

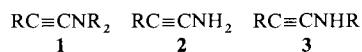
den unabhängigen Datensatz wurde eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf ψ -Scans, gefolgt von DIFABS [23], angewandt. Zur Sicherstellung der Produkthomogenität wurde das Röntgenpulverdiffraktogramm von $K_2Cu_3Te_4$, mit dem aus Einkristalldaten berechneten Diagramm verglichen und für identisch befunden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55341, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [17] a) K. Anderko, K. Schubert, *Z. Metallkd.* 45 (1954) 371–378; b) I. Patzak, *ibid.* 47 (1956) 418–420; c) F. Hulliger in F. Levy (Hrsg.): *Structural Chemistry of Layer-Type Phases*, Vol. 5, Reidel, Dordrecht 1976, S. 133–135.
- [18] a) F. Jellinek in D. W. A. Sharp (Hrsg.): *MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry Series One*, Vol. 5, Butterworths, London 1972, S. 339–396; b) J. C. W. Folmer, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* 76 (1980) 153–162.
- [19] H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 1–41; b) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44–63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33–51; c) H. G. von Schnering, W. Hönl, *Chem. Rev.* 88 (1988) 243–273; d) W. Bronger, P. Müller, *J. Less Common Met.* 100 (1984) 241–247; e) W. Bronger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 12–23; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 52–62.
- [20] a) R. Hoffmann, C. Zheng, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4175–4181; b) J. K. Burdett, *Chem. Rev.* 88 (1988) 3–30; c) W. Tremel, R. Hoffmann, J. Silvestre, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5174–5187.
- [21] a) L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8172–8174; b) R. D. Adams, T. A. Wolfe, B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Polyhedron* 21 (1989) 701–703; c) R. C. Haushalter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 414–415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 433–435.
- [22] Korrekturen der diamagnetischen Beiträge atomarer Bestandteile erfolgten unter Verwendung tabellierter Werte von Mulay. L. N. Mulay in E. A. Boudreaux, L. N. Mulay (Hrsg.): *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York 1976, S. 494–495.
- [23] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158–166.

Erzeugung und Untersuchung von Inaminen durch Blitzlichtphotolyse in wässriger Lösung**

Von Yvonne Chiang, Andrew S. Grant, A. Jerry Kresge*, Przemyslaw Pruszyński, Norman P. Schepp und Jakob Wirz

Tertiäre Inamine **1** sind wohlbekannte, stabile Substanzen^[1], dagegen konnten primäre und sekundäre Inamine **2** bzw. **3** bisher nur in der Gasphase oder in Tieftemperaturmatrices beobachtet werden^[2,3], da sie leicht zu Ketenimininen isomerisieren. Wir berichten hier über die Entwicklung

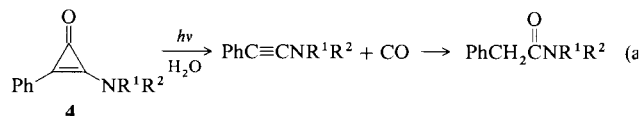


einer Methode zur Erzeugung aller drei Inamintypen in wässriger Lösung und über erste Untersuchungen ihrer chemischen Reaktionen in diesem Medium.

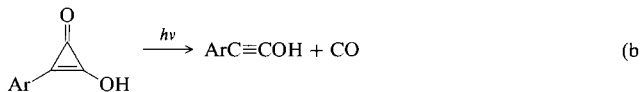
Werden Phenylaminocyclopropenone **4** in wässriger Lösung bestrahlt, bilden sich Carbonsäureamide als Endprodukte [Gl. (a)]. Dabei treten bei der Blitzlichtphotolyse^[4] kurzlebige Zwischenprodukte mit starker Absorption im Bereich von $\lambda = 270\text{--}290\text{ nm}$ auf, die wir aufgrund ihrer Reaktionskinetik und aufgrund der Analogie zur blitzlichtphotolytischen Bildung von Inolen aus Arylhydroxycyclopropenonen^[5] [Gl. (b)], Inaminen zuordnen^[6].

