

Reaktionen von 3,4,4-Trichlor-3-butenamiden mit Nucleophilen, II¹⁾

Thiol- und Aminaddukte von 3,3-Dichlorallencarboxamiden

Alfred Roedig* und Werner Ritschel

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 28. Juli 1982

Aus den Reaktionen von **1** mit Thiolaten und Aminen sind nur Addukte der intermediär auftretenden Allene **2** isolierbar. **1** und **2** ergeben mit Thiolaten die nicht konjugierten Produkte **3**, die sich mit starken Basen sehr langsam in die konjugierten *E*-Verbindungen **4** umlagern. Dagegen sind die *E*-Verbindungen **5** aus **1** oder **2** mit sek. Aminen oder *tert*-Butylamin direkt erhältlich. Sterisch weniger anspruchsvolle prim. Amine liefern 1 : 1-Gemische der *E*- und *Z*-Isomeren **5** und **6**, die durch Basen in die reinen *Z*-Addukte **6** übergeführt werden. Dem Enamincharakter entsprechend führt die Säurehydrolyse von **5e** und **6g** zu dem β -Ketosäurederivat **7**.

Reactions of 3,4,4-Trichloro-3-butenamides with Nucleophiles, II¹⁾

Thiol- and Amine Adducts of 3,3-Dichloroallene-carboxamides

From the reactions of **1** with thiolates and amines only adducts of the intermediate allenes **2** are isolated. With thiolates **1** and **2** give the non-conjugated products **3**, which rearrange with strong bases very slowly to yield the conjugated *E*-compounds **4**. In contrast, with sec. amines and *tert*-butylamine the *E*-compounds **5** are directly available from **1** and **2**. Sterically less pretentious prim. amines yield 1 : 1 mixtures of *E*- and *Z*-isomers **5** and **6**, which are transformed into pure *Z*-adducts **6** by bases. The enamine character of **5e** and **6g** is elucidated by acid hydrolysis to the β -keto acid derivative **7**.

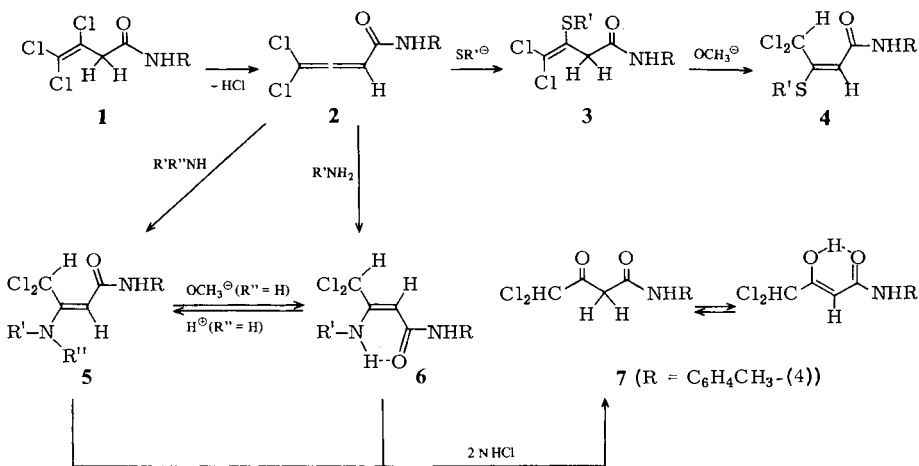
Wie zuvor berichtet¹⁾, führen die Reaktionen der Trichlorvinylacetamide **1** mit Alkoholaten je nach Basenkonzentration zu den Allenen **2** oder deren Alkoholaddukten, und zwar primär zu den *E*-Verbindungen vom Typus **4** (R'O statt R'S), die sich basenkatalysiert langsam in die *Z*-Isomeren umlagern. Nicht konjugierte Zwischenstufen vom Allyltyp **3** (R'O statt R'S) treten wahrscheinlich im Verlaufe der *E*-*Z*-Isomerisierungen intermediär auf. Bei den Umsetzungen von **1** mit Thiolaten und Aminen sind die Allene **2** nicht isolierbar, doch ist an ihrem zwischenzeitlichen Auftreten nicht zu zweifeln, zumal **1** und **2** mit Thiolaten und Aminen identische Produkte **4** bzw. **5** ergeben. Hierauf und auf weitere bemerkenswerte Unterschiede im Reaktionsverhalten von **1** und **2** gegenüber verschiedenen Nucleophilen wird im folgenden näher eingegangen.

