

Stereoisomerisierungen von Ketenimininen

Johanna Lambrecht, Brigitte Gambke, Joachim von Seyerl,
Gottfried Huttnner, Georg Kollmannsberger-von Nell, Siegfried Herzberger
und Johannes C. Jochims*

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 16. März 1981

Es werden Racemisierungsbarrieren der Ketenimine **1a–y** in Lösung und Röntgenstrukturanalysen der Ketenimine **1s** und **z** beschrieben. Alle Ketenimine haben ein allenartig gewinkeltes Molekülgerüst mit Torsionswinkeln von 90° zwischen den C- und N-Substituenten. Die Racemisierungsbarrieren (ΔG^\ddagger) liegen zwischen 30 und 63 kJmol^{-1} und werden durch elektronenziehende Substituenten am C- und N-Ende erniedrigt. Die Racemisierungsbarrieren *m*- und *p*-substituierter *N*-Arylketenimine korrelieren nach *Hammett* linear mit σ^- -Werten. *N*-Arylketenimine racemisieren durch Inversion am Stickstoff und synchrone Rotation des Arylrestes um die N–Arylbindung.

Stereoisomerization of Ketene Imines

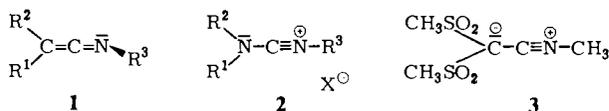
Barriers to racemization in solution of the ketene imines **1a–y** and X-ray structures of the ketene imines **1s** and **z** are described. Similar to allenes all ketene imines have dihedral angles of 90° between the C- and N-substituents. The barriers to racemization range from 30 to 63 kJmol^{-1} and are lowered by electron attracting substituents on C and N. The barriers of *m*- and *p*-substituted *N*-arylketene imines give a linear *Hammett* correlation with σ^- constants. *N*-Arylketene imines racemize through inversion at nitrogen and simultaneous rotation of the aryl group around the N–aryl bond.

Ketenimine **1** sollten wie Allene gebaut sein, bei denen ein Substituent durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist. Am C-Ende ungleich substituierte Ketenimine (**1**, $R^1 \neq R^2$) wären also chiral.

Die Frage nach dem räumlichen Bau von Ketenimininen ist nicht trivial, denn die isoelektronischen Cyanamidiumsals **2** haben beispielsweise ein lineares Molekülgerüst $\text{N}=\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}$ mit C_{2v} -Symmetrie, sind also auch für $R^1 \neq R^2$ achiral¹⁾. Nach einer Röntgenstrukturanalyse²⁾ ist weiterhin das $\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{C}$ -Gerüst des Ketenimins **3** linear gebaut und weist eine kurze Kumulen-CN-Bindung von nur 115 pm auf, wie sie typisch für Nitriliumsals ist³⁾. Ähnlich sind einige andere Ketenimine gebaut^{4,5)}. Erst neuerdings wurden Kristallstrukturen von Ketenimininen mit allenartigem Molekülgerüst **1** mit C_s -Symmetrie und einer Länge der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung von 122 pm bekannt⁶⁾.

Nach diesen Befunden muß man vermuten, daß der Energieunterschied zwischen der gewinkelten Form **1** und der linearen Anordnung **3** nicht groß ist, daß Ketenimine mit $R^1 \neq R^2$ also ähnlich wie Carbodiimide⁷⁾ in Lösung bereits bei tiefen Temperaturen

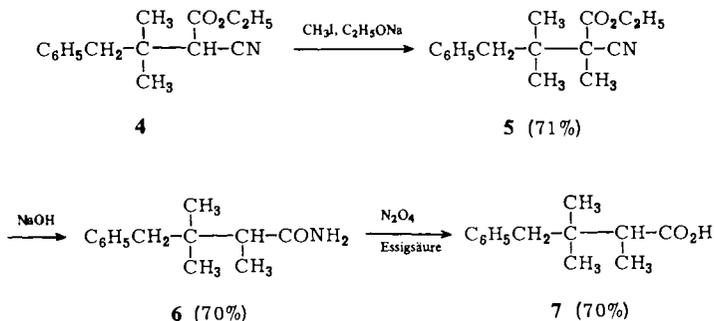
rasch racemisieren. Zur Klärung dieser Frage stellten wir die Ketenimine **1a–z** dar^{8,9)} und bestimmten für **1a–y** die Racemisierungsbarrieren mittels dynamischer ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie. Die Ketenimine **1s** und **z** wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Racemisierungsbarrieren einiger Ketenimine wurden neuerdings auch von *Firl* und *Utikal*¹⁰⁾ gemessen.



1	R ¹	R ²	R ³
a	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	[CH ₂] ₃ CH ₃
b	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	[CH ₂] ₃ CH ₃
c	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	CH(CH ₃) ₂
d	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	C ₆ H ₅	[CH ₂] ₃ CH ₃
e	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	CH(CH ₃) ₂
f	(CH ₃) ₂ CH	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	[CH ₂] ₃ CH ₃
g	(CH ₃) ₂ CH	3-NO ₂ ⁻ 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	[CH ₂] ₃ CH ₃
h	(CH ₃) ₂ CH	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂
i	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	C ₆ H ₅
j	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₅
k	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
l	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)
m	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(4)
n	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂ -(4)
o	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ F-(4)
p	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ Cl-(4)
q	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ Br-(4)
r	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ CN-(4)
s	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(4)
t	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(3)
u	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ F-(3)
v	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ CN-(3)
w	C ₆ H ₅ CH ₂ (CH ₃) ₂ C	CH ₃	C ₆ H ₄ NO ₂ -(3)
x	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
y	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4)
z		2-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -2'	C ₆ H ₄ Br-(4)

Synthesen

Die als Ausgangsmaterial benötigte 2,3,3-Trimethyl-4-phenylbuttersäure (**7**) wurde auf dem angegebenen Weg erhalten.



Tab. 1. Ausgewählte $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Ketenimine **1** bei 90 oder 100 MHz.
TMS als interner Standard (Solvens A = $\text{CHF}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 1:1)

I	Solvens	Temp. [K]	Proton: δ -Wert [ppm] (Multiplizität ^{a)} , Kopplung [Hz])
a	A	304	Isopropyl-CH ₃ 1.04 (d, $J = 6.6$), CH ₃ C=C 1.61
b	A	248	gem. CH ₃ 0.96 und 1.06, CH ₃ C=C 1.70, ArCH ₂ 2.63 (q, $J = 13.2$)
c	CD ₂ Cl ₂	306	CH ₃ 0.98 (d, $J = 6.5$), 1.00, 1.66, CH ₂ 2.60, CH 3.28 (sept, $J = 6.5$)
d	A	306	CH ₃ 1.17, ArCH ₂ 2.90
e	A	303	CH ₃ 1.19 (d, $J = 6.7$), 1.31 (d, $J = 6.5$), CH 2.79 (sept, $J = 6.7$), 3.75 (sept, $J = 6.5$)
f	A	306	gem. CH ₃ 1.14 (d, $J = 6.7$), CH 2.72 (sept, $J = 6.7$), OCH ₃ 3.74
g	A	306	gem. CH ₃ 1.14 (d, $J = 6.7$), CH 2.69 (sept, $J = 6.7$), OCH ₃ 3.85
h	A	306	gem. CH ₃ 1.16 (d, $J = 6.7$), 1.33 (d, $J = 6.4$), CH 2.73 (sept, $J = 6.7$), 3.92 (sept, $J = 6.4$ Hz)
i	A	304	gem. CH ₃ 1.12 (d, $J = 6.6$), CH ₃ 1.74, CH 2.23 (sept, $J = 6.6$)
j	A	299	CH ₃ 1.12, 1.81, CH ₂ 2.73
k	CCl ₄	306	CH ₃ 1.08, 1.78, 2.30, CH ₂ 2.67
l	CCl ₄	306	CH ₃ 1.07, 1.76, 3.67, CH ₂ 2.65
m	CD ₂ Cl ₂	306	CH ₃ 1.06 (d, $J = 6.7$), 1.69, 2.89 (6H)
n	CS ₂	306	CH ₃ 1.00 (6H), 1.69, 2.86 (6H), CH ₂ 2.60
o	CCl ₄	306	CH ₃ 1.11 (6H), 1.80, CH ₂ 2.68
p	CCl ₄	306	CH ₃ 1.08 (6H), 1.78, CH ₂ 2.66
q	A	300	CH ₃ 1.11 (6H), 1.80, CH ₂ 2.70
r	A	300	CH ₃ 1.14 (6H), 1.83, CH ₂ 2.72
s	A	306	CH ₃ 1.14 (6H), 1.85, CH ₂ 2.74
t	A	306	CH ₃ 1.09 (6H), 1.76, 3.65, CH ₂ 2.68
u	A	298	CH ₃ 1.13 (6H), 1.82, CH ₂ 2.71
v	A	299	CH ₃ 1.13 (6H), 1.84, CH ₂ 2.71
w	A	308	CH ₃ 1.13 (6H), 1.83, CH ₂ 2.71
x	A	294	CH ₃ 1.24 (d, $J = 6.7$), CH 2.92 (sept, $J = 6.7$)
y	A	294	CH ₃ 1.23 (6H, d, $J = 6.7$), 3.72, CH 2.88 (sept, $J = 6.7$)
z	CCl ₄	306	Aromaten 7.1 – 7.9

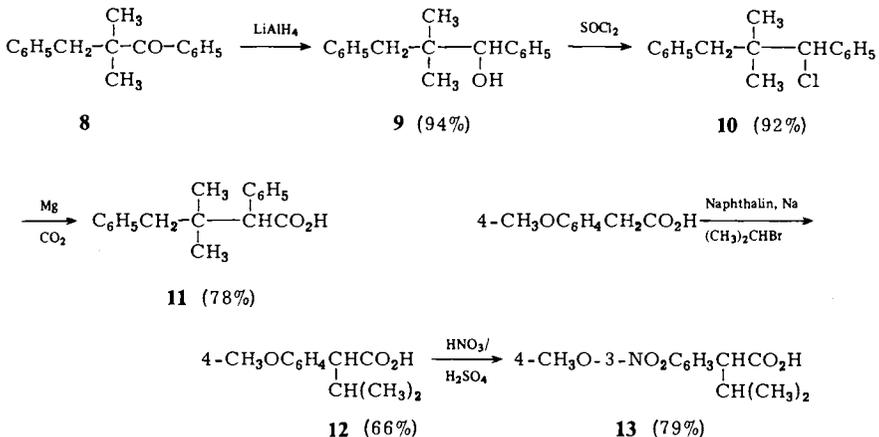
^{a)} d = Dublett, sept = Septett. Ohne Angabe: Singulett oder Multiplett. Ablesungen nach erster Ordnung.

