

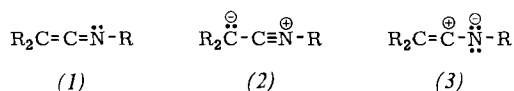
Synthese und Reaktionen der Ketenimine^[**]

Von Grant R. Krow^[*]

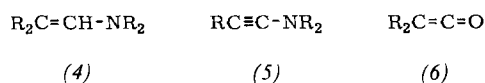
Obwohl die Ketenimine, $R^1R^2C=C=N-R^3$, seit 1919 bekannt sind, wurde ihre Chemie erst in den letzten Jahren erforscht. Diese Heterokumulen-Verbindungen gewinnen heute steigendes Interesse als wasserabspaltende Agentien bei Peptidsynthesen, als Coreagentien bei Oxidationen mit Dimethylsulfoxid und als Ausgangsstoffe für die Synthese von Heterocyclen. Derartige Cycloadditionen gestatten interessante Orbitalsymmetrie-Überlegungen. Mit Ketenimininen ließen sich auch einige ungewöhnliche Organometall-Komplexe herstellen. Neuerdings fand man bei einigen Triaryl-ketenimininen insektizide und mitizide (mottenbekämpfende) Wirkungen. Polymere Ketenimine waren wahrscheinlich an den molekularen Vorgängen bei der Entstehung des Lebens beteiligt.

1. Einleitung

Ketenimine lassen sich durch mehrere Resonanzstrukturen beschreiben; die Formeln (1) und (2) begründen die nucleophilen Eigenschaften des Stickstoffatoms bzw. des β -C-Atoms, Formel (3) macht die elektrophile Natur des α -C-Atoms deutlich.



Wenn Struktur (2) den Charakter des Resonanzhybrids bestimmt, ähneln die Ketenimine in ihren Eigenschaften



den Enaminen (4) und den Inaminen (5). Mit zunehmender Bedeutung der Struktur (3) gewinnen Reaktionen ähnlich denen der Ketene (6) an Bedeutung.

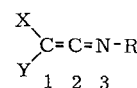
[*] Dr. G. R. Krow
Department of Chemistry, Temple University
Philadelphia, Pennsylvania 19 122 (USA)

[**] Die Bezeichnung „Ketenimine“ wird auch von Chemical Abstracts verwendet. Nach den IUPAC-Regeln sind die Ketenimine als 1-Alkenylden-amine zu bezeichnen.

2. Beständigkeit; Möglichkeiten der Synthese

Die meisten Ketenimine sind farblose oder hellgelbe Öle oder niedrig schmelzende feste Verbindungen, die sich im Hochvakuum destillieren lassen. Die IR-Spektren zeigen eine charakteristische Kumulen-Absorption bei 2000–2050 cm^{-1} . Die niedrigen Trialkyl-ketenimine verharzen leicht und sind daher noch nicht in reiner Form isoliert worden. Man kennt Ketenimine mit *N*-Alkyl-, -Aryl-, -Wasserstoff-, -Phosphor-, -Nitroso- und -Bor-Substituenten sowie mit *N*-Sn-, *N*-Si- und *N*-Ir-Bindungen. Als Substituenten am Kohlenstoff wurden Alkyl, Aryl, Wasserstoff, Trifluormethyl, Trimethylsilyl, Äthoxycarbonyl, Cyan, Sulfonyl, Phosphoranylidin und Carbonyl bekannt. Stabile Ketenimine mit Amino-, Alkoxy- oder Thioäther-Substituenten, die direkt an den Keten- oder den Iminteil gebunden sind, wurden bisher noch nicht hergestellt; auch *N*-Halogen-, *N*-Äthoxycarbonyl- und *N*-Sulfonyl-ketenimine kennt man noch nicht.

Für diesen Fortschrittsbericht wurden die Synthesen der Ketenimine in vier Gruppen unterteilt.



1. Die Endgruppen $=\text{CXY}$ oder $=\text{NR}$ werden durch Substitution in Heterokumulene eingeführt (Abschnitt 3);

2. die Keteniminingruppe (Atome 1–3), die man als Nitril-anion oder Nitrilradikal einsetzt, wird am Stickstoff substituiert (Abschnitt 4);

3. die Carbiminogruppe (Atome 2 und 3), für die man ein Isocyanid verwendet, wird an das C-Atom 1 addiert (geeignet sind Alkine, Cyclopropenone oder Carbene, Abschnitt 5);

4. ein Molekül, das eine lineare Sequenz der Atome 1–3 enthält, wird durch Eliminierung, intramolekulare Umlagerung oder Eliminierung und Umlagerung in ein Ketenimin überführt; die Umlagerungsreaktionen schließen dabei die Wanderung eines Substituenten vom späteren zentralen C-Atom 2 des Ketenimins zum Stickstoff-Atom ein (Abschnitte 6–8).

3. Ketenimine durch Substitution von Heterokumulenen mit Yliden

3.1. Substitution von Ketenen

Der Ketensauerstoff kann gegen eine substituierte Imino-Gruppe ausgetauscht werden. *Staudinger*^[1] untersuchte die Reaktionen vieler Keten-Derivate mit Triphenyl-imino-phosphoranen (7); Ausbeuten wurden jedoch nicht genannt. Die nach dieser Methode hergestellten Ketenimine sind in Tabelle 1 aufgeführt.

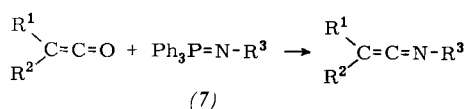
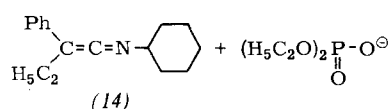
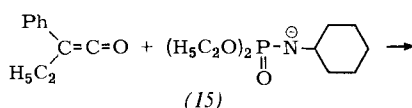


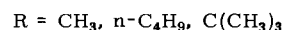
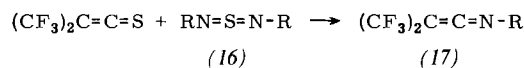
Tabelle 1. Aus Ketenen hergestellte Ketenimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^3$.

	R ¹	R ²	R ³	Eigenschaften	Lit.
(8)	Ph	Ph	Ph	gelb, kristallin	[1]
(9)	Ph	Ph	CH ₃	gelb, flüssig	[1]
(10)	H	H	Ph	farblos (polymerisiert)	[1]
(11)	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	Ph	farblos, kristallin	[1]
(12)	CH ₃	CH ₃	Ph	grün, Öl	[1]
(13)	H	H	C ₂ H ₅	(nur als Polymeres)	[1]
(14)	Ph	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	Öl	[2]

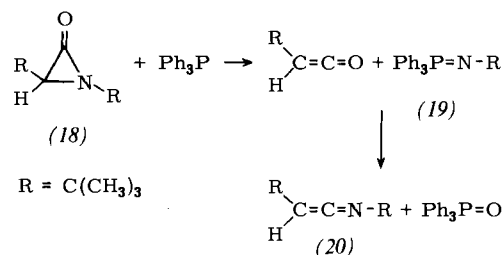
Auch Dialkylphosphoramidat-Ionen (15) reagieren mit Ketenen zu Ketenimininen. Auf diesem Wege stellten *Wadsworth* und *Emmons*^[2] Phenyläthylketen-*N*-cyclohexylimin (14) mit 58% Ausbeute dar.



Vor kurzem synthetisierte *Raasch*^[3] antistatisch wirksame Bis(trifluormethyl)keten-*N*-alkylimine (17) aus Bis(trifluormethyl)thioketen und Dialkylschwefeldiimiden (16), die formal als Ylide anzusehen sind.

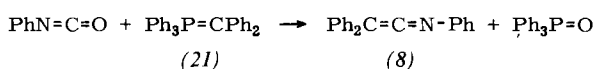


Bergmark und *Corcoran*^[4] entdeckten, daß Di-tert.-butylaziridinon (18) in einer neuartigen Reaktion mit Triphenylphosphan das tert.-Butylketen-*N*-tert.-butylimin (20) ergibt; die Umsetzung, für die keine Ausbeute angegeben wurde, verläuft wahrscheinlich über tert.-Butylketen und das Iminophosphoran (19).

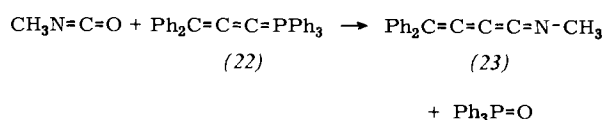


3.2. Substitution von Isocyanaten

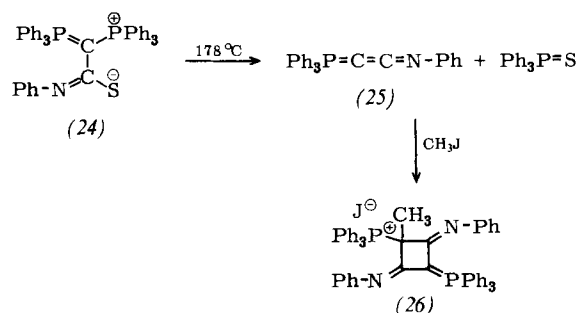
In ihren ersten Berichten über die Synthese von Ketenimininen beschrieben *Staudinger* und *Meyer*^[5] 1920 die Reaktion von Phenylisocyanat mit Diphenylmethylen-triphenylphosphoran (21) zur Herstellung des Ketenimins (8)^[6].



Besonders gut geeignet ist die Umsetzung mit Yliden für die Synthese von Heterokumulenen. Das Kumulen-ylid (22) verwendeten *Ratts* und *Partos*^[7] zur Herstellung des Kumulen-imins (23) (isoliert als Amid) aus Methylisocyanat.

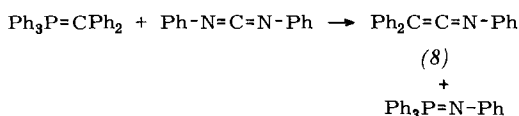


Birum und *Mathews*^[8] stellten die einzigartige Verbindung (25), die sowohl ein Kumulen-ylid als auch ein Ketenimin ist, durch thermische Spaltung des inneren Phosphoniumsalzes (24) her, das aus Hexaphenylcarbodiphosphoran und Phenylisothiocyanat zu erhalten ist. Das Ketenimin (25) wurde durch seine IR-Bande bei 5.0 µm und durch Reaktion mit Methyljodid zum cyclischen Dimeren (26) identifiziert.



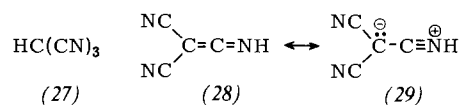
3.3. Substitution von Carbodiimiden

Zwischen Diphenylmethylen-triphenylphosphoran und Diphenylcarbodiimid kommt es zu einem Ylid-Austausch, wenn die Substanzen vier Stunden bei 160–180 °C gemeinsam gerührt werden. Das Hydrolyseprodukt des Triphenylketenimins (8), Diphenylacetanilid, wurde in 94% Ausbeute erhalten^[9].



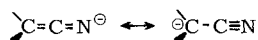
4. Ketenimine aus Nitril-Derivaten

Nitrile mit α -Wasserstoff-Atomen lassen sich als Tautomere der Ketenimine ansehen. Gewöhnlich liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Nitrils, doch gelang Trofimenko^[10a] der Nachweis, daß Cyanoforn (27) als Dicyan-ketenimin (28) existiert. Wahrscheinlich stabilisieren Resonanzstrukturen wie (29) die Ketenimin-Form^[10b].

