

N-PLUMBYL-KETENIMINE UND O-PLUMBYL-KETENACETALE
DURCH 1.4-HYDROPLUMBIERUNG
KONJUGIERT UNGESÄTTIGTER SYSTEME

W. P. Neumann und K. Kühlein ¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Giessen

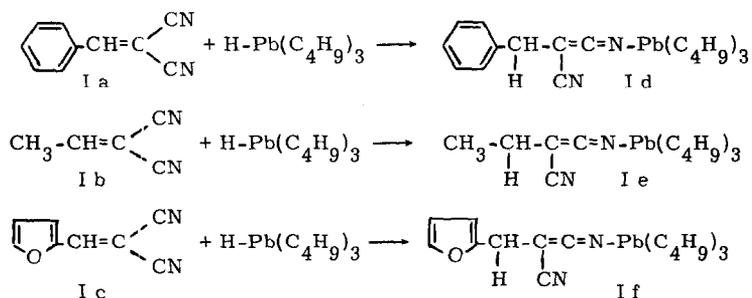
(Received 18 May 1966)

Tributylblei-hydrid, das wir neben anderen Organoblei-hydriden kürzlich erstmalig und rein darstellten, ist zu glatten Additionen an C=C, C≡C-, N=C=O- und N=C=S-Gruppen fähig, wobei wir ausschließlich 1.2-Hydroplumbierung beobachteten ²⁾.

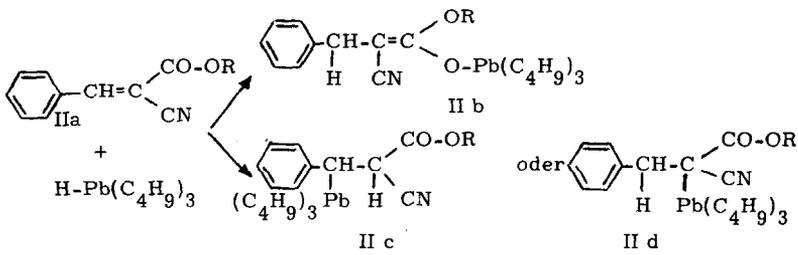
Nun fanden wir mit den nachfolgend beschriebenen stark polaren konjugierten Systemen erste Beispiele einer 1.4-Hydroplumbierung, die zu den neuen Stoffklassen der N-Plumbyl-ketenimine und der O-Plumbyl-ketenacetale führt.

I.) Während Acrylnitril ausschließlich 1.2-Hydroplumbierung eingeht ²⁾ addieren Alkyliden-malodinitrile I a, I b und I c bei 0-20° in Benzol das Organoblei-hydrid ohne jegliche Gasentwicklung oder Bleiabscheidung in 1.4-Stellung nach einem polaren Mechanismus. Die entstehenden N-Plumbyl-ketenimine I d, I e, I f sind hellgelbe, viskose Öle, bei Raumtemperatur unter Luftausschluß beständig, zersetzen sich jedoch bereits unterhalb 100° und sind leicht hydrolysierbar. Offensichtlich sind die einzelnen Moleküle über Pentakoordination am Blei assoziiert.

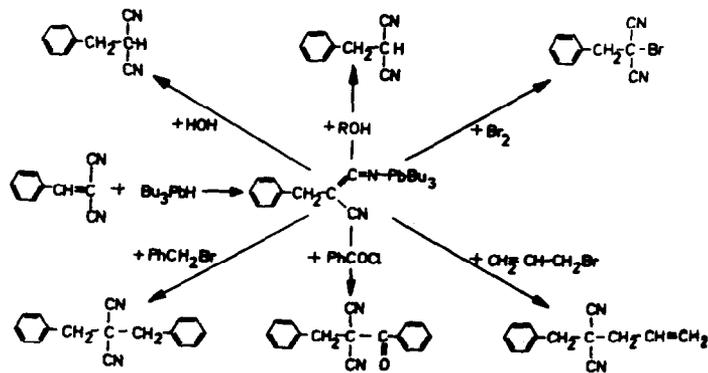
Für den Strukturbeweis sind die weiteren Umsetzungen (siehe unter III.), ferner die sehr intensive Ketenimin-Bande bei 2070 cm^{-1} und die gegenüber den Ausgangsverbindungen ($2210\text{-}2230\text{ cm}^{-1}$) verschobene und verstärkte Nitrilbande bei $2160\text{-}2170\text{ cm}^{-1}$ wichtig.



II.) Das schwächer polare System der Alkyliden-malonsäure-nitrilester ist ebenfalls noch der 1.4-Hydroplumbierung zugänglich, wie sich beim α -Cyan-zimtsäureester II a zeigt. Er reagiert bei 0° , liefert jedoch in Benzol neben dem O-Plumbyl-ketenacetal II b geringe Mengen des 1.2-Addukts II c oder II d (zwischen diesen Strukturen kann augenblicklich noch nicht entschieden werden), kenntlich an der schwachen Carbonyl-absorption bei 1740 cm^{-1} (II a absorbiert bei 1715 cm^{-1}). II c bzw. II d geht zurück oder verschwindet, wenn man in polaren Lösungsmitteln wie Isobutyronitril arbeitet. II b hat eine starke, breite Absorption bei 1550 cm^{-1} und eine intensive Nitrilbande bei 2140 cm^{-1} , jedoch keine Keteniminbande. Interessanterweise verläuft also die Addition hier nicht am System $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, sondern am System $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Acrylsäure-methylester erleidet dagegen, wie wir früher fanden ²⁾, ausschließlich 1.2-Hydroplumbierung an der $\text{C}=\text{C}$ -Gruppe.



III.) Die neuen Ketenderivate reagieren leicht mit polaren Reagentien. So entstehen z. B. aus dem Phenylderivat I d mit Wasser oder Alkohol Benzyl-malodinitril, mit Brom das Monobromid, mit Benzyl- oder Allyl-bromid bzw. Benzoyl-chlorid unter Abspaltung von Tributylbleihalogenid das entsprechende Alkyl- bzw. Benzoylderivat, siehe Formelschema. Isobutylbromid reagiert dagegen selbst bei 60° nicht. Das Benzoylderivat wird durch Wasser oder Alkohol sofort an der C-C-Bindung gespalten, man erhält neben Benzyl-malodinitril Benzoesäure bzw. deren Äthylester.



Wegen der Empfindlichkeit der Organoblei-hydride wurden alle Versuche unter strengem Ausschluß von Luft ausgeführt, Licht wird dabei durch Umhüllen der Apparaturen mit schwarzem Karton ferngehalten.

Triphenyl- und Triäthyl-silicium- und -germanium-hydrid konnten wir selbst bei 60° innerhalb von zwei Tagen nicht an Benzal-malodinitril I addieren. Dagegen erhält man, wie in diesem Laboratorium kürzlich gefunden wurde ³⁾, mit Organozinn-hydriden polare 1.4-Additionen, die den hier beschriebenen analog sind.

LITERATUR

- (1) Teil der Dissertation K. Kühlein, Univ. Giessen 1966
- (2) W.P. Neumann und K. Kühlein, Angew. Chem. 77, 808 (1965);
Angew. Chem. Internat. Edit. 4, 784 (1965)
- (3) W.P. Neumann, R. Sommer und E. Müller, Angew. Chem. 78,
im Druck (1966).