

# ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 15

Seite 633–678

## Reaktive monomere Kohlensäurederivate

Von Engelbert Kühle<sup>[\*]</sup>

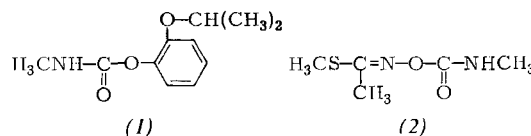
Anhand der drei tabellarischen Übersichten A, B und C – aus denen sich zwanglos ein Ordnungsprinzip der Kohlensäurederivate ableiten läßt – werden systematisch diejenigen monomeren Kohlensäurederivate besprochen, die unter Addition oder Substitution weiterreagieren können. Bei jedem Verbindungstyp werden kurz die wichtigsten Synthesen und anschließend die Reaktionen beschrieben, wobei auch die durch Addition, Disubstitution oder gekoppelte Addition-Substitution erhältlichen Heterocyclen berücksichtigt werden. Die besprochenen Kohlensäurederivate lassen sich aus sehr einfachen und meist billigen Grundchemikalien synthetisieren.

### Einleitung

In den Lehrbüchern der organischen Chemie werden die Derivate der Kohlensäure meistens nur kurz besprochen, obwohl gerade die Kohlensäurechemie dem Synthetiker eine Vielfalt an Möglichkeiten zum Aufbau neuer Verbindungen bietet und Kohlensäurederivate in der technischen Chemie für die verschiedensten Zwecke verwendet werden.

Um die industrielle Bedeutung der Kohlensäurechemie zu unterstreichen, sollen hier kurz einige Einsatzgebiete angegeben werden. Harnstoff-Formaldehyd- und Melaminharze werden seit langem verwendet; Polycarbonate und Polyurethane sind moderne Kunststoffe, die z. B. als Schaumstoffe, Lackkomponenten und Produkte mit gummielastischen Eigenschaften eingesetzt werden. Cyanurchlorid dient als Reaktivkomponente für Farbstoffe sowie als Ausgangsmaterial für Herbizide. Ebenfalls herbizid wirksam sind Aryl-alkyl-harnstoffe und *N*-Arylcarbamidsäureester, während Aryl-*N*-methylcarbamate, z. B. (1), und *N*-Methylcarbamidoxime, z. B. (2), als Cholinesterase-

Hemmer zur Insektenbekämpfung verwendet werden. Zu den in der Landwirtschaft angewendeten Fungiziden gehören die Dithiocarbaminsäuren; für den gleichen Zweck werden *N*-Trihalogenmethylthio-Verbindungen eingesetzt, die gleichfalls zu den Kohlensäurederivaten gerechnet werden können. Recht zahlreich sind Kohlensäurederivate bei



Pharmaka anzutreffen. Hier reicht die Palette von den seit langem eingeführten Barbituraten bis zu den modernen Antidiabetika auf der Basis von Sulfonylharnstoffen. Selbst einige pharmazeutisch verwendete Sulfonamide bauen auf Kohlensäurederivaten auf. Schließlich findet man Kohlensäurestrukturen in komplizierten Naturstoffen, z. B. bei Antibiotika (Streptomycin) und Vitaminen (Folsäure), sowie als wesentliche Bestandteile der Nucleinsäuren (Guanin, Cytosin, Thymin).

Der folgende Fortschrittsbericht soll dem Leser durch die hier benutzte Systematik die niedermolekulare Kohlensäure-

[\*] Dr. E. Kühle  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG  
509 Leverkusen

rechemie näherbringen. Damit die Übersicht gewahrt bleibt, werden nur solche Kohlensäureverbindungen behandelt, die durch Addition oder Chlorsubstitution reagieren können. Andere Halogene werden in Sonderfällen herangezogen.

Die den einzelnen Abschnitten dieser Arbeit vorangestellten tabellarischen Kurzübersichten sind so angelegt, daß in der Vertikalen von oben nach unten und in der Horizontalen von links nach rechts jeweils die Elemente oder Gruppierungen der 7. bis 5. Hauptgruppen des Perioden-Systems erscheinen.

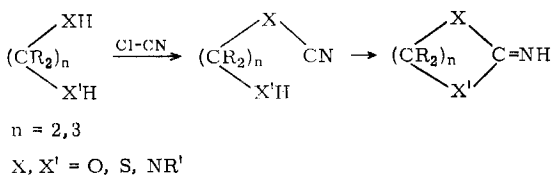
### A. Verbindungen mit einer CN-Dreifachbindung

	I	—CN
1	Cl—	Cl—CN
2	RO—	RO—CN
3	RS—	RS—CN
4	CIS—	CIS—CN
5	R <sub>2</sub> N—	R <sub>2</sub> N—CN

#### A I 1. Chloreyan

Chloreyan steht im allgemeinen als 7-proz. wäßrige Lösung oder wasserfrei in Gasbomben zur Verfügung. Es wird durch Chlorierung von Blausäure oder Alkalimetallcyaniden in Wasser<sup>[1]</sup> oder in inerten organischen Lösungsmitteln<sup>[2]</sup> synthetisiert.

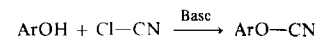
Chloreyan kann sich wie die Halogene an CC-Mehrfachbindungen anlagern, allerdings nur in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub> als Katalysator<sup>[3]</sup>. Umgekehrt vermag es die verschiedensten elektrophilen Agentien an seiner CN-Dreifachbindung, zum Teil unter Umlagerung, zu addieren, z. B. Chlor<sup>[4, 5]</sup>, Phosgen<sup>[6]</sup> und Säurechloride<sup>[7, 8]</sup> zu Isocyanidchloriden (B I 4) und SO<sub>3</sub> zum Chlorsulfonylisocyanat<sup>[9]</sup> (B II 4). Die Substitution des Chlors im Chloreyan durch Nucleophile führt mit Phenolen zu Cyansäureestern (A I 2), mit Thiolen zu Thiocyansäureestern (Rhodaniden) (A I 3) und mit Aminen zu Cyanamiden (A I 5). Durch Substitution und folgende Addition an geeignete 1,2- bzw. 1,3-disubstituierte nucleophile Partner lassen sich zahlreiche fünf- bzw. sechsgliedrige Heterocyklen aufbauen<sup>[10]</sup>.



#### A I 2. Cyansäureester

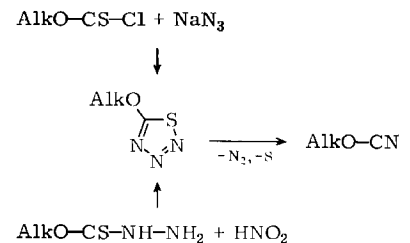
Die Synthese der den Isocyanaten (B II 4) isomeren Cyansäureester ist erst in den letzten Jahren gelungen. Bei aro-

matischen Cyansäureestern führt die Umsetzung von Phenolen mit Chloreyan in Gegenwart einer Base zum Ziel<sup>[11]</sup>. Die Ausbeuten sind recht gut.



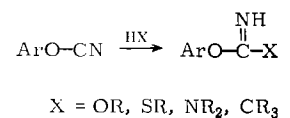
Nach dieser Methode sind an aliphatischen Cyansäureestern nur solche mit stark sauren Alkoholen, z. B. Trichloräthylcyanat, zugänglich<sup>[12]</sup>.

Aliphatische Cyansäureester werden allgemein durch Thermolyse von 5-Alkoxy-1,2,3,4-thiatriazolen erhalten<sup>[13-15]</sup>.

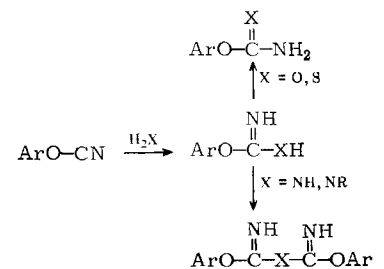


Die Alkylcyanate sind relativ instabil, da sie leicht zu Isocyanaten isomerisieren oder aber trimerisieren<sup>[15]</sup>. Nucleophile Substitutionen gelingen nur bei den Alkylcyanaten, und zwar mit nucleophilen Anionen (J<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>)<sup>[16]</sup>.

Die Addition nucleophiler Verbindungen, die vereinzelt auch bei Alkylcyanaten ausgeführt worden ist<sup>[16]</sup>, wurde bei Arylcyanaten in breitem Maße untersucht<sup>[11]</sup>. Bei dieser unter milden Bedingungen und vielfach unter Säure- oder Basenkatalyse ablaufenden Umsetzung bilden sich je nach Reaktionspartner oft Folgeprodukte (Cyclisierungen, Cyangruppenübertragungen). Die Anlagerung von Nucleophilen mit einem Proton am O-, S- oder N-Atom sowie von CH-aciden Verbindungen gehorcht in der ersten Stufe dem angegebenen allgemeinen Schema. Mit den CH-aciden Reaktionspartnern tritt also eine C—C-Verknüpfung ein.

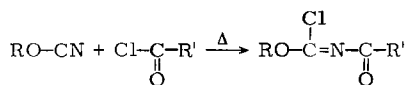


Bei Verwendung von Wasser oder Schwefelwasserstoff isomerisieren die Addukte zu Carbamid- bzw. Thiocarbamid-säureestern, während Ammoniak und primäre Amine zu 2:1-Addukten führen.



Die Addition von Säurechloriden an Cyansäureester, die erst bei höheren Temperaturen vonstatten geht, führt zu

*N*-Acyliminokohlensäureesterchloriden<sup>[17]</sup>. Diese Umsetzung gelingt auch mit Sulfenylchloriden.

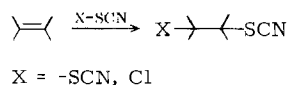


Durch Folgereaktionen, insbesondere mit bifunktionellen Systemen oder aber direkt durch 1,3-dipolare Additionen (mit Stickstoffwasserstoffsäure, Diazomethan, Nitriloxiden, Nitriliminen), können zahlreiche Heterocyclusynthesen synthetisiert werden<sup>[11]</sup>.

### A 13. Thiocyanäureester (Rhodanide)

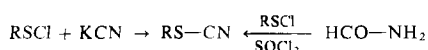
Die Thiocyanäureester sind Isomere der thermodynamisch stabileren Isothiocyanäureester (B III 4) und können in vielen Fällen durch Erhitzen in diese umgelagert werden. Für die Synthese der Thiocyanäureester sind zahlreiche Methoden bekannt, deren Anwendung sich meistens nur auf bestimmte Typen beschränkt.

Aliphatische Thiocyanate sind durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Alkalimetallothiocyanate erhältlich, wobei allerdings je nach der Natur des aliphatischen Restes Isothiocyanate als Neben- oder Hauptprodukte entstehen können<sup>[18, 19]</sup>. Die Addition von Di-thiocyan („Dirhodan“) oder Chlorthiocyan an CC-Mehrfachbindungen führt zu 1,2-Bis(thiocyanaten)<sup>[20]</sup> bzw. 2-Chlor-1-thiocyanaten (vgl. A 14).



