

Über die gemeinsame Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff auf Ketoxime¹⁾

Rolf Appel* und Klaus Warning

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

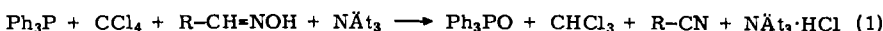
Eingegangen am 14. Oktober 1974

Aliphatische und aromatische Ketoxime reagieren mit Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff unter Beckmann-Umlagerung zu Imidoylchloriden (5a–c).

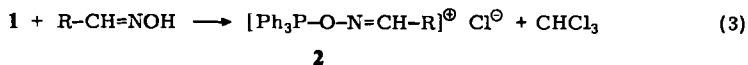
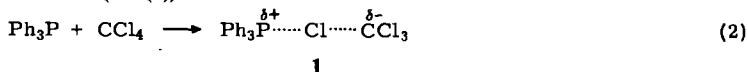
The Simultaneous Action of Triphenylphosphine and Carbon Tetrachloride on Ketoximes¹⁾

Aliphatic and aromatic ketoximes react with triphenylphosphine and carbon tetrachloride to give imidoyl chlorides (5a–c) via Beckmann rearrangement.

In einer früheren Arbeit²⁾ berichteten wir über die Darstellung von Nitrilen durch Dehydratisierung von Aldoximen mittels Triphenylphosphin und CCl_4 in Gegenwart einer Hilfsbase (Gl. (1)).



Der Ablauf dieser Reaktion läßt sich in Übereinstimmung mit unseren mechanistischen Untersuchungen^{2–4)} folgendermaßen deuten. Das Oxim wird zunächst vom Charge-Transfer-Komplex aus Triphenylphosphin und CCl_4 ³⁾ (Gl. (2)) an der Hydroxylgruppe phosphoryliert (Gl. (3)). Tatsächlich liefert die Reaktion von Ph_3P und CCl_4 mit der selektiv deuterierten Verbindung R-CH=NOD nur CDCl_3 ²⁾. Die ionogene Verbindung **2** spaltet Triphenylphosphinoxid im Sinne einer Arbusow-Umlagerung ab, wobei *N*-Chloraldimine **3** als nicht isolierbare Zwischenprodukte entstehen (Gl. (4)). Sie zerfallen schon unter den angewandten milden Bedingungen spontan unter HCl -Abspaltung in Nitrile⁵⁾ (Gl. (5)).



¹⁾ 24. Mitteil. über die gemeinsame Einwirkung von Triphenylphosphin und Tetrachlorkohlenstoff auf Nucleophile; 23. Mitteil.: R. Appel und H. Einig, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

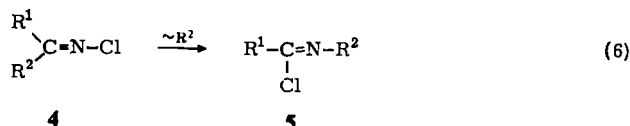
²⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. 104, 2025 (1971).

³⁾ R. Appel und K. Warning, Phosphorus 4, 29 (1974).

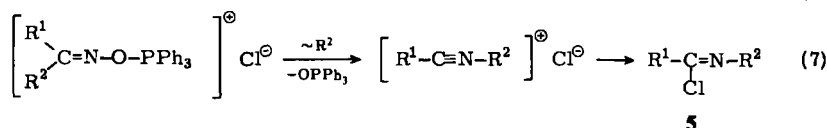
⁴⁾ R. Appel und K. Warning, Chem. Ber. 108, 606 (1975).

⁵⁾ C. R. Hauser, M. L. Hauser und A. G. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4158 (1930).

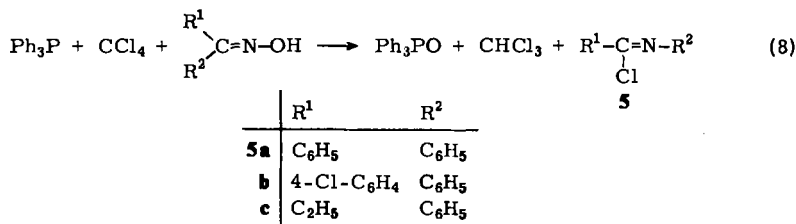
Läßt man das Dehydratisierungsreagenz Phosphin/ CCl_4 hingegen auf Ketoxime einwirken, so sollten auf analogem Weg zunächst *N*-Chlorketimine **4** gebildet werden. Diese stabilisieren sich nicht durch Dehydrohalogenierung, sondern durch Beckmann-Umlagerung, wobei Imidoylchloride **5** entstehen (Gl. (6)).



