

N - SULFONYL - ISONITRIL - DICHLORIDE

R. Neidlein und W. Haussmann

Pharmazeutisch - Chemisches Institut der Universität  
Marburg/Lahn

(Received 25 March 1965)

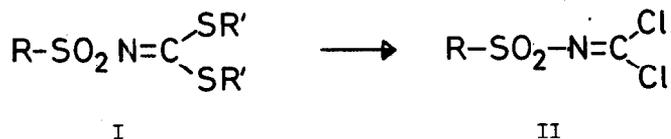
Zur Herstellung aromatischer Isonitril-dichloride sind bisher mehrere Verfahren beschrieben worden: die Anlagerung von Chlor an Isonitrile <sup>1)</sup>, die Chlorierung aromatischer Senföle <sup>2) 3) 4)</sup> unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeldichlorid, die Hochtemperaturchlorierung von tertiären Aminen <sup>5)</sup> sowie die Umsetzung von Formaniliden mit Thionylchlorid und Chlor - oder der besseren Dosierung wegen - mit Sulfurylchlorid <sup>6)</sup>.

Die bisher unbekanntenen N-Acyl-isonitril-dichloride <sup>7)</sup> lassen sich nach unseren Untersuchungen durch Chlorierung von Acyl-isothiocyanaten, durch Chlorolyse von N-Acyl-imino-dithiokohlensäureestern <sup>8)</sup> sowie N-Acyl-dithiocarbaminsäureestern in hoher Ausbeute gewinnen.

N-Sulfonyl-isonitril-dichloride (II) sind unseres Wissens in der Literatur auch noch nicht beschrieben. Als Ausgangsstoffe wählten wir Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester <sup>9)</sup>, die sich leicht aus den entsprechenden Sulfonamiden mit Schwefelkohlenstoff und Natronlauge sowie anschliessender Behandlung mit Alkylierungsmitteln herstellen lassen.

Die in Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff gelösten

Sulfonyl-imino-dithiokohlensäureester (I) werden unter Kühlung und Rühren mit Chlor gespalten und es bilden sich die N-Sulfonyl-isonitril-dichloride (II) in guter Ausbeute:



IIa) R = CH <sub>3</sub> -	Fp.: 79 - 80°	Ausbeute: 82 %
b) R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Kp <sub>O,01</sub> : 110 - 112°	" : 63 %
c) R = CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	Kp <sub>O,01</sub> : 116 - 118°	" : 73 %
	Fp.: 83 - 85°	

N-Sulfonyl-isonitril-dichloride sind kristalline Substanzen oder farblose Öle, die sich unter Hochvakuum unzersetzt destillieren lassen.

Die Struktur der neuen Verbindungen ist durch IR-Spektroskopie gesichert worden. N-Sulfonyl-isonitril-dichloride zeigen zwei charakteristische Absorptionsbanden ( $-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$  - Gruppierung), die zwischen 6,23  $\mu$  und 6,25  $\mu$ , sowie zwischen 10,85  $\mu$  und 11,0  $\mu$  liegen. N-Acyl-isonitril-dichloride dagegen haben bei 6,1  $\mu$  und 11,05  $\mu$  die zwei für die Isonitril-dichloridgruppen charakteristischen Absorptionsbanden: Acyl-isothiocyanate, aus denen letztere hergestellt worden sind, haben die für den Isothiocyanatrest charakteristische Bande bei 5,05  $\mu$ .

N-Sulfonyl-isonitril-dichloride sind sehr beständig und lassen sich mehrere Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahren, ohne zu polymerisieren.

Für alle N-Sulfonyl-isonitril-dichloride sind befriedigende Elementaranalysen erhalten worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie - sowie der Farbwerke Hoechst AG danken wir recht herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

#### References

- 1) I.U.Nef, Liebigs Ann.Chem. 270, 267 (1892); 280, 291 (1894)
- 2) E.Sell und G.Zierold, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 1228 (1874)
- 3) G.M.Dyson und T.Harrington, J.chem.Soc.(London) 1942, 150, 374
- 4) R.S.Bly, G.A.Perkins und W.L.Lewis, J.Amer.chem.Soc. 44, 2896 (1922)
- 5) H.Holtzschmidt, Angew.Chem. 74, 848 (1962)
- 6) E.Kühle, Angew.Chem. 74, 861 (1962)
- 7) R.Neidlein und W.Hausmann, Angew.Chem. (im Druck)
- 8) N.Kreutzkamp, Naturwissenschaften 55, 474 (1963)
- 9) P.Gompper, R.Wegler, K.Dickoree und W.Hägele DAS 1 163 802 (27.August 1964)