Tab. 2. Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten einiger Ketenimine **1** bei 20.115 MHz.
 TMS als interner Standard

1	Solvens	Temp. [K]	^{13}C -Kern: δ -Wert [ppm]
a	CDCl_3	314	$\text{CH}_3\text{C} = 12.86$, CH_3CH_2 13.71, CH_3CH_2 20.26, gem. CH_3 21.74, CH 29.36, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 32.49, NCH_2 54.00, $\text{>C} = 66.92$, $\text{C} = \text{N}$ 192.96
c	CD_2Cl_2	273	$\text{CH}_3\text{C} = 11.49$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 23.44, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 27.14, 27.48, CH_2 35.90, CCH_2 46.25, NCH 54.50, $\text{>C} =$ 68.78, $\text{C} = \text{N}$ 190.31
e	CDCl_3	314	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}$ 22.59, $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}$ 23.73, $\text{CHC} = 25.49$, NCH 54.97, $\text{>C} = 79.04$, $\text{C} = \text{N}$ 187.5
f	CD_2Cl_2	315	CH_3CH_2 13.80, CH_3CH_2 20.67, $(\text{CH}_3)_2$ 22.61, CH 26.28, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ 32.98, CH_2N 53.87, OCH_3 55.65, $\text{>C} = 77.29$, $\text{C} = \text{N}$ 190.53
g	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (1:1)	203	CH_3CH_2 14.17, CH_3CH_2 20.82, $(\text{CH}_3)_2$ 22.19, CH 25.26, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 32.77, NCH_2 53.54, OCH_3 56.38, $\text{>C} = 76.01$, $\text{C} = \text{N}$ 187.18
h	$\text{CHF}_2\text{Cl}/[\text{D}_6]\text{Aceton}/$ $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (1:1:1)	178	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}$ 22.30, $(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ 23.78, $\text{CHC} = 24.92$, NCH 55.47, $\text{>C} = 78.97$, $\text{C} = \text{N}$ 180.52
i	CDCl_3	315	CH_3 12.58, $(\text{CH}_3)_2$ 21.74, CH 29.82, $\text{>C} = 70.44$, $\text{C} = \text{N}$ 195.12
m	CD_2Cl_2	315	CH_3 12.40, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ 21.90, CH 30.38, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 40.79, $\text{>C} = 70.38$, $\text{C} = \text{N}$ 192.81

Das Amid **6** ließ sich weder durch wochenlanges Kochen mit KOH in Ethylenglycol noch durch Natriumperoxid¹¹⁾ verseifen. Erst die Umsetzung mit Distickstofftetroxid in Eisessig^{12,13)} führte bereits unterhalb 10°C in wenigen Minuten zur Säure **7**.

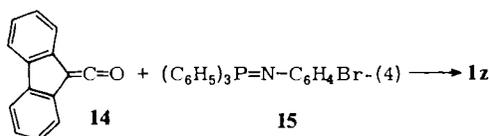
Ferner wurden die Carbonsäuren **11** – **13** benötigt und gemäß dem Formelschema erhalten.



Die Carbonsäuren wurden in die Säurechloride und diese mit primären Aminen in die Säureamide übergeführt, aus denen man nach Stevens und French¹⁴⁾ über die Imidoylechloride oder nach Stevens und Singhal¹⁵⁾ durch Wasserabspaltung die Ketenimine

1 erhielt. Einige Ketenimine sind sehr zersetzlich und konnten nicht analysenrein erhalten werden. Die Konstitutionen der Verbindungen ergeben sich jedoch eindeutig aus den NMR-Spektren (Tab. 1 und 2).

Das Ketenimin **1z** ließ sich nur durch Umsetzen des Ketens **14**¹⁶⁾ mit dem Triphenylphosphanimin **15** erhalten¹⁷⁾.

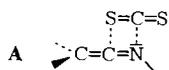


Racemisierungsbarrieren der Ketenimine **1a – y**

Die mittels Kernresonanz bei variabler Temperatur aus den Koaleszenzdaten diastereotoper geminaler Methylgruppen in der üblichen Weise¹⁸⁾ ermittelten Gibbschen Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger_{T_c}$ (Unsicherheiten $\pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$) bei den Koaleszenztemperaturen T_c sind in Tab. 3 zusammengestellt. Daß es sich bei den Signalverdopplungen unterhalb T_c wirklich um Diastereotopieeffekte handelt, wird durch die Aufspaltung der Resonanzen der Benzylprotonen (soweit vorhanden) in AB-Quartetts mit Kopplungskonstanten von 13 – 14 Hz bewiesen. Es sind also geminale Substituenten inäquivalent.

Die Verschiebungsdifferenzen diastereotoper Substituenten am N-Ende der Ketenimine sind meist zu klein, um aufgelöst werden zu können. Für das Ketenimin **1c** beobachtet man unterhalb der Koaleszenztemperaturen jedoch auch Signalverdopplungen diastereotoper *N*-Substituenten. Im ¹H-NMR-Spektrum (in CD₂Cl₂) zeigen die Methylresonanzen der *N*-Isopropylgruppe bei 222 K eine Verschiebungsdifferenz von 7.2 Hz, im ¹³C-NMR-Spektrum bei 243 K eine Inäquivalenz von 3.4 Hz.

Die Racemisierungsbarrieren der Ketenimine werden durch die Polarität des Lösungsmittels nicht signifikant beeinflusst (vgl. z. B. Exp. 4 und 5, Tab. 3). Auch protische Lösungsmittel ändern, etwa infolge Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Keteniminstickstoff, die Racemisierungsbarriere nicht (Exp. 2 und 3)¹⁹⁾. Einen kleinen Solvenseffekt zeigt jedoch Schwefelkohlenstoff (Exp. 6, 12, 22, 27 i. Vergl. zu 4, 11, 21, 26), in dem die Racemisierungsbarrieren bis zu 3 kJmol⁻¹ niedriger sind als in anderen Lösungsmitteln. In Schwefelkohlenstoff zeigen die Verschiebungsdifferenzen diastereotoper Methylgruppen ferner eine besonders große Temperaturabhängigkeit. Zur Erklärung vermuten wir, daß CS₂ mit den Ketenimininen gemäß **A** komplexiert.



Die gemessenen Racemisierungsbarrieren liegen zwischen etwa 30 und 63 kJmol⁻¹, sind also höher als die entsprechenden Barrieren von Carbodiimiden⁷⁾. Alkyl- und arylsubstituierte Ketenimine racemisieren jedoch immer noch so rasch, daß eine Trennung in bei Raumtemperatur sterisch stabile Enantiomere nicht möglich ist. Für einige Ketenimine wurden die Aktivierungsenthalpien und -entropien durch vollständige Linienformanalyse des CH₂-AB-Quartetts ermittelt²⁰⁾. Für **1o** findet man z. B. $\Delta H^\ddagger =$

Tab. 3. Gibbsche Aktivierungsenergien $\Delta G_{T_c}^\ddagger$ bei den Koaleszenztemperaturen T_c der Racemisierungen der Ketenimine **1** (Solvens A = $\text{CHF}_2\text{Cl}/\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 1 : 1)

Exp. Nr.	1	Solvens	Ausgewertetes Signal	$T_c^{c)}$ [K]	$\Delta\nu_{T_c}^{\eta)}$ [Hz]	$k_{T_c}^{\theta)}$ [s^{-1}]	$\Delta G_{T_c}^\ddagger$ [kJmol^{-1}]
1	a	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{a)}$	254	1.2	1.4	61.1
2	a	CH_3OH	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	256	1.3	1.6	61.4
3	a	CDCl_3	$(\text{CH}_3)_2^{\text{d)}$	280	12.6	25	60.9
4	b	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	271	7.3	15.3	60.0
5	b	$\text{CD}_3\text{NO}_2/[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ (1 : 1)	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	264	5.1	9.0	59.6
6	b	CS_2	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	264	9.9	19.3	57.9
7	c	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^{\text{c)}$	273	4.0	7.6	62.1
8	c	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^{\text{d)}$	282	6.9	13.1	63.1
9	d	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	198	9.6	16.3	43.2
10	e	A	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{\text{a)}$	200	3.6	6.1	45.3
11	e	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{\text{d)}$	216	27.0	59	45.0
12	e	CS_2	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{\text{d)}$	214	22.9	50	44.9
13	e	$[\text{D}_6]\text{Aceton}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{\text{a)}$	194	3.3	5.6	44.1
14	f	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2^{\text{d)}$	224	22.0	46.2	47.2
15	g	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	175	3.3	3.0	40.5
16	g	$\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (1 : 1)	$(\text{CH}_3)_2^{\text{d)}$	195	21.8	45.8	40.9
17	h	$\text{CHF}_2\text{Cl}/[\text{D}_6]\text{Aceton}/$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ (1 : 1 : 1)	$(\text{CH}_3)_2\text{CC}^{\text{d)}$	≈ 143	≈ 28	≈ 56	≈ 29
18	i	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{a)}$	222	2.1	3.5	51.5
19	j	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	237	10.1	21.2	51.6
20	k	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	240	9.5	18.5	52.5
21	l	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	253	9.8	19.6	55.4
22	l	CS_2	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	243	13.9	28.5	52.3
23	l	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (1 : 1)	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	253	10.6	20.1	55.3
24	m	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{c)}$	237	2.2	2.4	55.9
25	m	CD_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{d)}$	260	13.0	26.0	56.3
26	n	CH_2Cl_2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{c)}$	244	6.9	11.7	54.4
27	n	CS_2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\text{c)}$	238	12.1	23.6	51.6
28	o	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	250	11.2	22.4	54.4
29	p	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	241	12.3	25.8	52.1
30	q	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	237	12.8	26.9	51.1
31	r	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	212	15.4	32.3	45.2
32	s	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	194	17.7	34.5	41.1
33	t	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	222	6.9	11.7	49.3
34	u	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	233	10.3	21.6	50.6
35	v	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{b)}$	233	13.5	27.7	50.2
36	w	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{c)}$	222	11.9	23.8	48.0
37	x	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{a)}$	171	4.2	4.5	39.0
38	y	A	$(\text{CH}_3)_2^{\text{a)}$	189	4.2	4.5	43.2

a) ^1H -NMR-Messung bei 100 MHz mit einem HA-100 Spektrometer der Firma Varian. – b) ^1H -NMR-Messung bei 90 MHz mit einem FHX-90 Spektrometer der Firma Bruker. – c) ^1H -NMR-Messung bei 100 MHz mit einem JNM-MH-100 Spektrometer der Firma Jeol. – d) ^{13}C -NMR-Messung bei 20.115 MHz mit einem WP-80 Spektrometer der Firma Bruker. – e) Koaleszenztemperatur mit einem geeichten Thermolement gemessen. Unsicherheit $\pm 1^\circ\text{C}$. – f) Frequenzunterschied der diastereotopen Kerne bei der Koaleszenztemperatur, ermittelt durch Extrapolation der Auftragung von $\Delta\nu$ gegen T für Temperaturen 10–50°C unterhalb der Koaleszenztemperatur. – g) Geschwindigkeitskonstante der Racemisierung bei der Koaleszenztemperatur, korrigiert nach Lit.¹⁸⁾, Abb. 5.

$59 \pm 2 \text{ kJmol}^{-1}$ und $\Delta S^* = +20 \pm 7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. In Anbetracht der großen Unsicherheit dieser Daten, die infolge temperaturabhängiger Relaxationszeiten T_2 erheblich größer als die angegebenen Standardabweichungen sein dürften, kann man folgern, daß die Aktivierungsentropien der Racemisierung erwartungsgemäß klein sind.

