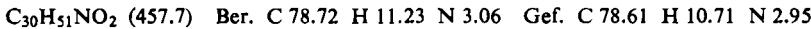


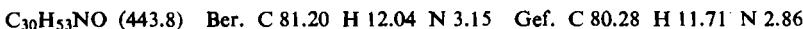
chlorid wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Nadeln vom Schmp. 333–334°. $[\alpha]_D^{20} = -11^\circ$ ($c = 0.526$, in Chlf.).



Dihydrobetulinsäure-amid: 0.3 g *Acetyl-dihydrobetulinsäure-amid* (IVc) werden in 100 ccm Methanol mit 10 g Kaliumhydroxyd 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und zweimaliger Kristallisation aus Äthanol Schmp. 303–304°. $[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$ ($c = 0.49$, in Chlf.).



3β-Hydroxy-28-amino-lupan (IVd): Die Lösung von 1.2 g *Acetyl-dihydrobetulinsäure-amid* (IVc) läßt man in 300 ccm absol. Äther unter Rühren einer Suspension von 2 g LiAlH_4 in 100 ccm Äther zutropfen. Anschließend wird 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und wie üblich zersetzt und aufgearbeitet. Nach Kristallisation aus Äthanol Blättchen vom Schmp. 226–230°. $[\alpha]_D^{20} = -29^\circ$ ($c = 0.616$, in Chlf.).



KLAUS GULBINS, GERHARD BENZING, ROLF MAYSENHÖLDER
und KARL HAMANN

Synthese von substituierten Oxazolidonen-(2)

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 1. April 1960)

Epoxyde lagern sich an Isocyanate zu substituierten Oxazolidonen-(2) an. Anstelle der Epoxyde lassen sich auch die cyclischen Carbonate und Sulfite von 1,2-Diolen verwenden.

Die Darstellung von Oxazolidonen-(2) aus Epoxyden und Isocyanaten ist schon mehrfach ohne Erfolg versucht worden^{1,2)}. G. P. SPERANZA und W. J. PEPPEL³⁾ gelang diese Synthese kürzlich bei hohen Temperaturen mit quartären Ammoniumsalzen als Katalysatoren. Dies veranlaßt uns, unsere eigenen Untersuchungen über dieses Gebiet, die 1957 begonnen wurden, bekanntzugeben^{4–6)}.

Epoxyde lassen sich an Isocyanate anlagern, wobei *N*-substituierte Oxazolidone-(2) gebildet werden. Basische Katalysatoren, wie Pyridin, NaOH, Dinatriumphthalat, beschleunigen die Reaktion. Darüber hinaus fanden wir, daß Lithiumsalze sehr gute katalytische Wirkung besitzen. Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die ausgeführten Umsetzungen.

¹⁾ K. A. KRASUSKII und M. MOVSUM-ZADE, J. allg. Chem. (russ.) **6**, 1203 [1936]; C. A. **31**, 1377 [1937].

²⁾ J. I. JONES und N. G. SAVILL, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4392.

³⁾ J. org. Chemistry **23**, 1922 [1958].

⁴⁾ Diplomarb. K. GULBINS, Techn. Hochschule Stuttgart 1957.

⁵⁾ Dtsch. Bundes-Pat. 1068715 vom 19. 7. 1957.

⁶⁾ Angew. Chem. **70**, 705 [1958].

