

unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$, $[(CH_3)_3Si]_2CHCH_3$, $[(CH_3)_3Si]_2C = CH_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2C(CH_3)_2$ neben einigen weiteren noch nicht völlig aufgeklärten Verbindungen^[29]. Eine befriedigende Deutung dieser Umsetzungen ist noch

[29] G. Fritz u. J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 309, 77 (1961).

nicht möglich. Diese Reaktion öffnet der Chemie der Carbosilane weitere Wege.

Der Fonds der Chemie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, unterstützten die Untersuchungen. Mein besonderer Dank gilt meinen Mitarbeitern.

Eingegangen am 26. September 1966 [A 587]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI

Isocyaniddihalogenid-Synthesen^[**]

von E. KÜHLE, B. ANDERS UND G. ZUMACH^[*]

Die Methoden zur Herstellung von Isocyaniddihalogeniden, insbesondere von Isocyanid-dichloriden, werden beschrieben. Anwendungsbreite und Reaktionsverlauf der einzelnen Verfahren werden diskutiert.

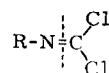
I. Einleitung

Im Gegensatz zum Phosgen und Thiophosgen sowie den sich daraus ableitenden Isocyanaten und Isothiocyanaten sind die strukturell verwandten Isocyaniddihalogenide und deren Abkömmlinge bis in die jüngste Vergangenheit nur vereinzelt beschrieben worden. Selbst in einem neueren Standardwerk der organischen Chemie^[1] sind lediglich die Synthesen der Isocyaniddichloride durch Chloraddition an Isonitrile und durch Chlorierung von Senfölen ohne nähere experimentelle Einzelheiten kurz aufgeführt. Erst in den letzten Jahren sind aus verschiedenen Arbeitskreisen zahlreiche Publikationen erschienen, die sich vor allem mit der Chemie der Isocyaniddichloride und -difluoride beschäftigen. Diese Zusammenstellung soll deshalb eine Übersicht über die derzeit bekannten Verfahren zur Herstellung von Isocyaniddihalogeniden liefern.

II. Nomenklatur und Systematik

Die Isocyaniddichloride oder Isonitrildichloride, die mitunter auch als Carbylamindichloride, Dichlormethylenamine, Kohlensäuredichlorid-imide oder Iminophosgene bezeichnet werden, gehören zu den

Kohlensäurederivaten. Bei näherer Betrachtung des Isocyaniddichlorid-Moleküls lassen sich diese speziellen Bezeichnungen verstehen:



Geht man vom rechts angeschriebenen Molekülteil aus, so erkennt man die Beziehung der Isocyaniddichloride zum Phosgen und Thiophosgen; aus dieser Sicht ist die Bezeichnung „Iminophosgene“ für Isocyaniddichloride verständlich. Die Analogie zum Phosgen und Thiophosgen kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die beiden geminalen Chloratome selektiv nacheinander reagieren können.

Im links angeschriebenen Molekülteil äußert sich indessen die Verwandtschaft der Isocyaniddichloride zu den Isocyanaten, Senfölen (Isothiocyanaten) und Carbodiimiden sowie mit gewissen Einschränkungen auch zu den Isonitrilen. Dies wird besonders dadurch unterstrichen, daß die letztgenannten Verbindungstypen aus den Isocyaniddichloriden hergestellt werden können; umgekehrt sind Isocyaniddichloride aus Isocyanaten, Senfölen, Carbodiimiden und Isonitrilen zugänglich.

III. Herstellung aliphatischer und aromatischer Isocyaniddihalogenide

Unter den zahlreichen Synthesemöglichkeiten für Isocyaniddihalogenide, speziell für Isocyaniddichloride, gibt es bisher kein Verfahren, das ohne Einschränkung allgemein anwendbar ist; die Methoden ergänzen sich aber mehr oder weniger.

[*] Dr. E. Kühle, Dr. B. Anders und Dr. G. Zumach
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG,
Leverkusen

[**] Die Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor. — Dieser Beitrag wird in Band VI der Reihe erscheinen.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart; siehe 4. Auflage, Bd. VIII (1952), S. 354 bzw. Bd. IX (1955), S. 882.

1. Chlorierung von Isothiocyanaten [2]

Die vor fast 100 Jahren gefundene „Senföl-Chlorierung“^[3] ist das älteste Verfahren zur Herstellung der Isocyaniddichloride. „Phenylsenföl“ (1) wurde bei tiefer Temperatur in Chloroformlösung chloriert und hierbei unter Abspaltung von Schwefeldichlorid das Phenylisocyaniddichlorid (2) erhalten.

Diese in der Folgezeit sogar technisch durchgeführte Umsetzung^[4] verläuft in der Regel mit Ausbeuten über 90%^[5], wenn man als Lösungsmittel Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff benutzt. Man kann allerdings auch auf das Lösungsmittel verzichten^[4], muß aber dafür Sorge tragen, daß das anfallende Schwefeldichlorid schonend entfernt wird, beispielsweise durch Abdestillieren unter verminderter Druck.

So konnte *Nef*^[6] zeigen, daß das von *Sell* und *Zierold*^[3] hergestellte Phenylisocyaniddichlorid auch ein Kernchlorierungsprodukt enthielt. In neuerer Zeit hat *Murphy*^[7] durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von Phenylisothiocyanat in Chloroform das 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid in 61-proz. Ausbeute erhalten. Die Kernchlorierung unterbleibt, wenn man Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet.

Auf die aliphatische und cycloaliphatische Reihe ist die Senföl-Chlorierung vor einigen Jahren^[8] übertragen worden, nachdem einzelne Alkylisocyaniddichloride bereits früher^[9] synthetisiert worden waren. Ausbeuten von 70 bis 95% erzielt man, indem man die Reaktionslösungen nach der Chlorierung mit einer Natriumsulfit/Soda-Lösung behandelt und hierdurch störende chlor- und schwefelhaltige Begleitprodukte entfernt.

Mit der Strukturaufklärung der bei der Senföl-Chlorierung intermedial auftretenden Produkte haben sich schon ältere Autoren befaßt. So hat bereits *Sell*^[10] bei der Chlorierung von Äthylisothiocyanat in ätherischer Lösung einen wenig beständigen Körper („Chloräthylsenföl“) isoliert, der bei alkalischer Hydrolyse in ein aus 2 mol „Äthylsenföl“ und einem Atom Sauerstoff bestehendes „Äthylsenföloxid“ ($C_2H_5NCS_2O$, $F_p = 42^\circ C$, übergeht. *Helmers*^[11] hat sich später mit den bei der „Unterchlorierung“ von Phenylisothiocyanat (1) entstehenden Produkten befaßt und hierbei einen schwerlöslichen zersetzbaren Körper (3) („Phenylsenfölmonochlorid“), $F_p = 150-160^\circ C$ (Zers.), isoliert, aus dem bei der Behandlung mit Alkohol oder warmem Wasser eine chlorfreie Verbindung vom Schmelzpunkt $118^\circ C$ entsteht,

[2] Die Bromierung von Phenyl-isothiocyanat führt nur zu Bromaddukten (vgl. *M. Freund*, Liebigs Ann. Chem. 285, 154 (1895)).

[3] *E. Sell* u. *G. Zierold*, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874).

[4] *J. Meyer*: Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. 3. Aufl., Hirzel-Verlag, Leipzig 1938.

[5] *R. S. Bly*, *G. A. Perkins* u. *W. L. Lewis*, J. Amer. chem. Soc. 44, 2896 (1922).

[6] *U. Nef*, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892).

[7] *D. B. Murphy*, J. org. Chemistry 29, 1613 (1964).

[8] *E. Schmidt* u. *K. Thulke*, Liebigs Ann. Chem. 663, 46 (1963).

[9a] *H. Brintzinger*, *K. Pfannstiel* u. *H. Koddebusch*, Chem. Ber. 82, 389 (1949).