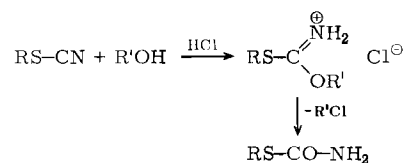
Beide Reagentien bewirken bei aromatischen Verbindungen (Phenolen, Aminen) elektrophile Kernsubstitutionen unter Bildung von Arylthiocyanaten<sup>[20, 21]</sup> (vgl. A 14). Eine weitere für Arylthiocyanate spezifische Synthese ist die Reaktion von Alkalimetallothiocyanaten mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Kupfersalzen (Gattermann-Sandmeyer-Synthese)<sup>[22]</sup>.

Eine größere Anwendungsbreite haben zwei Verfahren, die von Sulfenylchloriden oder Thiolen ausgehen. Die Synthese aus Sulfenylchloriden und Alkalimetalcyaniden<sup>[23]</sup> kann dahingehend modifiziert werden, daß man Sulfenylchloride mit Formamid in Thionylchlorid umsetzt<sup>[24]</sup>.

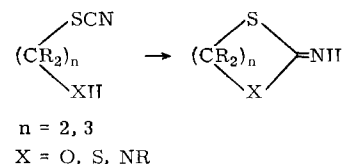


Schließlich reagieren in Analogie zur Synthese der Cyanäureester (A 12) Thiolate oder Thiole<sup>[25, 26]</sup> mit Chlorcyan zu Thiocyanäureestern.

Hinsichtlich des Reaktionsverhaltens sind die Thiocyanäureester ebenfalls den Cyanäureestern verwandt. So lassen sich auch hier in Gegenwart von Chlorwasserstoff Alkohole an die CN-Dreifachbindung addieren; allerdings kennt man nicht so viele Beispiele<sup>[27]</sup>.



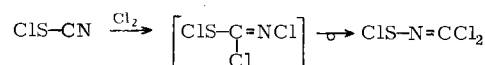
Cyclisierungen durch intramolekulare Addition geeigneter nucleophiler Gruppen in 2- oder 3-Stellung führen zu fünf- bzw. sechsgliedrigen Heterocyclusen<sup>[28]</sup>.



### A 14. Chlorthiocyan („Chlorthiodan“)

Chlorthiocyan kann wie Di-thiocyan („Dirhodan“) als Pseudohalogen aufgefaßt werden, das in Cl<sup>-</sup> und SCN<sup>+</sup> polarisiert ist. Die Verbindung, die nur in kalter Lösung hinreichend beständig ist, läßt sich durch Chlorolyse von Di-thiocyan in einem chlorfesten Lösungsmittel, z. B. Chloroform, gewinnen<sup>[29]</sup>. Hierbei ist es nicht nötig, von Di-thiocyan auszugehen, sondern man kann die Chlorierung direkt mit Alkalimetallothiocyanaten durchführen<sup>[30]</sup>.

Überschüssiges Chlor addiert sich unter Umlagerung an die CN-Dreifachbindung zum Chlorsulfenylisocyanidchlorid („Trichlorthiodan“)<sup>[31, 32]</sup>.

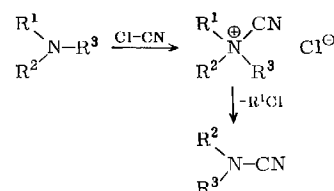


Als Pseudohalogen lagert sich Chlorthiocyan unter milden Bedingungen an Olefine zu 2-Chlor-1-thiocyanaten an<sup>[29]</sup>.

Wie in Abschnitt A 13 erwähnt, vermag Chlorthiocyan auch Aromaten (Amine, Phenole, Phenoläther, höhere aromatische Kohlenwasserstoffe) in Arylthiocyanate zu überführen, und zwar besser als Di-thiocyan („Dirhodan“)<sup>[30, 33]</sup>.

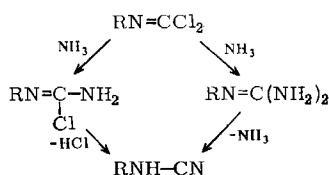
### A 15. Cyanamide

Das aus Kalkstickstoff zugängliche unsubstituierte Cyanamid<sup>[34]</sup> und die Alkalimetalcyanamide<sup>[35]</sup> lassen sich durch Alkylierung in Alkylcyanamide umwandeln. Ein allgemeines Verfahren zur Synthese von substituierten Cyanamiden beruht auf der Umsetzung von Chlorcyan mit primären oder sekundären Aminen sowie Hydrazinen und



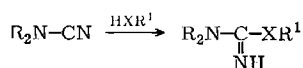
Hydraziden bei niedriger Temperatur<sup>[36]</sup>. Selbst tertiäre Amine, die mit Chlorcyan unter Abspaltung von Alkylchlorid einen von Braunschen Abbau erleiden, sind hierfür geeignet<sup>[37]</sup>.

Weiterhin können monosubstituierte Cyanamide aus Isocyaniddichloriden (B I 4) und Ammoniak über die Zwischenstufe der Chlorformamide oder Guanidine erhalten werden<sup>[38]</sup>.



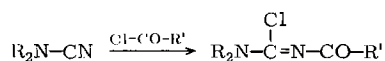
Schließlich lassen sich Thioharnstoffe und Isothioharnstoffe durch Eliminierung von Schwefelwasserstoff oder Thiolen in Cyanamide überführen<sup>[39]</sup>. Als schwach basische Verbindungen werden monosubstituierte Cyanamide mit Carbonsäurechloriden, Sulfonsäurechloriden, Chlorkohlensäureestern, Säureanhydriden, Isocyanaten u. a. acyliert<sup>[36]</sup>.

Wie bei Cyansäure- und Thiocyansäureestern können auch bei Cyanamiden leicht Nucleophile an die CN-Dreifachbindung angelagert werden<sup>[36]</sup>. Mit Grignard-Reagentien



X = O, S, NR<sup>2</sup>

erhält man auf diese Weise Amidine<sup>[36]</sup>. Die Addition von Säurechloriden liefert *N*-Acylchlorformamide<sup>[17,40]</sup>.



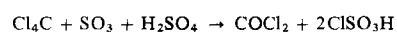
## B. Verbindungen mit je zwei formal gleichen Liganden am Kohlenstoffatom

	I =CCl <sub>2</sub>	II =C=O	III =C=S	IV =C=NR
1 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \\ \text{Cl} \end{array}$	Cl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>			
2 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{array}$	O=CCl <sub>2</sub>	O=C=O		
3 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \\ \text{S} \end{array}$	S=CCl <sub>2</sub>	S=C=O	S=C=S	
4 $\begin{array}{c} \text{RN} \\ \text{=} \\ \text{C} \\ \text{=} \\ \text{RN} \end{array}$	RN=CCl <sub>2</sub>	RN=C=O	RN=C=S	RN=C=NR

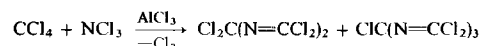
### B I 1. Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)

Obwohl Tetrachlormethan durch Perchlorierung von Schwefelkohlenstoff (B III 3) erhältlich ist, kann es als „Orthokohlensäure-tetrachlorid“ nur noch formal zur Kohlen-säurechemie gerechnet werden. Substitutionen der Chlor-

atome erfordern hier im allgemeinen extreme Bedingungen. Immerhin läßt sich Tetrachlormethan im Laboratorium bei etwa 80°C in Oleum in Phosgen überführen<sup>[41]</sup>.



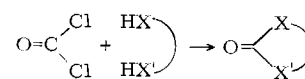
Die Alkoholyse mit Natriumalkoholaten liefert Ortho-ameisensäure- und Orthokohlensäureester<sup>[42]</sup>, während man bei der Schwefelung Schwefelkohlenstoff zurückerhält. Mit Stickstofftrichlorid oder *N*-Chlorisocyaniddichlorid in Gegenwart von Lewis-Säuren vermag Tetrachlorkohlenstoff Dichlormethan-bis(isocyaniddichlorid) und Chlormethan-tris(isocyaniddichlorid) zu bilden<sup>[43,44]</sup>.



### B I 2. Kohlendioxid (Phosgen)<sup>[140]</sup>

Die technische Synthese des Phosgens beruht auf der Addition von Chlor an Kohlenmonoxid in Gegenwart von Aktivkohle<sup>[44]</sup>.

Die Umsetzungen des Phosgens erstrecken sich hauptsächlich auf nucleophile Substitutionen der beiden Chloratome, wobei deren Reaktivität so abgestuft ist, daß man ohne weiteres Monosubstitutionsprodukte herstellen kann, z. B. Kohlensäureesterchloride (C II 1), Thiokohlensäure-S-esterchloride (C II 2) oder Carbamidsäurechloride (C II 4). Entsprechende Reaktionen unter Substitution beider Chloratome führen u. a. zu Kohlensäurediestern, Kohlensäurethioestern, Harnstoffen und Urethanen. Mit primären Aminen kann man Isocyanate (B II 4) erhalten. Mit geeigneten bifunktionellen Nucleophilen liefert Phosgen die verschiedensten fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen<sup>[45]</sup>.

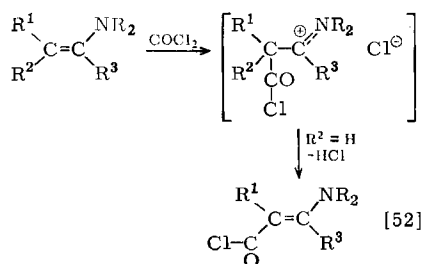
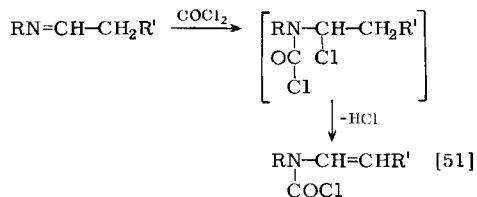
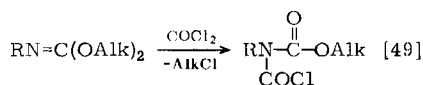
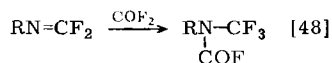


X, X' = O, S, NR

Auf aromatische Kohlenwasserstoffe, Dialkylaminobenzole u. a. wirkt Phosgen bei Friedel-Crafts-Bedingungen je nach den Mengenverhältnissen unter Bildung von Ketonen oder Carbonsäurechloriden ein<sup>[46]</sup>.

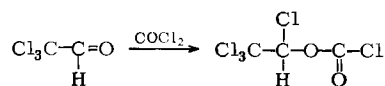
An CN-Mehrfachbindungssysteme und Enamine kann sich Phosgen zu verschiedenartigen Verbindungen addieren, die

sich eventuell zu Sekundärprodukten stabilisieren. Eine Addition von Kohlenoxidfluorid sei ebenfalls erwähnt.



Gegenüber den in diesem Fortschrittsbericht beschriebenen Kohlenäurederivaten mit CN-Mehrfachbindungen wie Cyanaten, Chlorcyan, Isocyanaten und Carbodiimiden verhält sich Phosgen ebenfalls wie ein Säurechlorid und liefert entsprechende Addukte<sup>[6, 17, 47, 50, 62]</sup>.