Ersetzt man einen Alkylsubstituenten am Ketenimin durch einen Arylrest, so wird die Racemisierungsbarriere niedriger, wobei der Effekt am C-Ende der Ketenimine größer ist als am N-Ende (vgl. Exp. 1, 8 mit 9, 10 und 18, 19 und z. B. 37). Elektronenziehende Substituenten am C- oder N-Arylring der Ketenimine erniedrigen die Racemisierungsbarriere noch weiter. Die Geschwindigkeitskonstanten k der Racemisierung der in *p*- oder *m*-Stellung substituierten *N*-Arylketenimine ergeben eine lineare Hammett-Beziehung mit Korrelationskoeffizienten 0.93, wenn man $\log(k/k_0)$, berechnet für 223 K unter der Annahme $\Delta S^* = 0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, gegen Substituentenkonstanten σ^- aufträgt²¹⁾. Noch besser wird die Korrelation (Korrelationskoeffizient 0.96), wenn man nach *Ehrenson* et al.²²⁾ induktive und mesomere Effekte der Substituenten trennt und $\log(k/k_0) = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R$ setzt. Die induktive Reaktionskonstante $\rho_I = +0.10$ erhält man aus den Werten der *m*-Substituenten. Für die *p*-Substituenten ergeben die von *Ehrenson* et al.²²⁾ angegebenen σ_R^- -Werte eine Reaktionskonstante $\rho_R = +0.27$. Erheblich schlechtere Korrelationen (Korrelationsfaktor 0.80) erhält man mit den normalen σ -Werten²³⁾. Korrelationen mit σ^- -Werten deuten darauf hin, daß die *N*-Arylsubstituenten im Übergangszustand der Racemisierung ein freies Elektronenpaar mesomer stabilisieren. Hierfür spricht auch das positive Vorzeichen der Reaktionskonstanten ρ .

Hammett-Korrelationen von ^{13}C -NMR-Verschiebungen von *N*-Arylketenimininen mit σ^- -Werten fanden *Firl* et al.²⁴⁾ *Kessler* et al.²⁵⁾ beschreiben Hammett-Korrelationen der Geschwindigkeiten der geometrischen Isomerisierungen um die Imindoppelbindung von pentasubstituierten Guanidinen mit σ^- -Werten. Die Topomerisierungsgeschwindigkeiten der Guanidine stimmen mit den Racemisierungsgeschwindigkeiten der Ketenimine fast überein.

Ein *m*-Substituent der *N*-Arylketenimine beeinflusst die Racemisierungsbarriere kaum (Exp. 33–36). Der induktive Effekt der Substituenten auf die Racemisierungsbarriere ist also sehr viel kleiner als der mesomere Effekt.

Diese Befunde lassen sich deuten, wenn man für die Racemisierung von Ketenimininen folgende Mechanismen annimmt:

1. Ketenimine racemisieren durch Inversion am Stickstoff. Hierfür sprechen die Röntgenstrukturen von Ketenimininen mit linearem C=C=N–C-Gerüst²⁾, der lineare Bau des N–C \equiv N $\overset{\dagger}{\text{C}}$ –C-Gerüsts der isoelektronischen Cyanamidiumsals¹⁾, die viel höheren Racemisierungsbarrieren der notwendigerweise durch Rotation isomerisierenden Allene²⁶⁾, unveröffentlicht gebliebene INDO-Rechnungen von *Fischer*²⁷⁾ und bisher unveröffentlichte ab initio-Rechnungen von *Kosbahn*^{28)*)}.

Die Substituenteneffekte auf die Racemisierungsbarriere von Ketenimininen erlauben keine Entscheidung zwischen Rotations- und Inversionsmechanismus²⁹⁾. Die weitgehende Übereinstimmung der Keteniminbarrieren mit den Topomerisierungsbarrieren von Guanidinen, die nach den umfangreichen Untersuchungen von *Kessler* et al.³⁰⁾

*) Anmerkung bei der Korrektur (24. 8. 1981): Über einen neuesten, überzeugenden Beweis des Inversionsmechanismus siehe: *J. Firl, K. Schink und W. Kosbahn*, Chem. Lett. **1981**, 527.

durch Inversion isomerisieren, läßt aber vermuten, daß beide Substanzklassen nach dem gleichen Mechanismus stereomutieren.

2. *N*-Arylketenimine racemisieren durch Inversion am Stickstoff und synchrone Rotation um die N–Arylbindung (Abb. 1). Nach allen Röntgenstrukturanalysen von *N*-Arylketenimininen⁶⁾ und *N*-Arylcarbodiimiden³¹⁾ liegt die Kumulennachse mehr oder weniger in der Ebene des *N*-Arylrings, d. h. im Grundzustand befindet sich das π -System des *N*-Aromaten in Konjugation zur C=N-Doppelbindung. Im linearen Übergangszustand hat sich der *N*-Arylrest jedoch um 90° gedreht und steht jetzt in Konjugation zum freien Elektronenpaar am Stickstoff. C- und *N*-Arylring liegen im Übergangszustand der Racemisierung in einer Ebene und stabilisieren beide ein zu einem Allyl-Anion isoelektronisches, aber ungeladenes Enaminsystem. –M-Substituenten in *o*- und *p*-Stellung sowohl des *N*- wie des C-Arylrings stabilisieren also den Übergangszustand und erniedrigen somit die Racemisierungsbarriere. Hammett-Korrelationen mit σ^- -Werten werden so verständlich.

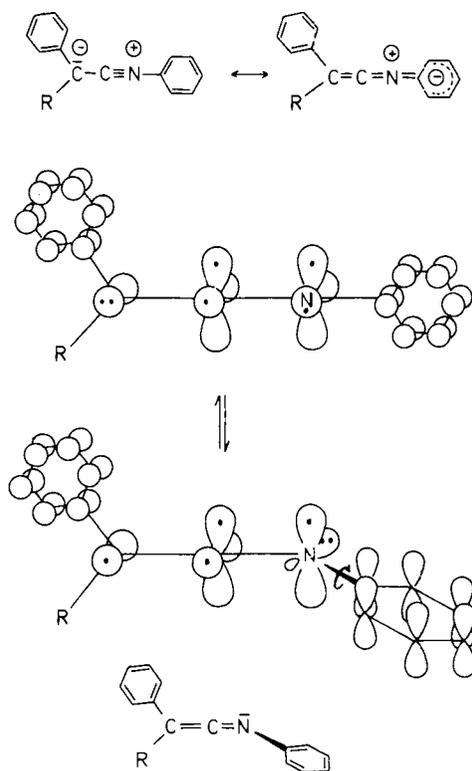


Abb. 1. Zur Racemisierung von *N*-Arylketenimininen

Weitere Daten, die diesen kombinierten Inversions-Rotationsmechanismus stützen, werden gesondert veröffentlicht.

Strukturanalysen *)

Der lineare Übergangszustand der Racemisierung von Keteniminen wird durch elektronenziehende Reste am C- und N-Ende der Kumulenkette stabilisiert. Im Extremfall ist bereits der Grundzustand linear²⁾. Die Frage, ob die Ketenimine **1s** und **z** Winkelaufweitungen in Richtung einer linearen Struktur aufweisen, wurde durch Röntgenstrukturanalysen geklärt (Tab. 4, 5, Abb. 2, 3).

Tab. 4. Lageparameter von **1s** und **z**

$\underline{1s}$	x/a	y/b	z/c	\underline{z}	x/a	y/b	z/c
x10	0.7535 (11)	0.0248 (5)	0.5082 (6)	Br1	0.2451 (2)	0.4411 (1)	0.7616 (1)
o11	0.6837 (9)	-0.0147 (3)	0.4439 (5)	C1	0.0644 (14)	0.2973 (7)	0.7102 (9)
o12	0.8399 (9)	-0.0022 (3)	0.5759 (5)	C2	0.0044 (14)	0.2168 (7)	0.6525 (9)
C11	0.7262 (12)	0.1072 (5)	0.5013 (6)	C3	0.0416 (14)	0.1684 (7)	0.5589 (9)
C12	0.5870 (13)	0.1361 (5)	0.4379 (6)	C4	0.1376 (14)	0.2018 (7)	0.5284 (9)
C13	0.5650 (13)	0.2139 (5)	0.4337 (6)	C5	0.1983 (14)	0.2834 (7)	0.5889 (9)
C14	0.6781 (12)	0.2612 (5)	0.4912 (6)	C6	0.1583 (14)	0.3296 (7)	0.6794 (9)
C15	0.8191 (13)	0.2301 (5)	0.5527 (6)	N1	-0.0200 (12)	0.0841 (6)	0.5023 (8)
C16	0.8422 (13)	0.1532 (5)	0.5580 (6)	C7	-0.0492 (14)	0.0346 (7)	0.4093 (9)
N1	0.6650 (10)	0.3412 (4)	0.4886 (5)	C11	-0.3761 (16)	-0.1648 (7)	0.0717 (9)
C1	0.5283 (15)	0.3726 (5)	0.4493 (7)	C12	-0.5011 (17)	-0.1305 (9)	0.0890 (11)
C2	0.3705 (18)	0.4130 (5)	0.4166 (7)	C13	-0.5001 (18)	-0.0633 (9)	0.1785 (12)
C21	0.1909 (17)	0.4308 (6)	0.4734 (8)	C14	-0.3705 (17)	-0.0222 (8)	0.2591 (10)
C3	0.3660 (14)	0.4404 (5)	0.3221 (7)	C22	-0.2396 (15)	-0.0534 (7)	0.2455 (9)
C31	0.5741 (14)	0.4277 (5)	0.2794 (6)	C20	-0.2398 (15)	-0.1242 (7)	0.1510 (9)
C32	0.3145 (16)	0.5268 (6)	0.3212 (8)	C15	-0.0327 (16)	-0.2059 (8)	0.0916 (9)
C4	0.1849 (12)	0.4022 (5)	0.2629 (6)	C16	0.1167 (18)	-0.2056 (8)	0.1258 (11)
C51	0.1891 (13)	0.3170 (4)	0.2560 (6)	C17	0.2079 (17)	-0.1477 (9)	0.2176 (11)
C52	0.0733 (14)	0.2737 (5)	0.3100 (7)	C18	0.1552 (16)	-0.0848 (7)	0.2878 (10)
C53	0.0797 (15)	0.1938 (5)	0.3052 (7)	C23	0.0031 (15)	-0.0827 (7)	0.2582 (9)
C54	0.2035 (15)	0.1592 (5)	0.2453 (7)	C21	-0.0911 (14)	-0.1423 (7)	0.1618 (8)
C55	0.3171 (14)	0.2021 (6)	0.1909 (7)	C19	-0.0887 (14)	-0.0267 (7)	0.3142 (9)
C56	0.3106 (13)	0.2810 (5)	0.1952 (6)	Br2	0.4922 (2)	0.1025 (1)	0.4954 (1)
C31	0.5062 (15)	0.1964 (7)	0.6263 (9)	C61	0.8072 (14)	0.0590 (7)	0.0666 (9)
C32	0.5999 (14)	0.2667 (7)	0.6569 (9)	C62	0.8873 (14)	0.0814 (7)	0.0200 (9)
C33	0.6132 (14)	0.3338 (7)	0.7536 (9)	C63	0.8748 (14)	0.0302 (7)	-0.0818 (9)
C34	0.5291 (14)	0.3273 (7)	0.8134 (9)	C64	0.7752 (14)	-0.0443 (7)	-0.1341 (9)
C35	0.4365 (14)	0.2561 (7)	0.7819 (9)	C65	0.6957 (14)	-0.0661 (7)	-0.0855 (9)
C36	0.4266 (14)	0.1890 (7)	0.6868 (9)	C66	0.7094 (15)	-0.0132 (7)	0.0183 (9)
N2	0.5520 (11)	0.3986 (6)	0.9164 (7)	N3	0.7589 (11)	-0.0949 (6)	-0.2439 (7)
C27	0.4989 (14)	0.3970 (7)	0.9804 (9)	C67	0.6994 (15)	-0.1657 (7)	-0.2984 (9)
C41	0.5135 (16)	0.3395 (7)	1.2441 (9)	C71	0.3084 (15)	-0.3989 (7)	-0.5543 (9)
C42	0.6502 (17)	0.3161 (8)	1.2474 (10)	C72	0.1895 (16)	-0.3571 (7)	-0.5432 (9)
C43	0.7371 (15)	0.3198 (7)	1.1858 (10)	C73	0.2141 (15)	-0.2758 (8)	-0.4730 (10)
C44	0.6819 (15)	0.3456 (7)	1.1205 (9)	C74	0.3560 (15)	-0.2325 (7)	-0.4122 (9)
C52	0.5480 (14)	0.3692 (6)	1.1183 (8)	C82	0.4741 (14)	-0.2712 (7)	-0.4219 (8)
C5C	0.4586 (14)	0.3663 (7)	1.1801 (9)	C80	0.4525 (15)	-0.3545 (7)	-0.4919 (9)
C45	0.1985 (16)	0.4010 (7)	1.2011 (10)	C75	0.6346 (16)	-0.4570 (7)	-0.5391 (9)
C46	0.0811 (16)	0.4298 (8)	1.1660 (10)	C76	0.7850 (17)	-0.4624 (8)	-0.5120 (10)
C47	0.0821 (16)	0.4499 (8)	1.0946 (11)	C77	0.8974 (16)	-0.3968 (8)	-0.4357 (10)
C48	0.2006 (16)	0.4392 (7)	1.0498 (10)	C78	0.8608 (16)	-0.3188 (7)	-0.3793 (9)
C53	0.3192 (14)	0.4122 (7)	1.0859 (9)	C83	0.7094 (15)	-0.3123 (7)	-0.4054 (9)
C51	0.3214 (14)	0.3921 (7)	1.1582 (9)	C81	0.5968 (14)	-0.3809 (7)	-0.4828 (8)
C49	0.4594 (14)	0.3961 (7)	1.0544 (9)	C79	0.6344 (14)	-0.2426 (7)	-0.3664 (8)
Br3	0.8258 (2)	0.1310 (1)	0.2102 (1)				