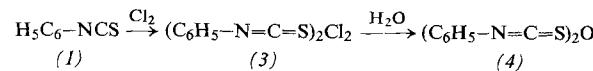
[9b] *K. A. Petrov* u. *A. A. Neimyseva*, Ž. obšč. Chim. 29, 2165 (1959).

[9c] *N. N. Jarovenko*, *S. P. Motornyy* u. *L. I. Kirenskaja*, Ž. obšč. Chim. 29, 3789 (1959).

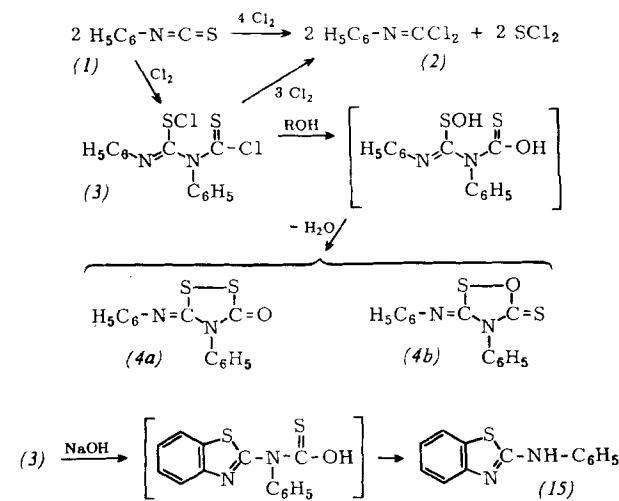
[10] *E. Sell*, Ber. dtsch. chem. Ges. 6, 322 (1873).

[11] *O. Helmers*, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 786 (1887).

die als „Phenylsenföloxid“ (4)^[12] in die Literatur eingegangen ist.

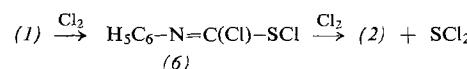


Dyson und *Harrington*^[13] haben die mit der Chlorierung des Phenylisothiocyanats verbundenen Probleme wieder aufgegriffen und das folgende Reaktionsschema zur Diskussion gestellt:

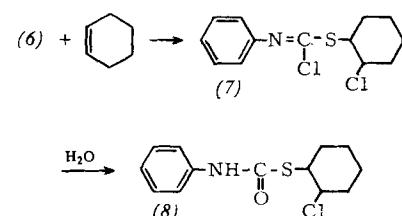


Wir haben diese Chlorierungsversuche nochmals wiederholt, weil uns die für Verbindung (3) angegebene Konstitution wegen der Schwerlöslichkeit sehr unwahrscheinlich erschien; außerdem ließ sich Verbindung (3) entgegen den Angaben von *Dyson* und *Harrington*^[13] nicht mehr zum Phenylisocyaniddichlorid (2) weiterchlorieren.

Nach unseren Beobachtungen verläuft die Chlorierung des Phenylisothiocyanats (1) zunächst stark exotherm zum primären Chloradditionsprodukt (6)^[14], aus dem bei weiterer Chlorierung ohne merkliche Wärmetönung unter Abspaltung von Schwefeldichlorid das Phenylisocyaniddichlorid (2) entsteht.



Das *N*-(Chlor-chlorthiomethylen)-phenylamin (6) läßt sich bei der Chlorierung unterhalb $0^\circ C$ isolieren, im Vakuum destillieren ($K_p = 84-86^\circ C/0,15$ Torr) und ist unter Stickstoff ca. 8 Tage beständig. Durch Addition an Cyclohexen und Hydrolyse des Adduktes (7) zum *N*-Phenyl-monothiocarbamidsäure-*S*-(2-chlor-



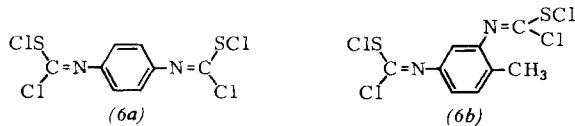
[12] *E. Fromm* u. *R. Heyder*, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3800 (1909).

[13] *G. M. Dyson* u. *T. Harrington*, J. chem. Soc. (London) 1942, 150.

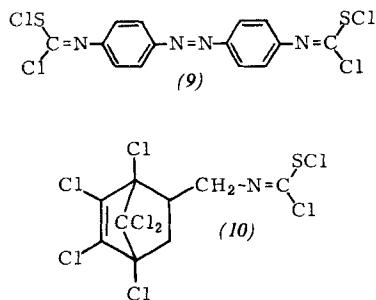
[14] Als erste haben *N. N. Jarovenko* et al. [9c] bei der Chlorierung des 2,2-Difluoräthyl-isothiocyanats auf ein Chloradditionsprodukt hingewiesen.

cyclohexyl)ester (8), $F_p = 105\text{--}106\text{ }^\circ\text{C}$, konnte Verbindung (6) als Sulfenylchlorid identifiziert werden.

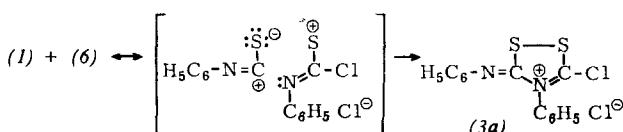
Zum gleichen Ergebnis gelangten Ottmann und Hooks jr.^[15], die bei der Chlorierung von (1) ebenfalls (6) (gelbes Öl; $n_3^{24} = 1,6291$) als Zwischenstufe isoliert haben; sie beschreiben außerdem die Verbindungen (6a) und (6b), $F_p = 82$ bis 83 °C bzw. 75–75,5 °C. Je nach eingesetztem Isothiocyanat



geht die Chlorierung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht über die Chloradditionsstufe hinaus. So liefert beispielsweise die Chlorierung des 4,4'-Bis(isothiocyanato)-azobenzols oder des hexachlorierten Bicyclo[2.2.1]hept-2-enylmethyl-isothiocyanats in guten Ausbeuten die Chloradditionsprodukte (9) ($F_p = 158-160^\circ\text{C}$) und (10) (nicht destillierbares Öl)^[16].



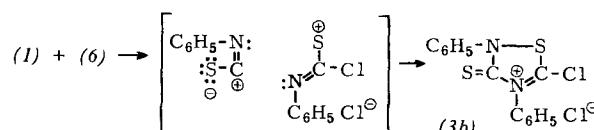
Versetzt man äquimolare Mengen des *N*-(Chlor-chlorthiomethylen)-phenylamins (6) mit Phenylisothiocyanat (1) in Chloroform, so fällt nach kurzer Zeit ein schwerlöslicher Niederschlag aus, der in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem „Phenylsenfölmonochlorid“ (3) identisch ist und sich nicht weiter chlorieren läßt. Damit ist der Beweis erbracht, daß es sich bei diesem schwerlöslichen Körper nicht um ein Zwischenprodukt, sondern um ein Nebenprodukt der Senföl-Chlorierung handelt, das je nach Reaktionsbedingungen in wechselnder Menge anfällt. Unter Berücksichtigung der außergewöhnlichen Eigenschaften (z. B. Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln) und der Ergebnisse der von uns durchgeföhrten unabhängigen Synthese aus (1) + (6) stellen wir die polare Struktur (3a)^[16a] zur Diskussion:



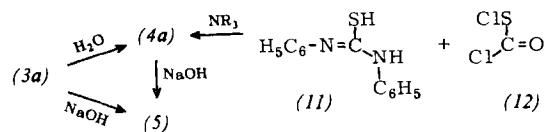
[15] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 77, 427 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

[16] B. Anders, unveröffentlicht.

