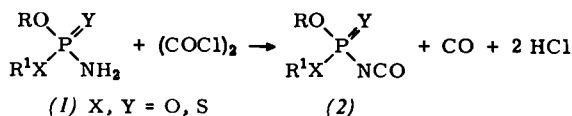


Phosphor(v)-isocyanate

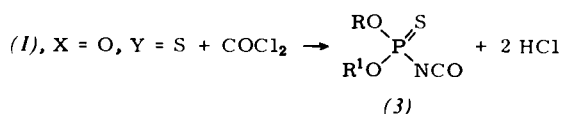
Von L. I. Samaraj, O. I. Kolodjažnij und G. I. Derkatsch^[*]

Vor kurzem berichteten wir^[1] über eine einfache Methode zur Synthese von Phosphor- und Thiophosphorsäure-diester-isocyanaten (2) durch Einwirkung von Oxalsäuredichlorid auf entsprechende Phosphorsäure-diester-amide (1). Die Reaktion führt man in inerten Lösungsmitteln (z.B. CCl₄, Benzol) bei 0 °C durch.



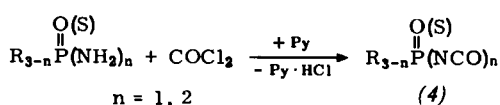
Wir fanden jetzt, daß auch bei Einwirkung von Phosgen auf Thiophosphorsäure-diärylester-amide in siedendem Toluol oder Chlorbenzol Isocyanate (3) entstehen^[2].

Unter gleichen Bedingungen reagieren Phosphorsäure-diärylester-amide nicht. Mit Phosphor- und Thiophosphorsäure-dialkylester-amiden geht die Umsetzung schon bei 0 °C vor sich, die Isocyanate aber werden dabei mit niedrigen Ausbeuten erhalten.



	R	R ¹	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Lit.
(3a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	50	130–134/0,09 Fp = 49–51 °C	—	—	[1]
(3b)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	53	127–129/0,07	1,5688	1,2388	—
(3c)	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	50	137–138/0,07	1,5645	—	[1]

Schließlich haben wir bei der Reaktion der Phosphor(v)-amide mit Phosgen organische Basen (Pyridin, Triäthylamin) als HCl-Acceptoren verwendet. Diese Reaktion – in inertem wasserfreiem Medium bei tiefer Temperatur – eignet sich zur Darstellung verschiedenartiger Phosphor(v)-isocyanate.



(4)	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
(CH ₃ O) ₂ P(S)NCO	75	58–59/8	1,4718	1,2706
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)NCO	73	91–93/14	1,4175	1,1820
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(O)NCO [3]	80	140/0,1	1,5450	—
(C ₆ H ₅ O) ₂ P(S)NCO	45	85/0,8	1,5640	1,3562
ClCH ₂ (<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ O)P(O)NCO	71	126/0,25	1,5294	1,3273

Durch Umsetzung der Phosphor(v)-isocyanate mit Aminen, Alkoholen und Thiolen erhält man substituierte Harnstoffe, Urethane bzw. Thiourethane.

Alle neuen Verbindungen lieferten richtige Ergebnisse der Elementaranalysen sowie passende IR-Spektren.

Eingegangen am 22. April 1968 [Z 780]

[*] L. I. Samaraj, O. I. Kolodjažnij und Prof. Dr. G. I. Derkatsch
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev – 30 (UdSSR), Str. Vladimirska 55

[1] L. I. Samaraj u. G. I. Derkatsch, *Ž. obšč. Chim.* 36, 1433 (1966).

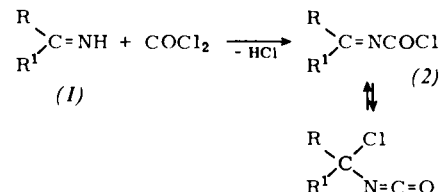
[2] UdSSR-Pat. N III 6305/23 (1967).

[3] A. V. Kirsanov u. I. N. Žmurova, *Ž. obšč. Chim.* 27, 1002 (1957).

α-Halogenalkyl-isocyanate

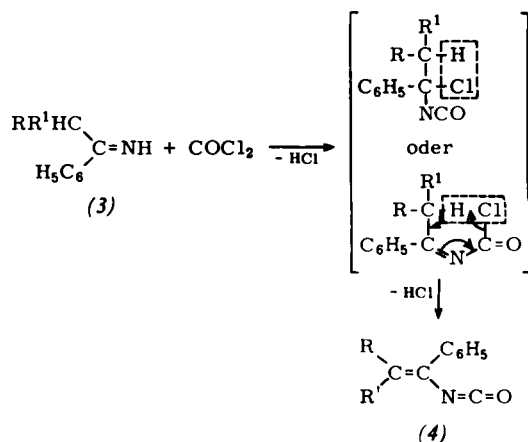
Von L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij und G. I. Derkatsch^[*]

Bei unseren Untersuchungen über organische Isocyanate^[1] fanden wir, daß die Ketimine (1) mit Phosgen (100–110 °C, in inerten Lösungsmitteln) oder Oxalsäuredichlorid (50 bis 60 °C) in der Regel zu *N*-Chlorcarbonyl-ketiminen (2) reagieren (vgl. [2]).



