

Synthese und Struktur von *N*-Acylimidsäureestern

Rainer Kupfer^a, Michael Nagel^b, Ernst-Ulrich Würthwein^{*a}
und Rudolf Allmann^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen, und

Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg^b,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 20. August 1984

N-Acylimidsäureester **1** können durch Umsetzung von Imidsäureester-hydrochloriden **5** mit Acylhalogeniden **7** in Gegenwart von 2.2 mol Base wesentlich einfacher und in höherer Ausbeute dargestellt werden als bisher (14 Beispiele). Die röntgenographisch ermittelte Festkörper-Konformation eines Derivates (**1dbd**) zeigt, daß C=N- und C=O-Molekülteil stark gegeneinander verdrillt sind (Torsionswinkel 77.6°). Die stereochemischen, dynamischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen **1** werden mit Hilfe von ab initio-3-21G-Berechnungen an den Konformeren des Grundsystems HO—CH=N—CH=O (**8**) gedeutet und verallgemeinert. Niedrige Rotationsbarrieren (ca. 6 kcal/mol) und niedrige Inversionsschwellen (max. 8 kcal/mol) verdeutlichen die zahlreichen günstigen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen der C=N- und der C=O-Gruppe in solchen funktionalisierten Iminderivaten. Die Verbindungen **1** sind energiereicher als die isomeren Bisacylamine und sollten sich daher als reaktive C—N—C-Bausteine synthetisch eignen. Die spektroskopischen Eigenschaften (IR, ¹³C- und ¹H-NMR, MS) werden mitgeteilt und diskutiert.

Synthesis and Structure of Alkyl *N*-Acylimidates

Alkyl *N*-acylimidates **1** are prepared more easily and in higher yields than before by reaction of alkyl imidate hydrochlorides **5** with acyl halides **7** in the presence of 2.2 mol of base (14 examples). The X-ray analysis of a crystalline derivative (**1dbd**) shows, that the C=N- and the C=O parts are twisted significantly (torsional angle 77.6°). The stereochemical, dynamic, and electronic properties of the compounds **1** are interpreted by means of ab initio 3-21G calculations on conformers of the parent system HO—CH=N—CH=O (**8**). Low rotational (ca. 6 kcal/mol) and inversionsal (max. 8 kcal/mol) barriers indicate the many favourable electronic interactions between the C=N- and the C=O groups in such *N*-functionalised imine derivatives. The compounds **1** are significantly higher in energy than bisacylamines and are therefore suggested to be superior, more reactive synthetic C—N—C building blocks. The spectroscopic properties (IR, ¹³C- and ¹H NMR, MS) are given and discussed.

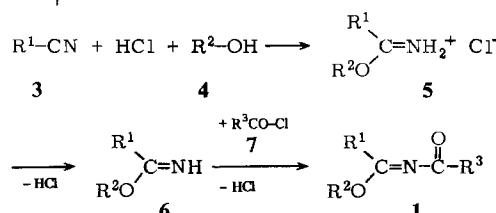
N-Acylimidsäureester **1**, die durch die Atomreihung —O—C=N—C=O gekennzeichnet sind, lassen auf Grund ihrer Häufung an funktionellen Zentren zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten erwarten. So bieten sich z. B. für nucleophile Angriffe die Kohlenstoffatome der Carbonyl- und der Imidfunktion an. Auf diese Weise konnten eine Reihe fünf- und sechsgliedriger Heterocyclen synthetisiert

werden¹⁾, dabei verwendet man die aktiveren *N*-Acylimidsäureester mit Vorteil anstelle der entsprechenden Bisacylaminderivate.

Für elektrophile Angriffe kommen das Stickstoffatom und das Sauerstoffatom der Acylgruppe in Frage, möglicherweise auch die Alkoxyfunktion. Abgesehen von Hydrolysereaktionen wurde offenbar bisher nicht über solche Reaktionen berichtet.

Unser Interesse an dieser Substanzklasse richtet sich vor allem auf die Untersuchung ihrer sterischen, elektronischen und reaktiven Eigenschaften, die wir im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie von Verbindungen mit zweifach koordinierten Stickstoffatomen durchführen²⁻⁴⁾. Sachlich und methodisch setzen wir in diesem Bericht unsere Studien zur nächst einfacheren Verbindungsklasse der *N*-Methylencarbonsäureamide **2**, $\text{>C}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}^2\text{O}}{\text{C}}}=\text{O}$, fort⁵⁾, die durch ihre ungewöhnliche Stereochemie und ihre hohe molekulare Beweglichkeit aufgefallen war. Bei *N*-Acylimidsäureestern **1** sind bei ähnlichen elektronischen Voraussetzungen wegen der *exo/endo*-Stellungsmöglichkeiten von Acyl- und Alkoxygruppe noch mehr Konformationen und deren gegenseitige Umwandlungsmöglichkeiten zu diskutieren (s. unten).

	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1aaa	Ph	C ₂ H ₅	CH ₃
1	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	aba	Ph	C ₂ H ₅	iPr
1	CH ₃	C ₂ H ₅	Ph	abd	Ph	C ₂ H ₅	tBu
1	iPr	CH ₃	iPr	bab	Ph	C ₂ H ₅	Ph
1	iPr	CH ₃	Ph	bad	Ph	iPr	tBu
1	tBu	C ₂ H ₅	tBu	cba	Ph	iPr	Ph
1	tBu	C ₂ H ₅	Ph	cbd	Ph	p-Tol	C ₂ H ₅
2	CH ₃			ebe	Ph	p-Tol	C ₂ H ₅
(2a : R ¹ = R ² =Ph, R ³ = CH ₃)							



	R ¹ , R ³	R ²		R ¹	R ²
3, 7a	CH ₃	4a	CH ₃	5, 6aa	CH ₃
b	iPr	b	C ₂ H ₅	ab	CH ₃
c	tBu	c	iPr	ba	iPr
d	Ph			cb	tBu
e	p-Tol			db	Ph
				dc	iPr
				eb	p-Tol
					C ₂ H ₅

Als synthetische Ausgangsmaterialien benötigen wir diese Verbindungen zur Untersuchung ihrer nucleophilen Eigenschaften gegenüber starken Elektrophilen (z. B. Säuren und Alkylierungsmittel), wobei die Reaktionsrichtung (*O*- oder *N*-Angriff) sowie die Stereochemie der Produkte zu ermitteln waren⁶⁾.

Als beste und vielseitigste Synthesemethode für *N*-Acylimidsäureester **1** hat sich die Acylierung von Imidsäureestern **6** erwiesen⁷⁾, wobei die Verwendung einer Hilfsbase (z. B. Triethylamin) beträchtliche Ausbeutesteigerungen ermöglichte^{8,9)}. Die eigentliche präparative Schwierigkeit dieser Darstellungsmethode liegt in der Empfindlichkeit der freien =NH-Gruppe der Imidsäureester **6**; die Verbindungen **6** müssen aus den nach der Pinner-Methode¹⁰⁾ aus den Nitrilen **3** und den Alkoholen **4** gewonnenen Imidsäureester-hydrochloriden **5** freigesetzt werden. Zwar können die stabileren Benzimidäureester-hydrochloride mit wäßrigen Basen befriedigend deprotoniert werden^{8–11)}, doch liefern die wesentlich instabileren aliphatischen Imidsäureester-hydrochloride nur sehr schlechte Ausbeuten.