[16a] Eine zu (3a) isomere Verbindung (3b) wäre nach folgendem Schema ebenfalls möglich:



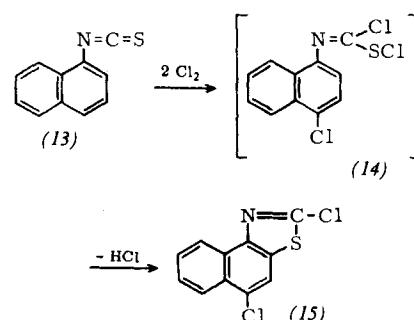
Die Hydrolyse von Verbindung (3a) zum 3-Oxo-4-phenyl-5-phenylimino-1,2,4-dithiazolidin (4a) und die wahrscheinlich über (4a) ablaufende alkalische Verseifung von (3a), die zum 2-Anilino-benzothiazol (5) führt, lassen sich nun zwanglos erklären. Im übrigen konnten wir die Struktur (4a)^[17] in einer Vergleichssynthese durch Umsetzung von *N,N'*-Diphenylthioharnstoff (11) mit Chlorcarbonyl-thioclorid (12)^[18] in Gegenwart eines tertiären Amins sicherstellen.



Bei der Chlorierung von Methylisothiocyanat haben wir analoge Resultate erzielt.

Die Senföl-Chlorierung ist kein allgemein anwendbares Verfahren zur Isocyaniddichlorid-Synthese. So lässt sich 2-Nitrophenyl-isocyaniddichlorid nicht aus dem 2-Nitrophenyl-isothiocyanat herstellen, da sich das Reaktionsgut nach Entfernen des Lösungsmittels (Wasserbad!) explosionsartig zersetzt^[19]. Bei kernchlorierten Phenylisothiocyanaten treten mitunter schwefelhaltige Produkte auf^[20].

Die Chlorierung des 1-Naphthyl-isothiocyanats (13)^[21] verläuft auf der Stufe des Chloradditionsproduktes (14) unter Chlorwasserstoff-Abspaltung und Cyclisierung zum 2,5-Dichlornaphtho[1,2-*d*]thiazol (15). Selbst eine „Überchlorierung“ von (13) führt nicht zum Isocyaniddichlorid, sondern zu einem höherchlorierten Naphthothiazol C₁₁H₂Cl₅NS. Fp = 235 °C.



Dagegen gelingt die Chlorierung solcher Isothiocyanate, die in α -Stellung zum Stickstoffatom eine Ätherbrücke enthalten, glatt und ohne Seitenketten-Chlorierung z. B. bei:



[17] (4a) reagiert mit Anilin unter Ringspaltung und Bildung von *N,N,N'*-Triphenyl-monothiobiuret.

[18] Chlorcarbonyl-thioclorid entsteht bei der schwefelsauren Hydrolyse des Perchlormethylmercaptans. — Belg. Pat. 672167 (11. Nov. 1964), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: *W. Weiß*.

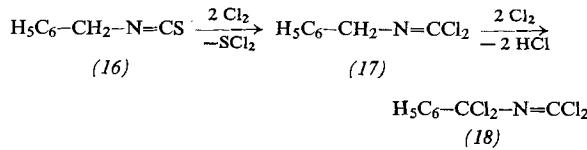
[19] G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1940, 191.

[20] E. Kühle, unveröffentlicht.

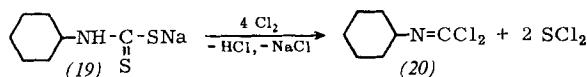
[21] *G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1942, 374.*

[22] Belg. Pat. 682684 (17. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: *G. Zumach u. E. Kühle*.

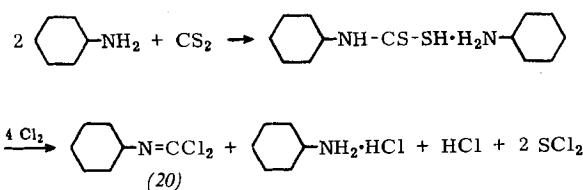
Einen Sonderfall der Senföl-Chlorierung beschreiben Holtschmidt und Mitarbeiter^[23] bei der Chlorierung des Benzyl-isothiocyanats, das über die Stufe des Benzyl-isocyaniddichlorids (17) durch Seitenketten-Chlorierung bei 150 bis 180 °C und unter UV-Bestrahlung in das 1,1,3,3-Tetrachlor-3-phenyl-2-azapropen (18) übergeht^[24]:



Ausgehend von der Tatsache, daß Isothiocyanate recht gut durch Oxidation *N*-monosubstituierter Dithiocarbamate mit Phosgen, Jod oder Natriumhypochlorit zugänglich sind, haben wir Dithiocarbamate, z. B. (19), mit Chlor in einer Stufe oxidiert und zum Isocyaniddichlorid chloriert [25]:

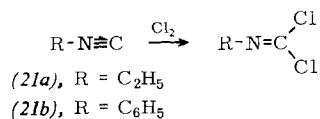


Eine weitere Vereinfachung dieses Verfahrens besteht darin, direkt „in einem Topf“ aus 2 mol eines primären Amins, 1 mol Schwefelkohlenstoff und 4 mol Chlor das entsprechende Isocyaniddichlorid herzustellen. Im Fall des Cyclohexyl-isocyaniddichlorids (20) betrug die Ausbeute 79 %, bezogen auf eingesetztes Amin:



2. Halogenaddition an Isonitrile

Die Anlagerung von Chlor an Isonitrile ist erstmal 1892 von *Nef*^[26] beim Äthyl- (*21a*) und Phenylisonitril (*21b*) beschrieben worden. Die Bromaddition an Methyl- und Äthylisonitril war bereits von *Tscher- niak*^[27] mitgeteilt worden.



[23] DBP 1 163 803 (14. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG,
Erf.: *E. Degener, H. Holtschmidt u. H.-G. Schmelzer*.

[24] Diese Verbindung ist kürzlich auch von *R. Neidlein* und *W. Haussmann*, Chem. Ber. 99, 239 (1966), durch Umsetzung von Benzoyl-isocyaniddichlorid mit Phosphorpentachlorid in siedendem Chlorbenzol erhalten worden.

[25] DAS 1221213 (23. Aug. 1963), Farbenfabriken Bayer AG,
Erf.: *E. Kühl u. B. Anders*

[26] *J. Nef, Liebigs Ann. Chem.* 270, 267 (1892); 280, 291 (1894).

[27] *M. Tscherniak*, Bull. Soc. chim. France [2], 30, 185 (1878);

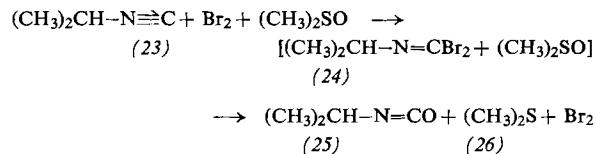
[27] M. Tschernak, Bull. Soc. Chim. France [2], 56, 185 (1878), vgl. auch H. Guillemand, Ann. Chimie [8], 14, 324 (1908).

Dieses Verfahren, das recht übersichtlich, im allgemeinen glatt und praktisch quantitativ verläuft, ist in der Folgezeit nur wenig beachtet worden. Dies mag vor allem an der schlechten Zugänglichkeit der Isonitrile gelegen haben. Erst durch die Arbeiten von *Ugi* und Mitarbeitern^[28] sowie anderer sind Isonitrile durch „Dehydratisierung“ *N*-monosubstituierter Formamide, z.B. mit Phosgen in Gegenwart einer tertiären Base, einfach und ergiebig herzustellen.

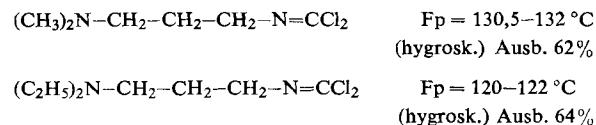
Die Chlor- und Bromaddition an Isonitrile erfolgt bereits in der Kälte oder bei Raumtemperatur. Man löst hierzu das Isonitril in einem inerten organischen Lösungsmittel, setzt ein Äquivalent oder einen kleinen Überschuß Chlor oder Brom zu und läßt bis zum Verschwinden des meist charakteristischen Isonitrilgeruchs reagieren.

Das Isonitril-Chloradditionsverfahren ist ebenfalls nicht allgemein anwendbar. So werden aus Dodecylisonitril und den höheren Alkylhomologen^[29] mit Chlor keine Isocyaniddichloride mehr erhalten, da hier vorwiegend Seitenkettenchlorierung stattfindet.