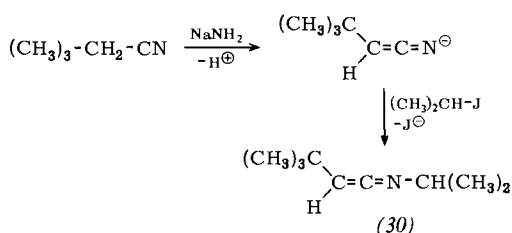


4.1. Alkylierung von Nitril-Anionen

Eine Vielzahl von Ketenimininen wurden inzwischen durch Substitution ambidenter Nitril-Anionen am Stickstoff-Atom hergestellt. Derartige ambidente Ionen werden im

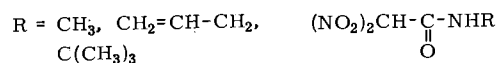
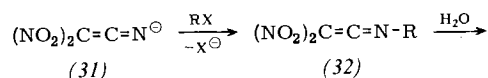


allgemeinen am C-Atom alkyliert, jedoch gelang beim sterisch gehinderten tert.-Butylacetonnitril-Anion die N-Alkylierung mit dem sperrigen Isopropyljodid. tert.-Butylketen-N-isopropylimin (30) entstand mit 56% Ausbeute^[11].

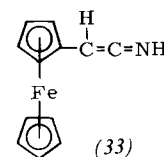


Ähnlich fand man, daß das Dinitroacetonnitril-Anion (31) durch N-Alkylierung mit organischen Halogeniden Amide ergibt, die sich von den Ketenimininen (32) ableiten^[12].

Dewey^[13] synthetisierte das stabile, am Stickstoff protonierte Ferrocenyl-ketenimin (33) durch Behandeln des Ferrocenyl-acetonitril-Anions mit Methylmagnesiumchlorid in Äther und anschließende Zugabe von Methanol.



Verbindung (33) zeigt bei 2185 cm⁻¹ eine starke Ketenimin-Absorption. Normale aromatische Ketenimine absorbieren bei 2002–2016 cm⁻¹.



Aus einem Nitril, das stark elektronenanziehende α -Substituenten trägt, kann durch Behandeln mit Diazomethan ein Nitril-Anion hergestellt werden. Die N-Alkylierung des Anions mit dem Methylazonium-Ion ergibt dann ein Ketenimin. Tabelle 2 zeigt die auf diesem Wege von Dijkstra und Backer^[14] hergestellten Ketenimine.

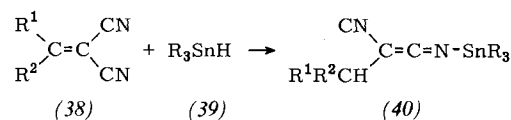
Tabelle 2. Aus Nitrilen mit Diazomethan hergestellte Ketenimine [14].

$$\text{R}^1 \quad \text{CH}-\text{CN} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{N}_2} \text{R}^1 \quad \text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$$

	R ¹	R ²
(34)	SO ₂ CH ₃	SO ₂ CH ₃
(35)	SO ₂ CH ₃	SO ₂ Ph
(36)	SO ₂ CH ₃	COOC ₂ H ₅
(37)	SO ₂ Ph	SO ₂ Ph

4.2. N-Substitution von Nitril-Anionen durch Verbindungen mit Heteroatomen

Zinn: Nitrile wurden als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von N-Stannyl-ketenimininen verwendet. Durch polare 1,4-Addition eines Trialkylzinnhydrids (39) an Alkylidenmalonsäuredinitrile (38) entstehen N-Trialkylstannyl-ketenimine (40).



Diese Reaktion läßt sich durch Anwendung von Alkylmalonsäuredinitril und Trialkylstannyl-diäthylamin (41), Natrium-alkylmalonsäuredinitril und Trialkylzinnchlorid (42) oder α -Brom-alkylmalonsäuredinitril und einer Lithium-triäthylzinn-Verbindung (43) variieren. Einige der auf diesem Wege hergestellten N-Stannyl-ketenimine^[15] sind in Tabelle 3 aufgeführt.

	R ³	X
(41)	H	N(C ₂ H ₅) ₂
(42)	Na	Cl
(43)	Br	Li

Tabelle 3. Beispiele für *N*-Trialkylstannyl-ketenimine [15].
$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1 \\
 | \\
 \text{CH} \\
 | \\
 \text{R}^2 \quad \text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{SnR}_3 \\
 | \\
 \text{CN}
 \end{array}$$

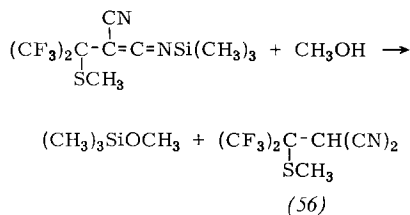
	R ¹	R ²
(44)	Ph	H
(45)	CH ₃	H
(46)	C ₂ H ₅ O	H
(47)	Ph	Ph
(48)	Ph	CH ₃
(49)	CH ₃	CH ₃
(50) [a]	H	H
(51)	—(CH ₂) ₅ —	
(52)	Ph—CH=CH	H
(53)	CN	CN
(54)	<i>p</i> -(CH ₃) ₂ N—Ph	CN

[a] Polymerisiert sofort.

Silicium, Bor, Zinn: Die Synthese von Ketenimininen durch 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Dinitrile wurde von *Abel, Crow* und *Wingfield*^[16] auf Ketene mit Heteroatomen übertragen. Durch formale Insertion von 1,1-Bis(trihalo-genmethyl)-2,2-dicyan-äthylen in Zinn-, Silicium- oder Borverbindungen (siehe Tabelle 4) gelang es, Ketenimine der allgemeinen Formel (55) unter milden Bedingungen herzustellen. Mit Ausnahme einiger *N*-Trialkylstannyl-ketenimine werden alle Produkte rasch durch Alkohol und Wasser zersetzt, wobei der Molekülteil ohne Silicium, Bor oder Zinn die Dicyan-Verbindung zurückbildet, z. B. (56).

Tabelle 4. Durch Insertion in (CF₃)₂C=C(CN)₂ hergestellte Ketenimine (55) [16].
$$\begin{array}{c}
 \text{R}^1-\text{C}(\text{CF}_3)_2 \\
 | \\
 \text{NC}-\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^2
 \end{array}
 \quad (55)$$

	R ¹	R ²
(CH ₃) ₃ Si—SCH ₃	SCH ₃	Si(CH ₃) ₃
(CH ₃) ₃ Si—NHPh	NHPh	Si(CH ₃) ₃
(CH ₃) ₃ Si—H	H	Si(CH ₃) ₃
(CH ₃) ₃ Sn—SCH ₃	SCH ₃	Sn(CH ₃) ₃
(CH ₃) ₃ Sn—CH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ —CH=CH ₂	Sn(CH ₃) ₃
(CH ₃) ₃ SiB	SCH ₃	B _{1/3}
[(CH ₃) ₂ N] ₃ B	N(CH ₃) ₂	B _{1/3}



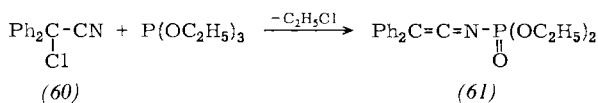
Silicium: *Krüger* und *Rochow*^[17] stellten das *N*-Silyl-ketenimin (57) durch Reaktion von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid mit Acetonitril bei -60 bis $+30^\circ\text{C}$ und anschließende Behandlung des ätherunlöslichen Nitril-Anions

	R ¹	R ²
(57)	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si
(58)	(CH ₃) ₃ Si	Ph
(59)	Ph	Ph

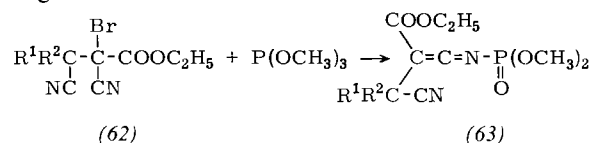
thylsilyl)amid mit Acetonitril bei -60 bis $+30^\circ\text{C}$ und anschließende Behandlung des ätherunlöslichen Nitril-Anions

mit Trimethylchlorsilan her. Mono- und Diphenylacetonitril ergaben die Ketenimine (58) bzw. (59).

Phosphor: *Partos* und *Speciale*^[18] fanden, daß die Reaktion von Chlordiphenylacetonitril (60) mit Triäthylphosphit zur Bildung des *N*-phosphor-substituierten Ketenimins (61) führt.



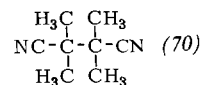
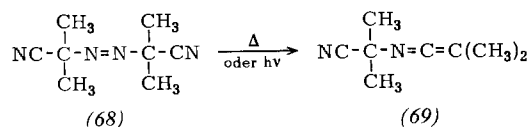
Die *N*-phosphor-substituierten Ketenimine (63) wurden aus Trimethylphosphit und substituierten α -Brom- α,β -dicyan-propionaten (62) erhalten^[19]. Einige der auf diesem Wege hergestellten Ketenimine sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5. *N*-Phosphor-substituierte Ketenimine vom Typ (63) [19].

	R ¹	R ²
(64)	Ph	Ph
(65)	PhCH ₂	PhCH ₂
(66)	Ph	CH ₃
(67)	Ph	C ₂ H ₅

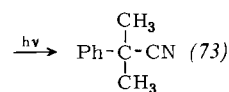
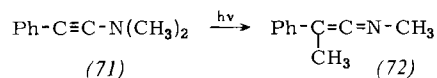
4.3. Alkylierung von Nitril-Radikalen

Die Dimerisierung der aus 2,2-Azo-bis(isobutyronitril) (68) durch thermische oder photochemische Spaltung erhaltenen Produkte^[20] ergibt geringe Mengen des Keten-



imins (69) neben dem normalen Produkt Tetramethylbernsteinsäuredinitril (70). Beide Verbindungen gehen aus Isobutyronitril-Radikalen hervor, (69) durch Kombination eines Kohlenstoff- und eines Stickstoff-Radikals, (70) durch Kombination zweier Kohlenstoff-Radikale.

Selvajaran und *Boyer*^[21] wiesen Ketenimine auch als Produkte der nichtsensibilisierten Bestrahlung von *N,N*-Dimethyl-phenyläthinyllamin (71) bei 254 nm in Cyclo-

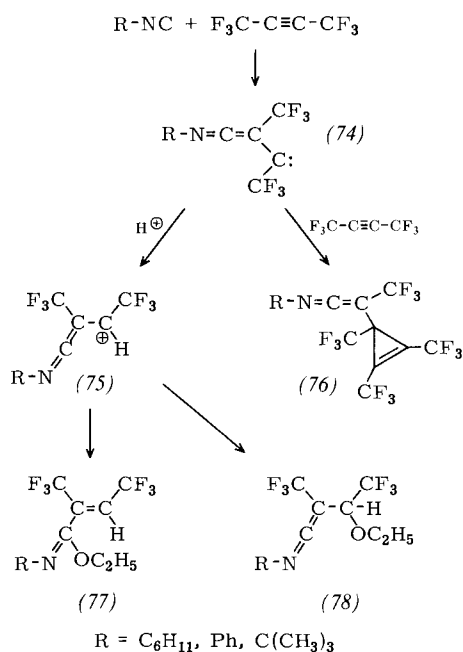


hexan nach. Das Ketenimin (72), das im rohen Photolysat durch seine Bande bei 2020 cm^{-1} identifiziert wurde, ist wahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der Bildung von α -Phenyl-isobutyronitril (73).

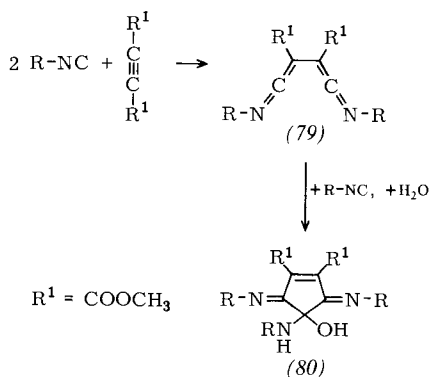
5. Ketenimine durch Additionsreaktionen von Isocyaniden

5.1. Addition von Isocyaniden an Alkine

Oakes, David und Nagel^[22] fanden, daß 2:1-Addukte von Hexafluor-2-butin und Isocyaniden, die sich in inerten Lösungsmitteln bilden, Cyclopropenyl-ketenimine (76) sind. Die stabilen, blaßgelben, isolierbaren Flüssigkeiten, die durch die Ketenimin-Kumulen-Absorption bei $4.80\text{ }\mu\text{m}$ identifiziert wurden, bilden sich über das Carben (74). Im protonischen Lösungsmittel Äthanol entsteht das Ketenimin (78).

