

DIE ADDITION VON N-CHLORURETHAN UND N,N-DICHLORURETHAN AN BUTEN-(2)

K. SCHRAGE*

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloss Birlinghoven-Siegbreis

(Received in Germany 11 November 1966; accepted for publication 25 November 1966)

Zusammenfassung—Unter dem Einfluss von UV-Licht addiert sich N-Chlorurethan an Buten-(2) unter Bildung eines *threo*/*erythro*-N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan-Gemisches, dessen Zusammensetzung von der geometrischen Konfiguration des Olefins unabhängig ist.

Abstract—Under the influence of UV light N-chlorourethane adds to 2-butene and yields a mixture of *threo*- and *erythro*-ethyl (1-methyl-2-chlorpropyl)carbamate. The composition of this mixture is independent of the geometric configuration of the olefin.

UEBER die durch UV-Licht induzierte Addition von N-Chlorurethan und die polare Addition von N,N-Dichlorurethan an cyclische und α -Olefine ist bereits berichtet worden.¹ Entsprechende Versuche wurden mit Buten-(2) als einfachstem Vertreter der Olefine mit innenständiger Doppelbindung durchgeführt.

Durch Bestrahlung einer Lösung von Buten-(2) in N-Chlorurethan mit UV-Licht ($\lambda > 250 \text{ m}\mu$) erhält man in glatter Reaktion ein flüssiges 1:1-Addukt mit der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$, die auf das erwartete Produkt N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan (I) zutrifft. Bei der gaschromatographischen Untersuchung (Flüssige Phase: Carbowax 20M oder Trikresylphosphat) erweist sich das Produkt als ein Gemisch aus zwei Isomeren.

Eine Doppelbindungsisomerisierung zu Buten-(1) während der Bestrahlung konnte durch Vergleich mit den N-Chlorurethan-Addukten dieses Olefins¹ ausgeschlossen werden. Bei den Isomeren muss es sich also um die *threo*- und *erythro*-Formen von I handeln. Dies wurde durch Synthese der beiden Konfigurationsisomeren, ausgehend von *threo*-3-Aminobutanol-(2) (II)² (vgl. Abb. 1), bewiesen: Die Chlorierung der Hydroxygruppe von II mit Thionylchlorid in Gegenwart von Chloridionen ist von Konfigurationsumkehr begleitet.³ Die Acylierung des *erythro*-2-Amino-3-chlorbutans (III) mit Chlorameisensäureäthylester liefert *erythro*-I. Aus zahlreichen Veröffentlichungen ist bekannt, dass die Ringöffnung bei Olefinoxiden und -iminen durch Halogenwasserstoff unter *trans*-Addition verläuft.⁴ Es ist nicht zu erwarten, dass die Spaltung von *cis*-2,3-Dimethylaziridin (IV) eine Ausnahme macht. Unter dieser Voraussetzung muss dem durch Acylierung von *threo*-2-Amino-3-chlorbutan (V) mit Chlorameisensäureäthylester erhaltenen I die *threo*-Form zugeschrieben werden.

* Neue Anschrift: 521-Troisdorf, Dynamit Nobel AG.

¹ K. Schrage, *Tetrahedron Letters*. No. 46, 5795 (1966).

² F. H. Dickey, W. Fickett und H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 944 (1952).

³ E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie* S. 348. Verlag Chemie, Weinheim (1962).

⁴ O. E. Paris und P. E. Fanta, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3007 (1952), sowie Literaturzitate unter.*