Bei der Herstellung von Isocyanaten aus Isonitrilen ist die Halogenaddition gewissermaßen katalysierende Zwischenstufe. So erhielten *Johnson jr.* und *Daughhetee jr.*¹³⁰¹ bei Zusatz von 5 Mol-% Brom zu einem äquimolaren Gemisch von Isopropylisonitril (23) und Dimethylsulfoxid (24) in siedendem Chloroform Isopropylisocyanat (25) und Dimethylsulfid (26). Brom wird bei dieser Reaktion aus dem intermediär gebildeten Isocyaniddibromid abgespalten und von freiem Isonitril wieder angelagert. Die Umsetzung verläuft auch in Gegenwart von Chlor und Jod.



Isonitrile, die eine tertiäre Aminogruppe enthalten, sind ebenfalls durch Chloraddition in Isocyanidchloride übergeführt worden^[31]:



3. Chlorierung monosubstituierter Formanilide in Gegenwart von Thionylchlorid

Die von *Bly, Perkins* und *Lewis*^[5] beschriebene Beobachtung, daß bei der Chlorierung von Formanilid in Chloroform in Gegenwart von Thionylchlorid neben 2,4-Dichlorformanilid ein Gemisch aus Phenyl-, 4-Chlorphenyl- und 2,4-Dichlorphenyl-isocyaniddichlor-

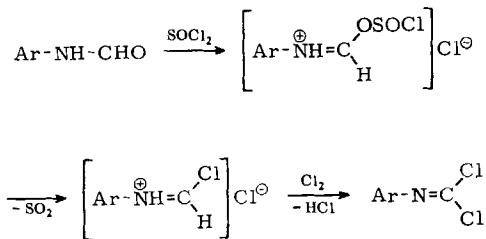
[28] I. Ugi et al., Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 492 (1965).

[29] E. Jungermann u. F. W. Smith, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 388 (1959).

[30] H. W. Johnson jr. u. P. H. Daughhetee jr., J. org. Chemistry 29, 246 (1964).

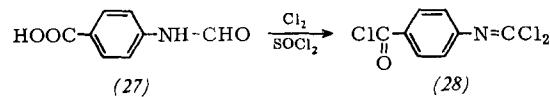
[31] P. A. S. Smith u. N. W. Kalenda, J. org. Chemistry 23, 1599 (1958).

rid entsteht, haben wir seinerzeit zum Ausgangspunkt unserer Untersuchungen zur Herstellung aromatischer Isocyaniddichloride genommen. Über diese Ergebnisse haben wir bereits ausführlich berichtet^[32], so daß wir uns hier mit dem allgemeinen Reaktionsschema begnügen können:

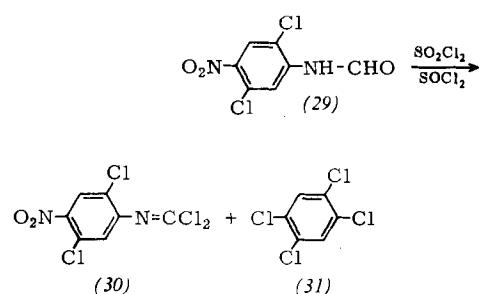


Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur^[5] führen wir die Reaktionen in überschüssigem Thionylchlorid als Lösungsmittel durch, wodurch nicht nur bessere Ausbeuten erzielt werden, sondern auch die besonders beim Arbeiten im technischen Maßstab störende destillative Trennung des Thionylchlorids vom Chloroform entfällt.

Wir hatten bereits früher darauf hingewiesen, daß die Ausbeuten an Isocyaniddichlorid immer dann recht gut sind, wenn der aromatische Ring infolge schon vorhandener Substituenten (Halogen, Nitro-, Carboxy-, Aryl-Reste, u.a.) nicht mehr leicht chlorierbar ist. Manche Substituenten reagieren mit Thionylchlorid; so liefert die 4-Formylamino-benzoësäure (27) das 4-Chlorcarbonylphenyl-isocyaniddichlorid (28).



Besitzt der aromatische Kern Substituenten, die eine nucleophile aromatische Substitution erleichtern, so spaltet sich aus der Isocyaniddichlorid-Gruppierung leicht Chlorcyan ab. Man erhält beispielsweise bei der Umsetzung von 2,5-Dichlor-4-nitro-formanilid (29)



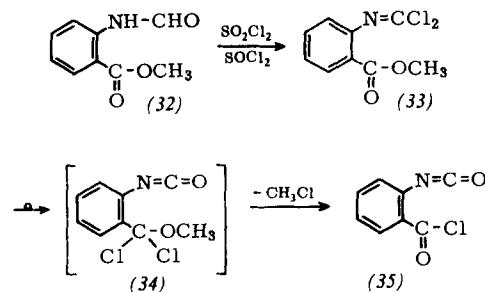
mit Thionylchlorid/Sulfurylchlorid außer dem gewünschten Isocyaniddichlorid (30) beträchtliche Mengen an 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (31).

In einem Sonderfall konnten wir einen intramolekularen Chlor/Sauerstoff-Austausch beobachten^[33].

[32] E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

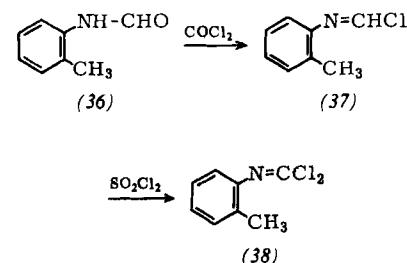
[33] E. Kühle u. E. Klauke, Dtsch. Pat.-Anm. F 48971 IVb/12 o (20. April 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

Setzt man nämlich 2-Formylamino-benzoësäuremethylester (32) mit Sulfurylchlorid in Thionylchlorid um, so erhält man nach Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids das zugehörige Isocyaniddichlorid (33) als Rohprodukt. Bei der destillativen Aufarbeitung entsteht dann in einer Sekundärreaktion



unter Abspaltung von Methylchlorid und unter Chlor/Sauerstoff-Austausch – wahrscheinlich über die Zwischenstufe (34) – das 2-Chlorcarbonylphenyl-isocyanat (35)^[34].

Die Chlorierung monosubstituierter aromatischer Formamide kann im Prinzip auch in Phosphoroxid-trichlorid, Phosgen oder Oxalylchlorid an Stelle von Thionylchlorid durchgeführt werden, jedoch fallen hierbei die Isocyaniddichlorid-Ausbeuten stark ab. So beschreiben Sayigh und Ulrich^[35] die Chlorierung



von 2-Tolylformamid (36) mit Phosgen und Sulfurylchlorid in Dichloräthan, die – wahrscheinlich über die Zwischenstufe (37) – zum 2-Tolyl-isocyaniddichlorid (38) verläuft.

Wir hatten schon früher bemerkt^[32], daß bei der Übertragung dieses Verfahrens auf aliphatische und cycloaliphatische Formamide in der Regel Isocyanate entstehen^[36]. Erhitzt man aber *N*-Cyclohexylformamid in überschüssigem Thionylchlorid bis zur Beendigung der Schwefeldioxid-Entwicklung auf 40 °C, so erhält man nach Sulfurylchlorid-Zusatz das Cyclohexyl-isocyaniddichlorid als Hauptprodukt in Ausbeuten bis zu etwa 50%.

Beim Versuch, aromatische Isocyaniddibromide aus den entsprechenden Formaniliden mit Brom in Thionylchlorid herzustellen, erhält man unter Abspaltung von Bromwasserstoff lediglich die Isocyaniddichloride. Entsprechende Versuche mit Brom in Thionylbromid ergaben nur Verharzungsprodukte.

[34] Dieses Isocyanat ist nicht durch Phosgenierung von Anthranilsäure zugänglich, da hierbei Isatosäureanhydrid entsteht.

[35] A. A. R. Sayigh u. H. Ulrich, J. chem. Soc. (London) 1963, 3146.

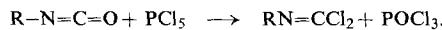
[36] DBP 1090197 (19. Aug. 1959), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: E. Kühle.