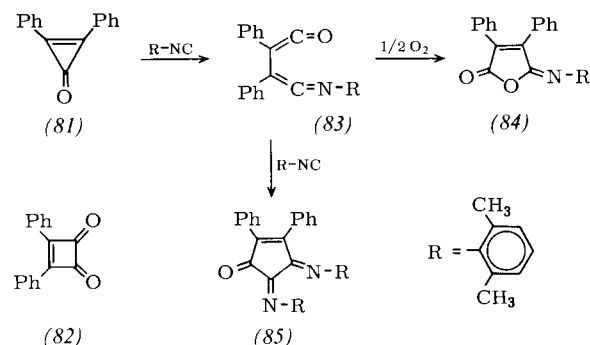


Takizawa et al.^[23] isolierten das Bis-ketenimin (79) mit 3% Ausbeute als Zwischenprodukt bei der Umsetzung eines Arylisocyanids mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.



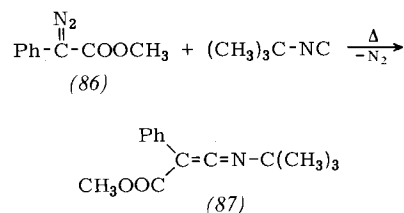
5.2. Addition von Isocyaniden an Cyclopropenone

Takizawa^[24] postulierte ein Ketenimin-Zwischenprodukt ebenfalls bei der Reaktion von Diphenyl-cyclopropenon (81) mit 2,6-Dimethylphenylisocyanid. Die bei dieser Reaktion isolierten Produkte (84) und (85) lassen sich durch intermediäres Auftreten der „Keten-ketenimine“ (83) erklären. Dieselben Produkte erhält man durch Addition des Diketons (82) an 2,6-Dimethylphenylisocyanid.

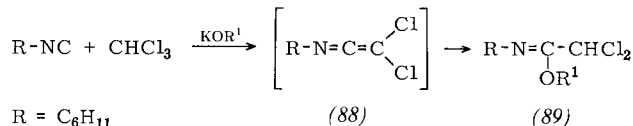


5.3. Addition von Isocyaniden an Carbene

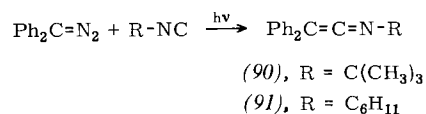
Ciganek^[25] zeigte, daß Carbene und Isocyanide, zwei Moleküle mit formal „zweiwertigem“ Kohlenstoff, unter Entstehung von Ketenimin miteinander reagieren können. Die thermische Spaltung von Methyl-phenyldiazoacetat (86) in tert.-Butylisocyanid ergab mit 51% Ausbeute das Ketenimin (87).



Ein früherer Versuch^[26], das Ketenimin (88) durch Umsetzen von Dichlorcarben (hergestellt aus Kaliumtrichloracetat in Alkohol) mit Cyclohexylisocyanid zu gewinnen, führte dagegen zum N-Cyclohexyl-dichloressigsäureimidester (89).

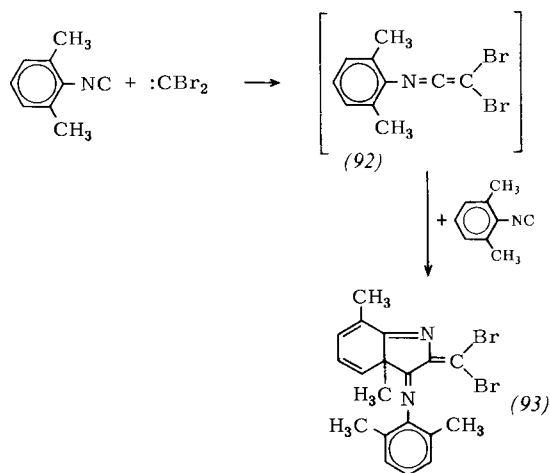


Boyer und Beverung^[27] photolysierten Diphenyldiazo-methan bei 253.7 nm in Gegenwart von Cyclohexylisocyanid, um Diphenylketen-N-cyclohexylimin (91) herzu-



stellen. Das Ketenimin ließ sich durch die Absorption bei 4.90 μm identifizieren; es wurde dann mit 50% Ausbeute in Form seines Amids isoliert. Green und Singer^[28] erhielten auf dem gleichen Wege die Ketenimine (90) und (91) mit 25–30 bzw. 45–50% Ausbeute.

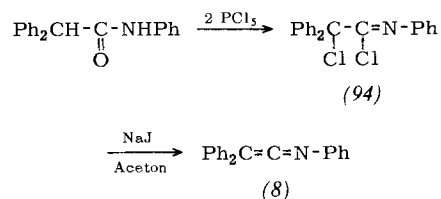
Takizawa und Obata^[24] beobachteten, daß 2,6-Dimethylphenylisocyanid mit Dibromcarben zu einem 7aH-Indol-Derivat (93) reagiert. Das Ketenimin (92) wird als Zwischenprodukt postuliert, um die Bildung des Endproduktes zu erklären.



6. Ketenimine durch einfache Eliminierungsreaktionen

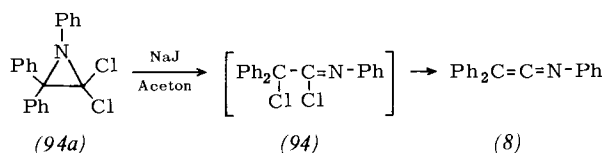
6.1. Dehalogenierung von α -Chlorimidsäurechloriden

Stevens und French^[29] fanden, daß α -Chlorimidsäurechloride (94), die sich leicht aus Amiden synthetisieren lassen, durch Natriumjodid in Aceton dehalogeniert werden können. Diese Dehalogenierungsmethode eignet sich für die Herstellung von Diaryl-*N*-alkyl- und Triaryl-ketenimininen, versagt jedoch bei der Herstellung von Ketenimininen, die am C-Atom dialkyl-substituiert sind. *p*-Nitrophenylketen-*N*-arylimine können durch Dehalogenierung, aber nicht durch Dehydrohalogenierung (siehe Abschnitt 6.2) erhalten werden. Singhal^[30] fand, daß die Dehalogenierung der α -Chlorimidsäurechloride auch durch metallisches Kupfer bei 20–50°C bewirkt werden kann, aber nicht durch Zink.



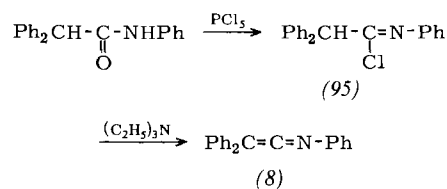
Bei einer neuen Variante der oben beschriebenen Methode^[31] verwendet man gem. Dichloraziridine (hergestellt durch Umsetzung von Iminen mit Dichlorcarben) als Vorstufen der α -Chlorimidsäurechloride. Durch Rückfluß-erhitzen des Dichloraziridins (94a) mit Natriumjodid in

Aceton entsteht direkt Triphenyl-ketenimin (8) in ausgezeichneter Ausbeute.

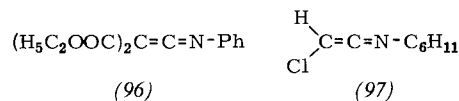


6.2. Dehydrohalogenierung von Imidsäurechloriden

Stevens und French^[32] fanden, daß Imidsäurechloride (95), die nur ein α -H-Atom enthalten, mit Triäthylamin zu Ketenimininen, z.B. (8), dehydrohalogeniert werden können. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion konnten durch Anwendung von Triphenylphosphan, Brom und Triäthylamin in siedendem Dichlormethan gesteigert werden^[33a]. Diese Methode ist besonders für die Herstellung von Ketenimininen geeignet, die am Ketenteil des Kumulens mit zwei aliphatischen Resten substituiert sind; sie wurde auch



zur Herstellung eines diäthoxycarbonyl-substituierten Ketenimins (96)^[33b] angewendet und soll sich ebenfalls zur Synthese des instabilen Chlorketenimins (97)^[52] eignen.



In Tabelle 6 sind die von Stevens und French^[32] verglichenen Ausbeuten an Ketenimininen bei der Dehydrochlorierungs- und der Dechlorierungsmethode wiedergegeben. Die Dehydrochlorierung erwies sich außer beim Diphenylketen-*N*-methylimin (100) als überlegen.

Tabelle 6. Vergleich der Synthesen von Stevens und French [32] für Ketenimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^3$.

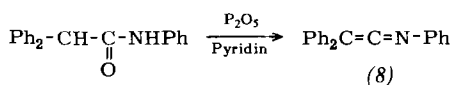
	R^1	R^2	R^3	Ausb. (%) (bez. auf Ausgangsamid)	
				Dehydrochlorierung	Dechlorierung
(98)	CH_3	CH_3	<i>p</i> -Tolyl	58.0	0
(99)	<i>n</i> - C_4H_9	C_2H_5	<i>n</i> - C_4H_9	57.0	—
(100)	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	2.4	42
(101)	C_6H_5	C_6H_5	<i>n</i> - C_4H_9	69.0	63
(102)	C_6H_5	C_6H_5	<i>p</i> -Tolyl	65.0	56

6.3. Abspaltung von Wasser aus sekundären Amiden

Stevens und Singhal^[34] fanden in der Wasserabspaltung aus sekundären Amiden mit Phosphorpentoxid und Pyridin eine brauchbare Methode für die Herstellung von Triaryl-ketenimininen wie (8); ausgenommen sind hierbei

die Verbindungen, bei denen die *N*-Arylgruppe einen stark elektronenanziehenden Substituenten, z.B. eine *p*-Nitrogruppe, enthält. Auch für die Synthese von Diarylketen-*N*-*n*-alkyliminen ist die Reaktion geeignet. Die von *Stevens* und *Singhal*^[34] hergestellten Diphenylketen-*N*-aryl- oder -*N*-alkylimine sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Die Methode der Wasserabspaltung kann dadurch modifiziert werden, daß man das Amid zunächst in das Thioamid überführt und dieses mit Quecksilberoxid behandelt^[35]. Bei einer anderen Variante benutzten *Singer* und *Davis*^[36] Triäthylamin anstelle von Pyridin als Base, um



ein Trialkyl-ketenimin herzustellen. In Tabelle 8 sind die von *Singer* und *Davis* synthetisierten Ketenimine aufgeführt. Die Methode der Wasserabspaltung eignet sich für die Erzeugung rein aliphatisch und dialiphatisch-*N*-aromatisch substituierter Ketenimine nicht so gut wie die Dehydrohalogenierung.

Tabelle 7. Von *Stevens* und *Singhal* [34] durch Abspaltung von Wasser hergestellte Diphenylketen-*N*-aryl(alkyl)-imine $\text{Ph}_2\text{C=C=N-R}$.

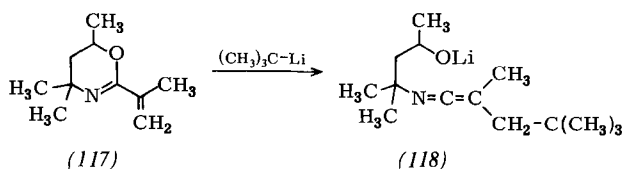
	R	Ausb. (%)
(102)	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	87
(103)	<i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	69
(104)	<i>p</i> -H ₃ CO-C ₆ H ₄	69
(105)	<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	84
(106)	<i>p</i> -H ₃ CS-C ₆ H ₄	75
(107)	<i>o</i> -H ₃ CO-C ₆ H ₄	67
(108)	<i>n</i> -C ₄ H ₉	50
(109)	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄	0
(110)	<i>p</i> -H ₃ CSO ₂ -C ₆ H ₄	30
(111)	tert.-C ₄ H ₉	0

Tabelle 8. Von *Singer* und *Davis* [36] durch Abspaltung von Wasser hergestellte Ketenimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C=C=N-R}^3$.