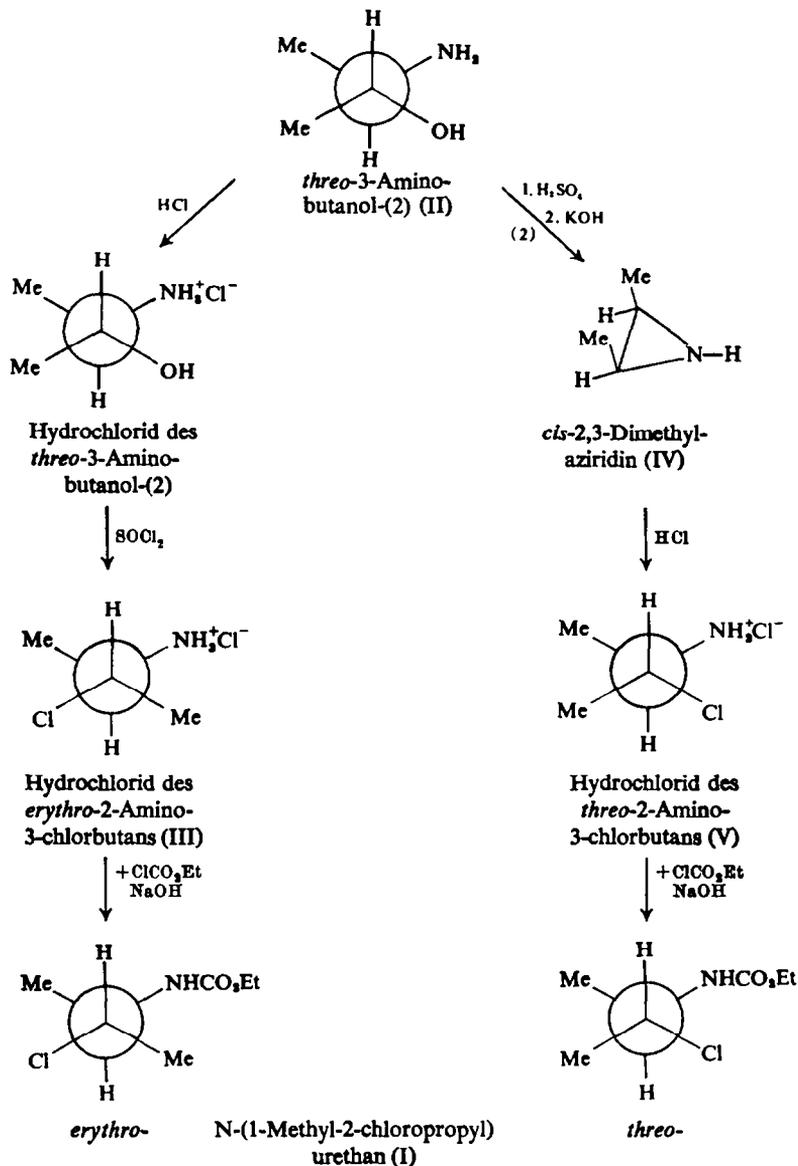
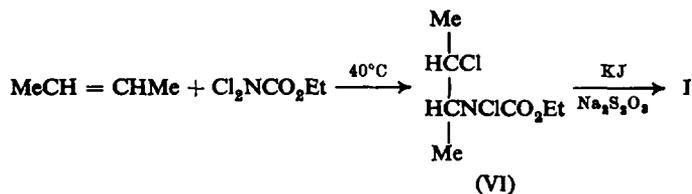


Abb. 1. Synthese von *threo*- und *erythro*-N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan.

cis- und *trans*-Buten-(2) setzen sich in benzolischer Lösung und unter Lichtausschluss mit N,N-Dichlorurethan zu N-Chlor-N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan (VI) um:



VI lässt sich durch Natriumthiosulfat in Gegenwart von etwas Kaliumjodid zu I reduzieren. Das so hergestellte I ist ebenfalls aus beiden Konfigurationsisomeren zusammengesetzt.

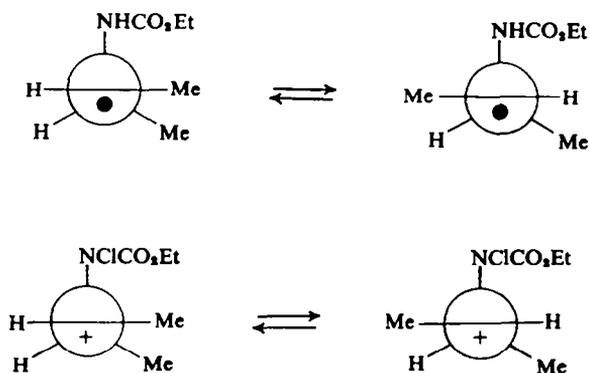
Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes der durch UV-Licht induzierten Addition von N-Chlorurethan einerseits und der polaren Addition von N,N-Dichlorurethan andererseits (vgl. Tabelle 1) ist unabhängig von der geometrischen

