

Über die Reaktionsweise ambidenter Kationen

Von S. HÜNIG¹⁾ und L. GELDERN²⁾

Mit 1 Abbildung

Professor Wolfgang Langenbeck zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden Synthesen und der Strukturbeweis für das Ion (10) beschrieben. Dieses zeigt ambidentes Verhalten, d. h. es reagiert in Abhängigkeit von der Nucleophilie des angreifenden Partners an zwei verschiedenen Stellen. Das Ergebnis hängt von kinetischer bzw. thermodynamischer Produktkontrolle ab. Die allgemeine Bedeutung dieser Befunde wird diskutiert.

I. Einführung

Im Jahre 1905 beschrieb GABRIEL³⁾ eine sehr merkwürdige, aber wenig beachtete Reaktion: N-(β -Bromäthyl)- bzw. N-(γ -Brompropyl)-phthalimid [(1) bzw. (2)] wandeln sich beim kurzen Erhitzen mit 30proz. Kalilauge in 50—75% Ausbeute in Verbindungen um, denen auf Grund ihrer Reaktionen⁴⁾ die Formel eines acht- bzw. neungliedrigen Lactam-lactons (15) bzw. (16) zuerteilt wurde.

Da GABRIEL³⁾ das Anion der Phthalamidsäure (5) bzw. (6) als Zwischenstufe sichern konnte, schien die Struktur der Reaktionsprodukte von vornherein fraglich, denn der Ringschluß zu sieben- bis neungliedrigen Lactonen aus ω -Bromfettsäuren versagt⁵⁾ selbst nach der Verdünnungsmethode⁶⁾.

Tatsächlich ist kürzlich bewiesen worden, daß von (5) bzw. (6) aus die übliche bevorzugte innermolekulare Substitution zum fünf- bzw. sechsgliedrigen Ring abläuft; d. h. den GABRIELschen Produkten kommt die

¹⁾ Neue Anschrift: Chemisches Institut der Universität Würzburg, Röntgenring 11.

²⁾ Auszug aus der Dissertation L. GELDERN, Universität Marburg 1962.

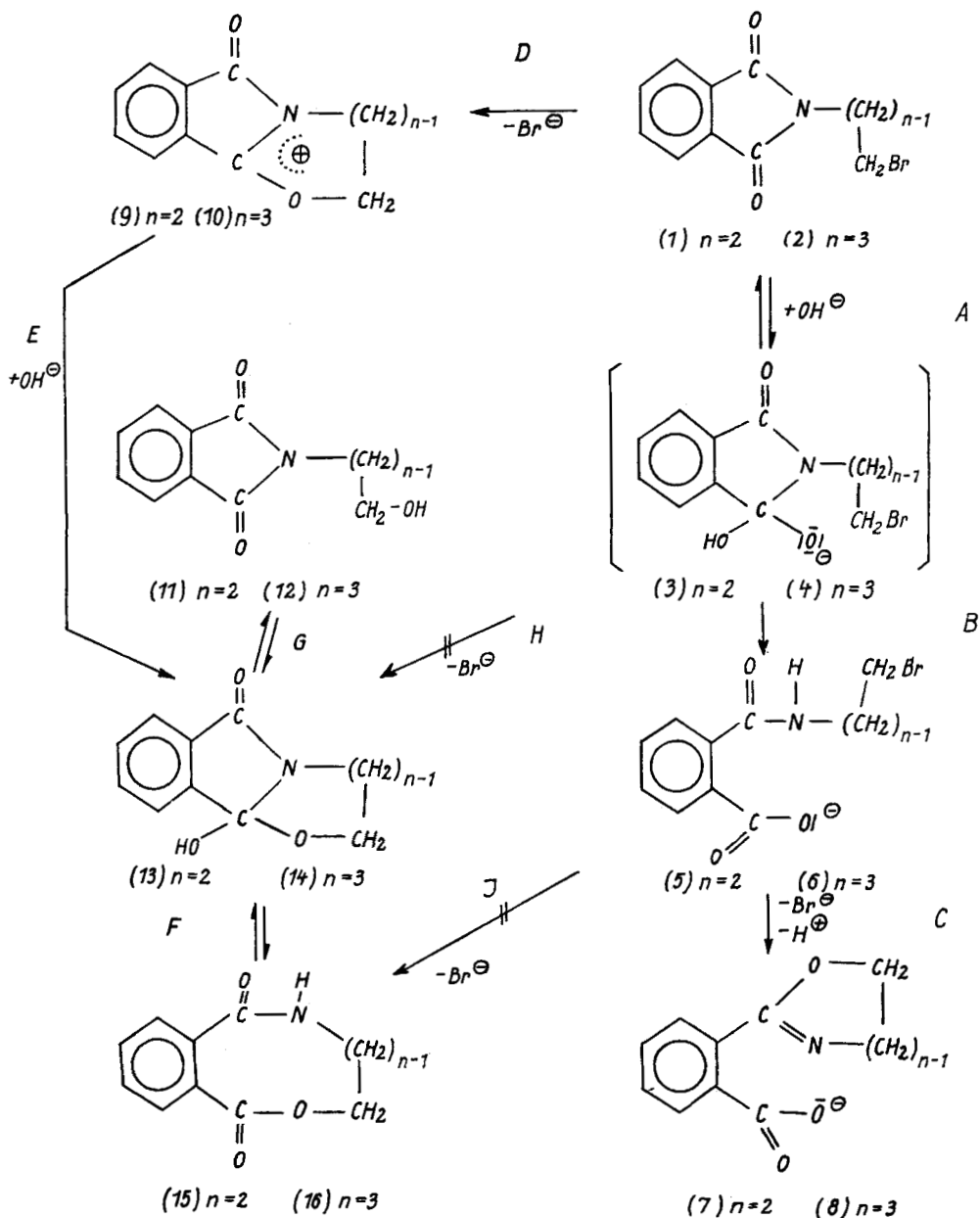
³⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2389 (1905).

⁴⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2405 (1905).

⁵⁾ H. HUNSDIECKER u. H. ERLBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **80**, 129 (1947).

⁶⁾ Vgl. z. B. K. ZIEGLER, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag Stuttgart, Bd. IV/2 S. 729 (1955).

Struktur eines Oxazolin-⁷⁾ (7) bzw. Dihydrooxazin-Derivates⁸⁾ (8) zu. Das nach A zu fordernde Intermediat (3) bzw. (4) reagiert also über B nach C

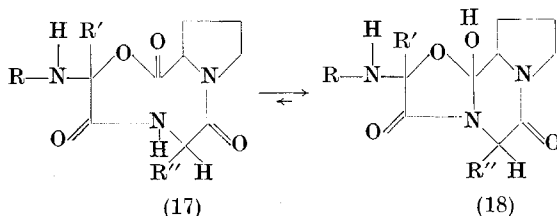


7) J. VOLFOR, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 32, 115 (1962).

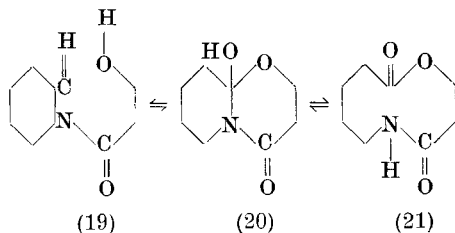
8) S. HÜNIG u. L. GELDERN, Chem. Ber., im Druck.

weiter, Weg I entfällt. Dennoch ist die Bildung des Lactam-lactons (15) bzw. (16) denkbar, ohne daß ein mittlerer Ring geschlossen werden muß.

Das Intermediat (3) bzw. (4) hätte nämlich nach H den Ring zum Tricyclus (13) bzw. (14) schließen können, der nach F mit (15) bzw. (16) im Gleichgewicht zu denken ist⁹⁾. Derartige transanulare Wechselwirkungen zwischen Amino- und Carbonylgruppen über acht- bis zehngliedrige Ringe hinweg sind ausführlich studiert worden¹⁰⁾. Das bisher einzige Beispiel einer Lactam-Lacton-Wechselwirkung [(17) \rightleftharpoons (18)]¹¹⁾ konnte erst kürzlich auch am einfachsten Fall



(19) \rightleftharpoons (20) \rightleftharpoons (21) nachgewiesen werden, wobei vor allem (20) und (21) auftreten^{12) 13)}.



Wie schon gesagt, reagieren die GABRIELschen Verbindungen (1) bzw. (2) mit Hydroxylionen weder auf dem Wege A \rightarrow B \rightarrow I zu den mittleren Ringen (15) bzw. (16) noch nach A \rightarrow H zu den Tricyclen (13) bzw. (14). Die Frage, ob letztere nach F mit den von GABRIEL vermuteten Produkten (15) bzw. (16) oder mit den ω -Hydroxyalkylphthalimiden (11) bzw. (12) im Gleichgewicht stehen, muß daher auf einem anderen Wege beantwortet werden. Dieser neue Weg D führt von (1) bzw. (2) zu den mesomeren Kationen (9) bzw.

⁹⁾ Allerdings ist hier auch das Gleichgewicht G angeschlossen, so daß wahrscheinlich (11) bzw. (12) als stabiles Endprodukt zu erwarten wäre.

¹⁰⁾ N. J. LEONARD, M. OKI u. ST. CHIAVARELLI, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6234 (1955); N. J. LEONARD u. M. OKI, *ibid.* **77**, 6245 (1955).

¹¹⁾ A. STOLL in *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe*, Springer Verlag Wien 1952, Bd. IX, S. 137.

¹²⁾ V. K. ANTONOV, A. M. SHKROB u. M. M. SHEMYAKIN, *Tetrahedron Letters* **1963**, 439.

¹³⁾ Vgl. die system. Untersuchungen von K. STICH u. H. G. LEEMANN, *Helv. chim. Acta* **46**, 1151 (1963).

