

Hans-Joachim Kabbe

Isonitrile, VI¹⁾

tert.-Butylamino-acetyl-keten-tert.-butylimid, ein Isomeres des 2.3-Bis-tert.-butylimino-4-methyl-oxetans

Aus dem Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 27. Januar 1971)



2.3-Bis-alkylimino-oxetane (**1**) werden durch Säuren (**2**) zu den β -Additionsprodukten **3** aufgespalten, während schwach saure und basische Verbindungen (**4**) unter dem Einfluß eines sauren Katalysators am Acylkohlenstoff angreifen und die β -Hydroxsäure-Derivate **5**, **7** liefern. Abspaltung von Hydrochinon aus **7** führt zum tert.-Butylamino-acetyl-keten-tert.-butylimid (**8**).

Isonitriles, VI¹⁾

Acetyl(tert-butylamino)ketene tert-butyliide — an Isomer of the 4-Methyl-2,3-bis-(tert-butyliino)oxetane

Ring opening of 2.3-Bis(alkylimino)oxetanes (**1**) with acids (**2**) gives the β -addition products, **3**, whereas weak acids and basic compounds (**4**) in the presence of an acidic catalyst are added at the acyl carbon atom to yield the β -hydroxyacid derivatives, **5**, **7**. Elimination of hydroquinone from **7** affords the acetyl(tert-butylamino)ketene *tert*-butylimide (**8**).

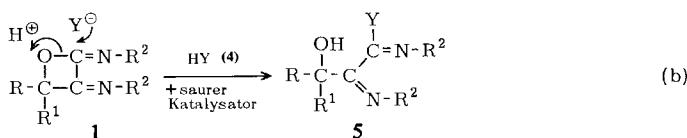
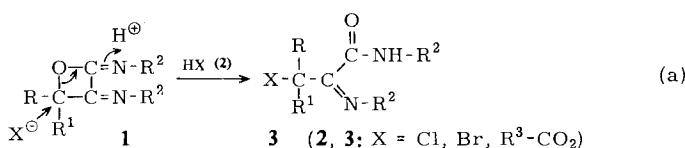


2.3-Bis-alkylimino-oxetane (**1**) werden von Säuren HX (**2**) (Halogenwasserstoffe, Carbonsäuren) zu den β -substituierten 2-Imino-carbonsäureamiden (**3**) aufgespalten²⁾. Auch mit schwach sauren (Mercaptane, Phenole) und sogar basischen (Amine) Verbindungen HY (**4**) gelingt eine Ringöffnung, wenn man einen sauren Katalysator zusetzt; den Folgeprodukten dieser zweiten Gruppe von Reaktionen wurde früher aufgrund spektraler Analogien ebenfalls die allgemeine Formel **3** gegeben²⁾. Später zeigte sich, daß einige Produkte aus dieser zweiten Gruppe nicht mit Formel **3** in Einklang stehen. Als Alternative ist ein Angriff von HY (**4**) am α -Kohlenstoffatom unter Bildung der β -Hydroxy- α -imino-carbonsäure-Derivate **5** zu diskutieren.

Eine rein spektroskopische Unterscheidung zwischen **3** und **5** erscheint schwierig:
 1) Die Protonen-Resonanz-Signale in **3** und **5** sind an ähnlicher Stelle zu erwarten.
 2) Die enge Nachbarschaft von drei polaren Gruppen (mit Wasserstoffbrücken) kann im IR-Spektrum Bandenverschiebungen bewirken, die eine sichere Zuordnung zu **3** oder **5** nicht zulassen.

¹⁾ V. Mitteil.: H.-J. Kabbe und N. Joop, Liebigs Ann. Chem. **730**, 141 (1969).

²⁾ H.-J. Kabbe, Chem. Ber. **102**, 1410 (1969).



	Y
4,5 a	HO--O-
b	n-C ₄ H ₉ -NH-
c	C ₂ H ₅ O ₂ C-CH ₂ -S-

Zwischen den beiden Alternativen **3** und **5** kann jedoch mit chemischen Methoden unterschieden werden. Am Beispiel des Additionsproduktes **7** von Hydrochinon (**4a**) an 2,3-Bis-tert.-butylimino-4-methyl-oxetan (**6**) soll gezeigt werden, daß diese zweite Gruppe (HY) gemäß Gleichung (b) zu **5** reagiert.

