

CHEMISCHE BERICHTE
 In Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
 herausgegeben von der
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 3

S. 811–1204

**Trichlorvinylketenimine aus Perchlorbutenin und Cycloaddition
von Trichloracetylisocyanat zu 4H-1,3-Oxazin-4-onen**

Alfred Roedig, Werner Ritschel und Michel Fouré*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 23. Mai 1979

Die Umsetzung von Perchlorbutenin (**1**) mit primären aliphatischen Aminen liefert die Ketenimine **3**, deren Stabilität mit dem Raumbedarf der Aminogruppen zunimmt. In reiner Form sind daher nur **3e** – **g** isolierbar. Die Hydrolyse von **3** ergibt die Säureamide **4**. **4e** wird weiter zu der bekannten Säure **5** hydrolysiert. – Durch Cycloaddition von Trichloracetylisocyanat an **3** und nachfolgende Tautomerisierung entstehen die *4H*-1,3-Oxazin-4-one **8** in guter Ausbeute. Diese erfahren mit wäßrigem Ethanol oder absolutem Methanol eine Ringöffnung zu den substituierten Malonamiden **7** bzw. **10**. Der weitere Abbau von **7** zu **4** ist konstitutionsbeweisend für die Oxazinone **8**.

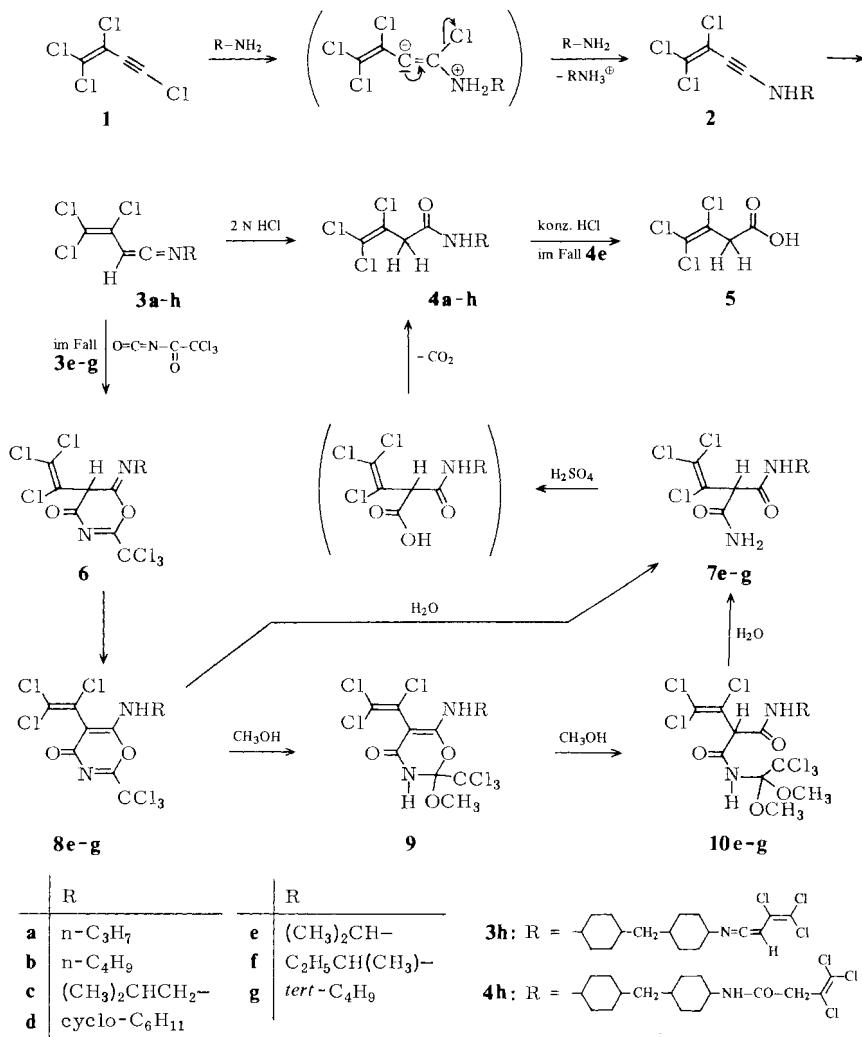
**Trichlorovinylketene Imines from Perchlorobutenyne and Cycloaddition of
Trichloroacetyl Isocyanate to 4H-1,3-Oxazin-4-ones**

