. – IR: ca. 3200 sehr flach, 2200 m–s, 1650 s, 1590 s, 1575 s... 1290 cm⁻¹ s. – ¹H-NMR: δ = 1.33 t (3), 1.97 s (3), 2.18 s (6), 4.21 q (2), 10.93 (NH).

Addukte protischer Nucleophile

18. 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-[phenoxy(phenylimino)methyl]crotonsäure-ethylester (**5**): Zu der Lösung von **2k**, nach Methode a) hergestellt, wurden 0.47 g (5.0 mmol) Phenol gegeben.

Nach Verschwinden der Ketenimin-Bande arbeitete man, wie in der Gehaltsbestimmung beschrieben, auf. Der Destillationsrückstand ergab nach Umkristallisieren aus wenig Ethanol 1.6 g (74%) farblose Rhomben, Schmp. 106 °C. Die Verbindung ist außer in Petrolether in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich.

$C_{27}H_{28}N_2O_3$ (428.5) Ber. C 75.66 H 6.59 N 6.54 Gef. C 75.61 H 7.02 N 6.75

19. 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-[(phenylimino)(phenylthio)methyl]crotonsäure-ethylester (**6**): Analog **5** ergaben 0.55 g (5.0 mmol) Thiophenol 1.1 g (49%) schwachgelbe Rhomben, Schmp. 96 °C

$C_{27}H_{28}N_2O_2S$ (444.2) Ber. S 7.23 Gef. S 7.34

20. 3-Phenylamino-2-(phenylcarbamoyl)crotonsäure-ethylester (**3b**): Zur Lösung von **2b**, nach Methode a) hergestellt, wurde das Gemisch von 4 ml Acetonitril, 1 ml Wasser und 4 Tropfen Perchlorsäure getropft (Verfärbung nach rotgelb). Aufarbeitung, wie in der Gehaltsbestimmung beschrieben, ergab ein Öl, das aus heißem Ethanol, mit Wasser bis zur Trübung versetzt, 0.45 g (28%) farblose Nadeln, Schmp. 85 °C, ergab. Die gleiche Verbindung kann aus 3-Anilincrotonsäure-ethylester und äquivalenter Menge Phenylisocyanat (12 h, Raumtemp., ohne Lösungsmittel) mit 89% Ausb. oder aus **1b** (5.0 mmol) mit Silbercarbonat (7.5 mmol) und 1 ml Wasser (im Mörser verrieben, 2 h Reaktionszeit, Extraktion mit Ethanol) mit 74% Ausb. erhalten werden.

$C_{19}H_{20}N_2O_3$ (324.2) Ber. C 70.33 H 6.22 N 8.64 Gef. C 69.91 H 6.27 N 9.01

21. 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-(phenylcarbamoyl)crotonsäure-ethylester (**3k**): Analog **3b** wurden aus **2k** 1.45 g (83%) farblose Nadeln, Schmp. 125 °C, erhalten. (Das Phenylisocyanat-Verfahren lieferte 91%, das Silbercarbonat-Verfahren 77% Ausb.)

$C_{21}H_{24}N_2O_3$ (352.4) Ber. C 71.57 H 6.87 N 7.96 Gef. C 72.16 H 7.14 N 7.89

Anilin-Addukte (7)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

d) Die Verbindungen werden aus nichtisolierten Imidoylketenimininen **2**, wie bei der Gehaltsbestimmung von **2** beschrieben, hergestellt (**7b** war bereits bekannt¹⁵).

e) Zu 10 mmol **2** in ca. 20 ml Dichlormethan werden unter Rühren 0.93 g (10 mmol) Anilin gegeben. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus wenig Ethanol umkristallisiert.

22. 3-Anilino-2-[N-(4-methoxyphenyl)-N'-phenylamidino]crotonsäure-ethylester (**7c**): Nach d) erhaltenes öliges Rohprodukt ergab nach Umkristallisieren (Acetonlösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt) 1.09 g (51%) farblose Plättchen, Schmp. 134–135 °C (Zers.). – IR: 3440 scharf, ca. 3375 flach, ca. 3225 flach, 1620 (Sch. 1642, 1655) s, 1590/1580 s, 1500 s, 1430 m, 1250–1200 cm^{-1} s. – ¹H-NMR: δ = 1.25 t (3), 1.95 s (3), 3.77 s (3), 4.19 q (2), ca. 6.4 flach (NH?), 6.7–7.5 m, 10.86 (NH).

