

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 40 1933—1936 (1967)

Darstellung von Aromatischen Keteniminen aus Diphenylmethylenarylaminen

Kunihiro ICHIMURA und Masaki OHTA

Laboratorium für Organische Chemie, Tokyo Institut für Technologie, Meguro-ku, Ookayama, Tokyo

(Eingegangen am 27. Januar, 1967)

A new route to aromatic ketenimines is described. The reaction of diphenylmethylenarylamines with chloroform/*t*-butoxide gave 1, 3, 3-triaryl-2, 2-dichloroaziridines which could be pyrolytically converted to *N*-aryl- α -chlorodiphenylacetimidoyl chloride. When the 2, 2-dichloroaziridines were treated with excess sodium iodide in acetone, aromatic ketenimines were obtained in excellent yields.

Seit Staudinger und sein Mitarbeiter als die ersten die stickstoffanalogen Verbindungen von Ketenen, Keteniminen, dargestellt hatten,¹⁾ sind diese interessanten Verbindungen durch mancherlei

Methode besonders dank Stevens und seinen

1) H. Staudinger und E. Hauser, *Helv. chim. Acta*, **4**, 887 (1921).

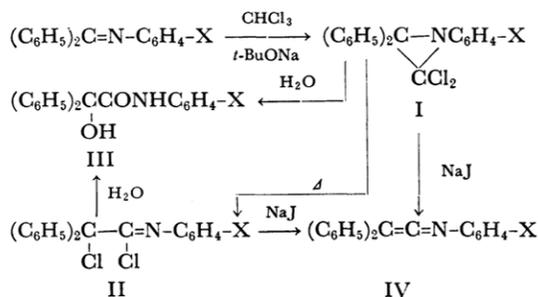
Mitarbeitern zugänglicher geworden. Indem Wadsworth, Jr. und Emmons kürzlich bei der Einwirkung von Phosphoramidat-Anion auf Ketene die entsprechenden Ketenimine hergestellt haben,²⁾ bestehen die allgemeinen Darstellungsverfahren dieser ungesättigten Verbindungen aus den Eliminationsreaktionen der Abkömmlinge der Carbonsäureamiden; die Abspaltung von Chlor aus α -Chlorimidchloriden,³⁾ die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Imidchloriden⁴⁾ und die direkte Entwässerung von Säureamiden.⁵⁾

Wie vor kurzem in der Kurzmittelung erwähnt,⁶⁾ haben wir bei Untersuchungen über den nucleophilen Angriff an 2, 2-Dichloraziridine einen neuen ergiebigen Weg zur Gewinnung der Ketenimine aufgefunden, was in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden soll.

Ergebnisse

Bei der Einwirkung von Chloroform und Natrium-*t*-butoxide auf Diphenylmethylenaryamine in *n*-Hexan und Benzol bei Raumtemperatur entstehen in guten Ausbeuten 1, 3, 3-Triaryl-2, 2-dichloraziridine (I), die in der Tabelle 1 aufgeführt sind.

Wenn man Ia, Ib und Ic in Xylol eine Stunde unter Rückfluss oder ohne Lösungsmittel eine Weile bei etwa 150°C erhitzt, ergibt sich die Isomerisierung zur α -Chlorimidchloriden (II). Mit Hilfe des IR-Spektrums ist es gefunden, dass rohes 1-Tolylaziridin (Ib) schon mit seinem isomeren Körper (IIb) verunreinigt ist. Die infrarote Bande bei 1380—1400 cm⁻¹ von I ist charakteristisch für diese Klasse des Aziridins. Bei den α -Chlorimidchloriden verschwindet diese Bande, und sie weisen das starke Dublett zwischen 1660—1690 cm⁻¹, das ohne Zweifel zur C=N-Bindung



zugeschrieben wird; ebenso wie im Fall von α -

Halocarbonyl-Verbindungen⁷⁾ bringen *cis*- und *gauche*-Formen der Chlorimidchloriden die Verzweigung der Bande hervor, wegen der Wechselwirkung von den beiden C-Cl- und C=N-Bindungen.

I und II werden beide glatt zu entsprechenden Benzilsäureaniliden (III) hydrolysiert. Die nicht zu reinigenden Derivate (Ic und Id) wurden durch die IR-Spektren und durch die Hydrolyse in Aniliden (III) charakterisiert.