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und analytische Daten der Verbindungen **1**

1	Ausb. %	Sdp. °C/Torr, Schmp. °C	¹³ C-NMR (ppm)		IR (cm ⁻¹)		C	Analyse H	N
			C=O (CDCl ₃)	C=N	C=O (CCl ₄)	C=N			
aaa	57	65–66/38	184.93	161.20	1700	1660	Ber.	52.16	7.88 12.17
							Gef.	52.27	7.82 12.44
aba	79	60–62/16	183.74	160.74	1700	1665/55	Ber.	55.80	8.59 10.84
							Gef.	55.67	8.36 10.69
abd ^{a)}	83	68–70/0.1	177.76	163.87	1675	1655/35			
bab ^{b)}	85	73–75/18	189.35	166.93	1690	1660	Ber.	63.13	10.00 8.18
							Gef.	62.65	9.82 8.28
bad	69	76–80/0.1	177.12	168.87	1670	1650	Ber.	70.22	7.37 6.82
							Gef.	69.84	7.18 6.74
cbc	77	48–50/0.05	187.14	163.17	1695	1680/50	Ber.	67.57	10.87 6.57
							Gef.	67.14	10.79 6.55
cbd	67	97–98/0.05	173.60	164.71	1690	1655	Ber.	72.07	8.21 6.00
							Gef.	72.48	8.11 5.97
dba ^{c)}	63	78–80/0.15	181.77	156.01	1700	1665	Ber.	71.21	7.81 6.39
dbb	72	76–78/0.03	187.90	155.35	1690	1665	Ber.	70.95	7.71 6.56
dbc	85	82–84/0.01	189.08	154.74	1695	1670	Ber.	72.02	7.92 6.00
							Gef.	72.24	7.92 5.82
dbd	95	64 (Hexan) ^{d)}	175.28	158.50	1655	1635	Ber.	75.87	5.97 5.53
							Gef.	75.74	6.21 5.57
dcc	74	80–82/0.01	188.98	154.53	1685	1655	Ber.	72.84	8.56 5.66
							Gef.	72.68	8.58 5.99
dcd	83	68 (Hexan)	175.76	158.32	1670	1650	Ber.	76.38	6.41 5.24
							Gef.	76.10	6.32 5.10
ebe	73	50–51 (Pentan)	176.00	158.20	1655	1635	Ber.	76.84	6.81 4.98
							Gef.	76.39	6.89 5.10

^{a)} Lit.⁹⁾ 80%, bezogen auf freie Base; 67–68 °C/0.05 Torr. — ^{b)} Enthält geringe Mengen an Verunreinigungen (GC; schäumt beim Destillieren extrem stark). — ^{c)} Lit.⁹⁾ 54%, bezogen auf freie Base; 77–78 °C/0.15 Torr. — ^{d)} Lit.⁷⁾ 65 °C (verd. Ethanol).

Wir umgehen bei unseren Arbeiten die Freisetzung und Isolierung der empfindlichen Imidsäureester **6**, indem wir die stabilen, rohen Imidsäureester-hydrochloride **5** direkt unter wasserfreien Bedingungen in Dichlormethan als Lösungsmittel mit äquimolaren Mengen an Acylhalogenid **7** und 2.2 Äquivalenten Triethylamin als Base acylieren. Wir nehmen an, daß die Imidsäureester **6** in situ freigesetzt und sofort vom Acylierungsreagenz abgefangen werden. Nach Abtrennung des Ammoniumchlorid-Niederschlags und Extraktion mit *n*-Hexan erhält man reine *N*-Acylimidsäureester **1** nach Destillation unter verminderter Druck oder nach Umkristallisation. Die Ausbeuten betragen 57–95% (bezogen auf eingesetztes **5**; s. exp. Teil und Tab. 1).

Einige benötigte, bisher noch nicht beschriebene Imidsäureester-hydrochloride **5** wurden analog zur Pinnerschen Vorschrift¹⁰⁾ hergestellt (Tab. 2). Es ist auffällig, daß Imidsäureester-hydrochloride **5** mit sterisch anspruchsvollen Gruppen (*t*Bu oder *i*Pr) in geringeren Ausbeuten (ca. 50%) entstehen als die übrigen Derivate (70–95%). Einige dieser neuen Imidsäureester-hydrochloride **5** wurden zu Ver-

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen **5**

5	Ausb. %	Zers.-P. °C	¹³ C-NMR C=N (ppm, CDCl ₃)	IR (CH ₂ Cl ₂)
aa	91 (72) ^{a)}	98–100	—	1660 ^{b)}
ab	81 (86–95) ^{a)}	108–110 (98–100) ^{a)}	176.79	1665
ba	95 (99) ^{c)}	97–99 (76) ^{c)}	—	1655
cb	47	118–120 (118–119) ^{d)}	184.44	1635
db	85 (75) ^{a)}	111–112 (128–129) ^{e)}	170.78	1635 ^{b)}
dc^{g)}	49	118–120	—	1635
eb	65	113–114 (126–129) ^{h)}	—	1635

^{a)} Vgl. Lit.¹⁰⁾ (*Sandler* und *Karo*). — ^{b)} *W. Prichard* und *W. J. Orville-Thomas*, J. Chem. Soc. A 1967, 1102. — ^{c)} *S. M. McElvain* und *C. L. Aldridge*, J. Am. Chem. Soc. 75, 3989 (1953); *Beilstein*, Bd. 2, III, S. 655. — ^{d)} *M. Freund* und *F. Lenze*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24, 2150 (1891). — ^{e)} Lit.¹⁰⁾ (*MacKenzie, Schmidt* und *Webb*). — ^{f)} Vgl. Lit.²⁴⁾. — ^{g)} *Beilstein*, Bd. 9, S. 273. — ^{h)} *R. H. De Wolfe* und *F. B. Augustine*, J. Org. Chem. 30, 699 (1965).

Tab. 3. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen **6**

6	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	¹³ C-NMR C=N (ppm, CDCl ₃)	IR (CCl ₄)
ab	20 ^{a)}	90 (90) ^{a)}	169.60	1660 ^{b)}
cb	65	120–121	178.25	1625
db	89 (88) ^{c)}	56–60/0.6 (98–100/2) ^{c)}	167.51	1635 ^{d)}
dc	84	43–44/0.02	—	1630

^{a)} Vgl. Lit.¹¹⁾: 22% (in H₂O; 90°C); *P. Reynaud* und *R. C. Moreau*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2997; 55% (wasserfrei; 90°C). — ^{b)} *P. Reynaud* und *R. C. Moreau*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2997. — ^{c)} Vgl. Lit.¹⁰⁾ (*Sandler* und *Karo*). — ^{d)} Vgl. Lit.²⁴⁾.

gleichszwecken nach der Methode von *Soto* et al.⁹⁾ in die freien Imidsäureester **6** übergeführt (Deprotonierung in Wasser/Dichlormethan) und spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3). Diese Derivate sind thermisch relativ stabil und können destillativ gereinigt werden.

Kristallstruktur von *N*-Benzoylbenzimidäure-ethylester (**1 dbd**)^{*}

Zur Sicherstellung der Konfiguration und zur Bestimmung der Kristallkonformation wurde als Beispiel für die zu Alkylierungsversuchen⁶⁾ verwendeten Verbindungen **1** das gut kristallisierende Derivat **1 dbd** röntgenographisch untersucht.

Tab. 4. Atomparameter für **1 dbd**, C₁₆H₁₅NO₂. Die x,y,z-Werte für C, N und O sind mit 10⁴ multipliziert. $\bar{\sigma}$ ist der über die drei Koordinaten gemittelte absolute Fehler in 10⁻³ Å. Die Werte B_{ik} (in Å²) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-1/4(B_{11}a^{*2}h^2 + \dots + 2B_{23}b^{*c}kl)]$

Atom	x	y	z	$\bar{\sigma}$	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	$\bar{\sigma}(B)$
O1	1601	3287	4142	2	4.1	6.6	6.9	-7	-4	0.8	0.1
O2	3859	6285	4081	2	4.6	3.9	6.4	-6	1.4	-1	0.1
N	3014	4608	4830	3	5.0	4.0	5.1	-8	1.5	0.3	0.1
C1	2425	3431	4857	3	3.9	5.0	4.7	-3	1.4	-2	0.2
C2	3498	4985	4063	3	3.4	3.9	4.8	-4	0.2	0.7	0.2
C3	3604	7278	4928	4	5.4	4.2	6.8	-2	1.3	-3	0.2
C4	3838	8716	4572	4	6.1	5.1	9.1	-2	1.0	-8	0.2
C11	2801	2453	5921	3	3.4	4.1	3.9	-8	0.8	-2	0.2
C12	3790	2465	6260	3	4.1	5.5	4.9	-6	1.7	0.4	0.2
C13	4103	1537	7586	4	4.6	8.0	5.3	0.2	0.3	0.2	0.2
C14	3457	0576	7856	5	8.8	7.6	5.6	-5	1.0	2.5	0.3
C15	2478	0564	7177	5	6.4	9.8	8.5	-24	1.3	2.5	0.3
C16	2163	1492	6216	4	4.5	7.0	6.1	-1.1	0.0	1.4	0.2
C21	3749	4073	3085	3	3.3	4.1	4.2	-2	0.2	0.4	0.2
C22	3757	2632	3151	3	4.9	5.4	4.3	0.1	0.9	0.2	0.2
C23	4003	1802	2254	4	6.6	5.4	5.0	0.2	1.2	0.1	0.2
C24	4242	2451	1271	4	7.1	7.7	5.8	1.4	2.0	-1.1	0.2
C25	4230	3870	1176	4	7.6	8.1	5.2	-1	2.3	1.0	0.2
C26	3991	4707	2083	4	5.5	4.9	6.8	0.0	1.7	0.3	0.2