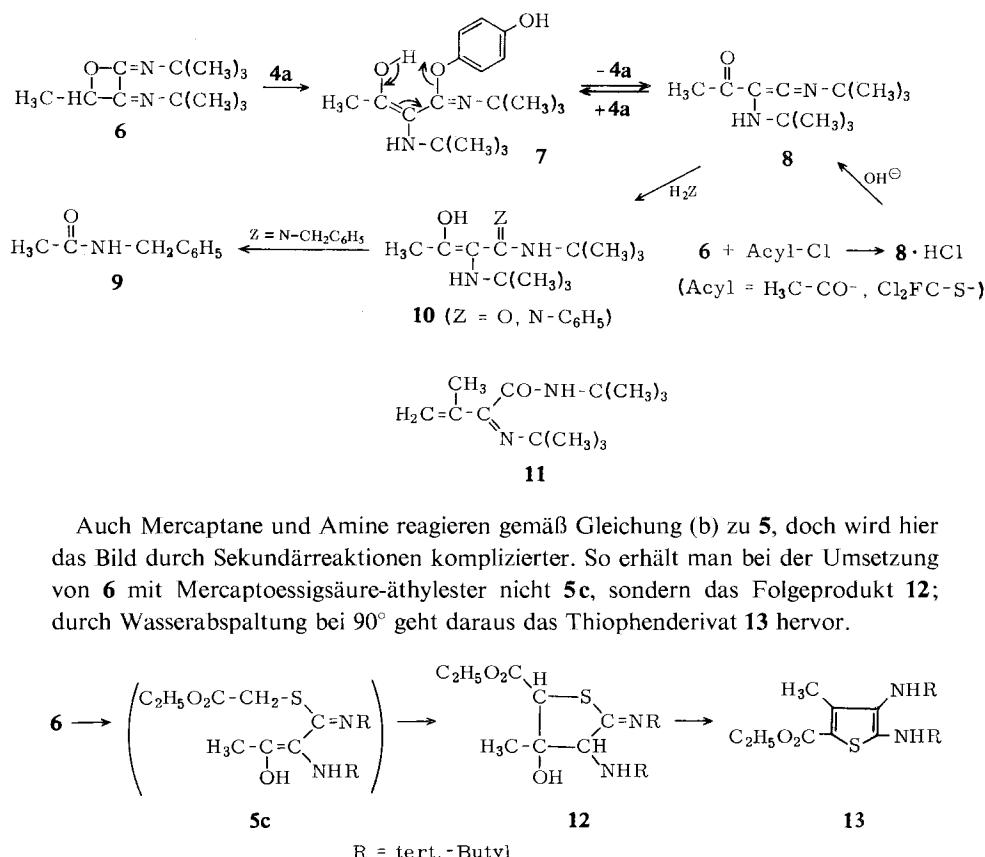
Erwärmt man **7** in Dimethylsulfoxid, so wird Hydrochinon wieder abgespalten (in Chloroform ist **7** wesentlich stabiler). Dabei entsteht das mit **6** isomere Produkt **8** mit einer für Ketenimide charakteristischen IR-Absorption bei 2000/cm^{3,4}; das ¹H-NMR-Spektrum weist auf zwei nicht-äquivalente tert.-Butylgruppen sowie eine H₃C-CO-Gruppierung. Als Ketenimid addiert **8** langsam Anilin oder Wasser/Triäthylamin zu den α -tert.-Butylamino-acetessigsäure-Derivaten **10**, die in der Enolform vorliegen. Mit Benzylamin dagegen bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe **10** stehen, sondern unter Säurespaltung des Acetessigsäure-Zwischenprodukts bildet sich *N*-Benzyl-acetamid (**9**). Schließlich kann man Hydrochinon bei Raumtemperatur wieder an **8** zum Ausgangsstoff **7** anlagern; das zeigt, daß bei diesen Reaktionen keine Umlagerungen im Kohlenstoffgerüst auftreten. Mit der Struktur **3** wären diese Umsetzungen nicht erklärbar.

Ein weiterer, direkter Weg zum Ketenimid **8** führt über dessen Hydrochlorid, das aus Carbon- und Sulfensäurechloriden und **6** entsteht. Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht bekannt; denn das Hydrochlorid von **8** entsteht in protonenfreien Lösungsmitteln wie Äther oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die Isomerisierung **6** → **8** verläuft also grundsätzlich anders als diejenige der von Ketonen abgeleiteten Oxetane **1** (R und R¹ = Alkyl), die in die ungesättigten Keton-imid-amide (z. B. **11**) übergehen können!

³⁾ R. B. Woodward und D. J. Woodman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3169 (1966).

