

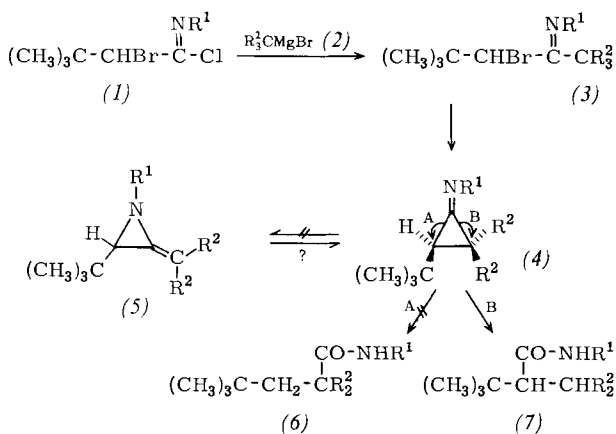
ester extrahiert [im Falle von (5) nach vorherigem Ansäuern!]. Wenn nötig, entfärbt man mit Tierkohle, trocknet über MgSO_4 und dampft ein. Die anfallenden Öle kristallisieren nach kurzem Stehen.

Eingegangen am 14. Juni 1971 [Z 458 b]

Cyclopropanimine. Eine neue Variante der Favorskii-Reaktion^[**]

Von Helmut Quast, Edeltraud Schmitt und Rolf Frank^[*]

Während die thermische Valenzisomerisierung einer Reihe von Heteromethylen-cyclopropanen gesichert ist^[1], blieb die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Umlagerung bisher im Bereich der Spekulation^[2,3], nicht zuletzt, weil Cyclopropanimine trotz mehrerer Synthesversuche unzugänglich waren^[4]. Wir berichten hier über die erste Darstellung eines Cyclopropanimins und eine neue Variante der Favorskii-Reaktion. Da diese Umlagerung von α -Halogenketonen bekanntlich über Cyclopropanone verläuft^[5,6], sollte eine 1,3-Eliminierung im Falle der (bisher unbekannten) α' -unsubstituierten α -Halogenketimine vom Typ (3) einen Zugang zu Cyclopropaniminen eröffnen, die bisher nur als Zwischenstufen postuliert worden waren^[2,3,6,7].



	R ¹	R ²
a	2,4-Dimethyl-3-pentyl-	H
b	2,4-Dimethyl-3-pentyl	D
c	Methyl-	H
d	Isopropyl	H
e	tert.-Butyl	H

Aus den Imidsäurechloriden (1a)–(1d), die aus den Amiden und überschüssigem Thionylchlorid erhalten werden, und der Grignard-Verbindung (2) entstehen in Äther bei tiefer Temperatur in hoher Ausbeute die Imine (3a)–(3d). Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran überführt (3a) und (3b) mit 93–96% Ausbeute in (4a) bzw. (4b) (Kp = 20–22°C/10^{−3} Torr). (3c) und

(3d) geben die gleiche Reaktion, wie das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt.

Die Cyclopropanimin-Struktur von (4a) und (4b) ist durch Elementaranalyse und Basenäquivalentgewicht sowie IR-, NMR- und Massenspektren gesichert. (4a), IR^[8]: 3050 (CH₂), 1773 (C=N), 973, 1013, 1031 cm^{−1} (Cyclopropanring). Im NMR-Spektrum^[8] sind die Signale von R¹ bei 0.73–0.91 (12 H/m), 1.75–2.19 (2 H/m) und 2.61 ppm (J = 6.0 Hz, 1 H/t), ein tert.-Butyl-Singulett bei 0.96 ppm und ein Multiplett der Ringprotonen bei ca. 0.9–1.7 ppm zu erkennen. Das Massenspektrum zeigt neben einem schwachen Molekülsignal Fragmente der Zusammensetzung M–CH₃, M–C₃H₇, M–C₄H₉ und R¹ (50%). (4b), IR^[8]: 2295 (CD₂), 940, 977, 1043, 1064 cm^{−1} (Cyclopropanring). NMR^[8]: Anstelle des Multipletts der Ringprotonen leicht verbreitertes Singulett bei 1.56 ppm (1 H).

