

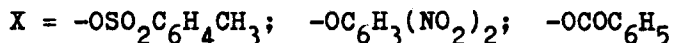
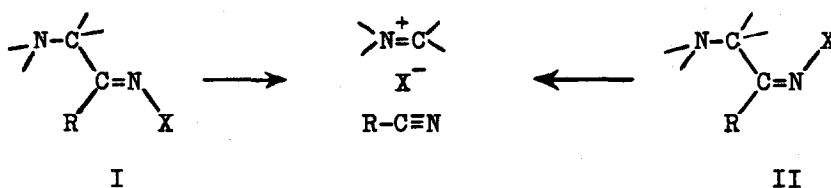
SYNCHRONE CIS-ELIMINIERUNG BEI DER FRAGMENTIERUNG VON SYN
 α -AMINO-ACETOPHENON-OXIMEN

Hp. Fischer und C.A. Grob

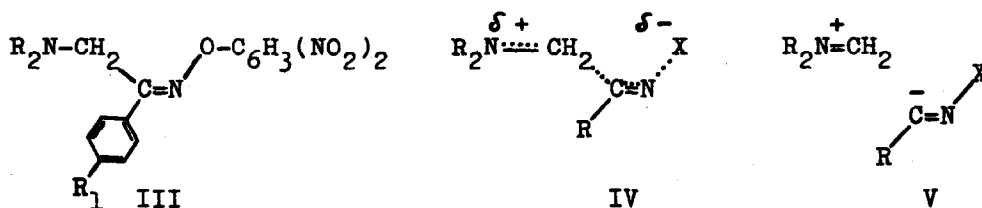
Organisch-chemisches Institut der Universität Basel

(Received 3 November 1960)

Die anti und syn Formen der Ester und Aether von α -Amino-ketoximen I bzw. II stellen fragmentierbare Systeme dar,¹ welche besonders in polaren Lösungsmitteln vollständig in Nitrile und Carbimoniumsalze zerfallen.



Bei anti Oximen I, welche eine anti-parallele Anordnung der beteiligten Elektronenpaare aufweisen, wurde ein synchroner Mechanismus der Fragmentierung angenommen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit (RG) vom elektromeren Effekt der α -Aminogruppe abhing.^{2,3}






¹ C.A. Grob, Theoretical Organic Chemistry, Proceedings of the Kekule Symposium, London 1958, Seite 114.

² Hp. Fischer, C.A. Grob & E. Renk, Helv.Chim.Acta 42, 872 (1959).

³ C.A. Grob, Bull.Soc.chim.France 1360 (1960).

RG-Konstanten^a der Solvolyse von syn α -Aminoacetophenon-oxim-2,4-dinitrophenyl-äther (III) in 80-Vol.-proz. Aethanol bei 70°.

NR ₂	R	k (sec ⁻¹)	k _{rel}
	H	1,56 10 ⁻³	1
-N(CH ₃)CH ₂ C ₆ H ₅	H	1,26 10 ⁻³	0,81
	H	1,04 10 ⁻⁴	0,067
-NH ₂	H	1,08 10 ⁻⁵	0,0069
-H	H	ca.1 10 ⁻⁸	ca. 10 ^{-5,2}
	NO ₂	1,73 10 ⁻⁴	0,11

^a konduktometrisch gemessen.

In den entsprechenden syn Oximderivaten II sind die beteiligten Bindungen nicht mehr anti-parallel. Trotzdem sind, wie die Tabelle zeigt, die RG-Konstanten der 2,4-Dinitrophenyläther von syn α -Aminoacetophenonoxim-derivaten III in 80-proz. Aethanol im Vergleich zu entsprechenden Acetophenonoxim-derivaten III (H statt NR₂) enorm beschleunigt und wiederum deutlich vom elektromeren Effekt der Aminogruppe abhängig. Doch reagieren die syn Formen bei 70° ca. 1800 mal langsamer als die entsprechenden anti Formen, wie ein Vergleich der RG-Konstanten der syn und anti Formen des Piperidino-acetophenon-oxim-benzoates ($k_{\text{syn}} 7,37 10^{-5}$; $k_{\text{anti}}^b 1,3 10^{-1}$) bei 70° zeigt.

Diese Befunde sprechen dafür, dass auch die syn α -Amino-ketoxim-derivate nach einem synchronen Mechanismus reagieren. Während aber die Fragmentierung von anti Oximen I einer norma-

^b extrapoliert

len trans Eliminierung entspricht, stellt sie im Falle der syn Oxim-derivate II bzw. III den ungewöhnlichen Fall einer synchronen cis-Eliminierung dar. Der im Vergleich zur entsprechenden anti Form stereoelektronisch ungünstigere Uebergangszustand IV bedingt eine um ca. 5 Kcal/Mol höhere freie Aktivierungsenergie. Bei syn Acetophenonoxim-derivaten III (H statt R_2N) tritt statt der Fragmentierung Verbrückung und Wanderung des trans-ständigen Phenylrestes unter Bildung von Amiden ein.⁴

Da die relative RG in der syn-Reihe III von der Natur der Aminogruppe und der Abgangsgruppe abhängt und nur wenig von einer p-Nitrogruppe im Phenylrest (III, $R_1 = NO_2$) beeinflusst wird, kann die früher vermutete RG-bestimmende Isomerisierung² zur entsprechenden anti Form ausgeschlossen werden. Ferner ist ein langsamer Zerfall in ein Carbimonium-ion und ein Carbanion V,⁵ welches anschliessend die Abgangsgruppe X eliminiert, unwahrscheinlich. In diesem Fall müsste eine starke Beschleunigung der Reaktion durch eine p-Nitrogruppe (III, $R_1 = NO_2$) eintreten, während tatsächlich eine Verlangsamung beobachtet wird (vergl. Tabelle).

⁴ R. Huisgen et al., Liebigs Ann. Chem. 604, 191 (1957).

⁵ vergl. S.J. Cristol & W.P. Norris, J.Amer.chem.Soc. 76, 3005 (1954).