

FRIEDRICH CRAMER und NORBERT HENNRICH

Imidoester, V¹⁾

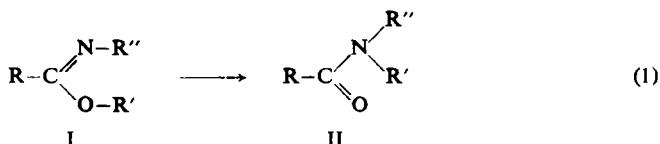
Die Umlagerung von Trichloracetimidaten zu *N*-substituierten Säureamiden

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Die durch Bortrifluorid katalysierte Umlagerung von Alkyl-trichloracetimidaten (I, R = CCl₃, R' = Alkyl, R'' = H) zu *N*-substituierten Säureamiden verläuft über einen ionischen Mechanismus. Bei Trichloracetimidaten sekundärer oder tertiärer Alkohole wird teilweise oder vollständige Eliminierung beobachtet. Methylallyl-trichloracetimidate werden teilweise isomerisiert, das Isomerenverhältnis erlaubt Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus; in Gegenwart von Benzol entstehen Allylbenzole.

Die Umlagerung von Imidoestern zu Säureamiden, die ursprünglich von W. WISLICENUS^{2,3)}, O. MUMM⁴⁾ und A. W. CHAPMAN^{5,6)} aufgefunden und untersucht wurde und die wir deshalb WISLICENUS-MUMM-CHAPMAN-Umlagerung nennen können (Gl. 1), vollzieht sich bei gewissen Imidoestern rein thermisch als Vierzentren-Prozeß, bei anderen Imidoestern ist sie eine nur durch Säure katalysierte Reaktion.



Die *thermische* Umlagerung der Phenyl-[*N*-phenyl]-benzimidate^{6,7)} (I; R, R', R'' = C₆H₅ oder subst. Phenyl) bei ca. 220° dürfte, ebenso wie die entsprechende Reaktion der Allyl-[*N*-phenyl]-formimidate^{8,9)} (I; R = H, R' = Allyl, R'' = C₆H₅) über eine intramolekulare 1,3-Wanderung verlaufen¹⁰⁾. Die thermische Umlagerung der Alkylimide erfordert recht drastische Bedingungen ($T \sim 300^\circ$) und scheint intermolekular und über Radikale zu verlaufen¹¹⁾. Dagegen ist der Mechanismus der *säure-katalysier-*

¹⁾ IV. Mitteil.: F. CRAMER und H. BAER, Chem. Ber. **93**, 1231 [1960].

²⁾ W. WISLICENUS und M. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1467 [1900].

³⁾ W. WISLICENUS und H. KÖRBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 164 [1902].

⁴⁾ O. MUMM, H. HESSE und H. VOLQUARTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 379 [1915].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **127**, 1992 [1925].

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1927**, 1743.

⁷⁾ K. B. WIBERG und B. I. ROWLAND, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2205 [1955].

⁸⁾ O. MUMM und F. MÖLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2214 [1937].

⁹⁾ R. M. ROBERTS und F. A. HUSSEIN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1950 [1960].

¹⁰⁾ Vgl. dagegen den bemerkenswerten Befund von W. M. LAUER und R. G. LOCKWOOD, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3974 [1954], sowie W. M. LAUER und C. S. BENTON, J. org. Chemistry **24**, 804 [1959].

¹¹⁾ K. B. WIBERG, T. M. SHRYNE und R. R. KITNER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3160 [1957].

ten Umlagerung der Alkylimidate (I , $R' = \text{Alkyl}$) noch nicht geklärt, sicherlich handelt es sich hierbei um *ionische*, teilweise *intermolekulare* Reaktionen^{12,9}.

Die WISLICENUS-CHAPMAN-Umlagerung von am Stickstoff nicht substituierten Imidaten (I , $R'' = \text{H}$) ist bisher nicht untersucht worden; thermisch werden solche Imidoester u. a. in Nitril und Alkohol¹³) oder in trisubstituierte 1,3,5-Triazine und Alkohol¹⁴) gespalten. Mit Halogenwasserstoffsäuren gewinnt die PINNER-Spaltung als Konkurrenzreaktion das Übergewicht¹⁵.

Die leichte Darstellbarkeit¹⁶ und große Reaktionsfähigkeit der Trichloracetimide (I , $R = \text{CCl}_3$, $R' = \text{Alkyl}$, $R'' = \text{H}$) empfahlen diese Verbindungen als geeignete Objekte zum Studium der Umlagerung. Thermisch sind sie bis über ihren Siedepunkt stabil, auch nach dem Erhitzen auf höhere Temperaturen sind keine definierten Umlagerungsprodukte zu fassen. Mit Borfluorid als saurem Katalysator tritt dagegen beim Methyl-trichloracetimidat schon bei Raumtemperatur spontane Umlagerung zum *N*-Methyl-trichloracetamid ein, bei den Trichloracetimidaten höherer Alkohole erwärmt man zur Beschleunigung der Reaktion zweckmäßig auf 80°.

A. UMLAGERUNG VON IMIDATEN GESÄTTIGTER ALIPHATISCHER ALKOHOLE

Methyl- und Äthyl-trichloracetimidat ergeben mit BF_3 -Ätherat in Benzol quantitativ das *N*-Alkyl-trichloracetamid, der Methylester reagiert stürmisch, der Äthylester etwas langsamer^{14,17}). Der β -Phenyläthylester lieferte mit Bortrifluorid-Katalyse 73% *n*-Alkylamid, die Bildung von Styrol ist nicht zu beobachten. *n*-Propyl- und *i*-Propyl-trichloracetimidat reagieren nur zu 75% (5 Stdn. bzw. 3 Stdn. 80°). Beim *n*-Propylester entstehen neben 22% d. Th. *N*-*n*-Propyl-trichloracetamid 30% d. Th. Trichloracetamid und 9% d. Th. Propen. Der Isopropylester ergibt 54% d. Th. Trichloracetamid und 16% d. Th. Propen. Bei den Estern der C_3 -Alkohole tritt also Eliminierung auf, die beim verzweigten Ester sogar zur Hauptreaktion wird (vgl. Tab. I). Für *n*- und sek.-Butylverbindung gilt entsprechendes. Beim iso-Butylester ließen sich neben 64% d. Th. Trichloracetamid und 35% d. Th. Isobuten 18% d. Th. *N*-tert.-Butyl-trichloracetamid isolieren. Letzteres ist jedoch nicht das Produkt einer Umlagerung, sondern ist durch Rückanlagerung von intermediär gebildetem Isobuten an Trichloracetamid entstanden (s. u.). tert.-Butyl-trichloracetimidat reagiert überaus heftig beim Eintropfen von BF_3 und liefert neben Isobuten 12% *N*-tert.-Butyl-trichloracetamid. Der Dodecylester setzt sich nur träge zu 64% um; erhalten wurden 20% d. Th. Trichloracetamid, 12% d. Th. Dodecen (nach dem IR-Spektrum ein Gemisch von Dodecen-(1) und -(2)) und 6.5% d. Th. *N*-Dodecyl-trichloracetamid.