Tab. 1. Umsetzung von Epoxyden mit Isocyanaten zu Oxazolidonen-(2)⁴⁾

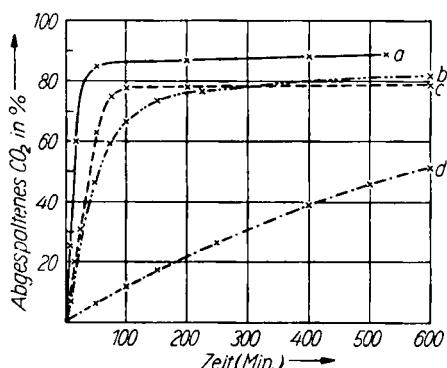
Epoxyd	Isocyanat	Katalysator	Temperatur °C	Reakt.-Dauer in Stdn.	Ausb. in % d. Th.	Reakt.-Produkt -oxazolidon-(2)	Schmp. °C
Äthylenoxyd	Phenyl-isocyanat	Pyridin	180	22	20	3-Phenyl-	121–122
Styroloxyd	Benzyl-isocyanat	LiCl	180	8	39.2	3-Benzyl-5-phenyl-	Sdp. 0.4 210–220
Styroloxyd	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	180	10	89.5	3-Cyclohexyl-5-phenyl-	95–96
γ-Phenoxy-propylenoxyd	Phenyl-isocyanat	LiCl	180	7	87.5	3-Phenyl-5-phenoxyethyl-	137–138
γ-Phenoxy-propylenoxyd	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	175	10	95.5	3-Cyclohexyl-5-phenoxyethyl-	147–147.5
γ-Phenoxy-propylenoxyd	Dodecyl-isocyanat	LiCl	200	8	63.5	3-Dodecyl-5-phenoxyethyl-	62
γ-Allyloxy-propylenoxyd	Phenyl-isocyanat	LiCl	180	3	76.2	3-Phenyl-5-allyloxymethyl-	Sdp. 0.06 176

Die Reaktion gelingt mit aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanaten. Substitution am Epoxydring erschwert im allgemeinen die Umsetzung.

Neben den Epoxyden sind auch cyclische Carbonate und Sulfite von 1,2-Diolen verwendbar⁵⁾, die bei höherer Temperatur, besonders in Gegenwart der angeführten Katalysatoren, unter Abspaltung von CO₂ bzw. SO₂ Epoxyde bilden.

Nach Beendigung unserer Arbeiten wurde ein Patent der EASTMAN KODAK COMPANY bekannt, das die Umsetzung von Äthylencarbonat mit Phenylisocyanat beschreibt⁷⁾.

Zur Klärung der Frage, wie weit sich cyclische Carbonate und Sulfite für die Reaktion mit Isocyanaten verwenden lassen, untersuchten wir die Spaltung cyclischer Carbonate und Sulfite unter verschiedenen Bedingungen durch Bestimmung des



Abbild. 1.
Spaltung cyclischer
Carbonate von 1,2-Diolen
bei 250°
mit Dinatriumphthalat.
(a) Äthylencarbonat,
(b) Propylencarbonat,
(c) Phenyl-äthylencarbonat,
(d) 2,3-Butylencarbonat

abgespaltenen CO₂ bzw. SO₂ in Abhängigkeit von der Zeit. Abbild. 1 zeigt den Einfluß der Konstitution auf die Spaltung cyclischer Carbonate von 1,2-Glykolen. Die

⁷⁾ Amer. Pat. 2865926 (angemeldet 19. 3. 1957, ausgegeben 23. 12. 1958); C. A. 53, 8164 [1959].

Spaltung verläuft bei unsubstituiertem Äthylencarbonat am besten, während ihre Geschwindigkeit durch Substitution herabgesetzt wird⁸⁾.

Basen beschleunigen die Spaltung cyclischer Carbonate. Eine noch bessere katalytische Wirksamkeit wird mit Lithiumsalzen erreicht, wie Abbild. 2 zeigt⁹⁾.

Abbildung. 2.
Abhängigkeit der Spaltung
von Äthylencarbonat
bei 180° vom Katalysator.
(a) Lithiumbromid,
(b) Lithiumchlorid,
(c) Pyridin,
(d) Dinatriumphthalat;
die Kurve ohne Bezeichnung
gibt den Spaltungsverlauf
ohne Katalysator wieder

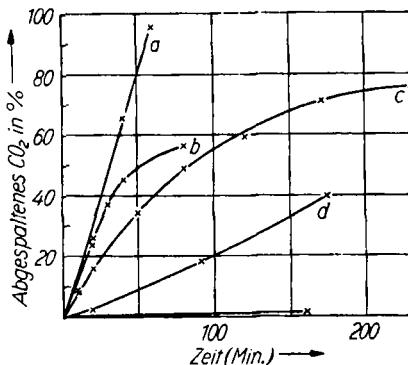


Abbildung. 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Spaltungsreaktion¹⁰⁾.

