

Zur Bildung von α -Chlor-alkylden-carbaminsäurechloriden,
 α,α -Dichlor-alkyl-isocyanaten und α,α -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 ¹⁾.

Anlässlich unserer Untersuchungen über N-Acyl-isocyanate ^{2) 3)}

sowie N-Acyl-isonitrildichloride ⁴⁾ hat uns das Verhalten dieser

Substanzen gegenüber anorganischen Säurechloriden interessiert.

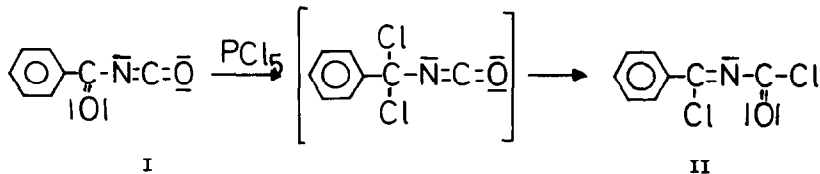
Nach mehrstündigem Erhitzen von Benzoyl-isocyanat (I) mit äquimolaren

Mengen Phosphorpentachlorid in wasserfreiem Chlor-benzol und

anschliessender Aufarbeitung ist eine ölige Flüssigkeit zurückgeblieben,

deren IR-Spektrum auf die Struktur eines α -Phenyl- α -chloralkylden-

carbaminsäurechlorids (II) schliessen lässt.



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

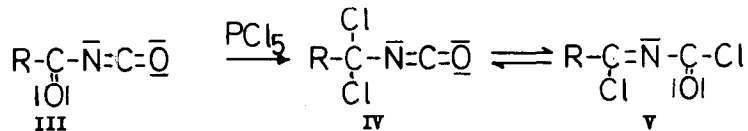
bei 1770 cm^{-1} ; die erstere ist für eine Imid-chloridgruppierung


charakteristisch und die letztere weist auf die Anwesenheit einer

Chlorcarbonylgruppe hin. Nach Holschmidt ⁵⁾ und Mit, lässt sich

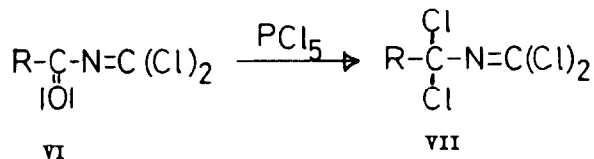
durch Chlorierung von Benzyl-isocyanat auch α -Phenyl- α -chloralkylden-

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 = 	$K_{P_{0,02}}$	78 - 80°	Ausbeute: 82 %
IIIa) R = ClCH ₂ -	$K_{P_{10}}$	36 - 37°	" : 85 %
b) R = Cl ₂ CH-	$K_{P_{11}}$	57 - 58°	" : 73 %
c) R = Cl ₃ C-	$K_{P_{11}}$	68 - 69°	" : 62 %

In den IR-Spektren der erhaltenen Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zu oben die Isocyanatbanden bei 2260 - 2270 cm⁻¹ 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 α, α -Dichloralkyl-isonitril-dichloride zeigen bei 1618 cm^{-1} sowie bei 914 cm^{-1} die für die Isonitril-dichloridgruppe charakteristischen Absorptionsbanden. α, α -Dichlor- α -aryl-alkyl-isonitril-dichloride sind auch durch Chlorierung entsprechender Senföle 8) zu erhalten. Die Gewinnung von α, α -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)