4. Chlorierung von Isocyanaten mit Phosphorpentachlorid [37]

Im Gegensatz zur Senföl-Chlorierung ist die Herstellung von Isocyaniddichloriden aus Isocyanaten erst in neuerer Zeit gelungen.

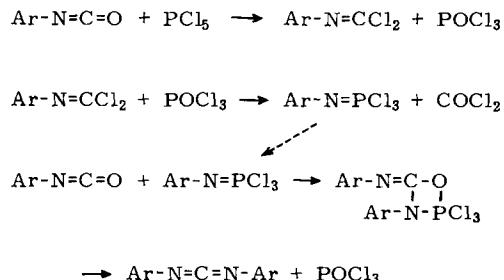
Bereits *Gumpert* [38] hatte Phenylisocyanat in der Siedehitze mit Phosphorpentachlorid behandelt, aber außer Phosphoroxid-trichlorid nur harzartige Produkte isolieren können.

Läßt man ein Isocyanat mit Phosphorpentachlorid in äquimolaren Mengen bei 20 bis 50 °C in gegen Chlor beständigen Lösungsmitteln wie Chlorbenzol oder aber in dem bei der Reaktion entstehenden Phosphoroxid-trichlorid reagieren, so erhält man nach folgender Reaktionsgleichung Isocyaniddichloride:



In der niederen aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe verläuft diese Umsetzung mit mäßigen bis guten Ausbeuten [39, 40], während bei den längerkettigen aliphatischen Isocyanaten mit Seitenketten-Chlorierungen zu rechnen ist.

Die Umsetzung aromatischer Isocyanate mit Phosphorpentachlorid geht erst etwa ab 100 °C vonstatten, wobei Phosgen abgespalten wird. Isocyaniddichloride entstehen dann nur noch in untergeordneter Menge. Nach *Ulrich* und *Sayigh* [41] bilden sich vorzugsweise Carbodiimide, die in der aliphatischen und cycloaliphatischen Reihe nicht nachweisbar sind. Für die Reaktion aromatischer Isocyanate mit Phosphorpentachlorid gilt deshalb wahrscheinlich folgendes Reaktionsschema:



5. Hochtemperaturchlorierung von tertiären Aminen und Acylderivaten sekundärer Amine

Die unter Entalkylierung verlaufende Hochtemperaturchlorierung tertiärer Amine sowie die entacylierende Hochtemperaturchlorierung von Acylverbindungen sekundärer Amine ist von *Holtschmidt* [42] ausführlich beschrieben worden.

[37] Die zum Phenylisocyaniddichlorid führende Chlorierung von Phenylisothiocyanat mit Phosphorpentachlorid ist bereits von *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1126 (1879), durchgeführt worden.

[38] *F. Gumpert*, J. prakt. Chem. 31, 119 (1885).

[39] Die Ausbeuten sind stark von der Qualität des Phosphorpentachlorids abhängig.

[40] DBP 1126371 (17. Sept. 1959), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: *E. Kühle* u. *R. Wegler*; US-Pat. 3267144 (28. Okt. 1963), Olin Mathieson Chem. Corp., Erf.: *G. F. Ottmann* u. *H. Hooks jr.*

[41] *H. Ulrich* u. *A. A. R. Sayigh*, J. chem. Soc. (London) 1963, 5558.

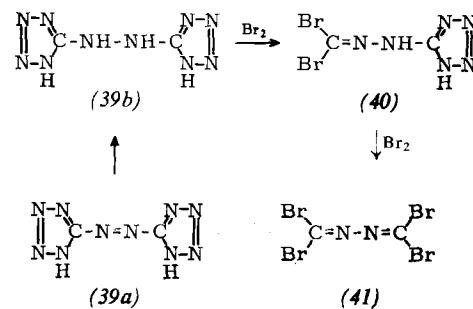
[42] *H. Holtschmidt*, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

6. Besondere Herstellungsmethoden für einzelne Isocyaniddihalogenide [42a]

In der Literatur sind vereinzelt Verbindungen mit Isocyaniddihalogenid-Struktur anzutreffen, deren Herstellung nicht nach einer der bereits beschriebenen Methoden erfolgt. Außerdem sind gerade in jüngster Zeit besondere Bildungsweisen für Isocyaniddichloride bekannt geworden. Diese sollen im folgenden in chronologischer Folge behandelt werden.

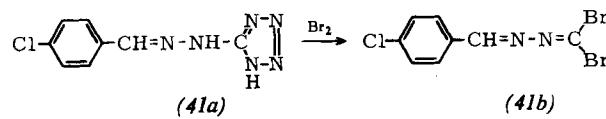
a) Diisocyan-tetrabromid (Tetrabromformalazin)

Thiele [43] erhielt aus dem durch Reduktion von Azotetrazol-natrium (39a) zugänglichen Hydrazotetrazol (39b) durch Bromierung über das isolierbare N'-Tetrazol-5-yl-dibromformaldehydhydrazon (40) ($F_p = 177^\circ\text{C}$) das Diisocyan-tetrabromid (41) [43b] ($F_p = 42^\circ\text{C}$), das sich allerdings beim Aufbewahren zersetzt.



In ähnlicher Weise reagieren die Arylidene-Derivate des 5-Tetrazolylhydrazins mit Brom in wässriger Essigsäure zu Dibrommethylene-Verbindungen [43a].

So erhält man aus dem 4-Chlor-benzyliden-Derivat (41a) in 80-proz. Ausbeute die Dibrom-methylene-Verbindung (41b).



b) Trichlormethyl-isocyaniddichlorid

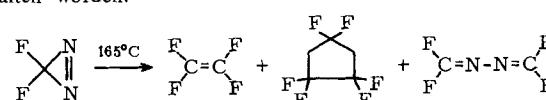
Von *Prandtl* und *Sennewald* [44] ist erstmals das Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (43) aus Trichlornitrosomethan (42) dargestellt worden [45]. Trichlor-

[42a] Das „unsubstituierte Isocyaniddichlorid“, das Dichlormethylene-amin, Anlagerungsprodukt von „Chlorwasserstoff an Chlorcyan, beschreiben *E. Allenstein* und *A. Schmidt*, Chem. Ber. 97, 1286 (1964), in Form eines Salzes.

[43] *J. Thiele*, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2645 (1893); *Liebigs Ann.* Chem. 303, 57 (1898).

[43a] *F. L. Scott* u. *D. A. Cronin*, Chem. and Ind. 1964, 1757.

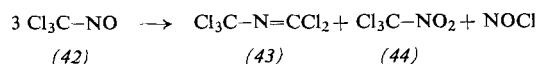
[43b] Das analoge Diisocyan-tetrafluorid ist kürzlich von *R. A. Mitsch*, J. heterocyclic Chem. 1, 59 (1964), bei der Pyrolyse von Disfluordiazirin oberhalb von 165°C neben anderen Produkten erhalten worden.



[44] *W. Prandtl* u. *K. Sennewald*, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1754 (1929).

