

Lidija I. Samaraj, Oleg W. Wischnewskij und Grigorij I. Derkatsch

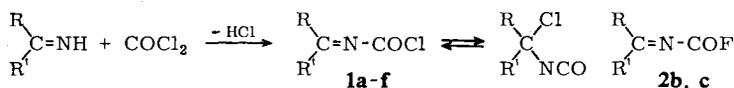
## Über die Reaktion von Ketiminen mit Phosgen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften (Kiew)

(Eingegangen am 10. März 1969)

Am Stickstoff nicht substituierte Ketimine reagieren mit Phosgen zu *N*-Chlorcarbonylketiminen (**1**), die mit  $\alpha$ -Chlor-alkylisocyanaten im Gleichgewicht stehen. Die Umsetzung von **1** mit Alkoholen und primären Aminen führt zu den Verbindungen **3–6**, Derivaten der zwei tautomeren Formen. *N*-Fluorcarbonylketimine liegen nach IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren vollständig in der Struktur **2** vor, reagieren aber mit primären Aminen zu Derivaten beider Tautomeren.

Über die erstmalige Darstellung der *N*-Chlorcarbonylketimine (**1**) haben wir bereits kurz berichtet<sup>1)</sup>.



	R	R'		R	R'
<b>1a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1b, 2b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>1c, 2c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>1f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\alpha$ -Naphthyl

In den Verbindungen **1b–f** treten Banden im Bereich 2260 (NCO), 1770 (COCl) und 1640/cm (C=N) auf, die auf die Anwesenheit von *N*-Chlorcarbonylketiminen und  $\alpha$ -Chlor-alkylisocyanaten hindeuten (Abbild. 2). Je nach der Art der Reste R und R' liegt das Gleichgewicht auf der einen oder anderen Seite. So liegt **1a** als reine Isocyanatform vor (Abbild. 1). Dagegen sind die Verbindungen **2b** und **2c**, die aus **1b** und **1c** mit Antimontrifluorid erhalten wurden, *N*-Fluorcarbonylketimine (Abbild. 3). Auch die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (**2b**: –82.8 ppm; **2c**: –82.3 ppm; bezogen auf Benzotrifluorid als inneren Standard) sprechen für die Struktur **2**. Die analytischen und physikalischen Daten für **1** und **2** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

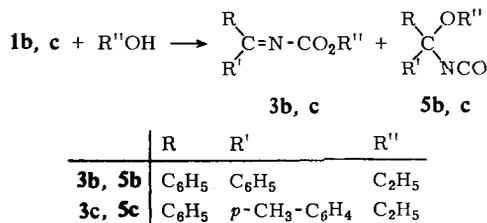
Die Verbindungen **1** sind sehr reaktionsfähig. Mit Wasser hydrolysieren sie zu Ketimin-hydrochloriden. Die Umsetzungen von **1** mit Alkoholen und primären Aminen wurden in Gegenwart von Triäthylamin als HCl-Acceptor ausgeführt. 1-Chlor-2,2-dimethyl-1-phenyl-propylisocyanat (**1a**) reagierte mit Alkohol zum *N*-Alkoxycarbonylketimin (**3a**).

<sup>1)</sup> L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij und G. I. Derkatsch, Angew. Chem. **80**, 620 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 621 (1968).

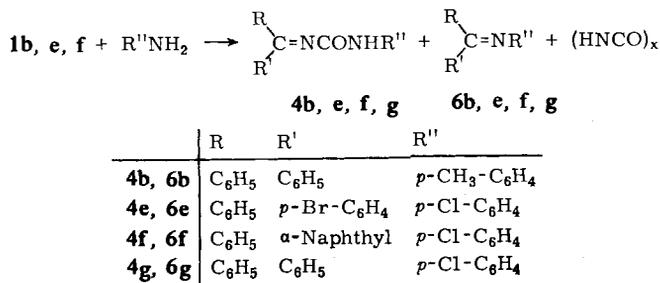
<sup>2)</sup> G. Reddelien, Ber. deutsch. chem. Ges. **46**, 2718 (1913).



