

schen +30 und -85°C] wird jedoch durch Gasphasen-pyrolyse (400°C) präparativ (Ausbeute >80%) zugänglich^[6]. Die im Falle der Analogen (1) und (3) konstatierte, die σ -Strukturen stabilisierende Wirkung des Sauerstoffringgliedes findet in der Stabilität von (14) eine eindrucksvolle Bestätigung. Als 6-Hydroxy-1,4-dioxocin (16) [NMR (CDCl₃; 30°C) τ =4.8 (1 H, J=7.5; 2.0 Hz); 5.7 (1 H; J=7.5; 2.5 Hz); 6.1-6.6 (3 H; M); 6.6-6.8 (1 H; M)] sprechen wir vorläufig das selektiv bei der säurekatalysierten Isomerisierung von (14) (CF₃CO₂H; 30°C) entstehende Produkt an^[7]. Wegen seiner geometrischen Eigenschaften schien uns der „Kronenäther“ (14) prädestiniert für die Komplexbildung mit Metallionen^[8]. In der Tat konnten mit mehreren Metallsalzen mehr oder weniger stabile Komplexe erhalten werden. Beispielsweise liefert (14) mit KJ (Aceton) einen kristallinen 2:1-Komplex [farblose Nadeln; Zersetzung ab 180°C in braune Schmelze (nicht Ausgangskomponenten); MG=418.2, Ber.: C 34.46, H 2.89; Gef. C 34.26, H 3.08; IR (KJ): 3226, 1376, 1280, 1238, 1099, 1071, 999, 896, 843, 746 cm⁻¹], für den sich eine Struktur mit oktaedrischer Koordination am Zentralatom [z. B. (17), M⁽⁺⁾=K⁽⁺⁾] anbietet^[9].

Die Strukturen aller neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse, sowie UV-, IR-, MS^[10] und NMR-Daten (Tabelle 1) belegt^[11].

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (9), (10), (11), (12) und (13).

| Verb. | 1-H (6-H) | 2-H (5-H) | 3-H (4-H) | 7-H (OH) |
|------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| (9) | 6.8 (2, M) | 7.5 (4, M) | 4.5 (2, M) | |
| (10) Fp=118°C | 6.1 (6.3) (1, M) | 5.0 (5.1) (1, M) | 4.1-4.4 (2, M) | |
| (11) Fp=98°C | 6.3 (2, M) | 5.1 (2, M) | 4.2 (2, M) | |
| (12) Fp=93°C | 6.2 (2, br. S) | 5.5 (2, M) | 5.8 (2, M) | (7.4) (2, br. S) |
| (13) Fp=84°C | (5.5-5.8) (1, M) | (5.5-5.8) (1, M) | | (6.8-7.3) (1, M) |
| | | | | 6.2-6.8 (4, M) |

Verbindung (14):

UV (Wasser): 215 nm Endabsorption.

IR: Das in KJ registrierte Spektrum ist praktisch identisch mit dem Spektrum des KJ-Komplexes, was auf eine Komplexbildung in der KJ-Tablette hinweist. (Perchlorbutadien): 3021, 1447, 1426, 1410, 1383, 1282, 1253 cm⁻¹; (Nujol): 1064, 1054, 1001, 995, 894, 779, 769 cm⁻¹.

MS: m/e=126 (M⁺); 125; 97 (-HCO); 84, 81, 71, 69, 68 (100%); metastabile Spalten bei: 49 (97-CO), 37 (126-C₂H₂O₂); 24.5 (69-CO).

NMR: CDCl₃ (30°C): τ =6.5 (S); CD₃CN (30°C): τ =6.6 (S). Die ¹³C-H-Kopplungskonstante von 186 Hz (CD₃CN; 80°C) ist nur sehr geringfügig verschieden von den für einfache Oxirane bekannten Werten^[12].

Eingegangen am 9. August 1972 [Z 711b]

[1] H. Prinzbach u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972), dort frühere Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972).

[2] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[3] Nach einer persönlichen Mitteilung (11. Juli 1972) von Prof. E. Vogel, Köln, ist (14) auf dem gleichen Weg erhalten worden. Intensiven Bemühungen, (14) aus Benzoloxid [4] unter Ausnutzung einer eventuellen *cis*-dirigierenden Wirkung des Epoxidsauerstoffs [2] zu erhalten, war bisher kein eindeutiges Ergebnis beschieden (H. Prinzbach u. D. Forster, unveröffentlicht).