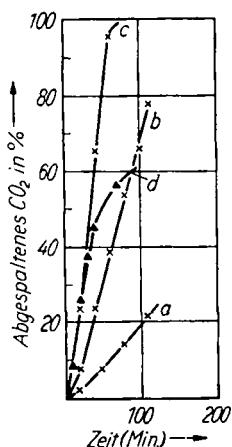


Abbildung. 3.
Temperaturabhängigkeit
der Spaltung von
Äthylencarbonat mit LiBr
(a) bei 160°,
(b) bei 170°,
(c) bei 180° und
(d) mit LiCl bei 180°

Für die Umsetzung cyclischer Carbonate mit Isocyanaten ergeben sich somit folgende optimalen Arbeitsbedingungen: Die Spaltung cyclischer Carbonate verläuft mit ausreichender Geschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 180 und 200°. Für substituierte cyclische Carbonate empfehlen sich, besonders bei mehrfacher Substitution durch CH₃-Gruppen, auch Temperaturen bis zu 250°. Als Katalysatoren sind Lithiumsalze am wirksamsten.

Umsetzungen mit cyclischen Sulfiten verlaufen unter den gleichen Bedingungen mit der Ausnahme, daß hier Pyridin die beste beschleunigende Wirkung zeigt.

Tabelle 2 gibt einige der durchgeföhrten Umsetzungen wieder.

8) Diplomarb. G. BENZING, Techn. Hochschule Stuttgart 1958, S. 34.

9) Diplomarb. R. MAYSENHÖLDER, Techn. Hochschule Stuttgart 1959, S. 10, 16.

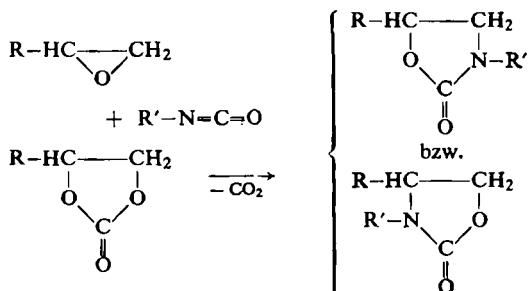
10) I. c.⁹⁾, S. 16.

Tab. 2. Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit Isocyanaten zu Oxazolidonen-(2)¹¹⁾

Cyclisches Carbonat	Isocyanate	Katalysator	Reakt.-Temp. °C	Reakt.-Dauer in Stdn.	Ausb. in % d. Th.	Reakt.-Produkt -oxazolidon-(2)	Schmp. °C
Äthylen-carbonat	Phenyl-isocyanat	LiCl	180	12	81	3-Phenyl-	121–122
Äthylen-carbonat	4-Carbäthoxy-phenylisocyanat	LiCl	180	0.6	98.3	3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-	109.5
Äthylen-carbonat	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	175	18	95.4	3-Cyclohexyl-	33–33.5
Äthylen-carbonat	Benzyl-isocyanat	LiCl	200	7	29.7	3-Benzyl-	79–80
Äthylen-carbonat	Dodecyl-isocyanat	LiCl	200	8	53.5	3-Dodecyl-	Sdp. _{0,25} 167–168
Propylen-carbonat	Phenyl-isocyanat	LiCl	200	24	67	3-Phenyl-5-methyl-	79–81
Propylen-carbonat	4-Carbäthoxy-phenylisocyanat	LiCl	200	10	91	3-[4-carbäthoxy-phenyl]-5-methyl-	97–98
Propylen-carbonat	Benzyl-isocyanat	LiCl	200	7	26	3-Benzyl-5-methyl-	Sdp. _{0,2} 122–124
Propylen-carbonat	Cyclohexyl-isocyanat	LiCl	175	18	96	3-Cyclohexyl-5-methyl-	39–40
Propylen-carbonat	Dodecyl-isocyanat	LiCl	200	8	47.6	3-Dodecyl-5-methyl-	36–37

KONSTITUTIONSBeweIS

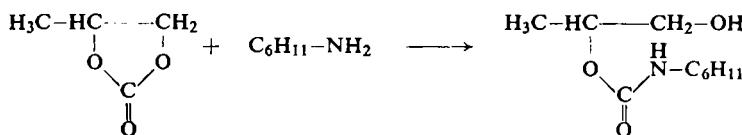
Wie aus der Reaktionsgleichung



hervorgeht, sind je nach der Richtung, in der sich der Epoxydring aufspaltet, verschiedene Verbindungen zu erwarten. Der Konstitutionsbeweis wurde für das Produkt aus Propylenkarbonat und Cyclohexylisocyanat sowie für dasjenige aus Styroloxyd und Cyclohexylisocyanat geführt.