Bei der Behandlung von I mit überschüssigem Natriumjodid bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss in Aceton haben wir bemerkenswerterweise die Entstehung von Keteniminen aufgefunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Diese Umwandlung ist zwar mit der von Stevens und French gefundenen Entchlorierung von α -Chlorimidchloriden²⁾ (II→IV) sehr verwandt, jedoch kann unser Verfahren wegen der zugänglicheren Ausgangsmaterialien und der weniger präparativen Stufe begünstigt werden.

Ferner haben wir versucht, Zinkstaub in Aceton oder in Dimethylformamid oder Magnesiumspäne in Gegenwart von katalytischer Mengen Methyljodid in Tetrahydrofuran als Entchlorierungsmittel auszunutzen, aber wegen der unangenehmen Entstehung von harzigem Produkte sind diese Verfahren nicht vorteilhaft, obwohl die Bildung vom Ketenimin nach den IR-Spektren (etwa 2000 cm⁻¹) bestätigt wurde.

Während unserer Untersuchungen der Reaktionen von 2, 2-Dichloraziridinen haben Greenwald und Deyrup den Umwandlungsverlauf von 2-Monochloraziridinen mitgeteilt.⁸⁾ Sie beobachteten den S_N1-Mechanismus für die nucleophilen Reaktionen der Monochlorverbindungen, und als ein Zwischenprodukt nahmen sie das Aziridinyli-Kation an, das auch Brooks und andere bei ihren Untersuchungen über die Hydrolyse von 1, 3-Diphenyl-2, 2-dichloraziridine als ein Ionpaar vorgeschlagen haben.⁹⁾ Die letzteren Autoren haben beobachtet, dass es sich bei der Hydrolyse von 1-(*para*-substituierten Phenyl)-3-phenyl-2, 2-dichloraziridin um grösseren rho-Wert der Hammettschen Gleichung, -4.9, handelt.

Qualitativ wurde auch die gleiche Neigung bei der Umsetzung von 1, 3, 3-Triaryl-2, 2-dichloraziridine mit Natriumjodid beobachtet, wenn man auf die Reaktionsbedingungen ein Auge hat; während Ib bzw. Ib (X=*p*- bzw. *m*-CH₃) schon bei Raumtemperatur die Reaktion vollendet, ist das Erhitzen unter Rückfluss in Aceton bei der Umsetzung von Ic bzw. Ic (X=*p*- bzw. *m*-Cl) notwendig, und Ia (X=H) reagiert etwas langsamer

2) W. S. Wadsworth, Jr., und W. D. Emmons, *J. org. Chem.*, **29**, 2816 (1964).

3) C. L. Stevens und J. C. French, *J. Am. chem. Soc.*, **75**, 657 (1953).

4) C. L. Stevens und J. C. French, *ebenda*, **76**, 4398 (1954).

5) C. L. Stevens und G. H. Shinghal, *J. org. Chem.*, **29**, 34 (1964).

6) K. Ichimura und M. Ohta, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 807.

7) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules," John Wiley & Sons, Inc., New York (1958), S. 139 und 400.

8) J. A. Deyrup und R. B. Greenwald, *J. Am. chem. Soc.*, **87**, 4538 (1965).

9) R. E. Brooks, J. O. Edwards, G. Levey und F. Smyth, *Tetrahedron*, **22**, 1279 (1966).

TABELLE 1. 1, 3, 3-Triaryl-2, 2-Dichloraziridine (I)

X	Schmp. °C	Ausb. %	IR-Spektr. (KBr), cm ⁻¹
a) H	97—98* ¹	63	1392
b) <i>p</i> -CH ₃ * ²	98—101	66	1400
c) <i>p</i> -Cl* ³	91.5—94	77	1390
d) <i>m</i> -CH ₃ * ⁴	Öl	(98)	1385
e) <i>m</i> -Cl* ⁵	Öl	(95)	1380