The reaction of perchlorobutenyne (**1**) with primary aliphatic amines leads to the ketene imines **3**. The stability of **3** increases with spatial requirement of amino groups. Therefore only **3e** – **g** may be isolated in pure form. Hydrolysis of **3** yields the carboxamides **4**. **4e** is furthermore hydrolyzed to the known acid **5**. – The cycloaddition reaction of **3** with trichloroacetyl isocyanate is followed by tautomerization to the *4H*-1,3-oxazin-4-ones **8** in good yield. When treated with aqueous ethanol or absolute methanol ring opening of **8** occurs with formation of substituted malonamides **7** and **10**, respectively. The structure of **8** is confirmed by further degradation of **7** to **4**.

Perchlorbutenin (**1**) hat sich seit seiner ersten Darstellung in unserem Arbeitskreis¹⁾ als eine äußerst reaktive und präparativ vielseitig verwertbare Verbindung erwiesen. Seine Dimerisierung zu dem gleichfalls sehr reaktionsfähigen Perchlorbicyclo[4.2.0]octa-1,5,7-trien eröffnet Wege zum Perchlorcyclooctatetraen²⁾ und weiteren hochhalogenierten bi- und tricyclischen Systemen³⁾ und

vielen aus Ringöffnungsreaktionen hervorgehenden aromatischen Verbindungen⁴⁾. Über seine Metallierung sind zahlreiche aliphatische Polyhalogenverbindungen leicht zugänglich geworden⁵⁾. Sogar Reaktionen zu völlig chlorfreien Produkten sind bekannt. Mit Thiolaten in DMSO entstehen Tetrakisthiobutenine, Tetrakisthiobutatriene und Pentakisthio-1,3-butadiene in guten Ausbeuten⁶⁾.

Die Reaktion von **1** mit sekundären aliphatischen Aminen verläuft insofern ungewöhnlich, als dabei nicht wie bei anderen Halogenacetylenen 1,1-Bis(alkylamino)alkeine, sondern vermutlich nach einem α -Additions- β -Eliminierungsmechanismus Inamine gebildet werden⁷⁾.



Ganz dementsprechend erhielten wir nun aus **1** mit primären aliphatischen Aminen im Molverhältnis 1:2 in Ether bei Raumtemperatur die Ketenimine **3**. Obwohl die im Verlauf der Reaktion gebildeten Aminhydrochloride die störende Polymerisation katalysieren⁸⁾, sind sie als braune äußerst luftempfindliche, mehr oder weniger rasch polymerisierende Rohöle IR-spektroskopisch durch die Bande bei 2040 cm^{-1} , die zugleich die intensivste des Spektrums ist, und durch das $^1\text{H-NMR}$ -Signal des Aldoketenprotons bei $\delta = 5.05 - 5.15$ (CDCl_3 , TMS ext.) einwandfrei als solche zu erkennen.

Die Aldoketenimine **3** lassen sich nach ihrer Stabilität und Bildungsgeschwindigkeit, die aus der Abnahme der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande von **1** (2200 cm^{-1}) und der Zunahme der für **3** typischen Bande im IR-Spektrum abschätzbar ist, in 3 Gruppen einteilen. Mit *tert*-Butylamin verläuft die Reaktion sehr langsam. Amine mit zwei Alkylgruppen am α -C-Atom reagieren wesentlich rascher und solche mit einer Alkylgruppe noch schneller⁹⁾. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Stabilität der Ketenimine ab. Beide Effekte sind offenbar sterisch bedingt. Nur bei den sehr rasch reagierenden primären Aminen mit unverzweigter Kette reichern sich die intermediär entstehenden Inamine **2a** und **b** so weit an, daß sie IR-spektroskopisch durch eine zwischenzeitlich auftretende scharfe Bande mittlerer Intensität bei 2140 cm^{-1} nachweisbar werden. Aber selbst bei -78°C tritt neben der Bande bei 2140 cm^{-1} sofort die wesentlich stärkere Bande von **3a** und **b** bei 2040 cm^{-1} auf.