(10). Es sei vorweggenommen, daß nur von (2) ausgehend der sechsgliedrige Ring zu (10) geschlossen werden konnte. Offenbar ist mit der Verknüpfung zweier fünfgliedriger Ringe mit partiellen Doppelbindungen (Aufweitung der Bindungswinkel!) in (9) eine zu hohe Ringspannung verbunden. Selbst (21) zeigt keine Transannularreaktion mehr, wenn der β -Hydroxypropionsäurerest durch den Glykolsäurerest ersetzt wird¹³⁾¹⁴⁾.

Es sei außerdem vorweggenommen, daß die Reaktionsweise des Kations (10) mit Hydroxylionen zwar nach Weg E über (14) läuft, aber als Produkt ausschließlich das Phthalimid-Derivat (12) liefert. Damit scheidet die GABRIELSche Formulierung (16) — zugleich mit (15) — endgültig aus. Allerdings war der Reaktionsweg E durch Einsatz anderer Nucleophile zu überprüfen. Die dabei erzielten Ergebnisse sind von allgemeiner Bedeutung. Sie bilden den wesentlichen Inhalt der vorliegenden Untersuchung.

II. Synthesen von N,O-Trimethylen-phthalimidiumsalsen (10)

Wie kürzlich gezeigt⁸⁾, steigt die Elektrophilie des Dihydrooxazinringes gewaltig an, wenn dessen N-Atom acyliert ist. Ein solches Gebilde liegt aber in dem N,O-Trimethylen-phthalimidium-ion (10) vor. Bei dessen Darstellung darf also weder das Solvens noch das Anion als nucleophiler Partner wirken. Damit ist ein Syntheseprinzip anzuwenden, welches von H. MEERWEIN¹⁵⁾ für zahlreiche instabile Kationen entwickelt worden ist.

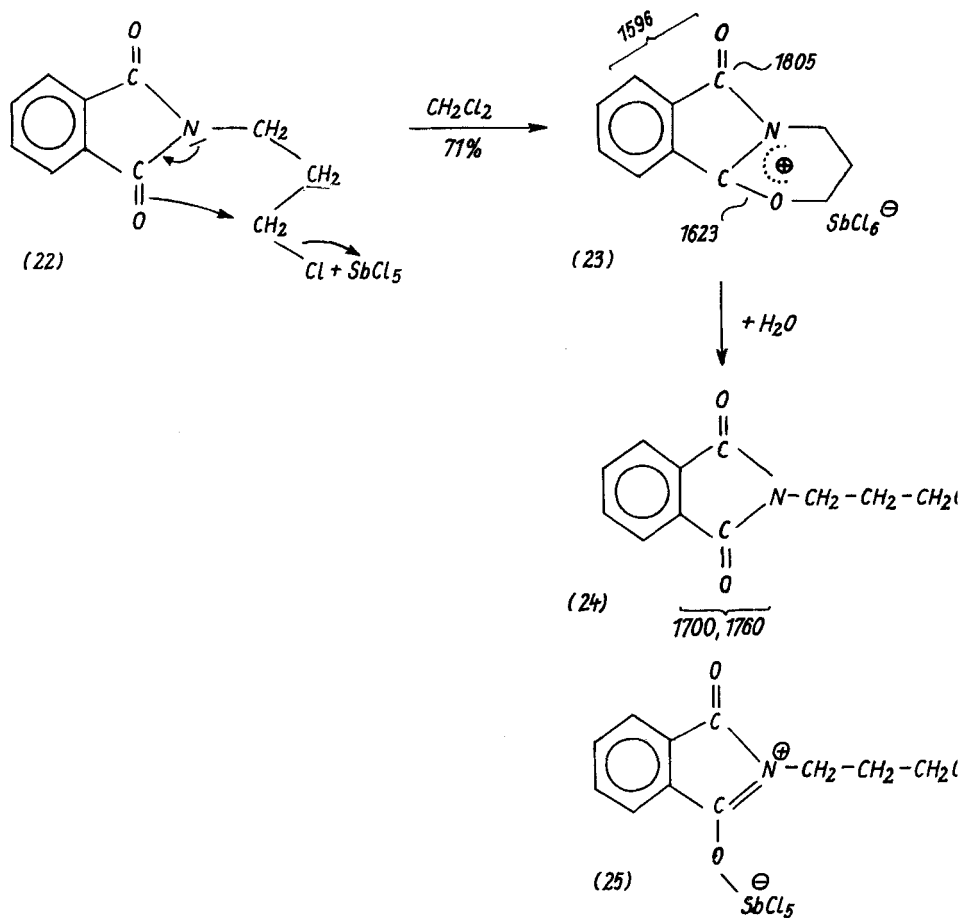
a) Hexachloroantimonat

Die vom Aufbau der Oxoniumverbindungen bekannte große Bildungstendenz des SbCl_6^- -Anions¹⁶⁾ läßt sich auch hier ausnutzen. N-(γ -Chlorpropyl)-phthalimid (22) reagiert mit Antimonpentachlorid rasch zum gewünschten Salz (23). Dessen Struktur folgt aus der glatten Hydrolyse zu N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid, welches die für das Phthalimidsystem charakteristische Bandengruppe bei 1700 und 1758 cm^{-1} enthält¹⁶⁾. Diese fehlt in (23), für das die Bande bei 1623 cm^{-1} charakteristisch ist. Infolge der Partialladung des N-Atoms hat die angrenzende Carbonylgruppe an der Amidmesomerie kaum noch Anteil, so daß ihre Absorption kurzwellig (nach 1805 cm^{-1}) verschoben ist. Alle Befunde schließen die isomere, zwitterionische Struktur (25) für das Reaktionsprodukt aus.

¹⁴⁾ M. M. SHEMYAKIN, V. K. ANTONOV, A. M. SHKROB, Y. N. SHEINKER u. L. B. SENYAVINA, *Tetrahedron Letters* **1962**, 701.

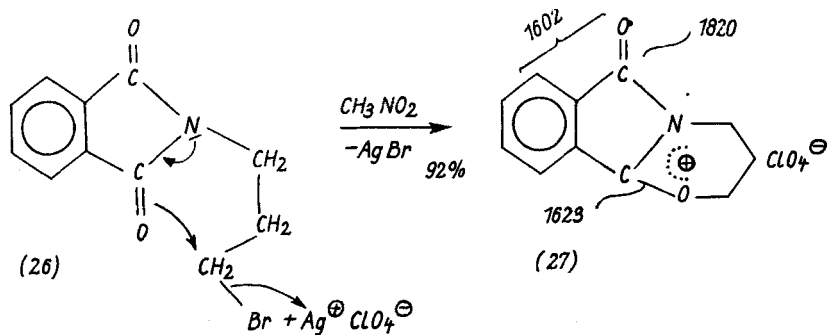
¹⁵⁾ H. MEERWEIN, K. BODENBENNER, P. BORNER, F. KUNERT u. K. WUNDERLICH, *Liebigs Ann. Chem.* **632**, 38 (1960).

¹⁶⁾ L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; London: Methuen and Co. Ltd., S. 179 (1958).



b) Perchlorat

Wenn die Abgangsgruppe nicht wie oben in das komplexe Anion eingebaut wird, empfiehlt es sich, von N-(γ -Brom-propyl)-phthalimid (26) auszu-



gehen. Dieses setzt sich mit Silberperchlorat in Nitromethan glatt zum gewünschten Salz (27) um, mit dem alle unten beschriebenen Reaktionen durchgeführt wurden.

Die Konstitution von (27) folgt ebenfalls aus der Hydrolyse zu (24) sowie aus dem mit (23) vergleichbaren IR-Spektrum.

c) Fluoroborat

Das ungefährlichere und inzwischen leicht zugängliche¹⁷⁾ Silberfluoroborat reagiert mit (26) in gleicher Weise. Die veränderte Löslichkeit führt zu einem mit Silberbromid verunreinigten Produkt, das aber das erwartete IR-Spektrum zeigt. Auf einem unerwarteten Weg (s. u.) läßt es sich rein darstellen.

III. Reaktionen des N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorats mit Nucleophilen

In dem mesomeren Ion (10) sind entsprechend den Grenzstrukturen (10a) ↔ (10b) ↔ (10c) drei verschiedene Angriffsorte für Nucleophile vorauszusehen, wobei die Produkte (28), (29) bzw. (30) zu erwarten sind. Diese sollten sich durch IR-Spektroskopie bequem unterscheiden lassen. Das nach ① gebildete (28) kann nur eine (amidartige) Carbonylbande zeigen, während das auf dem Weg ② gebildete Phthalimid-Derivat wiederum leicht durch die Bandengruppe bei 1700 und 1760 cm^{-1} zu erkennen ist. Nach ③ entstehen Produkte (30), die der wahren Struktur der GABRIELschen Verbindung entsprechen⁸⁾ und deren charakteristisches IR-Spektrum aufweisen sollten. Schließlich zeigen alle Phthalimid-Derivate bei $\sim 295 \text{ m}\mu$ eine charakteristische Absorptionsbande, die Typen (28) dagegen nur bei $\sim 240 \text{ m}\mu$ (Abb. 1). Das ambidente Kation (10) absorbiert längerwellig als die Folgeprodukte (28) und (29) wie aus Abb. 1 hervorgeht.

