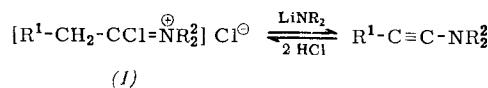


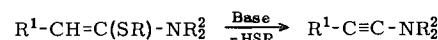
Tabelle 1. Inamine aus α -Halogeniminium-Salzen.

Inamin	Base	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	60–62/90	39
	$\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	58	
	$\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$	72–73/15	12
	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	39	
	$\text{LiN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	0	
	$\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	46	
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	50–51/30	38
	$\text{LiN}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	77	
$n\text{-C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	77–78/15	29
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	[a]	

[a] Nur in Lösung erhalten und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Auch aus Keten-S,N-acetalen^[4] lassen sich Inamine darstellen. So entsteht das N-Phenyläthynyl-morpholin durch langsame Zugabe von β -Methylthio- β -morpholinostyrol zu Lithiumdiäthylamid in Tetrahydrofuran bei 20 °C oder zu Natriumamid in siedendem Piperidin. Die Reaktionen werden unter Stickstoff ausgeführt. Nach 3 Std. arbeitet man die Ansätze durch Destillation auf. Das gleiche Inamin entsteht wenn man das Keten-S,N-acetal bei 150–165 °C und 1 Torr über festes Natriumamid leitet.

Tabelle 2. Inamine aus Keten-N,S-acetalen.



R^1	Inamin	Basen	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
C_6H_5	Morpholino	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	99/100/0,01	40
		NaNH_2		50
		$\text{NaNH}_2/\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$		50
H	Morpholino	$\text{NaNH}_2/\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$	[a]	

[a] Nur in Lösung erhalten und IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 192]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] XII. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. – XI. Mitteilung: H. G. Viehe, R. Merenyi u. J. F. Oth, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964).

[2] H. G. Viehe, Vortrag am 5. Juni 1964 in Paris.

[3] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 96, 2671 (1963).

[4] R. Gompper u. W. Elser, Tetrahedron Letters 1964, 1971.

Kondensationsreaktionen von Inaminen mit 1,3-Dipolen sowie Carbonylverbindungen und Schiffsschen Basen^[1]

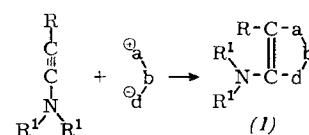
Von Dr. R. Fuks, Dr. R. Buijle und Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates,
Brüssel (Belgien)

Für cyclisierende Additionen an Inamine gibt es bisher nur zwei Beispiele^[2]. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition unter früher beschriebenen Bedingungen^[3] erhält man leicht aus Inaminen dialkylamino-substituierte Heterocyclen (1) (Tabelle 1). Die Struktur der Produkte wurde analog zu früheren Arbeiten^[3] ermittelt.

Überraschend leicht kondensieren Inamine auch mit den Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen. Obwohl diese Anlagerung schon unkatalysiert beim Erhitzen der

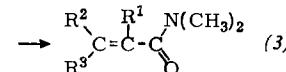
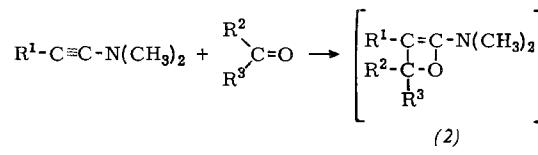
Tabelle 1. Heterocyclen aus Inaminen.



R	R^1	$\text{a}-\text{b}-\text{d}^\ominus$	Addukt Fp [°C]	Ausb. [%]
C_6H_5	CH_3	$\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	180	59
C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}$	151	95
CH_3	$\text{R}^1 + \text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_5-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}$	144	89
C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	128	63
C_6H_5	CH_3	$\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$	143	71
$(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	$\text{i-C}_4\text{H}_9$	$\text{p}-(\text{O}-\text{N}=\text{C})_2-\text{C}_6\text{H}_4$	144	45

Komponenten gelingt, ist präparativ die Katalyse mit 1 bis 5 Mol-% Bortrifluorid-Äther vorzuziehen^[4]. Dessen Vereinigung mit einer ätherischen Lösung äquivalenter Mengen der Reaktionspartner löst die exotherme Kondensation aus, die meist nach wenigen Minuten, spätestens aber nach halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß beendet ist.

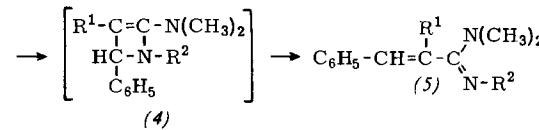
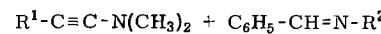
Bei der Reaktion bilden sich intermediär wahrscheinlich Vierringssysteme (2), die sich dann zu den Amiden (3) α,β -ungesättigter Carbonsäuren umlagern.

