

NOTES

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN VOL. 43 1874—1875 (1970)

Notiz zur Umsetzung des Ketenimins

Kunihiro ICHIMURA*¹ und Masaki OHTA*Laboratorium für Organische Chemie, Tokyo Institut für Technologie, Tokyo, Meguro-ku, Ookayama*

(Eingegangen am 20. September, 1969)

Bekanntlich ist, daß das Ketenimin sich als so starkes Elektrophil wie andere Heteroallene verhält, und vor kurzem haben wir die Addition der aktiven Methylenverbindungen an Ketenimin beschrieben.¹⁾ In dieser Arbeit wollen wir einige Beispiele der nucleophilen Addition an Ketenimine angeben.

Wenn man Schwefelwasserstoff in die benzolische Lösung des *N*-(*p*-Tolyl)diphenylketenimin in Gegenwart des Triäthylamins einleitet, so wird *N*-(*p*-Tolyl)diphenylthioacetamid erhalten. In Abwesenheit der Base war die Reaktion beträchtlich langsam.

Im Zusammenhang der Entschwefelung des Thioharnstoffs zu Carbodiimid²⁾ haben wir dann das Zurückgewinnen des Ketenimins durch die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Thioamid versucht, und jedoch nur ein strukturunbekanntes entschwefeltes Produkt erhalten.

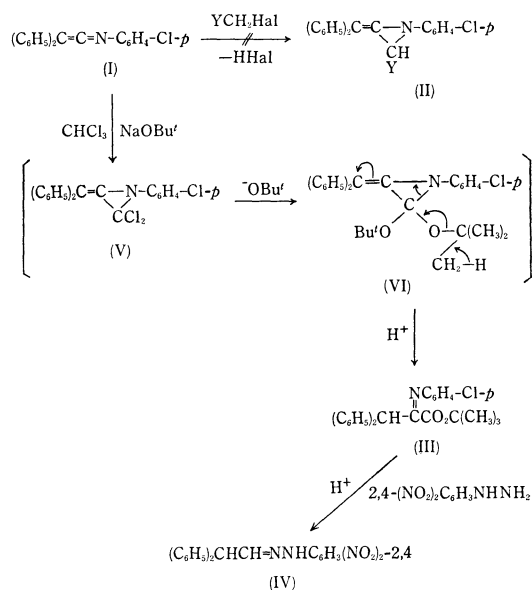
Dieartige Bildung der kummulierten Doppelbindungen wurde ja bei der Umsetzung des *N*-Methyldiphenylthioacetamids mit Quecksilberoxyd beobachtet, während Effenberger nur das entsprechende Säureamid bei der Einwirkung des Quecksilberoxyds auf *N*-Phenyl-bis(äthoxycarbonyl)thioacetamid isoliert hatte.³⁾

Nach den Ergebnissen der Anlagerung der aktiven Methylenverbindungen an Ketenimin könnte man die Entstehung des Diphenylmethylenaziridins durch die Addition-Elimination-Reaktion erwarten, wenn man das Ketenimin mit der aktiven α -Halomethylenverbindung in Gegenwart der Base reagieren läßt. Bei Benutzung des Phenacylbromids, Chloressigsäureesters sowie Benzylpyridiniumsalzes konnte man aber keine einheitliche Substanz isolieren.

Bei der Umsetzung des (*p*-Chlorphenyl)diphenylketenimin mit Chloroform in Gegenwart von

Natrium-*t*-butoxyd wurde α -(*p*-Chlorphenylimino)- β,β -diphenylpropionsäure-*t*-butylester in geringer Ausbeute erhalten, dessen Struktur auf der Elementaranalyse und dem infraroten Spektrum beruht. Das *t*-Butylester III liefert durch saure Hydrolyse-*p*-Chloranilin, und die Umwandlung des Esters in 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Diphenylacetaldehyds (IV) stützt weiter dessen Struktur. Das *t*-Butylester bildet sich vermutlich über Diphenylmethylenchloraziridin V, das nach der Bildung vom Laktamacetal VI durch Abspaltung des C-N-Bindung des Dreirings in das isolierte Produkt umgewandelt würde.

Dieartige Umsetzung in Gegenwart des Natriummethylats liefert nicht das entsprechende Methyl-ester, sondern *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylacetimid-*t*-methylester.



Beschreibung der Versuche

***N*-(*p*-Tolyl)diphenylthioacetamid.** Man leitet 20 min Schwefelwasserstoff in die benzolische Lösung

*¹ Neue Anschrift: Institut für Polymer- und Faserforschung, Yokohama, Kanagawa-ku, Sawatari 4.