[4] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[5] M. Tiffeneau u. R. Tschauder, C. R. Acad. Sci. 212, 581 (1941).

[6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, unveröffentlicht.

[7] R. Schwesinger, L. Knothe u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht; siehe E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972). Gegenüber nucleophilen Partnern (RO⁻, RR'NH, RS⁻, RR'CH⁻) zeigt (14) die erwartete Reaktionsbereitschaft. Versuche zur Synthese von „Benzoltriaimin“, „Benzoltrisulfid“ oder carbocyclischen „*cis*-Tris- σ -homobenzol-Zerbindungen“ über geeignete Substitutionsprodukte von (14) sind im Gange.

[8] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).

[9] Röntgen-Strukturanalysen dieses und weiterer Komplexe sind in Angriff genommen.

[10] Herrn Dozent Dr. H. Achenbach danken wir für die Aufnahmen der Massenspektren.

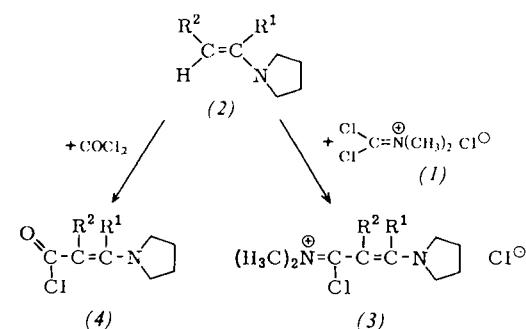
[11] Über die PES-Untersuchungen wird in einer gemeinsamen Arbeit mit Prof. Heilbronner, Basel, und Prof. Vogel, Köln, berichtet.

[12] Äthylenoxid: 175.2 Hz [N. Sheppard u. J. J. Turner, Proc. Roy. Soc. A 254, 506 (1951)]; *trans*-1,4-Cyclohexadien-dioxid: 183 Hz (R. Schwesinger, L. Knothe u. H. Prinzbach, unveröffentlicht).

Reaktionen von Enaminen mit *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethyl-ammoniumchlorid^[11]

Von Heinz Günter Viehe, Thérèse van Vyve und Zdenek Janousek^[*]

Das äußerst elektrophile Salz (1) reagiert mit Enaminen (2), welche in β -Stellung Wasserstoff tragen, zu den Amidchloriden (3). Tabelle 1 gibt einige Beispiele. Damit verhält sich (1) wie Phosgen, das mit (2) β -(Chlorcarbonyl)-enamine (4) liefert^[12], und wie Vilsmeier-Reagentien^[13].

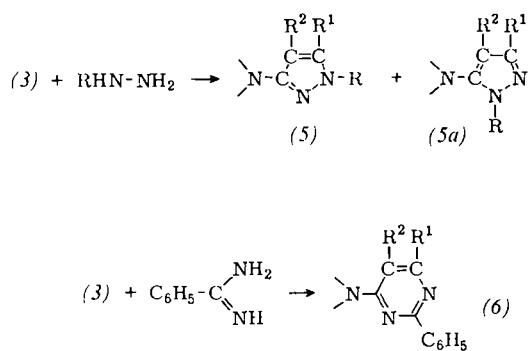


Die Verbindungen (3) reagieren wie (4) mit Dinucleophilen wie Hydrazin und Amidinen zu den Aminopyrazolen vom Typ (5) und (5a) bzw. zu den Aminopyrimidinen (6).

[*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dipl.-Chem. Th. van Vyve und Dr. Z. Janousek
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
96, Naamsestraat, B-3000 Louvain (Belgien)

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ (3).

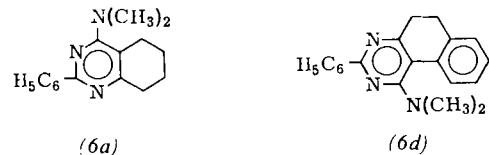
| R ¹ | R ² | Ausb. (%) | UV in CH ₂ Cl ₂ λ _{max} (nm) | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----|
| (3a) | —(CH ₂) ₄ — | 95 | 389 | |
| (3b) | —(CH ₂) ₂ — | 90 | 370 | |
| (3c) | H | C ₆ H ₅ | 92 | 366 |
| (3d) | —(CH ₂) ₂ —o-C ₆ H ₄ — | 96 | 387 | |



Lösungsmittel zu etwa zwei Dritteln und gibt einen Überschuß wasserfreien Äthers hinzu. Das Produkt (3) scheidet sich als orangefarbenes oder gelbes Öl ab, das in einigen Fällen kristallisiert (Tab. 1). Die Hydrolyse von (3) zum β -Ketoamid (4) erfolgt durch Zugabe von Wasser, die Enamino-amidine (8) entstehen durch Aminolyse in Äther.