[*] Prof. Dr. A. J. Kresge, Y. Chiang, Dr. A. S. Grant, Dr. P. Pruszyński
Department of Chemistry, University of Toronto
Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)
Dr. N. P. Schepp, Prof. Dr. J. Wirz
Institut für Physikalische Chemie der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada, vom Petroleum Research Fund (verwaltet durch die Am. Chem. Soc.), von den National Institutes of Health und vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2000-5.515) gefördert.



a: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; c: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{F}_5$;
d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$; e: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
f: $\text{R}^1/\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$; g: $\text{R}^1/\text{R}^2 = [(\text{CH}_2)_2]_2\text{O}$;
h: $\text{R}^1/\text{R}^2 = \text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$.

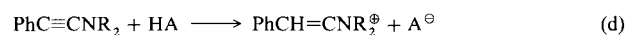


So erzeugte Inamine wandeln sich, wenn sie mindestens ein Wasserstoffatom am Aminstickstoff haben, in eine weitere metastabile Spezies um, die durch ihre Zerfallsgeschwindigkeiten als Ketenimine identifiziert werden konnten. Die Hydratisierung von Ketenimininen zu Amidinen [Gl. (c)] wurde schon früher untersucht^[8,9] und die damals beobachteten Geschwindigkeitskonstanten, beispielsweise $k = 100$ bzw. $2200\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ für die durch Wasserstoff-Ionen katalysierten

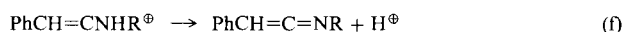
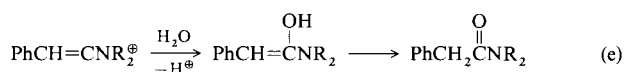


Reaktionen von Phenylketen-*N*-phenylimin und Phenylketen-*N*-isopropylimin, stimmen gut mit den von uns gemessenen Werten $k = 98$ bzw. $2190\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ überein. Tertiäre Inamine (ohne Wasserstoff am Stickstoffatom) können nicht zu Ketenimininen isomerisieren. Ihre direkte Hydratisierung wurde ebenfalls schon untersucht^[11], und wiederum sind die von uns gemessenen mit den früher bestimmten Geschwindigkeitskonstanten vergleichbar, beispielsweise $k = 1.03\text{ s}^{-1}$ für die nicht katalysierte Reaktion von Phenylpiperidinoethin in wässriger Lösung mit 8.6% Dioxan, wobei unser Wert $k = 1.84\text{ s}^{-1}$ für die rein wässrige Lösung beträgt.

Die genannten Reaktionen von primären, sekundären und tertiären Inaminen sind säurekatalysiert, die Umwandlung der primären und sekundären Inamine zu Ketenimininen auch basenkatalysiert. Die säurekatalysierten Reaktionen zeigen auch allgemeine Katalyse und erhebliche kinetische Isotopeneffekte, z. B. $k_{\text{H}_2\text{PO}_4}/k_{\text{D}_2\text{PO}_4} = 5.9$ für Phenylpiperidinoethin. Dies sind klassische Hinweise für eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung auf ein Kohlenstoffatom, die belegen, daß die Reaktion durch elektrophile Addition eines Protons an den Ethinkohlenstoff ausgelöst wird [Gl. (d)].



Der postulierte Mechanismus wird weiter durch die in Abbildung 1 dargestellte Korrelation gestützt. Sie zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Basizität der Aminogruppe, also mit zunehmender Stabilisierung des Kations, ansteigt. Die Bildung des Amids erfolgt im Falle der tertiären Inamine nach dem genannten Reaktionsschritt durch Hydratisierung des Kations gemäß Gleichung (e), bei den primären und sekundären Inaminen durch Abgabe eines Protons vom Stickstoffatom [Gl. (f)]. Daß primäre, sekundäre und ter-



tiäre Inamine dieselbe $\lg k_{\text{H}^+} - \text{p}K_{\text{a}}$ -Korrelation zeigen (Abb. 1), impliziert, daß der Verlust des Protons vom Stickstoffatom nicht mit der Protonenaddition an das Kohlenstoffatom konzentriert ist, da tertiäre Amine kein Proton abgeben können. Die Steigung der Gerade beträgt 0.34 und deutet somit auf einen frühen Übergangszustand, wie schon aufgrund der hohen Geschwindigkeit dieser Reaktionen anzunehmen ist.

