

Klaus Zieloff, Heinz Paul und Günter Hilgetag

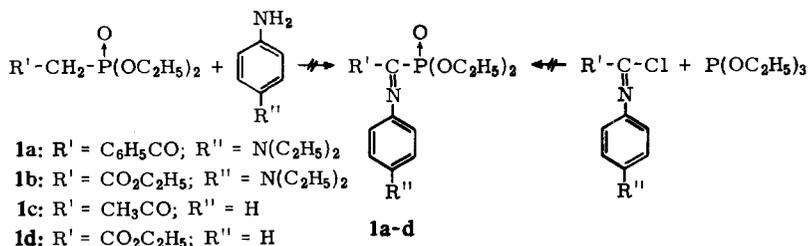
Michaelis-Arbusow-Reaktion mit aromatischen Imidsäurechloriden¹⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 19. Juni 1965)

Durch Umsetzung aromatischer Imidsäurechloride mit Trialkylphosphiten nach Michaelis-Arbusow werden α -Phenylimino-benzylphosphonsäure-dialkylester dargestellt, die durch saure Hydrolyse in Gegenwart von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von Benzoylphosphonsäure-dialkylestern übergeführt werden.

In der Absicht, Azomethine mit einer benachbarten Phosphonestergruppe (1) darzustellen, haben wir Phenacylphosphonsäure- bzw. Äthoxycarbonylmethanphosphonsäure-diäthylester mit *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin-sulfat in Gegenwart von Silberchlorid umgesetzt.



Während *Imajew*²⁾ auf diesem Wege phosphorhaltige Azomethine (1a, b) erhalten haben will, die sich auf Grund ihrer günstigen Absorptionskurven und ihrer Stabilität gegen Säuren als Gelbfarbstoffe für die Colorphotographie eignen sollen, haben wir unter den gleichen Bedingungen keine Verbindungen mit den Strukturelementen von 1 isolieren können³⁾. Da die Untersuchung solcher Azomethine 1 für das Orwocolor-Verfahren und seine Varianten dennoch von Interesse ist, bemühten wir uns, derartige Verbindungen auf andere Weise zu synthetisieren. Wir versuchten, entgegen dem angeführten Weg zuerst die C=N-Bindung und danach die P-C-Bindung zu knüpfen. Durch Erhitzen des aus Benzoisonitril⁴⁾ und Acetylchlorid zugänglichen Brenztraubensäure-phenylimid-chlorids⁵⁾ bzw. von Oxalsäure-äthylester-phenylimid-chlo-

¹⁾ G. Hilgetag, K. Zieloff und H. Paul, *Angew. Chem.* **77**, 261 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 247 (1965).

²⁾ M. G. Imajew, *J. allg. Chem. (russ.)* **31**, 2930 (1961), *C. A.* **56**, 14435e (1962); *dgl. Chemie und Anwendung phosphororgan. Verbindungen (russ.)*, Moskau 1962, S. 399.

³⁾ K. Zieloff, G. Hilgetag und H. Paul, *J. prakt. Chem.*, im Druck.

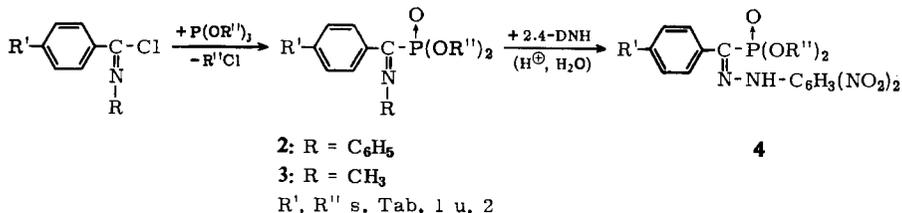
⁴⁾ I. Ugi und R. Meyr, *Chem. Ber.* **93**, 239 (1960).

⁵⁾ J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* **270**, 267 (1892).

rid⁶⁾ mit Triäthylphosphit⁷⁾ sollten die Azomethine **1c** und **1d** nach Michaelis-Arbusow dargestellt werden.

Indes zeigten die Versuche, daß unter Aufsieden zwar Äthylchlorid entstand, **1c** bzw. **1d** aber wegen Verharzung weder durch Destillation, noch durch Kristallisation oder wenigstens in Form der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone ihrer Hydrolyseprodukte isoliert werden konnten.