	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)
(112)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₁	18
(113)	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	20
(114)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	sek.-C ₄ H ₉	20
(115)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20
(116)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	sek.-C ₄ H ₉	25–30
(8)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	25–30

6.4. Ringöffnungsreaktion bei 2-Vinyl-1,3-oxazinen

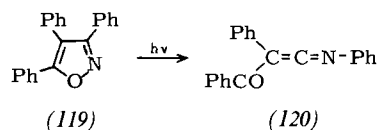
Meyers und *Kovelsky*^[37] erhielten bei Behandlung des Oxazin-Derivats (117) mit tert.-Butyl-lithium ein hygroskopisches Salz (118). Die starke IR-Absorption bei 2010 cm⁻¹ kennzeichnete dieses Salz als Ketenimin.



7. Ketenimine durch Umlagerungsreaktionen

7.1. Photolyse von Triaryl-isoxazolen

Schechter und *Kurtz*^[38] zeigten, daß Triphenyl-isoxazol (119) durch Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 300.0 oder 253.7 nm zum Benzoyl-phenylketen-*N*-phenylimin



(120) isomerisiert wird. Die Ausbeute an Verbindung (120) betrug 40%; die Methode erwies sich als rascher und bequemer Weg zur Herstellung eines Keto-ketenimins.

8. Ketenimine durch Eliminierung und Umlagerung

8.1. Zersetzung von Isoxazolium-Salzen durch Basen

N-tert.-Butyl-isoxazolium-Salze (121) mit einem H-Atom an C-4 wurden von *Woodward* und *Woodman*^[39] durch Behandlung mit Triäthylamin in isolierbare Keto-ketenimine (122) überführt. Ein sperriger, verzweigter Substituent R¹ ist für den Erfolg dieser Umsetzung nicht notwendig^[40] (Tabelle 9). Die gelben, öligen Keto-ketenimine, die bei 0°C stabil sind, wurden durch die charakteristische IR-Absorption der Kumulene bei 4.9 µm identifiziert sowie durch Umsetzung mit Aminen zu Acylketenaminalen (123), die mit Acylamidinen (124) tautomer sind. *Olafson* und *Marino*^[41] gaben vor kurzem einen Überblick über die Anwendung von Isoxazolium-Salzen für Peptidsynthesen.

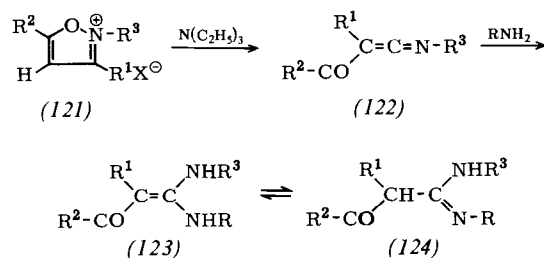


Tabelle 9. Isolierte Keto-ketenimine $\text{R}^2(\text{COC(R}^1)=\text{C=N-R}^3)$ (122).

R ¹	R ²	R ³	Lit.
H	CH ₃	tert.-C ₄ H ₉	[39]
CH ₃	Ph	tert.-C ₄ H ₉	[39]
Ph	H	CH(CH ₃)-Ph	[40]
CH ₃	Ph	CH ₂ Ph	[40]
CH ₃	Ph	Ph	[40]
H	H	tert.-C ₄ H ₉	[40]

8.2. Photolyse oder Pyrolyse von Vinylaziden

Smolinsky^[42] schloß aufgrund von IR-Banden im Gebiet von 4.9–5.0 µm auf die Bildung geringer Mengen (<5%)

Ketenimin (126) im Rohprodukt der Dampfphasenpyrolyse von Vinylaziden (125). Friedrich^[43] isolierte HCl-, Äthanol- und Anilin-Addukte von Keteniminen, die durch thermische Zersetzung von Aziden bei 60–70°C entstanden waren. Von besonderem Interesse ist das Ketenimin (130), das Tautomere des Cyanoforms. Das Tetramethylammonium-Salz von (130) läßt sich isolieren, wenn man die Reaktion in Aceton-Wasser ausführt. Harvey und Ratts^[44] haben die Ketenimine (131) und (132) in geringer Ausbeute durch Photolyse von Vinylaziden erhalten. Die Ketenimine können durch die IR-Bande bei 4.87 µm nachgewiesen werden; sie zersetzen sich aber beim Destillieren. Aus Vinylaziden hergestellte Ketenimine sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

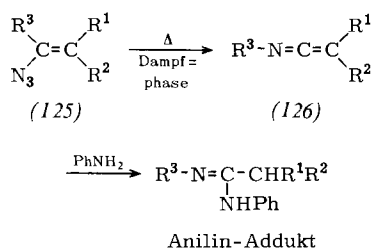


Tabelle 10. Aus Vinylaziden hergestellte Ketenimine $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^3$ (126).

	R ¹	R ²	R ³	Ausb. (%)	Lit.
(127)	H	H	Ph	5	[42] [a]
(128)	CN	CN	Ph	79	[43] [b]
(129)	CN	CN	CH ₃	58	[43] [b]
(130)	CN	CN	H	61	[43] [b]
(131)	COOC ₂ H ₅	H	CH ₃	20	[44] [c]
(132)	COOC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	20	[44] [c]

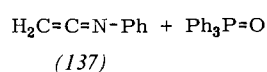
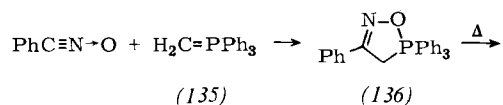
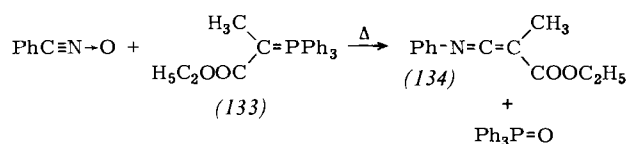
[a] Durch IR-Bande bei 4.9–5.0 µm identifiziert.

[b] Als HCl-Addukt isoliert.

[c] Durch IR-Bande bei 4.87 µm identifiziert.

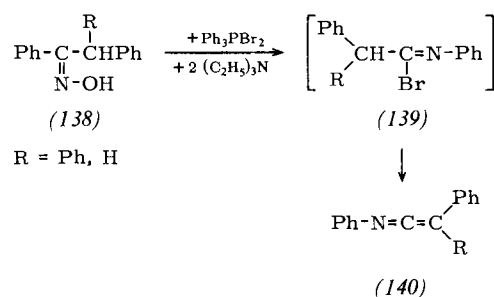
8.3. Reaktion von Nitriloxiden mit Phosphor-yliiden

Bestmann und Kunstmann^[45] fanden, daß Benzonitriloxid und das Äthoxycarbonyl-phosphoran (133) beim Erhitzen mit 68% Ausbeute zum Ketenimin (134) reagieren. Huisgen und Wulff^[46] stellten das Ketenimin (137) her, indem sie das Addukt (136) aus Benzonitriloxid und Methylentriphenylphosphoran (135) auf 130°C erhitzen. Das Ketenimin (134) ließ sich destillieren; das Ketenimin (137) wurde durch sein Anilin-Addukt identifiziert.



8.4. Umsetzung von Ketoximen mit Dibrom-triphenylphosphoran und Triäthylamin

Masaki, Fukui und Ohta^[47] behandelten das Oxim (138) bei Raumtemperatur mit Dibrom-triphenylphosphoran und zwei Äquivalenten Triäthylamin in Acetonitril. Das



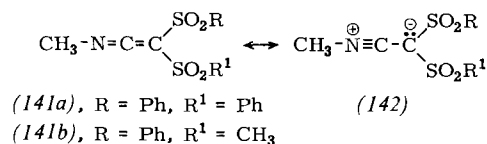
dabei erhaltene Ketenimin entsteht wahrscheinlich durch Abspaltung von HBr aus dem intermediär gebildeten Imidsäurebromid (139). Bei (140), R=H, beträgt die Ausbeute 75%.

9. Physikalische Eigenschaften der Ketenimine

Das Ketenimin-System hat möglicherweise eine analoge axiale Dissymmetrie wie das Allen-System; sie kann jedoch nur beobachtet werden, wenn die Konformationsisomeren des Ketenimins genügend stabil sind. Diese können durch Rotation der Iminogruppe oder durch Inversion des Stickstoff-Substituenten ineinander übergehen. Die Energieschwelle wurde zu ≤ 10 kcal/mol^[48] berechnet, was mit den bisherigen experimentellen Daten im Einklang steht.

9.1. Röntgen-Strukturuntersuchungen

Röntgen-Strukturuntersuchungen^[49–51] zeigten, daß bei Keteniminen wie (141) mit (stark elektronenanziehenden) Sulfonylgruppen im Ketenteil und einer Methylgruppe im Imineteil der Winkel $\text{CH}_3-\text{N}-\text{C}$ 180° beträgt. Ein höherer



Anteil der Resonanzstruktur (142) kann für die Linearität im kristallinen Zustand verantwortlich sein. Bei Ersatz der N-Methyl- durch eine N-Äthylgruppe verändert sich der Winkel $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}$ auf 144°.

9.2. NMR-Untersuchungen zur Stereochemie

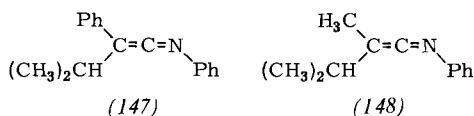
Der Versuch^[52], den Einfluß der Inversions- und Rotationsbarrieren auf die chemische Verschiebung der diastereotopen Methylen-Wasserstoffatome nachzuweisen,

blieb bei den Ketenimininen (143)–(146) (Tabelle 11) ohne Erfolg. Zwischen -60 und $+80^\circ\text{C}$ erschienen H^a , H^b und H^c , H^d im NMR-Spektrum magnetisch jeweils äquivalent.

Tabelle 11. Ketenimine, an denen diastereotopie H-Atome NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden sollten [52].

	R^1	R^2	R^3
(143)	Ph	CH_3	tert.- C_4H_9
(144)	Ph	Ph	tert.- C_4H_9
(145)	Ph	CH_3	Ph
(146)	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	tert.- C_4H_9

Jochims und Anet^[53] benutzten die NMR-Methode zur Bestimmung der Racemisierungsenergie bei den Verbindungen (147) und (148). Bei -113°C zeigen die Methylprotonen der Isopropylgruppe von (147) ein Doppel-

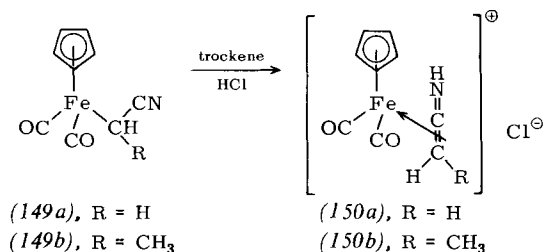


Dublett mit einer Differenz der chemischen Verschiebung von 4 Hz, entsprechend einer freien Aktivierungsenergie der Racemisierung von 9.1 ± 0.2 kcal/mol. Bei (148) ist der Wert auf 12.2 ± 0.3 kcal/mol erhöht.

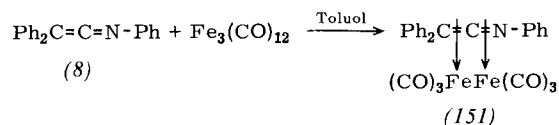
10. Metall-Komplexe der Ketenimine

10.1. Metall- π -Komplexe

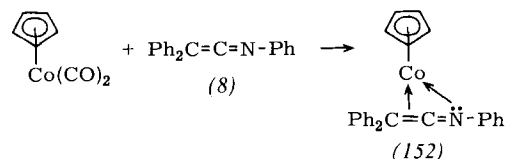
Der Ketenimin-Eisen- π -Komplex (150) wurde durch protonen-katalysierte Isomerisierung des σ -Komplexes (149) hergestellt^[54]. Die nicht komplexgebundene Iminogruppe kann durch die charakteristische IR-Bande bei 1554 cm^{-1} identifiziert werden.



