

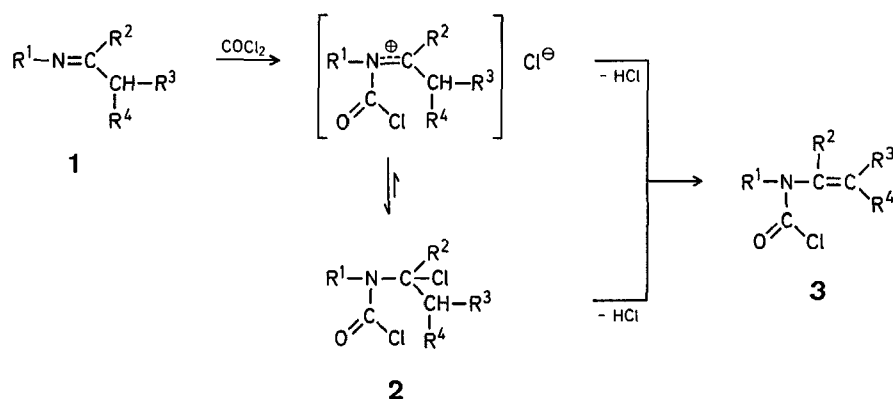
Die Phosgenierung von Iminen

Hans KIEFER*

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
D-67 Ludwigshafen/Rhein

Imine mit einem „enolisierbaren“ Wasserstoffatom können von elektrophilen Reagentien sowohl am α -Kohlenstoffatom als auch am Stickstoffatom angegriffen werden¹.

Mit Phosgen als elektrophilem Reagenz beobachteten wir bisher ausschließlich einen Angriff am Stickstoffatom. Als Reaktionsprodukte isoliert man in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen N-(1-Chlor-alkyl)-carbamoylchloride (2) oder die bisher noch nicht beschriebenen α,β -unge-sättigten N-Alkenyl-carbamoylchloride (3).



Da Basen aus dem primär gebildeten Carbonium-Imonium-Ion Chlorwasserstoff abspalten, erhält man die Chlorcarbamoylchloride 2 nur dann in guten Ausbeuten, wenn die Schiffsche Base unter starkem Rühren in eine vorgelegte Lösung von Phosgen eingetropft wird.

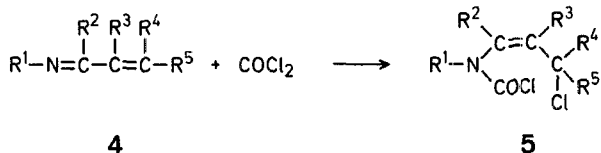
Tab. 1. Aus Schiffschen Basen (1) und Phosgen erhaltene N-(1-Chlor-alkyl)-carbamoylchloride (2)

1	2	Ausbeute %	Eigen-schaften
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_3$		80	n_D^{20} : 1.4810
$\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$			$K_{p0.3}$: 73°
$t\text{-C}_4\text{H}_9-\text{N}=\text{CH}_2$		90	$K_{p2.5}$: 117°
$n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$			$K_{p0.1}$: 110°

Sind am β -Kohlenstoffatom keine Wasserstoffatome vorhanden, wie z. B. bei den Schiffschen Basen des Formaldehyds oder der aromatischen Aldehyde, werden N-(1-chlor-alkyl)-carbamoylchloride auch ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten.

Die α,β -ungesättigten Carbamoylchloride 3 werden erhalten, wenn die Phosgenierung der Schiffschen Base in Anwesenheit eines Säurefängers, wie z. B. einer tertiären Stickstoffbase, durchgeführt wird. In manchen Fällen, wie z. B. bei den Schiffschen Basen aus niederen Aldehyden und niederen Aminen, lassen sich bessere Ausbeuten erzielen, wenn man zuerst das entsprechende N-(1-Chlor-alkyl)-carbamoylchlorid (2) herstellt und daraus entweder nur durch Erhitzen oder durch Erhitzen mit basischen Stoffen Chlorwasserstoff abspaltet.

Auch α,β -ungesättigte Schiffsche Basen werden von Phosgen am Stickstoffatom angegriffen. Als Reaktionsprodukt isoliert man in sehr guter Ausbeute das Produkt einer 1,4-Addition mit einem sehr reaktionsfähigen Chlor-Substituenten in Allylstellung.



Die N-(3-Chlor-alken-1-yl)-carbamoylchloride (5) spalten beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab und lassen sich so in die bisher noch nicht bekannten N-Butadienyl-carbamoylchloride überführen.