$C_{26}H_{27}N_3O_3$ (429.3) Ber. N 9.79 Gef. N 10.07 Molmasse 412

23. 3-Anilino-2-[N-(4-chlorphenyl)-N'-phenylamidino]crotonsäure-ethylester (**7d**): Nach d) erhaltenes Öl ergab nach Umkristallisieren (Ethanol/Wasser) 1.06 g (49%) farblose Schuppen, Schmp. 136–137 °C (Zers.). – ¹H-NMR: δ = 1.22 t (3), 1.91 s (3), 4.19 q (2), ca. 6.5 (NH?), 6.7–7.6 m, 10.87 (NH).

$C_{25}H_{24}ClN_3O_2$ (433.9) Ber. N 9.68 Gef. N 9.78

24. β -Anilino- α -(N-cyclohexyl-N'-phenylamidino)zimtsäure-ethylester (**7e**): Nach e) wurden aus 3.74 g (10 mmol) **2e** fast quantitativ blaßgelbe Würfel, Schmp. 130 °C (Zers.) (aus Ethanol) erhalten.

$C_{30}H_{33}N_3O_2$ (467.6) Ber. N 8.99 Gef. N 8.79 Molmasse 466

25. 2-(*N,N'*-Diphenylamidino)-3-(2-methylphenylamino)crotonsäure-ethylester (**7f**): Nach **d**) erhaltenes Öl ergab nach Umkristallisieren (Ethanol/Wasser) 1.61 g (78%) farblose Stäbchen, Schmp. 216–217°C (Zers.).

$C_{26}H_{27}N_3O_2$ (413.2) Ber. C 75.50 H 6.59 N 10.17 Gef. C 75.51 H 6.80 N 10.51

26. 3-(2,6-Dimethylphenylamino)-2-(*N,N'*-diphenylamidino)crotonsäure-ethylester (**7k**): Wie voranstehend wurden 1.43 g (67%) farblose Stäbchen, Schmp. 198–200°C (Zers.) erhalten.

$C_{27}H_{29}N_3O_2$ (427.3) Ber. C 75.84 H 6.84 N 9.84 Gef. C 76.10 H 6.21 N 9.55

27. 3-Anilino-2-(*N,N*-diethyl-*N'*-phenylamidino)crotonsäure-ethylester (**8**): Die unter 3) erhaltene Lösung von **2b** wurde mit 0.36 g (5.0 mmol) Diethylamin versetzt. Aufarbeitung, wie bei der Gehaltsbestimmung von **2** beschrieben, ergab 1.0 g (53%) farblose Plättchen, Schmp. 106–107°C. – IR: ca. 3210 und 3140, 1642 (Sch 1650, 1660) m–s, 1575 cm^{-1} ss ... – 1H -NMR: $\delta = 1.11$ t und 1.20 t (ca. 1:1, 6H), 1.35 t (3H), 1.83 s (3H), 3.32 q und 3.72 q (4H), 4.29 q (2H), 6.6–7.5 m, 10.68 (NH).

$C_{23}H_{29}N_3O_2$ (379.4) Ber. C 72.78 H 7.71 N 11.08 Gef. C 73.10 H 7.88 N 11.14

Cycloaddukte

28. 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-4-phenylimino-5-pyrimidin-carbonsäure-ethylester (**10k**): Die unter 12) erhaltene Lösung von **2k** wurde bei Raumtemp. mit 0.60 g (5.0 mmol) Phenylisocyanat versetzt. Der tief orange verfärbte Ansatz zeigte nach 1 h keine Keteniminbande (IR) mehr. Aufarbeitung, wie in der Gehaltsbestimmung beschrieben, ergab 1.4 g (62%) schwach gelbe Rhomben, Schmp. 181°C (aus Ethanol), leicht löslich in Acetonitril, Dichlormethan, Aceton; schwer in Methanol, Benzol.