Die Reaktionsfähigkeit der Ester entspricht den Erwartungen, die tertiären reagieren am schnellsten, dann folgen die sekundären, die ihrerseits die primären übertreffen. Diese Geschwindigkeitsfolge entspricht der fallenden Bildungsgeschwindigkeit der einzelnen Carboniumionen. Alle primären Ester ergeben substituiertes

¹²) R. M. ROBERTS und P. J. VOGT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4778 [1956].

¹³) A. PINNER, Die Iminoäther, S. 5–13, Verlag Oppenheimer, Berlin 1892.

¹⁴) Vgl. F. CRAMER, K. PAWELZIK und J. KUPPER, Angew. Chem. **68**, 649 [1956].

¹⁵) F. CRAMER, K. PAWELZIK und F. W. LICHTENTHALER, Chem. Ber. **91**, 1555 [1958].

¹⁶) F. CRAMER, K. PAWELZIK und H. J. BALDAUF, Chem. Ber. **91**, 1049 [1958].

¹⁷) K. PAWELZIK, Dissertat. Univ. Heidelberg 1957.

Tab. 1. Umsatz bei der Umlagerung von Imidaten gesättigter aliphat. Alkohole in %
Die Ausbeuten sind bezogen auf *umgesetzten* Ester.

Ester I (R = CCl ₃ , R'' = H) R'	Umlagerung zum N-Alkyl- amid II	Eliminierungsreaktion		Rückan- lagerung	Substitut. am aromat. Kern	Summe
CH ₃ -	100	—	—	—	—	100
C ₂ H ₅ -	100	—	—	—	—	100
n-C ₃ H ₇ -	29	39	12	—	—	68
i-C ₃ H ₇ -	—	72	22	—	—	72
n-C ₄ H ₉ -	24	54	21	—	—	78
s-C ₄ H ₉ -	—	89	52	—	—	89
i-C ₄ H ₉ -	—	64	35	18	—	82
t-C ₄ H ₉ -	—	71	17.5	12	—	83
n-C ₁₂ H ₂₅ -	10.5	31	18.5	—	—	42
C ₆ H ₅ ·CH ₂ -	{ — 15	{ 90 84	—	—	{ 25 —	{ 90 99
(C ₆ H ₅) ₂ CH-	100	—	—	—	—	100
C ₆ H ₅ ·CH- CH ₃	100	—	—	—	—	100
C ₆ H ₅ ·CH ₂ ·CH ₂ -	100	—	—	—	—	100
H ₂ C:CH·CH ₂ -	—	85	—	—	64	85
H ₂ C:C·CH ₂ - CH ₃	—	75	—	—	49	75
H ₂ C:CH·CH- CH ₃	15	60	—	—	18	75
HC:CH·CH ₂ - CH ₃	13.5	66	—	—	19	80

Amid, die beiden ersten Glieder quantitativ. Die Ester sekundärer und tertiärer Alkohole eliminieren quantitativ. i-Butyl- und tert.-Butylester ergeben die gleichen Endprodukte, auch die Mengenverhältnisse sind vergleichbar.

B. UMLAGERUNG VON IMIDATEN AROMATISCHER UND UNGESÄTTIGTER ALKOHOLE

Der Benzylester ergab unter BF₃-Katalyse neben 90% d. Th. Trichloracetamid 25% d. Th. Diphenylmethan, Benzol wurde also benzyliert.

In einem inerten Lösungsmittel (Cyclohexan oder Äther) fielen neben 84% d. Th. Trichloracetamid 15% d. Th. N-Benzylamid an. Der Benzhydrylester (I; R' = CH(C₆H₅)₂, R'' = H) ergab 100% d. Th. N-Benzhydryl-trichloracetamid, das zum Amin abgebaut wurde, jedoch kein Triphenylmethan. α -Phenyläthyl-trichloracetimidat ergibt 85% d. Th. N-Alkylamid, der Rest ist Ausgangsester; es wurde also kein Styrol gefunden. Die Beständigkeit des Benzyl-Kations dürfte verantwortlich sein für sein Heraustreten aus dem „Reaktionskäfig“. Das Benzhydryl- und α -Phenyläthyl-Carboniumion genießen zusätzliche Stabilisierung und sind möglicherweise zur Substitution des Benzols nicht mehr befähigt; sie reagieren deshalb zum subst. Trichloracetamid ab.

Bei der Umlagerung von Allyl-trichloracetimidaten wurden zur Deutung der Ergebnisse und zur Beobachtung auftretender Inversionen die out-of-plane-Schwingungen der Wasserstoffe an den Vinylgruppen zwischen 890 und 1000/cm herangezogen. Allyl-trichloracetimidat ergab nahezu quantitative Benzolsubstitution.

β -Methylallylester reagiert ebenfalls rasch. β -Methylallylbenzol wurde isoliert. Die Umlagerung von α - bzw. γ -Methylallyl-trichloracetimidat erlaubt interessante Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion. Man erhält folgende Verbindungen (Tab. 2)¹⁸⁾.

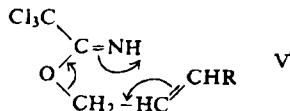
Tab. 2. Produkte der Umlagerung von α - und γ -Methyl-allyl-trichloracetimidat in Benzol

Ausgangsester	subst. Benzol	subst. Amid
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CCl}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \\ \\ \text{NH} \end{array}$ III	18% (α - und γ -Methyl-allylbenzol im Verh. 1:2.0)	15% (α - und γ -Methyl-allyl-amid im Verh. 1:1.2)
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \\ \\ \text{NH} \end{array}$ IV	19% (α - und γ -Methyl-allylbenzol im Verh. 1:4.3)	13.5% (α - und γ -Methyl-allyl-amid im Verh. 1:2.5)

Dieses Ergebnis zeigt zunächst, daß es sich bei der *säure*-katalysierten Umlagerung der Imidoester zu *N*-substituierten Amiden um einen Vorgang handelt, der über Carboniumionen und nicht über einen der Claisen-Umlagerung analogen Vierzentren-Prozeß verläuft. Weiterhin laufen *intermolekulare* Prozesse ab; Carboniumionen (tert.-Butyl-, Benzyl-, Allyl-) können aus dem Reaktionskäfig entweichen und eliminieren bzw. das Benzol substituieren. Im Falle der Allylester beobachten wir nun Allylverschiebungen, und zwar sowohl im Umlagerungsprodukt als auch im Benzolsubstitutionsprodukt, jedoch ist das Isomerenverhältnis im Allylrest für die beiden Reaktionswege verschieden. Für die Methyl-allylierung des Benzols kann man eine Konkurrenz zwischen Carbonium- und S_N2 -Mechanismus annehmen. Auch für den Verlauf der Umlagerung zum Amid dürfte die Konkurrenz dieser beiden Mechanismen zu diskutieren sein, wobei für die Umlagerung außerdem Mehrzentren-Prozesse nach Art von Formel V nicht völlig ausgeschlossen sind. Auf Grund der bisher vorliegenden experimentellen Daten kann noch nicht entschieden werden, welchen Anteil die einzelnen Reaktionswege an der Bildung der Endprodukte haben.