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50019, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristalldaten

1s: $C_{19}H_{20}N_2O_2$, Molmasse = 308.4; 1163 unabhängige signifikante Intensitäten. Die Messungen erfolgten auf einem rechnergesteuerten Syntex-P3-Diffraktometer. $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069$ pm. Graphitmonochromator, ω -scan, $2 \leq 2\Theta \leq 45^\circ$, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $T = 293$ K. Lösung: Shel-XTL, konventionell; Verfeinerung mit voller Matrix: Syntex EXTL, teilweise anisotrop, $R_1 = 0.10$, $R_2 = 0.085$. Zellkonstanten: $a = 667.6$ (2), $b = 1762.7$ (6), $c = 1458.8$ (7) pm, $\beta = 92.39^\circ$ (3). Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, Zellvolumen $V = 1715 \cdot 10^3$ pm³, Dichte (ber.) $\rho = 1.19$ gcm⁻³, linearer Absorptionskoeffizient für Mo-K α : $\mu = 0.8$ cm⁻¹.

1z: $C_{20}H_{12}BrN$, Molmasse 346.2; 3107 unabhängige signifikante Intensitäten. Messungen und Lösung wie für 1s. $2.5 \leq 2\Theta \leq 45^\circ$, $\Delta\omega = 1.0^\circ$, $1.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$, $R_1 = 0.067$. Zellkonstanten: $a = 929.8$ (6), $b = 1966.5$ (10), $c = 1576.5$ (10), $\alpha = 120.75^\circ$ (3), $\beta = 102.19^\circ$ (3), $\gamma = 92.84^\circ$ (3). Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 6$, Zellvolumen $V = 2378 \cdot 10^6$ pm³, Dichte (ber.) $\rho = 1.45$ gcm⁻³, linearer Absorptionskoeffizient für Mo-K α : $\mu = 27.4$ cm⁻¹.

Die Wasserstoffatome wurden in ihren berechneten, geometrisch idealen Lagen und mit Temperaturfaktoren von einheitlich $B = 5 \cdot 10^4$ pm² bei der Verfeinerung der Struktur berücksichtigt.

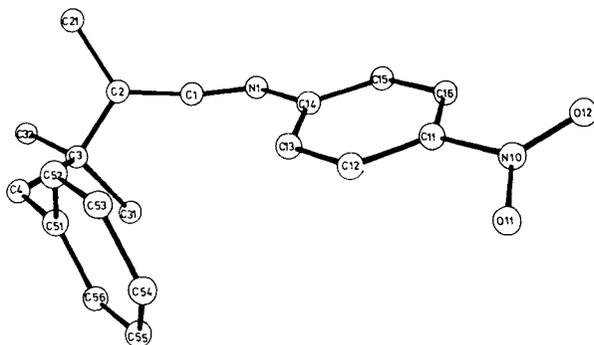


Abb. 2. Struktur von 1s

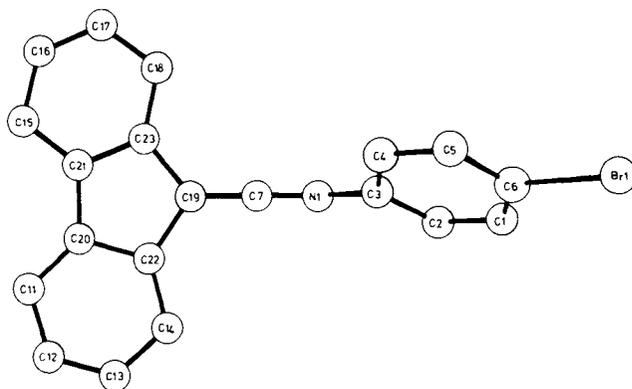


Abb. 3. Struktur von 1z

Tab. 4 gibt die Strukturparameter von **1s** und **z** wieder. Für **1z** bezeichnen die Atomsymbole Br1, Br2 und Br3 jeweils den Beginn der Parameterliste für die drei unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Abb. 2 zeigt eine Ansicht der Struktur von **1s**. Abb. 3 gibt die Struktur eines der drei nahezu identischen Moleküle von **1z** wieder, die in der asymmetrischen Einheit des Kristalls von **1z** vorliegen. Tab. 5 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel von **1s** und **1z**.

Tab. 5. Ausgewählte Abstände [pm], Bindungs- und Torsionswinkel [°] für **1s** und **1z***)

1s						
O11 - N10	124 (1)	C2 - C3	146 (2)	C1 - C2 - C3	119.8 (10)	
O12 - N10	122 (1)	O11 - N10 - O12	122.9 (8)	O11 - N10 - C11 - C12	16	
N10 - C11	147 (1)	O11 - N10 - C11	117.4 (7)	C13 - C14 - N1 - C1	15	
C14 - N1	141 (1)	O12 - N10 - C11	119.7 (7)	C14 - N1 - C2 - C21	87	
N1 - C1	119 (1)	C14 - N1 - C1	121.4 (8)	C21 - C2 - C3 - C4	-63	
C1 - C2	134 (2)	N1 - C1 - C2	171.8 (11)	C2 - C3 - C4 - C51	-60	
C2 - C21	152 (2)	C1 - C2 - C21	122.8 (10)	C3 - C4 - C51 - C52	100	
1z						
	Molekül I		Molekül II		Molekül III	
Br1 - C6	190 (1)	Br2 - C31	191 (1)	Br3 - C61	192 (1)	
C3 - N1	143 (2)	C34 - N2	147 (2)	C64 - N3	146 (2)	
N1 - C7	123 (2)	N2 - C27	123 (2)	N3 - C67	122 (2)	
C7 - C19	131 (2)	C27 - C49	130 (2)	C67 - C79	133 (2)	
C19 - C22	146 (2)	C49 - C52	149 (2)	C79 - C82	147 (2)	
C19 - C23	146 (2)	C49 - C53	148 (2)	C79 - C83	147 (2)	
C3 - N1 - C7	129 (1)	C34 - N2 - C27	122 (1)	C64 - N3 - C67	125 (1)	
N1 - C7 - C19	170 (1)	N2 - C27 - C49	173 (1)	N3 - C67 - C79	174 (2)	
C7 - C19 - C22	125 (1)	C27 - C49 - C52	124 (1)	C67 - C79 - C82	125 (1)	
C7 - C19 - C23	128 (1)	C27 - C49 - C53	130 (1)	C67 - C79 - C83	127 (1)	
C3 - N1 - C19 - C23	93	C34 - N2 - C49 - C52	83	C64 - N3 - C79 - C82	88	
C4 - C3 - N1 - C7	-30	C33 - C34 - N2 - C27	5	C63 - C64 - N3 - C67	-15	

*) Für **1z** sind chemisch vergleichbare Abstände und Winkel für die drei Moleküle in der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle jeweils in einer Zelle aufgeführt.

Beide Ketenimine weisen ein allenartiges Molekülgerüst auf. Weder der *N-p*-Nitrophenylring (**1s**) noch der in 9-Stellung eine negative Ladung besonders effektiv stabilisierende Fluorenrest (**1z**) bewirken eine nennenswerte Aufweitung des C=N-C-Winkels über 125° hinaus. Die C=N-Doppelbindung in **1s** ist mit 119 pm jedoch recht kurz. Für **1z** und andere Ketenimine⁶⁾ findet man für die entsprechende Bindung Längen von 121 – 124 pm, für Nitriliumsalze Bindungslängen um 115 pm^{1,3)}. Die Kumulenkette beider Ketenimine ist leicht abgelenkt, was möglicherweise auf Kristallkräfte zurückzuführen ist. Bei den bisher untersuchten Carbodiimiden³¹⁾ und Ketenimininen⁶⁾ liegt die Kumulenkette immer nahezu in der Ebene des *N*-Arylringes. Der Arylsubstituent steht also konjugiert zur C=N-Doppelbindung (und nicht zum freien Elektronenpaar am Stickstoff). Bei den Ketenimininen **1s** und **z** sind die Abweichungen von dieser Koplanarität allerdings erheblich: Die Abweichung beträgt bei **1s** 15°, für die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle von **1z** findet man Abweichungen von 5°, 15° bzw. 30°. Die hier beobachteten Unterschiede können nur von Packungskräften herrühren. Sie zeigen, daß eine Verdrillung in Richtung auf den von uns für den Mechanismus der Racemisierung diskutierten Übergangszustand, in dem der *N*-Arylring konjugiert zum freien Elektronenpaar am Stickstoff steht (Abb. 1), wenig Energie erfordert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützungen, Herrn Prof. Dr. F. A. L. Anet, University of California, Los Angeles, für wohlwollende Förderung dieser Arbeit, Herrn L. Zsolnai für technische Hilfe und Frau R. Naserke für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer IR 299 aufgenommen, die Massenspektren mit einem Massenspektrometer CH-7 der Firma Varian. Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Isopropylmethylketen-N-butylimin (1a): Zu 19.0 g (141 mmol) 2,3-Dimethylbutyrylchlorid^{32,33} in 50 ml Ether werden unter Eiskühlung 25.0 g (342 mmol) *n*-Butylamin in 50 ml Ether gegeben. Man rührt 2 h bei 22°C, dampft i. Vak. ein und destilliert den Rückstand i. Vak. Ausb. 17.5 g (73%) farbloses Öl vom Sdp. 103–105°C/0.2 Torr, welches im Eisschrank langsam erstarrt. 17.1 g (100 mmol) dieses nicht weiter gereinigten Amids werden mit 20.9 g (100 mmol) Phosphorpentachlorid in 100 ml Benzol 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das Imidoylchlorid i. Vak. destilliert. Ausb. 17.7 g (93%) Öl vom Sdp. 41–43°C/0.2 Torr. Das nicht weiter gereinigte Produkt wird in 150 ml absol. Benzol mit 13.2 g (130 mmol) absol. Triethylamin 6 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, der Rückstand mit Ether gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal fraktionierend destilliert. Ausb. 10.4 g (68%) farbloses, beim Stehenlassen rasch gelb werdendes Öl vom Sdp. 74–75°C/18 Torr. – IR (CCl₄): C=C=N 2010 cm⁻¹.