Ein ungefähr 0.4 mm dikes, rautenförmiges, farbloses Plättchen nach (101) (\approx 1.0 mm in [101], \approx 0.8 mm in [010]) von C₁₆H₁₅NO₂ wurde auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\Theta$ -Technik, $\Theta_{\max} = 22^\circ$, Meßbreite in $\Theta = 1.5^\circ$). Dabei ergaben sich die folgenden Kristalldaten:

Raumgruppe P2₁/n, $a = 13.728(9)$, $b = 9.449(6)$, $c = 11.148(6)$ Å, $\beta = 104.91(2)^\circ$, $V = 1397.4$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.204$ g · cm⁻³. Von 1713 unabhängigen Reflexen lagen 689 unter der Beobachtungsgrenze von $F_{\min} = \sigma(F)$.

Ein Strukturvorschlag wurde ohne Schwierigkeiten mit 276 starken Reflexen ($E_{\min} = 1.32$) durch das MULTAN-Programm¹²⁾ bestimmt und für die 19 Nicht-H-Atome isotrop bis zu $R = 0.159$ verfeinert. Nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren und berechneter H-Lagen (isotrop verfeinert) wurde die Verfeinerung bei $R = 0.056$ für die 1024 beobachteten Reflexe abgebrochen ($R_w = 0.047$, individuelle Gewichte). 81 der 689 unbeobachteten Reflexe wurden in der letzten Verfeinerung größer als F_{\min} berechnet. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 4 angegeben, die sich daraus ergebenden Atomabstände und -winkel in Tab. 5.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50985, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. 5. Abstände und Winkel für **1dbd**, C₁₆H₁₅NO₂

a) Atomabstände in Å. Der 2. Wert ist längenkorrigiert ('riding model')

O1-C1	1.212(3)	1.243	O2-C3	1.437(4)	1.443
C1-N	1.380(4)	1.387	C3-C4	1.475(5)	1.487
N-C2	1.262(5)	1.272	C-H	0.77	- 1.02
C2-O2	1.323(4)	1.334			
C1-C11	1.488(4)	1.492	C2-C21	1.498(5)	1.499
C11-C12	1.380(4)	1.387	C21-C22	1.363(5)	1.370
C12-C13	1.369(5)	1.384	C22-C23	1.380(5)	1.389
C13-C14	1.356(6)	1.376	C23-C24	1.366(6)	1.372
C14-C15	1.363(6)	1.381	C24-C25	1.345(6)	1.347
C15-C16	1.366(6)	1.388	C25-C26	1.388(6)	1.401
C16-C11	1.359(5)	1.384	C26-C21	1.381(5)	1.397

b) Bindungswinkel in °. Bei den C-Atomen sind nur die Atomnummern angegeben.

01-1-N	122.0(3)	N-2-=2	120.8(3)
01-1-11	121.9(3)	N-2-21	126.2(3)
N-1-11	115.6(2)	02-2-21	113.0(3)
1-N-2	131.0(3)	2-02-3	117.6(3)
1-11-12	122.3(3)	02-3-4	108.5(3)
1-11-16	119.6(3)	2-21-22	122.4(3)
		2-21-26	119.1(3)
16-11-12	118.1(3)	26-21-22	118.5(3)
11-12-13	120.2(3)	21-22-23	121.9(4)
12-13-14	120.8(3)	22-23-24	118.7(4)
13-14-15	119.4(4)	23-24-25	120.7(4)
14-15-16	119.8(4)	24-25-26	120.7(4)
15-16-11	121.7(3)	25-26-21	119.5(3)
Σ	720.0	Σ	720.0

c) Einige Torsionswinkel in °. σ ~ 0.4 - 0.5°

01-1-N-2	-71.6	N-1-11-12	-18.5
11-1-N-2	116.0	N-1-11-16	162.5
1-N-2-02	166.8	N-2-21-22	-20.8
N-2-02-3	-5.4	N-2-21-26	159.8
2-02-3-4	-164.9	1-N-2-21	-14.7
01-1-11-12	169.4	02-2-21-22	157.8
01-1-11-16	-9.6	02-2-21-26	-21.6

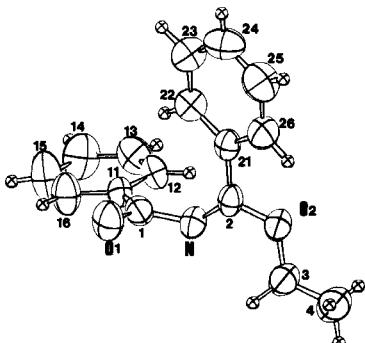
Abb. 1. Kristallstruktur (ORTEP-Plot) von *N*-Benzoylbenzimidäure-ethylester (**1dbd**). Kristallographische Atomnumerierung und thermische Schwingungsellipsoide (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot¹³⁾ der Kristallstruktur von Verbindung **1dbd** (C₁₆H₁₅NO₂). Da sowohl qualitativ wie auch quantitativ enge Analogie zwischen dieser Struktur und derjenigen von *N*-(Diphenylmethylen)acetamid (**2a**) festzustellen ist, über die wir berichtet haben⁵⁾, werden die Daten von **2a** in die folgende Diskussion miteinbezogen.

In **1dbd** betragen die Längen der besonders interessierenden zentralen C2—N—C1—O1-Bindungen 1.262, 1.380 und 1.212 Å (**2a**: 1.265, 1.376 und 1.217 Å). Trotz der offensichtlichen chemischen Unterschiede ähneln sich beide Verbindungen im zentralen Gerüst sehr und lassen auf analoge elektronische Verhältnisse schließen. Der wichtige Bindungswinkel um das Stickstoffatom C1—N—C2 beträgt 131.0°, ist also gegenüber sp²-Hybridisierung geringfügig vergrößert (**2a**: 127°). Die beiden Flächen um C1 und C3 mit ihrem Schnittpunkt

im Stickstoffatom bilden einen Winkel von 77.6° ($\text{C}1$ liegt um 0.055 \AA außerhalb der Ebene durch $\text{O}1$, $\text{N}1$ und $\text{C}11$) (in **2a**: 73°). Die $\text{C}2-\text{N}-\text{C}1-\text{O}1$ -Bindungslängen passen gut zur 1-Oxa-3-azabutadienstruktur, der Torsionswinkel durch N gehört zu einer Amid-artigen Form⁵⁾; **1dbd** vereinigt also zwei Strukturmerkmale in sich. Günstige Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und der Carbonylgruppe bei teilweise erhaltener Heterobutadienkonjugation sind für die ermittelte Struktur vorwiegend verantwortlich zu machen (s. unten). Die Phenylgruppen nehmen deutlich an der π -Elektronendelokalisierung teil: die Benzoyl-Phenylgruppe ist um 14.4° , also nur geringfügig, gegen die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung verdrillt, und auch die Benzimidester-Phenylgruppe konjugiert gut mit der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung ($\Theta_{\text{C}26-\text{C}21-\text{C}2-\text{O}2} = -21.6^\circ$). Die Ethoxygruppe nimmt mit guter Näherung eine cisoide Konformation ein ($\Theta_{\text{N}-\text{C}2-\text{O}2-\text{C}3} = -5.4^\circ$).

Trotz der starken Verdrillung der beiden Molekülhälften gegeneinander kann man aus Abb. 1 doch erkennen, daß die Struktur von **1dbd** eher einer Konformation mit *endo*-ständiger Benzoyl-CO-Gruppe und *exo*-ständiger Ethoxyfunktion als anderen Isomeren entspricht. Diese Form ist nach den quantenmechanischen Berechnungen (s. u.) am Grundkörper der Substanzklasse besonders energiearm (**8a**); von dieser Form (**8a**) ausgehend kann man die gemessene Struktur von **1dbd** als Resultat sterischer Abstoßungen zwischen dem *endo*-Benzimidäure-Phenylrest und der Benzoyl-Carbonylgruppe interpretieren. Optimale Konjugation mit beiden Phenylringen scheint demnach wichtiger zu sein als ausgedehnte Allylkonjugation, die in einem planaren System mit verdrillten Phenylgruppen denkbar wäre.

