

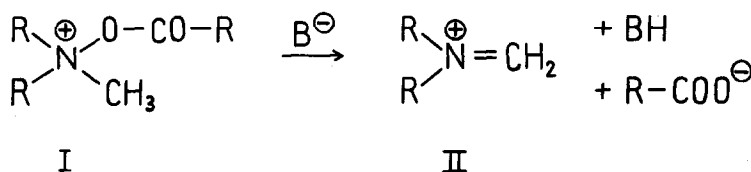
N-ACYLOXY-AMMONIUM-SALZE

Rolf Huisgen und Winfried Kolbeck

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 4 February 1965)

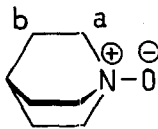
N-ACYLOXY-AMMONIUM-SALZE sind hypothetische Zwischenstufen der Polonovski-Reaktion (1) und von Umlagerungen tertiärer Aminoxide. Der Nachweis der Basenkatalyse machte für die Polonovski-Entalkylierung eine zum Immonium-ion II führende bimolekulare Eliminierung (E_2) wahrscheinlich (2).



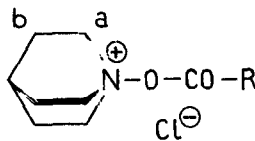
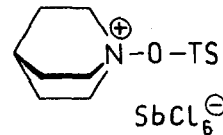
Sowohl für die Umsetzung der Aminoxide mit Säureanhydriden (2) als auch für die der tert. Amine mit Diacylperoxiden (3, 4) wurden Zwischenstufen gemäß I postuliert. Das N-Acetoxy- α -picolinium-pikrat (5) scheint bislang das einzige isolierte Salz dieser Art zu sein. Ein angebliches N-Acetoxy-trimethylammonium-bromid (6) bedarf wohl angesichts der hohen Geschwindigkeit der Polonovski-Reaktion der Überprüfung.

Es lag nahe, die Bildung des Immonium-ions II durch

Verwendung eines Brückenkopf-Amins zu unterbinden. Aus wasserfreiem Chinuclidin-N-oxid (III) und Benzoylchlorid bzw. Acetylchlorid in Benzol erhält man die farblosen kristallinen Salze IV und V zu 89-91%. Die Salze geben korrekte Analysenwerte, ebenso diejenigen in denen das Chlor-ion gegen das Pikrat- oder Jod-ion ausgetauscht ist. Die infrarote Carbonylbande findet sich bei 1765/cm für IV und 1800/cm für V.



III

IV R = C₆H₅V R = CH₃

VI

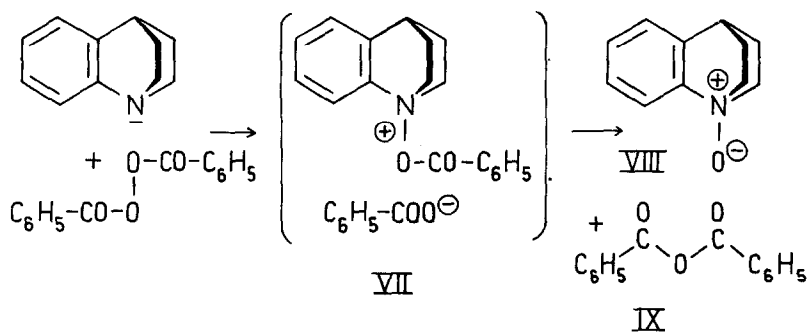
Das NMR-Spektrum (60 MHz, DCCl₃) von IV zeigt das unversehrte bicyclische Gerüst. Die Methylensignale a und b, die in III bei 6.58 und 7.98 τ erscheinen, sind in IV um 1.36 bzw. 0.42 τ nach tiefem Feld verschoben.

IV ist erstaunlich hydrolysestabil im neutralen und sauren Bereich. Die Alkaliempfindlichkeit ist dagegen so groß, daß sich IV mit Natronlauge gegen Phenolphthalein wie eine zweibasische Säure titrieren läßt. Auch Anilin wird schon in der Kälte von IV benzyliert, wobei III freigesetzt wird. Wasserstoff und Raney-Nickel lösen eine Hydrogenolyse von IV zu Chinuclidinium-chlorid und Benzoesäure aus.