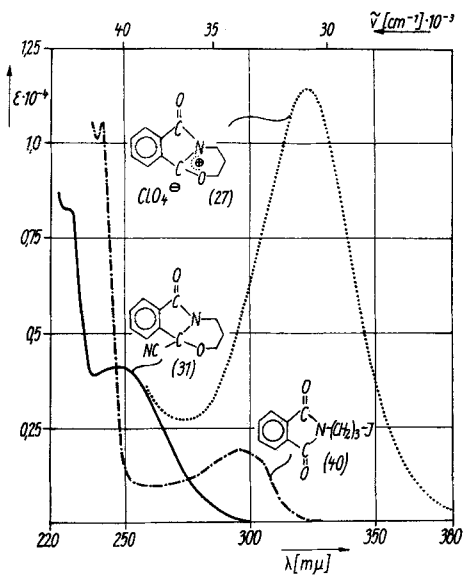
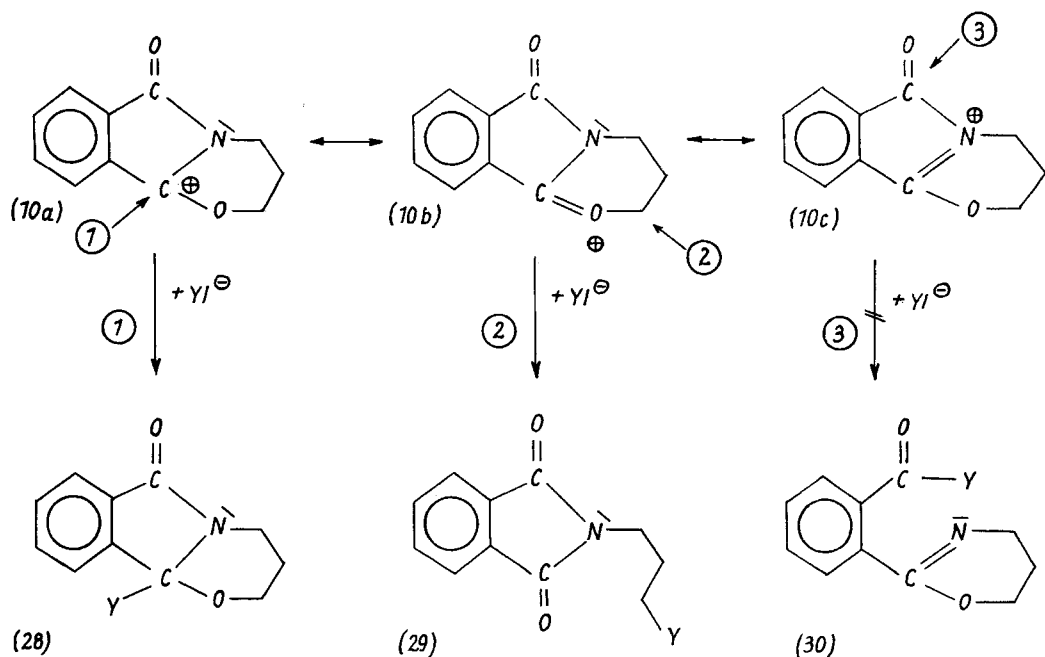


Abb. 1. UV-Spektren von (27), (31) und (40) in Methylenechlorid. (27) in Gegenwart von P_2O_5 qualitativ gemessen.

¹⁷⁾ H. MEERWEIN, V. HEDERICH u. K. WUNDERLICH, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 291, 541 (1958).



Außerdem sollte Y in (28) wesentlich lockerer gebunden sein als in (29), so daß auch auf chemischen Wege eine Unterscheidung zwischen Weg ① und ② zu erwarten ist. Während Reaktionsweg ③ niemals beobachtet wurde, ließen sich tatsächlich Produkte vom Typ (28) und (29) fassen. Damit erweist sich (10) als ein typisch ambident¹⁸⁾ Kation, dessen Verhalten in Abhängigkeit von der Natur des Nucleophils im folgenden beschrieben wird. Wenngleich eine Reihe von analogen Beobachtungen in der Literatur verzeichnet sind (s. u.), liegt u. W. noch keine systematische Untersuchung in dieser Richtung vor. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten ambidenter Anionen ausführlich studiert worden¹⁹⁾.

a) Nucleophiler Angriff nach Weg ①

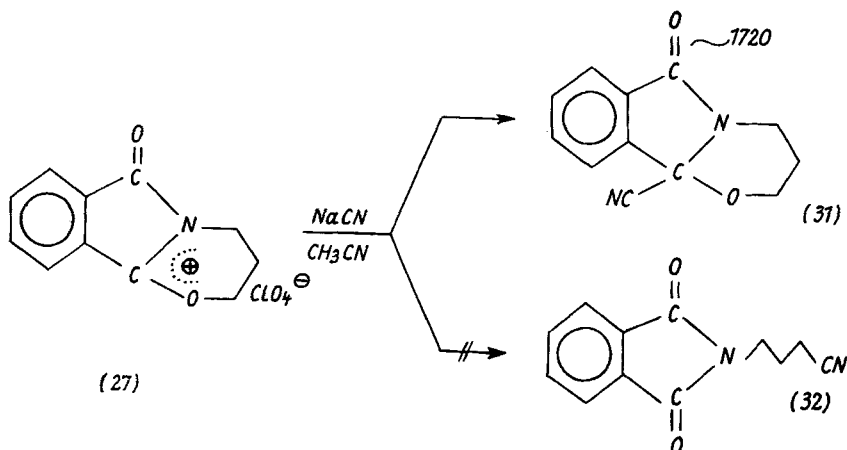
α) Reaktion mit Natriumcyanid

Aus (27) entsteht mit Natriumcyanid in wasserfreiem Acetonitril ausschließlich (31) als farblose Verbindung vom Schmp. 127–128°. Diese zeigt

¹⁸⁾ N. KORNBLUM, R. A. SMILEY, R. K. BLACKWOOD u. D. C. IFFLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 6269 (1955).

¹⁹⁾ Vgl. z. B. a) Nitroalkane: N. KORNBLUM u. P. PINK, *Tetrahedron* **19**, Suppl. I, 17 (1963); b) Phenole: N. KORNBLUM, P. J. BERRIGAN u. W. J. LENOBLE, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1141 (1963); N. KORNBLUM, R. SELTZER u. P. HABERFIELD, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1148 (1963); D. Y. CURTIN u. G. H. DYBVIG, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 225 (1962); c) Carbonsäureamide: R. GOMPPER, *Chem. Ber.* **93**, 187 u. 198 (1960); d) Diskussion: Lit. 17 und F. ARNDT, B. EISTERT, R. GOMPPER u. W. WALTER, *Chem. Ber.* **94**, 2125 (1961).

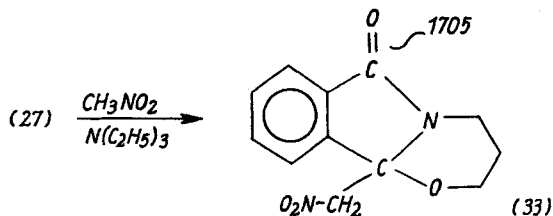
im Doppelbindungsgebiet nur eine Bande bei 1720 cm^{-1} . Außerdem wird sie beim Kochen mit verdünnter Säure in Blausäure und N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid (12) gespalten. Dieses Verhalten verträgt sich nicht mit der



Struktur des N-(γ -Cyanpropyl)-phthalimids (32), das übrigens schon bekannt ist²⁰⁾²¹⁾ und andere Eigenschaften aufweist. Das UV-Spektrum bestätigt ebenfalls Formel (31) (vgl. Abb. 1).

β) Reaktion mit dem Nitromethan-anion

Eine Lösung des Salzes (27) in Nitromethan bildet auf Zusatz von Triäthylamin eine luftbeständige, farblose Verbindung vom Schmp. $155,5$ bis



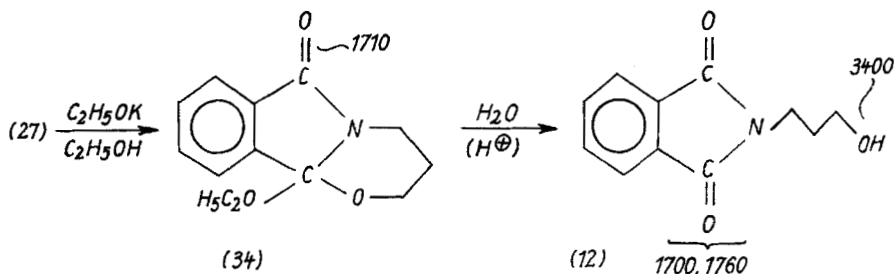
$156,5^\circ$. Dieser muß auf Grund ihres charakteristischen IR-Spektrums sowie der Bande bei $250\text{ m}\mu$ [ähnlich (31) Abb. 1] die Struktur (33) zugeschrieben werden.

γ) Reaktion mit Kaliumäthylat

in absolutem Alkohol verwandelt (27) in ein farbloses Öl vom Sdp._{0,001} 110° , das hydrolyseempfindlich ist.

²⁰⁾ S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **22**, 3337 (1889).

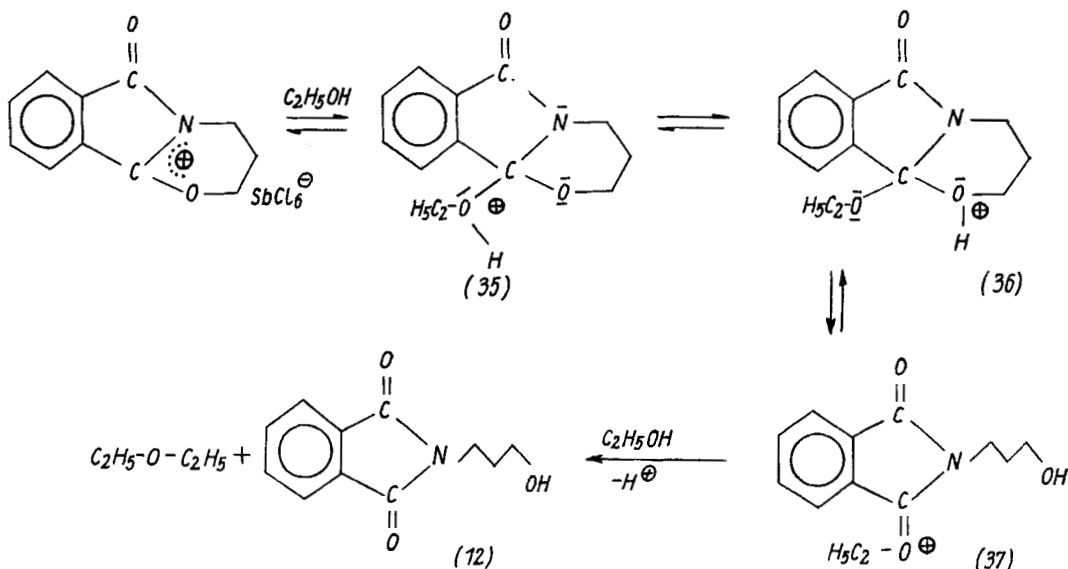
²¹⁾ R. H. F. MANSKE, W. H. PERKIN u. R. ROBINSON, Chem. Soc. [London] **129**, 6 (1927).