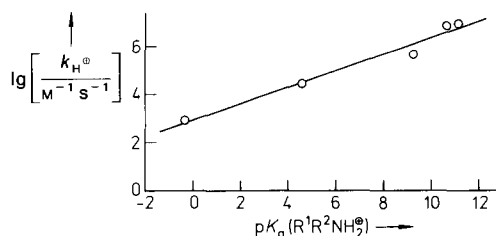
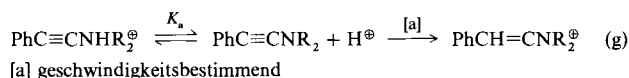


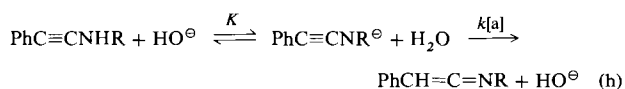
Abb. 1. Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Inaminen mit Hydronium-Ionen in wäßriger Lösung bei 25°C und den Säuredissoziationskonstanten der konjugierten Säuren der freien Amine, die statt dem Ethinsubstituenten ein Wasserstoffatom tragen. Von links nach rechts: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_{11}$ und $\text{R}^1/\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$.

In genügend stark sauren Lösungen ist eine reversible Protonierung der Inamine am Stickstoffatom zu erwarten, neben dem geschwindigkeitsbestimmenden Protonentransfer auf das Kohlenstoffatom [Gl. (g)]. Die *N*-protonierte Spezies sollte viel weniger reaktiv gegenüber einem nucleophilen Angriff am Kohlenstoffatom sein, so daß die Protonierung am Kohlenstoff verhindert wird. Keine derartige Inhibition



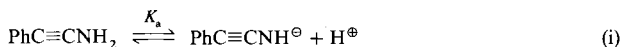
konnte jedoch bis zu den am stärksten angesäuerten Lösungen (z. B. $[\text{H}^+] = 0.5 \text{ M}$ für Phenylcyclohexylaminoethin) beobachtet werden. Dies setzt eine obere Grenze von $\text{p}K_{\text{a}} < 0.3$, d. h. $-\lg 0.5$, für die konjugierte Säure dieses Inamins. Das Inamin ist somit mehr als zehn Größenordnungen weniger basisch als Cyclohexylamin ($\text{p}K_{\text{a}}(\text{BH}^+) = 10.6$). Diese starke Zunahme der Acidität durch die Ethinsubstitution entspricht der bemerkenswerten Aciditätserhöhung, die schon bei Inolen beobachtet wurde^[5, 12] und die auch bei der Ionisierung der Inamine als Säure zutage tritt.

Die basekatalysierte Isomerisierung primärer und sekundärer Inamine zu Keteniminen zeigt nur spezifische Katalyse durch Hydroxyl-Ionen. Dies legt einen Mechanismus nach Gleichung (h) nahe, bei dem der Protonentransfer vom Substrat auf die Base schnell und reversibel erfolgt – wobei die Lage des Gleichgewichts durch die Hydroxid-Ionen-Konzentration bestimmt wird – und eine nicht katalysierte, geschwindigkeitsbestimmende Protonierung am Kohlenstoff durch Wasser sich anschließt. Der Koeffizient der Hydroxid-Ionen-Katalyse eines solchen Prozesses ist gleich dem Produkt der Gleichgewichtskonstante des ersten Schrittes mit der Geschwindigkeitskonstante des zweiten: $k_{\text{HO}^-} = Kk$. Die



[a] geschwindigkeitsbestimmend

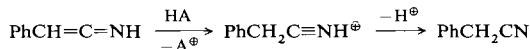
Gleichgewichtskonstante K ist gleich dem Quotienten aus der Säurekonstante der Ionisierung des Inamins als Säure und der Dissoziationskonstante des Wassers, $K = K_{\text{a}}/K_{\text{w}}$. Verwendet man $k = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ als obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante^[13] und setzt den experimentell bestimmten Wert $k_{\text{HO}^-} = 6.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für Phenylaminoethin ein, so ergibt sich $\text{p}K_{\text{a}} \leq 18.0$ als obere Grenze für die



Säurekonstante dieses Inamins [Gl. (i)]. Somit ist Phenylaminoethin um mindestens 17 $\text{p}K$ -Einheiten stärker sauer als Ammoniak ($\text{p}K_{\text{a}} = 35^{[15]}$) und ist ein weiteres Beispiel für die dramatische Aciditätserhöhung durch Ethinsubstitution.