$C_{28}H_{27}N_3O_3$ (453.5) Ber. C 74.14 H 6.01 N 9.27 Gef. C 75.11 H 5.95 N 9.50 Molmasse 439

29. 1-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-4-(4-methoxyphenylimino)-6-methyl-2-oxo-3-phenyl-5-pyrimidin-carbonsäure-ethylester (**10l**): Analog **10k** wurden aus der Lösung von **2l** 1.6 g (67%) gelbe Stäbchen, Schmp. 143°C, erhalten.

$C_{29}H_{29}N_3O_4$ (483.3) Ber. C 72.01 H 6.05 N 8.70 Gef. C 72.72 H 6.10 N 9.01

30. 3-(2,6-Dimethylphenyl)-3,6-dihydro-4-methyl-2-(4-methylphenylsulfonyl)-6-phenylimino-2H-1,3-thiazin-5-carbonsäure-ethylester (**11k**): Analog **10k** wurden aus einer Lösung von **2k** und 1.07 g (5 mmol) Tosylisothiocyanat (Reaktionszeit 90 min) 1.70 g (62%) blassgelbe Plättchen, Schmp. 193–195°C (Zers.), erhalten.

$C_{29}H_{29}N_3O_4S_2$ (547.4) Ber. N 7.68 S 11.72 Gef. N 7.89 S 11.75

31. 3-(2,6-Dimethylphenyl)-3,6-dihydro-6-(4-methoxyphenylimino)-4-methyl-2-(4-methylphenylsulfonyl)-2H-1,3-thiazin-5-carbonsäure-ethylester (**11l**): Wie voranstehend wurden aus einer Lösung von **2l** 2.0 g (69%) gelbe Stäbchen, Schmp. 185–187°C (Zers.), erhalten.

$C_{30}H_{31}N_3O_5S_2$ (577.4) Ber. N 7.28 S 11.08 Gef. N 7.67 S 11.20

Literatur

- 1) III. Mitteil.: J. Goerdeler und Ch. Lindner, Chem. Ber. **113**, 2499 (1980), vorstehend.
- 2) J. Goerdeler, A. Laqua und Ch. Lindner, Chem. Ber. **107**, 3518 (1974).
- 3) **2a** wurde schon auf anderem Weg hergestellt (J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974)).
- 4) **2** nur in Lösung.
- 5) K. Hartke, Chem. Ber. **99**, 3163 (1966).
- 6) Dehydratisierung von sek. Carbonamiden zu Keteniminen ($P_2O_5/AlCl_3$ /Pyridin) haben erstmals beschrieben: C. L. Stevens und G. H. Singhal, J. Org. Chem. **29**, 34 (1964).
- 7) R. Appel, R. Kleinstück und K. D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

- 8) J. Goerdeler und Ch. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1519.
- 9) J. Goerdeler und H. Lohmann, *Chem. Ber.* **110**, 2996 (1977).
- 10) Der starke Einfluß von sperrigem R''' wurde auch bei Acylketeniminen beobachtet (D. J. Woodman und Z. L. Murphy, *J. Org. Chem.* **34**, 3451 (1969)).
- 11) Im Gegensatz hierzu ist $C_2H_5O_2C - C(CH_3) = C = NC_6H_5$ eine destillierbare Flüssigkeit (H. J. Bestmann und R. Kunstmann, *Angew. Chem.* **78**, 1059 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 1039 (1966)).
- 12) J. Firl, W. Runge, W. Hartmann und H.-P. Utikal, *Chemistry Lett.* **1975**, 51.
- 13) Anders hergestellt von R. J. Grout, B. M. Hynam und M. W. Partridge, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1590.
- 14) Auch aus **1b** mit Silber-Ionen sowie aus 3-Anilinoacetonester mit Phenylisocyanat hergestellt.
- 15) **7b** sowie zwei weitere Verbindungen gleichen Typs wurden früher durch Einwirkung von Anilin und Silbernitrat auf Verbindungen vom Typ **1** hergestellt (J. Goerdeler und J. Gnad, *Chem. Ber.* **98**, 1531 (1965)).
- 16) Zur Wasser-Addition einfacherer Keteneimine s. A. F. Hegarty und D. G. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1345 (1979).
- 17) Zur Amin-Addition einfacherer Keteneimine s. C. L. Stevens, R. C. Freeman und K. Noll, *J. Org. Chem.* **30**, 3718 (1965).

[380/79]