Mit Wasser tritt Spaltung zum N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid (12) ein, eine Reaktion, die mit Säure augenblicklich erfolgt. Dieses Verhalten ist für (34) zu erwarten, da es dem der Amidacetale²²⁾ entspricht. Das nach Weg ② zu erwartende N-(γ -Äthoxypropyl)-phthalimid muß unter diesen Bedingungen stabil sein und scheidet daher aus. Infolge der großen Hydrolyseempfindlichkeit wurde (34) nicht völlig rein erhalten: Das IR-Spektrum zeigt neben der starken Bande bei 1710 cm^{-1} eine Schulter bei ~ 1700 und 1760 cm^{-1} zusammen mit der Hydroxylbande bei 3400 cm^{-1} . Das Produkt enthält also etwas (12) beigemischt. Das UV-Spektrum war aus dem gleichen Grunde gestört.

δ) Reaktion mit Äthanol

Das wegen seiner geringeren Hygroskopizität hier verwendete Hexachloro-antimonat (23) reagiert mit Äthanol unerwartet. Man isoliert trotz

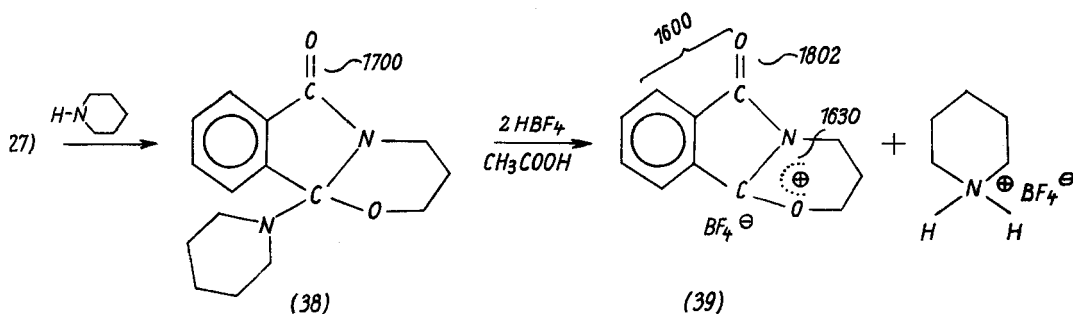


²²⁾ H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN u. G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

sorgfältigen Wasserausschlusses N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid (12). Es muß also auch hier nach Weg ① Reaktion eingetreten sein. Dabei ist über die Stufen (35) und (36) die Bildung des Oxoniumions (37) zu postulieren, das nun in bekannter Weise¹⁵⁾ überschüssigen Alkohol zum Äther alkyliert. Tatsächlich läßt sich im abdestillierten Alkohol Diäthyläther gaschromatographisch einwandfrei nachweisen.

ε) Reaktion mit Piperidin

im Überschuß führt (27) in eine farblose Verbindung vom Schmp. 97,5 bis 99° über, die noch hydrolyseempfindlicher als die Äthoxyverbindung (34) ist und mit verdünnten Säuren momentan N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid (12) liefert. Dieses Verhalten, zusammen mit dem IR-Spektrum und der UV-Bande bei 240 μ (vgl. Abb. 1), weist dem Produkt eindeutig die Struktur (38) zu. Während (38) bei der Titration mit 0,1 n Perchlorsäure in Eis-



essig²³⁾ nur 1 Äquivalent Protonen aufnimmt, bewirkt 42proz. überschüssige Fluorborwasserstoffsäure in Eisessig eine Spaltung. Das gebildete O,N-Tri-methylenphthalimidium-fluoroborat (39) läßt sich auf diese Weise rein gewinnen. Sein Verhalten gleicht dem des Perchlorates (27).

b) Nucleophiler Angriff nach Weg ②

α) Reaktion mit Natriumjodid

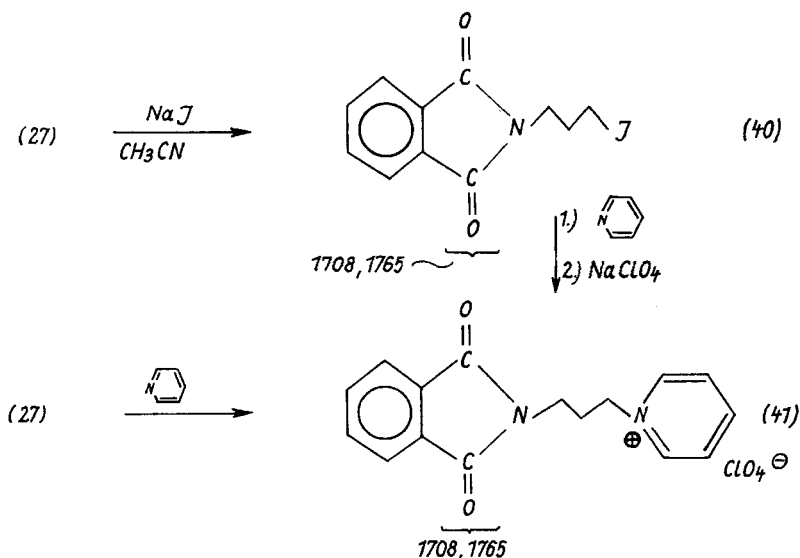
Tropft man eine Lösung von Natriumjodid in Acetonitril zu einer Lösung des Perchlorats (27) im gleichen Solvens, so tritt zunächst eine intensive Rotfärbung auf, die rasch wieder verschwindet. Diese Farberscheinung hat zweifellos die gleiche Ursache wie die zuerst von DECKER²⁴⁾ und HANTZSCH²⁵⁾ beobachtete Farbigekeit heterocyclischer, quartärer Jodide, deren langwellige Absorption einer Charge-Transfer-Bande des betreffenden Ionenpaares zu-

²³⁾ P. C. MARKUNAS u. J. A. RIDDICK, Anal. Chem. **23**, 337 (1951).

²⁴⁾ H. DECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2938 (1904).

²⁵⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1783 (1911).

kommt²⁶⁾. Das rasche Verschwinden der Farbe beruht auf der Reaktion zum Phthalimid-Derivat (40), dessen IR- und UV-Spektrum (s. Abb. 1) für (40) spricht, das schon bekannt ist²⁷⁾.



β) Reaktion mit Pyridin

führt zu dem Quartärsalz (41), dessen Phthalimidstruktur aus der Synthese über das Jodderivat (40) folgt. IR- und UV-Spektren entsprechen dieser Formel.

IV. Diskussion der Ergebnisse

Den obigen Ergebnissen kommt allgemeine Bedeutung zu, wie ein Vergleich mit anderen Beispielen ambidenter Kationen lehrt, wobei hier nur die O-alkylierten Säureamidtypen betrachtet werden sollen (Tab. 1).

Wie man sieht, greifen starke Nucleophile nach ① an, schwache Nucleophile dagegen vorwiegend nach ②. Die einzige Ausnahme bildet das Äthylat-ion, welches in einem noch zu besprechenden Beispiel nach Weg ② reagiert. Die Klassifizierung ist nur grob, da weder die spezifische Struktur des ambidenten Kations noch das Solvens berücksichtigt ist, welches die Nucleo-

²⁶⁾ E. M. KOSOWER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 3253 (1958).

²⁷⁾ M. FRÄNKEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2504 (1897).

Tabelle 1
Angriffsort von Nucleophilen an quartären Imidsäure-
esterkationen

Angriff nach Reaktionsweg (1)	Literatur	Angriff nach Reaktionsweg (2)	Literatur
$\begin{array}{c} \oplus \\ \text{R} \cdots \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{NR}_2^+ \\ \uparrow \end{array}$		$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{R} - \text{O} \cdots \text{C} \cdots \text{NR}_2^+ \end{array}$	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$	15) 22) 33) *)	$\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$	32) 30)
CN^\ominus	15) *)	Cl^\ominus	34) 15) 29)
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2^\ominus$	*)	Br^\ominus	34) 15)
Piperidin	*)	$\text{J}^\ominus, \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{H}_2\text{O}$	14) *)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	32) 33) *)	CH_3OH	28) 31)
H_2O	32)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	15) 33)
		Pyridin	*)
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\ominus$	34)
		OTs^\ominus	32)
		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$	35)

+) Das Stickstoffatom kann auch durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden.

*) diese Arbeit

phylie eines Anions stark verändern kann³⁶⁾³⁷⁾. Dennoch läßt sich folgende Hypothese ableiten: Das Nucleophil greift in rascher Reaktion das ambidente Kation (42) am stärksten positivierten Zentrum an, d. h. am C-Atom, wobei ein kinetisch kontrolliertes Produkt (43) entsteht, das thermodynamisch labil ist.

Ist das angreifende Teilchen stark nucleophil, so kommt es nicht zur Einstellung des rückläufigen Gleichgewichtes: Man isoliert (43). Von (43) aus betrachtet wird eine stärker nucleofuge Gruppe wieder rückläufig verdrängt

²⁸⁾ S. M. McELVAIN u. C. L. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2663 (1947).

