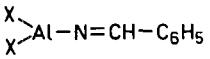
Addition der C_α-H-Bindung von N-Aluminium-iminen und Iminen an Nitrile

Heinz HOBERG und José BARLUENGA MUR

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim/Ruhr

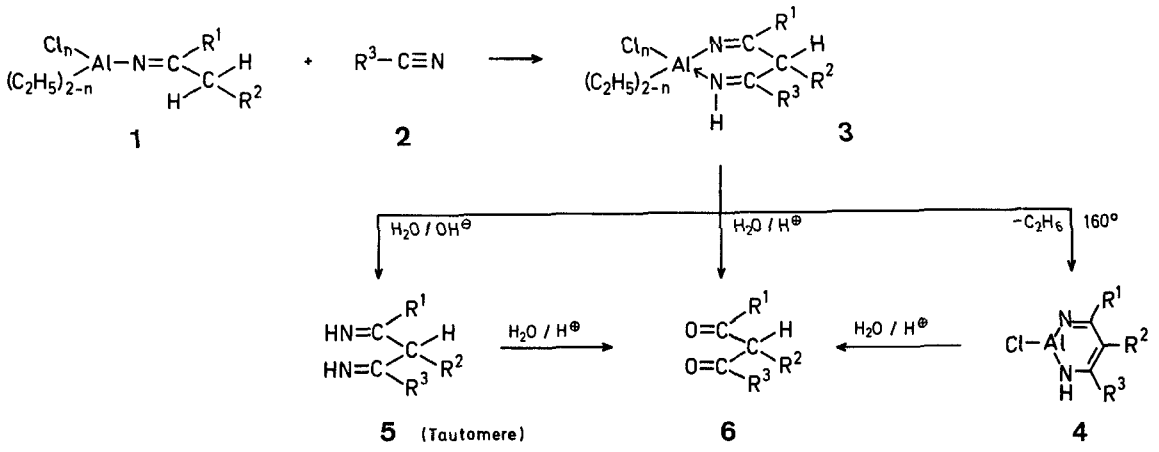
Wie die Al—$N_{(amid)}$-Bindung[1] einfacher Aluminiumamide, so addiert sich auch im besonderen Fall der N-Aluminium-benzaldimine



X = Halogen, Alkyl

die Al—N-Bindung an Nitrile[2]. Bei der Einwirkung der N-Aluminium-ketimine (**1**) auf Nitrile (**2**) (molare Mengen 1 + 10) wurde jedoch bisher keine Additionsreaktion der Al—N-Bindung an Nitrile beobachtet. Vielmehr erfolgt hierbei eine Addition der C_α—H-Bindung von **1** an **2** unter Bildung von **3**. Diese Additionsreaktion ermöglicht eine neuartige Synthese der Diimine **5** und der Diketone **6** (Tab. 1), da aus dem Additionsprodukt **3** bei der alkalischen Hydrolyse des Reaktionsgemisches das Diimin **5** und bei der sauren Hydrolyse das Diketon **6** gebildet wird. **6** kann auch durch saure Hydrolyse von **5** erhalten werden:

Heruntergeladen von: Collections and Technical Services Department. Urheberrechtlich geschützt.



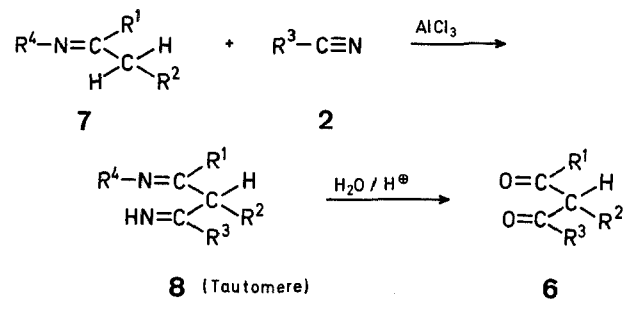
Als Nebenprodukte entstehen in Abhängigkeit von R^3= Alkyl oder Aryl bei n=1 bzw. n=2 in wechselnden Mengen Heterocyclen, die unter bestimmten Bedingungen auch als Hauptprodukte anfallen[3].

Das Additionsprodukt **3** konnte im Fall **3c** (n=1) in 35%iger Ausbeute als gelbe, kristalline Verbindung isoliert werden; F: 98–100°. Die Struktur wurde durch IR-Analyse und Bestimmung des Molekulargewichtes gesichert; IR-Spektrum (Nujol®): ν_{N-H}=3285 cm^{-1}; im $\nu_{C=N}$-Bereich eine Bande bei 1633 cm^{-1}; MG: 323 (monomer, kryoskopisch in Benzol).

Bei 160° spaltet das Additionsprodukt **3c** (n=1) ein Mol Äthan ab und bildet die intensiv gelb gefärbte Verbindung **4**; F: 170° (Zers.); IR-Spektrum (Nujol®): ν_{N-H}: 3320 cm^{-1}; im $\nu_{C=H}$-Bereich eine Bande bei 1633 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1655 cm^{-1}.