Eine Reindarstellung der Ketenimine durch Destillation gelang nur bei **3e-g** unter großen Verlusten. Unter Stickstoff sind die hellgelben Öle tagelang haltbar. Mit dem bifunktionellen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan konnte das wesentlich stabilere, kristallisierte Bisketenimin **3h** dargestellt werden. Die wenigen bisher in reiner Form isolierten Aldoketenimine sind am N durch Phenylgruppen¹⁰⁾ oder wie in unserem Fall durch stark raumerfüllende Alkylgruppen¹¹⁾ substituiert.

Sämtliche Ketenimine **3a-h** werden auch als Rohprodukte von 2 N HCl zu den Aminen **4a-h** hydrolysiert. Die Ausbeuten betragen wegen der unvermeidlichen Polymerisation nur 20–40%. Zum Konstitutionsbeweis wurde **4e** mit konz. Salzsäure in die bekannte Säure **5**¹²⁾ übergeführt.

Den üblichen Cycloadditionsreaktionen von Keteniminen sind wegen der hohen Polymerisationstendenz von **3** Grenzen gesetzt. Versuche mit Nitrosobenzol, Tetrachlorbenzochinon und Phenylisocyanat verliefen negativ. Wohl aber waren mit dem sehr reaktionsfähigen Trichloracetylisocyanat, das mit Allenen¹³⁾ und Ketenen¹⁴⁾ unter 1,4-Addition reagiert, aus **3e-g** in Ether bereits bei Raumtemperatur hellgelbe kristalline 1:1-Addukte in sehr guter Ausbeute erhältlich. Den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten zufolge handelt es sich dabei allerdings nicht um die primär gebildeten 6-Imino-1,3-Oxazin-4-one **6e-g**, sondern um die tautomeren 6-Aminoverbindungen **8e-g**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{DMSO/TMS ext.}$) erscheinen die Aminoprotonen von **8e** und **f** als Dubletts bei $\delta = 8.55$ bzw. 8.50 jeweils mit $J = 8\text{ Hz}$. **8g** zeigt ein Singulett bei $\delta = 8.15$. Die UV-Spektren (Acetonitril) von **8e-g** weisen übereinstimmend 2 Maxima bei 200 und 260 nm sowie eine Schulterstelle bei ca. 300 nm auf und sind im Habitus vergleichbar mit denen der aus Benzoylisocyanat und Acylinaminen gebildeten 1,3-Oxazinone¹⁵⁾.

Nach *Lattre*¹⁶⁾ addieren einige 1,3-Oxazinone sehr leicht Methanol an die C=N-Bindung. **8e-g** verhalten sich im Prinzip ebenso, doch greift nach der raschen Addition zu **9** ein weiteres Mol Methanol langsam unter Ringöffnung zu **10** in den

Reaktionsablauf ein. Die Reindarstellung der Verbindungen **10** ist mit Ausnahme des kristallisierten **10g** schwierig, weil die öligen Produkte **10e** und **f** sehr schwer von anhaftendem Methanol zu befreien sind. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3/TMS int.) von **10g** zeigt neben den leicht zuzuordnenden übrigen Signalen ein Singulett mit einer Integration für 6 Protonen bei $\delta = 3.65$, das den beiden chemisch äquivalenten Methoxygruppen zukommt.

Daß 1,3-Oxazin-4-one unter der Wirkung schwacher Säuren und Basen leicht eine Ringöffnung zu substituierten Malonamiden erfahren, ist bekannt^{15, 16)}. Oxazinone, die ebenso wie **8** am C-2 trichlormethyl-substituiert sind, werden von Methanol über die **9** entsprechende acetalartige Zwischenstufe hinaus weiter zu offenkettigen Säureamiden abgebaut¹⁶⁾.