²⁹⁾ E. M. FRY, J. org. Chem. **15**, 802 (1950).

³⁰⁾ N. J. LEONARD, K. CONROW u. R. R. SAUERS, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5185 (1958).

³¹⁾ H. W. HEINE, J. Amer. chem. Soc. **79**, 907 (1957).

³²⁾ S. WINSTEIN u. R. BOSCHAN, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4669 (1950).

³³⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT u. J. SPILLE, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956).

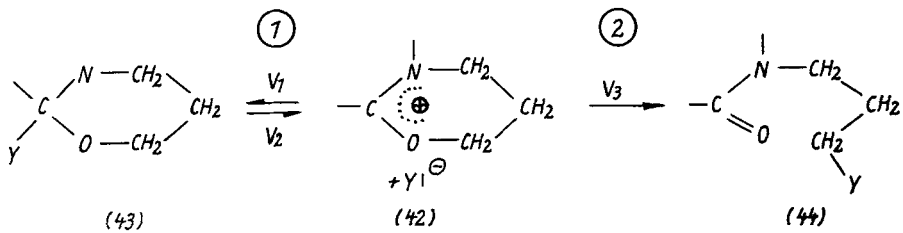
³⁴⁾ Dissertation K. WUNDERLICH, Marburg/Lahn 1957.

³⁵⁾ W. SCHNEIDER u. B. MÜLLER, Chem. Ber. **93**, 1579 (1960).

³⁶⁾ S. WINSTEIN, L. G. SAREDOFF, S. SMITH, J. D. R. STEVENS u. J. GALL, Tetrahedron Letters **9**, 24 (1960).

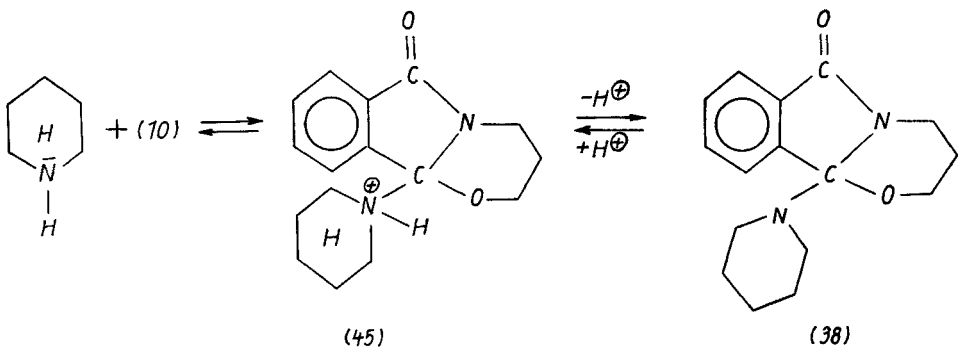
³⁷⁾ A. J. PARKER, Quart. Reviews **16**, 163 (1962).

werden, da ja das mesomer stabilisierte Kation (42) entsteht. Dieses reagiert nun langsam zum thermodynamisch stabilen Produkt (44). Es ist leicht verständlich, daß für $Y = J^-$ und Pyridin dieser Weg gewählt wird, zumal im



letzteren Falle das kinetisch kontrollierte Produkt (43) ein Quartärsalz wäre.

Ungeladene Nucleophile, wie das oben besprochene Piperidin, müssen als Primäraddukt ebenfalls eine Oniumverbindung liefern [z. B. (45)], die nur stabilisiert werden kann, wenn überschüssiges Amin dem Addukt ein Proton

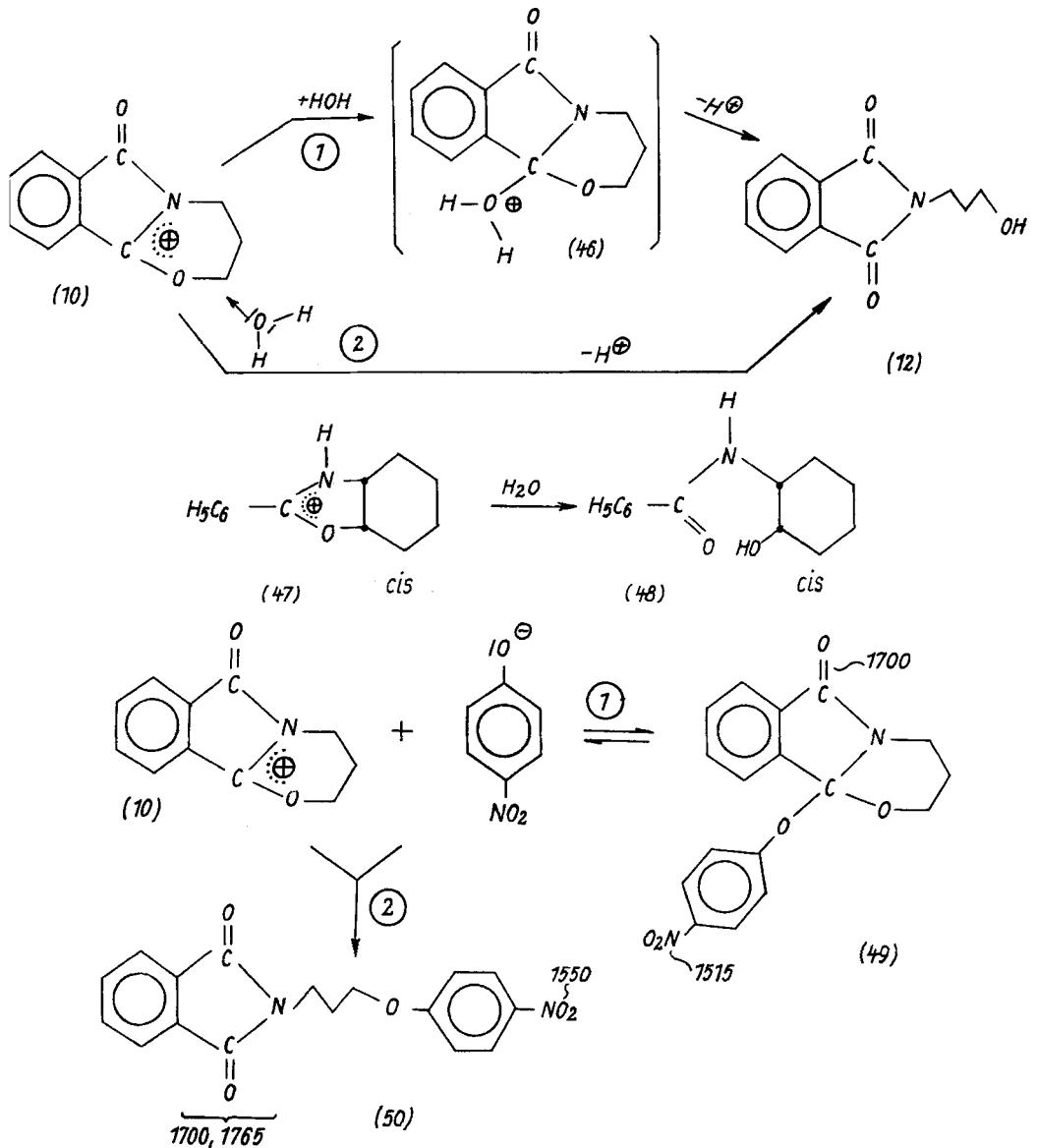


entzieht. Außerdem erkennt man, daß die leichte Hydrolyse von (38) über die protonierte Stufe (45) verlaufen muß, die zum ambivalenten Kation (10) zurückspaltet, das nun mit Wasser reagiert. Diese zum γ -Hydroxypropylphthalimid (12) führende Reaktion könnte sowohl über Weg ① als auch über Weg ② verlaufen.

Da Äthanol nach ① angreift (s. o.) und der Ring des verwandten Kations (47) von Wasser am zentralen C-Atom zu (48) gesprengt wird³¹⁾, ist die Hydrolyse des Kations (10) wahrscheinlich nach Weg ① zu formulieren.

Die Annahme einer prinzipiellen Reversibilität bei der Reaktion zum kinetisch kontrollierten Produkt (43) sollte sich beweisen lassen, wenn das angreifende Anion zunächst auf Weg ① zum faßbaren Addukt (43) führt, das nachträglich durch ein ionisierendes Solvens oder thermisch über Weg ② zum stabilen Endprodukt (44) abreagiert. Das gelbe p-Nitrophenolat-anion erfüllt tatsächlich diese Anforderungen. Mit (10) reagiert es exotherm zu

einer farblosen Verbindung. In dieser liegt demnach das Anion kovalent gebunden vor, jedoch so locker, daß bereits Luftfeuchtigkeit eine Gelbfärbung hervorruft. Nach ① ist also (49) entstanden, das nicht analysenrein zu

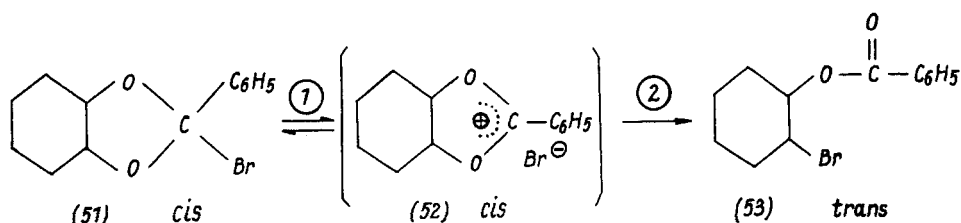


isolieren war. Da methanolische Kalilauge sofort das p-Nitrophenolation freisetzt, ließ sich der Gehalt des Produktes an (49) optisch zu 80% bestimmen.

Die labile Verbindung (49) lagert sich bei zweistündigem Erhitzen auf 120–150° praktisch quantitativ in ein ebenfalls farbloses Isomeres um, das keine mit Lauge abspaltbare p-Nitrophenol-Gruppierung mehr enthält. Die typische Bandengruppe bei 1700 und 1765 cm⁻¹ weist eindeutig auf das Phthalimidderivat (50) hin.