C. WEITERE REAKTIONEN ZUR KLÄRUNG DES MECHANISMUS

Die Anlagerung des Bortrifluorids könnte im Prinzip am Sauerstoff oder Stickstoff des Imidoesters erfolgen. Amide lagern BF_3 am Sauerstoff an¹⁹⁾. Durch folgenden Versuch wurde der Stickstoff als Ort des Angriffs sichergestellt: Mit Hilfe des reak-



18) Vgl. dagegen die Ergebnisse mit Schwefelsäure als Katalysator von ROBERTS⁹⁾.

19) W. GERRARD, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA und J. W. WALLIS, J. chem. Soc. [London] 1960, 2144.

tragen Dodecyl-trichloracetimides konnte ein Imidsäureester- BF_3 -Addukt isoliert werden. Das IR-Spektrum zeigte eine Bande von 1045 bis 1110/cm, die für B—F im Molekül spricht. Verseifung mit Wasser ergab Dodecyl-trichloracetat, Ammonium-tetrafluoroborat und nur Spuren Trichloracetamid.

Weiterhin haben wir $D(+)-\alpha$ -Phenäthyl-trichloracetimidat²⁰⁾ umgelagert, das isolierte $N-\alpha$ -Phenäthyl-trichloracetamid zeigte keine optische Aktivität, ebensowenig das daraus isolierte α -Phenäthylamin. Die Racemisierung spricht für eine Carbonium-Zwischenstufe.

Erhärtet wurde dieser Schluß durch die Umsetzung verschiedener Imidsäureester mit BF_3 bei gleichzeitigem Durchleiten von Isobutylen. Die Umsetzung des Methyl-esters, deren glatter Verlauf eine intramolekulare Umlagerung möglich erscheinen ließ, ergab jetzt neben 83% d. Th. N -Methyl-trichloracetamid, 4% N -tert.-Butyl-trichloracetamid. Schließlich wurden noch der sek.-Butyl- und der tert.-Butylester unter gleichzeitigem Durchleiten von Isobutylen umgesetzt. Ersterer ergab nunmehr 18% d. Th. tert.-Butyl-trichloracetamid; letzterer lieferte 16% tert.-Butylamid, ähnlich wie zuvor ohne Isobutylen.

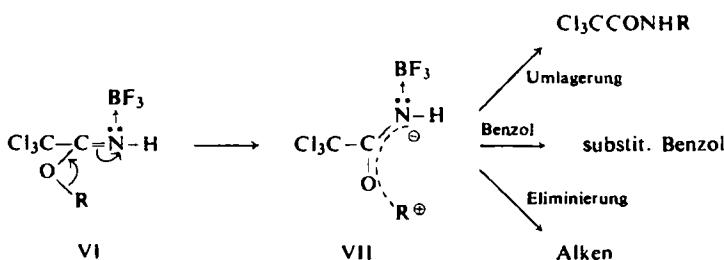
Tab. 3. Umsetzung isomerer Butyl-trichloracetimide mit BF_3 unter Durchleiten von Isobutylen

Ester	% Ausbeute an tert.-Butylamid	
	ohne Isobutylen	mit Isobutylen
sek.-Butyl	0	18
i-Butyl	18	kein Versuch
tert.-Butyl	12	16

Es handelt sich bei der Anlagerung an den Stickstoff um eine Konkurrenzreaktion zwischen Proton und tert. Carboniumion. Ohne Rücksicht auf die Alken-Konzentration werden jedesmal etwa 15–20% Carboniumion angelagert. Ein Versuch, Isobutylen direkt an Trichloracetamid anzulagern, gelang nicht.

Das Carboniumion kann also vom Imidoylrest nur angelagert werden, wenn dieser noch kein Proton aufgenommen hat, im Zwischenprodukt VII ist also ein Austausch des R^\oplus möglich, wohingegen die Reaktionsprodukte mit dem tert.-Butyl-Kation nicht mehr reagieren.

Zusammenfassend kann man die Isomerisierung der Trichloracetimide zu Amiden unter BF_3 -Katalyse durch folgendes Formelbild wiedergeben:



²⁰⁾ F. CRAMER und H. J. BALDAUF, Chem. Ber. 92, 370 [1959].

Es hat sich also gezeigt, daß die an BF_3 komplexgebundene Trichloracetimidoyl-Gruppe eine der stärksten „Abgangsgruppen“ ist, die in ihrer alkylierenden Wirkung am ehesten den Trialkyloxonium-fluoroboraten²¹⁾ vergleichbar ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von Trichloracetimidaten und Trichloracetamiden

1. *Allyl-trichloracetimidat* wurde mit verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Es entstanden identische Produkte.

a) *CH₃ONa als Katalysator*: 15 g (0.25 Mol) *Allylalkohol* (Sdp.₇₆₀ 96–97°, n_{D}^{20} 1.4130) wurden mit 1.8 g *CH₃ONa* (= 0.8 g Na) 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde zur Entfernung von gebildetem Methanol ein Vorlauf abdestilliert, der durch *Allylalkohol* ersetzt wurde. Die Kondensation mit 20 ccm (0.2 Mol) *Trichloracetonitril* wurde unter Kühlung durchgeführt. Nach dem Neutralisieren wurde destilliert. Ausb. 35.0 g (86.5% d. Th.), Sdp.₁₃ 78°, n_{D}^{25} 1.4826.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (202.5) Ber. Cl 52.53 N 6.92 Gef. Cl 52.19 N 6.78

b) *Na als Katalysator*: 0.3 g Na wurden in 12 g (0.2 Mol) *Allylalkohol* gelöst. Unter Kühlung wurden 20 ccm (0.2 Mol) *Trichloracetonitril* zugegeben. Es wurde neutralisiert und destilliert. Sdp.₁₁ 74°, n_{D}^{25} 1.4832.

2. *[α -Methyl-allyl]-trichloracetimidat*: 0.5 g Na wurden in 21.6 g (0.3 Mol) *α -Methyl-allylalkohol* (Sdp.₇₆₀ 96–97°, n_{D}^{20} 1.4131) gelöst, dazu 30 ccm (0.3 Mol) *Trichloracetonitril* so zugegeben, daß die Temperatur um 50° blieb. Ohne Neutralisation wurde destilliert. Ausb. 55.2 g (85.5% d. Th.), Sdp.₁₁ 77°, n_{D}^{25} 1.4733.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (216.5) Ber. N 6.47 Gef. N 6.36

3. *[β -Methyl-allyl]-trichloracetimidat*: In 21.6 g (0.3 Mol) *β -Methyl-allylalkohol* (Sdp.₇₆₀ 112–114°, n_{D}^{20} 1.4259) wurden 0.5 g Na gelöst und die Kondensation mit 30 ccm (0.3 Mol) *Trichloracetonitril* um 50° durchgeführt. Es wurde sofort destilliert. Ausb. 50.3 g (77.5% d. Th.), Sdp.₁₁ 86–87°, n_{D}^{25} 1.4812.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (216.5) Ber. N 6.47 Gef. N 6.42

4. *[γ -Methyl-allyl]-trichloracetimidat*: 0.5 g Na wurden in 14.4 g (0.2 Mol) *γ -Methyl-allylalkohol* (Sdp.₇₆₀ 120–122°, n_{D}^{20} 1.4256) gelöst, dazu portionenweise 20 ccm (0.2 Mol) *Trichloracetonitril* gegeben. Um den Nitrilgeruch zum Verschwinden zu bringen, wurde noch etwas Alkoholat zugefügt. Ohne Neutralisation wurde destilliert. Ausb. 38.0 g (88.0% d. Th.), Sdp.₁₁ 90–92°, n_{D}^{25} 1.4829.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}$ (216.5) Ber. N 6.47 Gef. N 6.37

Als Strukturbeweis diente bei allen diesen Substanzen das IR-Spektrum (out-of-plane-Schwingungen der C=C–H).