C₁₀H₁₉N (153.3) Ber. C 78.36 H 12.50 Gef. C 78.43 H 12.52

N-Butyl-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHBu statt CO₂H): 20.6 g (100 mmol) **7** (s. weiter hinten) werden mit 23.8 g (200 mmol) Thionylchlorid 24 h bei 5°C gerührt. Es wird i. Vak. bei 10°C Badtemp. eingedampft. Ausb. 22.4 g (100%) gelbes Öl. Zu 14.6 g (200 mmol) *n*-Butylamin + 10.1 g (100 mmol) absol. Triethylamin in 50 ml absol. Ether tropft man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 22.4 g (100 mmol) des rohen Säurechlorids in 50 ml absol. Ether. Es wird 12 h bei 22°C gerührt, mit 200 ml Chloroform verdünnt, mit 100 ml 5proz. wäßriger NaHCO₃-Lösung und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen, die organische Schicht über Natriumsulfat getrocknet, mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 100 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei –25°C 19.7 g (75%) farblose Prismen vom Schmp. 91–93°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.90, 0.94, 0.99 (d, J = 7 Hz), CH 2.00 (q, J = 7 Hz), CH₂ 2.63, 3.23 (m), NH 5.65.

C₁₇H₂₇NO (261.4) Ber. C 78.11 H 10.41 N 5.36 Gef. C 77.99 H 10.50 N 5.19

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-butylimin (1b): 2.61 g (10 mmol) **7**, CONHBu statt CO₂H, und 2.10 g (10 mmol) Phosphorpentachlorid werden in 60 ml absol. Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 60 ml absol. Ether und 10 ml absol. Triethylamin 18 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit absol. Ether, dampft das Filtrat i. Vak. ein und chromatographiert das zurückbleibende Öl an Aluminiumoxid mit absol. CCl₄ als Laufmittel. Die erste Fraktion wird i. Vak. eingengt und destilliert. Ausb. 2.07 g (85%) fast farbloses Öl vom Sdp. 92°C/0.1 Torr. – IR (Film): C=C=N 2020 cm⁻¹. C₁₇H₂₅N (243.4) Ber. C 83.99 H 10.35 Gef. C 83.64 H 10.58

N-Isopropyl-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHiPr statt CO₂H): Analog **7**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 5.9 g (100 mmol) Isopropylamin. Das Rohprodukt wird aus 310 ml Benzin + 40 ml Ether umkristallisiert. Ausb. 16.9 g

(68%) farblose Kristalle vom Schmp. 94–96°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.90, 0.93, 1.05–1.22 (9H), CH 1.95 (q, J = 7 Hz), 4.08 (m), CH_2 2.63, NH 5.32 (d, J = 8 Hz).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}$ (247.4) Ber. C 77.68 H 10.19 N 5.66 Gef. C 77.76 H 10.16 N 5.58

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-*N*-isopropylimin (**1c**): Analog **1b** aus 2.47 g (10 mmol) **7**, CONHiPr statt CO_2H . Das Ketenimin zersetzt sich bei der Destillation. Auch die Chromatographie an Aluminiumoxid mit CCl_4 /Benzin (1:2) als Laufmittel ergab kein analysenreines Produkt. Ausb. 1.4 g (61%) fast farbloses Öl, welches nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum rein war. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} . – Molmasse 229 (MS).

N-Butyl-3,3-dimethyl-2,4-diphenylbutyramid (**11**, CONHBu statt CO_2H): Analog **7**, CONHBu statt CO_2H , aus 8.6 g (30 mmol) des Chlorids von **11** und 6.6 g (90 mmol) *n*-Butylamin. Nach Umkristallisieren aus 25 ml CCl_4 /Pentan (1:1) 4.4 g (51%) farbloses Pulver vom Schmp. 95–97°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 0.82, 1.01, Benzyl- CH_2 2.75 (AB-q, J = 13 Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}$ (323.5) Ber. C 81.68 H 9.04 N 4.33 Gef. C 81.51 H 9.30 N 4.22

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)phenylketen-*N*-butylimin (**1d**): Analog **1b** aus 1.62 g (5.0 mmol) des vorstehenden Amids. Nach Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids wird das rote Filtrat zweimal mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Benzin aufgenommen. Bei –20°C fällt ein zähes Öl aus, von dem dekantiert wird.

Die klare Lösung wird i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.1 g (72%) orangefarbenes Öl, welches nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu ca. 90% aus **1d** bestand. Die Verbindung läßt sich weder destillieren noch chromatographieren. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2005 cm^{-1} . – Molmasse 205 (MS).

N-Isopropyl-3-methyl-2-phenylbutyramid: Analog **7**, CONHBu statt CO_2H , aus 19.7 g (100 mmol) 3-Methyl-2-phenylbutyrylchlorid^{34,35} und 11.8 g (200 mmol) Isopropylamin. Das Rohprodukt wird in 120 ml siedendem Ether gelöst. Nach Zugabe von Benzin kristallisieren bei –25°C 19.7 g (90%) farblose Kristalle, die nach Umkristallisieren den Schmp. 122–124°C zeigen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.70 (d, J = 6 Hz), 1.01 (d, J = 6 Hz), 1.03 (d, J = 7 Hz), 1.13 (d, J = 7 Hz), CH 2.46 (m), 2.77 (d, J = 10 Hz), 4.05 (m), NH 5.40.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}$ (219.3) Ber. C 76.66 H 9.65 Gef. C 76.86 H 9.67

Isopropylphenylketen-*N*-isopropylimin (**1e**): Analog **1b** aus 4.4 g (20 mmol) des vorstehenden Amids. Das Rohprodukt wird in 20 ml Benzin gelöst, die Lösung 24 h bei –25°C aufbewahrt, filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal destilliert. Ausb. 2.6 g (65%) gelbliches Öl vom Sdp. 67–69°C/0.3 Torr. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2010 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ (201.3) Ber. C 83.53 H 9.51 Gef. C 83.27 H 9.56

N-Butyl-2-(4-methoxyphenyl)-3-methylbutyramid (**12**, CONHBu statt CO_2H): 20.8 g (100 mmol) der Carbonsäure **12** werden in 20 ml Benzin mit 17.9 g (150 mmol) Thionylchlorid 15 h unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 50 ml absol. Ether gelöst. Die Lösung wird unter Eiskühlung zu 7.4 g (100 mmol) *n*-Butylamin + 20.2 g (200 mmol) Triethylamin in 50 ml absol. Ether getropft und wie für **7**, CONHBu statt CO_2H , beschrieben aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Tetrachlormethan Ausb. 20.5 g (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 83–84°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.64 (d, J = 7 Hz), 0.83 (m), 0.98 (d, J = 7 Hz), 3.75.

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (263.4) Ber. C 72.97 H 9.57 N 5.31 Gef. C 72.68 H 9.49 N 5.39

Isopropyl(4-methoxyphenyl)keten-*N*-butylimin (**1f**): Analog **1b** aus 13.2 g (50 mmol) des vorstehenden Säureamids. Das Ketenimin zersetzte sich beim Chromatographieren. Ein $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch weitgehend reines Produkt konnte durch zweimalige Destillation gewonnen werden. Ausb. 4.2 g (34%) gelbliches Öl vom Sdp. 96–106°C/10 $^{-4}$ Torr. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2005 cm^{-1} .

N-Butyl-2-(4-methoxy-3-nitrophenyl)-3-methylbutyramid (**13**, CONHBu statt CO₂H): 6.4 g (25 mmol) der Carbonsäure **13** werden in 2.8 ml (38 mmol) Thionylchlorid 1 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird überschüssiges SOCl₂ i. Vak. abgedampft und das Säurechlorid zum Amid verarbeitet wie für **12**, CONHBu statt CO₂H, beschrieben. Das Rohprodukt wird mit Ether als Laufmittel durch eine Säule Aluminiumoxid filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 4.2 g (55%) eines gelben Festkörpers, der nach Umkristallisieren aus Benzin/Benzol (3:1) den Schmp. 78–80°C zeigt. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.70 (d, *J* = 7 Hz), 0.86 (m), 1.03 (d, *J* = 7 Hz), 3.94.

C₁₆H₂₄N₂O₄ (308.4) Ber. C 62.32 H 7.85 N 9.08 Gef. C 62.22 H 7.87 N 8.92

Isopropyl(4-methoxy-3-nitrophenyl)keten-*N*-butylimin (**1g**): Analog **1b** aus 1.6 g (5.0 mmol) des vorstehenden Amids. Das Rohprodukt läßt sich an einer auf 0°C gekühlten Aluminiumoxid-Säule mit Benzin als Laufmittel reinigen. Nach zweimaliger Chromatographie 0.70 g (48%) rötlich-gelbes Öl, welches nach dem ¹H-NMR-Spektrum weitgehend einheitlich war. – IR (Film): C=C=N 2610 cm⁻¹. – Molmasse 290 (MS).

Isopropyl(4-nitrophenyl)keten-*N*-isopropylimin (**1h**): 35.6 g (200 mmol) 3-Methyl-2-phenylbuttersäure werden in 10 ml Essigsäure bei 0–5°C mit 20 ml konz. Salpetersäure + 24 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Es wird 3 h bei 22°C gerührt und in Eiswasser gegossen, fünfmal mit Chloroform ausgeschüttelt und wie üblich aufgearbeitet. Aus Benzol/Benzin kristallisieren 24.2 g (54%) 3-Methyl-2-(4-nitrophenyl)buttersäure. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.72 (d, *J* = 7.5 Hz), 1.08 (d, *J* = 7.5 Hz), CH 2.33 (m), 3.32 (d, *J* = 10.5 Hz).