Thioladdukte

Die Reaktionen von **1** mit Thiolaten im Molverhältnis 1 : 1 liefern im Gegensatz zu denen mit Alkoholaten¹⁾ die Verbindungen vom Allyltyp **3a** – **e**, die wie erwartet auch durch Anlagerung von Thiolen an die aktivierte 2,3-Doppelbindung von **2** entstehen. Die Additionen von 4-Chlorthiophenol, Pentachlorthiophenol und 1-Propanthiol zu

3a–c bedürfen keiner Basenkatalyse, wohl aber die von *tert*-Butylthiol zu **3d**. Die Singulets der Methylenprotonen ($\delta = 3.0–4.0$) in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a–d** im Vergleich mit **1a** (3.28)¹⁾ und **1b** (3.50)²⁾ bestätigen die Konstitution.

Die Verbindungen **3** sind gegenüber Thiolaten bei Raumtemperatur vollkommen beständig und unterscheiden sich somit deutlich von den sehr instabilen Thioladdukten desselben Typs anderer vergleichbarer Allene³⁾. Die Umlagerung von **3** in konjugierte Produkte **4** ist wenig begünstigt. Natriummethylat in Methanol wirkt auf **3a, b** und **e** lediglich zersetzend. Bei **3c** und **d** ist die Umlagerung erst nach 20 Tagen mit zehnfachem Basenüberschuß, von Zersetzungen begleitet, so weit fortgeschritten, daß die *E*-Addukte **4c** und **d** in ca. 50proz. Ausbeute isolierbar sind. Die UV-Maxima sind bei **4** gegenüber **3** um 20–25 nm nach längeren Wellen verschoben. Beweisend für die *E*-Konfiguration sind die Singulets der CHCl_2 -Gruppen bei $\delta = 8.10–8.35$ in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, während die *Z*-Isomeren, für deren zwischenzeitliches Auftreten sich keine Anhaltspunkte ergeben, für die CHCl_2 -Gruppen $\delta \approx 6.1$ erwarten lassen¹⁾.



1, 2	R
a	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$
b	<i>t</i> - C_4H_9
c	<i>i</i> - C_3H_7

3, 4	R	R'
a	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-(4)$
b	<i>t</i> - C_4H_9	C_6Cl_5
c	<i>t</i> - C_4H_9	<i>n</i> - C_3H_7
d	<i>t</i> - C_4H_9	<i>t</i> - C_4H_9
e	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	C_6Cl_5

5, 6	R	R'	R''
a	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	CH_3	CH_3
b	<i>t</i> - C_4H_9	C_2H_5	C_2H_5
c	<i>i</i> - C_3H_7	$[\text{CH}_2]_2\text{O}-[\text{CH}_2]_2$	
d	<i>t</i> - C_4H_9	CH_3	C_6H_5
e	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	<i>t</i> - C_4H_9	H
f	<i>t</i> - C_4H_9	<i>t</i> - C_4H_9	H
g	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)$	<i>i</i> - C_3H_7	H
h	<i>i</i> - C_3H_7	<i>n</i> - C_3H_7	H

Aminaddukte

Anders als die mit Thiolen verläuft die Umsetzung der Allene **2** mit sek. Aminen und *tert*-Butylamin in Ethanol. Durch die Resonanzlage der CHCl_2 -Protonen in den ^1H -

NMR-Spektren bei $\delta = 8.67 - 9.15$ sind die Verbindungen **5a** – **f** als konjugierte Systeme mit *E*-Konfiguration eindeutig charakterisiert. **5a**, **b**, **e** und **f** können gut auch direkt aus **1a** bzw. **b** mit einem Überschuß des betreffendenamins (Dimethylamin, Diethylamin, *tert*-Butylamin) dargestellt werden. Schwächer basische Amine wie Morpholin und *N*-Methylanilin bewirken keine Dehydrochlorierung **1** \rightarrow **2**, so daß **5c** und **d** nur aus den betreffenden Allenen erhältlich sind.