Das analoge N-Tosyloxy-chinuclidinium-chlorid, das Jodion sofort oxidiert, ist nur bei -20^o in kristallinem Zustand haltbar. Dagegen ist das aus III mit Tosylchlorid und Antimon-

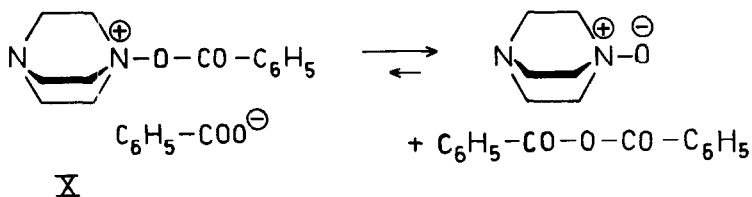
pentachlorid in Chloroform analysenrein zugängliche Hexachloroantimonat VI lagerfähig.

Die Umsetzung des Benzochinuclidins mit Dibenzoylperoxid in Chloroform läßt sich infrarotspektroskopisch verfolgen. Mit dem Verschwinden des Bandenpaares bei 1762 und 1785/cm ist das Auftreten eines neuen bei 1782 und 1725/cm verbunden, das dem Benzoessäureanhydrid zuzuordnen ist. Das intermediäre N-Benzoyloxy-benzochinuclidinium-ion VII vermag also das Benzoat-anion zu benzoylieren. Der Reaktionsablauf mit einleitender S_N2 am Peroxid-Sauerstoff gemäß

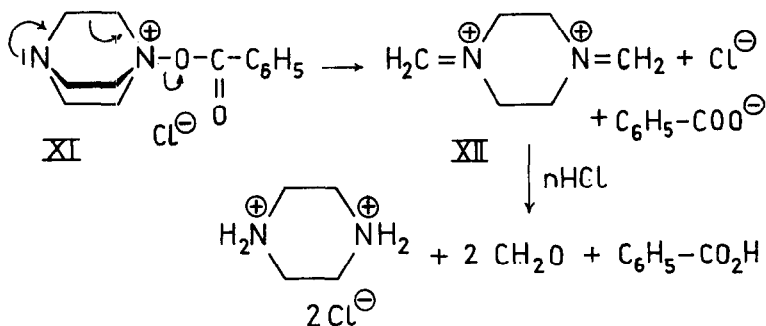


wird durch die Isolierung von 80% VIII (als Pikrat) und von 54% IX gestützt.

Viel rascher vollzieht sich die Heterolyse des Dibenzoylperoxids durch Triäthylendiamin. Die IR-Bande bei 1780/cm, die H.B. Menbest et al. (4) dem N-Benzoyloxy-ammonium-benzoat X zuwiesen, gehört dem Benzoessäureanhydrid an. Dessen langsames Verschwinden legt ein Gleichgewicht mit X und dessen irreversible Veränderung nahe.



Deren Natur gibt sich zu erkennen, wenn man wasserfreies Triäthylendiamin-monoxid (7) in Chloroform mit Benzoylchlorid umsetzt. Anstelle von XI scheidet sich ein Abbauprodukt aus, das mit n-HCl 91% Piperazin-dihydrochlorid, 83% Benzoesäure und Formaldehyd liefert. Man darf wohl eine Fragmentierung von XI - an diejenige bei der Solvolyse des 4-Brom-chinuclidins (8) sei hier erinnert - mit anschließender Hydrolyse des Bis-immonium-ions XII vermuten.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung des Forschungsvorhabens.

LITERATUR

1. M. und M. Polonovski, Bull. Soc. chim. France 32, 1147 (1926);
41, 1190 (1927).
2. R. Huisgen, F. Bayerlein und W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223
(1959).
3. R. Huisgen, W. Heydkamp und F. Bayerlein, Chem. Ber. 93, 363
(1960).
4. D. Buckley, S. Dunstan und H. B. Henbest, J. chem. Soc. 1957,
4901.
5. V. J. Traynelis, A. I. Gallagher und R. F. Martello, J. org.
Chemistry 26, 4365 (1961).
6. W. B. Geiger, J. org. Chemistry 23, 298 (1958).
7. Dissertat. W. Heydkamp, Univ. München 1961.
8. C. A. Grob, Experientia (Basel) 13, 126 (1957).