

Über die gemeinsame Einwirkung von Phosphinen und Tetrachlorkohlenstoff auf Ammoniak (Derivate), 12¹⁾

Über zwei neue Verfahren zur Darstellung von Imidhalogeniden

Rolf Appel*, Klaus Warning und Klaus-Dieter Ziehn

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 5. Juli 1973

Ein neues Verfahren zur Darstellung von Imidhalogeniden (Chloride und Bromide) beruht auf der gemeinsamen Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff auf monosubstituierte Carbonsäureamide. Imidhalogenide können auch durch Umsetzung von Dihalogenphosphoranen mit Säureamiden gewonnen werden; diese Reaktion ist auch an der Dreikomponenten-Reaktion Phosphin/ CCl_4 /monosubstituiertes Säureamid beteiligt.

The Simultaneous Action of Phosphines together with Carbon Tetrachloride on Ammonia (Derivatives), 12¹⁾

On Two New Methods for the Preparation of Imidoyl Halides

A new method for the preparation of imidoyl halides (chlorides and bromides) is due to the simultaneous action of phosphine and carbontetrachloride on monosubstituted amides of carboxylic acids. Imidoyl halides may as well be obtained by reaction of dihalophosphoranes with amides, this way of reaction being also part of the three component reaction phosphine/carbon tetrahalides/monosubstituted amides.

1. Imidhalogenide durch Einwirkung von Phosphin/Tetrahalogenmethan auf *N*-monosubstituierte Carbonsäureamide

Kürzlich haben wir über die Darstellung von Chlorformamidinen durch kombinierte Einwirkung von Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff auf *N,N,N'*-trisubstituierte Harnstoffe berichtet²⁾. Mit dieser Untersuchung wurde gezeigt, daß die Kombination Phosphin/ CCl_4 nicht nur als mildes und hochwirksames Dehydratisierungsreagenz³⁻⁶⁾ verwendet werden kann, sondern auch die $-\text{NH}-\text{CO}$ -Gruppierung in die reaktive Imidchlorid-Funktion zu überführen vermag.

Es lag daher nahe, auf diesem Wege auch Carbonsäureimidhalogenide darzustellen, die ein wichtiges Zwischenprodukt auf dem Wege zu Amidinen und Iminoäthern sind.

1) 11. Mitteil.: R. Appel und K. Warning, Phosphorus, im Druck.

2) R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. **106**, 2093 (1973).

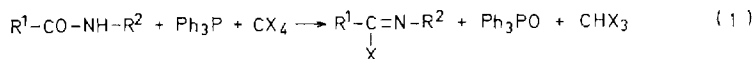
3) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

4) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 2025 (1971).

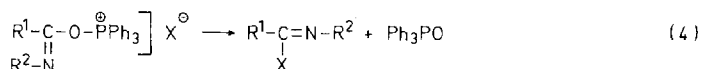
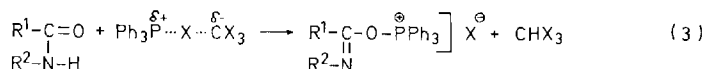
5) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Angew. Chem. **83**, 143 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 132 (1971).

6) R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1335 (1971).

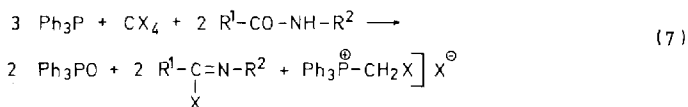
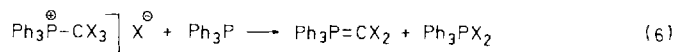
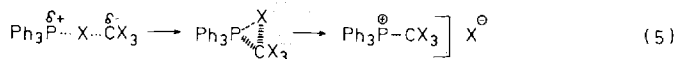
Wir fanden, daß sich Imidhalogenide erwartungsgemäß durch gemeinsame Einwirkung von Phosphin/CX₄ auf *N*-monosubstituierte Carbonsäureamide in guten Ausbeuten gewinnen lassen.