Die Verbindungen **10** sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur unter trockenem Stickstoff längere Zeit haltbar. Ihre Hydrolyse führt zu den Amiden **7**, die auch direkt aus den Oxazinonen **8** in wäßrigem Ethanol entstehen. Das **7** und **10** gemeinsame Strukturprinzip substituierter Malondiamide drückt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3/TMS int.) aus, die übereinstimmend ein Singulett für die Methinprotonen bei $\delta = 4.7 - 4.8$ zeigen.

Der weitere Abbau von **7** erfordert schärfere Bedingungen. Halbkonzentrierte Schwefelsäure bewirkt bei 90°C eine Hydrolyse der unsubstituierten Aminogruppe mit nachfolgender Decarboxylierung zu den Trichlorvinylessigsäureamiden **4**, die auch als Hydrolyseprodukte der Ketenimine **3** auftreten.

Mit diesen Abbaureaktionen ist die Additionsrichtung des Trichloracetylisocyanats an die Ketenimine **3** einwandfrei geklärt, Thiobenzoylisocyanat, das unseres Wissens bisher als einziges Acylisocyanat mit Alkyl- und Arylketonen im umgesetzt wurde, lagert sich an diese in umgekehrter Richtung an¹⁷⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: UV mit dem Beckman DB-GT Gerät, IR mit dem Perkin-Elmer Gerät 157 G, $^1\text{H-NMR}$ mit dem Varian Gerät T 60.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Ketenimine 3a – g: Zu 9.5 g (50 mmol) **1** in 150 ml absol. Ether werden unter trockenem N_2 innerhalb von 2 h 100 mmol des betreffenden Amins in 30 ml absol. Ether allmählich zugetropft. Nach weiteren 20 h Rühren bei Raumtemperatur wird das abgeschiedene Aminhydrochlorid über eine Umkehrfritte unter Luftsabschluß abgesaugt. Durch Eindampfen der Etherlösung i. Vak. erhält man die rohen Ketenimine als braune äußerst luftempfindliche Öle. – IR (kap. Schicht) : 2040 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$).

N-Isopropyl(trichlorvinyl)ketenimin (3e): Durch Destillation von 10.6 g braunem Rohprodukt im Kugelrohrofen der Fa. Büchi GKR-50 unter 0.01 Torr bei $75 - 80^\circ\text{C}$ erhält man 6.8 g (64%) hellgelbes Öl, das noch zweimal über eine 15-cm-Ringspaltkolonne MMS 150 der Fa. Fischer (10 theoretische Böden) fraktioniert wird. Reinausb. 1.8 g (16%) hellgelbes, luftempfindliches Öl vom Sdp. $45 - 50^\circ\text{C}/0.01$ Torr. – IR (kap. Schicht): 2040 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS ext.): $\delta = 5.05 - 5.15$ (m; 1H, $\text{H}-\text{C}=\text{C}$), 3.65 – 4,20 (m; 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.35 – 1.45 (d; 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_3\text{N}$ (212.5) Ber. C 39.36 H 3.79 Cl 50.05 N 6.59

Gef. C 38.89 H 3.68 Cl 50.38 N 6.69

N-sec-*Butyl*(trichlorvinyl)ketenimin (**3f**): Durch destillative Reinigung von 11.3 g braunem Rohprodukt, wie für **3e** angegeben. Reinausb. 1.3 g (11%) hellgelbes, sehr luftempfindliches Öl vom Sdp. 55–60 °C/0.01 Torr. – IR (kap. Schicht): 2040 cm⁻¹ (C=C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 5.05–5.10 (m; 1H, H-C=C), 3.50–4.00 (m; 1H, CH₃CH-CH₂-CH₃), 0.75–1.85 (m; 8H, CH₃-CH-CH₂CH₃).