⁴⁾ E. Winterfeldt, D. Schumann und H. J. Dillinger, Chem. Ber. **102**, 1656 (1969).



Mit Aminen kommt es zur Säurespaltung intermediärer Acetessigsäure-Derivate (analog der Bildung von **9** mit Benzylamin). Allylamin bildet u.a. Milchsäure-[allylamid-allylimin], dessen $\text{H}_3\text{C}-\text{CHOH}$ -Gruppe ebenfalls auf den Reaktionsweg (b) weist*).

Damit ergibt sich nach den bisherigen Beobachtungen folgendes Bild: Die Endprodukte der Reaktion der Oxetane **1** mit Säuren **2** besitzen die Amid-Struktur **3**, während mit schwach sauren und basischen Addenden **4** unter dem Einfluß eines sauren Katalysators Produkte der Formel **5** entstehen. 2,3-Bis-alkylimino-oxetane (**1**) verhalten sich demnach wie β - und γ -Lactone, bei denen ebenfalls — in Abhängigkeit vom Addenden und vom pH-Wert — HX entweder am Alkyl- oder am Acyl-Kohlenstoff⁵⁾ angreift.

Den Herren Dr. M. Jautelat, Dr. N. Joop und Dr. W. Hess danke ich für wertvolle Diskussionen bzw. für die Aufnahme von Spektren.

* Damit müssen die in der III. Mitteil.²⁾ angegebenen Formeln **17**, **18** und **15** ersetzt werden durch **7**, **5b** und **12**.

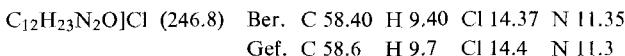
⁵⁾ D. S. C. Black, G. M. Blackburn und G. A. R. Johnston in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Aufl., Bd. I, Teil D, Seite 108–110, Elsevier, London 1965.

Beschreibung der Versuche

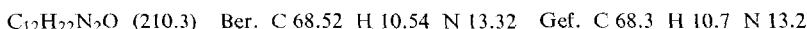
Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät Varian A 60 aufgenommen (innerer Standard Tetramethylsilan).

1. *tert.-Butylamino-acetyl-keten-tert.-butylimid* (8)

a) Aus 6: 42.0 g (0.2 Mol) 2,3-Bis-*tert.-butylimino-4-methyl-oxetan*⁶⁾ (6) werden in 200 ccm absol. Äther^{*)} gelöst und mit 33 g *Fluordichlormethylsulfenylchlorid* versetzt. Nach 10 stdg. Rückfluß erwärmen läßt man 3 Tage bei 25° stehen, saugt den gebildeten Niederschlag (*Hydrochlorid von 8*) ab und wäscht mit Äther nach: 28 g, Schmp. 100.5—101°.



20 g dieses *Hydrochlorids* werden in 250 ccm Methylenchlorid gelöst und mit 400 ccm *Natriumcarbonat*-Lösung geschüttelt. Aus der organischen Phase erhält man 12 g *Ketenimid* 8, Sdp._{0.05} 90—100°.



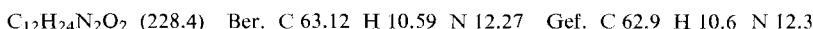
Das gelbe Öl (dunkelt auch bei 0° allmählich nach) zeigt eine starke IR-Bande bei 2000/cm. Das Kernresonanzspektrum zeigt die Protonen der beiden *tert.-Butylgruppen* bei δ 1.07 und 1.27 sowie die Protonen der Acetylgruppe bei δ 1.88.

b) Über *α-tert.-Butylamino-acetessigsäure-[(4-hydroxy-phenylester)-tert.-butylimin]* (7): 10.0 g 7 (in Lit.²⁾ unter der falschen Formel 17 angegeben) werden in 80 ccm Dimethylsulfoxid 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend gießt man auf 400 ccm Wasser, extrahiert dreimal mit Petroläther, wäscht mit Wasser zurück, trocknet über Natriumsulfat und engt ein. Das bei 90°/0.05 Torr (4.0 g, 61%) destillierte Produkt ist identisch mit dem nach a) erhaltenen *Ketenimid*.