Die Kristalle werden mit 50 g SOCl₂ übergossen. Nach 15 h bei 25°C wird überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. abgedampft und der Rückstand in 100 ml absol. Ether aufgenommen. Man tropft unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 20.0 g (340 mmol) Isopropylamin in 50 ml absol. Ether hinzu. Es wird 2 h bei 25°C gerührt, mit 200 ml Chloroform verdünnt, mit 2 M HCl bis zur bleibenden sauren Reaktion ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der getrocknete Rückstand (24.1 g, 84%) wird mit 19.0 g (91 mmol) Phosphorpentachlorid in 100 ml absol. Benzol 90 min unter Rückfluß gekocht. Es wird i. Vak. eingedampft, 2 h bei 0.1 Torr getrocknet und der Rückstand in 70 ml absol. Ether und 50 ml Triethylamin aufgenommen. Nach 3 h bei 25°C wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen, die Lösung nochmals filtriert und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird i. Vak. destilliert. Ausb. 15.7 g (32%, bezogen auf 3-Methyl-2-phenylbuttersäure) rotbraunes Öl vom Sdp. 129–134°C/0.1 Torr, das in 200 ml absol. Pentan gelöst wird. Es wird mit reichlich Aktivkohle filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand nochmals i. Vak. destilliert. Rotbraunes Öl vom Sdp 129–130°C/0.1 Torr. – IR (CCl₄): C=C=N 2005 cm⁻¹.

C₁₄H₁₈N₂O₂ (246.3) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.38 Gef. C 67.26 H 7.40 N 11.15

2,3-Dimethyl-*N*-phenylbutyramid: Analog **7**, CONHBu statt CO₂H, aus 13.5 g (100 mmol) 2,3-Dimethylbutyrylchlorid^{32,33} und 18.6 g (200 mmol) Anilin. Das Rohprodukt wird in 30 ml Ether gelöst. Nach Zugabe von 150 ml Pentan kristallisieren bei –25°C 13.1 g (69%) farblose Kristalle vom Schmp. 79–80°C.

C₁₂H₁₇NO (191.3) Ber. C 75.34 H 8.96 N 7.32 Gef. C 75.57 H 9.06 N 7.18

Isopropylmethylketen-N-phenylimin (**1i**): Analog **1b** aus 9.6 g (50 mmol) 2,3-Dimethyl-*N*-phenylbutyramid. Ausb. 5.5 g (63%) gelbgrünes Öl vom Sdp. 57–58°C/0.2 Torr, welches an Aluminiumoxid mit Benzol chromatographiert und nochmals destilliert wird.

C₁₂H₁₅N (173.3) Ber. C 83.19 H 8.73 Gef. C 83.11 H 8.60

2,3,3-Trimethyl-*N*,4-diphenylbutyramid (**7**, CONHPh statt CO₂H): Analog **7**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 9.4 g (100 mmol) Anilin. Aus 100 ml Chlo-

roform kristallisieren bei -25°C 17.4 g (62%) farblose Kristalle vom Schmp. $138-140^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) CH_3 $\delta = 0.97, 1.00, 1.27$ (d, $J = 7$ Hz), CH 2.10 (q, $J = 7$ Hz), CH_2 2.68.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}$ (281.4) Ber. C 81.10 H 8.24 N 4.98 Gef. C 80.94 H 8.24 N 5.04

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-phenylimin (**1j**): Analog **1b** aus 2.81 g (10 mmol) des vorstehenden Amids. Das Rohprodukt wird wie für **1b** beschrieben chromatographiert. Ausb. 1.90 g (72%) gelbe Kristalle vom Schmp. $67-68^{\circ}\text{C}$. – IR (CCl_4): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2000 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$ (263.4) Ber. C 86.69 H 7.98 N 5.32 Gef. C 86.57 H 8.08 N 5.01

2,3,3-Trimethyl-N-(4-methylphenyl)-4-phenylbutyramid (**7**, $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ statt CO_2H): Analog **7**, CONHBU statt CO_2H , aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 10.8 g (100 mmol) *p*-Toluidin. Das Rohprodukt kristallisiert aus 100 ml Chloroform bei -25°C . Ausb. 21.8 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 149°C . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 0.97, 1.00, 1.28$ (d, $J = 7$ Hz), 2.28, CH 2.18 (q, $J = 7$ Hz), CH_2 2.68.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}$ (295.4) Ber. C 81.31 H 8.53 N 4.74 Gef. C 80.72 H 7.77 N 4.68

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(4-methylphenyl)imin (**1k**): Analog **1b** aus 2.95 g (10 mmol) des vorstehenden Amids, einschließlich chromatographischer Reinigung. Ausb. 2.41 g (87%) gelbe Kristalle vom Schmp. $53-54^{\circ}\text{C}$ und Sdp. $162-164^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. – IR (KBr): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 2005 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277.4) Ber. C 86.64 H 8.30 N 5.05 Gef. C 86.39 H 8.24 N 4.77

N-(4-Methoxyphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (**7**, $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ statt CO_2H): Analog **12**, CONHBU statt CO_2H , aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 18.5 g (150 mmol) *p*-Anisidin. Das Rohprodukt wird in 70 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 100 ml Benzin kristallisieren 23.0 g (74%) farblose Prismen vom Schmp. $124-125^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 0.95, 0.97, 1.24$ (d, $J = 7$ Hz), 3.71, CH 2.18 (q, $J = 7$ Hz), CH_2 2.66 (AB-q, $J = 13$ Hz).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (311.4) Ber. C 77.13 H 8.09 N 4.50 Gef. C 77.28 H 8.07 N 4.36

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(4-methoxyphenyl)imin (**1l**): Aus 3.11 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**, einschließlich chromatographischer Reinigung. Ausb. 2.25 g (77%) gelbe Kristalle vom Schmp. $69-70^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 1995 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$ (293.4) Ber. C 81.91 H 7.85 Gef. C 82.16 H 7.97

N-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,3-dimethylbutyramid: Analog **7**, CONHBU statt CO_2H , aus 8.1 g (60 mmol) 2,3-Dimethylbutyrylchlorid^{32,33} in 30 ml absol. Ether und 8.2 g (60 mmol) 4-(Dimethylamino)anilin + 12.1 g (120 mmol) Triethylamin in 30 ml absol. Ether. Das schwarze, feste Rohprodukt wird aus Benzin/Benzol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 8.5 g (60%) grauweißes Pulver vom Schmp. $174-175^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 $\delta = 0.94$ (d, $J = 7$ Hz), 0.96 (d, $J = 7$ Hz), 1.17 (d, $J = 6$ Hz), 2.89.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (234.3) Ber. C 71.76 H 9.46 N 11.95 Gef. C 71.82 H 9.50 N 11.89

Isopropylmethylketen-N-(4-dimethylaminophenyl)imin (**1m**): 1.87 g (8.0 mmol) des vorstehenden Amids werden mit 8.0 g Sicapent (E. Merck) in 150 ml absol. Triethylamin unter Stickstoff 8 h unter Rückfluß gekocht. Es wird filtriert, eingedampft und sofort bei -25°C über eine Säule Aluminiumoxid mit Methylchlorid/Benzin (2:1) chromatographiert. Die zuerst eluierte Fraktion wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Es wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Ausb. 0.55 g (32%) schwarzrosa gefärbtes, sehr luftempfindliches Öl, welches nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weitgehend einheitlich war. – IR (Film): $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ 1995 cm^{-1} . – Molmasse 216 (MS).

N-(4-(Dimethylamino)phenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHC₆H₄NMe₂ statt CO₂H): Analog 7, CONHBu statt CO₂H, aus 11.2 g (50 mmol) des Chlorids von 7 in 25 ml absol. Ether und 6.8 g (50 mmol) 4-(Dimethylamino)anilin + 10.1 g (100 mmol) Triethylamin in 25 ml absol. Ether. Das dunkle ölige Rohprodukt wird in 100 ml Benzin aufgenommen und der ausfallende grünschwarze Festkörper aus 30 ml Benzol + 170 ml CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 11.0 g (68%) grauweiße Kristalle, die nach Umkristallisieren aus CCl₄ Schmp. 146 °C zeigen. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 0.96, 1.03 (d, *J* = 7 Hz), 2.85, CH 2.34 (q, *J* = 7 Hz), CH₂ 2.72 (AB-q, *J* = 13 Hz).

C₂₁H₂₈N₂O (324.5) Ber. C 77.74 H 8.70 N 8.63 Gef. C 77.75 H 8.71 N 8.48

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-*N*-(4-dimethylaminophenyl)imin (**1n**): Aus 1.6 g (5.0 mmol) des vorstehenden Amids analog **1m**. Bei der Chromatographie wurde CCl₄ als Laufmittel verwendet. Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Man erhielt nur wenig Ketenimin als rötliches, sich rasch zersetzendes, luftempfindliches Öl. Die Verbindung ist in Lösung unterhalb 0 °C einige Zeit haltbar. – IR (Film): C=C=N 1995 cm⁻¹.

N-(4-Fluorphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHC₆H₄F statt CO₂H): Analog **12**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.5 g (100 mmol) des Chlorids von 7 und 16.7 g (150 mmol) 4-Fluoranilin. Aus 120 ml Aceton kristallisieren nach Zugabe von 50 ml Pentan 18.0 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 171–172 °C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₃ δ = 0.90 (6H), 1.17 (d, *J* = 7 Hz), CH₂ 2.66 (AB-q, *J* = 13 Hz), CH 2.43 (q, *J* = 7 Hz), NH 9.87.

C₁₉H₂₂FNO (299.4) Ber. C 76.22 H 7.41 Gef. C 76.09 H 7.30

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-*N*-(4-fluorphenyl)imin (**1o**): Aus 3.00 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**. Nach Chromatographieren 1.82 g (65%) gelbe Kristalle vom Schmp. 63–65 °C. – IR (KBr): C=C=N 1900 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀FN (281.4) Ber. C 81.10 H 7.12 Gef. C 81.38 H 7.38

N-(4-Chlorphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHC₆H₄Cl statt CO₂H): Analog **12**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.5 g (100 mmol) des Chlorids von 7 und 19.1 g (150 mmol) 4-Chloranilin. Aus 120 ml Chloroform kristallisieren 17.7 g (56%) farblose Nadeln vom Schmp. 148–149 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.94, 0.98, 1.27 (d, *J* = 7 Hz), CH 2.16 (q, *J* = 7 Hz), CH₂ 2.68.

C₁₉H₂₂ClNO (315.8) Ber. C 72.25 H 7.02 N 4.44 Gef. C 72.36 H 7.10 N 4.66

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-*N*-(4-chlorphenyl)imin (**1p**): Aus 3.16 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**. Nach Chromatographie 2.26 g (76%) gelbe Kristalle vom Schmp. 46–47 °C. – IR (KBr): C=C=N 1995 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀ClN (297.8) Ber. C 76.62 H 6.77 Gef. C 76.59 H 6.80

N-(4-Bromphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHC₆H₄Br statt CO₂H): Analog **12**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.5 g (100 mmol) des Chlorids von 7 und 25.8 g (150 mmol) 4-Bromanilin. Aus 120 ml Chloroform kristallisieren 20.2 g (56%) farblose Kristalle vom Schmp. 145 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.94, 0.98, 1.27 (d, *J* = 7 Hz), CH 2.15, CH₂ 2.65.