C₈H₁₀Cl₃N (226.5) Ber. C 42.42 H 4.45 N 6.18 Gef. C 41.76 H 4.21 N 6.12

N-tert-*Butyl*(trichlorvinyl)ketenimin (**3g**): Durch destillative Reinigung von 11.3 g braunem Rohprodukt, wie für **3e** angegeben. Reinausb. 1.0 g (8.8%) hellgelbes, sehr luftempfindliches Öl vom Sdp. 50–55 °C/0.01 Torr. – IR (kap. Schicht): 2040 cm⁻¹ (C=C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 5.10 (s; 1H, H-C=C), 1.35 (s; 9H, C(CH₃)₃).

C₈H₁₀Cl₃N (226.5) Ber. C 42.42 H 4.45 Cl 46.95 N 6.18
Gef. C 41.98 H 4.63 Cl 47.17 N 6.35

N,N'-(4,4'-Methylenedicyclohexyl)bis[(trichlorvinyl)ketenimin] (**3h**): Zu 9.5 g (50 mmol) **1** in 200 ml absol. Ether werden 12.6 g (60 mmol) 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan in 100 ml absol. Ether innerhalb von 1 h getropft. Nach 10 h Rühren werden unter Luftausschluß 14.4 g eines Gemisches verschiedener Hydrochloride abgesaugt, worauf sich unter Zugabe von 150 ml Petrolether zu der Etherlösung 2.3 g (18%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 150 °C abscheiden. – IR (KBr): 2040 cm⁻¹ (C=C=N).

C₂₁H₂₄Cl₆N₂ (517.2) Ber. Cl 41.13 N 5.42 Gef. Cl 40.87 N 5.57

Allgemeine Angaben zur Darstellung der 3,4,4-Trichlor-3-butensäureamide **4a–g**: 50 mmol der rohen Ketenimine **3a–g** in 50 ml Ether werden 1 h mit 50 ml 2N HCl kräftig gerührt. Die etherische Phase wird neutral gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und auf 30 ml eingeengt, worauf die Amide **4d–g** bei –20 °C farblos auskristallisieren (s. Tab.). **4a–c** kristallisieren nach der Destillation unter 0.01 Torr.

4,4'-Bis(3,4,4-trichlor-3-butenoylamino)dicyclohexylmethan (**4h**): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift (s. oben). Ausb. 3.2 g (23%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 265 °C (aus Ethylenglycoldimethylether). – IR (KBr): 3242 (s), 3067 (m) (N-H, Val.), 1640 (s) (C=O), 1555 (s) cm⁻¹ (N-H, Def.). – MS (70 eV): m/e = 550 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl).

C₂₁H₂₈Cl₆N₂O₂ (553.2) Ber. C 45.59 H 5.10 Cl 38.45 N 5.06
Gef. C 45.34 H 5.30 Cl 38.68 N 5.17

3,4,4-Trichlor-3-butensäure (**5**): 2.3 g (10 mmol) **4e** werden mit 50 ml konz. Salzsäure 20 h zum Sieden erhitzt. Man schüttelt mehrmals mit Ether aus, wäscht die Etherlösung neutral, trocknet über MgSO₄ (sicc.) und dampft i. Vak. ein. Das gelbe, alsbald erstarrende Öl wird aus Benzin (50–70 °C) umkristallisiert. Ausb. 1.25 g (66%) farblose Kristalle vom Schmp. 55 °C (Lit.¹²) Schmp. 55–56 °C).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,3-Oxazinone **8e–g**: Zu 0.94 g (5.0 mmol) Trichloracetylisocyanat in 25 ml absol. Ether werden unter trockenem N₂ 1.06 g **3e** oder 1.13 g **3f** oder **g** (jeweils 5 mmol) in 1 min bei Raumtemp. zugetropft, wobei sich sehr bald hellgelbe Kristalle abscheiden. Nach 10 min Rühren wird abgesaugt und aus absol. Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert.