2. Umsetzungen des Ketenimids 8

a) Mit *Hydrochinon*: 4.0 g 8 werden in 10 ccm THF gelöst und mit 2.4 g *Hydrochinon* in 15 ccm THF versetzt. Nach 20 Stdn. ist die Ketenimid-Absorption bei 2000/cm verschwunden und das *Additionsprodukt* 7 beginnt auszukristallisieren; es ist in Schmp. und Spektren mit dem aus dem Oxetan 6 erhaltenen Produkt identisch.

b) Mit *Wasser*: 4.0 g 8 werden mit 10 ccm *Triäthylamin* in 3 ccm *Wasser* verrührt. Nach 3 Tagen wird die gelbe Emulsion destilliert: Ca. 1 g geht bei 100°/0.05 Torr (Luftbad) über; gelbes Öl, z. T. kristallin bei 0°. Aus Äther/Petroläther erhält man ca. 0.5 g *α-tert.-Butylamino-acetessigsäure-tert.-butylamid* (10, Z = O), Schmp. 28—29°.



Das IR-Spektrum weist u. a. folgende Banden auf: 3250 (NH), 2300 (breit; Enolgruppe), 1705, 1680, 1510/cm. Das Kernresonanzspektrum zeigt Signale bei δ 1.05 und 1.33 (2 *tert.-Butylgruppen*), 2.42 (H₃C—C—) sowie 2.73 und 3.95 (NH, OH). Im hochauflösenden Massenspektrum findet sich das Molekül-Ion (228.181).

c) Mit *Anilin*: In einer Lösung von 2.0 g *Ketenimid* 8 in 6 ccm *Anilin* verschwindet die 2000/cm-Bande in ca. 3 Tagen. Destillation liefert eine bei ca. 160°/0.05 Torr (Luftbad) übergehende Fraktion, die aus Äther/Petroläther blaßgelbe Kristalle liefert, Schmp. 72—74°. Das *α-tert.-Butylamino-acetessigsäure-[tert.-butylamid-phenylimin]* (10, Z = N—C₆H₅) zeigt

^{)} Mit normalem, d. h. nicht vollständig entwässertem Äther entsteht das Hydrochlorid von 8 in gleicher Ausbeute; in Tetrachlorkohlenstoff ist sie nur wenig niedriger.

⁶⁾ H.-J. Kabbe, Chem. Ber. **102**, 1404 (1969).

im Kernresonanzspektrum Signale bei δ 1.10 und 1.40 (tert.-Butylgruppen), 2.09 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$), 6.8—7.3 (Arylrest) sowie 2.38, 4.35 und 5.9 (NH, OH). Im hochauflösenden Massenspektrum findet sich der Molpeak bei 303.231 ME.

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$ (303.4) Ber. C 71.25 H 9.64 N 13.85 O 5.27
Gef. C 71.0 H 9.7 N 13.9 O 5.4

d) *Mit Benzylamin:* Beim Zusammengießen von 4.0 g **8** und 7 ccm *Benzylamin* steigt die Reaktionstemp. auf ca. 70°. Nach einem Tag (25°) wird destilliert: Sdp._{0,05} ca. 130° (Luftbad). Das z. T. kristalline Destillat lässt sich aus Äther/Petroläther umkristallisieren, wobei man *N*-Benzyl-acetamid (**9**, Schmp. 54—57°)⁷⁾ erhält. Das ¹H-NMR-Spektrum beweist *N*-Benzylacetamid: δ 1.95 (s, Acetylgruppe), 4.3 und 4.4 (d, Methylengruppe) sowie 7.3 (s, Phenylrest).

3. *4,5-Bis-tert.-butylamino-3-methyl-thiophen-carbonsäure-(2)-äthylester* (**13**): 5.0 g **12** (in Lit.²⁾ unter der falschen Formel **15** angegeben) werden 3 Stdn. auf 95° erwärmt (Wasserbad). Nach dem Abkühlen kristallisiert man aus Methanol um. Ausb. 3.8 g (80%), Schmp. 111 bis 113°. Das Kernresonanzspektrum in CDCl_3 zeigt Signale bei δ 1.15 und 1.42 (s, 2 tert.-Butylgruppen, mit darunterliegendem Triplet der Ester-Methylgruppe), 2.38 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=$) und 4.1—4.4 (q, $-\text{CH}_2-\text{O}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (312.5) Ber. C 61.50 H 9.04 N 8.97 S 10.26
Gef. C 61.7 H 9.2 N 9.0 S 10.3

Die Protonenresonanzsignale der Ausgangsverbindung **12** finden sich bei δ 1.15 und 1.3 (tert.-Butylgruppen plus Ester-Methyl-Triplett), 1.55 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}$), 3.3 (s, HC—N), 4.15 (s, $-\text{CO}-\text{CH}-\text{S}$) und 4.1—4.4 (q, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$).

⁷⁾ Ch. Rudolph, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1297 (1879).