Man erhält jedoch durch Erhitzen von *N*-Phenyl-benzimidssäurechloriden mit Trialkylphosphiten im offenen Kolben ohne Lösungsmittel in meist guten Ausbeuten die α -Phenylimino-benzylphosphonsäure-dialkylester (**2**).



Während Triäthyl-, Tri-*n*-propyl-⁷⁾, Triisopropyl-⁸⁾ und Tri-*n*-butylphosphit⁹⁾ mit *N*-Phenyl-benzimidssäurechlorid¹⁰⁾ oder seinen *p*-Methyl-¹¹⁾, *p*-Chlor-¹²⁾, *p*-Brom-¹²⁾ und *p*-Methoxy-Derivaten¹²⁾ rasch und gut bei 130–160° reagieren, gelingen die Umsetzungen mit Trimethylphosphit⁷⁾ schon bei 110–130°. Lediglich die Versuche mit *N*-Phenyl-*p*-nitro-benzimidssäurechlorid¹³⁾ verlaufen mit schlechterer Ausbeute, was auf Nebenreaktionen der Nitrogruppe mit den Phosphiten zurückgeführt werden kann. Die Azomethine **2** sind gelbe Öle, von denen nur einige (s. Tab. 1) durch Destillation im Hochvakuum analysenrein erhältlich waren. Es gelang jedoch ohne Ausnahme, die Verbindungen **2** mit verd. Schwefelsäure bei ca. 50° in Anilin und die entsprechenden Benzoylphosphonsäure-dialkylester zu spalten, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (**4**; s. Tab. 3) isoliert wurden.

Das so aus α -Phenylimino-benzylphosphonsäure-diäthylester erhältliche 2,4-Dinitrophenylhydrazone (**4**; R' = H; R'' = C₂H₅) ist mit dem aus Benzoylphosphonsäure-diäthylester¹⁴⁾ dargestellten identisch, womit die Struktur der Azomethine **2** bewiesen ist. *Kreutzkamp* und *Cordes*¹⁵⁾ haben bereits früher den α -Phenylimino-benzylphosphonsäure-diäthylester (**2**; R' = H; R'' = C₂H₅) aus *N*-Phenyl-benzimidssäurechlorid und Triäthylphosphit in 44-proz. Ausbeute dargestellt.

6) H. Klinger, Liebigs Ann. Chem. **184**, 269 (1877).

7) Org. Synth., Vol. **31**, 111.

8) A. H. Ford-Moore und J. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1465.

9) W. Gerrard, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1464.

10) J. v. Braun und W. Pinkernelle, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1218 (1934).

11) K. D. Kulkarni und R. C. Shah, J. Indian chem. Soc. **26**, 171 (1949), C. A. **44**, 3995 g (1950).

12) H. L. Wheeler und T. B. Johnson, Amer. chem. J. **30**, 24 (1903).

13) R. C. Shah und J. S. Chaubal, J. chem. Soc. [London] **1932**, 651.

14) M. I. Kabachnik und P. A. Rossiiskaja, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR **1945**, 364, C. A. **40**, 4688⁵ (1946).

15) N. Kreutzkamp und G. Cordes, Liebigs Ann. Chem. **623**, 103 (1959); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 456, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Die durch analoge Reaktion von *N*-Methyl-benzimidzäurechlorid¹⁰⁾ mit Trialkylphosphiten erhältlichen Azomethine (**3**; s. Tab. 2) sind erwartungsgemäß fast farblos.

Sie liefern durch Hydrolyse und Kondensation mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in wäßrigem, schwefelsaurem äthanol nach einem Eintopfverfahren ebenfalls sehr leicht 2,4-Dinitro-phenylhydrazone, die mit den aus **2** erhaltenen identisch sind.

Die Empfindlichkeit der Azomethine gegen hydrolytische Spaltung bleibt nach diesen Untersuchungen im Gegensatz zur Meinung *Imajews* auch nach Einführung einer Phosphonestergruppe in Nachbarschaft zur Azomethingruppierung erhalten.