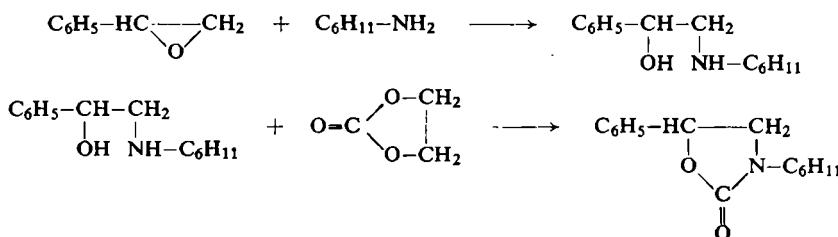
H. NAYER, P. CHABRIER und R. GIUDICELLI untersuchten¹²⁾, in welcher Richtung unsymmetrisch substituierte cyclische Carbonate aufgespalten werden und fanden dabei, daß Propylenkarbonat mit Cyclohexylamin folgendes Carbamat bildet:

¹¹⁾ I. c.⁴⁾, S. 51.¹²⁾ Bull. Soc. chim. France 1954, 1142.



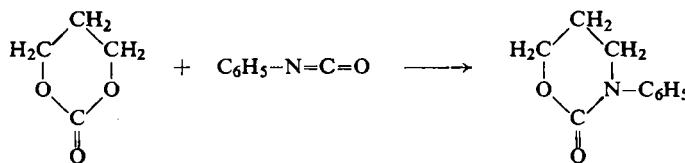
Das hieraus mit SOCl_2 gewonnene Chlorierungsprodukt wurde mit Natriumäthylat zu 3-Cyclohexyl-5-methyl-oxazolidon-(2) cyclisiert, das im Gemisch mit unserem aus Propylenkarbonat und Cyclohexylisocyanat hergestellten Produkt ohne Depression schmolz.

Styroloxyd setzt sich mit Cyclohexylamin zu β -Hydroxy-N-cyclohexyl-phenyläthylamin um¹³⁾. Diese Verbindung gibt mit Äthylencarbonat 3-Cyclohexyl-5-phenyl-oxazolidon-(2), das mit unserem Syntheseprodukt übereinstimmte (Mischprobe).



Somit entstehen bei der Umsetzung von cyclischen Carbonaten und Epoxyden mit Isocyanaten unter den angegebenen Bedingungen stets die 3,5-disubstituierten Oxazolidone-(2). Die Spaltung des Epoxyd- oder Carbonatrings erfolgt also am unsubstituierten Kohlenstoffatom. Zu den gleichen Ergebnissen kommen SPERANZA und PEPPEL³⁾.

Auch auf cyclische Carbonate von 1,3-Diolen lässt sich diese Reaktion ausdehnen. Aus Trimethylencarbonat wurde mit Phenylisocyanat das 3-Phenyl-2-oxo-tetrahydro-1,3-oxazin erhalten.



Analog ergibt 1,3-Butylenkarbonat das 3-Phenyl-2-oxo-6-methyl-tetrahydro-1,3-oxazin.

¹³⁾ Amer. Pat. 2677683 (4. 5. 1954); C. A. 49, 1458c [1955].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Oxazolidone-(2) aus Epoxyden

3-Phenyl-oxazolidon-(2): In 11.9 g *Phenylisocyanat* ($\frac{1}{10}$ Mol) und 80 mg Pyridin wurde bei 180° 22 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß *Äthyleneoxyd* eingeleitet. Das braune Rohprodukt (13.0 g) wurde destilliert. Ausb. 3.36 g (20% d. Th.) vom Sdp.₂ 194—196°. Schmp. 121—122° (aus Benzol).

C₉H₉NO₂ (163.2) Ber. C 66.3 H 5.6 N 8.6 O 19.6 Gef. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6

3-Benzyl-5-phenyl-oxazolidon-(2): 12.0 g *Styroloxyd* ($\frac{1}{10}$ Mol), 13.3 g *Benzylisocyanat* ($\frac{1}{10}$ Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) wurden 7 Stdn. auf 200° erwärmt. 25 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 9.5 g (39.2% d. Th.) vom Sdp._{0.4} 186—235°.