C₁₉H₂₂BrNO (360.3) Ber. C 63.33 H 6.16 N 3.89 Gef. C 63.17 H 6.12 N 3.70

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-*N*-(4-bromphenyl)imin (**1q**): Aus 3.60 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**. Nach Chromatographie 2.77 g (81%) gelbe Kristalle vom Schmp. 40–41 °C. – IR (Film): C=C=N 2005 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀BrN (342.3) Ber. C 66.67 H 5.89 Gef. C 66.47 H 5.74

N-(4-Cyanphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (7, CONHC₆H₄CN statt CO₂H): Analog **12**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.5 g (100 mmol) des Chlorids von 7 und 17.7 g (150 mmol) 4-

Aminobenzonitril. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst, die Lösung mit Aktivkohle filtriert und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl (24.5 g; 80%) erstarrt im Laufe einiger Wochen. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.98, 1.00, 1.30 (d, J = 7 Hz), CH 2.37 (d, J = 7 Hz), CH_2 2.69.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (306.4) Ber. C 78.39 H 7.24 N 9.14 Gef. C 77.52 H 7.30 N 9.06

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(4-cyanphenyl)imin (**1r**): Aus 3.07 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**, jedoch mußte das Imidoylchlorid 11 Tage mit Triethylamin in Ether unter Rückfluß gekocht werden. Nach Chromatographie 0.90 g (31%) gelbe, dünn-schichtchromatographisch nahezu einheitliche Kristalle vom Schmp. 78–79°C. – IR (KBr): CN 2240, C=C=N 2000 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (288.4) Ber. C 83.29 H 6.99 Gef. C 82.22 H 7.04

2,3,3-Trimethyl-N-(4-nitrophenyl)-4-phenylbutyramid (**7**, $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ statt CO_2H): Zu 22.1 g (160 mmol) 4-Nitroanilin und 16.2 g (160 mmol) Triethylamin in 140 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** in 50 ml absol. Ether getropft. Es wird analog zu **7**, CONHBu statt CO_2H , aufgearbeitet. Der ölige Rückstand kristallisiert aus 80 ml Chloroform nach Zugabe von 80 ml Benzin bei –20°C. Ausb. 20.6 g (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 117–119°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.94, 0.96, 1.28 (d, J = 7 Hz), CH 2.30 (q, J = 7 Hz), CH_2 2.64.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (326.4) Ber. C 69.91 H 6.80 N 8.58 Gef. C 69.43 H 6.63 N 8.54

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(4-nitrophenyl)imin (**1s**): Aus 3.26 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**, jedoch wurde das Imidoylchlorid 16 Tage mit Triethylamin in Ether unter Rückfluß gekocht. Das nicht chromatographierte Rohprodukt kristallisiert aus 7 ml CCl_4 und wird aus 50 ml absol. Ether umkristallisiert. Ausb. 1.46 g (42%) gelbe Kristalle vom Schmp. 97–99°C. – IR (KBr): C=C=N 1985 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.09 Gef. C 73.79 H 6.93 N 8.99

N-(3-Methoxyphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (**7**, $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ statt CO_2H): Aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 37.0 g (300 mmol) *m*-Anisidin + 10.1 g (100 mmol) Triethylamin, wie für **7**, CONHBu statt CO_2H , beschrieben. Aus Chloroform kristallisieren 21.1 g (68%) farbloses Pulver, welches nach Sublimation bei 0.1 Torr den Schmp. 127–128°C zeigt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.94, 0.97, 1.27 (d, J = 7 Hz), 3.74, CH 2.17 (q, J = 7 Hz), CH_2 2.67.

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_2$ (311.4) Ber. C 77.13 H 8.05 N 4.50 Gef. C 77.39 H 8.28 N 4.54

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(3-methoxyphenyl)imin (**1t**): Aus 3.11 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**. Nach Chromatographie 1.85 g (63%) gelbliches Öl, welches im Kühlschrank mit Schmp. 35–37°C kristallisiert. – IR (Film): C=C=N 2000 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$ (293.4) Ber. C 81.87 H 7.90 N 4.77 Gef. C 81.97 H 8.00 N 4.80

N-(3-Fluorphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (**7**, $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{F}$ statt CO_2H): Analog **12**, CONHBu statt CO_2H , aus 22.5 g (100 mmol) des Chlorids von **7** und 16.7 g (150 mmol) 3-Fluoranilin. Das Rohprodukt wird aus 25 ml Chloroform umkristallisiert. Ausb. 15.3 g (51%) farblose Nadeln vom Schmp. 127–128°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.97, 1.00, 1.30 (d, J = 7 Hz), CH 2.22 (q, J = 7 Hz), CH_2 2.70.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{FNO}$ (299.4) Ber. C 76.22 H 7.41 Gef. C 76.05 H 7.41

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(3-fluorphenyl)imin (**1u**): Aus 2.99 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**. Nach Chromatographieren 0.62 g (22%) gelbes Öl. – IR (Film): C=C=N 2005 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀FN (281.4) Ber. C 81.10 H 7.17 Gef. C 81.20 H 7.17

N-(3-Cyanphenyl)-2,3,3-trimethyl-4-phenylbutyramid (**7**, CONHC₆H₄CN statt CO₂H): Analog **12**, CONHBu statt CO₂H, aus 22.5 g des Chlorids von **7** und 17.7 g (150 mmol) 3-Aminobenzonitril. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst und mit Aktivkohle filtriert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 30.1 g (98%) eines bräunlichen Öls, welches auch nach Chromatographie an Aluminiumoxid mit Ether nicht kristallisierte. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.96, 1.00, 1.29 (d, J = 7 Hz), CH 2.27 (q, J = 7 Hz), CH₂ 2.67.

C₂₀H₂₂N₂O (306.4) Ber. C 78.40 H 7.24 N 9.14 Gef. C 78.42 H 7.41 N 9.22

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(3-cyanphenyl)imin (**1v**): Aus 3.06 g (10 mmol) Amid (vorstehend) analog **1b**, jedoch wurde das Imidoylechlorid 6 Tage mit Triethylamin in Ether unter Rückfluß gekocht. Nach Chromatographie 1.24 g (43%) gelbes, nicht ganz einheitliches Öl. – IR (Film): CN 2220, C=C=N 2000 cm⁻¹.

C₂₀H₂₀N₂ (288.4) Ber. C 83.29 H 6.99 Gef. C 82.79 H 6.86

2,3,3-Trimethyl-N-(3-nitrophenyl)-4-phenylbutyramid (**7**, CONHC₆H₄NO₂ statt CO₂H): Analog der 4-Nitroverbindung (s. oben) aus 22.4 g (100 mmol) des Chlorids von **7** in 50 ml absol. Ether und 22.1 g (160 mmol) 3-Nitroanilin + 16.2 g (160 mmol) Triethylamin in 160 ml absol. THF. Das bräunliche Rohprodukt wird aus 75 ml Chloroform umkristallisiert. Ausb. 14.7 g (61%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 130–131 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.96, 0.98, 1.10 (d, J = 7 Hz), CH 2.26 (q, J = 7 Hz), CH₂ 2.66.

C₁₉H₂₂N₂O₃ (326.4) Ber. C 69.91 H 6.80 N 8.58 Gef. C 69.43 H 6.63 N 8.54

(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)methylketen-N-(3-nitrophenyl)imin (**1w**): Aus 3.28 g (10 mmol) des vorstehenden Amids analog **1b**, jedoch wurde das Imidoylechlorid 5 Tage mit 100 ml Triethylamin in 100 ml Ether unter Rückfluß gekocht. Nach Chromatographie 1.70 g (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. 53–54 °C. – IR (KBr): C=C=N 1990 cm⁻¹.

C₁₉H₂₀N₂O₂ (308.4) Ber. C 74.00 H 6.54 N 9.09 Gef. C 73.96 H 6.47 N 8.96

Isopropylphenylketen-N-phenylimin (**1x**): Aus 19.7 g (100 mmol) 3-Methyl-2-phenylbutyrylchlorid^{34,35} und 14.0 g (150 mmol) Anilin wird, wie für **7**, CONHBu statt CO₂H, beschrieben, das Amid hergestellt. 2.53 g (10 mmol) des Rohprodukts werden analog **1b** zum Ketenimin umgesetzt. Ausb. nach Destillieren 1.55 g (61%) gelbes Öl vom Sdp. 112–113 °C/0.2 Torr, welches nach Chromatographieren analysenrein war. – IR (Film): C=C=N 2000 cm⁻¹.

C₁₇H₁₇N (235.3) Ber. C 86.76 H 7.28 Gef. C 86.67 H 7.18

Isopropylphenylketen-N-(4-methoxyphenyl)imin (**1y**): Aus 19.7 g (100 mmol) 3-Methyl-2-phenylbutyrylchlorid wird mit 18.5 g (150 mmol) *p*-Anisidin analog **7**, CONHBu statt CO₂H, das Säureamid hergestellt. 2.83 g (10 mmol) des Rohprodukts werden analog **1b** zum Ketenimin umgesetzt. Ausb. nach Destillieren 1.81 g (68%) hellgelbes Öl vom Sdp. 143–144 °C/0.2 Torr. – IR (Film): C=C=N 1990 cm⁻¹.

C₁₈H₁₉NO (265.3) Ber. C 81.47 H 7.22 Gef. C 81.33 H 7.11

Biphenyl-2,2'-diylketen-N-(4-bromphenyl)imin (**1z**): Zu 26.3 g (100 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren bei 0 °C 16.0 g (100 mmol) Brom. Man rührt 10 min bei 0 °C und tropft dann eine Lösung von 10.1 g (100 mmol) Triethylamin und 17.2 g (100 mmol) 4-Bromanilin in 10 ml absol. Benzol hinzu. Es wird 1 h bei 0 °C gerührt, filtriert und der Rückstand dreimal mit je 20 ml Ether und dann dreimal mit je 30 ml Eiswasser gewaschen. Der

Rückstand wird in 70 ml Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 600 ml Eisessig fallen 28.0 g (55%) farblose Nadeln aus. Das rohe (4-Bromphenylamino)triphenylphosphonium-bromid wird über Phosphorpentoxid getrocknet und in 1.8 l absol. Ether mit 77.2 g (138 mmol) KOH unter Argon 50 h gerührt. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 19.5 g (82%) farbloses festes (4-Bromphenylimino)triphenylphosphoran (15). Zu 4.32 g (10 mmol) dieses Imins in 200 ml absol. Ether tropft man unter Rühren in einer N₂-Atmosphäre bei 22°C eine Lösung von 1.94 g (10 mmol) Biphenyl-2,2'-diylketen (14)¹⁶ in 30 ml absol. Ether, rührt 2 h, filtriert und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Aus 100 ml Benzin fallen bei 4°C schwerlösliche Verunreinigungen aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert und eingeengt. Bei 4°C scheiden sich weitere Verunreinigungen ab, von denen wieder dekantiert wird usw. Das nach Eindampfen verbleibende Rohprodukt wird langsam bei -25°C aus Pentan kristallisiert. Ausb. 2.1 g (60%) orangefarbene Kuben vom Schmp. 100–101°C. – IR (KBr): C=C=N um 2010 cm⁻¹ (drei Maxima).

C₂₀H₁₂BrN (346.2) Ber. C 69.38 H 3.49 N 4.05 Gef. C 69.51 H 3.42 N 3.71

2-Cyan-2,3,3-trimethyl-4-phenylbuttersäure-ethylester (5): Zu einer aus 3.9 g (170 mmol) Natrium und 75 ml absol. Ethanol bereiteten Natriumethylatlösung gibt man 24.5 g (100 mmol) 4^{36,37}) und kocht 1 h unter Rückfluß. Zu der auf 0°C gekühlten Lösung tropft man unter Rühren 14.4 g (100 mmol) Methyljodid, kocht 12 h unter Rückfluß, filtriert und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit 150 ml gesättigter Natriumchloridlösung versetzt und fünfmal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die fraktionierende Destillation des Rückstandes ergibt 18.4 g (71%) farbloses Öl vom Sdp. 125–132°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 1.02 (6H), 1.36 (t, J = 7 Hz) und 1.64, CH₂ 2.79 (AB-q, J = 13 Hz), 4.30 (q, J = 7 Hz).