Nach unseren bisherigen reaktionsmechanistischen Erkenntnissen¹⁾ dürfte bei dieser Reaktion aus Phosphin und Tetrahalogenmethan primär ein Charge-Transfer-Komplex entstehen, der die Amidgruppe am Carbonylsauerstoff phosphoryliert (Gl. (3)). Die postulierte *O*-phosphorylierte Zwischenverbindung zerfällt darauf in Phosphinoxid und Imidhalogenid (Gl. (4)).



Auf diesem Wege wird aber nur ein Teil des Imidhalogenids gebildet. Wir fanden nämlich, daß auch bei dieser Umsetzung erhebliche Mengen Triphenylphosphin und Tetrahalogenmethan im Sinne von Gl. (5) und (6) zu Dihalogenphosphoran und (Dihalogenmethylen)phosphoran abreagieren. Nach einem bereits früher angegebenen Reaktionsschema (vgl. Lit.²⁾, S. 2094) überführen diese das Carbonsäureamid in Imidhalogenid, Phosphinoxid und (Halogenmethyl)phosphoniumhalogenid. Dieser über mehrere Stufen verlaufende Prozeß kann in der Brutto-Gleichung (7) zusammengefaßt werden.

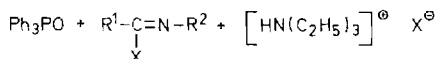
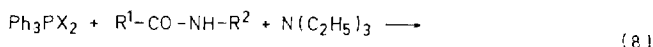


Auf dem Reaktionsweg (7) werden 50% mehr Phosphin verbraucht als nach Gl. (1). Zur Optimierung der Imidhalogenid-Ausbeuten muß daher ein entsprechender Phosphinüberschuß (20–30%) angewendet werden. Die nach diesem Verfahren hergestellten Imidhalogenide sind in Tab. 1 aufgeführt.

Besondere Vorteile dieser Synthese sind: 1. hohe Ausbeuten von über 70%, 2. milde Reaktionsbedingungen, 3. große Anwendungsbreite des Verfahrens, das zur Darstellung von aliphatischen, aromatischen und gemischt araliphatischen Imidhalogeniden geeignet ist, 4. Verzicht eines Hilfsbasen-Zusatzes, wie er bei den anderen Darstellungsmethoden mit Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und Phosgen⁷⁾ notwendig ist. Lediglich das kürzlich von *Zbiral* und *Bauer*⁸⁾ beschriebene Verfahren zur Darstellung von Imidhalogeniden verzichtet auf die Anwendung einer Hilfsbase.

2. Imidhalogenide durch Einwirkung von Dihalogenphosphoranen auf *N*-monosubstituierte Carbonsäureamide

Die Vermutung, daß ein Teil der Imidhalogenide im vorstehend beschriebenen Dreikomponentensystem über intermediär gebildetes Dihalogenphosphoran entsteht, konnte in gesonderten Experimenten nachgewiesen werden. Dazu haben wir Dihalogenphosphorane in Gegenwart einer Hilfsbase mit monosubstituierten Carbonsäureamiden in Acetonitril umgesetzt. Die Hilfsbase dient dabei zur Bindung des freiwerdenden Halogenwasserstoffs, der im Dreikomponentensystem vom (Dihalogenmethyl)phosphoran abgefangen wird. Die auf diesem Wege (Gl. (8)) dargestellten Imidhalogenide sind der Tab. 1 zu entnehmen.



Bei den Reaktionsbedingungen zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen dem Dichlorphosphoran und dem Dibromphosphoran. Während Dibromtriphenylphosphoran erst bei 80°C in befriedigendem Ausmaß reagiert, liefert das Dichlortriphenylphosphoran auch noch bei -40°C, also unter äußerst schonenden Bedingungen, Imidchloride in guter Ausbeute. Dieses Verfahren ist daher zur Darstellung von sehr empfindlichen Imidchloriden besonders geeignet, zumal das Dichlortriphenylphosphoran durch Einwirkung von Phosgen auf Triphenylphosphin⁹⁾ oder Triphenylphosphinoxid¹⁰⁾ leicht und in sauberer, kristallisierter Form zugänglich ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

7) Nähere Literaturangaben: The chemistry of the carbon-nitrogen double bond, *R. Bonnett*, Kap. 13 (Imidoyl Halides), Interscience Publishers, London, New York, Sydney und Toronto 1970.

