

Reaktionen von Dichloro- und Trichloro-Verbindungen mit aktivierten Nitrilen; I. Synthese von *N*-Polychloroalkylimid-chloriden

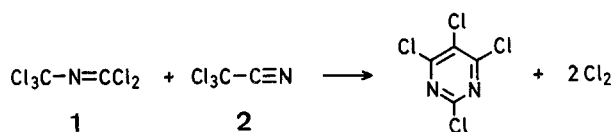
K. FINDEISEN*, K. WAGNER

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der BAYER AG, D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

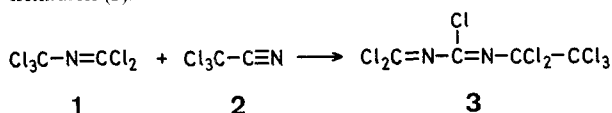
Nitrile wie Chlorcyan^{1,2}, Trichloroacetonitril³, Dichloromalodinitril⁴ und 2,2,3-Trichloropropionitril addieren unter speziellen Reaktionsbedingungen Chlor, Phosphor-chloride⁵ oder Acyl-chloride⁶; ebenso verhalten sich Cyanate⁷.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß auch reaktionsfähige Dichloro- und Trichloro-Verbindungen in Gegenwart von Lewis-Säuren zu Additionen an diese Nitrile befähigt sind. Als besonders geeignet erwiesen sich die 1,3,3-Trichloro-2-azapropene, Benzotrichloride, Benzyliden-chloride und Trichloromethoxybenzole. Die zu Heterocyclen führenden Reaktionen werden in einer weiteren Veröffentlichung behandelt⁸.

Trichloroacetonitril (2) reagiert mit *N*-Trichloromethylcarbimid-dichlorid (Trichloromethylisocyanid-dichlorid, 1) unter drastischen Bedingungen (4 h/300°) unter Ringschluß zu 2,4,5,6-Tetrachloropyrimidin^{9,10}.



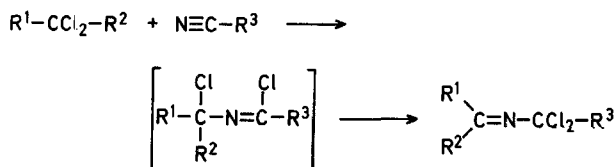
Bei niedriger Temperatur erfolgt in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid der erste Schritt der Reaktion, die Addition von 1 an die durch die Cl-Atome aktivierte Nitril-Gruppe von 2; anschließende Chlorotropie ergibt Octachloro-2,4-diaza-1,3-hexadien (3).



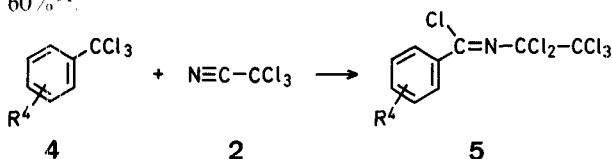
Analog verläuft die Addition von 1 an 2,2,3-Trichloropropionitril.

Diese Reaktion ist nicht auf 1 beschränkt, sondern läßt sich auf eine Reihe Chloro-Verbindungen übertragen, die am endständigen C-Atom mindestens zwei Cl-Atome besitzen. In Gegenwart von Lewis-Säuren reagieren diese Chloro-Verbindungen mit elektronegativen substituierten Nitrilen unter Addition eines Cl-Atoms an die Nitril-Gruppe. Es schließt

sich eine Chlorotropie an. Das Ergebnis unserer Untersuchungen läßt sich durch die folgende allgemeine Reaktionsgleichung veranschaulichen.

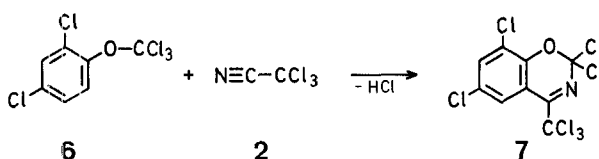


Die Trichloromethyl-Gruppe in 1 ist in ihrer Reaktionsfähigkeit mit einer Trichloromethyl-Gruppe an einem Aren vergleichbar. Bei der Übertragung dieser Umsetzung auf Benzotrichloride (4) erhielten wir die erwarteten *N*-Pentachloroethylbenzimidoyl-chloride (5) in Ausbeuten bis zu 60%¹¹.