Damit gewinnt die obige Hypothese an Gewicht, zumal sich einige Literaturbeispiele unter dem gleichen Gesichtspunkt verstehen lassen.

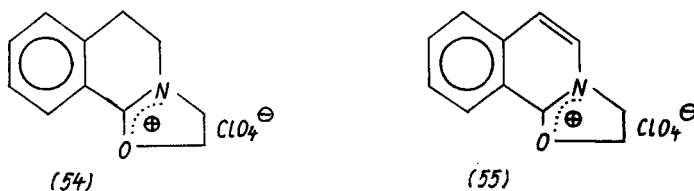
So sollte die radikalische Bromierung des cis-Cyclohexan-1,2-diolbenzaldehyd-acetals zum Orthosäurederivat (51) führen.



Tatsächlich isoliert man aber den Benzoesäureester (53) des Cyclohexan-*trans*-bromhydrins³⁸). Die Reaktion verläuft offenbar ganz im oben diskutierten Sinne: Das Primärprodukt (51) ionisiert zu (52), so daß das Bromidion unter Rückseitenangriff nach Weg ② den Dioxoleniumring zu (53) öffnen kann.

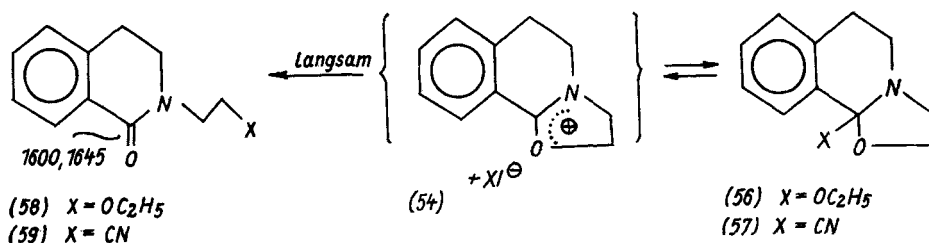
Für das Endergebnis der Reaktion ist sowohl die Stabilität des ambidenten Kations als auch die Nucleophilie des Anions maßgebend. Dafür zeugt die in Tab. 1 genannte Ausnahme. Nach W. SCHNEIDER und B. MÜLLER³⁵) reagieren die ambidenten Kationen (54) und (55) mit siedender Äthylatlösung unter Ringöffnung [z. B. zu (58)]. Die Nacharbeitung dieser Versuche bei -40° bis -10° führte zum gleichen Ergebnis.

Dieses Verhalten resultiert aus der großen Stabilität der Kationen (54) und (55), die selbst in Alkohol oder Wasser beständig sind, im Gegensatz zu (10).



³⁸) A. RIECHE, E. SCHMITZ, W. SCHADE u. E. BEYER, Chem. Ber. **94**, 2926 (1961).

Für das Reaktionsergebnis spielt auch die ionisierende Wirkung des Lösungsmittels eine Rolle. Im stark ionisierenden Alkohol [Z-Wert 79,6³⁹] könnte z. B. (56) zu stark ionisieren und damit (58) entstehen. Aber selbst der Übergang zum mäßig ionisierenden Acetonitril [Z = 71,3³⁹] bzw. zum schwach ionisierenden Methylenchlorid [Z = 64,2³⁹] unter gleichzeitigem Einsatz des viel stärker nucleophilen Cyanidions ändert das Ergebnis nicht. Aus (54) resultiert auch hier ein Ringöffnungsprodukt, nämlich (59) und nicht (57).



Die Identifizierung der Produkte gelingt leicht durch die IR-Banden der Säureamidgruppe, die in (58) und (59) gefunden werden, aber für (56) und (57) nicht zu erwarten sind. Diese Betrachtungsweise läßt sich auf zahlreiche ähnliche Fälle und natürlich auch auf ambidente Anionen ausdehnen. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigierte, in Röhren ausgeführte Makroschmelzpunkte.

Die Aufnahme der Spektren im UV-Gebiet erfolgte in 1-cm-Quarzküvetten mit den Spektralphotometern „Zeiss PMQ II“ und „Cary 14“, die der IR-Spektren, wenn nicht anders angegeben, als Suspensionen in Hostafilonöl mit dem Spektralphotometer „Perkin Elmer M 21“ und dem Spektralphotometer der Firma Leitz.

N,O-Trimethylen-phthalimidium-hexachloroantimonat (23)

N-(γ -Chlorpropyl)-phthalimid wurde analog der Bromverbindung ausgehend vom 1,3-Chlor-brom-propan in 76,3proz. Ausbeute d. Th. dargestellt⁴⁰). Schmp. 67–69° (Lit. Schmp. 67–68°³).

10,74 g N-(γ -Chlorpropyl)-phthalimid werden in einem 100-cm³-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Thermometer, Trockenrohr und Tropftrichter mit Trockenrohr in 15 cm Methylenchlorid (wasserfrei!) gelöst. Bei –7° wird unter Rühren eine Lösung von 11,38 g

³⁹) Maßzahlen für die ionisierende Wirkung von Solvenzien: γ -Werte: S. G. SMITH, A. H. FAIBERG u. S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 618 (1961), dort frühere Arbeiten; Z-Werte: D. HOFMANN, E. M. KOSOWER u. K. WALLENFELS, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3314 (1961), dort frühere Arbeiten; E_{T30} -Werte: K. DIMROTH, CHR. REICHARDT, TH. SIEPMANN u. F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

⁴⁰) N. L. DRAKE u. J. A. GARMAN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2425 (1949).

(38 mMol) = 4,83 cm³ Antimonpentachlorid in 10 cm³ Methylenchlorid (wasserfrei) in 15 Minuten zugetropf. Nach der Zugabe wird das Kältebad entfernt, der Rührer abgestellt und die klare gelbe Reaktionslösung langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach 1,5 Stunden beginnen derbe Kristalle auszufallen. Über Nacht hat sich ein fester orange-farbener Kristallkuchen gebildet, der unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit 40 cm³ Methylenchlorid (wasserfrei, 0°) gewaschen wird. 12,46 g (63% d. Th.) hellgelbe, derbe Kristalle. Nach dem Trocknen im Vakuum über Blaugel und Phosphorpentoxyd: Schmp. 220–222° (Zers.). Aus Nitromethan/Äther oder aus Acetonitril Schmp. 227–228° (Zers.) (zugeschmolz. Röhrchen). Mit Wasser reagiert die Substanz stark sauer.

$C_{11}H_{10}NO_2SbCl_6$ (522,7) ber.: C 25,27; H 1,93; N 2,68; Cl 40,8;
gef.: C 25,88; H 2,12; N 2,78; Cl 40,7.

Reaktion des N,O-Trimethylen-phthalimidium-hexachloroantimonats (23) mit Wasser

5,23 g (10 mMol) (23) werden in 50 cm³ Wasser gegeben. Das Salz löst sich nicht. Man läßt unter gelegentlichem Schütteln 2 Stunden stehen und extrahiert mit 40 cm³ Chloroform in 4 Anteilen. Nach Trocknen über CaCl₂ verbleibt beim Verdampfen ein farblos, kristalliner Rückstand von 1,91 g. Aus Äthanol Schmp. 74,5°. Ein Mischschmelzpunkt nach KOFLER mit dem N-(γ-Hydroxypropyl)-phthalimid zeigt keine Depression. Die IR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.

Ausbeute 93% d. Th.

N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat (27)

15,0 g (0,056 Mol) N-(γ-Brompropyl)-phthalimid in 40 cm³ wasserfreiem Nitromethan werden 11,4 g (0,056 Mol) Silberperchlorat in 90 cm³ wasserfreiem Nitromethan vermischt. Aus der Reaktionslösung fällt sofort ein hellgelber Niederschlag (Silberbromid) aus. Man läßt das Reaktionsgemisch 6 Stunden im Dunkeln stehen, saugt unter Feuchtigkeitsausschluß vom Silberbromid ab und wäscht mit 30 cm³ Nitromethan nach. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer auf 25 cm³ eingengt. Es fallen langsam farblose, derbe Kristalle aus. Nach 1 Stunde fällt man langsam mit Äther nach (200 cm³), läßt weitere 3 Stunden im Eis-schrank stehen und saugt ab. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Kristalle immer mit Flüssigkeit bedeckt bleiben. Zunächst wäscht man mit einem Nitromethan-Äther-Gemisch 1:10, später mit Äther nach. Äthernach wird die Substanz in den Exsikkator gebracht und im Vakuum über Blaugel getrocknet. Man erhält 13,7 g des Perchlorats = 92% d. Th.

Schmp. 166–171°.

Achtet man nicht auf den exakten Ausschluß von Feuchtigkeit, so verringert sich die Ausbeute.

Aus Nitromethan/Äther Schmp. 172–173° (zugeschmolz. Röhrchen) unter Verkohlungsreaktion. Das hygroskopische Perchlorat löst sich in Wasser unter stark saurer Reaktion.

$C_{11}H_{10}NO_6Cl$ (287,6) ber.: C 45,94; H 3,51; N 4,87; Cl 12,34;
gef.: C 45,72; H 3,68; N 4,92; Cl 12,29.

Reaktion des N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorats mit Wasser

2,88 g (0,01 Mol) Trimethylen-phthalimidium-perchlorat werden in 30 cm³ Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 40 cm³ Chloroform in 3 Portionen extrahiert. Die Chloroformphase wird mit CaCl₂ geschüttelt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und erhält einen farb-

losen, kristallinen Rückstand von 1,94 g = 95,6% d. Th. an N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid. Aus Äthanol umkristallisiert, schmilzt die Substanz bei 74–75°. Der Identitätsnachweis wurde mit Hilfe des IR-Spektrums geführt.