Nach der VB-Methode¹⁴⁾ entspricht die gemessene Struktur zu 80% der Resonanzform $\text{O}1=\text{C}1-\text{N}=\text{C}2-\text{O}2-$, der (nach den korrigierten Bindungslängen) zu ca. 20% die Grenzform $\bar{\text{O}}1-\text{C}1=\text{N}-\text{C}2=\overset{+}{\text{O}}2-$ beigemischt ist. Intermolekulare Wasserstoffbrücken scheinen unwesentlich zu sein [kürzeste Abstände von H-Atomen zu $\text{O}1$ eines benachbarten Moleküls: 2.66 \AA (zu H13); 2.78 \AA (zu H26); 2.83 \AA (zu H23)].

Elektronische und intramolekular-sterische Faktoren reichen offenbar aus, um die gemessenen Strukturparameter deuten zu können. Kristallpackungseffekte scheinen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Quantenmechanische Berechnungen

Wie in unserer Untersuchung zur Struktur der *N*-Methylencarbonsäureamide⁵⁾ diskutieren wir auch hier Strukturen und Energien von *N*-Acylimidsäureestern anhand der Ergebnisse quantenmechanischer Modellrechnungen. Die Daten wurden mit Hilfe des ab-initio-Basisatzes 3-21G¹⁵⁾ der Gaussian-76 Programmserie¹⁶⁾ ermittelt. Aus Rechenzeitgründen wurden anstelle der substituierten Derivate die jeweiligen Grundkörper der in Frage kommenden Substanzklassen vollständig geometrieeoptimiert (falls nicht anders angegeben).

Hinsichtlich der Strukturen von *N*-Acylimidsäureestern sind vor allem zwei Isomere aus der $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ -Substanzgruppe zu diskutieren: *N*-Formylformimid-

säure (**8**, $\text{O}=\text{CH}-\text{N}=\text{CH}-\text{OH}$), die als direktes Modell für die experimentell und röntgenographisch untersuchten Verbindungen **1** dient. Sie ist experimentell unbekannt; vermutlich ist sie unbeständig und wird sich rasch in das zweite wichtige System der Substanzklasse, in *Diformylamin* [**9**, *N*-Formylformamid, $(\text{O}=\text{CH})_2\text{NH}$] umwandeln. Zunächst kommen vor allem die sechs planaren Konformeren **8a–f** mit C_s -Symmetrie als Modelle für **1** in Frage (Abb. 2 gibt die errechneten Parameter wieder). Als günstigste Form sagt die 3-21G-Methode das Konformere **8a** mit *E*-konfigurierter C=N-Bindung, *endo*-ständigem Carbonyl-Sauerstoffatom und *s-cis*-gerichteter O—H-Bindung voraus ($E_{\text{rel}} = 0.00$ kcal/mol; $E_{\text{tot}} = -280.05444$ au). In **8a** können sich die Dipolmomentvektoren besonders gut kompensieren (2.149 Debye). Eine Drehung der Carbonylgruppe um die N—C-Bindung ergibt das Konformere **8b**. Seine relative Energie ($E_{\text{rel}} = 4.16$ kcal/mol) liegt deutlich höher als bei **8a**, wie auch das Dipolmoment dieses mehr gestreckten konjuguierten Systems (3.523 Debye). Abbiegung der O—H-Bindung in die *s-trans*-Lage (bezüglich H—O—C—N) führt zu der überraschend ungün-

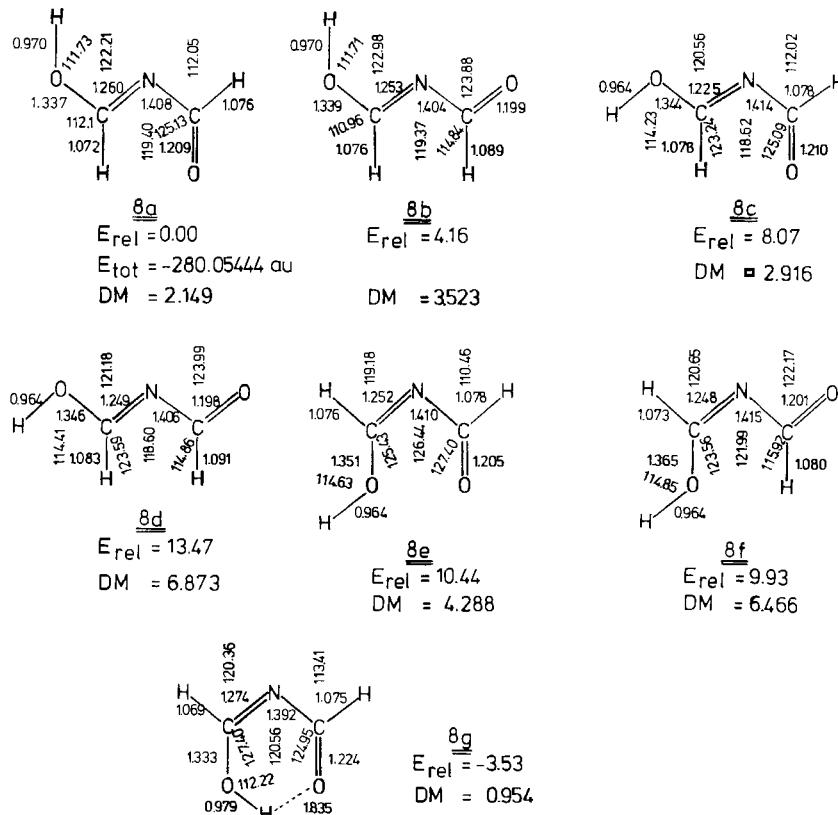


Abb. 2. Ab-initio-optimierte Strukturen verschiedener *N*-Formylformimidsäure-Konformer **8a–g** ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$) (C_s -Symmetrie). Bindungswinkel ($^\circ$), Bindungslängen (\AA), totale Energie (au), relative Energie (kcal/mol; bezogen auf **8a**) und Dipolmomente (DM, Debye) nach 3-21G/3-21G-Berechnungen

stigen Struktur **8c** ($E_{\text{rel}} = 8.07 \text{ kcal/mol}$; DM = 2.916 Debye). Das entsprechende Konformere mit *exo*-Carbonyl-Sauerstoffatom **8d** ist nochmals deutlich energiereicher ($E_{\text{rel}} = 13.47 \text{ kcal/mol}$; DM = 6.873 Debye).

8e und **f** sind Konformere mit *endo*-ständigen OH-Gruppen in *s-trans*-Stellung (bezüglich H—O—C—N). Die Z-Konfiguration der C=N-Bindung ergibt ein hohes Dipolmoment bei der Form mit *endo*-ständigem Carbonyl-Sauerstoffatom **8e** ($E_{\text{rel}} = 10.44 \text{ kcal/mol}$; DM = 4.288 Debye), mehr noch bei der *exo*-Carbonyl-Form **8f** (DM = 6.466 Debye), die jedoch, im Gegensatz zu den Paaren **8a/8b** und **8c/8d**, energieärmer als **8e** ist ($E_{\text{rel}} = 9.93 \text{ kcal/mol}$). Die besonders ungünstige Energie von **8e** wird durch starke Abstoßung zwischen den beiden elektronegativen Sauerstoffatomen verursacht, was an dem deutlich aufgeweiteten C—N—C-Bindungswinkel (**8e**: 126.44°; **8a—d**: 118.6–119.4°) erkennbar ist. **8e** und **f** entsprechen nicht Minima auf der Energiehyperfläche, sondern gehen in verdrillte Formen über (s. unten).

Zur Vervollständigung dieser Konformeren-Serie wurde noch das „*endo-endo*“-Isomere **8g** mit seiner intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Sauerstoffatomen berechnet. Diese Sechsring-Chelatstruktur ist – vor allem im Vergleich zu **8e** – energetisch und auch hinsichtlich ihres Dipolmoments sehr vorteilhaft ($E_{\text{rel}} = -3.53 \text{ kcal/mol}$; DM = 0.954 Debye), d. h. sie ist energieärmer als alle anderen Konformeren **8a—f**. Die Wasserstoffbrücke bringt einen Energiegewinn von ca. 14 kcal/mol gegenüber **8e**; bei den entsprechenden Malonaldehyd-Konformeren^{17,18} ermittelt die 3-21G-Methode einen Energiegewinn von ca. 12 kcal/mol durch Wasserstoffbrückenbildung. Naturgemäß ist jedoch **8g** kein Modell für einen *N*-Acylimidsäureester 1.

