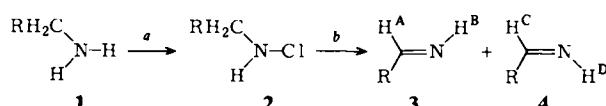


Dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktionen im Vakuum: *N*-Chlorierung primärer Amine und α -Eliminierung der entstehenden Chloramine; Synthese reaktiver (*E*)- und (*Z*)-Aldimine

Von Jean-Claude Guillemin und Jean-Marc Denis*

Die (*E*)- und (*Z*)-Aldimine 3 bzw. 4 sind Zwischenstufen bei der chemischen und enzymatischen Oxidation primärer Amine sowie bei der Dehydratisierung von Aldehyd-Ammoniak-Addukten. Einige Aldimine wurden als Pyrolyseprodukte von Alkylaminen, von cyclischen Aldimin-Trimeren und von Alkylaziden beobachtet; über ihre Konfiguration ist wenig und teilweise widersprüchliches bekannt. Wir berichten hier über die erste Isolierung und Charakterisierung sowohl der (*E*)- als auch der (*Z*)-Isomere von freien Aldiminen.

Die Synthese von 3a–3f und 4a–4f gelang durch dynamische Gasphasen-/Festphasen-Reaktion im Vakuum^[1], wobei die vielen Stufen in einem „Eintopfverfahren“ durchgeführt werden. Auf eine Chlorierung der primären Amine 1 mit festem *N*-Chlorsuccinimid (NCS) folgt eine α -Eliminierung der primär entstandenen *N*-Chloramine 2^[7] mit festem Kalium-*tert*-butylalkoholat^[13] (Schema 1).



a, R = CH₃; b, R = C₂H₅; c, R = C₃H₇; d, R = CH=CH₂; e, R = CH₂—CH=CH₂; f, R = -(CH₂)₂—CH=CH₂

Schema 1. Synthese von 3a–3f und 4a–4f. a: Festes NCS, RT, 10⁻¹ Torr; b: festes KOtBu, 55 °C, 10⁻¹ Torr. Bei 3e und 4e ist R=CH=CH—CH₃, die CC-Doppelbindung ist (*E*)-konfiguriert.

Insbesondere zur Synthese der sehr instabilen ungesättigten *N*-Chloramine 2d–2f bewährte sich die sukzessive Vakuum-Chlorierung/-Eliminierung. In guten Ausbeuten wurde ein Gemisch der reaktiven Aldimine 3 und 4 erhalten, das durch Tieftemperatur-IR- (−196 °C) und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie (−100 °C) charakterisiert wurde (Tabelle 2). Eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung findet bei

Tabelle 2. (*E*)- und (*Z*)-Aldimine 3 bzw. 4 aus 1 [a].

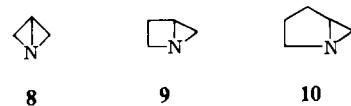
Ausb. 3 + 4 [%] [b]	3/4	¹ H-NMR [c]		IR [d] $\tilde{\nu}$ (C=N) [cm^{-1}]
		³ J _{H,H^a} [Hz]	³ J _{H,H^b} [Hz]	
a	89	2.3/1	15.9	1642
b	85	2.6/1	16.1	1640
c	55	3.0/1	15.4	1640
d	30 [e]	2.7/1	15.9	1638
e [f]	53	2.3/1	15.5	1639
f	52	2.3/1	15.6	1640

[a] Für Methanimin sind folgende Werte bekannt: ¹H-NMR: ³J_{H,H} = 17.0 Hz, ³J_{H,H} = 25.0 Hz; IR: $\tilde{\nu}$ (C=N) = 1639 cm^{-1} [1c]. [b] Die Ausbeuten wurden ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (*t*BuOH interner Standard). [c] 10proz. Lösung in CD₂Cl₂/CFCl₃ bei −100 °C, TMS interner Standard. [d] NaCl-Fenster, gekühlt mit flüssigem Stickstoff. [e] Zusammen mit 45% 8. [f] Es entstehen durch Base-katalysierte Isomerisierung nur die 1-Propenyl-Derivate.