Ein Eisen-Komplex, für den die Struktur eines Di- π -Komplexes (151) postuliert wurde^[55], bildet sich beim Erhitzen von Triphenyl-ketenimin (8) mit Dodecacarbonyltriseisen. Außerdem entsteht ein Dimeres des Ketenimins mit eingeschobenem CO, dessen Struktur noch unbekannt ist. Diphenylketen-*N*-methylimin (9) bildet mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ einen ähnlichen Di- π -Komplex.



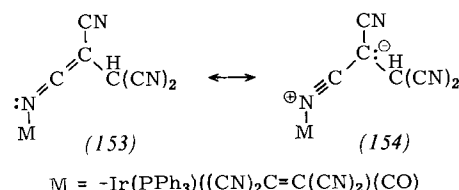
Im Gegensatz zum Di- π -ketenimin-Eisen-Komplex (151) steht der σ - π -Ketenimin-Kobalt-Komplex (152). Der luftbeständige Kobalt-Komplex kann an Aluminiumoxid chromatografiert werden und ist, anders als das freie



Ketenimin (8), gegen Hydrolyse resistent. Die Anwesenheit einer nicht komplexgebundenen Iminbindung läßt sich aus dem IR-Spektrum (Bande bei 1565 cm^{-1}) ableiten.

10.2. Keteniminato-Übergangsmetall-Komplexe

Inzwischen wurden mehrere Keteniminato-Übergangsmetall-Komplexe hergestellt, in denen eine Stickstoff-Übergangsmetall- σ -Bindung vorliegt^[56]. Röntgen-Unter-



suchungen zeigten, daß der Iridium-Komplex die Struktur (153) besitzt^[57]. Die Größe des Winkels $\text{Ir}-\text{N}-\text{C}$ von 162° deutet darauf hin, daß die Resonanzstruktur (154) relativ bedeutend ist.

11. Chemisches Verhalten der Ketenimine

Als formale Produkte der Wasserabspaltung aus Amidin werden die Ketenimine leicht in Amid-Derivate umgewandelt (siehe Tabelle 12). Sie addieren Amine unter Bildung von Amidinen (155)^[58], Wasser (säure-katalysiert) unter

Tabelle 12. Einige Reaktionen des Triphenyl-ketenimins (8).

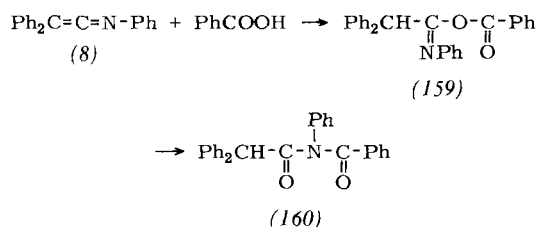
Umsetzung mit	Produkt	
PhNH_2	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{NPh}$	(155)
H_2S	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{S}$	(156)
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{O}$	(157)
$\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-$	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}(\text{NHPh})=\text{NPh}$	(158)
HCl	$\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)=\text{NPh}$	(95)
Cl_2	$\text{Ph}_2\text{C}-\text{C}(\text{Cl})_2=\text{NPh}$	(94)

Bildung von Amidinen (157), Alkohole (alkoholat-katalysiert) unter Bildung von Imidsäureestern (158) und Chlor unter Bildung von α -Chlorimidsäurechloriden (94)^[29]. Angewendet werden die Ketenimine, wie im Abschnitt 11.1 besprochen, als wasserabspaltende Agentien für verschiedene Zwecke.

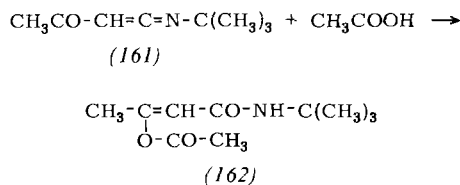
11.1. Ketenimine als wasserabspaltende Agentien

11.1.1. Aktivierung von Carboxygruppen mit Ketenimin

Triphenyl-ketenimin spaltet aus Dicarbonsäuren, z.B. Phthalsäure, unter Bildung von Anhydriden Wasser ab^[59]; Monocarbonsäuren reagieren zu *N*-Acyl-amiden (160) unter Umlagerung der intermediär entstehenden *O*-Acyl-imidsäuren (159). Die aus *N*-geschützten Aminosäuren erhaltenen Verbindungen (159) können mit Aminosäureestern Peptide bilden^[60]. Das aktivierte Acylierungsreagens (159) läßt sich reinigen und lagern; die Kupplungsreaktion gelingt in polaren und nichtpolaren Lösungsmitteln. Das Reagens (159) eignet sich auch zum Acylieren von Alkoholen.



Woodman und Davidson^[61] fanden, daß Acetylketen-*N*-tert.-butylimin (161) und Essigsäure mit 95% Ausbeute zum Acetylesther (162) reagieren. Um ein allgemein anwendbares Acylierungsreagens mit Enolester-Gruppierung darzustellen, genügt es, vom Isoxazolium-Salz (121) auszugehen. Vorstufe von (161) ist (121), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ (siehe Tabelle 9).



11.1.2. Synthese von Phosphorylierungsmitteln

Ein ausgezeichnetes Phosphorylierungsmittel vom Enolphosphat-Typ wird aus dem Isoxazolium-Salz (163) und Phosphorsäure erhalten. Zunächst entsteht unter Einwirkung von Basen das Acyl-ketenimin (164), das durch Phosphorsäure-monoester zum aktivierten Phosphorylierungsmittel (165) umgesetzt wird. Das Reagens wurde für die Synthese von Nucleotidestern (166) ($\text{R}^1\text{OH} = \text{Nucleotid}$) verwendet; diese Methode eignet sich vermutlich auch für die Synthese von Oligonucleotiden^[62]. Einige einfache, aus Isoxazolium-Salzen hergestellte Phosphate sind in Tabelle 13 aufgeführt.

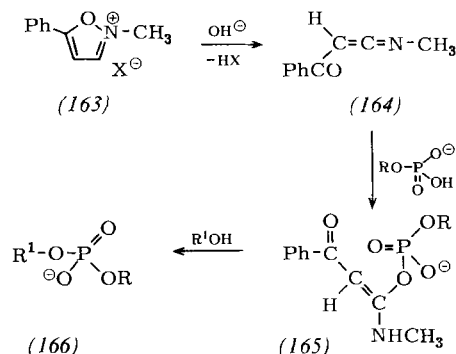
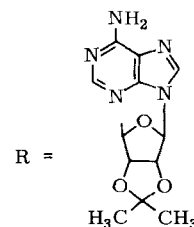
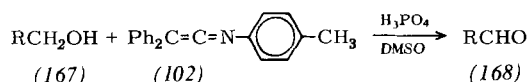


Tabelle 13. Aus Isoxazolium-Salzen hergestellte Phosphate (166) [62].

$\text{R}^1-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$ (166)		
R	R ¹	Ausb. (%)
CH ₃	Ph	89
C ₂ H ₅	Ph	70
(CH ₃) ₂ CH	Ph	73
PhCH ₂	Ph	81

11.1.3. Oxidationsreaktionen mit Ketenimin

Diphenyl-*N*-*p*-tolyl-ketenimin (102) wurde zu einer neuartigen Oxidation der 5'-Hydroxygruppe eines Adenosin-nucleosids (167) verwendet^[63]. Durch Einwirkung von Dimethylsulfoxid und Phosphorsäure auf das Ketenimin (102) entstand der Aldehyd (168) mit 60% Ausbeute.

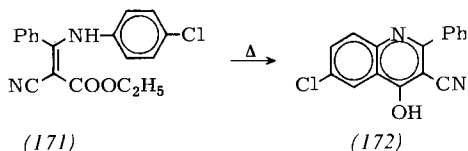
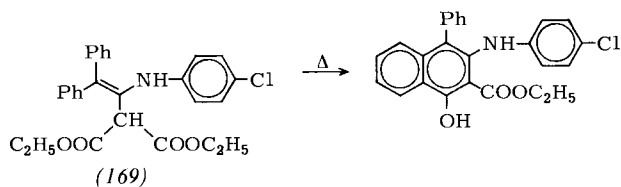


Das Verfahren wurde auch für die Oxidation von Hydroxysteroiden wie Testosteron und Cholesterin herangezogen^[64].

11.2. Anlagerung von Carbanionen und Grignard-Reagentien an Ketenimine

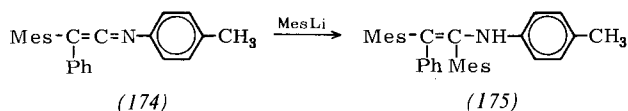
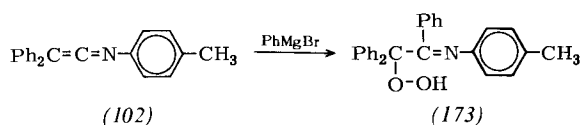
11.2.1. Reaktion mit Carbanionen

Das Anion des Malonsäure-diäthylesters wird an Triaryl-ketenimine unter Bildung der α,β -ungesättigten Verbindung (169) angelagert; analog ergibt das Anion des Cyanessigsäure-äthylesters Verbindung (171). Durch Pyrolyse erhält man aus den Addukten die Bicyclen (170) bzw. (172)^[65].



11.2.2. Reaktion mit Grignard-Verbindungen

Stevens und Gasser^[66] erhielten bei der Reaktion von Diphenylketen-*N-p*-tolylimin (102) mit Phenylmagnesiumbromid die Hydroperoxid-Verbindung (173). Mit



dem sterisch gehinderten Mesityl-phenylketen-*N-p*-tolylimin (174) und Mesityllithium wurde dagegen nur das Vinylamin-Derivat (175) gefunden.

11.3. Umwandlung von Ketenimininen in Nitrile

11.3.1. Spaltung der N—Sn-Bindung

N-Stannyl-ketenimine reagieren mit vielen Reagentien, die die Stickstoff-Zinn-Bindung spalten, unter Bildung substituierter Malonsäurenitrile^[15]. In Tabelle 14 sind die durch Spaltung des *N*-Tri-*n*-butylstannyl-ketenimins (44) erhaltenen Dinitrile aufgeführt.

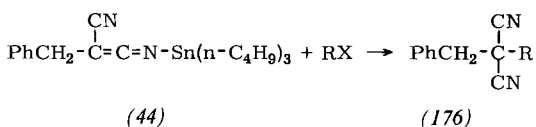
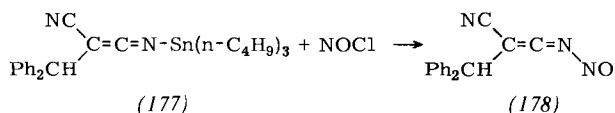


Tabelle 14. Dinitrile vom Typ (176) aus dem *N*-Stannyl-ketenimin (44).

R	X	Ausb. (%)
H	C ₂ H ₅ O	68
PhCH ₂	Br	85
CH ₂ =CH—CH ₂	Br	94
COOC ₂ H ₅	Cl	38
Ph ₃ C	Cl	67
Br	Br	90
PhCO	Cl	94

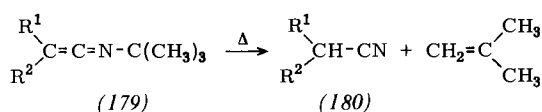
Vorläufige Untersuchungen^[67] deuten darauf hin, daß sich bei Spaltung der Sn—N-Bindung in (177) unter Ein-

wirkung von NOCl in Tetrahydrofuran eher das *N*-Nitroso-ketenimin (178) bildet als das entsprechende Nitril.



