

UV-LICHT INDUZIERTE ADDITION VON N-CHLORURETHAN AN
OLEFINISCHE DOPPELBINDUNGEN

K. Schrage

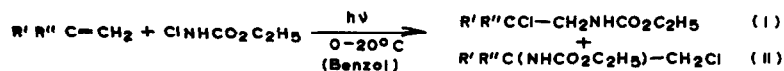
Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m. b. H.

Schloß Birlinghoven - Siegburg

(Received 7 September 1966)

Erste Versuche zur Addition von N-Halogencarbaminsäureestern an Olefine schlugen fehl¹⁾ oder brachten unbefriedigende Ergebnisse²⁾. Substitution des zweiten an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch elektronenanziehende Gruppen, z. B. : Chlor- oder Nitrogruppe, erhöht die Reaktionsbereitschaft so stark, daß bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion N-(2-Halogenalkyl)carbaminsäureester gebildet werden^{3,4)}. Unter drastischen Bedingungen lagert sich N-Chlorurethan in Gegenwart von Äthylenoxyd und quarternären Ammoniumsalzen an Cyclohexen an⁵⁾.

Bei der Bestrahlung von Olefin-N-Chlorurethan-Gemischen mit UV-Licht (UV-Brenner Q 600, Quarzlampen Gesellschaft, Hanau) zeigt N-Chlorurethan wenig Neigung zur Substitution oder Addition von Chlor, sondern reagiert mit hohem Umsatz und hoher Ausbeute (> 80 % d. Th.) zu 1 : 1-Addukten :



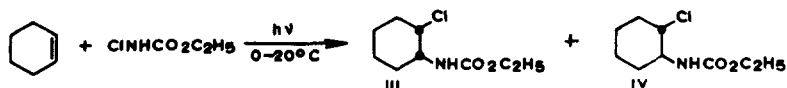
$R' = \text{Alkyl}, R'' = H \text{ oder Alkyl}$

α -Olefine liefern bevorzugt N-(2-Chloralkyl)urethane (I) und nur in untergeordnetem Masse deren Stellungsisomeren (II). So beträgt das Verhältnis I/II für $R' = -C_2H_5$ und $R'' = -H$ 33. Dies ist bei einem radikalischen Angriff des Teilchens $\cdot NHCO_2C_2H_5$ zu erwarten. Die Identifizierung von I und II ($R' = -C_2H_5, R'' = -H$) geschah durch Vergleich der IR-Spektren und GLC-Retentionszeiten mit denen von authentischen Proben, die aus den Hydrochloriden der entsprechenden Aminobutanole durch Chlorierung mit Thionylchlorid zu β -Chlorbutylaminen und deren Acylierung mit Chlorameisensäureäthylester hergestellt wurden. Ein weiterer Beweis für Struktur I ist die Pyrolyse der N-(2-Chloralkyl)urethane zu 5-Alkyl-2-oxazolidinonen⁶⁾. I ist außerdem identisch mit dem Reduktionsprodukt der α -Olefin/N,N-Dichlorurethan-Addition:



Von dieser Reaktion ist bekannt, daß der Stickstoff in 1- und das Chlor in 2-Stellung addiert werden⁴⁾.

Die UV-Licht induzierte Addition von N-Chlorurethan an cyclische Olefine liefert cis- und trans-Additionsprodukte. Dabei ist der cis-Anteil überraschend hoch. Für Cyclohexen beträgt das Verhältnis III/IV = 7.



Eine derartige Bevorzugung der cis-Konfiguration ist bei der radikalischen Addition von Halogen-Kohlenstoff- oder Halogen-Stickstoff-Verbindungen bisher - abgesehen von einigen speziellen Fällen⁷⁾ - nicht beobachtet worden. Beide Isomeren wurden durch Mischschmelzpunkt mit authentischen Proben, die durch Acylierung von trans- bzw. cis-2-Chlorcyclohexylamin^{8,9)} mit Chlorameisensäureäthylester hergestellt wurden, identifiziert. IV bildet erwartungsgemäß durch Erhitzen unter Abspaltung von Äthylchlorid cis-7-Aza-9-oxa-bicyclo(4,3,0)nonanon-(8)¹⁰⁾ und wird durch Kaliumhydroxyd in Methanol zu 7-Aza-bicyclo(4,1,0)heptan¹¹⁾ verseift.

Die Addition von N,N-Dichlorurethan an Cyclohexen bei 40°C und Reduktion des positiven Chlors durch Behandlung mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat liefert ein Isomerengemisch IV/III = 8.

Tabelle 1: 1:1-Additionsprodukte der UV-Licht induzierten Addition von N-Chlorurethan an acyclische und cyclische Olefine: Physikalische Daten

R'R''CCL-CHR''NHCO ₂ C ₂ H ₅								
Olefin	R'	R''	R'''	Sdp. (°C/mm Hg)	Schmp. (°C)	n _D ²⁵	d ₂₅ ²⁵	Bemerkungen
Buten-(1)	H	C ₂ H ₅	H	52/o.10	--	1.4532	1.091	
Isobuten	CH ₃	CH ₃	H	56/o.30	--	1.4508	1.085	
n-Dodecen-(1)	H	C ₁₀ H ₂₁	H	125/10 ⁻³	45	--	--	
Cyclopenten	H	-(CH ₂) ₃ -		75/o.11 70/10 ⁻³	35 38	--	--	cis trans
Cyclohexen	H	-(CH ₂) ₄ -		85/o.30 98/o.20	58 95	--	--	cis trans
Δ ³ -Sulfolen	H	-CH ₂ SO ₂ CH ₂ -		--	186	--	--	cis (?)

Herrn Dr. D. Scharf danke ich für seine Unterstützung.

Literatur

- 1) M. S. Kharasch, H. M. Priestley, J. Amer. chem. Soc. 61, 3425 (1939)
- 2) Z. Földi, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2257 (1930)
- 3) G. R. Thomas, U. S. Pat. 2 772 306 (10. 5. 54/27. 11. 56)
- 4) J. Bougault, P. Chabrier, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 213, 310 (1941)
P. Chabrier, Ann. Chimie 17 (II), 353 (1942)
- 5) D. Klamann, K. Ulm, Angew. Chem. 77, 1028 (1965)
- 6) E. Katchalski, D. B. Ishai, J. org. Chemistry 15, 1067 (1950)
- 7) A. C. Cope, Organic Reactions, Vol. XIII, S. 106, 157 ff, 173 ff,
J. Wiley and Sons, London, New York (1963)
L. H. Zalkow, C. D. Kennedy, J. org. Chemistry 29, 1290 (1964)
F. Minisci, R. Galli, M. Cecere, Chim. e Ind. (Milano) 48, 132, 34' (1966)
- 8) O. E. Paris, P. E. Fanta, J. Amer. chem. Soc. 74, 3007 (1952)
- 9) G. E. McCasland, R. K. Clark, Jr., F. N. Carter, J. Amer. chem. Soc. 71, 637 (1949)
- 10) C. Heathcock, A. Hassner, Angew. Chem. 75, 344 (1963)
- 11) A. Hassner, C. Heathcock, Tetrahedron 20, 1037 (1964)