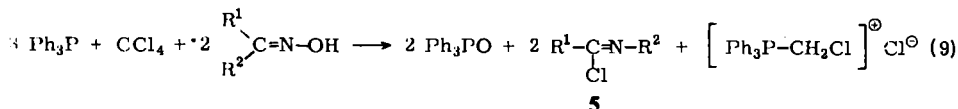
Ob die Imidoylchlorid-Bildung tatsächlich über *N*-Chlorverbindungen verläuft, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden. Es ist vielmehr auch denkbar, daß das *O*-phosphorylierte Ketoxim seinerseits einer Beckmann-Umlagerung unterliegt, da die Triphenylphosphoniumstruktur eine gute austretende Gruppe darstellt (Gl. (7)).



Die Bildung von Imidoylchloriden bei der Dreikomponentenreaktion Phosphin/ CCl_4 /Ketoxim im Sinne von Gl. (8) läßt sich bei geeigneter Wahl der Reste R^1 und R^2 experimentell bestätigen.



Wie schon bei früher beschriebenen Dreikomponentenreaktionen^{4,6-8)} läuft auch hier in starkem Maße eine CCl_4 -verzehrende, aber kein Chloroform liefernde Nebenreaktion ab, die durch Bruttogleichung (9) beschrieben wird.



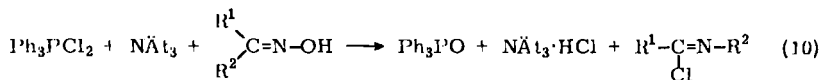
Wegen des relativ höheren Phosphinverbrauchs durch diese Nebenreaktionen erweist sich ein molarer Phosphinüberschuß von 20–30% als vorteilhaft für die Ausbeute an Imidoylchlorid.

Das reaktive Agens dieser Reaktion ist das aus Triphenylphosphin und CCl_4 gebildete Dichlorphosphoran, das – wie wir in einem gesonderten Experiment nachweisen konnten – ebenfalls eine Beckmann-Umlagerung einleiten kann:

⁶⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **104**, 1030 (1971).

⁷⁾ R. Appel, K.-D. Ziehn und K. Warning, Chem. Ber. **106**, 2093 (1973).

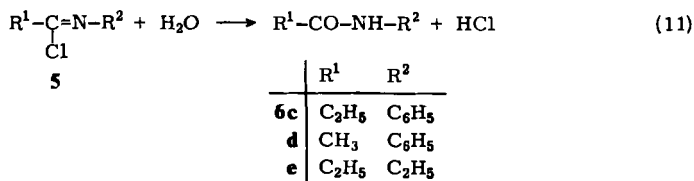
⁸⁾ R. Appel, K. Warning und K.-D. Ziehn, Chem. Ber. **106**, 3450 (1973).



5

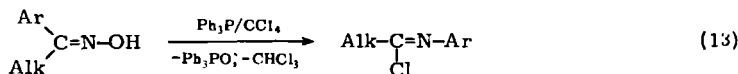
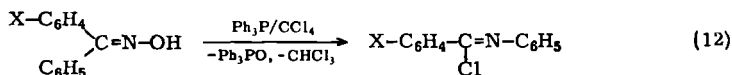
Auch andere Dehydratisierungsreagenzien, wie Phosgen⁹⁾ und Phosphorpentachlorid¹⁰⁾ gehen mit Ketoximen eine ähnliche Reaktion ein.

Da die meisten aliphatischen und araliphatischen Imidoylchloride sehr hydrolyseempfindlich sind¹¹⁾, erweisen sich chromatographische Methoden zur Abtrennung des stets mitentstehenden Phosphinoxids als weniger geeignet. Vielmehr muß die Trennung destillativ im Hochvakuum erfolgen, wobei diese Verbindungen – in Abhängigkeit von der Natur der Reste R¹ und R² – oft komplizierten Zersetzungsreaktionen¹²⁾ unter HCl-Abspaltung unterliegen. In solchen Fällen muß auf die Isolierung des Imidoylchlorids verzichtet werden. Man hydrolysiert es dann zum stabileren Amid, das anschließend vom Phosphinoxid abgetrennt werden kann (Gl. (11)).