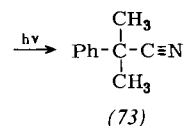
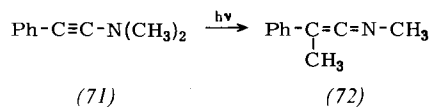
11.3.2. Pyrolytische und photolytische Spaltung von Ketenimininen

Einige Ketten-*N*-tert.-butylimine (179) wurden bei 145 bis 160°C in Chloroform zu Isobutylen und den Nitrilen (180) pyrolysiert^[68]. Daneben gelang die Spaltung der *N*-Alkyl-Bindungen bei Ketenimininen unter Nitril-Bildung



R¹ = Ph, R² = COOCH₃

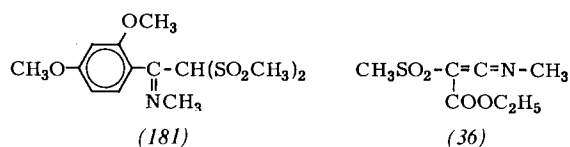
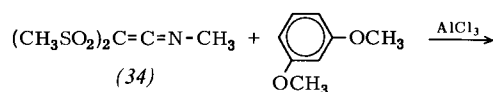
R¹ = CF₃, R² = CF₃



auch photolytisch. Bestrahlung des Inamins (71) mit Licht der Wellenlänge 254 nm in Cyclohexan^[71] ergab Spuren 2-Phenyl-isopropynitril (73), vermutlich über das Ketenimin (72) als Zwischenprodukt, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

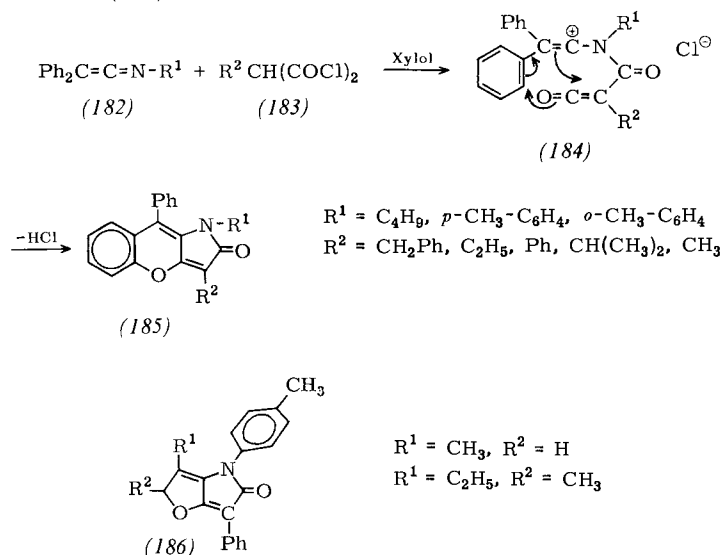
11.4. Lewis-Säure-katalysierte Substitution von Aromaten mit Ketenimininen

Dijkstra und Backer^[14a] fanden, daß das Ketenimin (34) mit Resorcin-dimethyläther in einer aluminiumchlorid-katalysierten Friedel-Crafts-Reaktion in Abwesenheit von Salzsäure das Imin (181) ergibt. Mit dem Ketenimin (36) gelingt dagegen keine ähnliche Addition.



11.5. Elektrophile Addition von Säurechloriden an Ketenimine

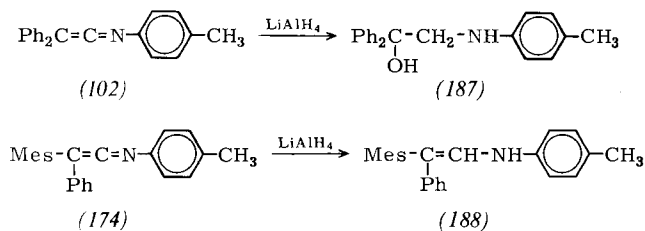
Die strukturell ungewöhnlichen Heterocyclen (185) wurden aus Ketenimininen (182) und monosubstituierten Malonsäurechloriden (183) in siedendem Xylol synthetisiert^[69]. Dimethyl- und Diäthylketen-*N-p*-tolylimine reagieren mit Phenylmalonsäurechlorid zu den Heterocyclen (186).



11.6. Reduktion der Ketenimine

11.6.1. Reduktion mit Hydriden

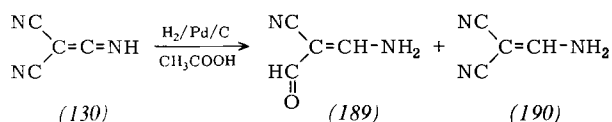
Stevens und Gasser^[66] fanden, daß bei der Reduktion von Diphenylketen-*N-p*-tolylimin (102) mit LiAlH_4 der Aminoalkohol (187) entsteht. Man nimmt an, daß diese Reaktion über eine Hydroperoxid-Verbindung verläuft.



Das sterisch gehinderte Mesityl-phenylketen-*N-p*-tolylimin (174) wurde durch LiAlH_4 zum stabilen Vinylamin (188) reduziert.

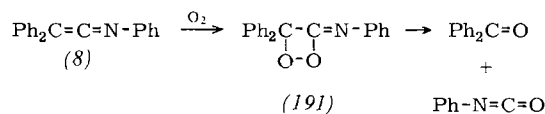
11.6.2. Katalytische Hydrierung

Die katalytische Reduktion des Cyanoforms (130) führt zu Produkten, die sich vom tautomeren Ketenimin ableiten^[70]. Isoliert wurden 3-Amino-2-cyan-acrolein (189) und 3-Amino-2-cyan-acrylnitril (190).

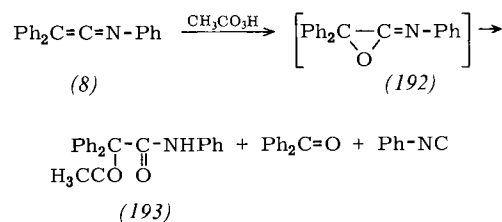


11.7. Oxidation der Ketenimine

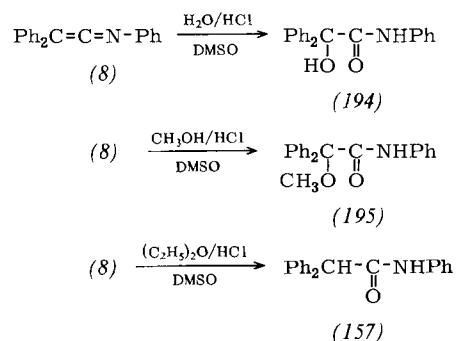
Die thermische Spaltung von Triphenyl-ketenimin (8) mit Sauerstoff führt zu Diphenylketon und Phenylisocyanat^[1]. Diese Produkte entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung des intermediär gebildeten Sauerstoff-Addukts (191).



Durch Oxidation mit Peressigsäure^[71] wird Triphenyl-ketenimin (8) zu Diphenylketon, Phenylisocyanid und einem α -Acetoxyamid (193) gespalten. Diese Spaltung, die vermutlich über ein α -Imino-epoxid (192) verläuft, ist formal eine umgekehrte Passerini-Reaktion.



Das α -Hydroxyamid (194) entsteht mit 92% Ausbeute aus dem Ketenimin (8) durch Einwirkung von wäßriger Salzsäure und Dimethylsulfoxid; mit methanolischer Salzsäure und Dimethylsulfoxid erhält man dagegen mit 70% Ausbeute ein α -Alkoxyamid (195). Bei Anwendung von



Äther, Dimethylsulfoxid und trockenem HCl fand bei der Aufarbeitung eine Hydrolyse zum Amid (157) statt; eine Oxidation des Ketenimins wurde nicht beobachtet^[72].

11.8. Photochemische $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloadditionen der Ketenimine

Ketenimine dürften sich in ihrer Fähigkeit, in Cycloadditionsreaktionen als π_2s -Komponenten zu fungieren, nicht wesentlich von Alkyl-äthylenen unterscheiden^[73]. Tatsächlich wurden einige viergliedrige Heterocyclen durch den photochemisch erlaubten $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Prozeß synthetisiert. Dieser Prozeß könnte in gewissen, hier beschriebenen Fällen mehrstufig verlaufen; es ist hier aber zweckmäßig, die electrocyclische Reaktion allgemein als erlaubte konzertierte Reaktion anzusehen.

11.8.1. Cycloaddition von Carbonylverbindungen

Bartlett und Singer^[74] beobachteten eine Photocycloaddition aromatischer Aldehyde und Ketone an die C=C-Doppelbindung von Dimethylketen-*N*-(2-cyan-isopropyl)imin (69) unter Bildung der 2- und 3-Imino-oxetane (196) und (197). Diejenigen Aldehyde und Ketone, die rasch ein Photoaddukt bilden, haben eine $n\pi^*$ -Konfiguration als niedrigsten Triplett-Zustand. Dementsprechend gab 1-Naphthaldehyd, bei dem der $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustand am niedrigsten liegt, keine Photocyclisation.

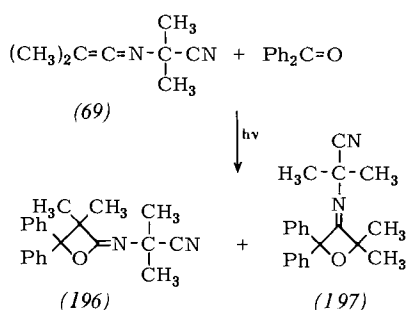


Tabelle 15 zeigt die Beziehung zwischen den Photoreaktionen der Verbindung (69) und der Energie, die erforderlich ist, um eine aromatische Carbonylverbindung vom Grundzustand in den Triplett-Zustand zu überführen. Ob sich ein 2- oder 3-Imino-oxetan bildet, hängt außerdem vom Keton ab.

Tabelle 15. Beziehung zwischen den Photoreaktionen des Dimethylketen-*N*-(2-cyan-isopropyl)imins (69) und den Triplett-Energien der Carbonylverbindungen.

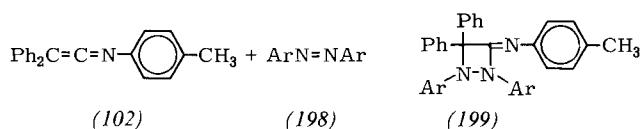
Carbonylverb.	E_{S-T}	Addukt	
		Ausb. (%)	Struktur
Cyclopropylphenylketon	—	0	—
Acetophenon	74	43	2-Imin + 3-Imin
Benzaldehyd	72	50	3-Imin
Benzophenon	70	95	2-Imin + 3-Imin
Fluoren	53	80	2-Imin
1-Naphthaldehyd	57 [a]	0	—

[a] Der niedrigste Triplett-Zustand entspricht einem $\pi\pi^*$ -Übergang.

Bei der Reaktion von Benzophenon und dem Ketenimin verläuft die Cyclisierung über einen reaktiven Triplett-Zustand des Ketons^[36]. Beim Fluoren jedoch sind an der Adduktbildung sowohl Singulett- als auch Triplett-Zustand beteiligt^[75].

11.8.2. Cycloaddition von Azobenzolen

Diphenylketen-*N*-*p*-tolylimin (102) addiert sich unter photolytischen Bedingungen^[76] an mehrere symmetrisch substituierte Azobenzole (198) unter Bildung der Diazetidinimine (199). Einige elektronenabgebende Substituenten am Azobenzol erhöhen die Cyclisierungsgeschwin-



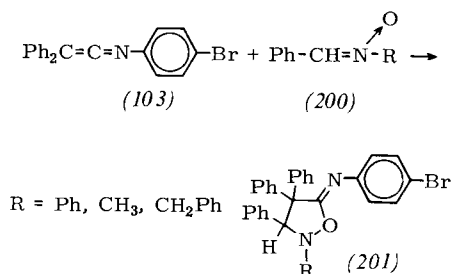
digkeit; die elektronischen Effekte der Substituenten scheinen aber weniger wichtig zu sein als die Stellung der Substituenten. Beispielsweise reagiert *o,o'*-Dihydroxyazobenzol nicht.