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.9 H 6.0 N 5.5 O 12.6 Gef. C 76.6 H 6.0 N 5.4 O 12.3

3-Cyclohexyl-5-phenyl-oxazolidon-(2): Aus 12.0 g *Styroloxyd* ($\frac{1}{10}$ Mol), 12.5 g *Cyclohexylisocyanat* ($\frac{1}{10}$ Mol) und 42.0 mg LiCl (1 mMol), während 10 Stdn. bei 180° wie vorstehend. Das braune Rohprodukt (24.3 g) wurde destilliert: Ausb. 21.7 g (89.5% d. Th.) vom Sdp._{0.3} 185—187°; Schmp. 95—96° (aus Petroläther).

C₁₅H₁₉NO₂ (245.3) Ber. C 73.4 H 7.8 N 5.7 O 13.0 Gef. C 72.4 H 7.8 N 6.1 O 13.1

3-Phenyl-5-phenoxyethyl-oxazolidon-(2): Aus 15.0 g ($\frac{1}{10}$ Mol) γ -*Phenoxy-propylenoxyd*, 11.9 g *Phenylisocyanat* ($\frac{1}{10}$ Mol) und 42.0 mg LiCl (1 mMol) während 7 Stdn. bei 180° wie vorstehend. Das braune Rohprodukt (26.5 g) wurde destilliert. Ausb. 23.7 g (87.5% d. Th.) vom Sdp._{0.5} 233—234°. Schmp. 137—138° (aus Benzol).

C₁₆H₁₅NO₃ (269.3) Ber. C 71.4 H 6.5 N 5.2 O 17.8 Gef. C 71.1 H 6.0 N 5.4 O 18.0

3-Cyclohexyl-5-phenoxyethyl-oxazolidon-(2): Aus 30.0 g γ -*Phenoxy-propylenoxyd*, 25.0 g *Cyclohexylisocyanat* und 85 mg LiCl wie vorstehend. 42.0 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 40.1 g (95.5% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 200—202°; Schmp. 147—147.5° (aus Petroläther).

C₁₆H₂₁NO₃ (275.3) Ber. C 69.8 H 7.7 N 5.1 O 17.4 Gef. C 69.6 H 7.6 N 5.1 O 17.3

3-Dodecyl-5-phenoxyethyl-oxazolidon-(2): Aus 15.0 g γ -*Phenoxy-propylenoxyd* ($\frac{1}{10}$ Mol), 21.1 g *Dodecylisocyanat* und 42 mg LiCl (1 mMol) während 8 Stdn. bei 200° wie vorstehend. Das braune Rohprodukt (35.0 g) wurde destilliert: Ausb. 22.2 g (63.5% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 231—232°; Schmp. 62° (aus Alkohol).

C₂₂H₃₅NO₃ (361.5) Ber. C 73.1 H 9.8 N 3.9 O 13.3 Gef. C 73.0 H 9.7 N 4.0 O 13.4

3-Phenyl-5-allyloxymethyl-oxazolidon-(2): Aus 22.8 g γ -*Allyloxy-propylenoxyd* ($\frac{1}{5}$ Mol), 23.8 g *Phenylisocyanat* ($\frac{1}{5}$ Mol) und 85.0 mg LiCl (2 mMol) während 3 Stdn. bei 180° . 44.0 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 33.5 g (76.2% d. Th.) vom Sdp._{0.06} 176°.

C₁₃H₁₅NO₃ (233.3) Ber. C 66.9 H 6.5 N 6.0 O 20.6 Gef. C 66.7 H 6.5 N 5.9 O 19.0

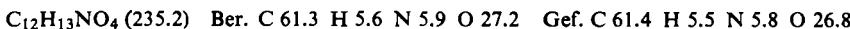
Oxazolidone-(2) aus cyclischen Carbonaten bzw. Sulfiten

3-Phenyl-oxazolidon-(2): 8.8 g *Äthylencarbonat* ($\frac{1}{10}$ Mol) und 11.9 g *Phenylisocyanat* ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden 12 Stdn. bei 180° unter N₂ erwärmt. Ausb. 13.2 g (81% d. Th.) vom Schmp. 121—122° (aus Benzol).

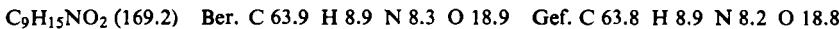
C₉H₉NO₂ (163.2) Ber. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6 Gef. C 66.2 H 5.6 N 8.6 O 19.6

3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-oxazolidon-(2): Aus 4.4 g *Äthylencarbonat* ($\frac{1}{20}$ Mol), 9.6 g *4-Carbäthoxy-phenylisocyanat* ($\frac{1}{20}$ Mol) und 21 mg LiCl (0.5 mMol) während 40 Min. bei

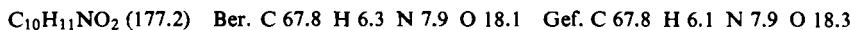
200°. Das Produkt wurde aus CH_2Cl_2 mit Petroläther umgefällt. Ausb. 11.6 g (98.3% d. Th.) vom Schmp. 109.5°.