Dagegen führen die Reaktionen mit sterisch weniger anspruchsvollen prim. aliphatischen Aminen wie Isopropylamin und *n*-Propylamin zu unscharf schmelzenden, nicht trennbaren *E/Z*-Isomerenmischungen **5/6 g** und **h**. Die Integration der ¹H-NMR-Signale $\delta \approx 6$ (*Z*) und $\delta \approx 8.6$ (*E*) weist sie als 1:1-Gemische aus. Mit Natriummethylat in Methanol erhält man die durch H-Brückenbindung stabilisierten *Z*-Isomeren **6g** und **h**. Dabei verschwindet auch die in den Spektren der Gemische und in den *E*-Addukten **5e** und **f** neben der breiten N – H-Bande bei $3250 - 3320 \text{ cm}^{-1}$ auftretende scharfe Bande bei ca. 3400 cm^{-1} , die für eine unverbrückte N – H-Valenzschwingung in Enaminen typisch ist⁴⁾. Die Unterschiede der C = O-Frequenzen in den H-verbrückten *Z*-Formen (1620 cm^{-1}) gegenüber den nicht verbrückten *E*-Formen (1650 cm^{-1}) entsprechen den Erfahrungen bei vergleichbaren Enaminen⁵⁾. Mit Chloressigsäure in CDCl₃, die eine rasche *Z/E*-Gleichgewichtseinstellung bei Enaminen bewirkt⁶⁾, stellt sich ausgehend vom *Z*-Isomeren **6g** das 1:1-*E/Z*-Isomerenverhältnis **5g/6g** spontan wieder ein, wie aus der Intensitätsgleichheit der ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 8.60$ und 5.95 hervorgeht.

Wie Modellbetrachtungen zeigen, werden in den *Z*-Formen die Alkylreste am Enaminstickstoff durch die Wasserstoffbrücke viel näher zur CHCl₂-Gruppe hin gedrängt als in den *E*-Formen. In den *tert*-butylsubstituierten *E*-Verbindungen **5e** und **f** überspielt die sterische Behinderung anscheinend den mit der Ausbildung der Wasserstoffbrücke verbundenen Energiegewinn.

Erwartungsgemäß werden die in der Amidgruppe gleichartig substituierten *E*- und *Z*-Verbindungen **5e** und **6g** ihrem Enamincharakter entsprechend von 2*N* HCl leicht zu dem gleichen Acetoacetamid **7** hydrolysiert, das mit ethanolischer Eisen(III)-chloridlösung eine intensive Violettfärbung gibt. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **7** ergibt sich in CDCl₃ durch Integration der Signale bei $\delta = 3.90$ (CH₂) und 5.40 (=CH) ein Keto-Enol-Verhältnis von ca. 65:35.

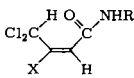
Diskussion der Ergebnisse

Mit Ausnahme der durch die H-Brücke stabilisierten *Z*-Addukte **6g** und **h** einiger primärer Amine bevorzugen alle bisher bekannten Additionsprodukte der Allene **2** die *E*-Konfiguration, also sowohl die Addukte sekundärer Amine **5a** – **d** und von *tert*-Butylamin **5e** und **f** als auch die Thioladdukte **4c** und **d** und die früher beschriebenen Alkoholaddukte¹⁾. Die wenigen älteren Aussagen zur Stereochemie der Addukte von aktivierten Allenen passen in diesen Rahmen^{3,7)}.