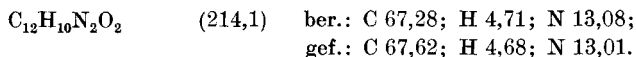
Nucleophile Reaktionen mit dem N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat

a) Reaktion mit Natriumcyanid zu (31). Zu 11,5 g (0,04 Mol) Trimethylen-phthalimidium-perchlorat in 130 cm³ wasserfreiem Acetonitril, welches durch mehrmaliges Kochen und Destillieren über Phosphorpenoxyd und anschließende Behandlung mit getrocknetem Kaliumcarbonat erhalten wurde, gibt man 2,55 g (0,04 Mol + 30%) feingemörstertes Natriumcyanid hinzu. Das Gemisch wird 15 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer hinterbleibt ein fester, farbloser Rückstand von 11,35 g.

Dieser wird in zweifacher Weise aufgearbeitet.

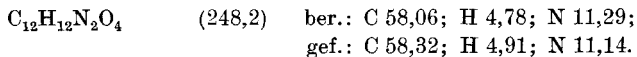
α) 3,5 g werden in 12 cm³ Chloroform gelöst und zweimal mit 5 cm³ Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformphase wird mit Kaliumcarbonat geschüttelt, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Farbloser Rückstand von 1,75 g, Schmp. 108–113°. Aus Äthanol 1,23 g (67% d. Th. an (31)), Schmp. 123–125°.

β) 7,00 g Rückstand werden mit 50 cm³ wasserfreiem Äthylenchlorid in 5 Anteilen extrahiert. Nach Verdampfen verbleiben 3,55 g der Cyanoverbindung (31) = 66% d. Th., Schmp. 108–116°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 127–128°.



Gegen Wasser ist die Cyanoverbindung nicht empfindlich, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salpetersäure wird sie unter Bildung von Blausäure und N-(γ -Hydroxypropyl)phthalimid) gespalten.

b) Reaktion mit dem Nitromethan-anion zu (33). 2,87 g (0,01 Mol) Trimethylen-phthalimidium-perchlorat in 12 cm³ wasserfreiem Nitromethan werden unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 1,22 g (0,01 Mol + 20%) Triäthylamin tropfenweise versetzt. Unter leichter Erwärmung färbt sich die Reaktionslösung gelb. Man rührt 20 Minuten bei 25° nach, erwärmt 10 Minuten auf 40° und engt dann die Lösung im Rotationsverdampfer bis auf 10 cm³ ein. Bei Zusatz von 20 cm³ abs. Äther fällt ein gelbes Öl aus, welches beim Reiben zum größten Teil kristallin wird. Nach Absaugen 2,30 g (= 94% d. Th. an (33)), die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 155,5–156,5° schmelzen.



c) Reaktion mit Kaliumäthylat zu (34). Zur Lösung von 1,57 g (0,04 Mol) Kalium in 100 cm³ abs. Äthanol werden unter Kühlung 11,5 g (0,04 Mol) N,O-Trimethylenphthalimidium-perchlorat portionsweise eingetragen. Die Temperatur steigt von –12° auf –9° an. Das Kältebad wird nach der Zugabe entfernt und das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß 15 Minuten geschüttelt. Die derben Kristalle des Perchlorats gehen in Lösung, es fällt ein weißer, feiner Niederschlag aus (KClO₄). Man läßt 3 Stunden stehen, filtriert unter Stickstoff und engt das Filtrat im Rotationsverdampfer (Trockenrohr!) ein. Als Rückstand hinterbleiben 9,08 g (98% d. Th. an (34)) als gelbes, zähes Öl, welches durch Kühlen und Reiben nicht kristallin wird.

Destillation:	E = 6,30 g
Kp. ₁₀₋₃ 107–108°	= 4,14 g (a)
Kp. ₁₀₋₃ 107°	= 0,89 g (b)
Rückstand	= 0,3 g (Falle = 0,8 g)
Destillation des Hauptlaufes (a): Einwaage	= 3,20 g
Kp. ₁₀₋₃ 110°	= 712 mg (a')
Kp. ₁₀₋₃ 110°	= 660 mg (b')
Kp. ₁₀₋₃ 107–110°	= 1,61 g (c)
Rückstand	= 0,2 g

Fraktion (b') wird analysiert; wegen des kurzen Destillationsweges, der bei den kleinen Mengen eingehalten werden mußte, war keine genügende Reinheit der Substanz zu erzielen. Die Verunreinigung besteht aus N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid, welches im gleichen Temperaturbereich überdestilliert.

$C_{13}H_{15}NO_3$ (233,1) ber.: C 66,93; H 6,48; N 6,00;
gef.: C 65,35; H 6,36; N 6,15.

In Wasser löst sich das Öl nur langsam, geht aber, indem es gespalten wird, vollständig in Lösung. Nach einiger Zeit fallen farblose, derbe Kristalle aus. Schmp. 63–68°, nach dem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 74–75°. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimids überein.

Die gleiche Reaktion verläuft augenblicklich, wenn man mit verd. Schwefelsäure katalysiert.

2,33 g (0,01 Mol) der Äthoxyverbindung (34) werden in 5 cm³ Wasser gegeben, es löst sich nur ein geringer Teil. Man gibt 1 cm³ 2n-Schwefelsäure hinein, das Öl löst sich sofort; beim Reiben mit einem Glasstab fällt sofort ein kristalliner Niederschlag aus. Man extrahiert mit Chloroform und arbeitet, wie schon beschrieben, auf. Man erhält 1,90 g des N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimids als Rohprodukt (= 93% d. Th.).

d) Reaktion mit absolutem Äthanol zu (12). 15,6 g (28,8 mMol) des Hexachloroantimonats (23) werden in 100 cm³ abs. Äthylalkohol unter Feuchtigkeitsausschluß 15 Minuten auf 50° erwärmt. Die Kristalle lösen sich. Man läßt 1 Stunde stehen und versetzt die Lösung portionsweise mit fein gemörsertem Kaliumcarbonat. Nach 3 Stunden reagiert die Lösung neutral. Nach Stehen über Nacht saugt man vom Niederschlag ab und wäscht diesen mit abs. Alkohol aus. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand ist teils ölig, teils fest und wiegt 6,20 g.

Destillation:	E = 5,60 g
Kp. ₁₀₋₃ 123–125°	= 1,10 g (a) (kristallisiert bis auf einen kleinen Anteil)
Kp. ₁₀₋₃ 124–125°	= 1,06 g (b) (kristallin)
Kp. ₁₀₋₃ 125–136°	= 1,82 g (c) (kristallin)
Rückstand	= 1,42 g (fest, braun).

Die Fraktionen (b) und (c) stimmen in ihren IR-Absorptionsspektren mit dem N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid überein: (c) Schmp. 73,5–74,5°; (b) Schmp. 71–73°.

Die Fraktion (a) enthält noch Halogen.

Ausbeute = 2,88 g N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid = 49% d. Th. (Die Fraktion (a) bleibt unberücksichtigt.)

Zum Nachweis des bei der Reaktion entstehenden Diäthyläthers werden 10,6 g (0,037 Mol) N,O-Trimethylen-phthalimidiumperchlorat (27) bei Zimmertemperatur in 60 cm³ abs. Äthanol gelöst. Das Reaktionsprodukt wird über eine Kolonne mit BRAUN-

SCHWEIGER Wendeln ($l = 350$ mm, $\varnothing = 25$ mm) destilliert. Bei einer Badtemperatur von 91° gehen von 74° bis $76,8^\circ$ 18 cm³ Destillat über. Der Äther wird im Gaschromatographen nachgewiesen, im Vergleich mit einem Gemisch Äther:Alkohol = 1:10 als Testsubstanz. Der in die Reaktion eingesetzte Alkohol enthält keinen Ätheranteil.

e) Reaktion mit Piperidin zu (38). $5,75$ g ($0,02$ Mol) N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat in 30 cm³ wasserfreiem Acetonitril werden zu einer Lösung von $4,25$ g ($0,05$ Mol) wasserfreiem Piperidin in 15 cm³ Acetonitril gegeben. Die leichte Erwärmung wird im Eisbad abgefangen. Nach 2 Stunden bei 20° wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand langsam mit 100 cm³ abs. Äther versetzt. Es fällt ein kristalliner, farbloser Niederschlag aus (Piperidinium-hydroperchlorat). Dieser wird abgesaugt und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt. Man erhält ein gelbes Öl, welches beim Reiben mit dem Glasstab durchkristallisiert.

Rohausbeute = $5,31$ g (98% d. Th. an (38)).

Aus Methylcyclohexan Schmp. $97,5-99^\circ$.

$C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272,3) ber.: C 70,58; H 7,40; N 10,29;
gef.: C 70,45; H 7,25; N 10,31.

Äquiv.-Gew. mit $HClO_4$ /Eisessig²³) Gef. $272,5, 273,0$.

Reaktion mit Wasser:

554 mg (2 mMol) der Piperidinoverbindung (38) werden in 3 cm³ Wasser gegeben. Die Substanz löst sich nur schwer, die Lösung reagiert alkalisch. Man gibt 1 cm³ 2*n*-Schwefelsäure hinzu, die Kristalle verwandeln sich beim Schütteln in ein Öl, das beim Reiben wieder kristallin wird. Es wird mit Chloroform extrahiert und aus dem Extrakt werden, wie oben beschrieben, 396 mg N-(γ -Hydroxypropyl)-phthalimid gewonnen (98% d. Th.).

N,O-Trimethylen-phthalimidium-fluoroborat (39). Eine Lösung von $1,35$ g ($0,05$ Mol) der Piperidinoverbindung (38) in 15 cm³ wasserfreiem Eisessig wird tropfenweise mit 3 cm³ 42proz. Fluoroborwasserstoffsäure in Eisessig versetzt; dabei erwärmt sich die Reaktionslösung. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 12 cm³ Eisessig im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit abs. Äther versetzt, es fallen gelbbraune Kristalle aus, die abgesaugt und im Vakuum über Blaugel getrocknet werden.