Während die Michaelis-Arbusow-Reaktion von α -Keto-phenylimidsäurechloriden mit Trialkylphosphiten offenbar infolge von Sekundärreaktionen nicht im gewünschten Sinne abläuft, ist sie auf aromatische Aryl(alkyl)-imidsäurechloride allgemein anwendbar, wobei bemerkt werden muß, daß auch die nach dieser Methode erhältlichen, durch Destillation nicht zu reinigenden Verbindungen **2** zu weiteren Reaktionen gut verwendbar sind¹⁶⁾.

Wir danken dem *VEB Orwo Wolfen* für großzügige materielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Tab. 1. Azomethine **2** (R = C₆H₅)

R'	R''	Rk.-Temp.	Rk.-Zeit (Stdn.)	Sdp./Torr	n_D^{20} %Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	P
H	CH ₃	120°	1.5							
H	C ₂ H ₅	160°	2	151–152°/0.1	1.5626	C ₁₇ H ₂₀ NO ₃ P (317.3)	Ber. 64.34	6.35	4.42	9.76
H	C ₃ H ₇	160°	2	157.5–158°/0.03	1.5558	C ₁₉ H ₂₄ NO ₃ P (345.4)	Ber. 66.06	7.00	4.06	8.97
H	i-C ₃ H ₇	150°	3							
H	C ₄ H ₉	160°	2	170–171°/0.04	1.5460	C ₂₁ H ₂₈ NO ₃ P (373.4)	Ber. 67.55	7.56	3.76	8.29
					74		Gef. 67.30	7.40	3.96	8.09
CH ₃	CH ₃	130°	2.5							
CH ₃	C ₂ H ₅	140°	3	159°/0.03	1.5661	C ₁₈ H ₂₂ NO ₃ P (331.4)	Ber. 65.23	6.69	4.23	9.35
					63		Gef. 65.31	6.68	4.26	7.87
CH ₃	C ₃ H ₇	140°	1							
CH ₃	C ₄ H ₉	150°	2							
Cl	CH ₃	120°	2							
Cl	C ₂ H ₅	160°	4	155°/0.005	1.5742	C ₁₇ H ₁₉ ClNO ₃ P (351.8)	Ber. 58.03	5.44	3.98	8.80
					74		Gef. 58.20	5.65	4.01	8.07
Cl	C ₃ H ₇	160°	1							
Cl	C ₄ H ₉	160°	1.5							
Br	CH ₃	130°	2.5							
Br	C ₂ H ₅	140°	2							
Br	C ₃ H ₇	150°	3							
Br	i-C ₃ H ₇	150°	2							
Br	C ₄ H ₉	150°	3							
OCH ₃	CH ₃	120°	2							
OCH ₃	C ₂ H ₅	150°	1							
OCH ₃	C ₃ H ₇	160°	0.5							
OCH ₃	i-C ₃ H ₇	150°	1							
OCH ₃	C ₄ H ₉	150°	1							
NO ₂	CH ₃	110°	0.25							
NO ₂	C ₂ H ₅	130°	0.25							
NO ₂	C ₃ H ₇	120°	0.25							
NO ₂	i-C ₃ H ₇	130°	0.25							
NO ₂	C ₄ H ₉	135°	0.25							

¹⁶⁾ L. Paul und K. Zieloff, Chem. Ber. **99**, (1966), im Druck.

Tab. 2. Azomethine 3 (R = CH₃; R' = H)

R''	Rk.-Temp.	Rk.-Zeit (Stdn.)	Sdp./Torr	n_D^{20} %Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	P
CH ₃	100°	2.5							
C ₂ H ₅	100°	2.5	101.5°/0.02	1.5110 63	C ₁₂ H ₁₈ NO ₃ P (255.3)	Ber. 56.46	7.11	5.48	12.14
C ₃ H ₇	150°	2.5	102°/0.001	1.5010 68	C ₁₄ H ₂₂ NO ₃ P (283.3)	Gef. 56.33	6.89	5.14	10.97
i-C ₃ H ₇	150°	2.5				Ber. 59.35	7.83	4.94	10.94
C ₄ H ₉	150°	2.5				Gef. 58.75	7.69	4.47	9.41