*¹ Ber. Schmp. 95—96°C.¹⁰⁾*² Gef.: C, 71.43; H, 5.06; N, 4.13%. Ber. für C₂₁H₁₇NCl₂: C, 71.19; H, 4.83; N, 3.95%.*³ Gef.: C, 63.85; H, 4.04; N, 4.03%. Ber. für C₂₀H₁₄NCl₃: C, 64.11; H, 3.77; N, 3.74%.*⁴ Benzilsäure-*m*-toluid vom Schmp. 161.5—162.5°C. Gef.: C, 77.88; H, 6.12; N, 4.77%. Ber. für C₂₁H₁₉NO₂·½H₂O: C, 77.27; H, 6.18; N, 4.29%.*⁵ Benzilsäure-*m*-chloranilid vom Schmp. 188—189°C. Gef.: C, 69.58; H, 4.88; N, 4.11%. Ber. für C₂₀H₁₆NO₂Cl: C, 69.46; H, 4.60; N, 4.05%.TABELLE 2. *N*-ARYL- α -CHLORDIPHENYLACETIMID-CHLORIDE (II)

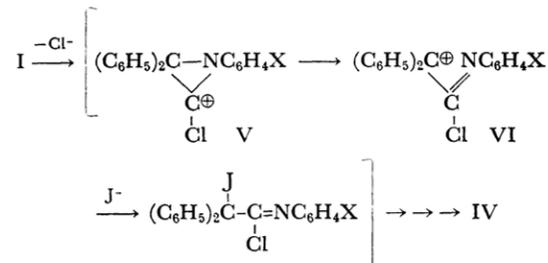
X	Schmp. °C	Analysenwert					
		Gef.			Ber.		
		C	H	N	C	H	N
a) H	70—71	69.87	5.07	4.71	70.60	4.41	4.12
b) <i>p</i> -CH ₃	92.5—94* ¹	71.74	5.11	4.19	71.19	4.83	3.95
c) <i>p</i> -Cl	106—107	63.93	3.99	3.99	64.11	3.77	3.74

*¹ Ber. Schmp. 92.5—94°C.³⁾TABELLE 3. *N*-ARYLDIPHENYLKETENIMINE (IV)

X	Schmp. °C	Ausb. %
a) H	49—50* ¹	95
b) <i>p</i> -CH ₃	80—83* ²	95
c) <i>p</i> -Cl* ³	72—73.5	91
d) <i>m</i> -CH ₃ * ⁴	Öl	(97)
e) <i>m</i> -Cl* ⁵	Öl	(83)

*¹ Ber. Schmp. 54—56°C.¹⁾*² Ber. Schmp. 82—83°C.⁵⁾*³ Gef.: C, 78.88; H, 4.88; N, 4.72%. Ber. für C₂₀H₁₄NCl: C, 79.07; H, 4.64; N, 4.61%.*⁴ Diphenylelessigsäure-*m*-toluid vom Schmp. 129—131°C. Gef.: C, 83.49; H, 6.35; N, 4.78%. Ber. für C₂₁H₁₉NO: C, 83.69; H, 6.35; N, 4.65%.*⁵ Diphenylelessigsäure-*m*-chloranilid vom Schmp. 156—158°C. Gef.: C, 74.92; H, 5.20; N, 4.41%. Ber. für C₂₀H₁₆NOCl: C, 74.63; H, 5.02; N, 4.36%.

als Ib bzw. Id. Dieser von den im *N*-Phenylkern befindlichen Substituenten abhängige Unterschied sollte dadurch erklärt werden, dass die Elektron Donator Substituenten die Entstehung des Aziridinyl-Kations günstiger machen könnten. Die sterisch gehinderte Annäherung von Jodidanion an



Kohlenstoff-2 des Aziridinrings und die Stabilisierung des Imidchlorid-Kations (VI) durch die beiden Phenylreste dürften für die hier angegebenen Reaktionsverlauf wesentliche Rolle spielen; 1, 3-Diphenyl-2, 2-dichloraziridin ist ferner reaktions-träger gegen Natriumjodid als 1, 3, 3-Triaryl-2, 2-dichloraziridin; bei Umsetzung des ersteren unter zweistündigem Rückfluss in Aceton wird die 30%-ige Ausgangssubstanz zurückgewonnen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Hitachi Infrared Spectrophotometer EPI-S2 aufgenommen. Die Lösungsmitteln wurden in üblichen Weisen gereinigt und über Natriumdraht abgetrocknet, ausser Aceton, das über wasserfreies Kaliumcarbonat getrocknet wurde. *t*-Butanol wurde über Natrium destilliert. Die Schmelzpunkte wurden alle auf dem heissen Block bestimmt.