Eingegangen am 8. Mai 1991 [Z 4618]

- [1] H. G. Viehe (Hrsg.): *Chemistry of Acetylenes*, Dekker, New York 1969, Kapitel 12; J. M. Z. Gladych, D. Hartley in D. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Pergamon, New York 1979, S. 75–79.
- [2] H.-W. Winter, C. Wentrup, *Angew. Chem.* 92 (1980) 743; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 720; J. M. Buschek, J. L. Holmes, F. P. Lossing, *Org. Mass Spectrom.* 21 (1986) 729; B. van Baar, W. Koch, C. Lebrilla, J. K. Terlouw, T. Weiske, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 834; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 827; J. K. Terlouw, P. C. Bergers, B. L. M. van Baar, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 357; C. Wentrup, H. Briel, P. Lorenčák, U. J. Vogelbacher, H.-W. Winter, A. Maquestiau, R. Flammang, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1337.
- [3] Ethinamin wurde auch durch ab-initio-Rechnungen hoher Qualität charakterisiert: S. Saebo, L. Farnell, N. Riggs, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5047; B. J. Smith, L. Radom, unveröffentlichte Ergebnisse; R. D. Brown, E. H. N. Rice, M. Rodler, *Chem. Phys.* 99 (1985) 347; P. von R. Schleyer (Universität Erlangen-Nürnberg) persönliche Mitteilung.
- [4] Zwei verschiedene Blitzlichtphotolyseapparaturen wurden benutzt: 1) Eine konventionelle Apparatur, deren Anregungspuls durch Entladung eines Kondensators durch zwei Xenon-Blitzlampen erzeugt wurde, Pulsbreite 50 μs , 0.5 bis 2.0 kJ pro Puls. 2) Ein KrF-Excimerlaser, $\lambda_{\text{anr}} = 248 \text{ nm}$, 25 ns Pulsbreite, 200 mJ pro Puls. Beobachtungswellenlängen wurden im Bereich von 265 bis 315 nm gewählt.
- [5] Y. Chiang, A. J. Kresge, R. Hochstrasser, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2355.
- [6] Die Cyclopropenone wurden durch Reaktion von Phenylchlorcyclopropenon [7] mit Aminen hergestellt und durch ihre NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.
- [7] J. S. Chickos, E. Patton, R. West, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1647.
- [8] A. F. Hegarty, D. G. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 1345; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 579.
- [9] Ketenimine, die am Stickstoffatom substituiert sind, werden direkt zu Amidinen hydratisiert [8]. Wir fanden jedoch, daß Phenylketenimin, dessen Stickstoffsubstituent Wasserstoff ist, zunächst zum entsprechenden Nitril reagiert. Das kationische Zwischenprodukt, das durch schnelle Protonierung des Ketenimins am Kohlenstoffatom gebildet wird, verliert demnach schneller ein Proton vom Stickstoffatom, als es mit Wasser reagieren kann.



Dies entspricht dem gemeinhin angenommenen Mechanismus für die säurekatalysierte Hydrolyse von Nitrilen, bei der auf die schnelle und reversible Protonierung eine geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des *N*-protonierten Zwischenprodukts mit Wasser folgt^[10].

- [10] M. Lier: *Reaction Mechanisms in Sulfuric Acid and other Strong Acid Solutions*, Academic, New York 1971, S. 205–208.
- [11] W. F. Verhelst, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6692.
- [12] B. J. Smith, L. Radom, A. J. Kresge, *J. Am. Soc.* 111 (1989) 8297.
- [13] Diese obere Grenze gilt für eine diffusionskontrollierte Reaktion, deren Geschwindigkeit durch die rotatorische Korrelationszeit von Wasser limitiert ist [14].
- [14] D. Eisenberg, W. Kauzmann: *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York 1969, S. 206–214.
- [15] R. P. Bell: *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1973, S. 86.