Tab. 3. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone 4

R'	R''	Schmp.	Kristallform (Lösungsmittel)	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N	P
H	CH ₃	189.5–191°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₅ N ₄ O ₇ P (394.3)	Ber. 45.69	3.84	14.21	7.86
H	C ₂ H ₅	171–172°	gelbe Nadeln (wäbr. Äthanol)	C ₁₇ H ₁₉ N ₄ O ₇ P (422.3)	Gef. 48.34	4.54	13.27	7.34
H	C ₃ H ₇	142.5–145.5°	orangefarbene Blättchen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₃ N ₄ O ₇ P (450.4)	Gef. 48.29	4.45	12.93	7.12
H	i-C ₃ H ₇	150–152°	gelbe Nadeln oder Prismen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₃ N ₄ O ₇ P (450.4)	Ber. 50.67	5.15	12.44	6.88
H	C ₄ H ₉	113–114.5°	orangefarbene Blättchen (Äthanol)	C ₂₁ H ₂₇ N ₄ O ₇ P (478.4)	Gef. 50.58	5.11	12.89	7.26
CH ₃	CH ₃	190–192°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₇ N ₄ O ₇ P (408.3)	Ber. 50.67	5.15	12.44	6.88
CH ₃	C ₂ H ₅	180–181°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₁ N ₄ O ₇ P (436.4)	Gef. 50.64	5.22	12.67	6.63
CH ₃	C ₃ H ₇	132–133°	gelbe Rhomben (Methanol)	C ₂₀ H ₂₅ N ₄ O ₇ P (464.4)	Ber. 52.72	5.69	11.71	6.48
CH ₃	C ₄ H ₉	117–118°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₂₂ H ₂₉ N ₄ O ₇ P (492.5)	Gef. 52.82	5.80	11.68	6.48
Cl	CH ₃	190–192°	gelbe Blättchen (Butanol/Methanol/Wasser)	C ₁₅ H ₁₄ ClN ₄ O ₇ P (428.7)	Ber. 47.06	4.20	13.72	7.59
Cl	C ₂ H ₅	203.5–206.5°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₈ ClN ₄ O ₇ P (456.8)	Gef. 46.87	4.41	13.84	7.22
Cl	C ₃ H ₇	154–156°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₂ ClN ₄ O ₇ P (484.8)	Ber. 49.54	4.85	12.84	7.10
Cl	C ₄ H ₉	137.5–139°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₂₁ H ₂₆ ClN ₄ O ₇ P (512.9)	Gef. 49.02	4.80	13.02	7.12
Br	CH ₃	198.5–200°	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₄ BrN ₄ O ₇ P (473.2)	Ber. 51.73	5.43	12.07	6.67
Br	C ₂ H ₅	201–203°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₈ BrN ₄ O ₇ P (501.2)	Gef. 51.80	5.52	12.39	6.45
Br	C ₃ H ₇	131.5–133.5°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₂ BrN ₄ O ₇ P (529.3)	Ber. 53.65	5.94	11.38	6.29
Br	i-C ₃ H ₇	148–150°	dunkelgelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₂ BrN ₄ O ₇ P (529.3)	Gef. 53.57	5.90	11.47	6.49
Br	C ₄ H ₉	116.5–118°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₂₁ H ₂₆ BrN ₄ O ₇ P (557.4)	Ber. 42.02	3.29	13.07	7.23
OCH ₃	CH ₃	198–200°	rotorangefarbene Nadeln (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₇ N ₄ O ₈ P (424.3)	Gef. 41.13	3.36	12.92	6.38
OCH ₃	C ₂ H ₅	177–178°	rotorangefarbene Nadeln (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₁ N ₄ O ₈ P (452.4)	Ber. 44.70	3.97	12.27	6.78
OCH ₃	C ₃ H ₇	113.5–115°	gelbe Blättchen (wäbr. Äthanol)	C ₂₀ H ₂₅ N ₄ O ₈ P (480.4)	Gef. 44.79	4.04	12.48	6.02
OCH ₃	i-C ₃ H ₇	140.5–141.5°	gelborangefarbene Nadeln (Äthanol)	C ₂₀ H ₂₅ N ₄ O ₈ P (480.4)	Ber. 47.07	4.57	11.56	6.39
OCH ₃	C ₄ H ₉	139.5–140.5°	gelborangefarbene Blättchen (Äthanol)	C ₂₂ H ₂₉ N ₄ O ₈ P (508.5)	Gef. 47.12	4.73	11.43	6.04
NO ₂	CH ₃	221–224° (Zers.)	gelbe Nadeln (Methanol/Benzol)	C ₁₅ H ₁₄ N ₅ O ₉ P (439.3)	Ber. 49.17	5.11	10.92	6.04
NO ₂	C ₂ H ₅	176–177.5°	gelbe Nadeln (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₈ N ₅ O ₉ P (467.3)	Gef. 49.14	5.20	11.23	6.18
NO ₂	C ₃ H ₇	177–179°	gelbe Prismen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₂ N ₅ O ₉ P (495.4)	Ber. 38.07	2.99	11.84	6.55
NO ₂	i-C ₃ H ₇	174° (Zers.)	gelbe Blättchen (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₂ N ₅ O ₉ P (495.4)	Gef. 38.21	3.16	12.10	6.81
NO ₂	C ₄ H ₉	127.5–129°	gelbe Blättchen oder Prismen (Methanol)	C ₂₁ H ₂₆ N ₅ O ₉ P (523.4)	Ber. 40.73	3.62	11.18	6.18
					Gef. 41.04	3.69	11.13	6.40
					Ber. 43.02	4.29	10.59	5.86
					Gef. 43.07	4.23	10.58	5.93
					Ber. 43.02	4.29	10.59	5.86
					Gef. 42.88	4.17	11.08	5.50
					Ber. 45.25	4.71	10.05	5.56
					Gef. 45.48	4.76	10.25	5.76
					Ber. 45.29	4.04	13.21	7.30
					Gef. 45.30	3.92	13.19	6.96
					Ber. 47.79	4.68	13.39	6.85
					Gef. 47.79	4.74	13.23	6.79
					Ber. 50.00	5.25	11.66	6.45
					Gef. 50.09	5.32	11.55	6.73
					Ber. 50.00	5.25	11.66	6.45
					Gef. 50.04	5.36	11.34	6.73
					Ber. 51.96	5.75	11.02	6.11
					Gef. 51.94	5.90	11.15	5.84
					Ber. 41.01	3.21	15.94	7.05
					Gef. 40.97	3.24	16.30	7.33
					Ber. 43.69	3.88	14.99	6.63
					Gef. 43.77	3.94	15.00	7.07
					Ber. 46.06	4.48	14.14	6.26
					Gef. 46.11	4.54	14.03	6.10
					Ber. 46.06	4.48	14.14	6.26
					Gef. 46.04	4.41	14.14	5.98
					Ber. 48.18	5.01	13.38	5.92
					Gef. 48.06	5.00	13.58	6.30

