

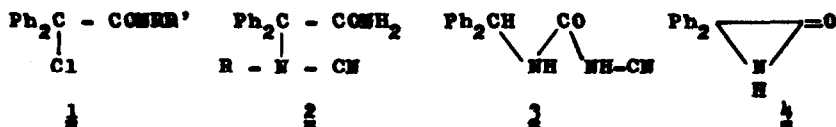
ÜBER DIE ANOMALE SUBSTITUTIONSREAKTION VON α -CHLOR- α,α -DIPHENYL-ACETAMIDEN
MIT KALIUM-PHENYLCYANAMID

K. Leopold, Gy. Szilagyi und Sz. Veszteg

Forschungsgruppe für Alkaloidechemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, XI. Gellért tér 4.

(Received in Germany 29 November 1971; received in UK for publication 27 January 1972)

Bei der Umsetzung von α -Chlor- α,α -diphenylacetamid $1a$ mit Natriumcyanamid wurden unlangst 5,5-Diphenylglykecyanidin, das Folgeprodukt des normalen Substitutionsproduktes $2a$, und ein anomales Substitutionsprodukt 3 ,



$\mathbf{1}$: R=R', H
 $\mathbf{2}$: R= t-Bu; R'=H
 $\mathbf{3}$: R=R', Me
 $\mathbf{4}$: R=H
 $\mathbf{5}$: R=Ph

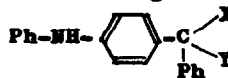
dessen Bildung als eine über das Aziridin 4 verlaufende Zweistufenreaktion interpretiert wurde, erhalten.¹ Die Umsetzung von $1a$ mit Natrium- oder Kalium-phenylcyanamid in siedendem Aceton oder in DMSO bei Raumtemperatur führte zu einem Isomeren, $\mathbf{5}$ [Ausb. etwa 30%, Schmp. 186-8° /EtOH/, massenspektrometrisch bestimmte Molekularformel $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ /327,39/] des hypothetischen normalen Substitutionsproduktes $2b$; als Nebenprodukt bildete sich Benziloximeamid.² Letzteres wurde verschiedentlich als 2:1 Komplex mit DMSO, farblose Kristalle, Schmp. 141° /Benzol/, gef. N, 5.30; S, 6.16; ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5$ /532.66/ N, 5.26; S, 6.02 % isoliert, vgl.³

IR Spektrum von $\mathbf{5}$ /KBr/: ν_{NH_2} 3380, 3300, 3200; $\nu_{\text{C=O}}$ 2230; Amid I 1675 cm^{-1} ; arom. CH, out-of-plane Schwingung 835 /mittelstark/, 755, 700 cm^{-1} .

NMR /Aceton- d_6 /: ArH 470-425 Hz /m/, >C-H δ 5.16 ppm /s, 1H/; NMR / CDCl_3 /: ArH 445-425 Hz /m/, >C-H δ 4.9 ppm /s, 1H/; NMR /DMSO- d_6 /: ArH

480-420 Hz /m/, >C-H δ 5.2 ppm /s, 1H/. MS: Basepeak m/e 283= M-44 mit metastabilem Peak bei 245 /ber. 245/.

Diese Befunde zeigen eindeutig, dass **5** kein Analoges von **3** ist und legen für **5** die Struktur **5a** nahe, die auf chemischen Wege bewiesen wurde.

**5****a**: R=R'=H**b**: R= t-Bu; R'=H**c**: R=R'=Me**6****a**: X=COOH; Y=H**b**: X=Y=H**c**: X=Y=O

Hydrolyse von **5a** /20proz. Salzsäure, 6 Stdn. unter Rückfluss/ gab 82% des Hydrochlorids von **6a**, farblose Kristalle, die sich an der Luft grün färben, Schmp. 187° /Zers./, gef. Cl, 9.92; N, 4.16; ber. für C₂₀H₁₈ClNO₂ /339.82/ Cl, 10.43; N, 4.12%. Decarboxylierung von **6a** /Sublimation des Trockenrückstandes der Lösung in Natronlauge bei 200° und 0.3 Torr/ lieferte 16% **6b**, Schmp. - /56-57°, wässr. Methanol/ und IR-identisch mit authent. Material [gef. C, 88.01; H, 6.94; N, 5.55; ber. für C₁₉H₁₇N /259.35/ C, 87.99; H, 6.61; N, 5.40%], dargestellt durch katalytische Hydrierung /6 Atm, Raumtemperatur, Pd-C/ von **6c** in Eisessig.

Die Amide **1b**⁵ und **1c**⁶ führten mit Kalium-phenyloxyamid in DMSO analog zu **5b** [45% Ausb., Schmp. 141-2° /Benzol-P.-Ac./, gef. C, 78.51; H, 6.86; N, 11.15; ber. für C₂₅H₂₅N₃O /383.50/ C, 78.30; H, 6.57; N, 10.96%] bzw. **5c** [15% Ausb., Schmp. 123-4° /Äthanol/, gef. C, 77.38; H, 6.08; N, 12.14; ber. für C₂₃H₂₁N₃O /355.44/ C, 77.72; H, 5.96; N, 11.82%], deren Struktur durch Hydrolyse zum Hydrochlorid von **6a** /90 bzw. 79% Ausb./ erwiesen wurde.

Die Überführbarkeit von **1c** in **5c** zeigt, dass die anomalen Substitutionsreaktionen **1** → **5** nicht über Asiridinone des Typs **4** zu verlaufen brauchen.

Für verwandte Reaktionen von Amiden des Typs **1** s.^{5,7}

Literatur

- 1 K. Lempert, J. Puskás, Sz. Vezér, Acta Chim. [Budapest] **67**, 369 /1971/
- 2 J. Puskás, Sz. Vezér, unveröffentlichte Versuche.
- 3 G. Satzinger, Tetrahedron **27**, 3793 /1971/
- 4 M.P. Lippner, M.L. Tomlinson, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 4667
- 5 K. Nagarajan, C.L. Kulkarni, Tetra. Letters **1968**, 2717
- 6 G.H. Coleman und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1874 /1936/
- 7 K. Nagarajan, C.L. Kulkarni, A. Venkateswarlu, Tetra. Letters **1967**, 1387.