Tabelle 2. Amide α,β -ungesättigter Carbonsäuren aus Inaminen.

R^1	R^2	R^3	Fp [°C]	Ausb. [%]
C_6H_5	C_6H_5	H	84–85 [a]	82 [a]
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	106–107 [a]	84 [a]
C_6H_5	CH_3	CH_3	56–57	83
C_6H_5	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	65–66	90
C_6H_5	$-(\text{CH}_2)_5-$	$-(\text{CH}_2)_5-$	75–76	72
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	H	70–71	85

[a] Daten des ausschließlich gebildeten cis-Isomeren.

Tabelle 3. Acrylamidine aus Inaminen.



R^1	R^2	Fp [°C], Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
C_6H_5-	$-\text{C}_6\text{H}_5$	87–88	43
C_6H_5-	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	140/0,3	70
$t\text{-C}_4\text{H}_9-$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	145/0,1	30

[a] Daten des ausschließlich gebildeten cis-Isomeren.

Weniger leicht und mit geringeren Ausbeuten gelingt die BF_3 -katalysierte Anlagerung von Schiffschen Basen an Inamine. Die Reaktionszeiten unter den für Carbonylverbindungen beschriebenen Bedingungen (Erhitzen unter Rückfluß) betragen etwa 24 Std. Über die wahrscheinlich intermediär gebildeten Azetine (4) entstehen Acrylamidine (5), deren Strukturen durch unabhängige Synthesen bewiesen wurden.

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 194]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] XIII. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. — XII. Mitteilung: R. Buijle, A. Halleux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

[2] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 581 (1964); J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; 1965, 2787; siehe inzwischen auch M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters 1966, 341.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[4] Für ähnliche Additionsreaktionen waren bei anderen Acetylenen stöchiometrische Mengen dieses Kondensationsmittels notwendig, H. J. T. Bos u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 845 (1963).

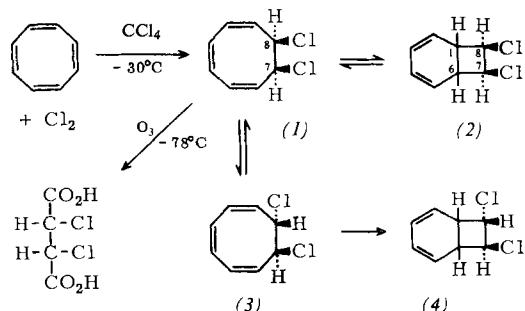
Zur Chlorierung des Cyclooctatetraens

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. G. Boche,
Dipl.-Chem. W. Hechtl und H. Huber

Institut für Organische Chemie der Universität München

W. Reppe und Mitarbeiter^[1] erhielten aus Cyclooctatetraen und Sulfurylchlorid oder Chlor das bicyclische *cis*-Dichlorid (2)^[2]. C. D. Nenitzescu und Mitarbeiter^[3] machten an Hand von Diels-Alder-Addukten das *trans*-Dichlorid (4) wahrscheinlich, das beim Erhitzen oder unter Säurekatalyse aus (2) entsteht.

Wir konnten für die Chlorierung ein der Bromierung^[4] ähnliches Reaktionsschema aufstellen. Vier isomere Dichloride ließen sich rein und kristallisiert isolieren. Eine rasche stereospezifische *cis*-Addition des Chlors zu (1) beobachtet man sowohl im polaren (Acetonitril) als auch im unpolaren Solvens (Hexan).



cis-7,8-Dichlorocycloocta-1,3,5-trien (1) tritt bei Tieftemperatur-Chlorierung laut NMR-Spektrum quantitativ als Primärprodukt auf und wird bei 0 °C durch Kristallisation isoliert ($F_p = 34^\circ\text{C}$; Ausb. 91 %). Die Ozonolyse in Äthylacetat gibt 67 % *meso*-Dichlorbernsäuresäure. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4): Vinyl-H bei 4,09 (s) und tert. H bei 4,88 τ (s) im 3:1-Intensitätsverhältnis. Beim Abkühlen auf -54°C spaltet das Signal von H(7) und H(8) reversibel in Dublett + Singulett auf, was auf ein 54:46-Gleichgewicht von *endo-cis*- und *exo-cis*-Dichlorid (Wannenkonfiguration) schließen lässt; Koaleszenztemperatur: -30°C .