Neben diesen eher „statisch“ zu bezeichnenden Moleküloptimierungsberechnungen an den planar gehaltenen Systemen wurden auch Berechnungen zur „dynamischen“ Umwandlung der verschiedenen Konformeren ineinander durchgeführt. Dazu wurde zunächst die Energiehyperfläche für die Drehung der Carbonylfunktion aus der *s-cis*- in die *s-trans*-Lage um die N—C-Bindung berechnet, wobei die Molekülstrukturen vollständig optimiert wurden, ausgenommen der C=N—C=O-Torsionswinkel, der als Reaktionskoordinate diente. In Abb. 3 sind die Ergebnisse graphisch zusammengestellt für die paarweisen Umwandlungen **8a—8b**, **8c—8d** und **8e—8f** (Relative Energie, bezogen auf **8a**, in Abhängigkeit vom Torsionswinkel).

Zur Umwandlung 8a—8b: Dieser Reaktionsweg führt über ein Maximum mit der überraschend niedrigen relativen Energie von nur ca. 5.7 kcal/mol; im Vergleich zu den strukturell eng verwandten Carbonsäureamiden, sei es in Lösung¹⁹, in der Gasphase²⁰ oder nach ab-initio-Berechnungen²¹, ist also zu erwarten, daß die Verbindungen 1 (bzw. 8) viel strukturflexibler sind und auch bei tiefer Temperatur rasch isomerisieren. Die C—N-Bindungsordnung der Verbindungen 8 ist niedriger als bei den Säureamiden²¹, außerdem können hier mehr Konjugationsmöglichkeiten zur C=N-Bindung, zum freien Elektronenpaar am Stickstoffatom und zur Alkoxyfunktion wahrgenommen werden. Das Maximum der Kurve findet man interessanterweise nicht bei einem Torsionswinkel von 90°, sondern im Bereich um 128°; die höhere relative Energie der 180°-Form **8b** bewirkt offenbar

diese Unsymmetrie der Potentialkurve. Abgesehen von der Lage des globalen Minimums ähnelt dieser Prozeß der analogen Umwandlung der *N*-Methylen-carbonsäureamide⁵⁾.

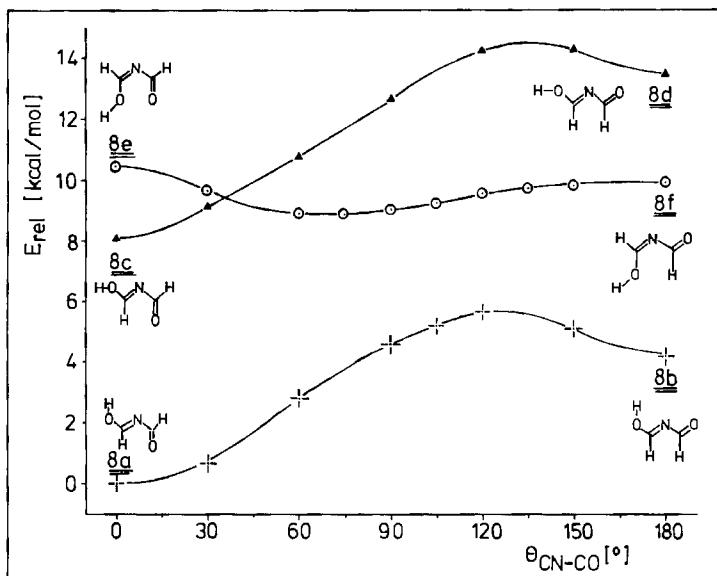


Abb. 3. *s-cis-trans*-Isomerisierung verschiedener *N*-Formylformimidäsure-Konformerer **8a–f**. Relative Energien (kcal/mol) in Abhängigkeit vom Torsionswinkel C=N—C=O (ab initio 3-21G/3-21G-Daten)

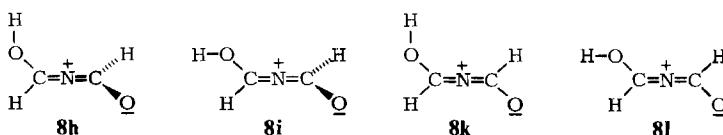
Zur Umwandlung **8c–8d:** Diese Isomerisierung verläuft wie die besprochene Reaktion, wenn auch von einem höheren Ausgangspotential (**8c**) aus. Die Barriere beträgt nach 3-21G ca. 6.3 kcal/mol.

Aus Abb. 3 wird deutlich, daß die zuvor innerhalb der C_s -Symmetrie optimierten Konformeren **8a–d** tatsächlich zu Energieminima auf der Hyperfläche gehören. Verdrillte (*gauche*) Formen spielen für die Beschreibung der Grundzustandsgeometrien keine Rolle (vgl. aber Lit.⁵⁾).

Zur Umwandlung **8e–8f:** Dieses Reaktionsprofil unterscheidet sich wesentlich von den beiden vorigen. Zum einen ist es ungewöhnlich flach (nur ca. 1.6 kcal/mol liegen zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt, 0° und ca. 75°), zum anderen sind weder **8e** noch **8f** Minima, sondern Übergangszustände. Minimumstrukturen liegen in dem sehr flachen Bereich zwischen 50 und 100°. Die Form der Kurve im Bereich kleiner Winkel (0–90°) quantifiziert die zuvor diskutierten abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den beiden *endo*-ständigen, eng benachbarten Sauerstoffatomen, die deshalb durch Verdrillung ausweichen; im mittleren Winkelbereich sind offenbar zahlreiche, vergleichbar günstige Konformere möglich.

Auch weitere Umwandlungen der Konformeren sind ohne hohe Barrieren möglich, z. B. **8b–8g**, **8c–8f** und **8d–8e**. Diese Reaktionen sind als *E/Z*-Isomeri-

sierungen einzuordnen und können gut über Inversionsmechanismen am Stickstoffatom gedeutet werden. Als Übergangszustände werden hier die allenartigen Zwitterionen **8h** und **i** vorgeschlagen, die mit der Restriktion auf lineare C—N—C-Einheiten und orthogonale Endgruppen berechnet wurden (**8h**: $E_{\text{rel}} = 10.54 \text{ kcal/mol}$; **8i**: $E_{\text{rel}} = 16.11 \text{ kcal/mol}$). Für die Reaktion **8b**–**8g** ergibt sich so eine Barriere von ca. 6.4 kcal/mol, für **8c**–**8f** ca. 8 kcal/mol und für **8d**–**8e** ca. 2.6 kcal/mol; alle diese Konformeren sind also schon bei tiefer Temperatur ineinander umwandelbar, und sie stehen möglicherweise auch bei substituierten Derivaten in Lösung miteinander im Gleichgewicht. Planare Übergangszustände, wie **8k** und **l**, sind viel energiereicher (**8k**: $E_{\text{rel}} = 22.75 \text{ kcal/mol}$; **8l**: $E_{\text{rel}} = 21.50 \text{ kcal/mol}$) und deshalb im Experiment auch weniger wahrscheinlich. Die Strukturen **8h** und **i** gehören zum 1-Oxido-2-azaallenium-System, das in der Strukturchemie des zweibindigen Stickstoffatoms besonderes Interesse gefunden hatte^{2–5)}. Umwandlungen von **8a** in **8c** (bzw. von **8b** in **8d**) sind über Rotationen um die C—OH-Bindungen ebenfalls leicht möglich; die Barrieren betragen ca. 4–7 kcal/mol¹⁷⁾.



Die relativen Energien aller hier besprochenen *N*-Formylformimidäure-Konformeren **8a**–**l** lassen auch für substituierte Verbindungen **1** ungewöhnliche Strukturvielfalt und überraschende Strukturflexibilität erwarten. Die Systeme verfügen über zahlreiche günstige elektronische Wechselwirkungsmöglichkeiten, die zu den berechneten energiearmen Konjugationsmöglichkeiten entscheidend beitragen, ganz im Gegensatz zu Carbonsäureamiden^{19–21)}, die vergleichsweise starre strukturstabile Verbindungen sind.