Diphenylmethylenarylamine. Diphenylmethylen-*p*- und *m*-toluidin und Diphenylmethylen-*m*-chloranilin sind in mässigen Ausbeuten nach der Reddelienschen Methode¹¹⁾ dargestellt. Im Gegensatz zu ihrer unbefriedigenden Ausbeuten bei seiner Methode, wenn auch unter den modifizierten Bedingungen, sind Diphenylmethylenanilin und Diphenylmethylen-*p*-chloranilin bei der Umsetzung von Benzophenondichlorid mit der berechneten Mengen Arylamin in 77%- bzw. 81%-igen Ausbeuten erhalten. Diphenylmethylen-*p*-chloranilin als gelbe Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 86—90°C. Gef.: C, 78.30; H, 4.90; N, 4.97%. Ber. für C₁₉H₁₄NCl: C, 78.20; H, 4.84; N, 4.80%. Diphenylmethylen-*m*-chloranilin als gelbe Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 73.5—75°C. Gef.: C, 78.13; H, 4.98; N, 5.09%. Ber. für C₁₉H₁₄NCl: C, 78.20; H, 4.84; N, 4.80%.

Synthese von 1, 3, 3-Triaryl-2, 2-dichloraziridin (I). 1, 3, 3-Triphenyl-2, 2-dichloraziridin (Ia) (eine typische Prozedur zur Herstellung von I). Man versetzt 1.40 g Natrium mit 50 ml *t*-Butanol unter Rückfluss. Nach Abdestillieren vom überschüssigen Alkohol trocknet man das Alkoholat unter dem verminderten Druck ab. Man versetzt 7.27 g Chloroform in 20 ml *n*-Hexan tropfenweise zu dem verpulverten

10) L. A. Deyrup und R. B. Greenwald, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 321.11) G. Reddelien, *Ber.*, **42**, 4759 (1909); *ebenda*, **46**, 2718 (1914).

Alkoholat und 11.90 g Diphenylmethylenanilin in 80 ml Benzol und 20 ml *n*-Hexan bei etwa 5°C unter Eiskühlung im Stickstrom zu. Das Gemisch wird 30 Min unter Eiskühlung und weiter 7 Std bei Raumtemperatur gerührt und lässt sich über Nacht stehen. Man behandelt das Reaktionsgemisch mit aktivierter Kohle unter gelindem Erwärmen (etwa 40°C), macht die Lösung von dem Niederschlag frei, die mit Chloroform nachgewaschen wird. Die vereinigte Lösung wird sofort ehe der Kristallisation mit 10 ml *n*-Hexan verdünnt und lässt sich bei Raumtemperatur stehen. Man erhält 9.61 g 1, 3, 3-Triphenyl-2, 2-dichloraziridin als farblose Kristalle vom Schmp. 91.0—93.0°C, die für weitere Umsetzung benutzbar sind. Aus der Mutterlauge werden 2.49 g gelbliche Prismen erhalten, die fast aus dem Ausgangsmaterial bestehen. Nach dem Kochen der Kristalle in Dioxan und Wasser ist Benzilsäureanilid erhältlich, Schmp. 174—176°C (Ber. Schmp. 175°C).

1-(p-Tolyl)-2, 2-dichlor-3, 3-diphenylaziridin (Ib). Nach der analogen Behandlung wie oben erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 92—96°C, deren IR-Spektrum wohl die Anwesenheit vom α -Chlorimidchlorid zeigt, und die zur Herstellung des Ketenimins aber von keiner Störung sind. Nach zweimaligem vorsichtigem Umkristallisieren aus *n*-Hexan für die Mikroanalyse schmelzen die farblose Prismen bei 98—101°C. Bei Erhitzen des rohen Produkts in Dioxan und Wasser ist Benzilsäure-*p*-toluid erhältlich. Schmp. 194—196°C (Ber. Schmp. 188—189°C).