Der elektronegative Einfluß des Al-Restes in **1** auf die Bildungsgeschwindigkeit von **3** wird deutlich, wenn man den Umsatz der Reaktion, dargelegt durch die Ausbeute an **6**, in Abhängigkeit von n betrachtet. Die Reaktivität beim Wechsel von n=1 zu n=2 steigt dabei auf das Vierfache (**a** und **b** in Tab. 1).

Zur Aktivierung α-ständiger Imin-Wasserstoffatome ist nicht der Al-Rest in **1** erforderlich. Wir fanden, daß auch durch Aluminiumchlorid die Reaktivität der H_{C_α}-Atome in Iminen so stark erhöht wird, daß nach Zugabe von Aluminiumchlorid zu **7** (Überschuß) schon bei 20° die bekannte aldol-artige Selbstkondensation eintritt[6]. Wird jedoch Aluminiumchlorid zu einer Lösung von **7** in **2** (1+1+10) unter Kühlung zugegeben und anschließend erwärmt, so erfolgt ausschließlich Addition an die C≡N-Dreifachbindung im Sinne: **7**+**2**→**8**. Erst der stöchiometrische Zusatz ermöglicht die zu **8** führende Additionsreaktion. Mit Säure liefert **8** die Dicarbonylverbindungen **6**:



Ein Vergleich der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Reaktionsbedingungen mit den jeweils erzielten Ausbeuten an **5** und **6** bzw. **8** und **6** zeigt, daß der Reaktionspartner Aluminiumchlorid offenbar die Addition der C_γ—H-Bindung der Imine an Nitrile mehr begünstigt als der Al-Rest in **1**. Die Reaktion gestattet die einfache Herstellung von Diiminen des Typs **8**, die auf andere Weise zum Teil nur schwer zugänglich sind und die sich leicht in die entsprechenden Diketone **6** überführen lassen[7]. Sie steht in einer gewissen Analogie zu der gezielten Aldol-Addition von N-Alkyl-α-lithium-aldiminen an Ketone[8], bei welcher wegen der zu geringen C_αH-Acidität der Aldimine deren Nucleophilie durch Metallierung erhöht wird.

Äthyl-(α-äthyl-benzylidenamino)-aluminiumchlorid (**1**, $R^1=C_6H_5$, $R^2=CH_3$): Alle Operationen werden unter Argon als Schutzgas ausgeführt. Zu Benzonitril (90 g) läßt man innerhalb von 45 Min. Diäthyl-aluminiumchlorid (120 g) tropfen. Anschließend hält man das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei 140°. Nach dem Erkalten wird die gelbliche feste Masse aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 100 g (50%, bezogen auf Benzonitril); farblose Kristalle, F: 98–100°; IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=N}$=1616 cm^{-1}.

$C_{11}H_{15}AlClN$ (223,5)	ber.	Al 12,1	Cl 16,0
	gef.	12,5	16,6

Die Hydrolyse ergibt Äthan und Propiophenon in richtiger Menge.

1,3-Diimino-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (5c) und 1,3-Dioxo-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (6c): Zu Äthyl-(α-äthyl-benzylidenamino)-aluminumchlorid (**1**; $R^1=C_6H_5$, $R^2=CH_3$) (7,7 g) gibt man Benzonitril (35 g) und erhitzt das Gemisch 48 Stunden auf 100°. Nach dem Abkühlen wird nach einem der beiden folgenden Verfahren aufgearbeitet.

1,3-Diimino-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (**5c**): Das Reaktionsgemisch wird mit 2 n Kalilauge (50 ml) versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers und des im Überschuß vorhandenen Benzonitrils wird der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 5,6 g (70% d. Th.); $Kp_{0.001}$: 135°; IR-Spektrum: ν_{NH_2}=3270 und 3450 cm^{-1}, im $\nu_{C=N}$-Bereich eine Bande bei 1605 cm^{-1}; MG (massenspektrometrisch): 236.

1,3-Dioxo-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (**6c**): Das Reaktionsgemisch wird mit konz. Salzsäure (25 ml) versetzt, 10 Min. auf 70° erwärmt und nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleiben 6,5 g Rückstand. Umkristallisation aus Hexan/Benzol (1+1) ergibt zunächst ~0,5 g Nebenprodukt (Pyrimidin-Derivat[3], F: 181°). Die Mutterlauge wird eingeengt und der Rückstand erneut aus Hexan unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 5,8 g (70% d. Th.); F: 85°. Schmelzpunkt und IR-Spektrum sind identisch mit Vergleichspräparat[4].

Die Behandlung von **5c** mit konz. Salzsäure ergibt **6c**.

Heruntergeladen von: Collections and Technical Services Department. Urheberrechtlich geschützt.