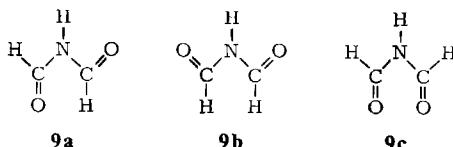
Die experimentell ermittelte Struktur **1dbd** lässt sich mit Hilfe der Modellverbindungen **8** und sterischer Argumente gut verstehen. Die Ethoxygruppe nimmt – wie im energieärmsten Konformeren **8a** – eine *s-cis*-(N—C—O—C)-Lage in der *exo*-Position ein. Die Torsion der Benzoylgruppe aus der planaren *s-cis*-Butadienstruktur („*endo*“) ist auf sterische Effekte des Benzinimidsäure-Phenyrringes zurückzuführen, der nur auf Kosten der Konjugation zur C=N-Bindung verdrängt werden könnte, was energetisch offensichtlich ungünstiger ist. Die Benzoylgruppe profitiert auch in der abgewinkelten Stellung immer noch deutlich von der Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom. So ist die röntgenographisch ermittelte Struktur von **1dbd** als günstigster Kompromiß aus elektronischen und sterischen Faktoren einzuschätzen. Kristallpackungseffekte mögen eine zusätzliche Rolle spielen, doch scheinen sie für die Diskussion weniger wichtig zu sein.

Chemisch eng verwandt mit den besprochenen Konformeren **8** ist Diformylamin (**9**) (*N*-Formylformamid), das ebenfalls zu den $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ -Isomeren gehört. Diese Substanz konnte hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht werden²²⁾.

In guter Übereinstimmung mit publizierten Daten²³⁾ ermittelt die 3-21G//3-21G-Methode als energieärmstes Konformeres das *exo-endo*-Produkt **9a** mit einer

relativen Energie von -20.41 kcal/mol, doch auch das *exo-exo*-Isomere **9b** ($E_{\text{rel}} = -19.04$ kcal/mol) und das *endo-endo*-Isomere **9c** ($E_{\text{rel}} = -13.88$ kcal/mol) sind erheblich energieärmer als die vorher besprochene Gruppe der Konformeren **8**. Dipolmoment-Kompensation und Sauerstoff-Sauerstoff-Abstoßungseffekte sind wiederum für die energetische Reihenfolge der Teilchen verantwortlich (vgl. Lit.²³⁾).

Auch aus dieser Sicht können also die *N*-Acylimidsäureester **1** als aktivierte Diacylamin-Derivate (Imid-Derivate) verstanden werden, die auf Grund ihrer höheren Grundzustandsenergie als besonders geeignete Reagentien zur Einführung der C—N—C-Gruppierung, z. B. in heterocyclische Systeme, vorgeschlagen werden.



Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 1

Zur Charakterisierung und Reinheitskontrolle der Imide **1** eignen sich insbesondere die IR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 angegeben.

In guter Übereinstimmung mit einigen publizierten Daten²⁴⁾ finden wir eine starke bis sehr starke IR-Bande im Bereich von $1635 - 1670 \text{ cm}^{-1}$ und eine mittelstarke bis starke Bande bei $1655 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4 als Lösungsmittel). Wir ordnen sie qualitativ – in Analogie zu den Verbindungen **2⁵⁾** – den C=N- bzw. C=O-Valenzschwingungen zu. Die C=O-Bandenlagen sind mit Hilfe von Substituenteneffekten einfach zu deuten; sie folgen im allgemeinen den Tendenzen, die auch Aldehyd-Carbonylbanden²⁵⁾ zeigen. So finden wir die C=O-Banden der Benzoyl- und *p*-Toluoyl-Verbindungen **1abd**, **1bad**, **1bcd**, **1ebe** und **1bdb** im längerwelligen Teil des Bereiches; die übrigen Acetyl-, Isobutyryl- und Pivaloyl-Derivate zeigen deutlich kürzerwellige C=O-Absorptionen.

Schwieriger sind die C=N-Bandenlagen zu verstehen²⁴⁾; überraschenderweise wirken sich offenbar auch hier die Effekte der Acylreste $\text{CO}-\text{R}^3$ stärker aus als die der unmittelbar gebundenen Reste R^1 und OR^2 . Weder Bandenlage und -form noch Intensität der bisher vorliegenden Spektren erlauben Aussagen über die stereochemischen Eigenschaften der Verbindungen **1** in Lösung.

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signallagen der C=N- und C=O-Kohlenstoffatome von besonderem Interesse. In Analogie zu den Verbindungen **2⁵⁾** und zu Iminen, Imidsäureestern und Carbonsäureamiden²⁶⁾ ordnen wir ohne experimentellen Beweis den Bereich von $173.60 - 189.35 \text{ ppm}$ den C=O-Gruppen und den Bereich von $154.53 - 168.87 \text{ ppm}$ den C=N-Gruppen zu. Die C=O-Resonanzlagen können wiederum ohne Probleme auf Substituenteneffekte zurückgeführt werden: Benzoylderivate absorbieren wegen der Phenylkonjugation bei ca. 175, Acetylderivate bei $181 - 184$ und Pivaloyl- und Isobutyryl-Verbindungen bei $187 - 189 \text{ ppm}$, parallel zu den Verschiebungen der entsprechenden Carbonsäureamide. Die Lage der C=N-Resonanz hängt nur wenig von der Natur der

Alkoxygruppe OR^2 ab. Für $\text{R}^1 = \text{Ph}$ und *p*-Tolyl finden wir die Absorptionen bei 154–158 ppm, für den räumlich kleinen Methylrest den Bereich von 160–164 ppm und für sperrige Reste ($\text{R}^1 = t\text{Bu}$, *iPr*) den Bereich von 163–169 ppm. Zusätzlich ist ein deutlicher Einfluß des jeweiligen Acylrestes $\text{CO}-\text{R}^3$ zu beobachten.

Beim Abkühlen der Proben können keine signifikanten Konformationsänderungen oder die Bildung ausgefrorener Konformeren-Gemische festgestellt werden: die Spektren von **1aaa** (-90°C , 25.14 MHz) und von **1dbd** (-60°C) gleichen weitgehend den Raumtemperatur-Spektren.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Unterstützung und dem *Regionalen Rechenzentrum Erlangen* für die Zusammenarbeit. Die Marburger Arbeiten erfolgten im Rahmen des SFB 127 – Kristallstruktur und chemische Bindung – der DFG.

Experimenteller Teil

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: IR: Acculab 8 der Fa. Beckman. — $^1\text{H-NMR}$: PMX-60 (60 MHz) der Fa. Jeol; $^{13}\text{C-NMR}$: JNM-PS-100 (25.15 MHz) der Fa. Jeol. Die NMR-chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als Standard (intern, 0.00 ppm); Lösungsmittel CDCl_3 . — Massenspektren: MAT CH 4 und MAT 311 A der Fa. Varian.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Imidsäureester-hydrochloride **5** und der Imidsäureester **6*** (Tab. 2, 3): Der Vorschrift von Pinner folgend¹⁰ werden äquimolare Mengen an wasserfreien Alkoholen und Nitrilen bei 0°C mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt (Ansatzgröße: 0.5 mol). Noch während des Einleitens beginnen die Produkte **5** auszufallen. Die Reaktionslösung wird 1–2 d gut verschlossen bei 5°C aufbewahrt; die farblosen, kristallinen Produkte werden abgesaugt, mit wasserfreiem Ether gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet.

Die Produkte **5cb** und **dc** fallen zunächst ölig an; die Reaktionsgemische werden 3 d bei 5°C aufbewahrt und dann im Wasserstrahlvak. von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird mit wasserfreiem Ether gewaschen und über Kaliumhydroxid getrocknet.

Die Basen **6** werden aus den Salzen **5** durch Behandeln mit wäßriger Kaliumhydroxidlösung nach Extraktion mit Dichlormethan gewonnen⁹.

Acetimidsäure-methylester-hydrochlorid (5aa): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.35$ (s, 3 H, CH_3), 4.32 (s, 3 H, OCH_3), 11.7 und 12.6 (s, breit, 2 H, NH_2).