Hinsichtlich der Wanderungstendenz der beiden Reste R¹ und R² gelten dieselben Regeln, wie sie auch bei der Beckmann-Umlagerung mit anderen Reagenzien (z. B. H₂SO₄, COCl₂, PCl₅) gefunden wurden:

1. Bei den diaromatischen Ketoximen wandert bevorzugt der unsubstituierte Phenylrest (Gl. (12)).
2. Bei den araliphatischen Ketoximen wandert der aromatische Rest (Gl. (13)).



Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis davon, daß ein anderer Arbeitskreis¹³⁾ in jüngster Zeit ebenfalls Beckmann-Umlagerungen mit dem Dehydratisierungsreagenz Phosphin/CCl₄ durchgeführt hat. Die Autoren beschränken

⁹⁾ Brit. Pat. 1007413 (1964) [C. A. 64, 8158e (1966)].

¹⁰⁾ G. H. Coleman und R. E. Pyle, J. Amer. Chem. Soc. 68, 2007 (1946).

¹¹⁾ I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. 95, 126 (1962).

¹²⁾ J. v. Braun, F. Jostes und A. Heymons, Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 92 (1927).

¹³⁾ R. M. Waters, N. Wakabayashi und E. S. Fields, Org. Prep. Proced. Int. 6, 53 (1974).

sich jedoch auf dialiphatische Ketoxime; die dabei intermediär entstehenden Imidoylchloride konnten wegen ihrer Empfindlichkeit nicht isoliert werden.

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

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Benzophenon-oxim¹⁴⁾, 4-Chlorbenzophenon-oxim¹⁵⁾, Acetophenon-oxim¹⁴⁾, Propiophenon-oxim¹⁶⁾, Diäthylketon-oxim¹⁷⁾ und Dichlortriphenylphosphoran¹⁸⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel waren Handelsware, die nach gebräuchlichen Vorschriften gereinigt und getrocknet wurden. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Imidoylchloride müssen alle Ausgangssubstanzen, besonders das Lösungsmittel Acetonitril und das Extraktionsmittel Äther, sehr sorgfältig getrocknet werden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der in Tab. 1 aufgeführten Imidoylchloride durch gemeinsame Einwirkung von Triphenylphosphin/ CCl_4 auf Ketoxime: 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 Ketoxim in 150 ml absol. Acetonitril. Unter Rühren und Kühlen auf 0°C fügt man zu dieser Lösung 0.1 mol (15.4 g) Tetrachlorkohlenstoff. Man rührt über Nacht, wobei sich die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen soll. Das Lösungsmittel wird i. Vak. so vollständig wie möglich entfernt; die verbliebene ölig-feste Masse aus Phosphinoxid und Imidoylchlorid wird dreimal mit je 100 ml absol. Diäthyläther extrahiert. Die äther. Extrakte werden unter Luftausschluß vereinigt und i. Vak. eingeengt. Man frittet 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 Imidoylchloride zur thermischen Zersetzung neigen.

Tab. 1. Darstellung von Imidoylchloriden durch Beckmann-Umlagerung

Nr.	Name	Std.	Schmp.	Ausb. (%)
5a	N-Phenylbenzimidoylchlorid	130°C/0.8 Torr (Lit. ¹⁹⁾ : 85–95°C/0.01 Torr)	40°C (Petroläther 40–60°C) (Lit. ²⁰⁾ : 39–40°C)	79
5b	4-Chlor-N-phenylbenzimidoylchlorid	150°C/0.2 Torr (Lit. ²¹⁾ : 219°C/17 Torr)	64°C (Petroläther 50–70°C) (Lit. ²²⁾ : 66–67°C)	87
5c	N-Phenylpropionimidoylchlorid	51°C/0.1 Torr (Lit. ²³⁾ : 55–56°C/2.5 Torr)	—	67

¹⁴⁾ A. Janny, Ber. Deut. Chem. Ges. **15**, 2778 (1882).

¹⁵⁾ P. Wegerhoff, Liebigs Ann. Chem. **252**, 3 (1889).

¹⁶⁾ Ch. Trapesonjanz, Ber. Deut. Chem. Ges. **26**, 1426 (1893).

¹⁷⁾ R. Scholl, Ber. Deut. Chem. Ges. **21**, 509 (1888).