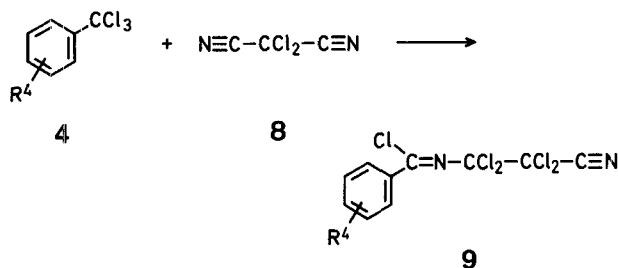


R⁴ = Alkyl, Hal

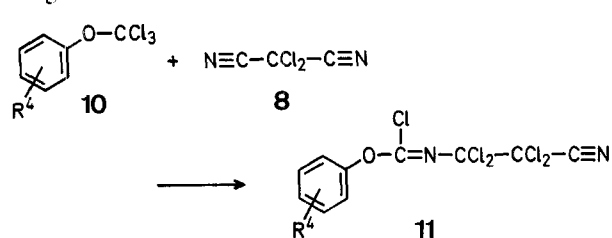
Aufgrund ihrer hohen Reaktivität sind auch Trichloromethoxybenzole zur Addition an aktivierte Nitrile befähigt. So reagiert 2,4-Dichlorotrichloromethoxybenzol (6) mit Trichloroacetonitril (2) ebenfalls unter Addition; das Zwischenprodukt stabilisiert sich jedoch durch Cyclisierung unter Chlorwasserstoff-Eliminierung zu einem 1,3-Benzoxazin (7).



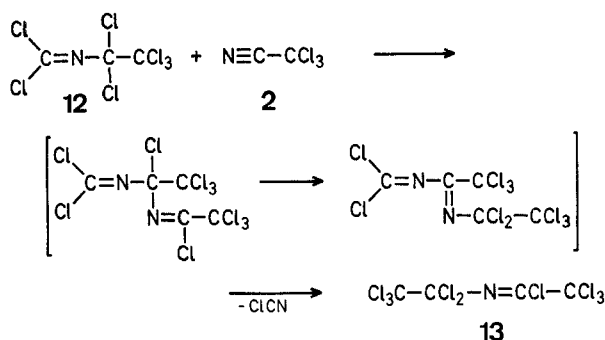
Die Umsetzung von Trichloromethylbenzolen (4) mit Dichloromalodinitril (8) ergibt *N*-(3-Nitritotetrachloropropyl)-benzimidoyl-chloride (9) in Ausbeuten bis über 80%.



Analog können Trichloromethoxybenzole (10) mit Dichloromalodinitril (8) zu den Carbimidsäure-chlorid-estern 11 [Aryl-*N*-(3-nitritotetrachloropropyl)-carbimidochloride] umgesetzt werden.



Die Übertragung dieser Reaktionen auf *N*-Pentachloroethylcarbimid-dichlorid (Pentachloroethylisocyanid-dichlorid, 12) und Trichloroacetonitril (2) ergibt in guten Ausbeuten *N*-Pentachloroethyltrichloroacetimidoyl-chlorid (13),



während die Übertragung auf *N*-(α,α -Dichlorobenzyl)-carbidim-dichlorid und Trichloroacetonitril (**2**) in etwas schlechterer Ausbeute *N*-Pentachloroethylbenzimidoyl-chlorid (**5**, $R^4 = \text{H}$) ergibt.

Octachloro-2,4-diaza-1,3-hexadien (**3**):

Trichloroacetonitril (**2**; 290 g, 2 mol) und *N*-Trichloromethylcarbidim-dichlorid (**1**; 430 g, 2 mol) werden unter Rühren mit Eisen(III)-chlorid (1 g) versetzt und das Gemisch langsam auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur tritt eine schwach exotherme Reaktion ein; nach deren Abklingen wird 20 min auf 140° erhitzt und das Produkt **3** durch Destillation gereinigt; Ausbeute: 520 g (72%); Kp: 150–160°/12 torr.