Die Struktur der in den Tabellen aufgeführten Reaktionsprodukte wurde durch Elementaranalyse, I. R.- und N. M. R.-Spektren sichergestellt.

N-(1-Chlor-äthyl)-N-methyl-carbamoylchlorid und N-Methyl-N-vinyl-carbamoylchlorid:

Eine Lösung von frisch hergestelltem Äthyliden-methylamin (342 g) in Benzol (1000 ml) wird bei 0–10° unter Rühren im Verlauf von 3 Stunden zu einer Lösung von Phosgen (660 g) in Benzol (200 ml) gegeben. Man läßt noch 2 Stunden rühren, verdrängt überschüssiges Phosgen mit Stickstoff und filtriert von geringen Mengen salz-artiger Bestandteile ab. Das Filtrat wird geteilt. Aus der einen Hälfte erhält man nach Abziehen des

Lösungsmittels im Vakuum N-(2-Chlor-äthyl)-N-methyl-carbamoylchlorid als schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit; Ausbeute: 375 g (80%).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$	ber.	C 30.8	H 4.5	N 9.0	Cl 45.4
(156.0)	gef.	31.7	4.8	9.4	44.9

N. M. R. (CCl_4 , 60 MHz):

$\text{C}-\text{CH}_3$ $\delta = 3.13$ (s)

$\text{C}=\text{CH}$ $\delta = 1.80$ (d)

$\text{N}-\text{CH}_3$ $\delta = 6.50$ (q)

Die zweite Hälfte des Filtrates läßt man bei Siedehitze unter Rühren zu einer Lösung von Triäthylamin (355 g) in Benzol (100 ml) tropfen. Nach 4 Stunden wird abgesaugt und destillativ aufgearbeitet; Ausbeute: 240 g (67%) N-Methyl-vinyl-carbamoylchlorid; $K_{p2.3}$: 63°.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{ClNO}$	ber.	C 40.2	H 5.0	N 11.7	Cl 29.7
(119.5)	gef.	40.5	5.3	11.8	29.4

N. M. R. (CCl_4 , 60 MHz):

CH_2 $\delta = 3.23$ (s)

$\text{N}-\text{C}$ $\delta = 7.18$ (2d, $J = 8$ Hz und 16 Hz)

$\text{C}=\text{CH}$ $\delta = 4.53$ (d, $J = 8$ Hz), 4.61 (d, $J = 16$ Hz)

N-*t*-Butyl-N-chlormethyl-carbamoylchlorid:

Zu einer Lösung von Phosgen (396 g) in Benzol (700 ml) läßt man bei 10–20° unter Rühren innerhalb von 90 Min. eine Lösung von *t*-Butyl-methylenamin (298 g) in Benzol (500 ml) tropfen. Nach 1 Stunde leitet man zur Entfernung von überschüssigem Phosgen Stickstoff durch, filtriert von geringen Mengen ausgeschiedener Salze (25 g) ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch Destillation des Rückstandes unter vermindertem Druck erhält man ein farbloses Öl, das beim Aufbewahren im Kühlschrank kristallin erstarrt; Ausbeute: 576 g (90%); $K_{p2.5}$: 117°; F : 17°.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$	ber.	C 39.2	H 6.0	N 7.6	Cl 38.6
(184.06)	gef.	39.6	6.2	7.6	39.2

N. M. R. (CCl_4 , 60 MHz):

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=$ $\delta = 1.54$ (s)

$\text{N}-\text{C}$ $\delta = 5.30$ (d breit, $J \approx 12$ Hz), 5.88 (d breit, $J \approx 12$ Hz)

N-(Cyclohexen-1-yl)-N-(3-trifluormethyl-phenyl)-carbamoylchlorid:

Zu einer Lösung von Phosgen (60 g) in trockenem Dioxan (200 ml) gibt man portionsweise im Verlauf von 30 Min. unter Rühren bei 10–20° ein Gemisch von N-(3-Trifluormethyl-phenyl)-N-cyclohexylen-amin (120.5 g) und Triäthylamin (60 g). Man rührt dann noch 1 Stunde, filtriert und isoliert das gewünschte Produkt durch Destillation im Vakuum; Ausbeute: 129 g (85%); $K_{p0.5}$: 125°; F : 42° (aus Petroläther).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{NO}$	ber.	C 55.3	H 4.3	N 4.6	Cl 11.7	F 18.8
(303.5)	gef.	55.6	4.6	4.7	11.6	18.6

N. M. R. (CDCl_3 , 60 MHz):

$\delta = 3.55$ (m)

$\delta = 5.98$ (s)

$\delta = 2.20$ (m)

$\delta = 1.70$ (m)

Tab. 2. Aus Schiffischen Basen (1) und Phosgen erhaltene N-Alkenyl-Carbamoylchloride (3)
Methode A: ohne Isolierung von 2; Methode B: mit Zwischenisolierung von 2.