8) *E. Zbiral* und *E. Bauer*, *Phosphorus* 2, 35 (1972).

9) *R. Appel*, *B. Blaser* und *G. Siegemund*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363, 176 (1968).

10) *R. Appel* und *W. Heinzelmann*, unveröffentlichte Versuche.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Benzanilid¹¹⁾, *N*-Cyclohexylbenzamid¹²⁾, *N*-Cyclohexylacetamid¹²⁾, Dibromtriphenylphosphoran¹³⁾ und Dichlortriphenylphosphoran⁹⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Vorschriften gereinigt und getrocknet wurden. Wegen der leichten Hydrolyse der Imidhalogenide müssen alle Ausgangssubstanzen, insbesondere das Lösungsmittel Acetonitril, sehr sorgfältig getrocknet werden.

Die IR-Spektren wurden in Chloroform mit einem Gerät des Typs IR 325 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Vorbereitung der Küvetten muß bei aliphatisch substituierten Imidhalogeniden unter striktem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erfolgen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Imidhalogeniden durch gemeinsame Einwirkung von Triphenylphosphin/CX₄ auf N-monosubstituierte Carbonsäureamide (Tab. 1): In einem Seithalskolben, der zuvor sorgfältig i. Hochvak. ausgeheizt und mit Argon gefüllt wurde, löst man 0.12 mol (= 31.4 g) Triphenylphosphin und 0.1 mol *N*-monosubstituiertes Carbonsäureamid in 150 ml Acetonitril. Unter Rühren und Kühlea (im Falle des CCl₄ auf etwa 10°C, bei CBr₄ auf etwa 0°C) fügt man zu dieser Lösung 0.1 mol Tetrahalogenmethan. Die Farbe der Lösung schlägt nach Gelb um, gleichzeitig löst sich etwa noch nicht in Lösung gegangenes Amid nunmehr auf. Man rührt etwa 6 h lang bei Raumtemp. und filtriert unter Luftausschluß vom ausgefallenen Phosphinoxid ab. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. so vollständig wie möglich entfernt. Die verbliebene ölig-feste Masse aus Phosphinoxid und Imidhalogenid wird darauf dreimal mit je 100 ml absol. Diäthyläther extrahiert. Die äther. Extrakte werden unter Luftausschluß vereinigt und i. Vak. eingeengt. Man frittet erneut vom ausgefallenen Phosphinoxid ab, entfernt den Äther i. Vak. und destilliert i. Hochvak. Für das Erreichen guter Ausbeuten ist es entscheidend, daß in einem sehr guten Vak. bei niedriger Temperatur destilliert wird, da manche Imidhalogenide dazu neigen, bei thermischer Beanspruchung unter Abspaltung von Alkylhalogeniden Nitrile zu bilden.

Tab. 1. Imidhalogenide aus Carbonsäureamiden R¹-CO-NH-R² durch Einwirkung von A: Triphenylphosphin/CX₄, B: Dihalogenphosphoranen Ph₃PX₂ und Triäthylamin

Nr.	Name des Imidhalogenids	Summenformel (Mol.-Masse)	Sdp.(°C/Torr)	Schmp. (°C)	% Ausb.	
					A	B
1	<i>N</i> -Phenylbenzimidoylchlorid	C ₁₃ H ₁₀ ClN (215.7)	136/1.2 Lit. ⁸⁾ : 85—95/0.01	40 Lit. ¹⁴⁾ : 39—40	72	72
2	<i>N</i> -Cyclohexylbenzimidoylchlorid	C ₁₃ H ₁₆ ClN (221.8)	116/0.01	65 Lit. ¹⁵⁾ : 66—67	77	77
3	<i>N</i> -Cyclohexylacetimidoylchlorid	C ₈ H ₁₁ ClN (159.7)	35/0.001 Lit. ¹⁵⁾ : 45—46/0.04		71	35
4	<i>N</i> -Phenylbenzimidoylbromid	C ₁₃ H ₁₀ BrN (260.2)	115—118/0.001 Lit. ⁸⁾ : 150—160/0.005	39 Lit. ⁸⁾ : 40—41	70	65