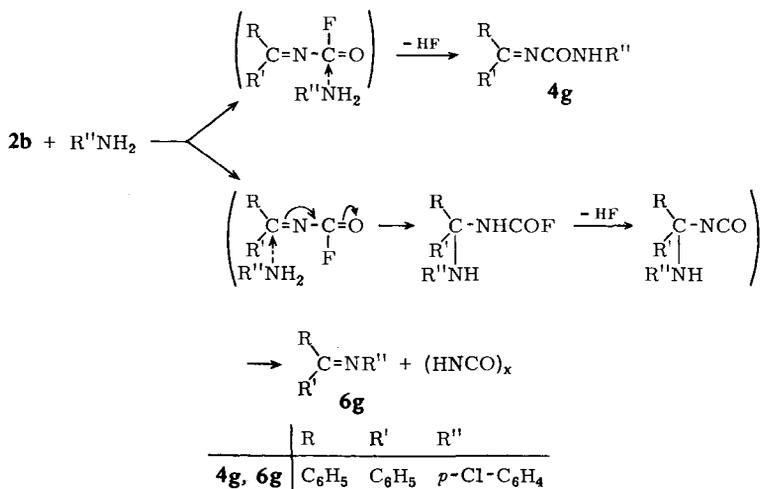
Die Alkoholyse von **1b** und **1c** führte zu einem Gemisch von **3b** bzw. **c** und  $\alpha$ -Alkoxy-alkylisocyanaten **5b** bzw. **c**.



Aus **1b, e** und **f** erhielten wir mit primären Aminen die **4**-Derivate **4b, e, f** bzw. **g** und *N*-substituierte Ketimine **6b, e, f** bzw. **g**.



**4g** und **6g** lassen sich auch aus **2b** mittels Amin darstellen. Die gleichzeitige Bildung von **4g** und **6g** könnte durch Angriff desamins an der CO- oder an der stark aktivierten C=N-Doppelbindung verursacht sein. Bei der Bildung von **6g** wird Isocyanat abgespalten.



Vielleicht läuft auch die Umsetzung von *N*-Chlorcarbonyl-ketiminen **1** mit Alkoholen und Aminen nach dem gleichen Schema ab.

In Tab. 2 sind die analytischen und physikalischen Daten der Verbindungen **3–6** angeführt.

### Beschreibung der Versuche

Die *Ketimine* wurden durch Grignardierung von Nitrilen nach *Pickard* und *Tolbert*<sup>3)</sup> gewonnen. Die IR-Spektren wurden mit einem UR-10 der Fa. Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1. *Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Verbindungen 1*: In eine mit Eis gekühlte Lösung von *Phosgen* (~0.3 Mol) in 100 ccm trockenem Toluol tropft man unter Rühren 0.1 Mol des *Ketamins* in 50 ccm Toluol. Dabei scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab. Anschließend erwärmt man langsam auf 130° (Badtemperatur) und leitet unter gutem Rühren trockenes *Phosgen* ein, bis der Niederschlag in Lösung geht. Man zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert i. Vak.

Die Verbindungen **1** lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther.

2. *Darstellung der N-Fluorcarbonyl-ketimine 2b, c*: Zu 50 mMol **1b** bzw. **c** gibt man 20 mMol *SbF<sub>3</sub>*, erhitzt 1–1.5 Stdn. auf 130–140° und extrahiert mit etwa 30 ccm trockenem Äther. Die ätherische Lösung wird stark eingengt und mit 30 ccm Petroläther extrahiert. Nach Einengen auf etwa 10 ccm fallen über Nacht im Kühlschrank farblose Kristalle **2** aus, die abgesaugt und getrocknet werden.

Tab. 1. Daten zur Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **1** und **2**

	R	R'	% Ausb.	Sdp./Torr Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.	
<b>1a</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85	118°/9a)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO (223.7)	Cl 15.85	Cl 15.36
<b>1b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	135°/0.1 42–45°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ClNO (243.7)	C 69.00 H 4.13 N 5.76	C 68.37 H 4.03 N 5.85
<b>1c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	141°/0.06b)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClNO (257.7)	Cl 13.71	Cl 13.40
<b>1d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	140°/0.06c)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub> (273.7)	Cl 12.59	Cl 12.57
<b>1e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	145°/0.04d)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrClNO (322.6)	Cl 11.00	Cl 11.30
<b>1f</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	α-Naphthyl	80	183°/0.05 73–75°	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> ClNO (277.8)	Cl 12.07	Cl 12.22
<b>2b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	40	57–59°	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> FNO (227.2)	N 6.17 F 8.37	N 5.88 F 8.04
<b>2c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	44–46°	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> FNO (241.2)	F 7.86	F 7.89

a)  $n_D^{20}$  1.5243,  $d_4^{20}$  1.1140. — b)  $n_D^{20}$  1.6170. — c)  $n_D^{20}$  1.6366. — d)  $n_D^{20}$  1.6400.