Auch an aktivierte Carbonylverbindungen läßt sich Phosgen in Gegenwart eines tertiären Amins anlagern, z. B. an Chloral<sup>[53]</sup>.



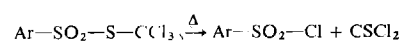
Auf die Bedeutung des Phosgens als Chlorierungsmittel soll hier nur hingewiesen werden. So reagiert Phosgen z. B. mit *N,N*-disubstituierten Carbonsäureamiden zu  $\alpha,\alpha$ -Dichloraminen („Amidchloriden“) und mit Harnstoffen zu Dichlormethylendiaminen („Carbamidchloriden“)<sup>[53a]</sup>.

### B 13. Thiokohlensäuredichlorid (Thiophosgen)

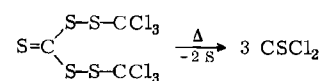
Durch reduzierende Dechlorierung von Trichlormethansulfenylchlorid (C 13) oder dessen Derivaten wird Thiophosgen erhalten.

Trichlormethansulfenylchlorid selbst kann mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung<sup>[54]</sup> mit Tetralin in organischer Phase<sup>[55]</sup>, mit  $\text{SO}_2$ <sup>[56]</sup> oder mit  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[57]</sup> in Thiophosgen umgewandelt werden.

Die aus aromatischen Sulfinsäuren und Trichlormethansulfenylchlorid erhältlichen Arenthiosulfonsäure-S-trichlormethylester werden thermisch in Thiophosgen und aromatische Sulfonylchloride gespalten<sup>[58]</sup>.

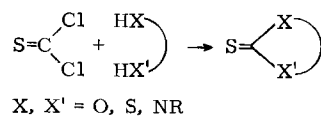


In ähnlicher Weise zerfällt das Produkt aus Natriumtrithiocarbonat und Trichlormethansulfenylchlorid in der Hitze unter Schwefelabspaltung<sup>[59]</sup>.

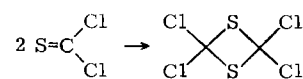


Die beiden Chloratome können auch beim Thiophosgen selektiv substituiert werden. Ersetzt man nur das erste Chlor durch eine nucleophile Gruppe, so gelangt man u. a. zu Thiokohlensäure-*O*-esterchloriden (C III 1), Dithiokohlensäureesterchloriden (C III 2) oder Thiocarbamidsäurechloriden (C III 4). Der Austausch beider Chloratome ergibt dann symmetrische oder unsymmetrische Mono-, Di- und Trithiokohlensäureester, Thioharnstoffe, Thiourethane, Dithiourethane und Isothioharnstoffe. Mit primären Aminen entstehen je nach Verfahrensweise auch Isothiocyanate (B III 4).

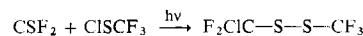
Schließlich führt die Umsetzung mit geeigneten bifunktionellen Partnern auch hier zu fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen.



Beim Thiophosgen sind Additionen an die CS-Doppelbindung möglich, während die CO-Doppelbindung des Phosgens dazu nicht fähig ist. Unter Einwirkung des Sonnenlichtes dimerisiert Thiophosgen langsam zu Tetrachlor-1,3-dithietan<sup>[60]</sup>.



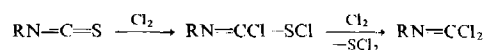
Perhalogenierte Methansulfenylchloride lagern sich unter UV-Bestrahlung glatt an die Thiocarbonylgruppe des Thiokohlensäuredifluorids zu Disulfiden an<sup>[61]</sup>.



Wie Phosgen addiert sich auch Thiophosgen an die CN-Doppelbindung von Carbodiimiden<sup>[62]</sup>.

### B 14. Iminokohlensäuredichloride (Isocyaniddichloride)

Für Isocyaniddichloride gibt es zahlreiche Synthesewege<sup>[32]</sup>. Breit anwendbar ist die Chlorierung der Isothiocyanate, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen, acylierten und zum Teil auch in der aromatischen Reihe zum Ziel führt und über Imino-chlormethansulfenylchloride (C IV 3) als Zwischenstufe führt<sup>[32]</sup>.

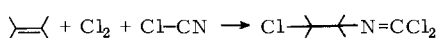


Glatt verläuft in vielen Fällen die Chloraddition an Isocyaniden<sup>[63]</sup>, während die Chlorierung von Isocyanaten mit Phosphorpentachlorid nur in der aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe die gewünschten Produkte liefert<sup>[32]</sup>.

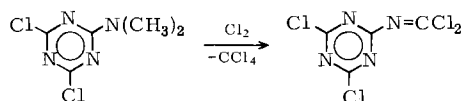
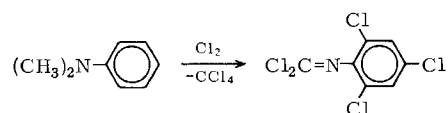
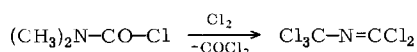
Die Addition von Chlorcyan an Verbindungen mit reaktivem Chlor ist eingehend bearbeitet worden. Sie erstreckt



sich von der Addition an elementares Chlor<sup>[4]</sup> über Phosgen<sup>[6]</sup> und Tetrachlormethan (in Form des *N*-Chlorisocyaniddichlorids)<sup>[64]</sup> bis zu Säure- und Sulfonylchloriden<sup>[7,8]</sup>. Eine Variante dieses Verfahrens beruht auf der gemeinsamen Einwirkung von Chlor und Chlorcyan auf Olefine und führt zu 2-Chloralkyl-1-isocyaniddichloriden<sup>[51]</sup>.

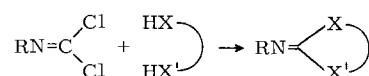


Aus *N,N*-Dimethylaminen werden bei Hochtemperaturchlorierungen unter Acylchlorid- oder Polychlormethanabspaltung höherchlorierte aliphatische, aromatische oder heterocyclische Isocyaniddichloride erhalten. Einige Beispiele sind angegeben<sup>[65]</sup>.



Unübersehbar ist die Zahl der Produkte, die aus Isocyaniddichloriden durch Ersatz eines oder beider Chloratome gebildet werden können (siehe C IV 1, C IV 2, C IV 4, B II 4, B III 4, B IV 4)<sup>[66]</sup>. Schließlich erhält man aus Isocyaniddichloriden mit stark reduzierenden Agentien wie Trialkylphosphane unter Eliminierung beider Chloratome Isocyanide<sup>[66]</sup>.

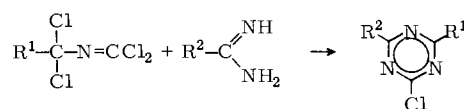
Durch Austausch beider Chloratome gegen bifunktionelle Nucleophile kann man zu den verschiedenartigsten fünf-, sechs- und höhegliedrigen Heterocyclen gelangen<sup>[66]</sup>.



R = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Acyl, RS, RSO<sub>2</sub>, (RO)<sub>2</sub>P(O);  
X, X' = O, S, NR

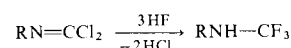
$\alpha$ -chlorierte Isocyaniddichloride (z. B. Trichlormethyl-,  $\alpha,\alpha$ -Dichlorbenzyl- oder Chlorcarbonylisocyaniddichlorid) tauschen mit bifunktionellen Verbindungen bevorzugt das

$\alpha$ -Chloratom und eines der Chloratome am Kohlenstoff-Atom aus unter Bildung von chlorhaltigen Heterocyclen<sup>[67]</sup>.

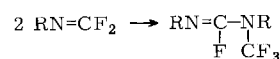


R<sup>1</sup> = Cl, CCl<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub> = CCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
R<sup>2</sup> = H, Alkyl, Aryl, CH<sub>3</sub>S

Die bislang am besten untersuchte Additionsreaktion der Isocyaniddichloride ist die Reaktion mit Fluorwasserstoff, die unter Chlor-Fluor-Austausch zu *N*-Trifluormethylaminen führt<sup>[66]</sup>.

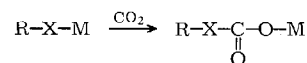


Die aus Isocyaniddifluoriden und Carbonyldifluorid erhältlichen *N*-Trifluormethyl-carbaminsäurefluoride sind bereits in Abschnitt B I 2 erwähnt worden. In diesem Zusammenhang sei auf die Dimerisierung der Isocyaniddifluoride zu *N*-Trifluormethyl-fluorformamidinen hingewiesen<sup>[66]</sup>. Weitere Additionen sind u. a. mit Diazomethan, Epoxiden sowie Natriumazid durchgeführt worden<sup>[66]</sup>.



## B II 2. Kohlendioxid

Kohlendioxid als „anorganischer Vertreter“ der Kohlenstoffchemie zeichnet sich in seinem reaktiven Verhalten nur durch Additionsreaktionen aus. So wird Kohlendioxid von Alkoholatlösungen zu Halbestern der Kohlenstoffsäure<sup>[68]</sup>, von Ammoniak und Aminen zu Salzen der Carbaminsäure<sup>[69]</sup> und von Organometall-Verbindungen zu Carbonsäuren addiert<sup>[70]</sup>.

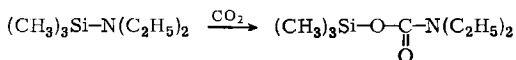
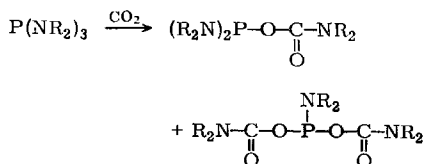


X = O, NR, CR<sub>2</sub>; M = Metall, H (Amin)

Als besondere Variante der Carbonsäurebildung ist in diesem Zusammenhang die Salicylsäure-Synthese nach Kolbe-Schmidt zu erwähnen, bei der Natriumphenolat bei höherer Temperatur mit Kohlendioxid – wahrscheinlich über die Stufe des Natriumphenylcarbonats – in 2- und 4-Hydroxybenzoesäure übergeführt wird<sup>[71]</sup>.

Aromatische Kohlenwasserstoffe liefern mit Kohlendioxid unter Friedel-Crafts-Bedingungen aromatische Carbonsäuren<sup>[71]</sup>.

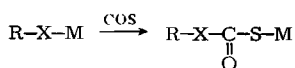
Insertionen sind bei der Einwirkung von Kohlendioxid auf Amide des dreiwertigen Phosphors oder Arsens sowie auf Silylamine bekanntgeworden<sup>[72]</sup>.



### B II 3. Kohlenoxidsulfid<sup>[73]</sup>

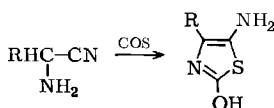
Das präparativ aus Ammoniumthiocyanat und Säuren<sup>[74]</sup> darstellbare Kohlenoxidsulfid fällt in technischem Maßstab bei der Zersetzung des Cellulosexanthogenates an.