Die nach einer allgemeinen Vorschrift¹⁷⁾ aus den entsprechenden Carbonsäuren dargestellten Anilide wurden mit SOCl_2 oder PCl_5 in die Imidsäurechloride übergeführt, die man nach unserer Erfahrung mit Ausnahme von *p*-Nitrobenzoesäure-phenylimidchlorid durch Destillation im Ölpumpenvakuum in großer Reinheit erhält. *p*-Toluylsäureanilid wurde aus Toluol und Phenylisocyanat dargestellt¹⁸⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Azomethine 2 und 3: 0.02 Mol Imidsäurechlorid werden mit 0.02 Mol Phosphit im offenen Kolben im Metallbad erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkylchlorids können einige der orangefarbenen Flüssigkeiten i. Vak., z. T. an der Quecksilberpumpe, destilliert werden, wobei man gelbe (2) oder schwach grünlich-gelbe Öle (3) erhält.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2.4-Dinitro-phenylhydrazone 4: Die filtrierte Lösung von 5 mMol Azomethin 2 oder 3 in 5 ccm Äthanol wird bei ca. 50° zur Lösung von 1 g (5 mMol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 2 ccm konz. Schwefelsäure, 6 ccm Äthanol und 3 ccm Wasser gegeben. Die 2.4-Dinitro-phenylhydrazone 4 fallen entweder sofort kristallin oder zunächst als rote Öle an, die sich nach kurzem Stehenlassen bei Raumtemperatur verfestigen.

¹⁷⁾ R. C. Shah, R. K. Deshpande und J. S. Chaubal, J. chem. Soc. [London] 1932, 642.

¹⁸⁾ R. Leuckart, J. prakt. Chem. [2] 41, 306 (1890). [282/65]