	R	R ¹	Ausb. %	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	n _D ²⁰
(2a)	tert.-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	85	118/9	—	1,5243
(2b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	87	135/0,1	42–45	—
(2c)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	75	141/0,06	—	1,6170
(2d)	C ₆ H ₅	α-C ₁₀ H ₇	80	183/0,05	73–75	—

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus den Ketiminen (3) und Phosgen dagegen die Alkenyl-isocyanate (4). Dabei bilden sich als Zwischenstufen wahrscheinlich α-Chloralkyl-isocyanate.

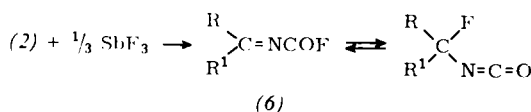


	R	R ¹	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
(4a)	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	70	115–117/7	1,5420	1,0767
(4b)	CH ₃	CH ₃	75	97–98/8	1,5455	1,0373

Bis-ketimine reagieren mit Phosgen zu Bis-isocyanaten.

Die Umsetzung des Ketimins (3), R = H, R¹ = *n*-C₃H₇, mit Oxalsäuredichlorid führt zum 2-Pyrrolin-4,5-dion (5), dunkelrote Prismen, Fp = 143–144 °C aus Benzol, 49% Ausbeute.

Die α -Halogenalkyl-isocyanate (2) sind sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Wasser, Alkohole, Ammoniak, prim. und sek. Amine, Alkoholate, Silbercyanat und Natriumazid verwendet. Mit Antimontrifluorid erhält man bei 120–140 °C *N*-Fluorcarbonyl-ketimine (6).



	R	R ¹	Ausb. (%)	K _p (°C/Torr)	Fp (°C)
(6a)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40	115/0,1	57–59
(6b)	C ₆ H ₅	n-CH ₃ C ₆ H ₄	30	120/0,01	44–46

Die IR-Spektren der Verbindungen (2) und (6) enthalten ausgeprägte Banden bei 2260, 1640 und 1770 cm⁻¹, die auf das Vorhandensein von N=C=O, C=N und einer Halogencarbonylgruppe hinweist. Die Verbindung (2a) liegt, wie die Spektren zeigen, quantitativ in der Isocyanatform vor, dagegen (2d) fast vollständig in der *N*-Chlorcarbonylform. Bei anderen Verbindungen steht die Isocyanatform mit der *N*-Halogencarbonylform im Gleichgewicht. Durch Triäthylamin wird dieses Gleichgewicht zur Isocyanatform verschoben.

Eingegangen am 6. Mai 1968 [Z 783]

[*] L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij u. Prof. Dr. G. I. Derkatsch
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie
der Wissenschaften
Kiew – 30 (UdSSR), Str. Vladimirska 55

[1] L. I. Samaraj, W. A. Bondar u. G. I. Derkatsch, *Angew. Chem.* 79, 897 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 864 (1967).

[2] H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* 74, 848 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 632 (1962).

Ein Generatorsystem für *N*-(2-Chloräthyl)aziridin

Von H. M. Rauen, K. Norpoth und H. Schriewer^[*]

Während Aziridin in beliebigen Mengen für Synthesezwecke zugänglich ist, konnte *N*-(2-Chloräthyl)aziridin präparativ bis jetzt noch nicht dargestellt werden. Wir beschreiben hier ein Generatorsystem zur Gewinnung einer Lösung dieser aktiven Verbindung.

In gepufferter wäßriger Lösung geht *N,N*-Bis(2-chloräthyl)-amin in der ersten Reaktionsstufe durch Cl⁻-Heterolyse in *N*-(2-Chloräthyl)aziridin über ($k = 5,0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 37 °C, pH = 7,2; $k = 12,3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 43 °C, pH = 7,2, jeweils 0,2 M Phosphatpuffer^{[1])}. Die Reaktion läuft jedoch weiter: der hydrolytischen Ringöffnung zu *N*-2-Chloräthyl-*N*-2-hydroxyäthyl-amin folgen erneuter Cl⁻-heterolytischer Ringschluß zu *N*-(2-Hydroxyäthyl)aziridin ($k = 1,0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 37 °C, pH = 7,2; $k = 2,7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; 10^{-3} M , 43 °C, pH = 7,2, jeweils 0,2 M Phosphatpuffer^{[1])} und hydrolytische Ringöffnung zu Diäthanolamin.