Nach Pizey und Truce⁹⁾ ist die höhere Stabilität der *E*-Konfiguration von β -amino-, -thio- und -chlorsubstituierten Crotonsäureestern auf den +M-Effekt dieser Gruppen im Zusammenwirken mit dem –M-Effekt der Carbonylgruppe zurückzuführen. Durch diese Mesomerie wird das System in eine *trans*-koplanare Lage gebracht. Die damit verbundene chemische Verschiebung der Vinyl- und Methylprotonen nach höherem Feld in der Folge Cl < SR < OR < NHR \approx NR₂ wurde mehrfach bestätigt^{3,10)}. Wie

aus Tab. 1 hervorgeht, trifft dies für die Vinylprotonen unserer Verbindungen streng zu, nicht aber für die mit der Methylgruppe nicht ohne weiteres vergleichbare CHCl_2 -Gruppe.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (δ -Werte in CDCl_3/TMS) von *E*-4,4-Dichlor-2-butenamiden

	X	= C – H	CHCl_2
	SR	5.35 – 5.85	8.10 – 8.35
	OR	4.90 – 5.10	7.90 – 8.20
	NHR	4.55 – 4.85	8.60 – 8.85
	NR_2	4.35 – 4.55	8.95 – 9.15

Daß bei tert. Enaminen dieses Typs die *E*-Form thermodynamisch stabiler ist und bei sek. Enaminen sich Gleichgewichte zwischen dieser und der durch die H-Brücke begünstigten *Z*-Form ausbilden, ist bekannt^{4,8)}. Die säurekatalysierte $Z \rightleftharpoons E$ -Gleichgewichtseinstellung $6g \rightleftharpoons 5g$ dürfte eine intramolekulare Reaktion⁶⁾ sein.

Um die an den *E/Z*-Gemischen **5/6g** und **h** beobachtete basenkatalysierte Umlagerung der *E*- in die *Z*-Formen näher zu charakterisieren, wurde eine reine *E*-Verbindung (**5e**) mit Natriummethylat in CH_3OD behandelt und der H/D-Austausch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dabei wurde ein Austausch des Vinylprotons und der beiden Aminoprotonen festgestellt. Da die CHCl_2 -Gruppe erhalten bleibt, scheidet eine Umlagerung nach Art der Alkoholaddukte¹⁾ über eine Zwischenstufe vom Allyltyp **3** ($\text{R}'\text{NH}$ statt $\text{R}'\text{S}$) aus. Die Rotation um die C-2 – C-3-Bindung kann entweder durch Addition-Eliminierung oder intramolekular durch De- und Reprotonierung des Enaminstickstoffs erfolgt sein.

Im Fall der Thioladdition an **2** sind die Primäraddukte Verbindungen vom Allyltyp **3**. In den Reaktionen von **2** mit Alkoholaten und Aminen sind solche wahrscheinlich infolge der sehr raschen basenkatalysierten Umlagerung zu den konjugierten Produkten nicht faßbar.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 157 G. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-Gerät T 60. – UV-Spektren: Beckman-Gerät DBG T.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der 3-Butenamide **3**

a) *Aus 1*: Zu 5.0 mmol **1** in 100 ml absol. Methanol werden bei Raumtemp. in 20 min 5.0 mmol in absol. Methanol gelöstes Natriumthiolat getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wird mit Wasser versetzt, wobei sich das Produkt kristallin abscheidet.

b) *Aus 2*: Zur Darstellung von **3a – c** werden 5.0 mmol **2** in 100 ml absol. Methanol mit 5 mmol Thiol 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. kristallisieren die Produkte beim Anreiben oder nach Zugabe von wenig wäßr. Methanol. Zur Darstellung von **3d** werden 5.0 mmol

2b (1.05 g) mit 11 mmol (1.00 g) *tert*-Butylthiol und 0.10 mmol (10 mg) Natrium-*tert*-butylthiolat nach 15 h Rühren bei Raumtemp. zur Abscheidung des Produkts langsam mit Wasser versetzt.

4,4-Dichlor-3-[(4-chlorphenyl)thio]-*N*-(4-methylphenyl)-3-butenamid (3a): Rohausb. 75% (aus **1a**), 85% (aus **2a**). Farblose Kristalle vom Schmp. 148–150°C (aus *n*-Heptan). – IR (KBr): 3260 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS ext.): δ = 6.9–7.5 (m, 8H, Aromat), 3.30 (s, 2H, CH₂), 2.35 (s, 3H, CH₃). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): *m/e* = 385 (M⁺).