Wie Kohlendioxid vermag sich auch Kohlenoxidsulfid an Alkoholate<sup>[75]</sup>, Amine<sup>[76]</sup> und Grignard-Verbindungen<sup>[77]</sup> zu addieren, wobei Kalium-*O*-alkylthiocarbonat („Benders Salz“) sowie Aminalsalze der Thiocarbonsäuren oder Thiocarbonsäuren entstehen.



X = O, NR, CR<sub>2</sub>; M = Metall, H (Amin)

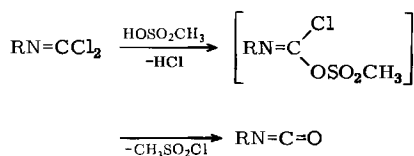
Aliphatische  $\alpha$ -Aminonitrile liefern mit Kohlenoxidsulfid unter Addition und Cyclisierung 5-Amino-2-hydroxy-thiazole<sup>[78]</sup>.



### B II 4. Isocyanate<sup>[139]</sup>

Das technisch wichtigste Verfahren zur Synthese von Mono- und Diisocyanaten beruht auf der Phosgenierung primärer Amine, die sowohl als freie Basen als auch in Form der Hydrochloride eingesetzt werden können<sup>[79]</sup>. Die niederen aliphatischen Isocyanate, deren Siedepunkte so dicht neben den Zersetzungspunkten der entsprechenden Carbamidsäurechloride liegen, daß sie destillativ nicht getrennt werden können, lassen sich in reiner Form durch thermische Spaltung von Urethanen<sup>[80]</sup> oder trisubstituierten Harnstoffen<sup>[81]</sup> gewinnen.

Weitere Verfahren zur Isocyanatherstellung sind u. a. der Abbau von Carbonsäureaziden nach *Lossen*<sup>[82]</sup>, die Alky-



lierung von Alkalimetall- oder Silbercyanat<sup>[83]</sup>, die Chlorierung monosubstituierter aliphatischer Formamide<sup>[84]</sup>

sowie die selektive Umsetzung von Isocyaniddichloriden mit Methansulfonsäure, die unter Abspaltung von Methansulfonylchlorid zu Isocyanaten führt<sup>[85]</sup>.

Acylisocyanate werden aus Carbonsäurechloriden und Silbercyanat gewonnen, während Sulfonylisocyanate durch Phosgenierung von Sulfonamiden erhältlich sind<sup>[86]</sup>.

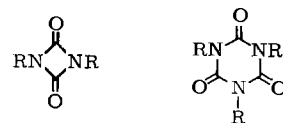
Isocyanate zeichnen sich wie kaum eine andere chemische Verbindungsklasse durch ihr ausgezeichnetes Additionsvermögen aus, das in zahlreichen Fällen technisch genutzt wird. Sie sind – ggf. in Gegenwart von Katalysatoren – in der Lage, alle Verbindungen mit beweglichem Proton zu meist stabilen Produkten anzulagern (z. B. HF, HCN, Hydrogensulfit, Hydroxylamin, Hydroxyverbindungen, Thiole, Amine, Hydrazine, Oxime, Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Sulfonamide, CH-acide Verbindungen)<sup>[87]</sup>.

Aber auch Elektrophile können an Isocyanate angelagert werden. Bis(chlorcarbonyl)amine entstehen bei der Addition von Phosgen (vgl. B I 2)<sup>[47]</sup>. In ähnlicher Weise addieren sich auch Schwefeldichlorid<sup>[88]</sup>, Carbonsäurechloride<sup>[89]</sup> und Carbamidsäurechloride<sup>[90]</sup> an aliphatische Isocyanate.

Mit Doppelbindungssystemen reagieren Isocyanate vielfach unter 1,2-Cycloaddition. Die hierbei auftretenden viergliedrigen Heterocyclen zerfallen aber in den meisten Fällen leicht unter Decarboxylierung. So reagieren Isocyanate mit Carbonylverbindungen zu Schiffchen Basen, mit *N*-substituierten Amiden zu Amidinen, mit Dicarbonsäureanhydriden zu Imiden, mit Nitroso- zu Azoverbindungen und mit Sulfoxiden zu Sulfimiden. Die Addition an semipolare Bindungen von Organophosphor-Verbindungen gelingt besonders leicht und führt bei Phosphorimidinen zu Carbodiimidinen. Hierauf beruht auch die unter Phosphoroxid-Katalyse ablaufende Carbodiimid-Synthese aus Isocyanaten (B IV 4). Olefine liefern nur mit dem sehr reaktionsfähigen Chlorsulfonylisocyanat beständige  $\beta$ -Lactame, Vinyläther nur mit Sulfonylisocyanaten, während Enamine, die in  $\beta$ -Position keinen Wasserstoff besitzen, auch mit aliphatischen und aromatischen Isocyanaten zu viergliedrigen Heterocyclen reagieren können. Schließlich sind noch 1,2-Cycloaddukte aus Isocyanaten und Carbodiimidinen bekanntgeworden<sup>[91]</sup>.

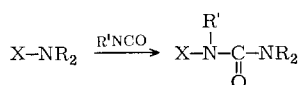
Bei 1,3-dipolaren Additionen reagieren Isocyanate mit ihrer CN-Doppelbindung als Dipolarophile u. a. mit Nitronen, Azomethiniminen, Nitrilimininen, Alkylenoxiden und -carbonaten. Acylisocyanate mit einer Carbonyl-, Thiocarbonyl- oder Imidoylgruppierung können darüber hinaus im beschränkten Maße als Diene oder Dienophile für 1,4-Cycloadditionen verwendet werden. In Einzelfällen sind hierzu auch andere Isocyanate in der Lage<sup>[91]</sup>.

Ein wichtiges Charakteristikum für Isocyanate ist deren Bereitschaft zur Oligomerisierung. Je nach den Reaktions-



bedingungen gelangt man zu den thermisch rückspaltbaren dimeren Uretdionen oder zu stabilen Isocyanuraten<sup>[91]</sup>.

Auch Isocyanate reagieren mit Amiden des dreiwertigen Phosphors oder Arsens sowie mit Trimethylsilylaminen und Sulfenamiden unter Insertion<sup>[72]</sup> (vgl. B II 2).

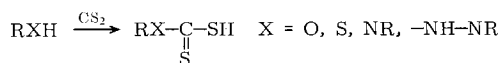


X = P(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, As(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SNR<sub>2</sub>

### B III 3. Schwefelkohlenstoff

Schwefelkohlenstoff, ein gebräuchliches Lösungsmittel, wird für Additionsreaktionen bereits technisch eingesetzt.

Analog zu den Reaktionen von Kohlendioxid und Kohlenoxidsulfid addiert sich Schwefelkohlenstoff an Alkoholate zu Xanthogenaten<sup>[92]</sup>, an Thiolate zu Trithiokohlensäureestern<sup>[93]</sup>, an Ammoniak und Amine zu Dithiocarbamid-säuren<sup>[94]</sup> und an Hydrazine zu Dithiocarbazidsäuren<sup>[95]</sup>.



Mit CH-aciden Verbindungen<sup>[96]</sup>, Cyanamid<sup>[97]</sup> und primären Sulfonamiden<sup>[98]</sup> reagiert Schwefelkohlenstoff im alkalischen Medium zu den Dialkalimetallsalzen von Dithiosäuren.



X = R<sub>2</sub>C=, NC N=, RSO<sub>2</sub>N=

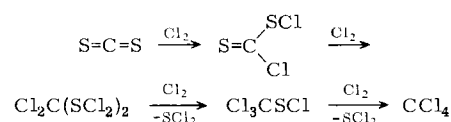
Einschiebungen in Verbindungen des dreiwertigen Phosphors sind dem Schwefelkohlenstoff ebenfalls möglich<sup>[72]</sup>.

Stabile 1,2-Cycloaddukte erhält man aus Schwefelkohlenstoff nur in Gegenwart von Schwefel, wobei mit Enaminen, Ketiminen und Malodinitril Trithione entstehen<sup>[99]</sup>.

Zu 1,3-Cycloaddukten setzt sich Schwefelkohlenstoff mit Stickstoffwasserstoffsäure, Nitrilimin, Azomethinimin und Alkylenoxiden oder -sulfiden um<sup>[99]</sup>.

Anders als die Kohlensäurederivate mit einer CN-Mehrfachbindung, die nur in Sonderfällen Dienreaktionen eingehen, lagert sich Schwefelkohlenstoff an Enamine oder Diename nach Art einer Diels-Alder-Reaktion zu α-Dithiopyronen an<sup>[99]</sup>.

Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Chlor führt unter Addition und anschließender Chlorierung über Di-

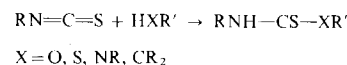


chlormethandi(sulfonylchlorid)<sup>[100]</sup> und Trichlormethan-sulfonylchlorid (C I 3) schließlich zum Tetrachlormethan (B I 1).

### B III 4. Isothiocyanate (Senföle)

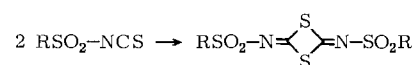
Die zu den Thiocyanäureestern (A I 3) isomeren Isothiocyanate zeichnen sich als S-Analoga der Isocyanate (B II 4) wie diese durch ihre Additionsfreudigkeit an nucleophile und elektrophile Systeme aus. Hinsichtlich der Synthese stehen sie gleichfalls den Isocyanaten nahe, wie die Thiophosgenierung primärer Amine oder deren Hydrochloride beweist<sup>[101]</sup>. Hinzu kommen die Alkylierung von Salzen der Thiocyanäure sowie die Umlagerung von Thiocyanäureestern – Reaktionen, die auch bei der Synthese von Isocyanaten geläufig sind<sup>[101]</sup>. Weitere Verfahren zur Herstellung von Isothiocyanaten sind die Oxidation N-mono-substituierter Dithiocarbaminsäuren (z. B. mit Schwermetallsalzen, Jod, Phosgen, NaOCl)<sup>[101]</sup>, die saure Spaltung von Diarylthioharnstoffen<sup>[101]</sup> sowie die Umsetzung von Isocyanidchloriden mit Na<sub>2</sub>S oder P<sub>2</sub>S<sub>5</sub><sup>[38]</sup>. Acylisothiocyanate können aus den Säurechloriden mit Alkalimetallthiocyanaten sowie in homogener Phase auch mit Trimethylsilylisothiocyanat hergestellt werden<sup>[102]</sup>. Die Synthese von Sulfonylisothiocyanaten gelingt schließlich durch Phosgenierung von Salzen der N-Sulfonyliminodithiokohlensäure<sup>[103]</sup>.

Die Bereitschaft der aliphatischen und aromatischen Isothiocyanate zur Addition ist geringer als die der Isocyanate. So hydrolysieren Isothiocyanate in kaltem Wasser nicht mehr. Ansonsten addieren sie Nucleophile einschließlich der CH-aciden Verbindungen.