5. Darstellung der Trichloracetamide

Allgemeine Vorschrift: 19.1 g (0.1 Mol) *Trichloressigsäure-äthylester* und 0.1 Mol *Alkylamin* wurden nach und nach zusammengegeben. Es trat Erwärmung ein. Nach Zugabe von Wasser kristallisierten die Substanzen durchweg im Kühlschrank und konnten aus 60–80-proz. Methanol umkristallisiert werden.

²¹⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, *Chem. Ber.* **89**, 2060 [1956]; dort auch frühere Literatur.

Lediglich die tiefschmelzenden Glieder (*n*-Butyl- und Allyltrichloracetamid) mußten destilliert werden, wonach sie langsam kristallisierten. Von allen Amiden wurde eine N-Analyse durchgeführt.

Tab. 2. Trichloracetamide

Amid	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Sdp./Torr
<i>n</i> -Propyl-	79	46–47	123–124°/11
<i>i</i> -Propyl- *)	38	86	
<i>n</i> -Butyl- *)	60	30–31	134–135°/11–12
<i>i</i> -Butyl-	89	59–60	
sek.-Butyl-	70	54–55	
tert.-Butyl- *)	7 (50)	110–111	subl.
<i>n</i> -Dodecyl-	100	49–50	
Benzhydryl-	—	121	subl.
α -Phenäthyl-	48	120	
β -Phenäthyl- *)	100	118	
Allyl-	74	31–32	132°/16
γ -Methyl-allyl-	—	37–38	130–135°/11

Die mit *) versehenen Stoffe sind bekannt²²⁾.

A. Umlagerung von Imidaten gesättigter aliphat. Alkohole

1. 8.8 g (0.05 Mol) *Methyl-trichloracetimidat* wurden in 5 ccm Benzol gelöst und vorsichtig mit 1.5 ccm Bortrifluorid-ätherat versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte kristallisierte das gebildete *N*-*Methyl-trichloracetamid* aus. Ausb. 8 g (91% d. Th.), Schmp. 104–105° (aus Methanol/Wasser).

2. 4.8 g (0.025 Mol) *Äthyl-trichloracetimidat* wurden in 2.5 ccm Benzol mit 1 ccm Bortrifluorid-ätherat versetzt. Nach 5 Stdn. Rückflußkochen wurde die Lösung eingeeengt, wobei das *N*-*Äthyl-trichloracetamid* zurückblieb. Ausb. 4.6 g (96% d. Th.). Schmp. 73–74°.

3. Ein Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden. Letztere enthielten ca. 25 g Brom in 10–15 ccm Chloroform.

20.5 g (0.1 Mol) *n*-*Propyl-trichloracetimidat*, in 12 ccm Benzol, wurden mit 2 ccm BF_3 -Ätherat 5 Stdn. unter Rückfluß und Durchleiten von Stickstoff gekocht. Die vorgelegte Bromlösung wurde mit Natronlauge bis zur Entfärbung behandelt, daraus wurden 1.8 g 1,2-Dibrom-propan (Sdp. 140°) isoliert, was 9% d. Th. *Propen* entspricht. In der Reaktionslösung wurde der Niederschlag abfiltriert und ergab 4.9 g (30% d. Th.) *Trichloracetamid* (Schmp. 138°). Das Filtrat wurde i. Vak. destilliert. Bei 70–73°/11 Torr wurden 4.7 g (23% d. Th.) Ausgangsester zurückgewonnen. Anschließend ging bei 121–125°/11 Torr ein Produkt über, das im Eisschrank fast ganz kristallisierte. Nach nochmaliger Destillation bei 123–124°/11 Torr wurde mit Petroläther behandelt und die Lösung eingeeengt. Kristalle, Schmp. 44–45°. Der Misch-Schmp. mit authent. *N*-*n*-*Propyl-trichloracetamid* zeigte keine Depression. Ausb. 4.6 g (22% d. Th.).



4. 20.5 g (0.1 Mol) *i*-*Propyl-trichloracetimidat* in 12 ccm Benzol und 2 ccm Bortrifluorid-ätherat wurden, wie unter 3. beschrieben, 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die chloroformische Bromlösung entfärbt, getrocknet und destilliert. Bei

²²⁾ M. M. JOUILLE und A. E. DAY, J. Amer. chem. Soc. 76, 2990 [1954].

139—140° wurden 3.3 g 1.2-Dibrom-propan erhalten (16% d. Th. an *Propen*). Die Reaktionslösung wurde filtriert und ergab 6.4 g *Trichloracetamid* (40% d. Th.). Das Filtrat wurde destilliert. Bei 61°/11 Torr wurden 5 g (25% d. Th.) Ausgangsester erhalten. Anschließend gingen bei 130—140°/11 Torr (unter teilweisem Sublimieren) noch 2.3 g Produkt über, das im Kühler fest wurde und nach dem Umkristallisieren als *Trichloracetamid* identifiziert wurde (54% d. Th.).

5. Wie oben wurden 21.9 g (0.1 Mol) *n-Butyl-trichloracetimidat* in 12 ccm Benzol mit 2 ccm Bortrifluorid-ätherat (in zwei Portionen zugesetzt) 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aus der Bromvorlage wurden bei 51—52°/13 Torr 3 g 1.2(?) -Dibrom-butan erhalten. Ausb. an *Buten-(1)*(?) somit 14% d. Th. Die benzolische Reaktionslösung ergab nach dem Filtrieren 5.2 g (32% d. Th.) *Trichloracetamid*. Das Filtrat wurde eingeengt und destilliert. Bei 88—89°/11 Torr wurden wieder 4.9 g Ausgangsester (22% d. Th.) erhalten. Die folgende Fraktion ging bei 132—136°/11 Torr über und wurde in der Vorlage fest. Die Substanz wurde mit Äther behandelt, die äther. Lösung abgesaugt und eingeengt. Das anfallende Produkt wurde bei etwa 40° wieder filtriert. Das Filtrat wurde im Eisschrank fest. 3.6 g (16.5% d. Th.) *N-n-Butyl-trichloracetamid*, Schmp. 28—29°, der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Depression.



Als Rückstand bei der äther. Behandlung und beim Filtrieren bei 40° verblieb noch 1 g *Trichloracetamid*, womit die Gesamtmenge auf 38% d. Th. kommt.

Im Destillationskolben blieben noch ca. 2.5 g eines braunen Harzes zurück.