¹⁸⁾ R. Appel, B. Blaser und G. Siegemund, Z. Anorg. Allg. Chem. **363**, 176 (1968).

¹⁹⁾ E. Zbiral und E. Bauer, Phosphorus **2**, 35 (1972).

²⁰⁾ O. Wallach und M. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **184**, 79 (1877).

²¹⁾ A. W. Chapman, J. Chem. Soc. **1927**, 1747.

²²⁾ H. Ley, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 241 (1898).

²³⁾ K. Fujimoto, T. Watanabe, J. Abe und K. Okawa, Chem. Ind. (London) **1971**, 175.

Tab. 2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen 5a – c

Nr.	IR (C=N) (cm ⁻¹ , CHCl ₃)	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	MS (70 eV)
5a	1665	6.9 – 8.4 (m, C ₆ H ₅)	
5b	1665	6.8 – 8.2 (m, C ₆ H ₅)	253 (M; 1.1%), 251 (M; 6.6%), 249 (M; 10.0%), 216 (M – Cl; 64.8%), 214 (M – Cl; 100.0%), 139 (M – C ₆ H ₅ Cl; 50.7%), 137 (M – C ₆ H ₅ Cl; 21.2%), 114 (C ₆ H ₅ Cl; 12.6%), 112 (C ₆ H ₅ Cl; 33.8%)
5c ^{a)}	1680	1.3 (t; J = 8 Hz; CH ₃) 3.7 (q; J = 8 Hz; CH ₂) 6.6 – 8.1 (m, C ₆ H ₅)	169 (M; 1.9%), 167 (M; 5.0%), 132 (M – Cl; 96.2%), 77 (C ₆ H ₅ ; 100%), 51 (C ₄ H ₉ ; 61.5%), 29 (C ₂ H ₅ ; 11.5%)

^{a)} $n_D^{15} = 1.5500$ (Lit.²³): 1.547).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Säureamiden durch Hydrolyse der im Dreikomponentensystem Phosphin/CCl₄/Ketoxim entstandenen Imidoylchloride (Tab. 3): Die drei Komponenten werden unter Luftausschluß – wie oben näher beschrieben – miteinander über Nacht umgesetzt. Anschließend fügt man 100 g Eis zu und rührt 30 min nach. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Einengen der vereinigten organischen Phasen im Rotationsverdampfer destilliert man das Amid anschließend vom gleichfalls mitextrahierten Phosphinoxid i. Hochvak. ab.

Tab. 3. Darstellung von Säureamiden durch Beckmann-Umlagerung

Nr.	Name	Sdp.	Schmp.	Ausb. (%)
6c	Propionanilid	155°C/0.05 Torr	103°C (Petroläther 40 – 60°C) (Lit. ²⁴): 105°C)	72
6d	Acetanilid	160°C/0.1 Torr	112°C (Petroläther 100 – 140°C) (Lit. ²⁴): 113 – 114°C	77
6e	N-Äthylpropionamid	60°C/20 Torr (Lit. ¹²): 100°C/100 Torr)	–	64

Beckmann-Umlagerung von Benzophenon-oxim durch Dichlortriphenylphosphoran: Zu einer Lösung von 19.7 g (0.1 mol) Benzophenon-oxim und 10.1 g (0.1 mol) Triäthylamin in 150 ml absol. Dichlormethan fügt man unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß 33.3 g (0.1 mol) Dichlortriphenylphosphoran. Man rührt 4 h bei 0°C, dann weitere 2 h bei Raumtemp. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand aus Phosphinoxid, Triäthylammoniumchlorid und N-Phenylbenzimidoylchlorid dreimal mit je 100 ml absol. Diäthyläther. Die äther. Extrakte werden unter Luftausschluß vereinigt und i. Vak. eingengt. Man frittet vom ausgefallenen Phosphinoxid ab, entfernt den Äther i. Vak. und destilliert i. Hochvak. Man erhält N-Phenylbenzimidoylchlorid in einer Ausb. von 82%. Sdp. 125°C/0.5 Torr (Lit.¹⁹): 85 – 95°C/0.01 Torr), Schmp. 40°C (Petroläther 40 – 60°C) (Lit.²⁰): 39 – 40°C). – IR (CHCl₃): 1665 cm⁻¹ (C=N). – NMR (CDCl₃): δ = 6.9 – 8.4 ppm (m, C₆H₅).

²⁴⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 49th Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1968/69.