TABELLE 1. *threo/erythro*-N-(1-METHYL-2-CHLORPROPYL)URETHAN-GEMISCHTE VERSCHIEDENEN URSPRUNGS. PHYSIKALISCHE DATEN UND ZUSAMMENSETZUNG

$\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$					
Reaktion	Buten-(2)	Sdp. (mmHg)	n_D^{25}	Zusammensetzung <i>threo</i> (Gew.—%) <i>erythro</i>	
Chlorurethan (UV-Licht)	<i>cis</i>	51–52°/0·15	1·4523*	58	42
	<i>trans</i>	51–52°/0·15		57	43
Dichlorurethan + Reduktion	<i>cis</i>	52°/0·15	1·4520	39	61
	<i>trans</i>	46–47°/0·02		37	63
Synthese	<i>threo</i>	—	1·4528	>98	
	<i>erythro</i>	—	1·4516	>98	

* $d_{44}^{25} = 1·0925$

Konfiguration des Olefins. Eine der photoinduzierten Addition vorausgehende *cis/trans*-Isomerisierung des Olefins ist ausgeschlossen, da das überschüssige Olefin nach völligem Umsatz des N-Chlorurethans noch die ursprüngliche Zusammensetzung hat. Die Einstellung des Gleichgewichts, die schliesslich zu dem *threo/erythro*-I-Verhältnis von 1·35 für die Addition von N-Chlorurethan und von 0·62 für die des N,N-Dichlorurethans führt, muss also in der radikalischen bzw. ionischen Zwischenstufe erfolgen:



Vergleichbare Ergebnisse sind auch für die radikalische Addition von deuteriertem Methanthiol an Buten-(2)⁵ und von Thioessigsäure an 2-Chlorbuten-(2)⁶ gefunden worden. Der Mangel an Stereospezifität schliesst Brückenstrukturen wie

⁵ P. S. Skell und R. G. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1511 (1960).

⁶ N. P. Neureiter und F. G. Bordwell, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5354 (1960).



aus.

EXPERIMENTELLER TEIL

UV-Licht induzierte Addition von N-Chlorurethan an Buten-(2). In einem geeigneten Gefäß aus Pyrex-Glas mit wassergekühltem Kühlfinger zur Aufnahme einer Q 600-UV-Lampe (Quarzlampen Gesellschaft, Hanau) wurden 426 g (3 Mol) N-Chlorurethan⁷ (87% ig, 13% Urethan, jodometrisch) mit 424 g (4 Mol) *cis*- bzw. *trans*-Buten-(2) (Fluka, 99 Mol-%) 48 Stunden bestrahlt. Das Gefäß wurde von aussen so stark gekühlt, dass die Innentemperatur 0° betrug. Ein auf -30° gekühlter Rückflusskühler schloss das System nach aussen ab. Es wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Das Ende der Reaktion wurde mit Hilfe von KJ-Stärke-Papier festgestellt. Das überschüssige Buten wurde abgezogen, ausgefroren und gaschromatographisch untersucht (Flüssige Phase: Dimethylsulfolan). Der Rückstand wurde fraktioniert. Nach Abdestillieren des Urethans erhält man das I (physikalische Daten siehe Tabelle 1): 500-510 g (= 93-95% d. Th.). C₇H₁₄ClNO₂ (179,6) Ber: C, 46,8; H, 7,9; N, 7,8; Cl, 19,7. Gef: C, 47,0; H, 8,0; N, 8,1; Cl, 19,4% MG 179/181, MS.)