3. *Hydrolyse von 1*: Löst man 5 mMol **1b** bzw. **1c** in 20 ccm rohem Äther, so fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und sublimiert wird. Ausb. 95%.

*Diphenylketimin-hydrochlorid*<sup>4)</sup>.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N]Cl (217.7) Ber. N 6.45 Gef. N 6.68

*Phenyl-*p*-tolyl-ketimin-hydrochlorid*.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N]Cl (231.7) Ber. C 72.50 H 6.09 Gef. C 72.62 H 6.12

3) P. L. Pickard und T. L. Tolbert, J. org. Chemistry **26**, 4886 (1961).

4) A. Hantzsch und F. Kraft, Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, 3511 (1891).

Tab. 2. Charakteristische Daten der Verbindungen 3—6

	R	R'	R''	% Ausb.	Schmp. Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
							Ber.	Gef.
3a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	120°/10a)	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub> (233.3)	C 72.12 H 8.21	C 70.66 H 8.23
4a	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	149—151°	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O (314.8)	Cl 11.26	Cl 10.98
3b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	29	55—56° 111°/0.06	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (253.3)	C 75.87 H 5.98	C 75.99 H 6.01
5b		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	77°/0.06b)	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (253.3)	C 75.87 H 5.98	C 76.02 H 6.01
3c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	27	67—68° 125°/0.08	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (263.3)	C 76.39 H 6.41	C 76.24 H 6.43
5c		<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	47	101°/0.08c)	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> (263.3)	C 76.39 H 6.41	C 77.13 H 6.39
4b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	142—144°	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O (314.4)	C 80.23 H 5.77	C 80.37 H 5.86
6b		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	47	45—47°d)			
4e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	31	164—166°	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> BrClN <sub>2</sub> O (413.7)	N 6.77	N 6.78
6e		<i>p</i> -Br—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44	111—113°	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> BrClN (370.7)	C 61.56 H 3.53	C 62.53 H 3.64
4f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	$\alpha$ -Naphthyl	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	38	204—206°	C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O (384.9)	Cl 9.21	Cl 9.45
6f		$\alpha$ -Naphthyl	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	123—125°	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> ClN (341.8)	Cl 10.37	Cl 10.35
4g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	36	162—163°	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O (334.8)	Cl 10.59	Cl 10.50
6g		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	91—93°	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> ClN (291.8)	Cl 12.15	Cl 12.05

a)  $n_D^{20}$  1.5000,  $d_4^{20}$  0.9969.b)  $n_D^{20}$  1.5575,  $d_4^{20}$  1.0988.c)  $n_D^{20}$  1.5570,  $d_4^{20}$  1.0837.

d) l. c. 2): 48°.

4. *Umsetzungen mit Alkoholen*: Man löst 20 mMol **1** in 40 ccm trockenem Äther und kühlt auf 5—10° ab. Unter Rühren werden 20 mMol absol. Äthanol und 20 mMol Triäthylamin in 20 ccm Äther zugetropft und noch 2—3 Stdn. gerührt. Triäthylamin-hydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert.

5. *Umsetzungen mit Aminen*: 10 mMol **1** in 40 ccm trockenem Äther werden mit 10 mMol Amin und 10 mMol Triäthylamin in 20 ccm Äther versetzt und wie unter 4. aufgearbeitet. Das Filtrat wird auf etwa 10 ccm eingengt. Durch Zugabe von 20 ccm Petroläther (40—60°) lassen sich farblose Kristalle (**4**) ausfällen, die abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Das Filtrat wird noch einmal auf 10 ccm eingengt und 1—3 Tage lang im Kühlschrank belassen. Die hellgelben Kristalle (**6**) werden abgesaugt und aus Petroläther (40—60°) umkristallisiert.

6. *Umsetzung von 2b mit Aminen*: Aufarbeitung wie unter 5. Mit *p*-Chlor-anilin lassen sich 31% **4g** und 50% **6g** gewinnen.