

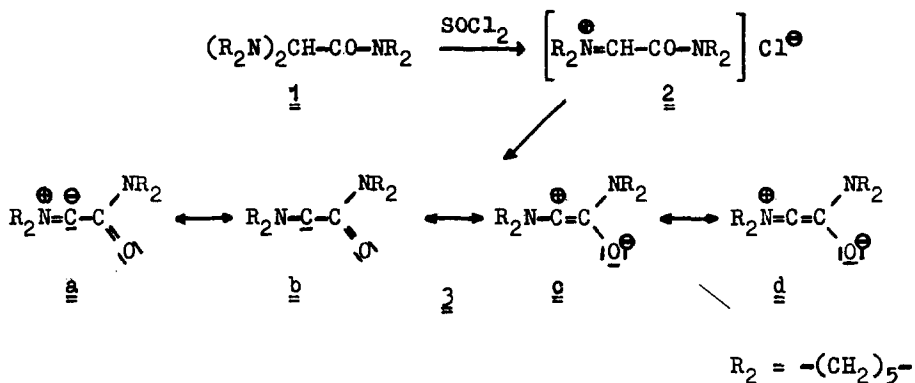
DIMERISIERUNG EINES α -HALOGENAMINS UNTER α -ELIMINIERUNG

H. Groß, J. Gloede und D. Kunath

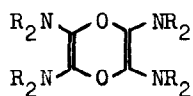
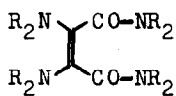
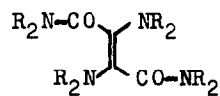
Aus dem Institut für Organische Chemie und dem Arbeitsbereich für physikalische Methoden der analytischen Chemie am Institut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Received in Germany 3 July 1967)

Das aus Dipiperidinoessigsäurepiperidid 1 durch Umsetzung mit Thionylchlorid glatt darstellbare α -Halogenamin 2 (1) reagiert in Abwesenheit von nucleophilen Reagenzien mit Basen: Vermischt man eine Methylenchlorid-Lösung von 2 bei 0° mit der äquivalenten Menge Triäthylamin, so kann man nach 60 Min. in Ausbeuten von 90-95 % Triäthylaminhydrochlorid isolieren. Aus der eingeengten Mutterlauge ist in 67proz. Rohausbeute eine halogenfreie Verbindung zu isolieren, die nach Umkristallisation aus Petroläther bei 139-140° schmilzt. Nach Elementaranalyse ist die Summenformel $(C_{12}H_{20}N_2O)_x$, das massenspektroskopisch ermittelte Molgewicht beträgt 416. Es handelt sich demnach um ein Dimerisierungsprodukt des hypothetischen "Carbens" 3, das durch Abspaltung von HCl aus 2 entsteht:



Eine direkte Dimerisation von 3 könnte einerseits zum p-Dioxin-derivat 4 und andererseits zum Maleinsäure-5 oder Fumarsäure-derivat 6 führen.

456

Das Massenspektrum zeigt zwar die erwarteten Fragmente, erlaubt aber keine eindeutige Unterscheidung zwischen 4 und 5 bzw. 6.

Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) hat im Bereich 1600/cm bis 1700/cm drei Banden: 1612/cm (mittel), 1628/cm (stark), 1639/cm (schwach). Da 4 maximal nur zwei Schwingungen (ν^+ und ν^- C=C) in diesem Bereich zuläßt, fällt dieser Strukturvorschlag von vornherein heraus, so daß nur zwischen 5 und 6 zu entscheiden ist (eine C=C-Valenzschwingung, zwei C=O-Valenzschwingungen). Die C=C-Valenzschwingung des Maleinsäuregerüstes (nicht ebene Konfiguration) absorbiert bei

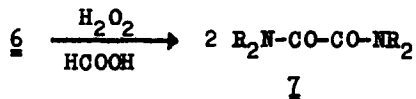
1640-1660/cm (2), während sie bei Fumarsäureverbindungen (ebene Konfiguration) wegen der hier möglichen Konjugation zwischen C=C- und C=O-Bindungen bei 1600/cm auftritt. Da die C=C-Valenzschwingung im allgemeinen eine IR-Bande schwacher bis mittlerer Intensität ist, kommen die beiden Banden bei 1612 und 1639/cm in Betracht.

Eine eindeutige Zuordnung ermöglicht die Frequenzverschiebung in CHCl_3 -Lösung. Hierbei sollten beide C=O-Valenzschwingungen (ν^+ und ν^-), eine gleich große Frequenzerniedrigung zeigen; nur bei ebener Konfiguration von Carbonylgruppen und Äthyldoppelbindung (Fumarsäurestruktur) würde auch die C=C-Bindung beeinflusst werden.

Dabei kann allerdings eine Verdopplung des Effektes eintreten.

