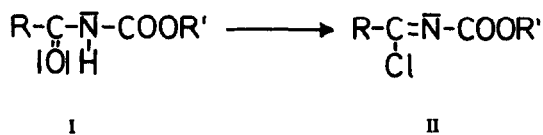


Alkoxy-carbonylimidchloride

R. Neidlein und R. Bottler
Pharmazeutisch - Chemisches Institut der Universität
Marburg/Lahn

(Received 1 January 1966)

Aromatische Acylisocyanate und äquimolare Mengen Phosphor-pentachlorid ergeben durch Erwärmen in aromatischen Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel die hochreaktionsfähigen α -Aryl- α -chloralkylidencarbaminsäurechloride¹⁾, während aus aliphatischen Acylisocyanaten²⁾ in analoger Weise Gemische von N-(α -Chloralkyliden-)-carbaminsäurechloriden und α,α -Dichloralkylisocyanaten entstehen. Diese Verbindungen besitzen 2 Reaktionszentren und sind geeignet zur Synthese verschiedenartigster Ringsysteme. Nachteilhaft ist die Tatsache, dass bei den aliphatischen Derivaten Gemische zweier Substanzen vorliegen. Wir haben deshalb versucht, aus verschiedenen N-Acylcarbaminsäureestern mit Phosphor-pentachlorid Alkoxy-carbonylimidchloride zu erhalten. N-Acylcarbaminsäureester sind entweder leicht aus Acylisocyanaten⁴⁾ und Alkoholen bzw. Phenolen oder durch Acylierung von Carbaminsäureestern⁴⁾ zugänglich.



II a) R = C ₆ H ₅ -	R' = C ₂ H ₅ - Kp _{0,05} = 100-103°; Ausb. 73%
R = m-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	R' = C ₂ H ₅ - Kp _{0,03} = 110-112°; Ausb. 53%
R = o-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	R' = C ₂ H ₅ - Kp _{0,02} = 115-117°; Ausb. 58%
R = Cl-C ₆ H ₄ -	R' = C ₂ H ₅ - Kp _{0,05} = 105-108°; Ausb. 63%
R = CH ₃ -C ₆ H ₄ -	R' = C ₂ H ₅ - Kp _{0,05} = 125-127°; Ausb. 48%

Die in Toluol oder Xylol suspendierten N-Acylcarbaminsäureester werden mit Phosphorpen-
tachlorid bei gleichzeitigem Rühren solange unter Rückfluss erhitzt bis kein Chlor-
wasserstoff mehr entweicht. Die bisher unseres Wissens nicht bekannten Alkoxycarbony-
limidchloride sind farblose oder schwach gelb gefärbte Öle, die sich unter Feinvakuum
unzeretzt destillieren lassen; sie können mehrere Wochen unter Feuchtigkeitsausschluss
bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden.

Durch IR-Spektroskopie ist die Struktur der Verbindungen gesichert worden. Alkoxycarbony-
limidchloride zeigen zwei charakteristische Absorptionsbanden im Bereich 1660 - 1670/cm
sowie bei 910 - 920/cm, die auf die Anwesenheit der - N = C - Gruppierung hinweisen.
Für alle Alkoxycarbonylimidchloride sind befriedigende

C, H, N - Analysen erhalten worden. Ueber das Reaktionsverhalten und die Anwendungsmöglichkeiten zur Synthese von Heterocyclen werden wir gesondert berichten.

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

References

- 1) R. Neidlein und W. Haussmann, Chem. Ber. (im Druck)
- 2) R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Letters 28, 2433 (1965)
- 3) R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964)
- 4) D. Ben-Ishai und E. Katchalski, J. Org. Chem. 16, 1025 (1951)