Die Geschwindigkeitskonstanten der hydrolytischen Ringöffnungsreaktionen liegen wahrscheinlich niedriger als diejenigen der Cl⁻-heterolytischen Ringschlußreaktionen. Da die Ringöffnungsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, häufen sich die Aziridinderivate in einem „statischen“ Reaktionssystem an. Die Ausbeute an *N*-(2-Chloräthyl)-aziridin nimmt unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen stark zu, bleibt zwischen 60 und 120 min (37 °C) konstant und fällt dann weniger steil wieder ab^{[2])}. Stört man das statische Reaktionssystem durch einen konstanten Inertgasstrom, dann geht gasförmiges *N*-(2-Chloräthyl)aziridin mit dem Inertgas über. Man leitet es in eine eisgekühlte Doppel-falle (Normag Nr. 9213), in der sich gleiche Volumina Chloroform und Wasser befinden. Der Einführstutzen endet kurz

oberhalb der Grenzfläche beider Lösungsmittel. Das Wasser verhindert weitgehend das Abtreiben des flüchtigen Chloroforms durch den Gasstrom. Das übergehende gasförmige *N*-(2-Chloräthyl)aziridin löst sich zunächst in Wasser, tritt aber sogleich ins Chloroform über, weil es darin löslicher ist (Verteilungskoeffizient H₂O/CHCl₃ = 0,13). Läßt man das Chloroform ab, so hat man eine Lösung von *N*-(2-Chloräthyl)aziridin für präparative Zwecke.

Identifizierung (Vorschlag von H. Arnold): Zugabe von HBr-Eisessig, 12 Std. Aufbewahren bei Raumtemperatur, Abtreiben der Lösungsmittel. *N*-2-Bromäthyl-*N*-2-chloräthyl-amin kristallisiert aus (Analyse und Vergleich mit Syntheseprodukt).

Erhöht man die Konzentration an *N,N*-Bis(2-chloräthyl)-amin zur Ausbeutesteigerung an Aziridinderivat, dann empfiehlt sich trotz des Phosphatpuffers die Verwendung eines pH-Stats. Die wäßrige Inkubationslösung unter Umgehung der gasförmigen Überführung direkt mit Chloroform auszusütteln, empfiehlt sich nicht, da noch nicht umgesetzte Ausgangssubstanz ebenfalls chloroformlöslich ist (Verteilungskoeffizient H₂O/CHCl₃ = 0,09).

Eingegangen am 22. Mai 1968 [Z 800]

[*] Prof. Dr. H. M. Rauen, Dr. K. Norpoth und
Dr. H. Schriewer
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster/Westfalen, Waldeyerstraße 15

[1] H. M. Rauen u. A. Reisch, *Arzneimittel-Forsch.* 14, 752 (1964).

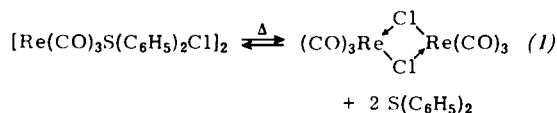
[2] H. M. Rauen, A. Reisch u. H. Schriewer, *Arzneimittel-Forsch.* 14, 176 (1964); H. M. Rauen, *ibid.* 14, 855 (1964).

Ein neuartiges Chlorotricarbonyl des Rheniums(I) und substituierte Rhenium(I)-chlorocarbonyle mit Wasser und anderen sauerstoffhaltigen Liganden

Von W. Hieber und W. Rohm^[*]

In Fortführung unserer Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Rheniumcarbonylhalogenide Re(CO)₅X und [Re(CO)₄X]₂ mit Organylchalkogeniden^[1] wurde das thermische Verhalten des zweikernigen Komplexes mit Diphenylsulfid [Re(CO)₃S(C₆H₅)₂Cl]₂^[1] untersucht.

Im Hochvakuum spaltet diese Verbindung oberhalb 90 °C S(C₆H₅)₂ ab, und es hinterbleibt ein Rückstand, welcher das Chlor, aber keinen Schwefel enthält und im IR-Spektrum lediglich die ν(CO)-Schwingungen von drei Carbonylgruppen zeigt. Es handelt sich um ein Chlorotricarbonyl [Re(CO)₃Cl]_x. Thermisch liegt ein Gleichgewicht vor; mit Diphenylsulfid erhält man die Ausgangsverbindung quantitativ zurück:



Das Thermolyseprodukt ist in der Kälte nur in Aceton löslich, reagiert jedoch beim Erhitzen ohne Gasentwicklung mit polaren Lösungsmitteln, d.h. Agentien, die ein Donoratom enthalten. Hieraus sowie aus dem IR-Spektrum, der Elementaranalyse und vor allem aus dem reaktiven Verhalten schließen wir auf einen zweikernigen Aufbau der Verbindung mit einer freien Koordinationsstelle pro Rheniumatom; eine höher polymere Struktur ist aber nicht auszuschließen.

Die stark hydrophobe, auch in siedendem Benzol völlig unlösliche Substanz (1) löst sich bei länger dauerndem Erhitzen in Äthern, Alkoholen und sogar in Wasser unter Bildung von Substitutionskomplexen des zwei- und einkernigen Typs^[1] [Re(CO)₃LCI]₂ bzw. Re(CO)₃L₂Cl. Insbesondere konnten die reinen, kristallisierten Verbindungen [Re(CO)₃LCI]₂ mit den Liganden (L) Tetrahydrofuran (2)^[1], Äthanol (3) und Methanol (4) dargestellt werden. Mit Wasser erhält man