Auf die zu Imino-chlormethansulfonylchloriden (C IV 3) führende Chloraddition soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Tendenz zur Oligomerisierung ist ebenfalls viel schwächer als bei den Isocyanaten. Immerhin sind Trimere der Isothiocyanate bekanntgeworden<sup>[104]</sup>. Dimere, die sich aber thermisch rücksplalten lassen, bilden sich in Analogie zum Thiophosgen sehr leicht bei den Sulfonylisothiocyanaten<sup>[103]</sup>.



Ansonsten sind stabile 1,2-Cycloaddukte noch mit Carbodiimiden möglich.

Bei 1,3-dipolaren Additionen können Isothiocyanate sowohl mit ihrer CN-Doppelbindung (bei Umsetzungen mit Nitronen und Azomethinimin) als auch mit ihrer CS-Doppelbindung (bei Umsetzungen mit Diazoverbindungen und Alkylenoxiden) reagieren<sup>[105]</sup>.

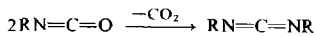
Im Gegensatz zu den Sulfonylisothiocyanaten dimerisieren 2-Pyridylisothiocyanat und Imidoylisothiocyanate zu sechsgliedrigen 1,4-Cycloaddukten<sup>[105]</sup>.

### B IV 4. Carbodiimide<sup>[106]</sup>

Carbodiimide sind die Tautomeren der Cyanamide (A I 5) und lassen sich wie diese durch Schwefelwasserstoff- oder



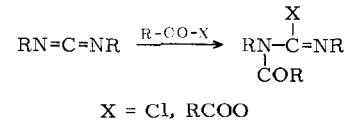
Thiolabsplattung aus geeignet substituierten Thioharnstoffen oder Isothioharnstoffen herstellen<sup>[106]</sup>. Darüber hinaus sind Carbodiimide auch direkt aus Cyanamiden durch spezielle Alkylierung<sup>[107]</sup>, Silylierung<sup>[108]</sup> oder Sulfonylierung<sup>[109]</sup> erhältlich. Eine sehr wichtige Methode zur Synthese symmetrischer Carbodiimide besteht in der katalytisch ausgelösten Decarboxylierung zweier Moleküle eines



Isocyanates, wobei als Katalysatoren die Oxide oder Sulfide von Phospholenen oder Phospholanen verwendet werden<sup>[110]</sup>.

Bei sterisch gehinderten aromatischen Isocyanaten führt bereits die Verwendung eines tertiärenamins zur Decarboxylierung<sup>[111]</sup>. Aus solchen symmetrischen Carbodiimiden können durch Einwirkung anderer Isocyanate über

funktionellen Verbindungen wie Oxalylchlorid<sup>[112]</sup> oder Diketenen<sup>[113]</sup> liefern Carbodiimide heterocyclische Produkte.

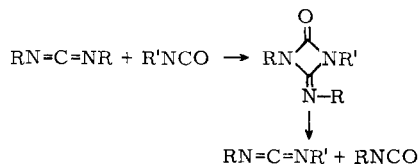


Außer für die oben erwähnte Synthese unsymmetrischer Carbodiimide, die über ein 1,2-Cycloaddukt abläuft, eignen sich Carbodiimide auch als Dipolarophile für 1,3-Cycloadditionen mit Stickstoffwasserstoffsäure, Nitrilimin, Diazomethan und Alkyloxiden<sup>[114]</sup>.

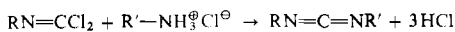
### C. Verbindungen mit einem Chloratom und einem doppelt gebundenen Liganden oder zwei weiteren Chloratomen

	I	II	III	IV
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{C}=\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{C}=\text{NR} \end{array}$
1 RO-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RO}-\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RO}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RO}-\text{C}=\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RO}-\text{C}=\text{NR} \end{array}$
2 RS-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RS}-\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RS}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RS}-\text{C}=\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{RS}-\text{C}=\text{NR} \end{array}$
3 ClS-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{ClS}-\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{ClS}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{ClS}-\text{C}=\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{ClS}-\text{C}=\text{NR} \end{array}$
4 R <sub>2</sub> N-	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{R}_2\text{N}-\text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{S} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{NR} \end{array}$

thermisch labile Uretonimine auch unsymmetrische Carbodiimide gebildet werden<sup>[111]</sup>.

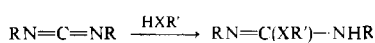


Durch „Iminophosgenierung“ von Hydrochloriden primärer Amine mit Isocyaniddichloriden können Carbodiimide und *N*-Sulfonylcarbodiimide erhalten werden<sup>[66]</sup>.



Weitere Methoden zur Carbodiimidsynthese beruhen u. a. auf der Dehydratisierung von Harnstoffen<sup>[106]</sup>, der Desaminierung von Guanidinen<sup>[66]</sup> sowie der Pyrolyse von Tetrazolen<sup>[106]</sup>.

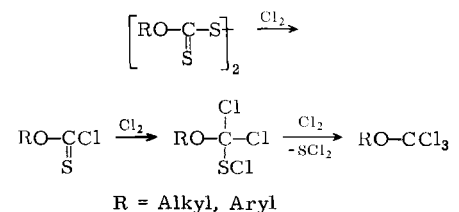
Bei den Reaktionen der Carbodiimide dominieren die Additionen von protonenhaltigen Verbindungen (Wasser, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Alkohole, Thiole, Phenole, Amine, Carbonsäuren, CH-acide Verbindungen u. a. m.). Die Addukte mit bifunktionellen Verbindungen reagieren oft unter Cyclisierung<sup>[106]</sup>.



Auch Elektrophile lagern sich an Carbodiimide an, z. B. Dicarbonsäureanhydride oder Säurechloride<sup>[62]</sup>. Mit bi-

#### C 11. Trichlormethyläther

Die Trichlormethyläther und die Trichlormethylthioäther (C 12) nehmen wie Tetrachlormethan in dieser Betrachtung eine Sonderstellung ein, da sie nicht mehr als Kohlensäurederivate im üblichen Sinne anzusehen sind. Aus Thiokohlensäure-*O*-esterchloriden oder Xanthogendisulfiden sind Trichlormethyläther bei niedrigen Temperaturen durch Chlorierung zugänglich. Die hierbei als Zwischenstufe auftretenden Alkoxy- oder Aryloxydichlormethansulfonylchloride können isoliert werden<sup>[115, 116]</sup>.



Trichlormethyläther reagieren mit Wasser, Natriumphenolat, Alkoholen und Carbonsäuren zu echten Kohlensäurederivaten, z. B. mit Wasser zu Kohlensäureesterchloriden oder mit Alkoholen zu Carbonaten<sup>[115]</sup>.

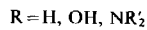
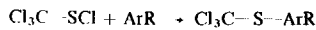
Die sehr stabilen Trifluormethyläther lassen sich aus Kohlensäureesterfluoriden und Schwefeltetrafluorid gewinnen<sup>[117]</sup>.



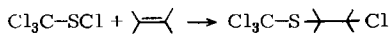
## C 12. Trichlormethylthioäther

Für Trichlormethylthioäther  $RS-CCl_3$  gilt das gleiche Syntheseprinzip wie für Trichlormethyläther (C I 1), d. h. Dithiokohlensäureesterchloride werden in der Kälte chloriert<sup>[118]</sup>.

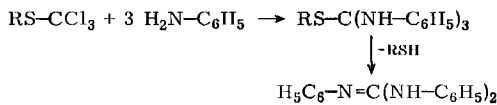
Aromatische Trichlormethylthioäther können auch durch elektrophile Substitution des Trichlormethansulfenylchlorids (C I 3) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und aromatischen Aminen synthetisiert werden<sup>[119]</sup>.



2-Chlorsubstituierte Trichlormethylthioäther lassen sich durch Addition von Trichlormethansulfenylchlorid an Olefine herstellen<sup>[120]</sup>.



Mit Anilin werden Trichlormethylthioäther zu Triphenylguanidin und dem Thiol gespalten<sup>[121]</sup>.

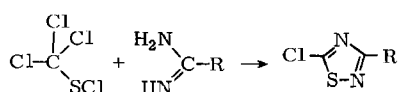


## C 13. Trichlormethansulfenylchlorid

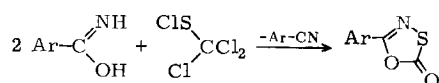
Die einzige, auch technisch durchführbare Synthese für Trichlormethansulfenylchlorid beruht auf der jodkatalysierten Chlorierung des Schwefelkohlenstoffs (B III 3)<sup>[120, 122]</sup>. Über die Beziehung des Trichlormethansulfenylchlorids zum Thiophosgen ist in Abschnitt B I 3 berichtet worden.

Aufgrund seiner Sulfenylchlorid-Funktion kann sich Trichlormethansulfenylchlorid an CC- und CN-Mehrfachbindungen addieren<sup>[123]</sup>. Sehr eingehend sind die Substitutionen mit Nucleophilen bearbeitet worden, bei denen bevorzugt die Chlorsulfenyl-Gruppierung reagiert<sup>[119, 120]</sup>, jedoch können bei der Einwirkung von starken Nucleophilen im Überschuß auch mehrere oder sogar alle Chloratome substituiert werden, z. B. mit Alkoholen zu Orthokohlensäureestern oder mit stark basischen Aminen zu Guanidinen<sup>[119]</sup>.

Mit geeigneten bifunktionellen Verbindungen erfolgt in glatter Reaktion Ringschluß zu fünfgliedrigen Heterocyclen. So liefern Amidine und S-Alkylisothioharnstoffe 5-Chlor-1,2,4-thiadiazole<sup>[119]</sup>.

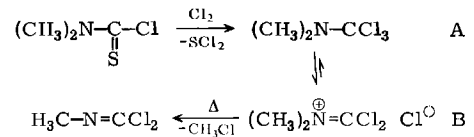


Mit aromatischen Carbonsäureamiden erhält man unter Bildung des aromatischen Nitrils 2-Oxo-5-aryl-1,3,4-oxathiazole<sup>[119]</sup>.

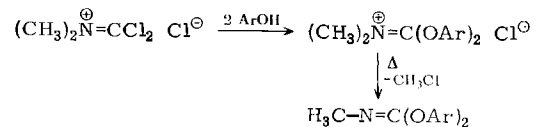


## C 14. Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (Trichlormethyl-dimethylamin)

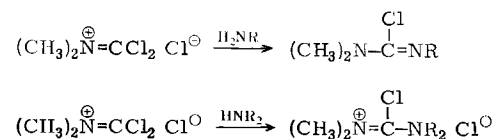
Das durch Chlorierung von *N,N*-Dimethylthiocarbamid-säurechlorid (C III 4) erhaltene Produkt liegt nicht in Form A mit drei kovalent gebundenen Chloratomen, sondern als salzartiges Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (B) vor<sup>[118, 124]</sup>. Durch Pyrolyse läßt sich diese sehr reaktionsfähige Verbindung unter Abspaltung von Methylchlorid in Methylisocyaniddichlorid überführen<sup>[124]</sup>.