C₁₆H₁₄Cl₃NOS (386.7) Ber. C 52.80 H 3.65 Cl 27.50 N 3.62 S 8.29
Gef. C 52.27 H 3.92 Cl 27.43 N 3.68 S 8.25

***N*-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-[(pentachlorphenyl)thio]-3-butenamid (3b):** Rohausb. 96% (aus **1b**), 94% (aus **2b**). Farblose Kristalle vom Schmp. 204–205°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3290 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 5.30 (Bauch, 1H, NH), 3.05 (s, 2H, CH₂), 1.30 (s, 9H, CH₃).

C₁₄H₁₂Cl₇NOS (490.5) Ber. C 34.28 H 2.47 Cl 50.57 N 2.84 S 6.54
Gef. C 34.10 H 2.47 Cl 50.63 N 2.98 S 6.49

***N*-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-(propylthio)-3-butenamid (3c):** Rohausb. 88% (aus **1b**), 81% (aus **2b**). Farblose Kristalle vom Schmp. 85–86°C [aus Petrolether (30–50°C)]. – IR (KBr): 3290 (NH), 1640 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 5.60 (Bauch, 1H, NH), 3.40 (s, 2H, CH₂), 2.7–3.0 (m, 2H, SCH₂), 1.5–1.9 (m, 2H, SCH₂CH₂), 1.35 (s, 9H, C(CH₃)₃), 0.8–1.0 (m, 3H, CH₃).

C₁₁H₁₉Cl₂NOS (284.3) Ber. C 46.48 H 6.74 Cl 24.94 N 4.93 S 11.28
Gef. C 46.24 H 6.74 Cl 24.71 N 4.89 S 11.36

***N*-tert-Butyl-3-(*tert*-butylthio)-4,4-dichlor-3-butenamid (3d):** Rohausb. 87% (aus **1b**), 84% (aus **2b**). Farblose Kristalle vom Schmp. 143–144°C [aus Benzin (90–110°C)]. – IR (KBr): 3290 (NH), 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 5.4 (Bauch, 1H, NH), 4.05 (s, 2H, CH₂), 1.42 (s, 9H, CH₃), 1.35 (s, 9H, CH₃).

C₁₂H₂₁Cl₂NOS (298.3) Ber. C 48.32 H 7.10 Cl 23.77 N 4.70 S 10.75
Gef. C 48.23 H 7.04 Cl 23.79 N 4.53 S 10.79

4,4-Dichlor-*N*-(4-methylphenyl)-3-[(pentachlorphenyl)thio]-3-butenamid (3e): Rohausb. 90% (aus **1a**). Farblose Kristalle vom Zers.-P. 222–223°C (aus Monoglyme). – IR (KBr): 3250 (NH), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): δ = 9.4 (s, 1H, NH), 7.2 (AB, 4H, Aromat), 3.30 (s, 2H, CH₂), 2.25 (s, 3H, CH₃). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): *m/e* = 521 (M⁺).

C₁₇H₁₀Cl₇NOS (524.5) Ber. C 38.93 H 1.92 Cl 47.31 N 2.67 S 6.11
Gef. C 38.95 H 1.99 Cl 47.36 N 2.37 S 5.91

Allgemeine Angaben zur Darstellung der (*E*)-2-Butenamide 4: 5.0 mmol **3c** oder **d** in 50 ml absol. Methanol werden mit 50 mmol Natriummethylat in 50 ml absol. Methanol 20 Tage bei Raumtemp. gerührt. Bei vorsichtiger Wasserzugabe kristallisieren die Produkte aus.

(*E*)-*N*-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-(propylthio)-2-butenamid (4c): Rohausb. 51%. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 143–144°C (aus Tetrachlormethan). – IR (KBr): 3280 (NH), 1617 (C=O), 1580 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 8.35 (s, 1H, CHCl₂), 5.40 (Bauch, 1H, NH), 5.35 (s, 1H, =CH), 2.6–3.0 (m, 2H, SCH₂), 1.0–2.0 (m, 5H, SCH₂CH₂CH₃), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃).

