

Dieter Borrmann und Richard Wegler

Darstellung von Formamidinen und Dichloracetimidsäureestern aus Schiffischen Basen des Chlorals

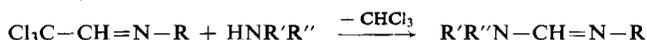
Aus dem Pharmazeutisch-Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Wuppertal-Elberfeld

(Eingegangen am 2. Dezember 1966)

Schiffsche Basen des Chlorals setzen sich mit primären und sekundären Aminen zu Formamidinen und mit Alkoholaten zu Dichloracetimidsäureestern um.

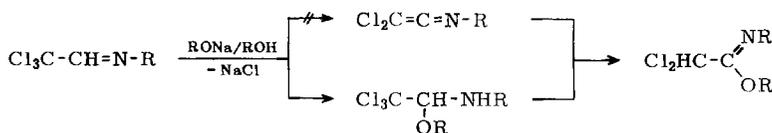
Schiffsche Basen des Chlorals lassen sich aus Thionylaminen darstellen¹⁾. Man erhält die gleichen Verbindungen aber auch mit Ausbeuten bis 70% auf einfachere Weise durch langsames Zutropfen der entsprechenden Amine zu einer unter laufender Wasserabscheidung siedenden Lösung von Chloral in Benzol, wobei die Polymerisation und die Bildung von Chloral-aminalen von untergeordneter Bedeutung bleiben (vgl. Beispiel 1 und Tab. 1).

Primäre oder sekundäre Amine addieren sich nicht an Chloral-azomethine zu Chloral-aminalen, sondern überführen diese unter Chloroformabspaltung in Formamidine; die Ausbeuten liegen bei dieser Reaktion zwischen 40 und 80% (vgl. Beispiel 2 und Tab. 2).



Mit Alkoholaten in siedendem Alkohol setzen sich Chloral-azomethine mit Ausbeuten bis 85% zu Imidsäureestern der Dichloressigsäure um (vgl. Beispiel 3 und Tab. 3); letztere können auch aus Isonitrilen in Chloroform in Gegenwart von Alkoholaten gewonnen werden²⁾.

Da tertiäre Amine unter analogen Bedingungen nicht in der Lage sind, aus den Azomethinen des Chlorals Chlorwasserstoff abzuspalten, dürfte auch die Imidsäureester-Bildung wahrscheinlich nicht über eine Dichlorketen-imin-, sondern über eine Chloral-*O,N*-acetal-Stufe verlaufen.



¹⁾ R. Albrecht, G. Kresze und B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 486 (1964).

²⁾ A. Halleux, Angew. Chem. 76, 889 (1964).

Beschreibung der Versuche

Beispiel 1. *N*-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-*n*-propylamin: Zu einer unter Rückfluß am Wasserabscheider siedenden Lösung von 147 g (1 Mol) Chloral tropft man 59 g (1 Mol) *n*-Propylamin. Nach Beendigung der Wasserabscheidung erhält man durch Destillation 124 g (66%) *N*-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-*n*-propylamin, Sdp.₇ 58–59°.

$C_5H_8Cl_3N$ (188.4) Ber. Cl 56.4 N 7.44

Gef. Cl 55.6 N 7.71 Mol.-Gew. 185 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 1. Weitere dargestellte Azomethine des Typs $Cl_3C-CH=N-R$

R	Sdp./Torr	% Ausb.	Summenformel	Analyse			Mol.-Gew. *)
				Cl	N		
CH ₃	46°/12	38	C ₃ H ₄ Cl ₃ N	Ber. 66.4	8.74	160.4	
				Gef. 65.7	8.31	155	
n-C ₄ H ₉	70°/6.5	65	C ₆ H ₁₀ Cl ₃ N	Ber. 52.5	6.91	202.5	
				Gef. 51.7	7.19	195	
c-C ₆ H ₁₁	108°/12	56	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ N	Ber. 46.5	6.12	228.6	
				Gef. 45.6	6.35	212	
C ₆ H ₅	116°/7	70	C ₈ H ₆ Cl ₃ N	Ber. 47.8	6.29	222.5	
				Gef. 47.2	6.48	230	
m-Cl-C ₆ H ₄	111°/2.5	57	C ₈ H ₅ Cl ₄ N	Ber. 55.2	5.46	257.0	
				Gef. 54.6	5.47	260	

*) Kryoskop. in Benzol.

Beispiel 2. *N*-[*n*-Butylimino-methyl]-morpholin: 101 g (0.5 Mol) *N*-[β,β,β -Trichlor-äthyliden]-*n*-butylamin werden mit 43.5 g (0.5 Mol) Morpholin versetzt und 14 Stdn. auf 100° erwärmt. Eine nachfolgende Destillation liefert 68 g (80%) *N*-[*n*-Butylimino-methyl]-morpholin, Sdp.₁₂ 108°.

$C_9H_{18}N_2O$ (170.3) Ber. C 63.43 H 10.58 N 16.46

Gef. C 62.94 H 10.43 N 16.08 Mol.-Gew. 161 (kryoskop. in Dioxan)

Tab. 2. Weitere dargestellte Formamide R'HN-CH=N-R

R	R'	Sdp./Torr	% Ausb.	Summenformel	Analyse			Mol.-Gew. *)
					C	H	N	
CH ₃	CH ₃	53°/12	60	C ₃ H ₈ N ₂	Ber. 50.00	11.19	3.90	72.1
					Gef. 49.43	11.43	3.56	—
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	93°/10	76	C ₇ H ₁₆ N ₂	Ber. 65.70	12.52	21.87	128.2
					Gef. 65.33	12.24	21.46	—
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	75°/0.1	41	C ₉ H ₂₀ N ₂	Ber. 69.15	12.89	17.95	156.3
					Gef. 68.70	13.12	17.27	150 *)

*) Kryoskop. in Dioxan.

Beispiel 3. N-Butyl-dichloracetimidsäure-äthylester: 20.2 g (0.1 Mol) *N*-[β,β -Trichlor-äthyliden]-*n*-butylamin werden in eine Lösung von 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 40 ccm absol. Äthanol eingetropt und 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennung des ausfallenden Natriumchlorids erhält man durch Destillation 18 g (85%) des *Imidsäureäthylesters*, Sdp.₅ 83°.

$C_8H_{15}Cl_2NO$ (212.1) Ber. Cl 33.4 N 6.61 Gef. Cl 34.0 N 6.87

Tab. 3. Weitere dargestellte Dichloracetimidsäureester $Cl_2HC-C \begin{matrix} \nearrow NR \\ \searrow OR' \end{matrix}$

R	R'	Sdp./Torr	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Cl N
n-C ₃ H ₇	CH ₃	70°/8	71	C ₆ H ₁₁ Cl ₂ NO (184.1)	Ber. 38.5 7.62 Gef. 38.4 7.84
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	75°/8	82	C ₇ H ₁₃ Cl ₂ NO (198.1)	Ber. 35.8 7.08 Gef. 36.2 7.31
n-C ₄ H ₉	CH ₃	78°/8	75	C ₇ H ₁₃ Cl ₂ NO (198.1)	Ber. 35.8 7.08 Gef. 35.1 7.14
C ₆ H ₅	CH ₃	130°/8	68	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO (218.1)	Ber. 32.5 6.43 Gef. 32.8 6.18
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	139°/5	70	C ₁₀ H ₁₁ Cl ₂ NO (232.1)	Ber. 30.5 6.04 Gef. 29.9 6.15

[513/66]