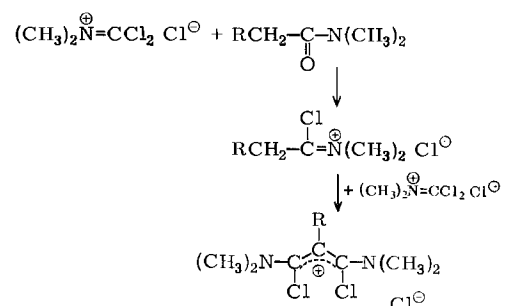
Mit Nucleophilen reagiert Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid auf verschiedene Weise. Phenole liefern neuartige Immoniumsalze, die sich in der Hitze zu Iminocarbonaten stabilisieren oder hydrolytisch in Diphenylcar-



bonate übergehen<sup>[124]</sup>; mit Ammoniak werden unter Dimethylcyanamidbildung gleich sämtliche Chloratome substituiert, während mit primären oder sekundären Aminen je nach Basizität Chlorformamidine (C IV 4) bzw. deren Hydrochloride („Harnstoffdichloride“) gebildet werden<sup>[124]</sup>.

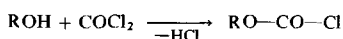


Auch mit aktiven Methylverbindungen reagiert Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid bereits unter milden Bedingungen<sup>[125]</sup>. So erhält man bei der Einwirkung auf *N,N*-Dimethylcarbonsäureamide im Molverhältnis 2:1 neuartige 1,3-Dichlormalonylamine, die sich für Cyclisierungen anbieten<sup>[126]</sup>.



## C II 1. Kohlensäureesterchloride (Chlorkohlensäureester)<sup>[127]</sup>

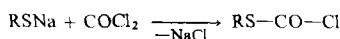
Kohlensäureesterchloride werden aus Phosgen und Alkoholen oder Phenolen synthetisiert. Hierbei reagieren primäre und sekundäre Alkohole bereits ohne Zusatz eines HCl-Acceptors, während bei tertiären Alkoholen und Phenolen ein Basenzusatz erforderlich ist.



Kohlensäureesterchloride sind den Carbonsäurechloriden vergleichbar und setzen sich mit allen Nucleophilen einschließlich CH-acider Verbindungen um.

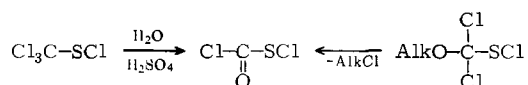
## C II 2. Thiokohlensäure-S-esterchloride<sup>[128]</sup>

In Analogie zu den schwefelfreien Analoga (C II 1) sind die Thiokohlensäure-S-esterchloride aus Phosgen und Thiolaten erhältlich. Auch in diesen Verbindungen läßt sich das Chlor durch nucleophile Reste leicht substituieren.



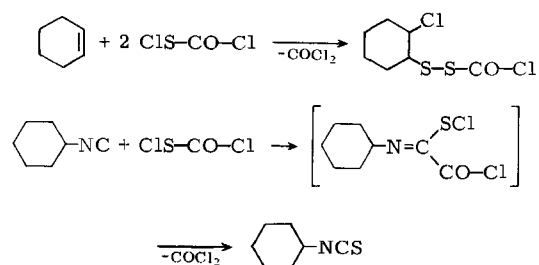
## C II 3. Chlorcarbonylsulfonylchlorid<sup>[131]</sup>

Chlorcarbonylsulfonylchlorid kann durch partielle Hydrolyse von Trichlormethansulfonylchlorid (C I 3) in schwefelsaurem Medium<sup>[129]</sup> oder durch Thermolyse von Alkyldichlormethansulfonylchlorid unter Abspaltung von Alkylchlorid<sup>[130]</sup> hergestellt werden.

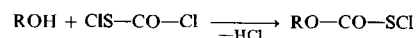


Wie die anderen Verbindungen der C II-Reihe vermag Chlorcarbonylsulfonylchlorid im allgemeinen nur Substitutionsreaktionen einzugehen, wobei hier die unterschiedliche Reaktivität der beiden Chloratome ausgenutzt werden kann.

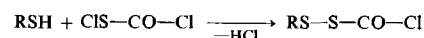
Über die Sulfonylchlorid-Funktion sind allerdings auch Additionen möglich, die aber vielfach unter Phosgenabspaltung anomal verlaufen, wie die beiden angeführten Beispiele zeigen<sup>[131]</sup>.



Mit Alkoholen setzt sich Chlorcarbonylsulfonylchlorid im Molverhältnis 1:1 zu Alkoxycarbonylsulfonylchloriden

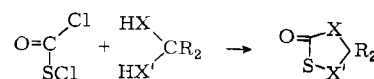


um<sup>[131]</sup>, während Thiole unter Ausbildung der thermodynamisch bevorzugten Disulfidgruppierung Alkyl-chlorcarbonyldisulfide liefern<sup>[131]</sup>.



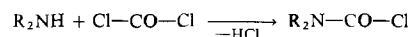
Wie erwartet lassen sich Chlorcarbonylsulfonylchlorid sowie die hieraus erhältlichen Alkoxycarbonylsulfonylchloride und Alkyl-chlorcarbonyldisulfide auch mit anderen Nucleophilen umsetzen.

Recht brauchbar ist Chlorcarbonylsulfonylchlorid als Reaktionspartner zum Aufbau heterocyclischer Systeme. So erhält man mit 1,3-bifunktionellen Nucleophilen meist in glatter Reaktion Fünfringe<sup>[131]</sup>.



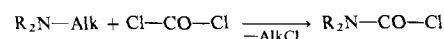
## C II 4. Carbamidsäurechloride<sup>[132]</sup>

Während das unsubstituierte Carbamidsäurechlorid („Harnstoffchlorid“) sowie die bei der Isocyanatsynthese intermediär auftretenden monosubstituierten Carbamidsäurechloride relativ instabil sind, handelt es sich bei den aus sekundären Aminen und Phosgen erhältlichen disubstituierten Carbamidsäurechloriden um stabile Verbindungen, die durch Destillation oder Kristallisation gereinigt werden können.



Die Synthese dieser Verbindungen erfolgt entweder in der Kälte in Gegenwart eines tertiären Amins als Säurefänger, oder aber man vertreibt den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff durch Erhitzen.

In einer Art von Braunschem Abbau lassen sich tertiäre Amine mit niedrigem Alkylrest unter Alkylchloridabspaltung ebenfalls in Carbamidsäurechloride umwandeln.



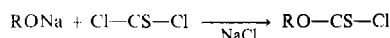
Carbamidsäurechloride sind auch durch Chlorierung von Dialkylformamiden mit Sulfurylchlorid<sup>[24]</sup> oder Schwefeldichlorid/Pyridin<sup>[133]</sup> zugänglich.

Die Carbamidsäurechloride verhalten sich nucleophilen Partnern gegenüber wie Säurechloride, allerdings mit verminderter Reaktivität. Innerhalb dieser Verbindungsklasse nimmt die Reaktionsfähigkeit beim Übergang von den aliphatischen zu den aromatischen Vertretern noch weiter ab.

Auch zum Aufbau von Carbonsäureamiden unter Friedel-Crafts-Bedingungen sind Carbamidsäurechloride geeignet. In Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Zinntetrachlorid, addieren sich Carbamidsäurechloride an aliphatische Isocyanate zu persubstituierten Allophansäurechloriden<sup>[90]</sup>.

### C III 1. Thiokohlensäure-O-esterchloride<sup>[134]</sup>

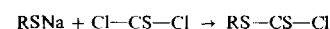
In Analogie zu den Kohlensäureesterchloriden (C II 1) können Thiokohlensäure-O-esterchloride aus Thiophosgen gewonnen werden, wenn man von Alkoholaten oder Phenolaten ausgeht.



Neben den nucleophilen Substitutionen sind Additionen von Chlor an die CS-Doppelbindung bekanntgeworden, die – wie bereits in Abschnitt C I 1 erwähnt – zu Alkoxy- oder Aryloxydichlormethansulfenylchloriden und weiter zu Trichlormethyläthern führen.

### C III 2. Dithiokohlensäureesterchloride<sup>[128]</sup>

Aus Thiolen oder Thiolaten und Thiophosgen sind die Dithiokohlensäureesterchloride erhältlich, die in normalen Substitutionsreaktionen z. B. Trithiokohlensäurediester oder Dithiocarbamidsäureester liefern.

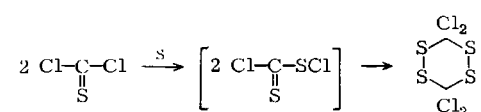


Die Chloraddition an die CS-Doppelbindung führt hier über die Stufe des Alkylthiodichlormethansulfenylchlorids zum Trichlormethylthioäther (vgl. Abschnitt C I 2).

### C III 3. Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid

Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid ist der einzige Vertreter der hier diskutierten Kohlensäurederivate, der bislang noch nicht synthetisiert worden ist.

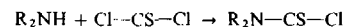
Bei der bereits 1887 beschriebenen Schwefelung von Thiophosgen<sup>[135]</sup> entsteht nicht dieses Produkt, sondern, wie eigene Versuche zeigten, ein Dimeres. Aufgrund von massenspektroskopischen Untersuchungen kann die Bildung eines 1,2,4,5-Tetrathians angenommen werden.



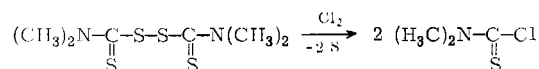
Die Struktur wird durch die im Massenspektrum erkennbare Fragmentierung zu Tetrachloräthylen noch erhärtet. Die Bildung des Heterocyclus wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich Sulfenylchloride an CS-Doppelbindungen addieren<sup>[123]</sup>.

### C III 4. Thiocarbamidsäurechloride<sup>[136]</sup>

Wie bei den Carbamidsäurechloriden sind auch bei den Thioanalogen nur die disubstituierten Vertreter beständig. Als Synthesemöglichkeit bietet sich die Thiophosgenierung sekundärer Amine an, die wie bei der Phosgenierung auch in Form ihrer Hydrochloride eingesetzt werden können.



Außerdem führt die chlorierende Spaltung tetrasubstituierter Thiuramdisulfide unter gleichzeitiger Entschwefelung direkt zu Thiocarbamidsäurechloriden.

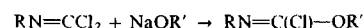


Schließlich erhält man Thiocarbamidsäurechloride auch bei der Chlorierung disubstituierter Thioformamide mit Schwefeldichlorid/Pyridin oder Chlor<sup>[133, 137]</sup>.

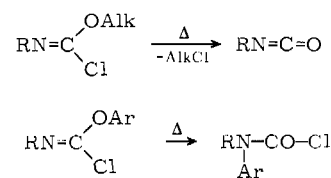
Bezüglich ihrer Reaktivität bei nucleophilen Substitutionen sind die Thiocarbamidsäurechloride den Carbamidsäurechloriden vergleichbar. Bei der Chlorierung entstehen die Dichlormethylen-ammoniumchloride (C I 4).