Die thermische Isomerisierung von 2, 2-Dichloraziridinen (I) in α -Chloridiphenylacetimidchloriden (II). *N-Phenyl- α -chlordiphenylacetimidchlorid (IIa)*. Man kocht 1.66 g 1, 3, 3-Triphenyl-2, 2-dichloraziridin (Ia) in Xylol eine Std. Nach Entfernung von 0.02 g strukturunbekannten orangen Nadelchen dampft man die Lösungsmittel im Vakuum ein, löst den öligen Rückstand in 1 ml *n*-Hexan auf und lässt stehen. Man erhält 1.18 g *N*-Phenyl- α -chlordiphenylacetimidchlorid (IIa) als farblose Prismen vom Schmp. 67—70°C und 0.11 g Kristalle vom Schmp. 60.5—67.5°C weiter aus der Mutterlauge, die aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. IR-Spektrum (KBr): 1660 (m), 1680 (s) cm^{-1} . Beim Kochen der Kristalle in Dioxan und Wasser sind farblose Kristalle vom Schmp. 172—174°C erhältlich, die bei Mischprobe mit oben erhaltenem Benzilsäureanilid keine Schmp.-Depression zeigen.

N-(p-Tolyl)- α -chlordiphenylacetimidchlorid (IIb). Man erhitzt Ib bei 135—140°C auf dem Ölbad 10 Min. Nach Abkühlung versetzt man mit 2.5 ml *n*-Hexan die

Schmelze und behandelt mit aktivierter Kohle und erhält 0.39 g IIb als farblose Prismen vom Schmp. 92.5—94.0°C. IR-Spektrum (KBr): 1680 (s), 1692 (s) cm^{-1} . Das Kochen der Kristalle in Dioxan-Wasser liefert farblose Kristalle, die bei 193—195°C schmelzen und keine Depression bei der Mischprobe mit oben erhaltenem Benzilsäure-*p*-toluid ergibt.

N-(p-Chlorphenyl)- α -chlordiphenylacetimidchlorid (IIc). Man erhitzt Ic auf dem Ölbad etwa 150°C eine Weile und behandelt wie oben.

Synthese von Keteniminen bei Umsetzung von 2, 2-Dichloraziridinen (I) mit Natriumjodid. Man löst 2, 2-Dichloraziridine (I) in Aceton auf und setzt in die Lösung überschüssiges wasserfreies Natriumjodid (fünf- bis achtmal) zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur kocht man die Lösung unter gelindem Rückfluss während anderthalbe Std. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird mit *n*-Hexan nachgewaschen. Man wäscht das Filtrat mit eiskaltem verd. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung zur Entfernung von Jod. Nach zweimaligem Waschen der organischen Schicht mit Eiswasser trocknet man die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat ab und dampft die Lösungsmittel im Vakuum ein. Man erhält Ketenimin als den Rückstand. IVa und IVb wurden mit den authentischen Proben mittels den IR-Spektren identifiziert. Die kristallinen Ketenimine löst man aus *n*-Hexan um. Wegen ihrer missgelungenen Vereinigung weder durch Kristallisation oder durch Destillation wurden IVD und IVE in Aceton - 2 N Salzsäure hydrolysiert unter Bildung von den entsprechenden Diphenylessigsäureamiden. Diphenylessigsäure-*m*-chloranilid wurde in 63%-iger Ausbeute aus Diphenylmethylen-*m*-chloranilid erhalten.

Einwirkung von Natriumjodid auf 1, 3-Diphenyl-2, 2-dichloraziridin. Man kocht 2.64 g 1, 3-Diphenyl-2, 2-dichloraziridin vom Schmp. 97.5—98.5°C und 12.0 g Natriumjodid in 40 ml Aceton 3 Std unter Rückfluss, versetzt das Reaktionsgemisch nach Abkühlung mit *n*-Hexan und nützt den Niederschlag ab. Die organische Schicht wird mit verd. wässr. Natriumthiosulfat-Lösung und Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels erhält man 0.76 g Kristalle, die bei etwa 85°C schmelzen und mit Hilfe des IR-Spektrums mit dem Ausgangsmaterial identifiziert wird. Eindampfen der Mutterlauge erhält man ein dunkelbraunes Öl, das Ketenimin und das Ausgangsmaterial enthält, was neben den Banden des letzteren die charakteristischen Bande bei 2050 cm^{-1} vom C=C=N-System im IR-Spektrum feststellt.