C₁₁H₁₉Cl₂NOS (284.3) Ber. C 46.48 H 6.74 Cl 24.94 N 4.93 S 11.28
Gef. C 45.77 H 6.55 Cl 24.92 N 4.84 S 11.23

(*E*)-*N*-tert-Butyl-3-(*tert*-butylthio)-4,4-dichlor-2-butenamid (4d): Rohausb. 44%. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 154–155°C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3290 (NH), 1625 (C=O),

1572 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): $\delta = 8.10$ (s, 1H, CHCl_2), 5.86 (s, 1H, =CH), 5.45 (Bauch, 1H, NH), 2.50 (s, 9H, CH_3), 1.40 (s, 9H, CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{NOS}$ (298.3) Ber. C 48.32 H 7.10 Cl 23.77 N 4.70 S 10.75
Gef. C 48.27 H 7.16 Cl 23.52 N 4.61 S 10.91

Allgemeine Angaben zur Darstellung der (E)-2-Butenamide 5: Ansätze: 10 mmol **1** mit 50–80 mmol Amin oder **2** mit 10–20 mmol Amin in je 50 ml Ethanol. Nach 15 h Röhren bei Raumtemp. kristallisieren die Produkte bei vorsichtiger Wasserzugabe meistens direkt aus. Ölig anfallende Produkte werden in Ether aufgenommen und nach Waschen mit Wasser und Trocknen über MgSO_4 durch Eindampfen i. Vak. kristallin isoliert.

(E)-4,4-Dichlor-3-(dimethylamino)-N-(4-methylphenyl)-2-butenamid (5a): Aus 2.80 g **1a** oder 2.40 g **2a** mit 10 ml (80 mmol) bzw. 2.5 ml (20 mmol) 40proz. wäbr. Dimethylaminlösung; Rohausb. 2.45 g (85%) aus **1a**, 1.95 g (68%) aus **2a**. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 131–132°C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3305 (NH), 1625 (C=O), 1585, 1575 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): $\delta = 9.15$ (s, 1H, CHCl_2), 7.65 (Bauch, 1H, NH), 6.95, 7.30 (AB-System, $J = 8$ Hz, 4H), 4.55 (s, 1H, =CH), 3.00 (s, 6H, NCH_3), 2.25 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (287.2) Ber. C 54.37 H 5.62 N 9.75 Gef. C 54.33 H 5.37 N 9.57

(E)-N-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-(diethylamino)-2-butenamid (5b): Aus 2.45 g **1b** oder 2.10 g **2b** mit 3.70 g (50 mmol) bzw. 0.75 g (10 mmol) Diethylamin. Rohausb. 2.35 g (84%) aus **1b**, 2.10 g (75%) aus **2b**. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 133–134°C (aus Aceton). – IR (KBr): 3335 (NH), 1610 (C=O), 1575 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 9.13$ (s, 1H, CHCl_2), 5.20 (Bauch, 1H, NH), 4.35 (s, 1H, =CH), 3.43 (q, 4H, CH_2NCH_2), 1.40 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.20 (t, 6H, 2 CH_3).

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (281.2) Ber. C 51.25 H 7.89 N 9.96 Gef. C 51.08 H 7.87 N 9.94

(E)-4,4-Dichlor-N-isopropyl-3-morpholino-2-butenamid (5c): Aus 1.95 g **2c** mit 1.75 g (20 mmol) Morpholin. Rohausb. 1.98 g (70%). Farblose Kristalle vom Zers.-P. 163–165°C (aus Chloroform/*n*-Heptan). – IR (KBr): 3270 (NH), 1630 (C=O), 1610, 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 8.95$ (s, 1H, CHCl_2), 5.4 (Bauch, 1H, NH), 4.55 (s, 1H, =CH), 3.9–4.3 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.2–3.9 (m, 8H, CH_2), 1.15 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (281.2) Ber. C 46.99 H 6.45 N 9.96 Gef. C 46.93 H 6.26 N 9.90