6. 21.9 g (0.1 Mol) *sek.-Butyl-trichloracetimidat* wurden in 12 ccm Benzol mit 1.5 ccm Katalysator wie oben 45 Min. unter Rückfluß gekocht. Die eigentliche Reaktion war nach 20 Min. beendet. Die Bromlösung ergab nach Aufarbeiten 11.2 g 2.3(?) -Dibrom-butan, welches bei 158—159° überging. Auf *Buten-(2)*(?) umgerechnet, entspricht dies 52% d. Th. Die filtrierte Reaktionslösung ergab 14.3 g *Trichloracetamid* (89% d. Th.). Bei der anschließenden Destillation des Filtrates ging nur noch etwas Trichloracetamid über, so daß die Ausbeute auf 93% kam. Es verblieben 0.5 g Harz.

7. 21.9 g (0.1 Mol) *i-Butyl-trichloracetimidat* wurden in 12 ccm Benzol mit 1.5 ccm BF_3 -Ätherat wie oben 3/4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Auch hier dauerte die eigentliche Reaktion nur ca. 20 Min. Bei der Aufarbeitung der chloroformischen Bromlösung gingen bei 44—46°/11 Torr 6.5 g 1.2-Dibrom-2-methyl-propan und bei 103°/11 Torr 1.5 g 1.2.3-Tribrom-2-methyl-propan über. Dies entspricht, auf *Isobutylethen* bezogen, einer Ausbeute von 35% d. Th. (30 + 5%). Die fast trockene Reaktionslösung wurde mit 3 ccm Benzol versetzt und bei ca. 50° digeriert. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt (14.4 g) und schmolz um 90—100°. Das Filtrat wurde eingeengt; bei der folgenden Destillation ging — nach wenig *Triisobutylethen* (ca. 1%), Sdp. 70°/11 Torr — eine Substanz über, die im Kühler fest wurde. Ausb. 2 g, Schmp. 110—111° (zweimal aus Methanol). Aus der Hauptmasse konnten durch fraktioniertes Lösen mit Benzol noch 2 g Substanz erhalten werden. Der Misch-Schmp. mit *N-tert.-Butyl-trichloracetamid* war ohne Depression. Die Gesamtausb. betrug 4 g (18% d. Th.). Es blieben im Benzol ungelöst 10.3 g *Trichloracetamid* (64% d. Th.). Bei der Destillation verblieb etwa 1 g Rückstand.

8. 21.9 g (0.1 Mol) *tert.-Butyl-trichloracetimidat* wurden wie oben in 22 ccm Benzol mit 1.5 ccm BF_3 -Ätherat behandelt. Den Ester ließ man der Benzol-Katalysator-Lösung zutropfen (10 Min.) und erhitzte noch 1/2 Stde. Die Bromlösung wurde entfärbt und destilliert. Bei 46°/11 Torr wurden 3.3 g 1.2-Dibrom-2-methyl-propan und bei 103—104°/11 Torr 0.6 g 1.2.3-Tribrom-2-methyl-propan erhalten. Dies entspricht insgesamt 17.5% d. Th. an *Isobutylethen* (15 + 2.5%). Die benzolische Reaktionslösung wurde filtriert und ergab 11.6 g

(71% d. Th.) *Trichloracetamid* (Schmp. 140°). Das Filtrat wurde mit Natronlauge behandelt und nach dem Trocknen i. Vak. destilliert. Zunächst ging bei 65°/11 Torr *Triisobutyle* (0.5 g = 10% d. Th.) über. Gleichzeitig und im Anschluß daran sublimierte eine Substanz, die durch starkes Kühlen im Kühler festgehalten wurde und so vom Triisobutyle getrennt werden konnte. Sie schmolz, umkristallisiert, bei 110° und gab im Gemisch mit authent. *N-tert.-Butyl-trichloracetamid* keine Schmp.-Depression. Ausb. 2.6 g (12% d. Th.). Als Destillationsrückstand verblieb ca. 1 g Harz.

9. 16.6 g (0.05 Mol) *n-Dodecyl-trichloracetimidat* wurden in 22 ccm Benzol mit 1.5 ccm Katalysator 1/2 Stde. erhitzt. Die Reaktionslösung wurde mit währ. Hydrogencarbonat behandelt und getrocknet. Nach dem Einengen fielen 1.6 g (20% d. Th.) *Trichloracetamid* an. Nach Verdampfen des restlichen Lösungsmittels kristallisierte das *N-Dodecyl-trichloracetamid*, das aus Methanol/Wasser umkristallisiert und mit Petroläther gewaschen wurde. Schmp. 49–50°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Depression. Ausb. 1.1 g (6.5% d. Th.).



Das Filtrat wurde i. Vak. destilliert. Bei 96°/12 Torr wurde 1 g (12% d. Th.) an *Dodecen*, n_{D}^{20} 1.4321, erhalten. Die weitere Destillation ergab bei 185–190°/12 Torr 6 g Ausgangsester (36% d. Th.). Im Kolben verblieb ein braunes Harz (ca. 3–4 g).

B. Umlagerung von Imidaten aromatischer und ungesättigter Alkohole

1. Von *Benzyl-trichloracetimidat*

a) Zu 1 ccm Katalysator in 11 ccm (0.125 Mol) Benzol ließ man die Lösung von 12.7 g (0.05 Mol) *Benzyl-trichloracetimidat* in 11 ccm Benzol zutropfen. Nach 15 Min. bei 60° wurde abgekühlt und das ausgefallene *Trichloracetamid* abfiltriert. 7.3 g (90% d. Th.), Schmp. 140°. Das Filtrat wurde zweimal mit 2 n NaOH geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation ergab bei 129°/11 Torr 2 g (24% d. Th.) Diphenylmethan vom Schmp. 25°. Im Kolben verblieben 2 g eines öligen Rückstandes.

b) 12.7 g (0.05 Mol) *Benzyl-trichloracetimidat* wurden in 10 ccm Cyclohexan gelöst und mit 0.5 ccm Katalysator versetzt. Heftige Reaktion. Nach 15 Min. wurden nach Abkühlen 6.8 g *Trichloracetamid* (84% d. Th.) abfiltriert. Die nachfolgende Destillation ergab bei 160–180°/11 Torr 1.9 g Substanz, die im Kühler fest wurde und bei ca. 80° schmolz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol stieg der Schmp. auf 91–92°. Ausb. 15% d. Th. an *N-Benzyl-trichloracetamid*.



Als Rückstand verblieben 2 g eines braunen, ziemlich harten Harzes.

Der gleiche Ansatz wurde in Äther (15 ccm) wiederholt. Hier wurden 58% *Trichloracetamid* und 8% *N-Benzyl-trichloracetamid* erhalten. Der Rückstand betrug — auf eingesetzten Ester berechnet — 24%.

2. 6.6 g (0.02 Mol) *Benzhydryl-trichloracetimidat* in 30 ccm Benzol ließ man während 20 Min. zu 1 ccm BF_3 -Ätherat (insgesamt 0.75 Mol) in 36 ccm Benzol zutropfen, erhitzte anschließend noch 2 Stdn. und destillierte dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde mit kalter Kalilauge behandelt, zweimal aus Methanol/Wasser und einmal aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 121°: *N-Benzhydryl-trichloracetamid*. Die Umsetzung war praktisch quantitativ.



