

Zur Bildung von  $\alpha$ -Chlor-alkylden-carbaminsäurechloriden,  
 $\alpha,\alpha$ -Dichlor-alkyl-isocyanaten und  $\alpha,\alpha$ -Dichloralkyl-isonitril-dichloriden

R. Neidlein und W. Haussmann

Pharmazeutisch - Chemisches Institut der Universität Marburg/L

(Received 15 May 1965)

Es ist bekannt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isocyanate Isonitril-dichloride entstehen <sup>1)</sup>.

Anlässlich unserer Untersuchungen über N-Acyl-isocyanate <sup>2) 3)</sup>

sowie N-Acyl-isonitrildichloride <sup>4)</sup> hat uns das Verhalten dieser

Substanzen gegenüber anorganischen Säurechloriden interessiert.

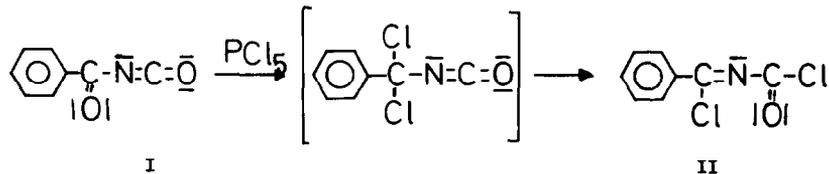
Nach mehrstündigem Erhitzen von Benzoyl-isocyanat (I) mit äquimolaren

Mengen Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Chlor-benzol und

anschliessender Aufarbeitung ist eine ölige Flüssigkeit zurückgeblieben,

deren IR-Spektrum auf die Struktur eines  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -chloralkylden-

carbaminsäurechlorids (II) schliessen lässt.



Die für die Isocyanatgruppe charakteristische Absorptionsbande ist nicht vorhanden. Es treten zwei neue Banden auf bei  $1634 \text{ cm}^{-1}$ ; und

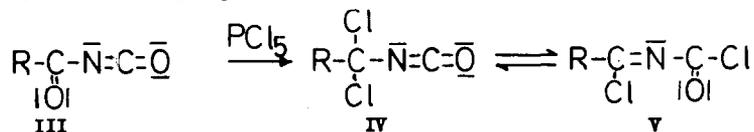
bei  $1770 \text{ cm}^{-1}$ ; die erstere ist für eine Imid-chloridgruppierung

charakteristisch und die letztere weist auf die Anwesenheit einer

Chlorcarbonylgruppe hin. Nach Holschmidt <sup>5)</sup> und Mit, lässt sich

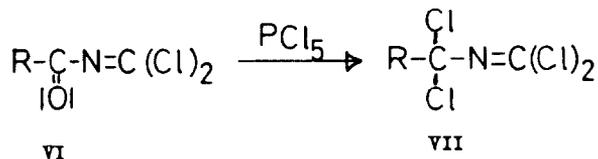
durch Chlorierung von Benzyl-isocyanat auch  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -chloralkylden-

carbamidsäurechlorid (II) gewinnen. Die IR-Spektren dieser auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung sind identisch. Die Verhältnisse scheinen anders zu sein, wenn aliphatische N-Acyl-isocyanate (III) beispielsweise Monochlor-, Dichlor-, oder Trichlor-acetyl-isocyanat mit Phosphorpentachlorid behandelt werden.



II) R = 	K <sub>P0,02</sub>	78 - 80°	Ausbeute: 82 %
IIIa) R = ClCH <sub>2</sub> -	K <sub>P10</sub>	36 - 37°	" : 85 %
b) R = Cl <sub>2</sub> CH-	K <sub>P11</sub>	57 - 58°	" : 73 %
c) R = Cl <sub>3</sub> C-	K <sub>P11</sub>	68 - 69°	" : 62 %

In den IR-Spektren der erhaltenen Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zu oben die Isocyanatbanden bei 2260 - 2270 cm<sup>-1</sup> vorhanden; daneben erscheinen auch jene Absorptionsbanden, die auf das Vorhandensein der Imidchlorid- sowie der Chlorcarbonyl-gruppen hinweisen. Auf Grund der IR-Spektren darf man annehmen, dass in den chlorierten aliphatischen Reaktionsprodukten sowohl die entsprechenden α,α-Dichlor-alkylisocyanate (IV) als auch die α-Chlor-alkyliden-carbamidsäurechloride (V) vorliegen und ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen besteht. Zu α,α-Dichlor-alkyl-isonitril-dichloriden (VII) kann man auf folgendem Wege gelangen:



Sp. 58 - 59° Ausbeute: 72 %

Man erhitzt N-Acyl-isonitril-dichloride 4) 6) 7), beispielsweise N-Benzyloxy-isonitril-dichlorid, mit Phosphorpentachlorid; es wird der Sauerstoff in glatter Reaktion durch 2 Chloratome ersetzt. Die IR-Spektren dieser  $\alpha, \alpha$ -Dichloralkyl-isonitril-dichloride zeigen bei  $1618 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $914 \text{ cm}^{-1}$  die für die Isonitril-dichloridgruppe charakteristischen Absorptionsbanden.  $\alpha, \alpha$ -Dichlor- $\alpha$ -aryl-alkyl-isonitril-dichloride sind auch durch Chlorierung entsprechender Senföle 8) zu erhalten. Die Gewinnung von  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-alkyl-isonitrildichloriden oder von N-Acyl-isonitril-dichloriden aus N-Acyl-isocyanaten ist jedoch nicht möglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie - danken wir sehr herzlich für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

#### References:

- 1) E. Kühle, R. Wegler, Chem. Abstr. 57, 11 102 (1962)
- 2) R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964)
- 3) R. Neidlein, Arch. Pharmaz. 298, 124 (1965)
- 4) R. Neidlein, W. Haussmann, Südwestdeutsche Chemiedozenten-tagung Mainz 27. - 30. April 1965
- 5) H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962)
- 6) B. Anders, E. Kühle DAS 1 178 422 (24.9.1964)
- 7) Z. M. Ivanova, G. J. Derkac u. N. A. Kirsanova, Z. obs. chim. 34, 3516 (1964)
- 8) E. Degener, H. Holtschmidt DAS 1 163 803 (27.2.1964)