

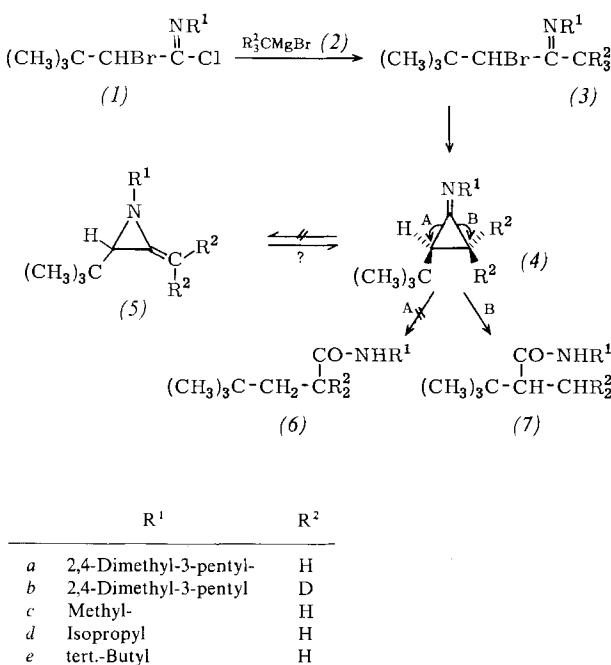
ester extrahiert [im Falle von (5) nach vorherigem Ansäuern!]. Wenn nötig, entfärbt man mit Tierkohle, trocknet über $MgSO_4$ und dampft ein. Die anfallenden Öle kristallisieren nach kurzem Stehen.

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 Heteromethylencyclopropanen gesichert ist^[1], blieb die Methylenaziridin-Cyclopropanimin-Umlagerung bisher im Bereich der Spekulation^[2,3], nicht zuletzt, weil Cyclopropanimine trotz mehrerer Syntheseversuche 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].



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) ($K_p = 20\text{--}22^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr). (3c) und

[*] 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 Chemiedozententagung in Hamburg am 18. März 1971 vorgetragen.

(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 (CH_2), 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 $M-CH_3$, $M-C_3H_7$, $M-C_4H_9$ und $R^1(50\%)$. (4b), IR^[8]: 2295 (CD_2), 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-aziridin 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 dünnenschichtchromatographisch 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]

[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), $F_p = 161.8^\circ\text{C}$, hat andere IR- und NMR-Daten als die in [3] als (6e) angesprochene Verbindung vom $F_p = 96\text{--}97^\circ\text{C}$.