¹¹⁾ Ch. Gerhardt, Liebigs Ann. Chem. **60**, 308 (1846).

¹²⁾ A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem. **278**, 88 (1893).

¹³⁾ L. Horner, H. Oediger und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **626**, 26 (1959).

¹⁴⁾ O. Wallach und M. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **184**, 79 (1877).

¹⁵⁾ I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. **95**, 126 (1962).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Imidchloriden durch Einwirkung von Dichlortriphenylphosphoran auf N-monosubstituierte Carbonsäureamide (Tab. 1): In einem Seithalskolben, der zuvor sorgfältig i. Hochvak. ausgeheizt und mit Argon gefüllt wurde, werden 0.1 mol Dichlortriphenylphosphoran in 150 ml absol. Acetonitril suspendiert. Man kühlt auf -40°C und fügt zu dieser Suspension 0.1 mol Triäthylamin und 0.1 mol N-monosubstituiertes Carbonsäureamid unter lebhaftem Rühren. Man rührt etwa 3 h nach und läßt die Reaktionsmischung während dieser Zeit auf Raumtemp. kommen. Darauf wird das Lösungsmittel Acetonitril i. Hochvak. so weitgehend wie möglich entfernt. Die ölig-feste Masse aus Phosphinoxid, Triäthylammoniumchlorid und Imidchlorid wird dreimal mit je 100 ml absol. Diäthyläther extrahiert. Man filtriert unter Argon vom ausgefallenen Phosphinoxid und Triäthylammoniumchlorid ab und engt die äther. Phase i. Vak. weiter ein. Erneut ausgefallenes Phosphinoxid wird abgefrittet, der Äther bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Den öligen Rückstand destilliert man anschließend i. Hochvak.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Imidbromiden durch Einwirkung von Dibromtriphenylphosphoran auf N-monosubstituierte Carbonsäureamide (Tab. 1): Zu einer Lösung von 0.1 mol Triphenylphosphin in 250 ml absol. Benzol tropft man unter Rühren und Kühlen 0.1 mol Brom, das über konz. Schwefelsäure getrocknet wurde. Hierbei fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus. Man rührt etwa 20 min bei Raumtemp. nach und fügt zu der Suspension 0.1 mol Triäthylamin und 0.1 mol N-monosubstituiertes Carbonsäureamid. Nach 1 stdg. Sieden unter Rückfluß wird der Ansatz wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet.

Tab. 2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 1–4

Nr.	IR (C=N) (cm^{-1} , CHCl_3)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	Bemerkungen
1	1665	6.9–8.4 (m, C_6H_5)	
2	1640	1.0–2.1 (m, c- C_6H_{11}) 3.5–4.2 (m, c- C_6H_{11}) 7.1–8.1 (m, c- C_6H_5)	Sehr hydrolyseempfindlich Ber. Cl 15.99 Gef. Cl 15.7
3	1705	0.9–2.1 (m, c- C_6H_{11}) 3.3–4.1 (m, c- C_6H_{11}) 1.95 (s, CH_3)	Äußerst hydrolyseempfindlich raucht an der Luft
4	1670	6.8–8.3 (m, C_6H_5)	

Die IR- und NMR-Spektren der Substanzen 1–4 sind identisch mit denen authent. Proben, die im Falle der Verbindungen 1 und 4 nach Zbiral und Bauer⁸⁾, im Falle der Verbindungen 2 und 3 nach Ugi, Beck und Fetzer¹⁵⁾ dargestellt wurden.