3.2 g Amid wurden 1–2 Stdn. mit 20-proz. Kalilauge unter Methanolzusatz verseift. Die Lösung wurde ausgeäthert und die Ätherschicht mit 1 n HCl gewaschen. Das entstandene

Hydrochlorid löste sich nicht gut in Wasser. Die wäßrige Lösung wurde nach Alkalischmachen ausgeäthert, der Äther getrocknet.

Ein geringer Teil wurde mit einer alkohol. Pikrinsäurelösung versetzt und auf Wasser gegeben. Das ausfallende Benzhydrylamin-pikrat schmolz, aus Wasser umkristallisiert, bei 202–203°. Der größere Teil der äther. Lösung wurde eingeengt, wobei 0.7 g *Benzhydrylamin* (40% d. Th.) anfielen.

3. 13.3 g *D,L-a-Phenäthyl-trichloracetimidat* (0.05 Mol) in 10 ccm Benzol wurden mit 0.5 ccm BF_3 -Ätherat versetzt. Die Temperatur stieg auf 80°. Nach 10 Min. wurde abgekühlt, und 10.5 g *N-a-Phenäthyl-trichloracetamid* wurden abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser und einmaligem aus Methanol schmolz das Produkt bei 118°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Depression.

Aus dem halbfesten Filtrat konnten durch Behandeln mit Benzol noch 0.8 g gleiche Substanz als Filterrückstand erhalten werden. Gesamtausb. 85% d. Th. (98%, bez. auf umgesetzten Ester).



Die benzolische Lösung des Filtrates ergab nach dem Eindampfen 1.7 g (13% d. Th.) an Ausgangsester.

6.0 g (0.022 Mol) Amid wurden mit 20-proz. Natronlauge (halb Wasser, halb Methanol) ca. $1\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt. Das ausfallende Salz der Trichloressigsäure wurde durch Zusatz von Wasser gelöst und das Methanol verdampft. Die wäßr. Phase wurde mit Äther ausgezogen, der Äther mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 1.4 g (52% d. Th.) *a-Phenäthylamin*. Es wurde in Benzol aufgenommen und mit einer benzolischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das anfallende Pikrat schmolz, aus Methanol umkristallisiert, bei 189–190°. Der Misch-Schmp. mit authent. Pikrat war nicht erniedrigt.

4. 13.3 g (0.05 Mol) *β-Phenäthyl-trichloracetimidat*, gelöst in 10 ccm Benzol, wurden mit 0.5 ccm BF_3 -Ätherat 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, wobei 8.5 g Festsubstanz erhalten wurden, die zweimal aus Methanol umkristallisiert wurden. Schmp. 116–117°; der Misch-Schmp. mit authent. *N-β-Phenäthyl-trichloracetamid* war ohne Depression. Das halbfeste Filtrat wurde mit wenig Benzol behandelt. Als Filterrückstand konnten so noch 1.2 g des gleichen Produktes erhalten werden. Die Ausbeute betrug insgesamt 73% d. Th. (95%, auf umgesetzten Ester bezogen).



Durch Eindampfen der benzolischen Lösung des Filtrates wurden 3.0 g (22% d. Th.) Ausgangsester zurückgewonnen.

4.8 g (0.018 Mol) Amid wurden — nach einmaligem Umkristallisieren — mit 20-proz. Natronlauge (halb Wasser, halb Methanol) ca. $1\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Es blieben 1.2 g (55% d. Th.) *Amin*. Das Pikrat schmolz, aus Methanol umkristallisiert, bei 167–168°. Der Misch-Schmp. mit authent. *β-Phenäthylamin-pikrat* war ohne Depression.

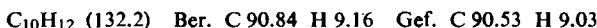
5. 20.2 g (1.0 Mol) *Allyl-trichloracetimidat* in 88 ccm Benzol ließ man einem Gemisch aus 1.5 ccm BF_3 -Ätherat und 88 ccm (1 Mol) Benzol unter Rühren zutropfen. Nach 30 Min. wurde das Trichloracetamid wie üblich isoliert. Ausb. 13.8 g (85% d. Th.). Das Filtrat wurde mehrmals mit 2.5 n NaOH, dann mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die anschließende Destillation bei 52–53°/11 Torr ergab 7.5 g (64% d. Th.) *Allylbenzol*. n_D^{20} 1.5125 (die Substanz enthält noch IR-spektroskopisch nachweisbare Spuren Allyltrichloracetat). Als Destillationsrückstand verblieb 1 g.

6. 16.2 g (0.075 Mol) *[β-Methyl-allyl]-trichloracetimidat* wurden in 66 ccm (0.75 Mol) Benzol gelöst und mit 1 ccm Katalysator versetzt. Dabei erwärmte sich die Lösung zum Sieden.

Nach 15 Min. wurde gekühlt und von 9.1 g (75% d. Th.) ausgefallenem *Trichloracetamid* abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 10-proz. Lauge behandelt und getrocknet. Bei der folgenden Destillation gingen bei 64–66°/11 Torr 4.8 g (48.5% d. Th.) [β -Methyl-allyl]-benzol über. n_D^{20} 1.5062 (die Substanz enthält noch IR-spektroskopisch nachweisbare Spuren [β -Methyl-allyl]-trichloracetat). Bei der Destillation verblieben ca. 2 g öliges Produkt als Rückstand.

7. 16.2 g (0.075 Mol) [α -Methyl-allyl]-trichloracetimidat in 66 ccm Benzol wurden mit 1 ccm Katalysator 40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde braun. Nach Ausfrieren wurde von 7.2 g (60% d. Th., Schmp. 138°) *Trichloracetamid* abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Benzol verdampft und der Rückstand destilliert. Zunächst ging bei 60–70°/11 Torr das Gemisch der isomeren *Methylallylbenzole* über (Ausb. 18% d. Th.). Das Isomerenverhältnis dieser Fraktion wurde IR-spektroskopisch untersucht (s. u.). Dann kamen bei 120–135°/11 Torr 2.4 g *N*-Methylallyl-trichloracetamid (15% d. Th.). Diese Fraktion wurde wiederum IR-spektroskopisch untersucht (s. u.). Als Destillationsrückstand verblieben 2 g Harz.

Zur Analyse, die freilich keinen Rückschluß auf das ursprüngliche Isomerenverhältnis mehr gestattet, wurden die Fraktionen wie folgt gereinigt: Das substituierte Benzol wurde an etwa 15 g Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I) chromatographiert und mit Pentan eluiert (10-ccm-Portionen). Es wurde redestilliert, n_D^{20} 1.5075 (Werte für [α -Methyl-allyl]-benzol n_D^{25} 1.5055 und für [γ -Methyl-allyl]-benzol n_D^{20} 1.5101).

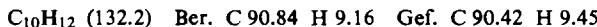


Das substituierte Amid wurde ebenso chromatographiert und mit Pentan, dann mit Äther eluiert. Die mittleren Ätherfraktionen ergaben geringe Mengen an *N*-Crotyl-trichloracetamid, das bei 37–38° schmolz (büschelförmige Nadeln).