### C IV 1. Iminokohlensäureesterchloride<sup>[38]</sup>

Die aus Isocyaniddichloriden (B I 4) und Alkoholaten oder Phenolaten leicht zugänglichen Iminokohlensäureesterchloride enthalten ein bewegliches Chloratom, das für weitere Substitutionen genutzt werden kann.

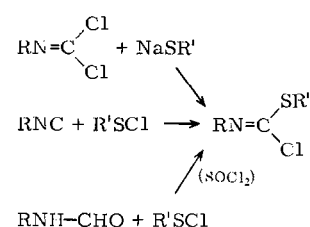


Die O-Alkylester dieser Verbindungsklasse spalten in der Hitze unter Isocyanatbildung leicht Alkylchlorid ab, während die O-Arylester im Sinne einer Chapman-Umlagerung zu Carbamidsäurechloriden isomerisieren.



### C IV 2. Iminothiokohlensäureesterchloride<sup>[38]</sup>

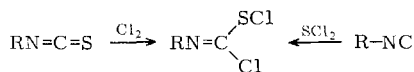
Für diese Verbindungsklasse stehen im Prinzip drei Synthesewege zur Verfügung: die Umsetzung von Isocyanid-



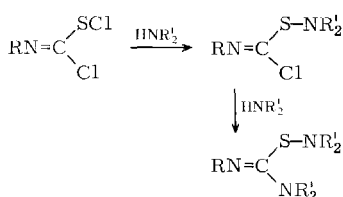
chloriden mit Thiolaten im Molverhältnis 1:1, die Addition von Sulfonylchloriden an Isocyanide sowie die Addition von Sulfonylchloriden an monosubstituierte Formamide in Gegenwart von Thionylchlorid. Das Chloratom ist auch bei diesen Verbindungen durch nucleophile Reste substituierbar.

### C IV 3. Imino-chlormethansulfonylchloride<sup>[131]</sup>

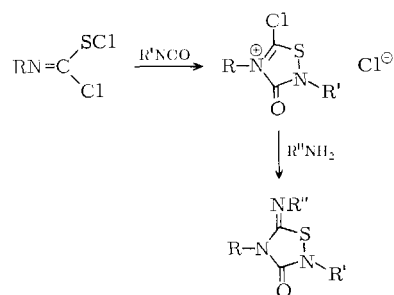
Durch Addition von Chlor an Isothiocyanate oder durch Addition von Schwefeldichlorid an Isocyanide sind Imino-chlormethansulfonylchloride gut zugänglich.



Nach den bisherigen Untersuchungen ergeben Imino-chlormethansulfonylchloride lediglich mit Aminen die erwarteten Substitutionsprodukte.



Sehr gut eignen sich Imino-chlormethansulfonylchloride dagegen für Cyclisierungen, wobei die hohe Additionsfreudigkeit der Sulfonylchloridgruppe an CC- und CN-Mehrfachbindungen ausgenutzt wird. Bei den hierbei entstehenden Salzen mit fünfgliedrigem heterocyclischem Kation können in einer Sekundärreaktion die Chloratome durch Nucleophile substituiert werden. Als Beispiel soll die Addition an Isocyanate erläutert werden. Außer Isocyanaten reagieren besonders leicht Isothiocyanate und Cyanate sowie Vinyläther und enolisierbare Aldehyde und Ketone.

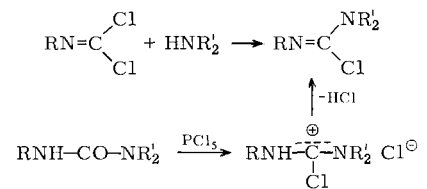


### C IV 4. Chlorformamide<sup>[38]</sup>

Chlorformamide sind durch Umsetzung von Isocyanid-dichloriden (B I 4) mit primären oder sekundären Aminen im Molverhältnis 1:1 oder aber durch Chlorierung von substituierten Harnstoffen<sup>[138]</sup>, z. B. mit Phosphor-pentachlorid, erhältlich.

Die alkylsubstituierten Chlorformamide sind noch hinreichend basisch, so daß sie Chlorwasserstoff unter Bildung

von Chlorformamidiniumchloriden („Harnstoffdichloriden“) addieren können.



Bei nucleophilen Substitutionen ist eine Zunahme der Reaktivität von den rein aliphatischen über die aromatisch-aliphatischen Verbindungen zu den N-acylierten Chlorformamiden zu beobachten.

### Schlußbetrachtung

Es ist bemerkenswert, daß seit den ersten Versuchen zum Aufbau von Kohlensäureverbindungen vor fast 150 Jahren durch *F. Wöhler* (1828: Harnstoffsynthese aus Ammoniumcyanat) gerade in jüngster Zeit dieses Gebiet wieder neu belebt und um weitere Stoffgruppen bereichert worden ist.

Die vorliegende Übersichtsarbeit möge dazu beitragen, daß diese für die reine und angewandte organische Chemie so interessante Verbindungsklasse auch in Zukunft zu neuen theoretischen und praktischen Erkenntnissen führt.

Eingegangen am 21. September 1972 [A 947]

- [1] *A. Klemenc u. G. Wagner*, Z. Anorg. Allg. Chem. 235, 427 (1938).
- [2] *G. H. Coleman, R. W. Leeper u. C. C. Schulze*, Inorg. Synth. 2, 90 (1946).
- [3] *F. M. Cowen*, J. Org. Chem. 20, 287 (1955).
- [4] *H. Hagemann, D. Arlt u. I. Ugi*, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 606 (1969).
- [5] *D. Arlt*, Synthesis 1970, 20.
- [6] *H. Hagemann*, Brit. Pat. 1169158 (1968), Bayer AG; Chem. Abstr. 72, 42858 (1970).
- [7] *D. Pawellek*, Angew. Chem. 78, 908 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 845 (1966).
- [8] *H. Hagemann*, DOS 2126540 (1971), Bayer AG.
- [9] *R. Graf*, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).
- [10] *B. S. Thyagarajan*, Intra-Sci. Chem. Rep. 2, 39 (1968).
- [11] *E. Grigat u. R. Pütter*, Angew. Chem. 79, 219 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 206 (1967).
- [12] *E. Grigat u. R. Pütter*, Chem. Ber. 97, 3012 (1964).
- [13] *D. Martin u. W. Mücke*, Chem. Ber. 98, 2059 (1965).
- [14] *K. A. Jensen u. A. Holm*, Acta Chem. Scand. 18, 826 (1964).
- [15] *K. A. Jensen, M. Due u. A. Holm*, Acta Chem. Scand. 19, 438 (1965).
- [16] *K. A. Jensen, M. Due, A. Holm u. C. Wentrup*, Acta Chem. Scand. 20, 2091 (1966).
- [17] *E. Grigat*, Angew. Chem. 81, 623 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 607 (1969).
- [18] *R. L. Shriner*, Org. Synth. II, 366 (1943).
- [19] *A. H. Schlesinger u. D. T. Mowry*, J. Amer. Chem. Soc. 76, 585 (1954).
- [20] *H. P. Kaufmann u. W. Oehring*, Chem. Ber. 59, 187 (1926).
- [21] *R. Q. Brewster u. W. Schroeder*, Org. Synth. II, 574 (1943).
- [22] *F. Challenger, C. Higginbottom u. A. Huntington*, J. Chem. Soc. 1930, 26.
- [23] *T. Zincke u. E. Eismayer*, Chem. Ber. 51, 751 (1918).
- [24] *E. Kühle*, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