6-Isopropylamino-2-trichlormethyl-5-trichlorvinyl-4H-1,3-oxazin-4-on (**8e**): Ausb. 1.85 g (92%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 203 °C. – IR (KBr): 3200, 3100 (N-H), 1685 (C=O), 1630 (C=N), 1605, 1570 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR([D₆]DMSO/TMS ext.): δ = 8.55 (d, J = 8 Hz, N-H), 3.6–4.1 (m, 1H, CH₃-CH-CH₃), 1.20 (d, J = 8 Hz, 6H, CH₃-CH-CH₃). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.27), 261 (4.00), 300 nm (3.4) Schulter.

C₁₀H₈Cl₆N₂O₂ (400.9) Ber. C 29.96 H 2.01 N 6.99 Gef. C 29.48 H 2.26 N 6.81

Tab. Analytische Daten der 3,4,4-Trichlor-3-butensäureamide 4a – g

-3,4,4-trichlor-3-butensäureamid	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	IR (KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ) N – H(Def.) CH ₂ (s)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
			C = O N – H(V.al.)	N – H(Ber.)	C	C H Cl N
<i>N</i> -n-Propyl-(4a)	23	105 ^c)	1635(s) 3280(s) 3075(m)	1555(s) 6.80 (Bauch)	3.60 $C_7H_{10}Cl_3NO$ (230.5)	Ber. 36.47 Gef. 36.77 4.37 46.14 6.08
<i>N</i> -n-Butyl- (4b)	14	108 ^a)	1642(s) 3280(s) 3095(m)	1565(s) 5.65 (Bauch)	3.43 $C_8H_{12}Cl_3NO$ (244.5)	Ber. 39.29 4.95 46.19 5.73
<i>N</i> -Isobutyl- (4c)	15	101 ^c)	1645(s) 3275(s) 3070(m)	1555(s) 7.50 (Bauch)	3.65 $C_8H_{12}Cl_3NO$ (244.5)	Ber. 39.29 5.05 43.42 5.70
<i>N</i> -Cyclohexyl-(4d)	20	168 – 169 ^a)	1635(s) 3270(s) 3080(m)	1555(s) 5.65 (Bauch)	3.55 $C_{10}H_{14}Cl_3NO$ (270.6)	Ber. 44.39 5.07 43.50 5.73
<i>N</i> -Isopropyl- (4e)	20	172 ^b)	1635(s) 3280(s) 3080(m)	1555(s) 5.55 (Bauch)	3.55 $C_7H_{10}Cl_3NO$ (230.5)	Ber. 44.55 5.37 39.00 5.00
<i>N</i> -sec-Butyl- (4f)	37	131 – 132 ^c)	1645(s) 3280(s) 3075(m)	1550(s) 6.20 (Bauch)	3.57 $C_8H_{12}Cl_3NO$ (244.5)	Ber. 36.47 4.37 46.14 6.08
<i>tert</i> -Butyl- (4g)	43	146 ^a)	1649(s) 3300(s) 3080(m)	1550(s) 5.67 (Bauch)	3.50 $C_8H_{12}Cl_3NO$ (244.5)	Ber. 39.29 4.95 43.49 5.73

a) Aus n-Heptan/Ethanol 2:1. – b) Aus Aceton. – c) Aus n-Heptan/Ethanol 5:1. – d) CDCl₃/TMS (ext.).

6-sec-Butylamino-2-trichlormethyl-5-trichlorvinyl-4H-1,3-oxazin-4-on (8f): Ausb. 1.90 g (91%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 178–180 °C. – IR (KBr): 3200, 3100 (N–H), 1685 (C=O), 1630 (C=N), 1600, 1570 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): δ = 8.50 (d, J = 8 Hz, N–H), 3.6–3.9 (m, 1H, CH₃–CH–CH₂–CH₃), 0.6–1.7 (m, 8H CH₃–CH–CH₂–CH₃). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 203 (4.27), 260 (4.11), 300 nm (3.52) Schulter. – MS (70 eV): m/e = 412 (M⁺, bez. auf ³⁵Cl).