cis-7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (2): Oberhalb 50 °C wird die Valenztautomerie (1) \rightleftharpoons (2) mobil: bei 70 °C findet man 20 % (1) und 80 % (2) im Gleichgewicht. Aus Äther kristallisiert (2) ($F_p = -7^\circ\text{C}$) bei -75°C . $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

(in CCl_4): 4 Vinyl-H bei 4,19 (s); 5,35 τ (d) mit Feinstruktur für H(7) und H(8); für H(1) und H(6) bei 6,67 τ (nicht aufgelöst).

trans-7,8-Dichlorcycloocta-1,3,5-trien (3) kann aus (1) gewonnen werden, wenn man die CCl_4 -Lösung bei -30°C mit Aluminiumoxid röhrt. Durch Umkristallisieren aus Äther bei -70°C erhält man reines, bei $24-25^\circ\text{C}$ schmelzendes (3). Das von beiden Seiten her eingestellte Gleichgewicht weist bei -30°C 66 % (3) und 34 % (2) auf: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4): Vinyl-H und tert. H im Intensitätsverhältnis 3:1; H(7) und H(8) bei 5,37 τ (s). Die Ozonolyse bei -78°C in Äthylacetat liefert *rac*-Dichlorbernsäuresäure.

trans-7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (4) geht aus der Tautomerisierung von (3) in CCl_4 bei Temperaturen $\geq 0^\circ\text{C}$ hervor. Eine Gleichgewichtskonzentration von (3) neben (4) ist nicht nachweisbar. (4) entsteht auch aus (1) und (2) bei 140 °C in CCl_4 , bei 75 °C in Nitrobenzol und bei 70 °C in Dioxan/HCl. ($F_p = -12^\circ\text{C}$; aus Diäthyläther). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4): 4 Vinyl-H bei ca. 4,2 τ (m); H(7) und H(8) bei 5,36 (t) und 5,58 τ (t); 6,2 bis 7,3 τ (m) für H(1) und H(6).

(2) und (4) reagieren mit Dienophilen zu kristallinen Addukten. Die dilatometrische Verfolgung der Reaktion von (1) mit Maleinsäureanhydrid gestattet, die Tautomerisierung (1) \rightarrow (2) und die Aktivierungsschwelle zu messen, wie früher für 1,3,5-Cyclooctatrien beschrieben wurde^[5].

Eingegangen am 28. März 1966 [Z 188]

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Töpel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[2] Zur Konfiguration: V. Georgian u. L. Georgian, Tetrahedron 19, 1219 (1963).

[3] M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Farcașiu, E. Marica, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 372 (1964).

[4] R. Huisgen u. G. Boche, Tetrahedron Letters 1965, 1769.

[5] R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche u. H. Seidl, Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 19, 3 (1965).

Peroxid-initiierte Anlagerung von Methantricarbonsäuretrialkylestern an α -Olefine

Von Prof. Dr. F. Asinger, Dr. B. Fell,
Dipl.-Chem. H. H. Vogel und Dr. H. Meuser

Institut für technische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

Bei der durch Peroxide initiierten Anlagerung von Methantricarbonsäuretrialkylestern an α -Olefine bilden sich mit hohen Ausbeuten die entsprechenden Alkan-1,1,1-tricarbonsäuretrialkylester.

In einem Mehrhalskolben (Rührer, Rückflußküller, Thermometer, Tropftrichter) wird von 625 mMol Methantricarbonsäuretriaethylster (MTE) ein Viertel bis ein Drittel in der Kälte mit Argon gesättigt und auf 130–150 °C erwärmt (Thermostat mit Siliconöl). 125 mMol α -Olefin und 12,5 mMol Peroxid^[1] werden im restlichen MTE gelöst und während 2–5 Std. unter kräftigem Rühren eingetropft. Über eine 1 m lange verspiegelte Vakuummantelkolonne (Innendurchmesser 25 mm; Füllkörper: Glaswendeln 5 mm lang, 2 mm Durchmesser) wird überschüssiger MTE abdestilliert ($K_p = 76-78^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$). Der Rückstand enthält das Anlagerungsprodukt und wird über eine 15 cm lange Vakuummantelkolonne (Innendurchmesser 20 mm; Füllkörper wie oben) rektifiziert.

Die Alkan-1,1,1-tricarbonsäuretrialkylester können durch alkalische Verseifung und Ansäuern mit konz. HCl in die entsprechenden Alkan-1,1-dicarbonsäuren übergeführt werden, deren thermische Decarboxylierung Monocarbonsäuren ergibt, deren Ketten um zwei C-Atome länger sind als die der eingesetzten α -Olefine.