Acetimidsäure-ethylester-hydrochlorid (5ab): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.45$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3CH_2), 2.48 (s, 3 H, CH_3), 4.58 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 11.5–13.0 (s, breit, 2 H, NH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.68$ (CH_3CH_2), 19.72 (CH_3CN), 70.56 (CH_2), 176.79 ($\text{C}=\text{N}$).

Acetimidsäure-ethylester (6ab): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.28$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 2.00 (s, 3 H, CH_3), 4.11 (q, $J = 6.9$ Hz, 2 H, CH_2), 6.9 (s, breit, 1 H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.20$ (CH_3CH_2), 22.60 (CH_3), 61.19 (CH_2), 169.60 ($\text{C}=\text{N}$).

Isobutyrimidsäure-methylester-hydrochlorid (5ba): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (d, $J = 6.9$ Hz, 6 H, 2CH_3), 3.27 (sept, $J = 6.9$ Hz, 1 H, CH), 4.32 (s, 3 H, CH_3O), 12.0 und 12.6 (s, breit, 2 H, NH_2).

2,2-Dimethylpropionimidsäure-ethylester-hydrochlorid (5cb): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43$ (s, 9H, tBu), 1.52 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, CH₃), 4.73 (q, $J = 6.8$ Hz, 2H, CH₂), 11.6 (s, breit, 2H, NH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.60$ (CH₃), 27.30 (tBu-CH₃), 38.65 (tBu), 71.05 (CH₂), 184.44 (C=N).

2,2-Dimethylpropionimidsäure-ethylester (6cb): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18$ (s, tBu, 9H), 1.38 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 4.12 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH₂), 7.0 (s, breit, 1H, NH). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.11$ (CH₃), 27.73 (tBu-CH₃), 37.62 (tBu), 61.03 (CH₂), 178.52 (C=N).

Benzimidäsäure-ethylester-hydrochlorid (5db): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.65$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH₃), 5.01 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH₂), 7.40–8.00 (m, 3H, m,p-H), 8.35–8.70 (m, 2H, o-H), 12.20 und 12.85 (s, breit, 2H, NH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.83$ (CH₃), 71.26 (CH₂), 125.25 (i-C), 129.14, 129.59 (o,m-C), 135.50 (p-C), 170.78 (C=N).

Benzimidäsäure-ethylester (6db): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃), 4.30 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH₃), 7.00–8.20 (m, 6H, Ph und NH). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.23$ (CH₃), 61.67 (CH₂), 126.71, 128.29, 130.60 (o,m,p-C), 132.96 (i-C), 167.51 (C=N).

Benzimidäsäure-isopropylester-hydrochlorid (5dc): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.63$ (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, CH₃), 6.00 (sept, $J = 6.0$ Hz, 1H, CH), 7.40–7.85 (m, 3H, m,p-H), 8.35–9.10 (m, 2H, o-H), 12.0 und 12.7 (s, breit, 2H, NH₂).

Benzimidäsäure-isopropylester (6dc): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.38$ (d, $J = 6.2$ Hz, 6H, CH₃), 5.28 (sept, $J = 6.2$ Hz, 1H, CH), 7.30–8.20 (m, 6H, Ph und NH).

4-Methylbenzimidäsäure-ethylester-hydrochlorid (5eb): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.58$ (t, $J = 6.9$ Hz, 3H, CH₃), 2.45 (s, 3H, CH₃), 4.95 (q, $J = 6.9$ Hz, 2H, CH₂), 7.35 und 8.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H, o,m-H), 12.0 und 12.7 (s, breit, 2H, NH₂).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1 (Tab. 1): Zu einer Lösung von 0.05 mol Imidsäureester-hydrochlorid 5 in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan tropft man unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. 11.1 g (0.11 mol, 15.3 ml) Triethylamin. Die entstandene Suspension lässt man ca. 1 h bei Raumtemp. röhren, kühlt dann auf –15°C ab (Eis/Kochsalz) und tropft langsam 0.05 mol des Säurechlorids 7, gelöst in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan, zu. Dann lässt man auf Raumtemp. erwärmen und röhrt noch 20 h. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit warmem n-Hexan extrahiert. Nach Abdampfen des n-Hexans verbleiben gelbe Öle, die destilliert oder umkristallisiert werden (vgl. Tab. 1). Um reine Acetimidsäurederivate zu erhalten, ist eine langsame Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne notwendig. Die Feststoffe kristallisieren oft nur schlecht; sehr langsames Abkühlen und Impfen der übersättigten Lösung sind unerlässlich.

N-Acetylacetimidsäure-methylester (1aaa): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.03$ (s, 3H, CH₃CO), 2.17 (s, 3H, CH₃C=N), 3.68 (s, 3H, CH₃O). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 17.90$ (CH₃C=N), 26.82 (CH₃CO), 54.45 (CH₃O), 161.20 (C=N), 184.93 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 43$ (CH₃CO⁺, 84%), 100 (M⁺ – CH₃, 100), 115 (M⁺, 19).

N-Acetylacetimidsäure-ethylester (1aba): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.62$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH₃CH₂), 2.03 (s, 3H, CH₃CO), 2.17 (s, 3H, CH₃C=N), 4.11 (q, $J = 7.0$ Hz, CH₂). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.92$ (CH₃CH₂), 17.78 (CH₃C=N), 26.33 (CH₃CO), 62.58 (CH₂), 160.74 (C=N), 183.74 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 43$ (CH₃CO⁺, 100%), 86 (M⁺ – CH₃CO, 92), 129 (M⁺, 5).

N-Benzoylacetimidsäure-ethylester (1abd): $^1\text{H-NMR}$: vgl. Lit.⁹⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.08$ (CH₃CH₂), 18.23 (CH₃C=N), 63.04 (CH₂), 128.32, 129.59 (o,m-C), 132.84 (p-C), 134.35 (i-C), 163.87 (C=N), 177.76 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 105$ (PhCO⁺, 100%), 132 (84), 191 (M⁺, 82).

***N*-Isobutyrylisobutyrimidsäure-methylester (1bab):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.16$ (d, $J = 6.8$ Hz, 12H, CH_3), 2.58 und 2.60 (2 sept, $J = 6.8$ Hz), 2.65 und 2.67 (2 sept, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH) (gehinderte Rotation?), 3.68 (s, 3H, CH_3O). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.02$, 19.87 (CH_3), 32.94, 38.10 (CH), 53.84 (OCH_3), 166.93 (C=N), 189.35 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 128$ ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100%), 171 (M^+ , 10).

***N*-Benzoylisobutyrimidsäure-methylester (1bad):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.12$ (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3), 2.76 (sept, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH), 3.82 (s, 3H, CH_3O), 7.30–7.65 (m, 3H, *m,p*-H), 7.80–8.25 (m, 2H, *o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 19.69$ (CH_3), 32.82 (CH), 54.27 (CH_3O), 128.35 und 129.44 (*o,m*-C), 132.78 (*p*-C), 134.38 (*i*-C), 168.87 (C=N), 177.12 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 105$ (PhCO^+ , 100%), 205 (M^+ , 72).

***N*-(2,2-Dimethylpropionyl)-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester (1cbc):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.22$ (s, 18H, *tBu*), 1.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 4.03 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.98$ (CH_3CH_2), 28.00 (*tBu*- CH_3), 39.44 und 40.95 (*tBu*), 62.76 (CH_2), 163.17 (C=N), 187.14 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 128$ ($\text{M}^+ - \text{tBuCO}$, 58%), 156 ($\text{M}^+ - \text{tBu}$, 100), 213 (M^+ , <1).

***N*-Benzoyl-2,2-dimethylpropionimidsäure-ethylester (1cbd):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.20$ (s, 9H, *tBu*), 1.35 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 4.18 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 7.30–7.70 (m, 3H, *m,p*-H), 7.85–8.30 (m, 2H, *o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.01$ (CH_3CH_2), 28.06 (*tBu*- CH_3), 40.47 (*tBu*), 63.22 (CH₂), 128.29 und 128.95 (*o,m*-C), 132.23 (*p*-C), 134.96 (*i*-C), 164.71 (C=N), 173.69 (C=O). — MS (20°C, 70 eV): $m/e = 148$ (100%), 204 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 87), 233 (M^+ , 100).