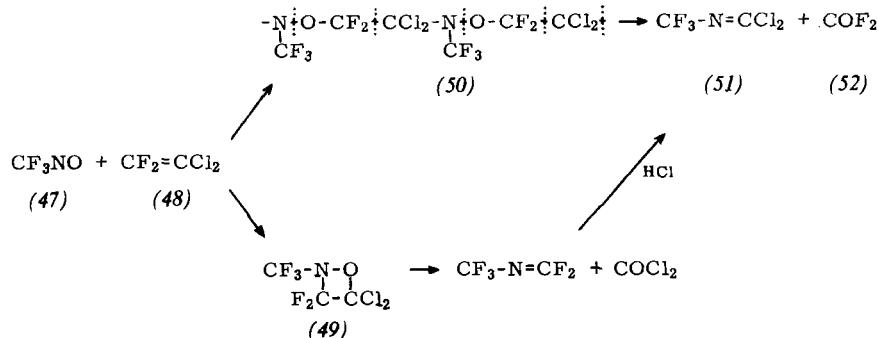
[45] Nach *Holtschmidt* [42] entsteht diese Verbindung in guter Ausbeute bei der Hochtemperaturchlorierung von *N,N*-Dimethylcarbamidsäurechlorid.

nitrosomethan zersetzt sich beim Aufbewahren, oder schneller beim Erhitzen, unter Bildung von Trichlor-methyl-isocyaniddichlorid (43), Chlorpikrin (44) und Nitrosylchlorid nach folgender Gleichung:

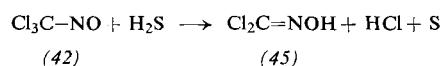


c) Dichlorformaldoxim (Phosgenoxim)

Aus dem Trichlor-nitrosomethan (42) gewannen *Prandtl* und *Sennewald*^[44] durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff oder Aluminiumamalgam das Dichlorformaldoxim (45) in 44- bis 50-proz. Ausbeute;

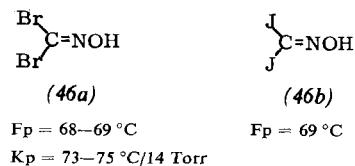


mit einem anderen Reduktionsmittel konnte die Ausbeute auf 70% gesteigert werden^[46]. Das Dichlor-



formaldoxim ($\text{Fp} = 39\text{--}40^\circ\text{C}$; $\text{Kp} = 47^\circ\text{C}/18 \text{ Torr}$) ist nicht über längere Zeit haltbar, besitzt einen stechenden Geruch und greift die Schleimhäute stark an^[47].

Das Dichlorformaldoxim sowie sein Brom- und Jodanalogon, (46a) bzw. (46b), sind auch aus Knallquecksilber oder Natriumfulminat mit Ausbeuten von 65 bis 85% zugänglich^[48].



Weitere Darstellungsmethoden für das Dichlorformaldoxim sind die elektrolytische Reduktion von Trichlornitromethan in saurem Medium^[49], die Chlorierung von 1-Chlor-1-hy-

[46] *W. Prandtl* u. *W. Dollfus*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 754 (1932).

[47] Beim Umgang mit dieser Verbindung sind Gasmaske und Gummihandschuh erforderlich!

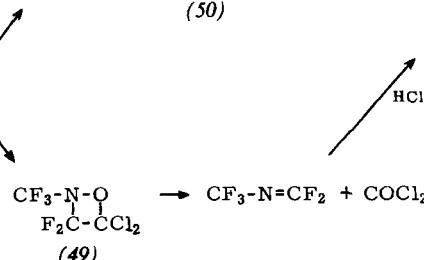
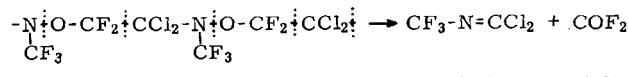
[48] *L. Birckenbach* u. *K. Sennewald*, Liebigs Ann. Chem. 489, 7 (1931); *G. Endres*, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 65 (1932).

[49] *E. Gryszkiewicz-Trochimowski*, *K. Dymowski* u. *E. Schmidt*, Bull. Soc. chim. France 1948, 597; *H. Brintzinger*, *H. W. Ziegler*, *E. Schneider*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 109 (1949).

droxyiminoaceton (aus Aceton, Salpetersäure und Salzsäure)^[50] sowie die Behandlung von Chlor-nitroacetylchlorid mit Salzsäure^[51].

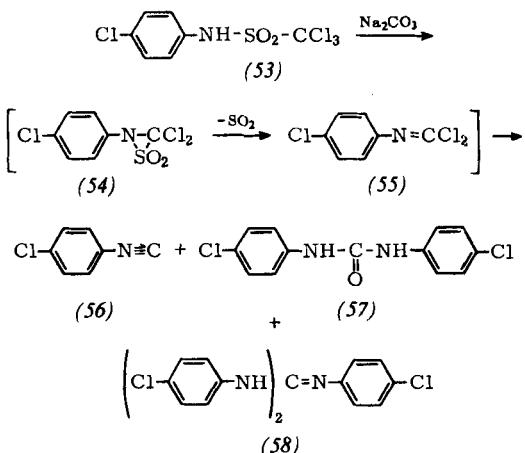
d) Trifluormethyl-isocyaniddichlorid

Aus Trifluor-nitrosomethan (47) und 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen (48) erhielten *Barr*, *Haszeldine* und *Willis*^[52] ein Gemisch aus einem 1,2-Oxazetidin (49) und einem 1:1-Copolymerisat (50); das Copolymerisat zerfällt bei 550°C in Trifluormethyl-isocyaniddichlorid (51) und Carbynyldifluorid (52), während das 1,2-Oxazetidin bei der Pyrolyse ($\approx 550^\circ\text{C}$) in das Trifluormethyl-isocyaniddifluorid (51) (vgl. Abschn. III.7) übergeht.



e) Alkalische Zersetzung von Trichlormethansulfonsäure-(4-chloranilid)

Die alkalische (Na_2CO_3 -Lösung) Hydrolyse des Trichlormethansulfonsäure-(4-chloranilid)s (53) verläuft wahrscheinlich über den heterocyclischen Dreiring (54) und das 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid (55), da als Reaktionsprodukte das Isonitril (56), der Harnstoff (57) und das Guanidin (58) neben 4-Chloranilin isoliert werden konnten^[54].



[50] US-Pat. 2 299 742 (24. Nov. 1941), Ansul Chem. Corp., Erf.: *P. J. Ehman* u. *W. O. Walker*.

[51] *I. V. Martynov* u. *Y. L. Krugljak*, Ž. obšč. Chim. 35, 248 (1965).

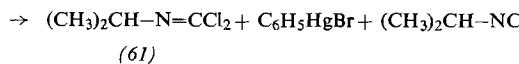
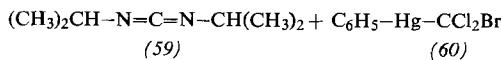
[52] *D. A. Barr*, *R. N. Haszeldine* u. *C. J. Willis*, J. chem. Soc. (London) 1961, 1351.

[53] Diese Verbindung entsteht auch durch längeres Erhitzen von Bis(trifluormethyl)amin mit Phosphortrichlorid (vgl. *J. A. Young*, *S. N. Tsoukalas* u. *R. D. Dresdner*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3604 (1958)).

[54] *W. V. Farrar*, J. chem. Soc. (London) 1960, 3058.

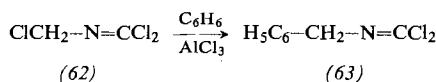
f) Spaltung von Carbodiimiden mit Dichlorcarben

In einer neuen Arbeit ist die Spaltung von Carbodiimiden mit Bromdichlormethyl-phenylquecksilber beschrieben [55]. So erhält man bei der Umsetzung von Diisopropylcarbodiimid (59) mit Bromdichlormethyl-phenylquecksilber (60) im Molverhältnis 1:2 in Chlorbenzol bei 80 °C das Isopropylisocyaniddichlorid (61) mit 92 % Ausbeute.

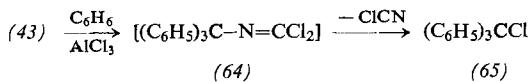


g) Isocyaniddichloride durch Friedel-Crafts-Reaktion

In Sonderfällen sind Isocyaniddichloride aus chlorierten Isocyaniddichloriden durch Friedel-Crafts-Reaktionen in Gegenwart von Aluminiumchlorid zugänglich. So erhält man aus Chlormethyl-isocyaniddichlorid (62) in Gegenwart von Aluminiumchlorid in siegendem Benzol das Benzylisocyaniddichlorid (63) [56].