(E)-N-tert-Butyl-4,4-dichlor-3-(methylphenylamino)-2-butenamid (5d): Aus 2.10 g **2b** mit 1.50 g (14 mmol) *N*-Methylanilin. Rohausb. 0.98 g (31%). Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 127°C (aus *n*-Heptan). – IR (KBr): 3335 (NH), 1623 (C=O), 1600, 1580 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): $\delta = 8.97$ (s, 1H, CHCl_2), 7.1–7.4 (m, 5H, Aromat), 4.95 (Bauch, 1H, NH), 4.42 (s, 1H, =CH), 3.50 (s, 3H, NCH_3), 1.30 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (315.2) Ber. C 57.15 H 6.40 Cl 22.49 N 8.89
Gef. C 57.06 H 6.21 Cl 22.38 N 9.35

(E)-3-(tert-Butylamino)-4,4-dichlor-N-(4-methylphenyl)-2-butenamid (5e): Aus 2.80 g **1a** mit 3.70 g (50 mmol) *tert*-Butylamin. Rohausb. 2.90 g (92%). Farblose Kristalle vom Zers.-P. 125 bis 127°C (aus *n*-Heptan). – IR (KBr): 3405 (NH), 1650 (C=O), 1600, 1585 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 8.85$ (s, 1H, CHCl_2), 7.1–7.7 (m, 4H, Aromat), 4.86 (Bauch, 1H, NH), 4.85 (s, 1H, =CH), 2.35 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 1.42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 195 (4.40), 2.28 (3.96) Schulter, 300 nm (4.51).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (315.2) Ber. C 57.15 H 6.40 Cl 22.49 N 8.89
Gef. C 56.76 H 6.54 Cl 22.45 N 8.77

(*E*)-*N*-*tert*-Butyl-3-(*tert*-butylamino)-4,4-dichlor-2-butenamid (**5f**): Aus 2.45 g **1b** mit 3.70 g (50 mmol) *tert*-Butylamin. Rohausb. 2.10 g (75%). Farblose Kristalle vom Schmp. 122 °C (aus *n*-Heptan). – IR (KBr): 3410, 3305 (NH), 1650 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 8.67 (s, 1H, CHCl₂), 5.15 (Bauch, 1H, NH), 4.60 (s, 1H, =CH), 1.45 (s, 18H, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 166.3 (C-1), 150.1 (C-3), 90.5 (d, C-2, ¹J = 145 Hz), 65.6 (d, C-4, ¹J = 190 Hz), 51.0 (tert. C), 28.6, 28.3 (CH₃). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): *m/e* = 280 (M⁺).

C₁₂H₂₂Cl₂N₂O (281.2) Ber. C 51.25 H 7.89 Cl 25.33 N 9.96
Gef. C 51.03 H 7.63 Cl 25.15 N 9.90

(*E*/*Z*)-4,4-Dichlor-3-(isopropylamino)-*N*-(4-methylphenyl)-2-butenamid (**5g/6g**): Aus 2.30 g **1a** mit 3.00 g (50 mmol) Isopropylamin oder aus 2.40 g **2a** mit 0.60 g (10 mmol) Isopropylamin. Rohausb. 2.45 g (81%) aus **1a**, 2.30 g (76%) aus **2a**. Farblose Kristalle vom Schmp. 120–128 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3415, 3255 (NH), 1650, 1620 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 8.60, 5.95 (1:1, CHCl₂).

(*E*/*Z*)-4,4-Dichlor-*N*-isopropyl-3-(propylamino)-2-butenamid (**5h/6h**): Aus 2.30 g **1c** mit 3.00 g (50 mmol) Propylamin. Rohausb. 2.35 g (93%). Farblose Kristalle vom Schmp. 85–93 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3415, 3255 (NH), 1650, 1620 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS int.): δ = 8.66, 6.00 (1:1, CHCl₂).

Allgemeine Angaben zur Darstellung der (*Z*)-2-Butenamide **6**: 3.00 g (10 mmol) Isomerenmischung **5g/6g** bzw. 2.53 g (10 mmol) **5h/6h** in 50 ml absol. Methanol werden mit ca. 0.5 g (ca. 22 mmol) Natrium in 20 ml absol. Methanol 1 h bei Raumtemp. gerührt. Bei langsamer Zugabe von genügend Wasser scheiden sich die Produkte vollständig ab.