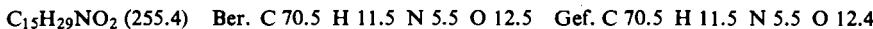
3-Cyclohexyl-oxazolidon-(2): Aus 17.6 g Äthylencarbonat, 25.0 g Cyclohexylisocyanat und 85 mg LiCl während 18 Stdn. bei 175° wie obenstehend. 32.7 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 31.1 g (95.4% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 122–124°; Schmp. 33–33.5° (aus Petroläther).



3-Benzyl-oxazolidon-(2): Aus 17.6 g Äthylencarbonat ($1/5$ Mol), 26.6 g Benzylisocyanat ($1/5$ Mol) und 84 mg LiCl (2 mMol) während 7 Stdn. bei 200° wie obenstehend. 33.0 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 9.8 g (29.7% d. Th.). Sdp._{0.15} 158–168°; Schmp. 79–80°.



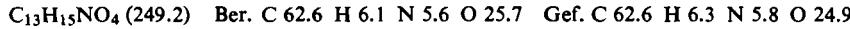
3-Dodecyl-oxazolidon-(2): Aus 17.6 g Äthylencarbonat ($1/5$ Mol), 42.2 g Dodecylisocyanat ($1/5$ Mol) und 85 mg LiCl (2 mMol) während 8 Stdn. bei 200° wie vorstehend. Nach dem Abkühlen wurden von der hellbraunen, festen Masse, die nicht mehr nach Phenylisocyanat roch, 36.5 g destilliert: Ausb. 19.5 g (53.5% d. Th.) vom Sdp._{0.25} 167–168°.



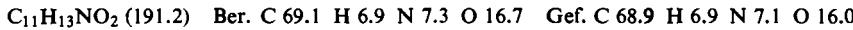
3-Phenyl-5-methyl-oxazolidon-(2): Aus 10.2 g Propylenkarbonat ($1/10$ Mol), 11.9 g Phenylisocyanat ($1/10$ Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) bei 200° während 24 Stdn. wie vorstehend. Das braune Rohprodukt (17.7 g) wurde destilliert. Ausb. 11.9 g (67% d. Th.) vom Sdp._{0.4} 141–142°. Schmp. 79–81° (aus Benzol).



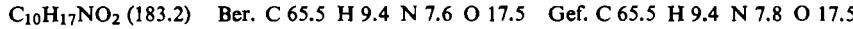
3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-5-methyl-oxazolidon-(2): Aus 10.2 g Propylenkarbonat ($1/10$ Mol) und 19.2 g 4-Carbäthoxy-phenylisocyanat ($1/10$ Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) während 10 Stdn. bei 200°. 24.0 g gelbbraunes Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 21.8 g (91% d.Th.) vom Sdp.₁ 210°; Schmp. 97–98° (aus Aceton/n-Heptan).



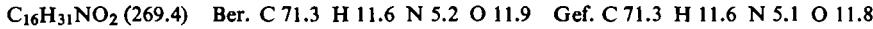
3-Benzyl-5-methyl-oxazolidon-(2): Aus 20.4 g Propylenkarbonat ($1/5$ Mol), 26.6 g Benzylisocyanat und 85 mg LiCl während 7 Stdn. bei 200° wie obenstehend. 31.6 g weißgelbliches Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 8.2 g (26% d. Th.) vom Sdp._{0.2} 122–129°.



3-Cyclohexyl-5-methyl-oxazolidon-(2): Aus 20.4 g Propylenkarbonat ($1/5$ Mol), 25.0 g Cyclohexylisocyanat ($1/5$ Mol) und 85 mg LiCl (2 mMol) während 18 Stdn. bei 175° wie obenstehend. 35.7 g braunes Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 34.2 g (96% d. Th.). Sdp._{0.2} 117–118°. Schmp. 39–40° (aus Petroläther).