1) K. Ichimura und M. Ohta, Dieses Bulletin, **40**, 2135 (1967).

2) R. Herbeck und M. Pezzati, *Ber.*, **71**, 1933 (1938).

3) F. Effenberger, *Angew. Chem.*, **75**, 496 (1962).

ein, die 0.50 g *N*-(*p*-Tolyl)diphenylketenimin und 2 ml Triäthylamin enthält. Nach Eindampfen des Lösungsmittels erhält man 0.45 g Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden. *N*-(*p*-Tolyl)diphenylthioacetamid als gelbe Prismen schmilzt zuerst bei 135–140°C und nach der anschließenden Erstarrung schließlich bei 190–191°C. Gef: C, 79.46; H, 6.67; N, 4.74%. Ber für $C_{21}H_{19}NS$: C, 79.47; H, 6.03; N, 4.41%.

Das Thioamid liefert die strukturunbekannten schwefelten farblosen Nadeln vom Schmp 184–185°C bei Einwirkung des Quecksilberoxyds in Benzol. Gef: C, 60.84; H, 4.76; N, 3.64%.

Einwirkung des Quecksilberoxyds auf *N*-Methyldiphenylthioacetamid. Man kocht die benzolische Lösung von 0.50 g *N*-Methyldiphenylthioacetamid und 1.00 g Quecksilberoxyd, macht sie vom Niederschlag frei und erhält den glassartigen Rückstand, der ja bei 2100 cm^{-1} die starke charakteristische Bande des Ketenimins zeigt.

Umsetzung des *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylketenimins mit Chloroform. In das Gemisch von 1.52 g *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylketenimin (I) und aus 0.28 g Natrium erhaltenem verpulvertem Natrium-*t*-butoxyd in 20 ml Benzol und 20 ml *n*-Hexan setzt man 1.44 g Chloroform in 10 ml *n*-Hexan unter gutem Rühren und Eis-Kochsalzkühlung bei –17––15°C langsam zu, rührt weiter bei Raumtemperatur und läßt das Gemisch über Nacht stehen. Nach Behandlung mit der aktiven Kohle und Filtrieren dampft man die Filtrat unter vermindertem Druck ein und erhält 0.50 g kristallinen Rückstand, der aus *n*-Hexan umgelöst wird. Farblose Nadeln vom Schmp 111–113°C. Gef: C, 73.42;

H, 6.04; N, 3.19%. Ber für $C_{25}H_{24}NO_4Cl$: C, 73.97; H, 5.96; N, 3.45%. IR (KBr): 1710 (s), 1615 (m), 1390 (schw), 1370 (schw), 1155 (s), 1090 (m) cm^{-1} .

Man kocht 0.28 g oben erhaltene Kristalle in 2*N*-Salzsäure-Methanol während 50 min, neutralisiert mit Natriumhydroxyd und extrahiert mit Äther. 0.02 g Kristalle vom Schmp 69–71.5°C werden erhalten und durch Mischprobe mit *p*-Chloranilin identifiziert.

Wenn man die Kristalle vom Schmp. 111–113°C mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol in Gegenwart der katalytischen Mengen Schwefelsäure behandelt, so bildet sich das Hydrazon des Diphenylacetaldehyds (IV) vom Schmp 151°C (Ber. Schmp 150–151°C).⁴ Gef: C, 63.82; H, 4.42; N, 15.38%. Ber für $C_{20}H_{16}N_4O_4$: C, 63.82; H, 4.29; N, 14.89%. IR (KBr): 3270 (m), 1620 (s), 1520 (s), 1340 (s) cm^{-1} .

Versuche zur Umsetzung des *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylketenimins mit Chloroform in Gegenwart von Natriummethylat. In der analogen Weise versetzt man das *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylketenimin mit Chloroform in Gegenwart des trocknen Natriummethylats in Benzol-*n*-Hexan bei –11–18°C. Nach gleicher Aufarbeitung sind die farblosen Kristalle vom Schmp 111–112.5°C erhältlich, die sich mittels IR-Spektrums mit *N*-(*p*-Chlorphenyl)diphenylacetimidatmethylester identifizieren, das bei Einwirkung des Natriummethylats auf das Ketenimin in Methanol hergestellt wird. Gef: C, 74.53; H, 6.16; N, 4.19%. Ber für $C_{21}H_{18}NOCl$: C, 75.10; H, 5.40; N, 4.17%.

4) H. O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3070 (1955).