(*Z*)-4,4-Dichlor-3-(isopropylamino)-*N*-(4-methylphenyl)-2-butenamid (**6g**): Rohausb. 2.80 g (93%). Farblose Kristalle vom Zers.-P. 132–133 °C [aus Chloroform/Petrolether (50–70 °C)]. – IR (KBr): 3315 (NH), 1620 (C=O), 1605, 1590 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS ext.): δ = 8.90 (Bauch, 1H, NH), 6.7–7.4 (m, 4H, Aromat), 5.95 (s, 1H, CHCl₂), 4.65 (s, 1H, =CH), 2.30 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.30 (d, *J* = 7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 193 (4.41), 226 (3.98), 316 nm (4.30).

C₁₄H₁₈Cl₂N₂O (301.0) Ber. C 55.83 H 6.02 N 9.20 Gef. C 55.65 H 5.91 N 9.06

(*Z*)-4,4-Dichlor-*N*-isopropyl-3-(propylamino)-2-butenamid (**6h**): Rohausb. 2.30 g (91%). Farblose Kristalle vom Schmp. 95 °C (aus Tetrachlormethan). – IR (KBr): 3255 (NH), 1620 (C=O), 1585 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS ext.): δ = 9.0 (Bauch, 1H, NH), 6.0 (s, 1H, CHCl₂), 5.05 (Bauch, 1H, NH), 4.60 (s, 1H, =CH), 3.2–4.3 (m, 3H, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂), 0.9–2.0 (m, 11H, CH₂CH₂CH₃, CH(CH₃)₂). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 200 (4.01), 288 (3.77), 300 nm (4.25).

C₁₀H₁₈Cl₂N₂O (253.2) Ber. C 47.44 H 7.17 Cl 28.01 N 11.07
Gef. C 47.49 H 7.00 Cl 28.01 N 10.72

4,4-Dichlor-*N*-(4-methylphenyl)-3-oxobutanamid (**7**): 10 mmol **5e** (3.15 g) oder **6g** (3.00 g) in 70 ml Aceton werden bei Raumtemp. 15 h mit 10 ml 2N HCl gerührt. Beim langsamen Abdampfen des Acetons kristallisiert das Produkt aus. Rohausb. 2.50 g (96%) aus **5e** bzw. 2.45 g (94%) aus **6g**. Farblose Kristalle vom Schmp. 108 °C (aus Tetrachlormethan). – IR (KBr): 3275 (NH), 1640 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 13.6 (Bauch, OH), 8.35 (Bauch, NH), 6.9–7.5 (m, Aromat), 6.00 (s, CHCl₂, Ketoform), 5.90 (s, CHCl₂, Enolform), 5.40 (s, =CH), 3.90 (s, CH₂), 2.30 (s, *p*-CH₃).

C₁₁H₁₁Cl₂NO₂ (260.1) Ber. C 50.79 H 4.26 N 5.38 Gef. C 50.64 H 4.23 N 4.95

Deuterierung von 5e: 150 mg **5e** (0.44 mmol) werden in 2 ml Methan-[D]ol mit ca. 1 mg Natrium in 1 ml Methan-[D]ol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das auf Zugabe von D₂O ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach Trocknen ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

- 1) I. Mitteil.: A. Roedig und W. Ritschel, Chem. Ber. **115**, 3324 (1982).
- 2) A. Roedig, W. Ritschel und M. Fouré, Chem. Ber. **113**, 811 (1980).
- 3) F. Théron und R. Vessière, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2994.
- 4) R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).
- 5) Y. Shvo und J. Belsky, Tetrahedron **25**, 4649 (1969).
- 6) K. Herbig, R. Huisgen und H. Huber, Chem. Ber. **99**, 2546 (1966).
- 7) C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. **1964**, 5863.
- 8) W. E. Truce und D. G. Brady, J. Org. Chem. **31**, 3543 (1966).
- 9) J. S. Pizey und W. E. Truce, J. Chem. Soc. **1964**, 865.
- 10) J.-C. Chalchat und F. Théron, Bull. Soc. Chim. Fr. **1973**, 3361; G. Le Guillanton und M. Cariou, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 997.

[240/82]