1	3	Methode	Ausbeute %	Eigenschaften
		A	92	K _{p0.3} : 59°
		B	81	K _{p1.5} : 95°
		A/B	85/80	K _{p0.4} : 74°
		A	68	K _{p0.1} : 90°
		B	82	F: 98–100° (aus Cyclohexan)
		A	86	K _{p2} : 163°

Tab. 3. Umsetzung von α,β -ungesättigten Schiffischen Basen (4) mit Phosgen und Dehydrochlorierung der erhaltenen N-(3-Chlor-alken-1-yl)-carbamoylchloride (5)

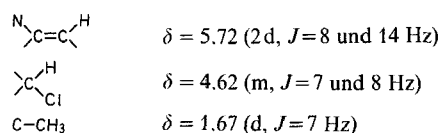
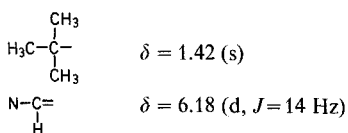
4	5	Ausbeute %	Eigenschaften	Dehydrochlorierungsprodukt	Ausbeute %	Eigenschaften
		96	nicht destillierbar		94	K _{p0.8} : 83°
		96	nicht destillierbar		87	K _{p0.15} : 138°
		95	nicht destillierbar		96	K _{p0.5} : 130–135°

N-*t*-Butyl-N-(3-chlor-buten-1-yl)-carbamoylchlorid:

Zu einer Lösung von Phosgen (660 g) in trockenem Petroläther (K_p: 60–80°, 2000 g) gibt man bei 0–5° unter Rühren im Verlauf von 2 Stunden eine Lösung von N-*t*-Butyl-N-crotonylidenamin (750 g) in Petroläther (750 g). Man hält das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 10–20°, verdrängt überschüssiges Phosgen durch Einleiten von Stickstoff und zieht das Lösungsmittel im Vakuum bei 30–40° ab. Der Rückstand ist praktisch analysenreines N-*t*-Butyl-N-(3-chlor-buten-1-yl)-carbamoylchlorid, welches sich nicht ohne Chlorwasserstoff-Abspaltung destillieren läßt; Ausbeute: 1351 g (96%).

C₉H₁₅Cl₂NO ber. C 48.2 H 6.7 N 6.3 Cl 31.7
(224.1) gef. 48.9 6.9 6.1 31.2

N. M. R. (CDCl₃, 220 MHz):

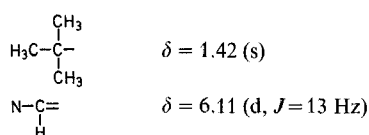


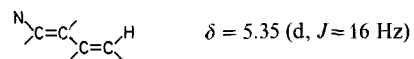
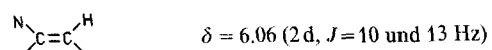
N-(Butadien-1-yl)-N-*t*-butyl-carbamoylchlorid:

N-*t*-Butyl-N-(3-chlor-buten-1-yl)-carbamoylchlorid (225 g) wird in einer Destillationsapparatur im Vakuum 2 Stunden auf 110° erhitzt. Danach ist die Abspaltung von Chlorwasserstoff beendet. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert; Ausbeute: 176 g (94%); K_{p0.8}: 83°.

C₉H₁₄ClNO ber. C 57.6 H 7.5 N 7.5 Cl 18.9
(187.5) gef. 57.5 7.7 7.3 19.2

N. M. R. (CDCl₃, 220 MHz):





Für die Aufnahme und Diskussion der I.R.- und N.M.R.-Spektren danke ich bestens Herrn Dr. Brügel, Fräulein Wand und Herrn Hardt vom UR- und NMR-Labor der BASF.

Eingang: 13. September 1971

* Neue Adresse: BASF, Hochdruck-Abteilung, D-67 Ludwigshafen.

¹ J. P. CHUPP, E. R. WEISS, J. Org. Chem. **33**, 2357 (1968).