Thermolyse und Hydrolyse stützen unabhängig die Struktur (4). (4a) bleibt beim Erhitzen auf 130°C unverändert. Nach 27 Std. bei 150°C ist quantitativ Zerfall in tert.-Butyläthylen^[9] und 2,4-Dimethyl-3-pentyl-isocyanid^[9] eingetreten. Die bei einer Valenzisomerisierung zu erwartenden Methylenaziridine [z.B. (5a)] konnten auch nicht in Spuren (<0.5%) nachgewiesen werden. Es existiert daher entweder kein energetisch günstiger Weg zu den heterocyclischen Isomeren oder diese sind um mehr als 3 kcal instabiler als (4a). Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gange.

Die kürzlich beschriebene^[3], allerdings unbestätigte^[10] Isolierung von (6e) bei der Reaktion von 1,3-Di-tert.-butyl-aziridinon mit Methylmagnesiumjodid und anschließender Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniumchlorid gab Anlaß zur Postulierung der Reaktionsschritte (5e) → (4e) → (6e). Das von (4e) nur wenig verschiedene (4a) läßt sich selbst nach 24-stündiger Behandlung mit wäßrigem Ammoniumchlorid noch in 66% Ausbeute rückgewinnen. Die Hydrolyse von (4a) und (4b) erfordert drastische Bedingungen (KOH in Dioxan-Wasser, 24 Std., 100°C) und ergibt 70% (7a)^[9] bzw. (7b). Das auf unabhängigem Wege dargestellte (6a) ist bei der Hydrolyse dünnschichtchromatographisch nicht nachweisbar. Diese Regiospezifität der Ringöffnung von (4) (Weg B) findet ihre Parallele im Verlauf der Favorskii-Umlagerung^[5,6]. Die beschriebene Variante dieser Reaktion eröffnet neue präparative Möglichkeiten.

Eingegangen am 6. Juli 1971 [Z 450]

[*] Doz. Dr. H. Quast, E. Schmitt und Dipl.-Chem. R. Frank
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse sind der Diplomarbeit von R. Frank, Universität Würzburg 1971, entnommen und wurden auf der Chemie-Dozententagung in Hamburg am 18. März 1971 vorgetragen.

[1] H. Quast u. E. Schmitt, Chem. Ber. 103, 1234 (1970), und dort zit. Arbeiten; D. B. Sclove, J. F. Pazos, R. L. Camp u. F. D. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7488 (1970); F. D. Greene, W. R. Bergmark u. J. F. Pazos, J. Org. Chem. 35, 2813 (1970).

[2] J. A. Deyrup u. R. B. Greenwald, Tetrahedron Lett. 1966, 5091.

[3] J. C. Sheehan u. M. M. Nafissi-V., J. Amer. Chem. Soc. 91, 4596 (1969).

[4] N. J. Turro u. W. B. Hammond, Tetrahedron Lett. 1967, 3085; R. F. Bleiholder u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2131 (1968); T. R. Oakes, H. G. David u. F. J. Nagel, ibid. 91, 4761 (1969); A. B. Levy u. A. Hassner, ibid. 93, 2051 (1971).

[5] A. S. Kende, Org. Reactions 11, 261 (1960).

[6] N. J. Turro, Accounts Chem. Res. 2, 25 (1969).

[7] H. U. Hostettler, Helv. Chim. Acta 49, 2417 (1966).

[8] Ohne Lösungsmittel aufgenommen.

[9] Identifiziert durch Vergleich mit authentischer Substanz.

[10] E. R. Talaty, A. E. Dupuy jr., C. K. Johnson, T. P. Pirotte, W. A. Fletcher u. R. E. Thompson, Tetrahedron Lett. 1970, 4435. Authentisches (6e), Fp = 161.8°C, hat andere IR- und NMR-Daten als die in [3] als (6e) angesprochene Verbindung vom Fp = 96–97°C.