$\text{C}_4\text{Cl}_8\text{N}_2$	ber.	C 13.34	N 7.78	Cl 78.85
(359.7)	gef.	13.30	7.85	78.50

1,1,3,5,5,6,6,7-Octachloro-2,4-diaza-1,3-heptadien:

Analog vorstehender Arbeitsvorschrift aus *N*-Trichloromethylcarbidim-dichlorid (**1**; 43 g, 0.2 mol) und 2,2,3-Trichloropropanitril (31.7 g, 0.2 mol); Ausbeute: 45.4 g (62%); Kp: 152–160°/15 torr.

$\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_8\text{N}_2$	ber.	C 16.07	H 0.53	N 7.49	Cl 75.90
(373.7)	gef.	16.10	0.75	7.30	75.60

N-Pentachloroethylbenzimidoyl-chlorid (**5**, $R^4 = \text{H}$):

Benzotrichlorid (**4a**; 39.1 g, 0.2 mol) und Trichloroacetonitril (**2**; 28.9 g, 0.2 mol) werden mit Aluminiumchlorid (2 g) versetzt und das Gemisch schnell auf 105° erhitzt. Innerhalb von 3 h wird die Innentemperatur allmählich auf 130° gesteigert und das Gemisch 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Der Ansatz wird destilliert und das rohe *N*-Pentachloroethylbenzimidoyl-chlorid aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute: 38 g (55%); Kp: 165–175°/0.03 torr; F: 137–138° (Lit.¹², F: 138°).

N-Pentachloroethyl-2,4-dichlorobenzimidoyl-chlorid (**5**, $R^4 = 2,4\text{-di-Cl}$):

Analog vorstehender Arbeitsvorschrift aus 2,4-Dichlorobenzotrichlorid (**4**, $R^4 = 2,4\text{-di-Cl}$; 53 g, 0.2 mol) und Trichloroacetonitril (**2**; 29 g, 0.2 mol); Ausbeute: 50 g (61%); F: 154°.

2,2,6,8-Tetrachloro-4-trichloromethyl-2H-1,3-benzoxazin (**7**):

2,4-Dichlorotrichloromethoxybenzol (**6**; 70 g, 0.25 mol) und Trichloroacetonitril (**2**; 36.1 g, 0.25 mol) werden mit Eisen(III)-chlorid (1 g) versetzt und das Gemisch innerhalb von 1 h auf 120° erhitzt. Es wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt, nach dem Erkalten im Vakuum destilliert und das Destillat aus Petrolether umkristallisiert. Das Produkt ist sehr hydrolyse-anfällig; Ausbeute: 60 g (62%); Kp: 155–165°/0.03 torr; F: 71°.

$\text{C}_9\text{H}_2\text{Cl}_6\text{NO}$	ber.	C 27.84	H 0.51	N 3.60	O 4.11	Cl 63.92
(388.3)	gef.	27.6	0.3	3.85	4.30	64.0

Mol.-Gew.: ber. 388.25 gef. 390 (osmometrisch).

N-(3-Nitrilotetrachloropropyl)-benzimidoyl-chlorid (**9**, $R^4 = \text{H}$):

Ein Gemisch von Dichloromalodinitril (**8**; 27 g, 0.2 mol), Benzotrichlorid (**4**, $R^4 = \text{H}$; 39 g, 0.2 mol) und Aluminiumchlorid (3 g) wird innerhalb von 30 min auf 140° erwärmt und dann 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch erstarrt beim Abkühlen. Das feste Produkt wird aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute: 51.6 g (78%); F: 125°.

I.R. (KBr): $\nu_{\text{max}} = 2250; 1620 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 7.5$ (m, 3H); 8.2 ppm (m, 3H).

N-(3-Nitrilotetrachloro)-(4,5,6-trichloro-2-pyrimidyl)-benzimidoyl-chlorid (**9**, $R^4 = 4,5,6\text{-trichloro-2-pyrimidyl}$):

Analog vorstehender Arbeitsvorschrift aus 4,5,6-Trichloro-2-(4-trichloromethylphenyl)-pyrimidin (75.4 g, 0.2 mol) und Dichloromalodinitril (**8**; 27 g, 0.2 mol); Ausbeute: 66.5 g (65%); F: 227–228° (aus Toluol).