***N*-Acetylbenzimidäure-ethylester (1dba):** $^1\text{H-NMR}$: vgl. Lit.⁹⁾. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.01$ (CH_3CH_2), 26.42 (CH_3CO), 63.40 (CH₂), 128.22 und 128.62 (*o,m*-C), 131.14 (*i*-C), 131.62 (*p*-C), 156.01 (C=N), 181.77 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 104$ (PhCNH^+ , 87%), 105 (PhCH=NH^+ , 87), 148 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$, 73), 191 (M^+ , 100).

***N*-Isobutylbenzimidäure-ethylester (1ddb):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.10$ (d, $J = 7.0$ Hz, 6H, ($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 2.44 (sept, $J = 7.0$ Hz, 1H, CH), 4.30 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H, CH_2), 7.10–8.00 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.05$ (CH_3CH_2), 19.38 (($\text{CH}_3)_2\text{CH}$), 38.50 (CH), 63.25 (CH_2O), 128.32 und 128.44 (*o,m*-C), 131.47 (*p*-C), 131.69 (*i*-C), 155.35 (C=N), 187.90 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 148$ ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$, 86%), 176 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 100), 219 (M^+ , 8), 220 ($\text{M}^+ + 1$, 10).

***N*-(2,2-Dimethylpropionyl)benzimidäure-ethylester (1dbc):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ (s, 9H, *tBu*), 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 4.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH_2), 7.25–7.50 (m, 3H, *m,p*-H), 7.60–7.85 (m, 2H, *o*-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.08$ (CH_3CH_2), 27.51 (*tBu*- CH_3), 41.68 (*tBu*), 63.14 (CH_2O), 128.32 (*o,m*-C), 131.32 (*p*-C), 131.96 (*i*-C), 154.74 (C=N), 189.08 (C=O). — MS (150°C, 70 eV): $m/e = 148$ ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$, 100%), 176 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 99), 233 (M^+ , <1).

***N*-(2,2-Dimethylpropionyl)benzimidäure-isopropylester (1dec):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.14$ (s, 9H, *tBu*), 1.38 (d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3), 5.14 (sept, $J = 6.4$ Hz, 1H, CH), 7.30–7.75 (m, 5H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.66$ (CH_3CH), 27.54 (*tBu*- CH_3), 41.71 (*tBu*), 69.98 (CH), 128.26 (*o,m*-C), 131.20 (*p*-C), 132.32 (*i*-C), 154.53 (C=N), 188.98 (C=O). — MS (120°C, 90 eV): $m/e = 148$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$, 100%), 190 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 72), 247 (M^+ , <1).

***N*-Benzoylbenzimidäure-ethylester (1dbd):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.41$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 4.39 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2), 7.15–8.15 (m, 10H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 14.14$ (CH_3), 63.85 (CH₂), 128.41 und 129.32 (*o,m*-C), 130.56 (*i*-C), 131.50 (*p*-C), 132.66 (*p*-C), 134.26 (*i*-C), 158.50 (C=N), 175.82 (C=O). — MS (35°C, 70 eV): $m/e = 209$ ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, 100%), 253 (M^+ , 42).

***N*-Benzoylbenzimidäure-isopropylester (1ded):** $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.45$ (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, CH_3), 5.33 (sept, $J = 6.0$ Hz, 1H, CH), 7.10–8.20 (m, 10H, Ph). — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 21.72$

(CH₃), 70.92 (CH), 128.41 und 129.29 (*o,m*-C), 130.89 (*i*-C), 131.41 (*p*-C), 132.59 (*p*-C), 134.41 (*i*-C), 158.32 (C=N), 175.76 (C=O). — MS (40°C, 70 eV): *m/e* = 209 (M⁺ — C₃H₆O, 100%), 267 (M⁺, 63).

4-Methyl-N-(4-methylbenzoyl)benzimidäure-ethylester (1ebe): ¹H-NMR: δ = 1.42 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃CH₂), 2.23 und 2.33 (s, je 3H, CH₃C₆H₄), 4.42 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 7.05, 7.18, 7.55, 7.93 (d, *J* = 8.2 Hz, je 2H, C₆H₄). — ¹³C-NMR: δ = 14.17 (CH₃CH₂), 21.33 und 21.54 (CH₃C₆H₄), 63.61 (CH₂), 127.74 (*i*-C), 128.44, 129.07, 129.41 (*o,m*-C), 131.66, 141.91, 143.21 (*i*-C), 158.20 (C=N), 176.00 (C=O). — MS (45°C, 70 eV): *m/e* = 120 (98%), 237 (M⁺ — C₂H₄O, 100), 281 (M⁺, 100).

- ¹⁾ B.-G. Baccar und J. Barrans, C. R. Acad. Sci., Ser. C **259**, 1340 (1964); B.-G. Baccar und F. Mathis, ebenda **261**, 174 (1965); vgl. auch Lit.^{8,9)}.
- ²⁾ E.-U. Würthwein, Angew. Chem. **93**, 110 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 99 (1981).
- ³⁾ E.-U. Würthwein, E. Wilhelm und B. Seitz, Tetrahedron Lett. **24**, 581 (1983).
- ⁴⁾ E.-U. Würthwein, J. Org. Chem. **49**, 2971 (1984).
- ⁵⁾ R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel und E.-U. Würthwein, Chem. Ber. **117**, 1597 (1984).
- ⁶⁾ E.-U. Würthwein, R. Kupfer und C. Kaliba, Angew. Chem. **95**, 247 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 252 (1983); Angew. Chem., Suppl. **1983**, 264; R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel und R. Allmann, Chem. Ber. **118**, 643 (1985); E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann und M. Nagel, ebenda, im Druck.
- ⁷⁾ H. L. Wheeler und P. T. Walden, Am. Chem. J. **19**, 129 (1897).
- ⁸⁾ H. Bader, J. Org. Chem. **30**, 707 (1965).
- ⁹⁾ M. A. Perez, C. A. Dorado und J. C. Soto, Synthesis **1983**, 483.
- ¹⁰⁾ C. A. MacKenzie, G. A. Schmidt und L. R. Webb, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4990 (1951); R. Roger und D. G. Neilson, Chem. Rev. **61**, 179 (1961); S. R. Sandler und W. Karo, Organic Functional Group Preparations, Bd. 3, Kap. 8, S. 268, Academic Press, New York 1972; D. G. Neilson, in S. Patai (Hrsg.), The Chemistry of Amidines and Imidates, Kap. 9, S. 385, Wiley, New York 1975.
- ¹¹⁾ S. A. Glickman und A. C. Cope, J. Am. Chem. Soc. **67**, 1017 (1945).
- ¹²⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- ¹³⁾ C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL 3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA 1965.
- ¹⁴⁾ Z. B. C. A. Coulson, Die chemische Bindung, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1969.
- ¹⁵⁾ J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **102**, 939 (1980).
- ¹⁶⁾ J. S. Binkley, R. A. Whiteside, P. C. Hariharan, R. Seeger, J. A. Pople, W. J. Hehre und M. D. Newton, Program No. 368, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA.
- ¹⁷⁾ E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Versuche und Berechnungen.
- ¹⁸⁾ J. Bicerano, H. F. Schaefer III und W. H. Miller, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2550, 7474 (1983); P. George, C. W. Bock und M. Trachman, J. Comput. Chem. **1**, 373 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁹⁾ M. D. Wunderlich, L. K. Leung, J. A. Sandberg, K. D. Meyer und C. H. Yoder, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1500 (1978); L. M. Jackman und F. A. Cotton (Hrsg.), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Kap. 7, Academic Press, New York 1975.
- ²⁰⁾ M. Feigel, J. Phys. Chem. **87**, 3054 (1983).
- ²¹⁾ L. Radom und N. V. Riggs, Aust. J. Chem. **33**, 249 (1980); **35**, 1071 (1982).
- ²²⁾ E. Allenstein und V. Beyl, Chem. Ber. **100**, 3551 (1967); E. Allenstein, V. Beyl und W. Eitel, ebenda **102**, 4089 (1969).
- ²³⁾ L. Radom und N. V. Riggs, Aust. J. Chem. **33**, 1635 (1980).
- ²⁴⁾ B. Baccar, R. Mathis, A. Secches, J. Barrans und F. Mathis, J. Mol. Struct. **7**, 369 (1971).
- ²⁵⁾ H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie, Eine Einführung, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- ²⁶⁾ G. C. Levy, R. L. Lichter und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2. Aufl., Wiley, New York 1980.