650 mg (48% d. Th. an (39)).

Schmp. $151-156^\circ$ (Zers.). Nach dem Umfällen aus Nitromethan/Äther: Schmp. 157 bis 158° (Zers.).

Mit Wasser reagiert das Fluoroborat wie das Perchlorat.

f) Reaktion mit Natriumjodid zu (40). Zu $11,4$ g ($0,04$ Mol) N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat (27) in 120 cm³ wasserfreiem Acetonitril wird eine Lösung von $7,80$ g ($0,04$ Mol + 30%) Natriumjodid in 40 cm³ Acetonitril während 35 Minuten unter Feuchtigkeitsausschluß zugetropft. Bei der Zugabe des ersten Tropfens tritt in der Reaktionslösung eine intensiv rote Farbe auf, die nach kurzer Zeit wieder verschwindet. Bei der weiteren Zugabe der Jodidlösung färbt sich später die Reaktionslösung braun (I_2). Man läßt weitere 3 Stunden bei 20° rühren, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, versetzt den Rückstand mit 150 cm³ Wasser und saugt die ausgefallenen braunen Kristalle ab. Nach dem Trocknen über Blaugel im Vakuum erhält man $12,20$ g (97% d. Th.) an (40). Aus Äthanol $11,56$ g (92% d. Th.).

Schmp. $87-88^\circ$ (Lit. Schmp. 88°)²⁷).

g) Reaktion mit Pyridin zu (41). $1,50$ g ($5,23$ mMol) N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat werden in 10 cm³ wasserfreies Pyridin eingetragen. Man läßt das Gemisch unter gelegentlichem Schütteln 3 Stunden stehen. Es hat sich ein farbloser, seidiger Nieder-

schlag gebildet. Dieser wird abgesaugt und so lange mit abs. Äther gewaschen, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar ist. Nach dem Trocknen im Vakuum über Blaugel erhält man 1,72 g des N-(γ -N-Pyridiniumpropyl)-phthalimid-perchlorats (41) = 90% d. Th., Schmp. 239–240°. Beim Umkristallisieren aus Wasser ändert die Substanz ihren Schmelzpunkt nicht.

$C_{16}H_{15}N_2O_6Cl$ (366,8) ber.: C 52,39; H 4,12; N 7,64; Cl 9,67;
gef.: C 52,56; H 4,06; N 7,93; Cl 9,76.

h) N-(γ -N-Pyridiniumpropyl)-phthalimid-jodid und -perchlorat. 1,00 g (3,18 mMol) N-(γ -Jodpropyl)-phthalimid werden in 5 cm³ wasserfreies Pyridin eingetragen. Die Pyridinlösung färbt sich gelb; beim leichten Erwärmen im Wasserbad fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 20 cm³ Äther und saugt ab. Der erhaltene Niederschlag wird mit Äther gewaschen und im Vakuum über Blaugel getrocknet, 1,24 g (99% d. Th.).

Aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 251–252°.

$C_{11}H_{10}NO_2J$ (315,1) ber.: J 32,18;
gef.: 32,10.

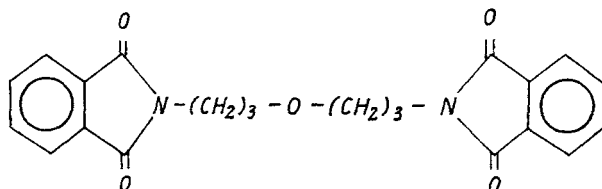
Umwandlung in das Perchlorat.

200 mg des Jodids werden in 7 cm³ heißem Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit einer wäßrigen Lösung von Natriumperchlorat versetzt. Es fällt sofort ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Blaugel im Vakuum getrocknet, 140 mg (75% d. Th. an (41)), Schmp. 235–237°.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt das Perchlorat bei 238,5–240°.

Das IR-Spektrum ist mit dem der unter g) beschriebenen Verbindung identisch.

i) Reaktion des N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorats mit Kaliumnitrophenolat zu (49). 8,80 g (0,05 Mol) Kaliumnitrophenolat⁴¹⁾, welches zuvor 5 Stunden bei 130° getrocknet worden ist, werden mit 50 cm³ wasserfreiem Acetonitril in einem Mehrhalskolben unter Reinst-Stickstoff vorgelegt. Unter trockenem Stickstoff werden 14,40 g (0,05 Mol) N,O-Trimethylen-phthalimidium-perchlorat (27) fest zugegeben. Die Reaktionsmischung erwärmt sich sofort unter Verschwinden der gelben Farbe, wobei der Niederschlag des Phenolates sich vollständig auflöst. Nach 1/2 Stunde wird auf einer Fritte unter Stickstoffdruck vom ausgefallenen KClO₄ (96% d. Th.) abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert; es hinterbleibt ein gelber, honigartiger Rückstand, der beim Reiben mit 2 cm³ wasserfreiem Aceton festes, hygroskopisches Rohprodukt liefert. Das Rohprodukt (10 g) wird in 10 cm³ wasserfreiem Aceton gelöst und im CO₂-Methanolbad auf –30 bis –50° abgekühlt und einige Zeit stehengelassen. Es fallen 4,60 g feine, farblose Kristalle aus (Schmp. 107,5–110°). Eine Probe färbt sich an der Luft



(60)

⁴¹⁾ J. FRITZSCHE, Liebigs Ann. Chem. **110**, 161 (1859).

sofort gelb. Das Produkt enthält etwa 80% (49) (s. u.). Beim Lösen in Äthanol hinterbleibt ein Rest, der keine Nitrogruppen enthält. IR-Spektren und Summenformel passen auf (60).

Schmp. 133,5–134,5° (Äthanol)

$C_{22}H_{20}N_2O_5$ (392,4) ber.: C 67,45; H 8,11; N 7,14;
gef.: C 67,52; H 8,19; N 7,06.

Eine Probe gereinigtes (49) wird mit verdünnter Kalilauge, die 10% Methanol enthält, hydrolysiert, das abgespaltene Nitrophenolat wird optisch bestimmt. Zur Auswertung wird eine Eichkurve von Kaliumnitrophenolat im gleichen Solvens benutzt. Parallelbestimmungen am gleichen Produkt zeigen 80,8% bzw. 80,0% Gehalt an (49) an.

Umlagerung von (49) in (50). 1,20 g (49) von 80% Gehalt (Schmp. 107,5–110°) werden unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Stunden auf 120–150° erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde beginnen sich aus der Schmelze, die später völlig fest wird, Kristalle abzuschneiden. Der erkaltete Kristallkuchen wird in Chloroform aufgenommen. Die Chloroformphase wird mit Natronlauge farblos gewaschen. Anschließend wäscht man mit Wasser neutral und engt die Lösung im Rotationsverdampfer ein. Es hinterbleibt ein gelblicher, fester Rückstand von 1,02 g. Aus Methyläthylketon erhält man 830 mg farblose Kristalle (69% d. Th. (50)) vom Schmp. 190–191°. Da 20% der eingesetzten Verbindung aus nitrophenolfreier Verbindung (60) bestehen, verläuft die Umlagerungsreaktion annähernd quantitativ.

$C_{17}H_{14}N_2O_5$ (326,3) ber.: C 62,57; H 4,32; N 8,59;
gef.: C 62,75; H 4,44; N 8,42.

Reaktion von 1-Oxa-7,8-benzo-4,7,8,9-tetrahydro-indolizidiniumperchlorat (54) mit Natriumcyanid

(Versuche von Dr. TH. EICHER)

a) in Acetonitril. 3,00 g (54)³⁴ (11,6 mMol) werden zusammen mit 0,71 g (14,3 mMol) NaCN in 50 cm³ abs. Acetonitril suspendiert und unter gutem Rühren 24 Stunden bei 0° gehalten (Eisbad). Die charakteristischen Nadeln des Salzes (54) gehen bald in Lösung, während die NaCN-Kristalle erst gegen Ende der Reaktion verschwinden; es bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag. Nach Abrotieren des Acetonitrils im Vakuum wird der schmierige Rückstand 4mal mit je 40 cm³ Chloroform extrahiert. Der CHCl₃-Extrakt hinterläßt nach Abziehen des Solvens 2,08 g eines farblosen, dicken Öls, das beim Anreiben mit Petroläther (40–60°) kristallisiert. Nach Absaugen und Waschen mit Petroläther 1,97 g (9,85 mMol = 85% d. Th. bez. auf (54)) reinweiße Kristalle vom Schmp. 51,5–53°. Nach Trocknen über P₂O₅ im Vakuum wird direkt analysiert.

$C_{12}H_{12}N_2O$ (200,2) ber.: N 13,98;
gef.: N 13,79.

IR: 2250 cm⁻¹ (—CN); 1640 und 1600 cm⁻¹ $\left(\begin{array}{c} \text{---C---N} \text{---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)$.

b) in Methylenchlorid. Der Ansatz wird wie oben, jedoch in 50 cm³ abs. Methylenchlorid ausgeführt. Nach 70 Stunden hat sich noch nicht alles NaCN und (54) gelöst, jedoch ist daneben deutlich ein feiner, farbloser Niederschlag zu sehen. Das Methylenchlorid wird abdestilliert und der Rückstand wie oben (a) aufgearbeitet. 1,65 g eines farblosen Öls, das

nach Anreiben mit Petroläther (60–70°) kristallisiert und durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem oben erhaltenen Produkt identifiziert wird. Ausbeute 1,54 g (7,7 mMol = 66% d. Th. bez. auf (54)) vom Schmp. 51–52°.

Unser aufrichtiger Dank gilt der Förderung dieser Untersuchungen durch den Fonds der Chemischen Industrie und durch die Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rhein.

München und Würzburg, Institut für Organische Chemie der Universität München und Chemisches Institut der Universität Würzburg.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1963.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 117/64