

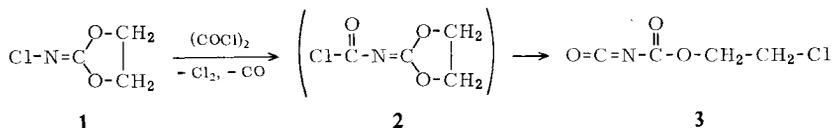
Hans-Heinrich Hörhold und Hermann Eibisch

Notiz über die Reaktion von *N*-Chlor-iminokohlensäureestern mit Oxalylchlorid

Aus der Sektion Chemie der Universität Jena, DDR

(Eingegangen am 19. August 1968)

Eine der Umsetzung von *N*-Chlor-iminokohlensäureestern mit Thionylchlorid^{1,2)} analoge Reaktion erfolgt bei Einwirkung von Oxalylchlorid auf *N*-Chlor-iminokohlensäureester. So reagiert 2-Chlorimino-1,3-dioxolan (**1**) mit Oxalylchlorid bereits bei Eiskühlung unter Chlorentwicklung und liefert nach anschließender Thermolyse [2-Chlor-äthoxycarbonyl]-isocyanat (**3**). Als Zwischenstufe tritt wahrscheinlich der *N*-Chlorcarbonyl-iminoester **2** auf, der bei erhöhter Temperatur wie der entsprechende *N*-Chlorsulfinyl-iminokohlensäureester isomerisiert. *N*-Chlorcarbonylimino-Verbindungen³⁾ sind kürzlich auf anderem Weg erhalten und als thermisch instabil beschrieben worden (vgl. auch i. c.⁴⁾).



Die Struktur des gebildeten Alkoxy-carbonylisocyanats **3** folgt aus der Elementaranalyse, dem Molekulargewicht, dem IR-Spektrum ($\nu_{\text{CO}} = 1760$, $\nu_{\text{NCO}} = 2270/\text{cm}$; Film) und der Umsetzung mit *p*-Chlor-anilin, die zu ω -[*p*-Chlor-phenyl]-allophansäure-[2-chlor-äthylester]²⁾ führt.

Eine ähnliche Reaktion erfolgt mit acyclischen *N*-Chlor-iminokohlensäureestern unter Eliminierung von Alkylchlorid.

Beschreibung der Versuche

[2-Chlor-äthoxycarbonyl]-isocyanat (**3**): 20 g **1** werden unter Rühren und Kühlung langsam in 60 ccm Oxalylchlorid eingetragen. Das entwickelte Chlor wird durch trockenes Argon ständig aus der Reaktionsmischung entfernt. Der gebildete farblose Niederschlag wird nach beendeter Reaktion i. Wasserstrahlvak. von restlichem Oxalylchlorid befreit und anschließend bei 0,1–1 Torr auf 160–180° erhitzt, wobei **3** in die gekühlte Vorlage destilliert. Nach Redestillation über eine Vigreux-Kolonnen erhält man 7,4 g **3** als farblose, äußerst hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp.₂ 48°.

C₄H₄ClNO₃ (149.5) Ber. C 32.14 H 2.70 Cl 23.72 N 9.37
 Gef. C 32.11 H 2.90 Cl 24.24 N 9.09
 Mol.-Gew. 140 (kryoskop. in Dioxan)

Gaschromatographische Analyse: Typ Willy Giede GCHF 18.2, Säule: Länge 2 m, Durchmesser 6 mm, 15% Silikongummi SE 30/Chromosorb WS 30–60 mesh, 106°, 71 ccm H₂/Min., $t_r = 3.1$ Min.

¹⁾ H.-H. Hörhold, Angew. Chem. 79, 312 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 357 (1967).

²⁾ H.-H. Hörhold und H. Eibisch, Chem. Ber. 101, 3567 (1968).

³⁾ L. I. Samaraj, V. P. Belaja, O. V. Visnevskij und G. I. Derkatsch, Ž. org. Chim. 4, 720 (1968); C. A. 69, 2681 w (1968).

⁴⁾ D. A. Tomalia, Tetrahedron Letters [London] 1967, 2559.