Cyclisierung von (3a) mit Hydrazin:

Zu einer Lösung von 2.33 g Hydrazin-dihydrochlorid in 100 ml Dichlormethan werden bei etwa 20°C unter Rühren 9.34 g (3a) in 50 ml Dichlormethan getropft.

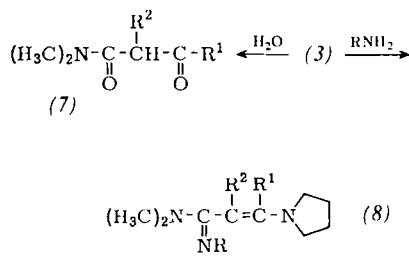


Nach 5-stündigem Kochen unter Rückfluß wird auf 0°C abgekühlt und mit etwa 15 ml konzentrierter Kalilauge

Tabelle 2. Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ (7). [R¹ und R² für (a) und (c) wie in Tabelle 1.]

| | Ausb. (%) | Kp (°C/Torr) | IR (cm ⁻¹) | NMR (CDCl ₃ , TMS = 0) δ (ppm) |
|------|--------------|--------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| (7a) | 60 | 115–120/0.2 | 1710, 1640 | 3.6 (1 H/m), 2.8 (6 H/s), 1.6–2.6 (8 H/br.) |
| (7c) | 92 | 130/0.1 | 1730, 1640 | 10.0 (1 H/d), 7.4 (5 H/m), 4.5 (1 H/d), 2.9, 3.0 (6 H/2s) |

Die Hydrolyse von (3) liefert tertiäre β -Ketoamide (7) (Tabelle 2); die Aminolyse von (3) ergibt Enaminoamidine (8j) (Tabelle 3).



versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, über festem Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Man erhält 3.4 g (ca. 60%) des Gemisches aus (5) und (5a).

Phenylhydrazin liefert mit (3) analog 56% des Isomeren-gemisches (5) und (5a) im Verhältnis von etwa 1:1 (gaschromatographisch bestimmt).

Die Cyclisierung von (3a) und (3d) mit Benzamidin ergibt die Pyrimidin-Derivate (6a) bzw. (6d) mit 37 bzw. 30% Ausbeute.

Die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden IR-, NMR- und massenspektroskopisch gesichert.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 683a]

Tabelle 3. Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ (8), $R^1 + R^2 = -(CH_2)_4-$.

| R | Ausb. (%) | Kp (°C/Torr) | NMR (CDCl ₃ , TMS = 0) δ (ppm) |
|-------------------------------|--------------|--------------|-------------------------------------------------------------|
| H | 60 | 180/1 | 7.6 (1 H/s), 2.8 (6 H/s), 2.4–1.4 (16 H;br.) |
| CH ₃ | 65 | 140/2 | 2.8 (9 H/d), 2.4–1.4 (14 H/m), 3.2 (2 H/m). |
| C ₆ H ₅ | 65 | 160/0.05 | 8.8–7.2 (5 H/m), 3.2 (2 H/m), 3.0 (6 H/s), 2.4–1.4 (14 H/m) |

Synthese von (3):

1 mol Enamin (2) in Dichlormethan wird bei 20°C zur gerührten Suspension von 1 mol (1) im gleichen Lösungsmittel getropft. Dann wird bis zur vollständigen Lösung von (1) weitergerührt. Man verdampft das

[1] Imonium-Chemie. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: *H. G. Viehe, Z. Janousek u. M. A. Deffrenne, Angew. Chem. 83, 616 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 575 (1971).*

[2] A. Halleux u. H. G. Viehe, J. Chem. Soc. (C) 1970, 991.

[3] Y. Ito, S. Katsuragawa, M. Okano u. R. Oda, Tetrahedron 23, 2159 (1967).