C₁₁H₁₀Cl₆N₂O₂ (414.9) Ber. C 31.84 H 2.43 Cl 51.27 N 6.75
Gef. C 31.48 H 2.66 Cl 51.26 N 6.70

6-tert-Butylamino-2-trichlormethyl-5-trichlorvinyl-4H-1,3-oxazin-4-on (8g): Ausb. 1.95 g (93%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 159 °C. – IR (KBr): 3200, 3100 (N–H), 1683 (C=O), 1630 (C=N), 1600, 1570 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): δ = 8.15 (s, 1H, N–H), 1.48 (s, 9H, C(CH₃)₃). – UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ε) = 202 (4.23), 263 (4.05), 300 nm (3.47) Schulter.

C₁₁H₁₀Cl₆N₂O₂ (414.9) Ber. C 31.84 H 2.43 Cl 51.27 N 6.75
Gef. C 31.11 H 2.68 Cl 51.58 N 6.49

N-tert-Butyl-N'-(2,2,2-trichlor-1,1-dimethoxyethyl)-2-(trichlorvinyl)malondiamid (10g): 415 mg (1.0 mmol) **8g** werden mit 5 ml absol. Methanol 15 h bei Raumtemp. unter strengem Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Das nach Eindampfen i. Vak. erhaltene farblose Öl wird zur Entfernung von anhaftendem Methanol mehrmals in Chloroform gelöst und wieder i. Vak. eingedampft, bis es durchkristallisiert. Ausb. 455 mg (95%) farblose Kristalle vom Schmp. 122–123 °C (aus n-Heptan). – IR (KBr): 3320–3150 (N–H), 1685, 1670 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 8.9 (1H, N–H), 6.8 (1H, N–H), 4.80 (s, 1H, CH), 3.65 (s, 6H, 2 OCH₃), 1.4 (s, 9H, C(CH₃)₃).

C₁₃H₁₈Cl₆N₂O₄ (479.0) Ber. C 32.60 H 3.79 N 5.85 Gef. C 33.07 H 3.90 N 5.85

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Malondiamide **7**: **10e** und **f** werden als nicht ganz methanolfreie, analog **10g** dargestellte Öle eingesetzt. Je 1.0 mmol **10e** (465 mg) oder **10f** und **g** (480 mg) werden in 10 ml Aceton mit 2 ml Wasser 10 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Verdampfen des Acetons kristallisieren die Produkte aus.

N-Isopropyl-2-(trichlorvinyl)malondiamid (7e): Ausb. 185 mg (68%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 162 °C (aus n-Heptan). – IR (KBr): 3340, 3300, 3170 (N–H, Val.), 1650, 1630 (C=O), 1535 cm⁻¹ (N–H, Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 7.5–6.5 (2H, NH₂), 5.8 (1H, N–H), 4.70 (s, 1H, C–H), 4.2–3.7 (m, 1H, CH₃–CH–CH₃), 1.15 (d, J = 6 Hz, 6H, CH₃–CH–CH₃).

C₈H₁₁Cl₃N₂O₂ (273.5) Ber. C 35.13 H 4.05 N 10.24 Gef. C 35.09 H 4.37 N 9.91

N-sec-Butyl-2-(trichlorvinyl)malondiamid (7f): Ausb. 215 mg (75%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 131–133 °C (aus n-Heptan). – IR (KBr): 3365, 3257, 3150, 3070 (N–H, Val.), 1720, 1665, 1650 (C=O), 1610 (C=C), 1555 cm⁻¹ (N–H, Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 7.5–6.8 (2H, NH₂), 6.5 (1H, N–H), 4.70 (s, 1H, CH), 4.2–3.7 (m, 1H, CH₃–CH–C₂H₅), 2.7–1.7 (m, 8H, CH₃–CH–C₂H₅).

C₉H₁₃Cl₃N₂O₂ (287.6) Ber. C 37.59 H 4.56 Cl 36.99 N 9.74
Gef. C 37.76 H 4.74 Cl 36.90 N 9.56

N-tert-Butyl-2-(trichlorvinyl)malondiamid (7g): Ausb. 265 mg (92%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 139 °C (aus n-Heptan). – IR (KBr): 3380, 3365, 3160, 3060 (N–H, Val.), 1720, 1665, 1650 (C=O), 1610 (C=C), 1555 cm⁻¹ (N–H, Def.). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 7.2 (2H, NH₂), 6.0 (1H, N–H), 4.70 (s, 1H, CH), 1.25 (s, 9H, C(CH₃)₃).