8. 16.2 g (0.075 Mol) [γ -Methyl-allyl]-trichloracetimidat in 66 ccm Benzol wurden mit 1 ccm BF_3 -Ätherat 1 Stde. erhitzt. Die Lösung wurde braun. Die Ausbeute an *Trichloracetamid* betrug mit 8.0 g 66% d. Th. (Schmp. 139°). Das Filtrat wurde mit 10-proz. Natronlauge und Wasser behandelt, getrocknet und eingeengt. Bei der Destillation gingen bei 70–80°/11 Torr 1.9 g (19% d. Th.) der isomeren *Methylallylbenzole* über. Das Isomerenverhältnis dieser Fraktion wurde IR-spektroskopisch untersucht (s. u.). Anschließend destillierten bei 120–130°/11 Torr 2.2 g der *N*-Methylallyl-trichloracetamide über (13.5% d. Th.). Diese Fraktion wurde wiederum IR-spektroskopisch untersucht (s. u.). 2 g Harz verblieben als Rückstand.

Zur Analyse, die freilich keinen Rückschluß auf das ursprüngliche Isomerenverhältnis mehr gestattet, wurden die Fraktionen wie folgt gereinigt: Das substituierte Benzol wurde nach Chromatographieren an ca. 15 g Al_2O_3 (Woelm, neutral, Aktivitätsstufe I) und Eluieren mit Pentan (10-ccm-Portionen) redestilliert, n_D^{20} 1.5108.



Auch das substituierte Amid wurde so chromatographiert und mit Pentan, anschließend mit Äther eluiert. Wie vorher wurden aus den mittleren Ätherfraktionen Kristalle von *N*-Crotyl-trichloracetamid erhalten, die bei 36–37° schmolzen.

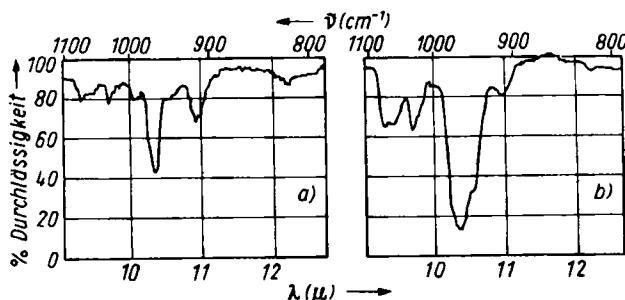


9. Ermittlung des Isomerenverhältnisses bei der Reaktion von [α - und γ -Methyl-allyl]-imidaten (vgl. Tab. 2): Für die Identifizierung der Isomeren wurden die out-of-plane-Schwingungen der Wasserstoffe am Allylsystem herangezogen. Folgende Banden wurden benutzt:

Allylsystem	Bande cm^{-1} ; st = stark m = mittel sch = schwach			
	im Imidoester bzw. subst. Amid (in Klammern)		im subst. Benzol	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}$	937 st (926)	993 m (990)	917 st	995 m
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}$	933 st (926-927)	995 m (990-993)	912-916 st	995-1000 m
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}$	910 st		900 st	
$\text{trans} \quad \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}=\text{CH}-\text{C}$	970 st (966-967)		964-968 st	

Die Bandenlagen wurden an authent. Imidoestern bestätigt. Als Beispiel sei die Analyse der Isomerenverhältnisse der substituierten Benzole bei der Reaktion von $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -trichloracetimidat angeführt: Als Bezugslinie wählten wir die Basislinie des Spektrums (Absorption bei ca. 5%). Etwa gleich in der Intensität sind die Banden bei 916/cm (für α -Produkt) und bei 968/cm (für γ -Produkt); wir nahmen hier Bezug auf die molaren Extinktionskoeffizienten ähnlicher Alkene, die in analogen Größenordnungen lagen²³⁾. Ferner legten wir die Tiefe der Absorption (Spitze des Maximums bis zur Basislinie) als bindend fest und nicht die Fläche unter der Kurve. Aus dieser „semiquantitativen“ Auswertung zogen wir folgendes Resultat: Das Verhältnis von $[\gamma\text{-Methyl-allyl}]\text{-benzol}$ zu $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]\text{-benzol}$ ist $\gamma : \alpha = 2.0 : 1$.

Die Verhältnisse werden aus den Abbildd. 1 a und 1 b deutlich.



Abbild. 1 a. IR-Spektrum der subst. Benzole aus $[\alpha\text{-Methyl-allyl}]$ -trichloracetimidat
 $\gamma : \alpha = 2.0 : 1$

Abbild. 1 b. IR-Spektrum der subst. Benzole aus $[\gamma\text{-Methyl-allyl}]$ -trichloracetimidat
 $\gamma : \alpha = 4.3 : 1$

C. Weitere Reaktionen zur Klärung des Mechanismus

1. *Dodecyl-trichloracetimidat-BF₃-Addukt*: Zu 3.3 g (0.01 Mol) *Dodecyl-trichloracetimidat* (n_{D}^{25} 1.4661), in 5 ccm trockenem Äther gelöst, wurde 1 ccm (0.011 Mol an BF_3) *BF₃-Dimethylätherat* gegeben. Nach längerem Schütteln wurde der Äther abgezogen. Der Rückstand wurde durch leichtes Erwärmen i. Vak. getrocknet. Er war von etwas schmieriger Beschaffenheit.



²³⁾ R. N. JONES und C. SANDORFY, Chemical Applications of Spectroscopy, New York 1956 (Editor: A. WEISSBERGER).

Verseifung des Dodecyl-trichloracetimidat-BF₃-Adduktes: 2 g Addukt wurden mit Wasser geschüttelt und das anfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeengt und destilliert. Bei 110–112°/0.03 Torr ging *Dodecyl-trichloracetat* über, das durch Spuren Trichloracetamid leicht getrübt war. Es wurde redestilliert, n_D^{25} 1.4589. Die wässr. Phase wurde ebenfalls eingeengt. Es blieb ein Festprodukt, das bis 200° nicht schmolz. Die Substanz war B- und F-positiv; N-positiv nur dann, wenn vorher C-haltige Substanz zugesetzt worden war. Die wässrige Lösung reagierte sauer. Mit Kalilauge wurde Ammoniak nachgewiesen, wobei ein schwerlösliches Salz (KBF₄) anfiel. Das NH₄BF₄ wurde nach dem Trocknen zweimal sublimiert.

NH₄BF₄ (104.8) Ber. N 13.36 Gef. N 12.75

2. Reaktion von D(+)-α-Phenäthyl-trichloracetimidat: 10 g (0.0375 Mol) D(+)-α-Phenäthyl-trichloracetimidat (Sdp. 0.01 78°, α_D^{25} : +75.20°, n_D^{25} 1.5320; anschließend umkrist.: Schmp. 35–37°, $[\alpha]_D^{25}$: +60.0° (c = 2, in Benzol)) wurden in 10 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 0.5 ccm Katalysator ca. 45 Min. unter N₂ erhitzt. Das Rohprodukt, 7.5 g (75% d. Th.), wurde zweimal mit Benzol gewaschen und dann getrocknet. Schmp. 110–112°. Ein Teil schmolz nach Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol bei 119°; $[\alpha]_D^{25}$: 0.0° (c = 1, in Benzol). 4 g Amid (Schmp. 110–112°) wurden 1/2 Stde. mit 40 ccm 20-proz. Lauge (50-proz. an CH₃OH) erhitzt. Das anfallende Amin wurde nach Verdampfen des Methanols mit Benzol ausgezogen. Die Lösung wurde eingedampft, wobei ca. 1 g Amin verblieb. Dies ging bei 82°/17 Torr über. Es wurde mit Benzol verdünnt und polarimetriert. Die Substanz zeigte keine optische Aktivität.