C₁₆H₂₁NO₂ (259.3) Ber. C 74.10 H 8.16 N 5.40 Gef. C 74.04 H 8.20 N 5.55

2,3,3-Trimethyl-4-phenylbutyramid (6): 25.0 g (100 mmol) 5 werden mit 27.0 g Natriumhydroxid in 250 ml Ethylenglycol 36 h auf 150°C erhitzt. Es wird in 500 ml Wasser gegossen, mit konz. Salzsäure stark angesäuert und fünfmal mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte werden mit 50 ml Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird destilliert und ergibt 13.8 g (70%) vom Sdp. 130–142°C/0.1 Torr. Nach Kristallisieren aus 25 ml Pentan erhält man 10.0 g farblose Kristalle vom Schmp. 104°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.96, 0.98, 1.22 (d, J = 7 Hz), CH 2.14 (q, J = 7 Hz), CH₂ 2.65, NH 5.42, 5.96.

C₁₃H₁₉NO (205.3) Ber. C 76.05 H 9.33 N 6.82 Gef. C 75.84 H 9.31 N 6.86

2,3,3-Trimethyl-4-phenylbuttersäure (7): Zu einer auf 10°C gekühlten Lösung von 205 g (1.0 mol) des nicht destillierten 6 in 450 ml Eisessig gibt man portionsweise unter Schütteln und Kühlen auf 10–15°C 43 ml flüssiges Distickstofftetroxid, bis sich bei weiterer Zugabe kein Stickstoff mehr entwickelt. Es wird 3 h bei 10°C gerührt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 500 ml Wasser aufgenommen. Man schüttelt mehrfach mit Benzol aus, trocknet die organischen Extrakte über Na₂SO₄ und verdampft das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in 200 ml Benzin gelöst, die Lösung mit Aktivkohle filtriert. Bei -25°C kristallisieren 146 g (71%) farblose Prismen vom Schmp. 76–77°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 0.94, 0.96, 1.22 (d, J = 7 Hz), CH 2.44 (q, J = 7 Hz), CH₂ 2.66 (AB-q, J = 14 Hz).

C₁₃H₁₈O₂ (206.3) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 75.62 H 8.67

2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-1-propanol (9): 47.7 g (200 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-diphenyl-1-propanon (8)³⁸) in 300 ml absol. Ether werden unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 6.0 g (160 mmol) LiAlH₄ in 200 ml absol. Ether getropft. Es wird 2½ h bei 23°C gerührt, mit Essigester zersetzt, in verd. Salzsäure gelöst, die Etherschicht abgetrennt und die wäßrige Schicht noch dreimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 45.0 g (94%) farbloses Öl vom Sdp.

120–122°C/0.1 Torr, welches nach Chromatographie über Aluminiumoxid mit CCl_4 kristallin mit Schmp. 49–51°C erstarrt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.71, 0.84, CH_2 2.69 (AB-q, J = 13 Hz), CH 4.34 (d, J = 3 Hz), OH 2.03 (d, J = 3 Hz).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$ (240.3) Ber. C 84.95 H 8.39 Gef. C 85.22 H 8.54 Molmasse 240 (MS)

1-Chlor-2,2-dimethyl-1,3-diphenylpropan (10): 36.0 g (150 mmol) **9** werden in 75 ml absol. Benzin mit 53.5 g (450 mmol) Thionylchlorid 12 h bei 23°C gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 200 ml Ether aufgenommen. Nach Waschen mit Eiswasser und kalter NaHCO_3 -Lösung wird über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und i. Vak. destilliert. Ausb. 35.7 g (92%) farbloses Öl vom Sdp. 122–124°C/0.1 Torr, welches kristallin mit Schmp. 51–52°C erstarrt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 0.77, 1.03, CH_2 2.78 (AB-q, J = 13 Hz), CH 4.72.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}$ (258.8) Ber. C 78.89 H 7.40 Gef. C 78.80 H 7.30 Molmasse 258, 260 (MS)

3,3-Dimethyl-2,4-diphenylbuttersäure (11): Aus 13.0 g (50 mmol) **10** und 1.22 g (50 mmol) Magnesiumspänen wird in 85 ml absol. Tetrahydrofuran die Grignard-Verbindung bereitet. Die Lösung wird 2 h unter Rückfluß gekocht und nach Abkühlen im 250-ml-Autoklaven unter 3 atm CO_2 1 h gerührt. Es wird mit Eis zersetzt und nach Ansäuern mit verd. Salzsäure mehrfach mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte werden über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus 400 ml Pentan/Ether (1:3) kristallisieren bei –20°C 10.5 g (78%) farblose Prismen vom Schmp. 183–184°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.84, 1.01, CH_2 2.77 (AB-q, J = 13 Hz), CH 3.60.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.87 H 7.66 Molmasse 268 (MS)

2-(4-Methoxyphenyl)-3-methylbuttersäure (12): In eine Lösung von 52.5 g (410 mmol) Naphthalin in 350 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man in Stückchen 9.4 g (410 mmol) Natrium und rührt $2\frac{1}{2}$ h unter Stickstoff. Die schwarzgrüne Lösung wird unter Rühren und Sauerstoffabschluß zu 33.2 g (200 mmol) 4-Methoxyphenylessigester in 350 ml absol. THF getropft, so daß das Lösemittel immer gerade unter Rückfluß siedet. Es wird 12 h bei 23°C gerührt. Dann werden 24.6 g (200 mmol) Isopropylbromid hinzugetropft. Nach weiteren 10 h Rühren wird wie beschrieben³⁹ aufgearbeitet und i. Vak. destilliert. Ausb. 27.5 g (66%) farbloses, rasch erstarrendes Öl vom Sdp. 155–157°C/0.1 Torr, welches aus Benzin/Benzol (1:1) mit Schmp. 153–156°C kristallisiert. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.68 (d, J = 7 Hz), 1.03 (d, J = 7 Hz), 3.76, CH 2.30 (m), 3.10 (d, J = 10 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.22 H 7.74 Gef. C 69.16 H 7.69 Molmasse 208 (MS)

2-(4-Methoxy-3-nitrophenyl)-3-methylbuttersäure (13): Zu 5.2 g (25 mmol) **12** in 50 ml Eisessig tropft man bei 40°C unter Rühren ein Gemisch von 6.3 ml konz. Salpetersäure (65proz.) und 8.8 ml konz. Schwefelsäure. Es wird schnell auf 70°C erwärmt und sofort wieder auf 20°C abgekühlt und dann auf Eis gegossen. Die feste Säure wird abfiltriert und aus Wasser/Methanol (5:1) umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (79%) Kristalle vom Schmp. 121–122°C. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): CH_3 δ = 0.73 (d, J = 7 Hz), 1.05 (d, J = 7 Hz), 3.96, CH 2.28 (m), 3.28 (d, J = 11 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{NO}_5$ (254.2) Ber. N 5.51 Gef. N 5.32 Molmasse 254 (MS)

- 1) J. Lambrecht, L. Zsolnai, G. Huttner und J. C. Jochims, Chem. Ber. **114**, 3655 (1981).
- 2) P. J. Wheatley, Acta Crystallogr. **7**, 68 (1954).
- 3) A. K. Gjystdal und R. Rønning, Acta Chem. Scand. Ser. B **31**, 56 (1977).
- 4) R. K. Bullough und P. J. Wheatley, Acta Crystallogr. **10**, 233 (1957).
- 5) J. J. Daly, J. Chem. Soc. **1961**, 2801.
- 6) R. R. Naqvi und P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. A **1970**, 2053.
- 7) F. A. L. Anet, J. C. Jochims und C. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2557 (1970).
- 8) Vorläufige Mitteilung: J. C. Jochims und F. A. L. Anet, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5524 (1970).
- 9) Vorläufige Mitteilung: J. C. Jochims, S. Herzberger, B. Gambke und F. A. L. Anet, Tetrahedron Lett. **1977**, 2255.
- 10) J. Firl und H.-P. Utikal, zitiert in W. Runge, Structural Chemistry, in The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Herausgeber S. Patai, J. Wiley, New York 1980.
- 11) H. L. Vaughn und M. D. Robbins, J. Org. Chem. **40**, 1187 (1975).
- 12) K. Brenneisen, Ch. Tamn und T. Reichstein, Helv. Chim. Acta **39**, 1233 (1956).
- 13) C. D. Hurd und J. C. Sowden, J. Am. Chem. Soc. **60**, 235 (1938).
- 14) C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4398 (1954).
- 15) C. L. Stevens und G. H. Singhal, J. Org. Chem. **29**, 34 (1964).
- 16) H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3062 (1906).
- 17) K.-W. Lee und L. A. Singer, J. Org. Chem. **39**, 3780 (1974).
- 18) A. Jaeschke, H. Muench, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. **31**, 14 (1969).
- 19) W. B. Jennings, S. Al-Showiman, D. R. Boyd und R. M. Campbell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1501.
- 20) G. Binsch und D. A. Kleier, QCPE Programm 140 (1969), J. Wiley, New York 1968.
- 21) H. H. Jaffe, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- 22) S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee und R. W. Taft, Progress in Physical Organic Chemistry, Bd. 10, S. 2, Herausgeber A. S. Streitwieser und R. W. Taft, J. Wiley, New York 1973.
- 23) R. W. Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, S. 86, Thieme, Stuttgart 1976.
- 24) J. Firl, K. Schink und H. Schaschke, Chem. Lett. **1979**, 851.
- 25) H. Kessler und D. Leibfritz, Tetrahedron **26**, 1805 (1970).
- 26) W. R. Roth, G. Ruf und Ph. W. Ford, Chem. Ber. **107**, 48 (1974).
- 27) H. Fischer †, unveröffentlicht.
- 28) W. Kosbahn, zitiert in Lit.¹⁰⁾.
- 29) N. P. Marullo und E. H. Wagener, Tetrahedron Lett. **1969**, 2555.
- 30) H. Kessler und D. Leibfritz, Chem. Ber. **104**, 2143 (1971).
- 31) H. Irrgartinger und H.-U. Jäger, Acta Crystallogr. Ser. B **34**, 3262 (1978).
- 32) E. Fischer und E. Flatau, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 2981 (1909).
- 33) J. van der Vliet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **67**, 265, 279 (1948).
- 34) F. Bodroux und F. Taboury, Bull. Soc. Chim. Fr. (4) **7**, 666 (1910).
- 35) D. J. Cram, H. L. Nyquist und F. A. Abd El Hafez, J. Am. Chem. Soc. **79**, 2876 (1957).
- 36) E. R. Alexander, J. D. McCollum und D. E. Paul, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4791 (1950).
- 37) W. A. Mosher, P. W. Berger, A. P. Foldi, J. E. Gardner, T. J. Kelly und C. Nebel, J. Chem. Soc. C **1969**, 121.
- 38) S. Winstein und B. K. Morse, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1138 (1952).
- 39) C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **32**, 2797 (1967).

[104/81]