C₉H₁₃Cl₃N₂O₂ (287.6) Ber. C 37.59 H 4.56 Cl 36.99 N 9.74
Gef. C 37.09 H 4.27 Cl 36.92 N 9.29

Hydrolyse der Oxazinone 8e – g: Je 1.0 mmol **8e** (400 mg) oder **8f** und **g** (415 mg) werden in 20 ml 90proz. Ethanol unter Erwärmung auf 50°C gelöst und nach Zugabe von 15 ml n-Heptan bei Raumtemp. zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 240 mg (88%) **7e** vom Zers.-P. 162°C, 275 mg (96%) **7f** vom Zers.-P. 131–133°C, 265 mg (92%) **7g** vom Zers.-P. 139°C.

Hydrolyse und Decarboxylierung von 7e: 275 mg (1.0 mmol) **7e** werden mit 20 ml halbkonz. Schwefelsäure 2 h auf 90°C erwärmt. Man gießt auf Eis, ethert mehrmals aus, wäscht neutral und trocknet über MgSO₄ (sicc.). Das beim Abdampfen des Ethers verbleibende Öl kristallisiert alsbald. Man erhält 220 mg (95%) Amid **4e**, farblose Kristalle vom Schmp. 172°C, Misch.-Schmp. mit einem aus **3e** erhaltenen Präparat ohne Depression.

Literatur

- 1) A. Roedig und R. Kohlhaupt, Tetrahedron Lett. **1964**, 1107.
- 2) A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, Chem. Ber. **104**, 3378 (1971).
- 3) A. Roedig, G. Bonse und R. Helm, Chem. Ber. **106**, 2156, 2825 (1973).
- 4) A. Roedig, H.-H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, Chem. Ber. **107**, 558 (1974); A. Roedig, G. Bonse, R. Helm, R. Ganns und U. Kühnel, ebenda **107**, 920 (1974); A. Roedig, G. Bonse und U. Kühnel, ebenda **108**, 1156 (1975); A. Roedig, G. Bonse, E. M. Ganns und H. Heinze, Tetrahedron **33**, 3437 (1977).
- 5) A. Roedig, V. Kimmel, W. Lippert und B. Heinrich, Liebigs Ann. Chem. **755**, 106 (1972).
- 6) A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, Chem. Ber. **110**, 1484 (1977); A. Roedig und G. Zaby, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- 7) A. Roedig und M. Fouré, Chem. Ber. **109**, 2159 (1976).
- 8) C. L. Stevens und J. C. French, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4398 (1954).
- 9) Die schwach basischen aromatischen Amine reagieren in Ether überhaupt nicht.
- 10) M. Masaki, F. Fukui und M. Ohta, J. Org. Chem. **32**, 3564 (1967); U. Schöllkopf und J. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 1655.
- 11) R. B. Woodward und D. J. Woodman, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3169 (1966); Y. Ito, T. Hirao, N. Ohta und T. Saegusa, Tetrahedron Lett. **1977**, 1009.
- 12) A. Roedig und H. Lunk, Chem. Ber. **87**, 971 (1954).
- 13) J. C. Martin, P. L. Carter und J. L. Chitwood, J. Org. Chem. **36**, 2225 (1971).
- 14) J. C. Martin, R. D. Burpitt, P. G. Gott, M. Harris und R. H. Meer, J. Org. Chem. **36**, 2205 (1971).
- 15) H. J. Gais und K. Hafner, Tetrahedron Lett. **1970**, 5101.
- 16) R. Lattrel, Liebigs Ann. Chem. **722**, 142 (1969).
- 17) J. Goerdeler, R. Schimpf und M. L. Tiecht, Chem. Ber. **105**, 3322 (1972).

[177/79]