11.9. Thermische $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloadditionen

An der symmetrieeerlaubten konzertierten $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Reaktion können Ketenimine als $\pi 2_s$ -Komponenten teilnehmen – entweder durch Beanspruchung der C=C- oder der C=N-Bindung. Obwohl Triarylketenimine nicht außergewöhnlich reaktionsfreudig sind^[77], kennt man einige derartige Cycloadditionen. Als $\pi 4_s$ -Komponenten fungieren 1,3-Dipole.

11.9.1. Cycloaddition mit Nitronen

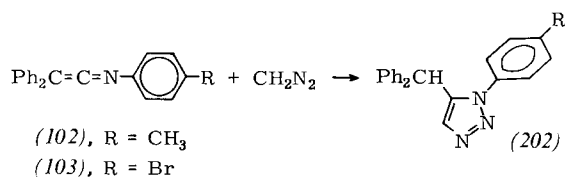
Einige 5-Imino-isoxazolidine (201) wurden durch Addition von Nitronen (200) an Diphenylketen-*N*-*p*-bromphenylimin (103) synthetisiert^[78]. Die Imino-isoxazolidin-Struktur wurde aufgrund bekannter Nitronreaktionen und



der Art, wie sich nucleophile Agentien an Ketenimine anlagern, postuliert. Die IR-Absorption bei 1680 cm⁻¹ und Fragmente mit den Massenzahlen $m/e = 347$ und 349 stützen die Zuordnung der heterocyclischen Struktur (201).

11.9.2. Cycloaddition mit Diazomethan

Die Triarylketenimine (102) und (103) reagierten mit Diazomethan unter 1,3-Addition an die Iminogruppe zu Produkten vom Typ (202)^[79]. Bei den anderen Bei-

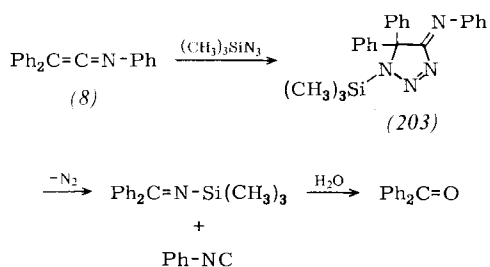


spielen für Cycloadditionen an Ketenimine ist dagegen immer die C=C-Doppelbindung beteiligt. Die 1,3-Cycloaddition gelang nicht mit Diazoäthan, Phenyl Diazomethan und Diphenyldiazomethan.

11.9.3. Cycloaddition mit Trimethylsilylazid

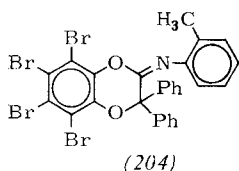
Trimethylsilylazid reagiert mit Triphenylketenimin (8) bei 24-stündigem Erhitzen auf 100°C^[80]. Die Hydrolyse

des Reaktionsgemisches ergab Diphenylketon und Phenylisocyanid, die wahrscheinlich durch Zersetzung des Cycloaddukts (203) entstehen.



11.9.4. Cycloaddition mit *o*-Chinonen

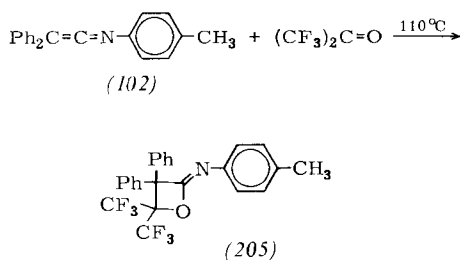
Diphenylketen-*N*-*o*-tolylimin reagiert mit perhalogenierten *o*-Chinonen über eine formale $[\pi_4s + \pi_2s]$ -Addition mit quantitativer Ausbeute zu Lacton-anilen der Formel (204)^[81].



11.10. Thermische $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloadditionen

11.10.1. Ketone und Ketenimine

Im Prinzip besitzen die Ketenimine, die als Vinylum-ylide angesehen werden können, eine ideale Konstitution, um in konzertierten thermischen $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Cycloadditionen *antarafacial* als π_2s -Komponente zu reagieren. Diese Art der Addition ist jedoch nicht leicht zu erzielen; z.B. gelang es nicht, Triphenyl-ketenimin mit Phenylisocyanat, Sulfen und Phenylsulfen umzusetzen^[82].

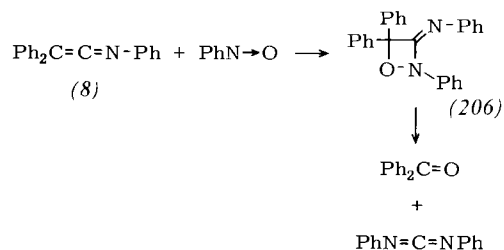


Dagegen bilden Diphenylketen-*N*-*p*-tolylimin (102) und Hexafluoracetone beim Erhitzen auf 110°C ein 2-Imino-oxetan-Addukt (205)^[83]. Wenn das 2-Imino-oxetan in einem konzertierten Prozeß entstanden ist, dürfte eine $[\pi_2s + \pi_2s]$ -Addition vorgelegen haben. Das 3-Imino-oxetan wurde nicht gefunden.

11.10.2. Nitroso-Verbindungen und Ketenimine

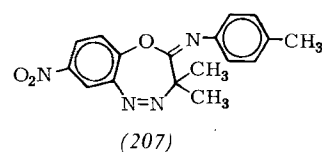
Nitrosobenzol reagiert mit Triphenyl-ketenimin in siedendem Chloroform zu Diphenylketon und Diphenylcarbodiimid^[84]. Das vermutete Zwischenprodukt 3-Imino-

oxazetidin (206) wurde in Lösung durch seine IR-Bande bei 1705 cm⁻¹ identifiziert.



11.11. Thermische $[\pi_6 + \pi_2]$ -Cycloadditionen

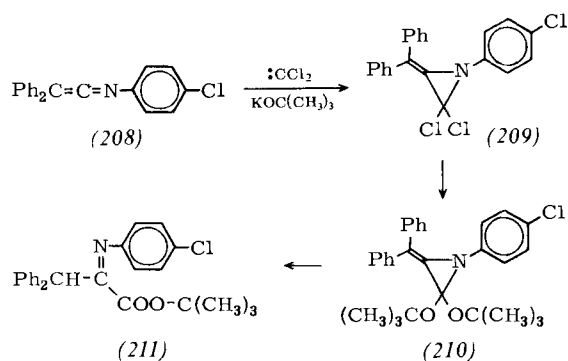
Halogen- oder nitrosubstituierte Diazo-*o*-chinone reagieren mit Dimethylketen-*N*-*p*-tolylimin in inerten Lösungsmitteln zu 2-Imino-1,4,5-benzooxadiazepinen



(207)^[85]. Die Bildung von Verbindung (207) ist formal eine $[\pi_6 + \pi_2]$ -Cycloaddition; ein konzertierter Ablauf ist nur möglich, wenn eine der beiden Komponenten *antara-facial* reagiert.

11.12. Cheletrope Reaktionen

Ichimura und Ohta^[86] postulierten die Addition von Dichlorcarben an das Ketenimin (208) unter Bildung von Verbindung (209), um die Entstehung des Imins (211) zu erklären. Es ist nicht bekannt, ob sich Dichlor-

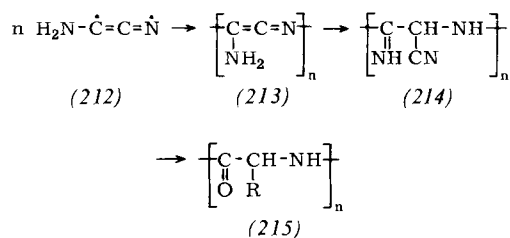


carben an die C=C- oder an die C=N-Doppelbindung anlagert; der vorgeschlagene Reaktionsverlauf muß daher als spekulativ angesehen werden.

12. Ketenimine bei der präbiologischen Proteinsynthese

Ketenimine wurden bei Studien zur chemischen Evolution herangezogen, um die präbiologische Proteinbildung zu erklären. Kliss und Mathews^[87] postulierten, daß Blau-

säure, die durch Sonneneinstrahlung auf eine Methan-Ammoniak-Atmosphäre entstand, zum 1,3-Diradikal Aminocyanmethylen (212) dimerisierte. Die Polymerisation dieses Diradikals führte dann zur Bildung von Polyaminoketenimininen (213)^[88].



Tautomerisierung von (213) und anschließende Addition von HCN ergibt ein stereoreguläres, helicales Polymer (214), das durch Hydrolyse und Decarboxylierung in Polyglycin (215) (R=H) übergeht. Polypeptide mit anderen Seitenketten bilden sich vor der Hydrolyse durch Reaktion der Nitrilgruppen des Polycyanids (214) mit Blausäure, Schwefelwasserstoff oder Acetylen – Substanzen, die vermutlich in der Uratmosphäre vorkamen. Mathews und Moser^[89] fanden eine Stütze für diese These: Bei der Polymerisation von Blausäure, die durch wasserfreies Ammoniak katalysiert wird und der eine stufenweise Hydrolyse folgt, entstehen Polypeptide, die wenigstens acht häufig vorkommende α -Aminosäuren enthalten.

Die genannte Polymerisationsfolge führte vermutlich zur Bildung einer vorwiegend aus Protein bestehenden Schicht, die sich in den Urozeanen der Erde anreicherte. Es ist anzunehmen, daß ähnliche Vorgänge noch heute auf dem Jupiter und auf anderen Planeten stattfinden, deren Atmosphäre aus Methan und Ammoniak besteht –, den molekularen Vorläufern der Blausäure und damit des Lebens.

Eingegangen am 2. Dezember 1970 [A 821]

Übersetzt von Dipl.-Chem. Johanna Förster, Ludwigshafen

- [1] H. Staudinger u. E. Hauser, *Helv. Chim. Acta* 4, 887 (1921).
- [2] W.S. Wadsworth u. W.D. Emmons, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1316 (1962).
- [3] M. Raasch, US-Pat. 3462489; *Chem. Abstr.* 71, 90831q (1969).
- [4] W. Bergmark u. G. Corcoran, *Abstr.* 159. ACS Nat. Meeting, Houston 1970, *Org. Chem.* No. 145.
- [5] a) H. Staudinger u. J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 619, 635 (1919); b) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53, 72 (1920).
- [6] S. Trippet u. D.M. Walker, *J. Chem. Soc.* 1959, 3874, zeigten, daß Ylide, die Wasserstoff am Ylid-Kohlenstoffatom tragen, mit Isocyanaten nicht zu Ketenimininen reagieren.
- [7] K.W. Ratts u. R.D. Partos, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6112 (1969).
- [8] G. Birum u. C. Mathews, *Chem. Ind. (London)* 1968, 653.
- [9] Y. Ohshiro, Y. Mori, T. Minami u. T. Agawa, *J. Org. Chem.* 35, 2076 (1970).
- [10] a) S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* 28, 217 (1963); b) ein Beispiel für eine Nitril-Ketenimin-Tautomerie bei der Reduktion eines Dinitromethylen-indols zu einem Cyan-indol findet sich bei B. Witkop, T. Spande u. A. Fontana, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6199 (1969).
- [11] M.S. Newmann, T. Fukunaga u. T. Miwa, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 873 (1960).
- [12] C.O. Parker, W.D. Emmons, A.S. Pagano, H.A. Rolewicz u. K.S. McCallum, *Tetrahedron* 17, 89 (1962).
- [13] F. Dewey, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4207.
- [14] a) R. Dijkstra u. H.J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* 73, 575, 695 (1954); b) F. Arndt u. L. Loewe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71B, 1627 (1938); c) F. Arndt, H. Scholz u. E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem.* 521, 95 (1936).

