

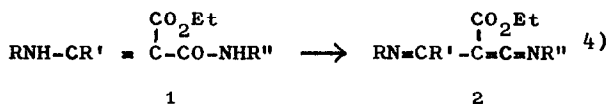
HERSTELLUNG VON C-IMIDOYL-C-ÄTHOXYCARBONYL-KETENIMINEN MITTELS
TRIPHENYLPHOSPHIN-TETRACHLORMETHAN

J. Goerdeler und C. Lindner

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 2 March 1972; received in UK for publication 7 March 1972)

Die von Appel, Kleinstück und Ziehn eingeführte Methode zur Dehydratisierung von Carbonamiden¹⁾, Formamid²⁾ und Harnstoffen³⁾ mittels Triphenylphosphin-Tetrachlormethan läßt sich mit gutem Erfolg auch auf Aminoalkylen-malonesteramide anwenden. Diese Verbindungen erhielten wir durch Reaktion von sekundären Enaminen mit Isocyanaten.



Die vinylogenen Harnstoffe 1 reagieren im Prinzip also wie die Harnstoffe selbst, vermutlich nach einem entsprechenden Mechanismus³⁾.

Zur Gewinnung von 2a und c wurden 0,05 Mol der entsprechenden Verbindung 1, 26,2g (0,1 Mol) Triphenylphosphin, 10,1g (0,1 Mol) Triäthylamin und 15,2g (0,1 Mol) Tetrachlormethan in 60 ml Methylenchlorid 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Wasserbad). Nach Verdampfen der flüchtigen Bestandteile (12 Torr) extrahierte man den breiigen Rückstand viermal mit je 400 ml abs. Petroläther (40-60), engte die vereinigten Extrakte bei Raumtemperatur auf 100 ml ein, filtrierte und kühlte auf -78°. Von abgeschiedenem braunen Öl wurde die Lösung dekantiert, dann zur Trockne verdampft. Nach Überschichten des Rückstandes mit 10 ml Hexan kristallisierten bei -30° die Ketenimine im Verlauf einiger Tage. - Bei der Herstellung von 2b ergaben die vereinigten Petrolätherextrakte nach Einengen auf ca. 500 ml, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben erstarrte; es wurde aus Äther bei -30° umkristallisiert.

Table : Imido-yl-äthoxycarbonyl-ketenimine

Vbdg.	R	R'	R''	Ausb.%	Charakteristik	$\nu_{\text{C=C=N}}$ -Bande (cm ⁻¹)
2a	C ₆ H ₅	CH ₃	t-C ₄ H ₉	54	Blassgelbe Stäbchen	2070-2080 (CH ₂ Cl ₂)
2b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	61	Hellgelbe Plättchen, Fp. 77°	2060-2070 ⁵⁾ (CHCl ₃)
2c	2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	69	Farblose Kristalle Fp. 37°	2070/2080 ⁵⁾ (CHCl ₃)
2d	i-C ₃ H ₇	CH ₃	t-C ₄ H ₉	*)	-	2060-2070 (CH ₂ Cl ₂)
2e	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	t-C ₄ H ₉	*)	-	2060-2070 (CH ₂ Cl ₂)
2f	2,6-Me ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₇	*)	-	2060 (CH ₂ Cl ₂)

*) Nur in Lösung nachgewiesen

Die Verbindungen 2b und c sind bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar, 2a zersetzt sich nach einigen Stunden, 2d-f konnten wegen ihrer Instabilität nicht isoliert werden.

In einer Reihe weiterer Verbindungen des Typs 1 erhielt man bei der Wasserabspaltung nur braune Öle, die aus mehreren Komponenten bestanden. Die Cumulen-Bande konnte hier auch nicht vorübergehend festgestellt werden.

L i t e r a t u r

- 1) R.Appel, R.Kleinstück und K.-D.Ziehn, Chem.Ber. 104, 1030 (1971)
- 2) Id., Angew.Chemie 83, 143 (1971)
- 3) Id., Chem.Ber. 104, 1335 (1971)
- 4) Einige Verbindungen dieses Typs wurden schon früher von A.Laqua, Dissertation Bonn 1969, nach anderen Verfahren in Lösung gewonnen; sie konnten nicht isoliert werden.
- 5) Die Verbindungen sind durch Analysen, nmr-Spektren und Derivate gesichert.