3. Umsetzung von Methyl-trichloracetimidat in Gegenwart von Isobutylein: In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Lösung von 17.6 g (0.1 Mol) Methyl-trichloracetimidat in 10 ccm Benzol mit Isobutylengas gesättigt. Dann wurde mit 1.5 ccm BF₃-Ätherat 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die sehr heftige Reaktion begann etwa 10 Min. nach dem Anheizen. Anschließend wurden die abgeschiedenen Kristalle (14.7 g) abgesaugt und aus 50-proz. Methanol umkristallisiert. Schmp. 104°. Der Misch-Schmp. mit authent. *Methyl-trichloracetamid* war nicht erniedrigt. Ausb. 83.5% d. Th.

Das oben erhaltene Filtrat ergab im Kühlschrank 0.6 g Kristalle, die ebenfalls bei 100° schmolzen. Nach Umkristallisieren aus 80-proz. Methanol stieg der Schmp. auf 110°; der Misch-Schmp. mit authent. *N-tert.-Butyl-trichloracetamid* war ohne Depression. Das Restfiltrat wurde i. Vak. destilliert. Bei 65 bis 70°/11 Torr gingen ca. 3 g Produkt über. Über Nacht schieden sich aus dem Destillat Kristalle ab (0.3 g), die sich nach Aufarbeiten mit *tert.-Butylamid* identisch erwiesen. Somit betrug die Ausbeute an diesem 4.1% d. Th., der Rest war *Triisobutylein*.

4. Reaktion von sek.-Butyl-trichloracetimidat in Gegenwart von Isobutylein: In einem Dreihalskolben wurden 11 g (0.05 Mol) sek.-Butyl-trichloracetimidat in 11 ccm Benzol gelöst und diese Lösung mit trockenem Isobutylengas gesättigt. Dann wurde 1 ccm Katalysator hinzugefügt und unter weiterem Gaseinleiten 1/2 Stde. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das *Trichloracetamid* (Schmp. 137°) abgesaugt. Es waren 5.4 g (67% d. Th.). Beim Eindampfen des Filtrats fiel nach Abdestillieren von *Triisobutylein* ein Festprodukt an, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 110–111° schmolz. Der Misch-Schmp. mit *N-tert.-Butyl-trichloracetamid* war ohne Erniedrigung. Ausb. 2 g (18% d. Th.).

5. Reaktion von tert.-Butyl-trichloracetimidat in Gegenwart von Isobutylein: Wie oben wurden 1.5 ccm Katalysator mit 22 ccm Benzol versetzt und dies mit Isobutylengas gesättigt. Dann ließ man über 10 Min. hin 10 g (0.45 Mol) tert.-Butyl-trichloracetimidat, in 22 ccm Benzol gelöst, zutropfen. Vom anfallenden Festprodukt wurde abfiltriert. Es schmolz bei 140°; Ausb. 5.5 g (75% d. Th.) *Trichloracetamid*. Das Filtrat wurde mit ca. 2 n NaOH gewaschen,

getrocknet und eingedampft. Neben *Triisobutylen* wurde ein Festprodukt isoliert, das nach Umkristallisieren bei 110° schmolz und, mit authent. *tert.-Butylamid* gemischt, keine Depression zeigte. Ausb. 1.6 g (16% d. Th.).

6. *Versuch der Anlagerung von Trichloracetamid an Isobutylengas*: Wie oben wurden 16.2 g (0.1 Mol) Trichloracetamid in 22 ccm Benzol suspendiert und mit 2 ccm BF_3 -Ätherat versetzt. Unter Rückfluß bei 80° wurde 1 Stde. lang getrocknetes Isobutylengas eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde vom Trichloracetamid abfiltriert. Die Menge betrug 92% des eingesetzten. Schmp. 142°. Das Filtrat wurde eingeeengt und ergab noch weitere 5% Trichloracetamid.

FRIEDRICH CRAMER und MANFRED WINTER

Imidoester, VI¹⁾

Katalytische Wirkung von Dimethylformamid bei Reaktionen von Phosphorsäureester-chloriden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 4. Oktober 1960)

Dimethylformamid bildet mit Phosphorsäureester-chloriden eine Anlagerungsverbindung III, die nicht nur wie die Vilsmeier-Zwischenverbindungen reagieren kann, sondern ein sehr wirksames Phosphorylierungsmittel ist. III reagiert mit Phosphorsäuren zu Pyrophosphaten, mit Alkoholen zu Phosphorsäureestern, mit Aminen zu Phosphorsäureamiden und mit Carbonsäuren zu Phosphorsäure-Carbonsäure-Anhydriden. Die Anlagerungsverbindung III muß bei diesen Reaktionen nicht eigens isoliert werden, so daß in der Bruttoreaktion Dimethylformamid als Katalysator für die Phosphorylierung wirkt.

Fügt man Dimethylformamid (= DMF, I) und Phosphorsäure-diester-chloride (II, X = OR) oder Phosphorsäure-monoester-dichloride (II, X = Cl) in einem inerten Lösungsmittel zusammen, so erhält man sofort einen zitronengelben Niederschlag. Dieses Kristallisat, das Anlagerungsprodukt III der Phosphorsäureester-chloride an DMF, ist unter Ausschluß von Feuchtigkeit längere Zeit haltbar. Im Falle der Phosphorsäureester-chloride sind also die Anlagerungsprodukte an DMF sehr einfach zu erhalten, während beim POCl_3 das Zwischenprodukt^{2,3)} schwer zugänglich ist. Die isolierbaren Komplexe III zeigen nun eine ähnliche Reaktivität wie die schon früher von uns postulierten, nicht faßbaren Anlagerungsprodukte von Phosphorsäuren an Trichloracetonitril⁴⁾ oder wie die von A. R. TODD⁵⁾ bei der Beckmannschen Umlagerung von Ketoxim-phosphonaten postulierten Säureamidderivate.

1) V. Mitteil.: F. CRAMER und N. HENNRICH, Chem. Ber. **94**, 976 [1961], vorstehend.

2) H. BREDERECK, R. GOMPPER, K. KLEMM und H. REMPFER, Chem. Ber. **92**, 837 [1959].

3) I. UGI und R. MEYR, Angew. Chem. **70**, 702 [1958]; H. H. BOSSHARD und H. H. ZOLLINGER, ebenda **71**, 375 [1959]; H. H. BOSSHARD und H. H. ZOLLINGER, Helv. chim. Acta **42**, 1659 [1959].

4) F. CRAMER und G. WEIMANN, Chem. and Ind. **1960**, 46; vgl. auch F. CRAMER, Angew. Chem. **72**, 236 [1960].

5) G. W. KENNER, A. R. TODD und R. F. WEBB, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1371.