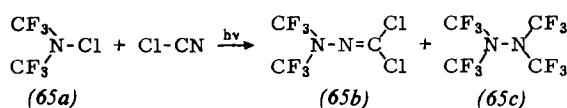


Das Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (43) reagiert mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zum Triphenylchlormethan (65), das wahrscheinlich über das intermediär auftretende, aber nicht isolierte Triphenylmethyl-isocyaniddichlorid (64) unter Chlorcyan-Abspaltung entsteht [57].



h) Umsetzungen mit Chlorcyan

Bei der Bestrahlung eines Gemisches aus *N*-Chlor-bis(trifluormethyl)amin (65a) und Chlorcyan entsteht in über 40-proz. Ausbeute das Bis(trifluormethyl)-amino-carbonylindichlorid (65b) neben Tetrakis(trifluormethyl)hydrazin (65c) [57a].



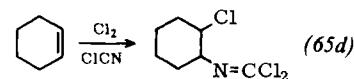
[55] D. Seyferth u. R. Damrauer, *Tetrahedron Letters* 1966, 189.

[56] H. W. v. Brachel, unveröffentlicht.

[57] E. Kühle, unveröffentlicht.

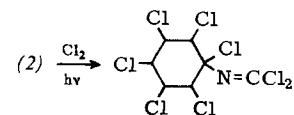
[57a] R. C. Dobbie u. H. J. Emeléus, *J. chem. Soc. (London) A* 1966, 933.

Neuderdings erhielt Arlt [57b] bei der Chloraddition an Olefine in Gegenwart von Chlorcyan α -chlorierte aliphatische oder cycloaliphatische Isocyaniddichloride. So liefert beispielsweise die Chlorierung einer Lösung von Chlorcyan in Cyclohexen bei 0–10 °C in etwa 50-proz. Ausbeute das 2-Chlorcyclohexyl-isocyaniddichlorid (65d) ($K_p = 85$ °C/0,8 Torr).



i) Hexachlorcyclohexyl-isocyaniddichlorid

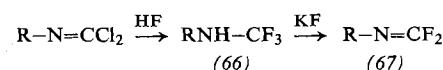
Die unter Bestrahlung verlaufende Chloraddition an Phenylisocyaniddichlorid (2) führt zum Hexachlorcyclohexyl-isocyaniddichlorid (65e) [57c].



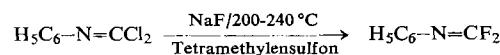
7. Isocyaniddifluoride

Die Isocyaniddifluoride sind nach den bisher betrachteten Herstellungsmethoden nicht zugänglich. Abgesehen von einigen höher fluorierten aliphatischen Isocyaniddifluoriden sowie einem neuen speziellen Senföl-Fluorierungsverfahren [61] ist diese Verbindungs-klasse nur über die entsprechenden Isocyaniddichloride erhältlich.

a) Nach Petrov und Neimyseva [58] reagieren Isocyaniddichloride in einer alternierenden Additions-Eliminierungs-Reaktion mit wasserfreier Flüssig-Fluorid zu *N*-Trifluormethylaminen (66), aus denen ohne Lösungsmittel mit Kaliumfluorid bei 140 bis 150 °C die Isocyaniddifluoride (67) hergestellt werden können [59].



b) Aromatische Isocyaniddichloride liefern mit über- schüssigen Alkalimetallfluoriden bei 150 bis 350 °C in hochsiedenden inerten Lösungsmitteln wie Tetramethylsulfon die zugehörigen Isocyaniddifluoride mit zum Teil recht guten Ausbeuten [60, 61], z. B.:



[57b] D. Arlt, Dtsch. Pat.-Anm. F 52056 IVb/12o (7. April 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[57c] US-Pat. 3 254 105 (26. Febr. 1963), Diamond Alkali Comp., Erf.: I. Rosen.

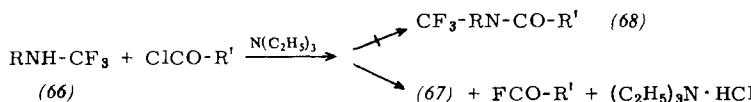
[58] K. A. Petrov u. A. A. Neimyseva, *Z. obšč. Chim.* 29, 2169 (1959); D. A. Barr u. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 2532.

[59] K. A. Petrov u. A. A. Neimyseva, *Z. obšč. Chim.* 29, 2695 (1959).

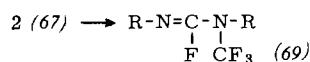
[60] E. Klauke u. E. Kühle, DAS 1235291 (29. Juli 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

[61] Nach W. A. Sheppard, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4338 (1965), verläuft diese Umsetzung am besten mit Silberfluorid.

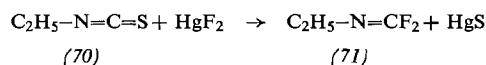
c) Während aus *N*-Trifluormethylanilin mit Chinolin kein Fluorwasserstoff abgespalten werden kann^[59], reagieren *N*-Trifluormethylamine mit Carbonsäurechloriden in Gegenwart eines stark basischen tertiären Amins wie Triäthylamin bereits bei Raumtemperatur. An Stelle des zu erwartenden Acylierungsproduktes (68)^[62] entsteht das entsprechende Isocyaniddifluorid neben dem Carbonsäurefluorid^[63]. Die Trifluormethylamine wirken unter diesen Bedingungen somit als Fluorierungsmittel. Als Nebenprodukt fällt mitunter ein Dimeres des Isocyaniddifluorids



an, das auch aus reinem Isocyaniddifluorid mit einer Spur Triäthylamin erhalten werden kann und aufgrund chemischer Umwandlungen Struktur (69) besitzt^[64].



d) Nach *Sheppard*^[61] stellt die Umsetzung von Quecksilberfluorid mit aliphatischen und aromatischen Isothiocyanaten ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Isocyaniddifluoriden dar. Während bei der Umsetzung von Arylisothiocyanaten neben dem gewünschten Isocyaniddifluorid (Ausbeute bei Phenylisothiocyanat: 17%) noch *N*-Trifluormethylanilin und das dimere Isocyaniddifluorid entstehen, verläuft die Reaktion bei Alkylisothiocyanaten ohne Bildung dieser Nebenprodukte. So liefert Äthylisothiocyanat (70) das Äthylisocyaniddifluorid (71) mit 37% Ausbeute.



e) Höherfluorierte niedere aliphatische Isocyaniddifluoride sind in den letzten Jahren auf mannigfaltige Weise – meist bei Pyrolysereaktionen – hergestellt worden. Der Grundkörper dieser Reihe, das Trifluormethyl-isocyaniddifluorid (Perfluor-2-azapropen) (74) ($K_p = -33,7^\circ\text{C}$), entsteht quantitativ durch Pyrolyse des 2-Trifluormethyl-perfluor-1,2-oxazetidins (72)^[65] oder des Bis(*N*-trifluormethyl)carbamidsäurefluorids (73)^[66] bei 550 bis 575 °C unter Abspaltung von Carboxyldifluorid. Nach anderen Pyrolyseversuchen er-

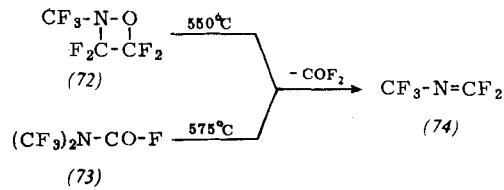
[62] Carbonsäure-*N*-trifluormethylamide sind aus *N*-Trifluormethylaminen über die Thio-bis-*N*-trifluormethylamine zugänglich (*T. E. Stevens*, *J. org. Chemistry* 26, 3451 (1961)).

[63] *E. Kühle* u. *E. Klauke*, *Dtsch. Pat.-Anm. F* 49 695 IVb/12 o (15. Juli 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

[64] Aus dem dimeren Trifluormethyl-isocyaniddifluorid ($\text{CF}_3\text{N}-\text{CF=N-CF}_3$) erhielten *F. S. Fawcett*, *C. W. Tullock* und *D. D. Coffman* mit Natriumfluorid bei 525 °C das Monomere in 84% Ausbeute (*J. chem. Engng. Data* 10, 398 (1965)).

[65] *D. A. Barr* u. *R. N. Haszeldine*, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 1881.