- [15] E. Miller, R. Sommer u. W.P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.* 718, 1, 11 (1968).
- [16] E. Abel, J. Crow u. J. Wingfield, *Chem. Commun.* 1969, 967.
- [17] C. Krüger u. E. Rochow, *Angew. Chem.* 75, 793 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 617 (1963).
- [18] R.D. Partos u. A.J. Speciale, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5068 (1965).
- [19] A. Foucand u. R. Leblanc, *Tetrahedron Lett.* 1969, 509.
- [20] a) P. Smith, J.E. Sheats u. P.E. Miller, *J. Org. Chem.* 27, 4053 (1962); b) M. Talat-Erben u. S. Bywater, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3710 (1955).
- [21] R. Selvarajan u. J.H. Boyer, *Chem. Commun.* 1970, 889.
- [22] T.R. Oakes, H. David u. F. Nagel, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4761 (1969).
- [23] T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki u. T. Yanagida, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3407.
- [24] N. Obata u. T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3404.
- [25] E. Ciganek, *J. Org. Chem.* 35, 862 (1970).
- [26] a) A. Halleaux, *Angew. Chem.* 76, 889 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 752 (1964); b) siehe auch R. Aumann u. E.O. Fischer, *Chem. Ber.* 101, 954 (1968).
- [27] J. Boyer u. W. Beverung, *Chem. Commun.* 1969, 1377.
- [28] J. Green u. L.A. Singer, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5093.
- [29] C.L. Stevens u. J.C. French, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 657 (1953).
- [30] a) G. H. Singhal, US-Pat. 3439037; *Chem. Abstr.* 71, 21892y (1969); b) G. H. Singhal u. H. Smith, *J. Chem. Eng. Data* 1969, 408.
- [31] K. Ichimura u. M. Ohta, *Tetrahedron Lett.* 1966, 807; *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 1933 (1967).
- [32] C.L. Stevens u. J.C. French, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 4398 (1954).
- [33] a) H. J. Bestmann, J. Lienert u. L. Mott, *Liebigs Ann. Chem.* 718, 24 (1968); b) P. Dimroth, 100 Jahre BASF, *Aus Forsch.* 1965, 131; *Chem. Abstr.* 65, 2377 (1966).
- [34] C. L. Stevens u. G. H. Singhal, *J. Org. Chem.* 29, 34 (1964).
- [35] K. Ichimura u. M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1874 (1970).
- [36] L. A. Singer u. G. A. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 598 (1967).
- [37] A. I. Meyers u. A. Kovelsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5887 (1969).
- [38] D. W. Kurtz u. H. Schechter, *Chem. Commun.* 1966, 689.
- [39] a) R. B. Woodward u. D. J. Woodman, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3169 (1966); b) R. B. Woodward u. R. A. Olafson, *ibid.* 83, 1007 (1961); *Tetrahedron Suppl.* 7, 515 (1966); c) D. Kemp u. R. B. Woodward, *Tetrahedron* 21, 3019 (1965).
- [40] D. J. Woodman u. Z. Murphy, *J. Org. Chem.* 34, 3451 (1969).
- [41] R. A. Olafson u. Y. L. Marino, *Tetrahedron* 26, 1779 (1970).
- [42] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* 27, 3557 (1962).
- [43] K. Friedrich, *Angew. Chem.* 79, 980 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 959 (1967).
- [44] G. R. Harvey u. K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* 31, 3907 (1966).
- [45] a) H. J. Bestmann u. H. Kunstmann, *Angew. Chem.* 78, 1059 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 1039 (1966); b) *Chem. Ber.* 102, 1816 (1969).
- [46] R. Huisgen u. T. Wulff, *Tetrahedron Lett.* 1967, 917.
- [47] M. Masaki, K. Fukui u. T. Ohta, *J. Org. Chem.* 32, 3564 (1967).
- [48] Z. Simon, F. Kerek u. G. Ostrogovich, *Rev. Roumaine Chim.* 13, 381 (1968).
- [49] P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* 7, 68 (1954).
- [50] R. K. Bullough u. P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.* 10, 233 (1957).
- [51] J. Daly, *J. Chem. Soc.* 1961, 2801.
- [52] R. A. Lloyd jr., *Dissertation Abstr. B* 1968, 943.
- [53] J. C. Jochims u. F. Anet, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5524 (1970).
- [54] J. Ariyaratne u. M. Green, *J. Chem. Soc.* 1963, 2976.
- [55] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, *J. Organometal. Chem.* 7, 339 (1967).
- [56] W. Beck, W. Hieber u. G. Neumair, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 344, 285 (1966); W. Beck, R. E. Nitzschmann u. H. S. Smedal, *J. Organometal. Chem.* 8, 547 (1967); S. R. Su, J. A. Hanna u. A. W. Wojcicki, *ibid.* 21, P 21 (1970).
- [57] J. Ricci, J. Ibers, M. Fraser u. W. Baddley, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3489 (1970).
- [58] C. L. Stevens, R. Freeman u. K. Noll, *J. Org. Chem.* 30, 3718 (1965).
- [59] C. L. Stevens u. M. M. Munk, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4065 (1958).
- [60] C. L. Stevens u. M. M. Munk, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4069 (1958).
- [61] D. J. Woodman u. A. Davidson, *J. Org. Chem.* 35, 83 (1970).

- [62] F. Cramer, H. Neunhoeffer, K. H. Scheit, G. Schneider u. J. Tennigkeit, *Angew. Chem.* 74, 387 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 331 (1962).
- [63] a) R. E. Harmon, C. V. Zenarosa u. S. K. Gupta, *Chem. Commun.* 1969, 327; b) *Tetrahedron Lett.* 1969, 3781.
- [64] a) R. E. Harmon, C. V. Zenarosa u. S. K. Gupta, *Chem. Ind. (London)* 1969, 1428; b) *J. Org. Chem.* 35, 1936 (1970).
- [65] K. Ichimura u. M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 40, 2135 (1967).
- [66] C. L. Stevens u. P. Gasser, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 6057 (1957).
- [67] J. Jappy u. P. N. Preston, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1157.
- [68] E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* 1969, 5179.
- [69] E. Ziegler, R. Schmid, H. Wittmann u. K. Petrutsche, *Monatsh. Chem.* 98, 1954 (1967).
- [70] S. Trofimenko, *J. Org. Chem.* 28, 2755 (1963).
- [71] H. Kagen u. I. Lillien, *J. Org. Chem.* 31, 3728 (1966).
- [72] I. Lillien, *J. Org. Chem.* 29, 1631 (1964).
- [73] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).
- [74] L. A. Singer u. P. D. Bartlett, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1887.
- [75] a) L. A. Singers u. G. A. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 158, 598, 941 (1967); b) L. A. Singer, G. A. Davis u. V. P. Muralidharan, *ibid.* 91, 897 (1969).
- [76] M. W. Barker u. M. E. Coker, *J. Heterocycl. Chem.* 4, 155 (1967).
- [77] a) G. R. Krow u. D. Koga, unveröffentlicht. Versuche, bei Diphenylketen-*N*-phenylimin [$\pi^4_s + \pi^2_s$]-Cycloadditionen mit Tetrachlor-5,5-dimethoxycyclopentadien oder 1,4-Diphenyltetrazin [77b] zu erhalten, waren erfolglos; b) die stärker basischen Inamine und Enamine bilden mit 1,4-Diphenyltetrazin schnell Addukte; P. Roffey u. J. Verge, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 497 (1969).
- [78] M. W. Barker u. J. H. Gardner, *J. Heterocycl. Chem.* 5, 881 (1968).
- [79] M. W. Barker u. J. H. Gardner, *J. Heterocycl. Chem.* 6, 251 (1969).
- [80] S. Washburne, W. Peterson u. G. R. Krow, unveröffentlicht.
- [81] W. Ried u. W. Radt, *Liebigs Ann. Chem.* 688, 174 (1965).
- [82] a) G. R. Krow u. J. McCormick, unveröffentlicht; b) Inamin-Sulfen-Cycloadditionen wurden jedoch u. a. beschrieben von M. Kuehne u. P. Sheeran, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968); M. Rosen, *Tetrahedron Lett.* 1969, 647; c) Enamin-Sulfen-Cycloadditionen siehe G. Stork u. I. Borowitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 313 (1962); G. Opitz u. H. Adolph, *Angew. Chem.* 74, 77 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 113 (1962); d) G. Opitz, *Angew. Chem.* 79, 161 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 107 (1967), berichtete, daß sich Diphenylketen und Sulfen nicht miteinander umsetzen ließen.
- [83] A. Weidler-Kubaneck u. M. Litt, *J. Org. Chem.* 33, 1844 (1968).
- [84] G. R. Krow u. J. McCormick, unveröffentlicht.
- [85] W. Ried u. R. Junker, *Liebigs Ann. Chem.* 696, 101 (1966).
- [86] K. Ichimura u. M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 43, 1874 (1970).
- [87] R. M. Kliss u. C. N. Mathews, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 48, 1300 (1962).
- [88] Ketenimin-Absorptionen wurden auch bei der durch Licht und Peroxide oder durch ionisierende Strahlung katalysierten Polymerisation von Acrylnitril gefunden; W. Deichert u. M. Tobin, *J. Polymer Sci.* 54, S 39 (1961); C. A. Levine u. G. H. Harris, *ibid.* 62, S 100 (1962); C. Schneider, J. Herz u. D. Hummel, *Makromol. Chem.* 56, 228 (1962); C. Schneider u. J. Herz, *ibid.* 73, 128 (1964); J. C. Crosthwaite, J. McLeskey u. P. Smith, *Can. J. Chem.* 40, 1879 (1962).
- [89] C. N. Mathews u. R. E. Moser, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 56, 1087 (1966).

Methoden und Anwendungen der kernmagnetischen Doppelresonanz

Von Wolfgang von Philipsborn^[*]

In Doppelresonanzspektren werden Übergänge zwischen Energieniveaus eines Kernspinsystems in Gegenwart zweier (oder auch mehrerer) oszillierender Magnetfelder gemessen. Auf solchen Experimenten beruht eine der heute wichtigsten Meßtechniken der NMR-Spektroskopie. Je nach der gewählten Methode lassen sie sich zur Entwirrung komplexer Spektren, zur Bestimmung verdeckter oder intensitätsschwacher Resonanzen, zur Ermittlung der relativen Vorzeichen von Kopplungskonstanten, bei stereochemischen oder kinetischen Untersuchungen einsetzen. Dieser breite, sich ständig erweiternde Anwendungsbereich der Doppelresonanz wird anhand spezifischer Beispiele erläutert.

1. Einleitung

Die Kernresonanzspektroskopie ist heute ein wesentlicher Teil der Molekülspektroskopie und ein unentbehrliches Hilfsmittel bei der Erforschung der Strukturen von organischen und anorganischen Verbindungen. Mehrere Fortschrittsberichte über verschiedene Aspekte dieses Gebietes sind in dieser Zeitschrift erschienen^[1-6]. In den letzten Jahren haben insbesondere die Entwicklung und Anwendung von Doppel- und Mehrfachresonanzmethoden große Fortschritte gemacht. Im folgenden wird deshalb ver-

sucht, die für den Chemiker wichtigsten Methoden zu beschreiben und ihre Anwendungen bei der Spektralanalyse sowie zur Lösung von Strukturfragen aufzuzeigen. Die außerordentlich reichhaltige Literatur verbietet jedoch eine umfassende Darstellung, und die Beispiele wurden daher vor allem nach ihrem illustrativen Charakter ausgewählt.

2. Phänomenologie und instrumentelle Grundlagen

In Doppelresonanzexperimenten werden Übergänge zwischen Energieniveaus eines Kernspinsystems, welches sich in einem polarisierenden statischen Magnetfeld H_0 befindet, in Gegenwart zweier oszillierender Magnetfelder H_1

[*] Prof. Dr. W. v. Philipsborn
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)