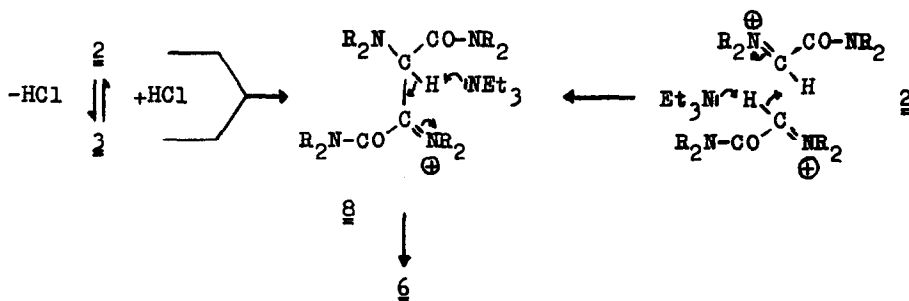
Das IR-Spektrum in HCOCl_3 -Lösung (1 %) hat Absorptionen bei 1581/cm (mittel), 1612/cm (stark), 1621/cm (schwach). Alle drei Banden zeigen eine deutliche Frequenzerniedrigung; sie beträgt 31, 16 bzw. 18 cm^{-1} . Die Frequenz 1612 bzw. 1581/cm kann demnach einer C=C-Valenzschwingung und die Frequenzen 1628 bzw. 1612/cm und 1639 bzw. 1621/cm den beiden C=O-Valenzschwingungen (ν^- , ν^+) zugeordnet werden. Die Verbindung dürfte also die Fumarsäurekonfiguration 6 haben: Nur bei 6 können sich die C=C- und C=O-Gruppen in der für eine Konjugation nötigen ebenen Lage befinden, während, wie sich schon an einfachen Kalottenmolekülen zeigen läßt, beim Maleinsäurederivat 5 aus sterischen Gründen eine ebene Anordnung von C=C und C=O nicht mehr möglich ist.

Schließlich lieferte die Oxydation mit H_2O_2 /Ameisensäure in 50proz. Ausbeute Oxalsäuredipiperidid 7, das nur aus 6, nicht aber aus 4 entstanden sein kann.



Die oben angeführte Zwischenstufe 3 ließ sich nicht nachweisen. Führte man die Umsetzung von 2 mit Triäthylamin in Gegenwart von Cyclohexen aus, so wurde nur wieder 6 isoliert. Da die Nucleophilie des hypothetischen 3 vermutlich wegen der Beteiligung von Grenzstrukturen wie 3a oder 3b stark abgeschwächt ist, liefert auch die Umsetzung mit 2-Benzyliden-tetralon-1, Triphenylphosphin oder mit Tetracyanäthylen, die mit nucleophilen Carbenen (3) glatt reagieren, nicht die erwarteten Produkte, sondern wieder nur 6.

Die Reaktion zu 6 verläuft hier vermutlich entsprechend einem von S. Hünig (4) für analoge Fälle angegebenen Schema in folgender Weise: Das aus 2 entstehende 3 addiert ein weiteres Mol 2 zu 8, das dann unter Deprotonierung 6 ergibt.



2 wird vermutlich wegen seiner ausgeprägten Elektrophilie an 3 rascher angelagert als andere Elektrophile, wodurch die oben erwähnten Abfangreaktionen nicht zum Zuge kommen. Mit den experimentellen Befunden wäre aber auch eine direkte Reaktion von 2 Molekülen 2 zu 8 im Einklang. Hierbei müßte nicht die Carbenstufe 3 durchlaufen werden.

Schließlich wurden auch bei Versuchen, die dipolaren Eigenschaften von 3 durch Kombination mit Benzonitril (5) nachzuweisen, als einzi-

ges Reaktionsprodukt nur wieder 6 isoliert.

Eine Dimerisierung unter α -Eliminierung beschreiben auch H. Breder-
reck und Mitarbb. (6): Tris-Dimethylaminomethan gab beim Erwärmen
unter Dimethylamin-Eliminierung Tetra-dimethylaminoäthylen. Auch
das Aminal 1 spaltet beim Erwärmen Piperidin ab, wobei allerdings
nur in geringen Ausbeuten 6 entstand.

Den Herren Dr. Snatzke und Dr. Fehlhaber/Institut für Organische
Chemie der Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme des
Massenspektrums.

LITERATUR:

- (1) a) H. Groß und J. Gloede, Angew.Chem. 78, 823 (1966)
b) H. Groß, J. Gloede und J. Freiberg, Ann. 702, 68 (1967)
- (2) L.J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution,
2. Aufl. Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1966; M.K. Hargreaves,
E.A. Stevison, Spectrochim.Acta (London) 21, 1681-89 (1965)
- (3) H.W. Wanzlick u. E. Schikora, Chem.Ber. 94, 2389 (1961)
H.W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Chem.Ber. 96, 3024 (1963)
D.M. Lemal u. E.H. Banitt, Tetrahedron Letters 1964, 245
- (4) H. Quast u. S. Hünig, Chem.Ber. 99, 2018 (1966)
- (5) R. Huisgen, H.J. Sturm u. G. Binsch, Chem.Ber. 97, 2864 (1964)
- (6) H. Brederreck, F. Effenberger u. H.J. Brederreck, Angew.Chem.
78, 984 (1966)