3-Dodecyl-5-methyl-oxazolidon-(2): Aus 10.2 g Propylenkarbonat ($1/10$ Mol), 21.1 g ($1/10$ Mol) Dodecylisocyanat und 42.0 mg LiCl während 8 Stdn. bei 200°. 24.8 g Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 11.8 g (47.6% d. Th.) vom Sdp._{0.3} 168–170°; Schmp. 36–37°.



3-Phenyl-oxazolidon-(2) aus Äthylensulfit: Aus 10.8 g ($1/10$ Mol) Äthylensulfit, 11.9 g Phenylisocyanat ($1/10$ Mol) und 40 mg LiCl während $2\frac{3}{4}$ Stdn. bei 180°. Das Phenylisocyanat ließ man während 45 Min. zutropfen. Ausb. 11.4 g (70% d. Th.) vom Schmp. 121.5°.

3-Phenyl-2-oxo-tetrahydro-1,3-oxazin: Aus 10.2 g ($1/10$ Mol) Trimethylencarbonat, 11.9 g Phenylisocyanat und 40 mg LiCl während $2\frac{1}{4}$ Stdn. bei 220°. Das Phenylisocyanat ließ man

innerhalb von 45 Min. zutropfen. 15.7 g gelbes Produkt wurden destilliert: Ausb. 12.7 g (70% d. Th.) vom Schmp. 96°. Lit.¹⁴⁾: 96°.

$C_{10}H_{11}NO_2$ (177.2) Ber. C 67.7 H 6.28 N 7.9 O 18.05

Gef. C 67.8 H 6.3 N 8.0 O 17.3 Mol.-Gew. 172 (in Äthylencarbonat)

3-Phenyl-2-oxo-6-methyl-tetrahydro-1,3-oxazin: Aus 11.6 g ($1/10$ Mol) *1,3-Butylencarbonat*, 11.9 g *Phenylisocyanat* ($1/10$ Mol) und 40 mg LiCl wie vorstehend. 17.9 g gelbes Rohprodukt wurden destilliert: Ausb. 15.3 g (75% d. Th.) vom Schmp. 74.5°.

$C_{11}H_{13}NO_2$ (191.2) Ber. C 69.17 H 6.86 N 7.3 O 16.67 Gef. C 69.2 H 6.85 N 7.3 O 16.5

¹⁴⁾ A. DOX und L. YODER, J. Amer. chem. Soc. **45**, 726 [1923].

GERHARD WERNER und KARLFRIED KELLER

Die ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung aliphatischer Aminperchlorate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 2. April 1960)

Die Lage der ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingungsfrequenz aliphatischer Aminperchlorate hängt vom Grad der Substitution am Stickstoff ab; die Bande verschiebt sich langwellig, wenn die Anzahl der H-Atome am N abnimmt. Diese Verschiebung wird durch einen Polarisationseffekt erklärt. — Bei den Perchloraten prim. Amine verschiebt sich die ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Bande in der Reihe Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylamin ebenfalls langwellig.

Die Abhängigkeit der ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung von dem Grad und der Art der Substitution des Amins in Aminsalzen wurde u. W. noch nicht näher untersucht; außerdem wurde die Frage, ob es Zusammenhänge zwischen der Frequenz dieser Schwingung und der Basizität der entsprechenden Amine gibt, bisher nicht gestellt. Der Grund dafür liegt darin, daß die freien, durch Assoziation unbeeinflußten ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Schwingungen nicht bekannt sind, weil sich die Aminsalze in nichtpolaren Lösungsmitteln sehr schwer lösen und außerdem die Bindungsverhältnisse im festen Zustand durch H-Brücken zum Anion sehr kompliziert werden. So fanden B. CHENON und C. SANDORFY¹⁾ in den IR-Spektren von in Fluorolube suspendierten Amin-hydrohalogeniden eine Bandengruppe zwischen 2857 und 2273/cm, die sie der νNH -Schwingung in der Wasserstoffbrücke zwischen dem positiv geladenen Stickstoff und dem Halogenanion zuordneten. Auch zwischen 3030 und 2857/cm treten noch durch die ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Schwingung hervorgerufene Banden auf, die jedoch durch die CH-Valenzschwingungen überlagert werden.

Um die durch die H-Brücken bedingten Schwierigkeiten zu umgehen und die Beziehungen zwischen ${}^{\oplus}\text{NH}$ -Valenzschwingung und der durch die Substitution bedingten

¹⁾ Canad. J. Chem. **36**, 1181 [1958].