4-Chlorophenyl-*N*-(3-nitrilotetrachloropropyl)-carbimidochloridat [**5**-(4-Chlorophenoxy)-2,2,3,3,5-pentachloro-4-aza-4-pentennitril; **11**, $R^4 = 4\text{-Cl}$]:

Ein Gemisch von Dichloromalodinitril (**8**; 67.5 g, 0.5 mol) und 4-Chlorotrichloromethoxybenzol (**10**, $R^4 = 4\text{-Cl}$; 123 g, 0.5 mol) wird mit Eisen(III)-chlorid (3 g) versetzt und langsam auf 70° erwärmt, wobei eine schwach exotherme Reaktion einsetzt. Die Innentemperatur wird auf 120° gesteigert. Bei dieser Temperatur wird 30 min weitergerührt. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation im Vakuum isoliert; Ausbeute: 168 g (88%); Kp: 158–162°/0.25 torr.

I.R. (Film): $\nu_{\text{max}} = 2255; 1660 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (d, 2H); 7.4 ppm (d, 2H).

2,4-Dichlorophenyl-*N*-(3-nitrilotetrachloropropyl)-carbimidochloridat (**11**, $R^4 = 2,4\text{-di-Cl}$):

Analog vorstehender Arbeitsvorschrift aus 2,4-Dichlorotrichloromethoxybenzol (**10**, $R^4 = 2,4\text{-di-Cl}$; 56 g, 0.2 mol) und Dichloromalodinitril (**8**; 27 g, 0.2 mol); Ausbeute: 69 g (83%); Kp: 140°/0.05 torr; F: 69° (aus Petrolether).

I.R. (Film): $\nu_{\text{max}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 7.3$ (m, 2H); 7.45 ppm (t, 1H).

N-Pentachloroethyl-trichloroacetimidoyl-chlorid (**13**):

Ein Gemisch von *N*-Pentachloroethylcarbidim-dichlorid (**12**; 59.7 g, 0.2 mol), Trichloroacetonitril (**2**; 28.9 g, 0.2 mol) und Eisen(III)-chlorid (1 g) wird 1 h auf 100° erwärmt. Es setzt eine exotherme Reaktion ein, und die Temperatur steigt auf 170°. Nach dem Ende der Gas-Entwicklung wird der erkaltete Rückstand aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute: 60 g (78%); F: 71–73° (Lit.¹³, F: 73°).

N-Pentachloroethylbenzimidoyl-chlorid (**5**, $R^4 = \text{H}$):

Analog vorstehender Arbeitsvorschrift aus *N*-(α,α -Dichlorobenzyl)-carbidim-dichlorid (51.4 g, 0.2 mol) und Trichloroacetonitril (**2**; 29 g, 0.2 mol); Ausbeute: 38 g (56%); F: 136–138° (Lit.¹², F: 138°).

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. Otto Bayer zum 75. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 22. Juli 1977
(überarbeitete Fassung: 22. August 1977)

* Korrespondenzautor.

¹ H. Hagemann, D. Arlt, I. Ugi, *Angew. Chem.* **81**, 572 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 606 (1969).

² H. Hagemann, *Brit. Patent* 1 169 158 (1968), Bayer AG; C.A. **72**, 42858 (1970).

³ W. P. Trompen, J. Geevers, J. T. Hackmann, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 458 (1971).

⁴ E. Ott, B. Löpmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 1260 (1922).

⁵ V. I. Shevchenko, P. P. Kornuta, N. D. Bodnarchuk, A. V. Kirsanov, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 730 (1966); *J. Gen. Chem.* **36**, 743 (1966).

⁶ D. Pawellek, *Angew. Chem.* **78**, 908 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 845 (1966).

⁷ E. Grigat, *Angew. Chem.* **84**, 1008 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 949 (1972).

⁸ K. Findeisen, K. Wagner, *Synthesis* **1978**, 40.

⁹ R. Braden, K. Findeisen, H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* **82**, 78 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9**, 65 (1970).

¹⁰ K. Findeisen, K. Wagner, H. Holtschmidt, *Synthesis* **1972**, 599.

- ¹¹ K. Findeisen, *German Patent (DOS)* 2213864 (1972), Bayer AG; *C.A.* **79**, 146259 (1973).
- ¹² E. Degener, H. G. Schmelzer, H. Holtschmidt, *German Patent (DBP)* 1193033 (1965) $\equiv$ *Belg. Patent* 646959, Bayer AG; *C.A.* **63**, 9866 (1965).
- ¹³ *Neth. Patent Appl.* 6516622 (1966), Bayer AG; *C.A.* **65**, 20152 (1966).