- [25] K. Goliäsch, E. Grigat u. R. Pütter, DBP 1183903 (1963), Bayer AG; Chem. Abstr. 62, 7640h (1965).
- [26] K. Goliäsch, E. Grigat u. R. Pütter, DAS 1195743 (1963), Bayer AG; Chem. Abstr. 64, 15795g (1966).
- [27] A. Knorr, Chem. Ber. 49, 1735 (1916).
- [28] H. P. Kaufmann, Angew. Chem. 54, 168 (1941).
- [29] A. B. Angus u. R. G. R. Bacon, J. Chem. Soc. 1958, 774.
- [30] R. G. R. Bacon u. R. G. Guy, J. Chem. Soc. 1960, 318.
- [31] H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Chem. Ber. 57, 923 (1924).
- [32] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1967).
- [33] R. G. R. Bacon u. R. G. Guy, J. Chem. Soc. 1961, 2428.
- [34] O. Diels u. R. Gollmann, Chem. Ber. 44, 3158 (1911).
- [35] E. B. Vliet, Org. Synth. 1, 203 (1956).
- [36] S. Petersen in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. 8, S. 173.
- [37] H. W. J. Cressman, Org. Synth. III, 608 (1955).
- [38] E. Kühle, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 20 (1969).
- [39] F. Kurzer, Org. Synth. IV, 172 (1963).
- [40] E. Grigat, DOS 2042255 (1970), Bayer AG.
- [41] Siehe [36], S. 85.
- [42] C. K. Ingold u. W. J. Powell, J. Chem. Soc. 119, 1222 (1921).
- [43] J. Geevers, W. P. Trompen u. J. T. Hackmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 331 (1972).
- [44] W. Foerst: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Urban und Schwarzenberg, München 1962, 3. Aufl., Bd. 13, S. 496.
- [45] Siehe [36], S. 86.
- [46] H. Henecka in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. 8, S. 378.
- [47] H. Hugemann u. K. Ley, DOS 1932830 (1969), Bayer AG; Chem. Abstr. 74, 63942 (1971).
- [48] W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4338 (1965).
- [49] A. Botta, Dt. Pat.-Anm. P 2257344.0 (1972), Bayer AG.
- [50] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. 28, 1427 (1963).
- [51] H. Kiefer, Synthesis 1972, 39.
- [52] A. Halleux u. H. G. Viehe, J. Chem. Soc. C 1970, 881.
- [53] P. Friedländer: Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation 1900-1902. Springer, Berlin, Bd. 6, S. 1173.
- [53a] H. Ellingsfeld, H. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).
- [54] H. Jonas, DBP 910297 (1952), Bayer AG.
- [55] E. Tietze u. S. Petersen, DBP 853162 (1952), Bayer AG; Chem. Abstr. 52, 8485 c (1958).
- [56] M. Zbirovsky u. J. Horak, Tschech. Pat. 103963 (1960); Chem. Abstr. 59, 11258e (1963).
- [57] H. Mägerlein, G. Meyer u. H. D. Rupp, DOS 2018381 (1970), Glanzstoff AG.
- [58] E. Klauke, E. Kühle u. W. Weiß, DBP 1219455 (1965), Bayer AG; Chem. Abstr. 65, 13553f (1966).
- [59] F. Fischer u. R. Gottfried, Z. Chem. 4, 189 (1964).
- [60] A. Schönberg u. A. Stephenson, Chem. Ber. 66, 567 (1933).
- [61] A. Haas u. W. Klug, Chem. Ber. 101, 2617 (1968).
- [62] P. Fischer, DBP 1131661 (1960), Bayer AG; Chem. Abstr. 58, 1401d (1963).
- [63] U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892); 280, 291 (1894).
- [64] J. T. Hackmann u. W. P. Trompen, DOS 2127261 (1971), Bayer AG.
- [65] H. Holschmidt, E. Degener, H. G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).
- [66] E. Kühle, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 20 (1969).
- [67] K. Findelsen, K. Wagner u. H. Holschmidt, Synthesis 1972, 599.
- [68] Siehe [36], S. 105.
- [69] F. Fichter u. B. Becker, Chem. Ber. 44, 3481 (1911).
- [70] Siehe [46], S. 369.
- [71] Siehe [46], S. 377.
- [72] G. Oertel, H. Malz u. H. Holschmidt, Chem. Ber. 97, 891 (1964).
- [73] R. J. Ferm, Chem. Rev. 57, 621 (1957).
- [74] A. Stock, W. Siecke u. E. Pohland, Chem. Ber. 57, 719 (1924).
- [75] B. Holmberg, J. Prakt. Chem. 73, 239 (1906).
- [76] J. Parrod, C. R. Acad. Sci. Paris 234, 1062 (1952).
- [77] F. Weigert, Chem. Ber. 36, 1007 (1903).
- [78] A. H. Cook, I. Heilbron u. G. D. Hunter, J. Chem. Soc. 1949, 1443.
- [79] W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).
- [80] S. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 562, 205 (1949).
- [81] L. Strohmenger, DBP 748714 (1940).
- [82] C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. III, 846 (1955).
- [83] K. H. Slotta u. R. Tschesche, Chem. Ber. 60, 295 (1927).
- [84] E. Kühle, DBP 1090197 (1959), Bayer AG; Chem. Abstr. 55, 19799i (1961).
- [85] D. Arlt, DOS 1643975 (1967), Bayer AG; Chem. Abstr. 72, 66382 (1970).
- [86] H. Krzikalla, DBP 817602 (1949), Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG; Chem. Abstr. 47, 2206e (1953).
- [87] Siehe [36], S. 129.
- [88] G. K. Kohn, DOS 2128672 (1970), Chevron Res. Co.
- [89] H. Disselnkötter, DOS 2008115 (1970), Bayer AG; Chem. Abstr. 75, 140530 (1971).
- [90] H. Disselnkötter u. H. Holschmidt, DOS 2008116 (1970), Bayer AG; Chem. Abstr. 75, 140285 (1971).
- [91] H. Ulrich: Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes. Academic Press, New York 1967, S. 122.
- [92] M. Bögemann et al. in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1955, 4. Aufl., Bd. 9, S. 810.
- [93] Siehe [92], S. 814.
- [94] M. L. Moore u. F. S. Crossley, Org. Synth. III, 599 (1955).
- [95] H. Billman u. E. S. Cleland, Org. Synth. III, 360 (1955).
- [96] E. Freund, Chem. Ber. 52, 542 (1919).
- [97] A. Hantzsch u. M. Wolvekamp, Liebigs Ann. Chem. 331, 265 (1904).
- [98] R. Gompper u. W. Hägele, Angew. Chem. 74, 753 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 553 (1962).
- [99] Siehe [91], S. 267.
- [100] H. M. Pitt u. H. Bender, US-Pat. 3331872 (1964), Stauffer Chem. Co.; Chem. Abstr. 67, 63784 (1967).
- [101] Siehe [92], S. 867.
- [102] B. Anders u. H. Malz, DBP 1215144 (1964), Bayer AG; Chem. Abstr. 65, 3908b (1966).
- [103] K. Dickoré u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965).
- [104] G. A. Razuvaev, A. N. Egorochkin, V. S. Étilis u. A. P. Sineokov, Izv. Akad. Nauk SSSR 1963, 1518; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1963, 1384.
- [105] Siehe [91], S. 220.
- [106] F. Kurzer u. K. Douraghi-Zadeh, Chem. Rev. 67, 107 (1967).
- [107] H. Bredereck u. E. Reif, Chem. Ber. 81, 426 (1948).
- [108] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 112 (1962).
- [109] M. S. Brown, Brit. Pat. 1167127 (1967), Chevron Res. Co.; Chem. Abstr. 72, 31480 (1970).
- [110] T. W. Campbell u. J. J. Monagle, Org. Synth. 43, 31 (1963).
- [111] W. Neumann u. P. Fischer, Angew. Chem. 74, 801 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 621 (1962).
- [112] H. D. Stachel, Angew. Chem. 71, 246 (1959).
- [113] R. N. Lacey u. W. R. Ward, J. Chem. Soc. 1958, 2134.
- [114] Siehe [91], S. 254.
- [115] I. B. Douglass u. G. H. Warner, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6070 (1956).
- [116] N. N. Yarovenko u. A. S. Vasileva, Zh. Obshch. Khim. 28, 2509 (1958); J. Gen. Chem. USSR 28, 2539 (1958).
- [117] W. A. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4860 (1961).
- [118] N. N. Yarovenko u. A. S. Vasileva, Zh. Obshch. Khim. 29, 3786 (1959); J. Gen. Chem. USSR 29, 3747 (1959).
- [119] E. Kühle, Synthesis 1971, 617.
- [120] G. Sosnovsky, Chem. Rev. 58, 509 (1958).
- [121] T. Zincke u. H. Rollhäuser, Chem. Ber. 45, 1495 (1912).
- [122] G. Meyer, H. Mägerlein u. H. D. Rupp, DOS 1900659 (1969), Glanzstoff AG; Chem. Abstr. 73, 120072 (1970).
- [123] E. Kühle, Synthesis 1971, 563.
- [124] H. G. Viehe u. Z. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 573 (1971).
- [125] Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 574 (1971).

- [126] H. G. Viehe, Z. Janousek u. M.-A. Defrenne, *Angew. Chem.* 83, 616 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 575 (1971).
- [127] Siehe [36], S. 101.
- [128] Siehe [92], S. 808.
- [129] W. Weiß, DBP 1 224 720 (1964), Bayer AG; *Chem. Abstr.* 65, 12112 (1966).
- [130] B. Freedman, DAS 1 203 742 (1963), California Res. Co.; *Chem. Abstr.* 62, 1363 (1965).
- [131] G. Zumach u. E. Kühle, *Angew. Chem.* 82, 63 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 54 (1970).

- [132] Siehe [36], S. 115.
- [133] U. Hasserodt, *Chem. Ber.* 101, 113 (1968).
- [134] Siehe [92], S. 807.
- [135] P. Klason, *Chem. Ber.* 20, 2376 (1887).
- [136] Siehe [92], S. 829.
- [137] W. Walter u. R. F. Becker, *Liebigs Ann. Chem.* 755, 145 (1972).
- [138] D. C. Smathers, US-Pat. 3084 192 (1959), DuPont; *Chem. Abstr.* 9978 g (1962).
- [139] S. Ozaki, *Chem. Rev.* 72, 457 (1972).
- [140] H. Babad u. A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* 73, 75 (1973).

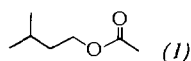
## Neue Ergebnisse der Chemie von Insektenpheromonen

Von John G. MacConnell und Robert M. Silverstein<sup>[\*]</sup>

Pheromone sind Wirkstoffe, die ein Tier, speziell ein Insekt, nach außen abgibt und die auf andere Individuen der gleichen Art einwirken. Der Name ist vom griechischen „pherein“ (übertragen) und „horman“ (erregen, anregen) abgeleitet. Zu den Pheromonen zählen Sexuallockstoffe, Alarmstoffe, „Versammlungspheromone“ u. a. Viele dieser Stoffe wirken bereits in überaus niedriger Konzentration. Unter den Insektenpheromonen befinden sich auffallend viele Derivate langkettiger, wenig verzweigter Kohlenwasserstoffe.

### 1. Einleitung

Der erste schriftliche Bericht über die Wirkung eines Insektenpheromons ist vermutlich derjenige von Charles Butler<sup>[1]</sup>. Er beschrieb bereits 1609, wie Honigbienen durch eine Substanz angelockt und zu einem Massenangriff bewegt werden, die beim vorhergehenden Stich einer einzigen Biene abgesondert wird. Huber fand 1792, daß dieses Angriffsverhalten dem Geruch des zurückbleibenden Stachels zuzuschreiben ist<sup>[2]</sup>. Rund 350 Jahre nach Butlers Beschreibung wurde 1962 schließlich eine Verbindung – das „Stachelpheromon“ –, die zumindest teilweise für dieses Angriffsverhalten verantwortlich ist, als Isopentylacetat (1) identifiziert<sup>[3]</sup>.



Heute sind buchstäblich hunderte von Pheromonwirkungen nachgewiesen oder werden diskutiert, und zwar bei so verschiedenartigen Lebewesen wie Nagern<sup>[4]</sup>, Coelenteraten<sup>[5]</sup>, Krebsen<sup>[6]</sup>, Kaulquappen<sup>[7]</sup>, Rhesusaffen<sup>[8]</sup>, Pilzen<sup>[9]</sup>, Algen<sup>[10]</sup> und Regenwürmern<sup>[11]</sup>; wie zu erwarten war, gab es auch manche Vermutung über menschliche Pheromone<sup>[12]</sup>.

[\*] Dr. J. G. MacConnell  
Department of Entomology, The University of Georgia  
Athens, Georgia 30601 (USA)  
Prof. Dr. R. M. Silverstein  
Department of Chemistry, State University of New York  
College of Environmental Science and Forestry  
Syracuse, New York 13210 (USA)

Es ist unser Ziel, in dieser Zusammenfassung ausgewählte neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Insektenpheromone zu besprechen; dabei sollen Pheromone mit bekannter chemischer Konstitution besonders berücksichtigt werden. Um die Probleme der Einteilung von Pheromonen mit unbekannter biologischer Funktion und Bedeutung oder von Pheromonen, deren Wirkung von der Umgebung abhängt, zu vermeiden, haben wir unsere Übersicht mehr auf taxonomischer Grundlage als auf chemischer Klassifizierung oder mutmaßlicher Pheromonwirkung aufgebaut.

Wir befassen uns zwar vor allem mit Insektenpheromonen, haben aber auch Pheromone einiger anderer Arthropoden aufgenommen. Nicht berücksichtigt wurden hingegen die Insektenhormone mit Ausnahme der Substanzen, von denen bekannt ist, daß sie eine gewisse Rolle bei der arteigenen Verständigung spielen. Wir schließen auch die reinen Wehrsekrete aus.

### 2. Definitionen

Karlson und Butenandt<sup>[13]</sup> sowie Karlson und Lüscher<sup>[14, 15]</sup> haben 1959 die Bezeichnung „Pheromone“ für Stoffe vorgeschlagen, die von einem Individuum nach außen sezerniert werden, von einem zweiten der gleichen Art aufgenommen werden und dort eine spezifische Reaktion, z. B. ein bestimmtes Verhalten oder eine entwicklungsphysiologische Determination auslösen<sup>[15]</sup>. Zwei Hauptklassen von Pheromonen sind zu unterscheiden<sup>[13]</sup>: die olfaktorisch und die oral wirksamen. Diese beiden Gruppen entsprechen genau der „Releaser-Primer“-Terminolo-