tiefen Temperaturen nicht statt. Hauptprodukt ist in allen Fällen das (*E*)-Isomer (> 72%), obwohl es – wie im Falle

[*] Dr. J.-M. Denis, J.-C. Guillemin
Laboratoire de Chimie Organique Physique
Associé à l'E.N.S.C.L., E.R.A. C.N.R.S. Nr. 827
Université des Sciences et Techniques de Lille
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cédex (Frankreich)

von 3a gefunden wurde^[14] – thermodynamisch instabiler ist. Ein Beweis für die Konstitution der Imine ist die Bildung von *s*-Triazinen. In Abwesenheit eines Lösungsmittels polymerisieren die Imine bei ca. −120 °C.



Die Umwandlung von 2 nach 3/4 verläuft vor allem – wie auch Markierungsexperimente ergaben – als α -Eliminierung; typische Nitren-Reaktionen, insbesondere die intramolekulare Cyclisierung durch C—H-Insertion, wurden jedoch nicht beobachtet. Aus 2d entstand als Hauptprodukt der Eliminierung 1-Azabicyclo[1.1.0]butan 8^[18], aus 2e und 2f bildete sich aber kein 9 bzw. 10.

Eingegangen am 6. April,
in veränderter Fassung am 28. Juli 1982 [Z 5/6]
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1515–1524

[1] a) J.-M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 515; b) J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1982) 468; c) C. Braillon, M. C. Lasne, J. L. Ripoll, J.-M. Denis, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 122.

[7] Die *N*-Chloramine 2 wurden durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie sowie durch IR- und Massenspektroskopie charakterisiert.

[13] Früher [1a] haben wir KOtBu auf Silicagel oder Al₂O₃ verwendet, um das Sublimieren der Base, das oberhalb 10 °C stattfindet, zu verhindern. Ist die HCl-Eliminierung aus primären Chloraminen schon bei niedrigeren Temperaturen (< 55 °C) möglich, so kann direkt festes KOtBu benutzt werden.

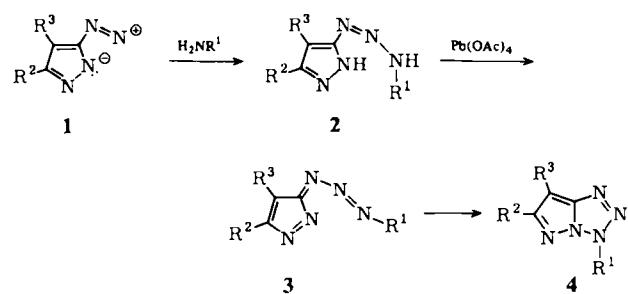
[14] I. Stolkin, T. K. Ha, H. Günthard, *Chem. Phys.* 21 (1977) 327.

[18] W. Funke, *Angew. Chem.* 81 (1969) 35; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 70.

Eine ringaufbauende Synthese von *N*-Glycosiden: Dehydrierung von Glycosyl-triazeno-1*H*-pyrazolen**

Von Günter Ege*, Karlheinz Gilbert und Reinhard Heck
Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der ringaufbauenden Synthese von *N*-Glycosiden^[2c] wird der Heterocyclus *nach* dem Glycosidierungsschritt aufgebaut. Wir berichten über einen Syntheseweg, der zu 3*H*-Pyrazolo[1,5-*d*]tetrazolen 4 führt und auf dem *N*-Glycoside dieses heterobicyclischen Systems sowie verwandte



[*] Prof. Dr. G. Ege, K. Gilbert, R. Heck
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Reaktionen mit Diazoazolen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie durch Chemikalienspenden der BASF Aktiengesellschaft und der Dynamit Nobel Aktiengesellschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: G. Ege, K. Gilbert, *J. Heterocycl. Chem.* 18 (1981) 675.