Tab. 1. Sterischer und elektronischer Einfluß der Substituenten auf die Reaktion **1**+**2**→**3** (→**5** bzw. **6**)

	n	R^1	R^2	R^3	Reaktionsbedingungen		Ausbeute **5**	[% d. Th.][a] **6**	F bzw. Kp
					Temperatur	Zeit [Stunden]			
a	2	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	100°	10		96	F: 85°[4]
b	1	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	100°	10		23	F: 85°[4]
c	1	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	100°	48	70[b]	70	F: 85°[4]
d	1	C_6H_5	CH_3	CH_3	80°	60		40	$Kp_{0,1}$: 85°[5]
e	1	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	100°	48		66	$Kp_{0,1}$: 91°
f	1	C_6H_5	CH_3	n—C_3H_7	100°	48		84	$Kp_{0,1}$: 98°

[a] bezogen auf eingesetztes **1**
[b] $Kp_{0,001}$: 135°

Tab. 2. Sterischer und elektronischer Einfluß der Substituenten auf die Reaktion **7**+**2**→**8** (bzw. **6**)

	R^1	R^2	R^3	R^4	Reaktionsbedingungen		**8**		**6**	
					Temperatur	Zeit [Stunden]	Ausbeute[a] [% d. Th.]	F bzw. Kp	Ausbeute[a] [% d. Th.]	F bzw. Kp
a	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	100°	1	85	F: 161–163°	85	F: 85°
b	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	20°	24	45	F: 161–163°	45	F: 85°
c	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_{11}	100°	5			70	F: 85°
d	C_6H_5	CH_3	C_3H_7	C_6H_5	70°	14			64	$Kp_{0,1}$: 98°
e	H	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_{11}	100°	2	62	$Kp_{0,001}$: 115°		
f	H	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_{11}	20°	24	37	$Kp_{0,001}$: 115°		
g	H	C_2H_5	C_3H_7	C_6H_{11}	100°	2	56	$Kp_{0,001}$: 85°		
h	H	C_2H_5	C_3H_7	C_6H_{11}	20°	24	36	$Kp_{0,001}$: 85°		

[a] bezogen auf eingesetztes **7**

3-Imino-1-phenylimino-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (8a) und 1,3-Dioxo-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (6a=6c): Zu einer Mischung von 1-Phenylimino-1-phenyl-propan (**7**, $R^1=R^4=C_6H_5$, $R^2=CH_3$; Propiophenon-anil) (5 g) und Benzonitril (24 g) gibt man unter Eiskühlung langsam Aluminiumchlorid (3,3 g), erhitzt dann 1 Stunde auf 100°. Nach dem Abkühlen wird nach einem der beiden folgenden Verfahren aufgearbeitet.

3-Imino-1-phenylimino-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (**8a**): Das Reaktionsgemisch wird mit 2 n Kalilauge (100 ml) versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren des Äthers und der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe verbleibende Rückstand (6,3 g=85% d. Th.; F: 160–162°) wird aus Hexan unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 6,0 g (80% d. Th.); F: 161–163°; IR-Spektrum (KBr): $\nu_{N-H}=3410\ cm^{-1}$, im Bereich $\nu_{C=N}$ eine Bande bei 1605 cm^{-1}; MG (massenspektrometrisch): 312.

1,3-Dioxo-2-methyl-1,3-diphenyl-propan (**6a=6c**): Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit konz. Salzsäure (25 ml) versetzt, 10 Min. auf 70° erwärmt und dann nach Zusatz von Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Der nach Abdestillieren des Äthers und der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe verbleibende Rückstand (5,9 g) wird aus Hexan unter Zusatz von wenig Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 4,8 g (85% d. Th.); F: 85°. Schmelzpunkt und IR-Spektrum sind identisch mit Vergleichspräparat[4].

Die Behandlung von **8a** mit konz. Salzsäure ergibt **6a=6c**.

Eingang: 23. Dezember 1969

[1] H. Hoberg, J. Barluenga Mur, J. Organometal. Chem. **17**, P 30 (1969).
[2] H. Hoberg, J. Barluenga Mur, in Vorbereitung.
[3] H. Hoberg, J. Barluenga Mur, in Vorbereitung.
[4] R. D. Abell, J. Chem. Soc. **79**, 931 (1901).
[5] G. T. Morgan, H. D. K. Drew, C. R. Porter, Chem. Ber. **58**, 333, 338 (1925).
[6] W. S. Emerson, S. U. Hess, F. C. Uhl, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 872 (1941).
M. S. Kharasch, I. Richlin, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 494 (1960).
R. Tiollaia, H. Guillerm, Compt. rend. **236**, 1798 (1953).
[7] R. Köster, W. Fenzl, Angew. Chem. **80**, 756 (1968); Angew. Chem., Internat. Edit. **7**, 735 (1968); dort ebenfalls eine gezielte Synthese von 1,3-Diketonen.
[8] G. Wittig, H. Reiff, Angew. Chem. **80**, 8 (1968); Angew. Chem., Internat. Edit. **7**, 7 (1968).

Heruntergeladen von: Collections and Technical Services Department. Urheberrechtlich geschützt.