Addition von N,N-Dichlorurethan an Buten-(2) mit anschliessender Reduktion. In einem Kolben mit einem auf -30° gekühlten Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer wurden 35,5 g (225 mMol) N,N-Dichlorurethan⁷ in 160 ml abs. Benzol gelöst und von aussen mit Eis gekühlt. In diese Lösung wurden unter Rühren 25,2 g (450 mMol) *cis*- bzw. *trans*-Buten-(2) (Fluka, 99 Mol-%) eingeleitet. Innerhalb von zwei Stunden wurde die Temp auf 40° gebracht und das Reaktionsprodukt weitere 40 Stunden gerührt. Anschliessend wurde das überschüssige Olefin samt Benzol abgesaugt. Der Rückstand wurde erneut mit 200 ml Benzol und 500 ml Wasser mit 0,5 g KI versetzt. Unter starkem Rühren wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern 22,5 g H₂SO₄ in 50 ml Wasser und 84,5 g Na₂S₂O₈ in 170 ml Wasser zugetropft, bis kein Jod mehr abgeschieden wurde. Während des Zuerpfens soll das Thiosulfat nicht im Ueberschuss zugegeben werden, da sonst S ausfällt. Die Benzolphase wurde abgetrennt, mit wässriger NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Nach der Destillation im Ölpumpenvakuum (physikalische Daten siehe Tabelle 1): 30-33 g I (= 75-80% d. Th.).

erythro-N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan. 12,0 g (133 mMol) *threo*-3-Amino-butanol-(2)⁸ (Sdp₁₈ 68-72°, Lit.: Sdp₃₀ 69-70°;⁹ n_D²⁵ 1,4451, Lit.: n_D²⁵ 1,4445⁹) wurden mit ca. 10% iger HCl gegen Methylrot neutralisiert und im Vakuum eingeeengt. Auch nach längerem Evakuieren bei 100° kristallisierte der zähe Sirup nicht. Die Masse wurde mit 30 ml abs. Benzol und 24,0 (201 mMol) SOCl₂ unter Rühren zum Rückfluss erwärmt. Nach Kochen über Nacht war die Chlorwasserstoffentwicklung beendet. Lösungsmittel und überschüssiges SOCl₂ wurden bei 40° im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig abs. Aethanol aufgenommen und mit abs. Aether gefällt. Man erhält eine dunkelbraune Flüssigkeit, die nach zwei Tagen zum Teil erstarrt. Die fast farblosen Kristalle wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen: 5,3 g III-Hydrochlorid (= 28% d. Th.). 1,7 g (11,8 mMol) III-Hydrochlorid wurden mit 1,9 g (17,5 mMol) Chlorameisensäureäthylester gemischt, mit 2,5 g NaOH in 55 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Nach dem Abkühlen wurde in Aether aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeeengt: 0,8 g rohes *erythro*-I (= 38% d. Th.), das durch präparative Gaschromatographie gereinigt wurde (Flüssige Phase: Carbowax 20 M). (C₇H₁₄ClNO₂ (179,6) Gef: MG 179/181, MS.)

threo-N-(1-Methyl-2-chlorpropyl)urethan. Aus 15,0 g (166 mMol) *threo*-3-Aminobutanol-(2) wurden nach Vorschrift⁸ 10,2 g *cis*- IV (= 85% d. Th.) hergestellt: Sdp₁₈₀ 84-86°, Lit.: Sdp₁₈₇ 82,5-82,9°;⁹ n_D²⁵ 1,4178, Lit.: n_D²⁵ 1,4172. 5,2 g (73 mMol) IV wurden in 60 ml abs. Aether gelöst und mit trockenem HCl begast. Nach dem Sättigen mit HCl befanden sich am Boden des Gefässes 9,2 g farblose Substanz, die teils fest, teils flüssig erschien, vermutlich das Hydrochlorid von V (= 88% d. Th.). 5,0 g (35 mMol) V-Hydrochlorid wurden mit 3,8 g (35 mMol) Chlorameisensäureäthylester und 5,6 g NaOH in 100 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Es wurde mit Aether aufgenommen, über Na₂SO₄ getrocknet, eingedampft und destilliert (physikalische Daten siehe Tabelle 1): 3,5 g *threo*-I (= 56% d. Th.). C₇H₁₄ClNO₂ (179,6) Gef: MG, 179/181, MS.)

⁷ Houben-Weyl Band V/3; S. 798. Thieme Verlag, Stuttgart (1962).