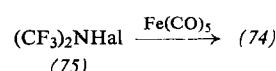
[66] *J. A. Young*, *T. C. Simmons* u. *F. W. Hoffmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5637 (1956).



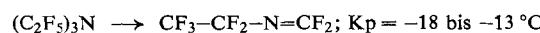
hält man (74) nur mit mäßiger Ausbeute oder als Nebenprodukt^[67].

Unter sehr milden Bedingungen ist Trifluormethyl-isocyaniddifluorid (74) auch recht gut aus Bis(*N*-tri-

fluormethyl)halogenaminen (75), Hal = Cl, Br, und Eisenpentacarbonyl zugänglich^[68].



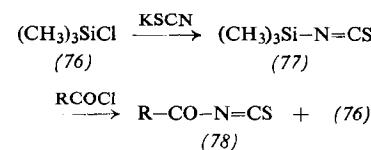
Die höheren perfluorierten Alkylisocyaniddifluoride erhält man durch Pyrolyse entsprechender perfluorierter tertiärer Amine^[69], z. B.:



IV. Herstellung von Acyl-isocyaniddichloriden

Acyl-isocyaniddichloride lassen sich am einfachsten und glattesten durch Chlorierung von Acyl-isothiocyanaten oder ihrer Vorprodukte (z. B. acyierte Diisocyanatide) herstellen.

Die Isothiocyanate von Carbonsäuren^[70] und Phosphorsäuren^[71] sind aus den Säurechloriden mit Blei- oder Alkalimetall-rhodaniden leicht zugänglich. Ein elegantes Verfahren, das in homogener Phase und mit durchweg besseren Ausbeuten verläuft, beschreiben *Anders* und *Malz*^[72]. Danach werden Silylisothiocyanate^[73] mit Carbonsäure- und Carbamidsäurechloriden, Chlorkohlensäureestern oder beliebigen



[67] *J. A. Young*, *S. N. Tsoukalas* u. *R. D. Dredner*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 396 (1960); *R. D. Dredner*, *F. N. Tlumac* u. *J. A. Young*, *ibid.* 82, 5831 (1960); *J. A. Young* u. *R. D. Dredner*, *J. org. Chemistry* 28, 833 (1963).

[68] *M. Green* u. *A. E. Tipping*, *J. chem. Soc. (London)* 1965, 5774.

[69] US-Pat. 2643267 (28. Jan. 1950), Minnesota Mining and Manufacturing Co., Erf.: *W. A. Pearson* u. *L. J. Hals*.

[70] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 878.

[71] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964, Bd. XII/2, S. 507.

[72] DAS 1215144 (14. Nov. 1964), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: *B. Anders* u. *H. Malz*.

[73] *J. Goubeau* u. *J. Reyhing*, *Z. anorg. allg. Chem.* 294, 96 (1958).

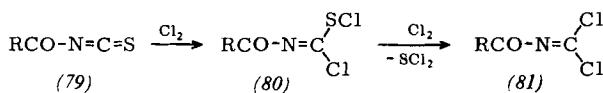
Chlorphosphorverbindungen umgesetzt. Im einfachsten Fall wird das aus Trimethylchlorsilan (76) und Alkalimetallrhodanid sehr gut zugängliche Trimethylsilyl-isothiocyanat (77) mit einem Acylchlorid unter Rückbildung von (76) zum Acyl-isothiocyanat (78) umgesetzt.

Die aus Sulfonsäurechloriden nicht darstellbaren Sulfonylisothiocyanate erhält man recht gut aus den Salzen der *N*-Sulfonylimino-dithiokohlensäure^[74]. Die Sulfenyl-isothiocyanate sind bislang nicht bekannt, da Sulfenylchloride mit Metallrhodaniden zu Sulfenylrhodaniden reagieren^[75].

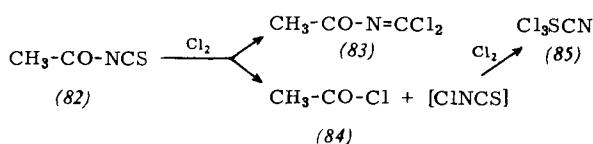
1. Chlorierung von Carbonsäure-isothiocyanaten

Carbonsäure-isothiocyanate (79) lassen sich im allgemeinen wie die aliphatischen oder aromatischen „Senföle“ in Substanz oder in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei 0 bis 50 °C recht gut chlorieren^[76]. Als Katalysatoren kann man AlCl₃ oder TiCl₄ verwenden^[76c].

Die Reaktion verläuft wie bei den normalen „Senfölen“ in zwei Stufen. Zunächst bildet sich unter Chloraddition ein *N*-(Chlor-chlorthiomethylen)-carbonsäureamid (80), das bei weiterer Chlorierung unter



Schwefeldichlorid-Abspaltung das Acyl-isocyaniddichlorid (81) ergibt. Die Chlorierung verläuft in den meisten Fällen recht gut; die Ausbeute an Acyl-isocyaniddichlorid beträgt etwa 50 bis 95 %. Selbst Bisacylisothiocyanate wie Terephthaloyl-diisothiocyanat lassen sich ohne weiteres in die Bis-acylisocyaniddichloride überführen. Lediglich die niederen aliphatischen Acylisothiocyanate liefern bei der Chlorierung unerwünschte Nebenprodukte. So erhält man bei Chlorierung des Acetyl-isothiocyanats (82) das gewünschte Acetyl-isocyaniddichlorid (83) in schlechter Ausbeute. Als Hauptprodukte entstehen Acetylchlorid (84) und „Rhodantrichlorid“ (85).



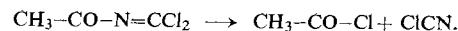
Außerdem zerfallen die niederen aliphatischen Acylisocyaniddichloride bei längerem Stehen in Säurechloride und Chlorcyan, z. B.:

[74] K. Dickoré u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965); K. Hartke, Arch. Pharmaz. 299, 174 (1966).

[75] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 280.

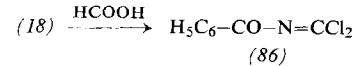
[76] a) T. B. Johnson u. L. H. Chernoff, J. Amer. chem. Soc. 34, 164 (1912); b) T. B. Johnson u. G. A. Menge, Amer. chem. J. 32, 371 (1904); c) DAS 1178422 (8. März 1963), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: B. Anders u. E. Kühle; d) R. Neidlein u. W. Haussmann, Angew. Chem. 77, 733 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 708 (1965); e) Chem. Ber. 99, 239 (1966).

[77] Z. M. Ivanova, N. A. Kirsanova u. G. I. Derkač, Ž. org. Chim. 1, 2186 (1965); Z. M. Ivanova, G. I. Derkač u. N. A. Kirsanova, Ž. obšč. Chim. 34, 3516 (1964).

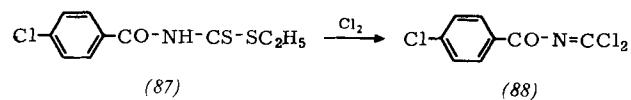


Beim Übergang zu längeren Ketten (ab 6 C-Atomen) oder bei Einführung eines negativen Restes (z. B. Chlor oder Chlorphenoxy) lassen sich aliphatische Acylisocyaniddichloride wieder gut darstellen.

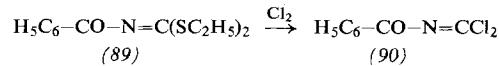
Ein Strukturbeweis für die Gruppierung der Acyl-isocyaniddichloride konnte durch partielle Hydrolyse des bei der Weiterchlorierung des Benzyl-isothiocyanats entstehenden 1,1,3,3-Tetrachlor-3-phenyl-2-azapropens (18) erbracht werden. (18) lässt sich mit Ameisensäure partiell zum Benzoyl-isocyaniddichlorid (86) verseifen^[78].



In einer neueren Arbeit (86)^[76e] wird die Chlorierung *N*-acylierter Dithiocarbamidsäureester^[79] (z. B. (87)) wieder aufgegriffen, die in Methylenchlorid bei Raumtemperatur verläuft und mit über 80 % Ausbeute die

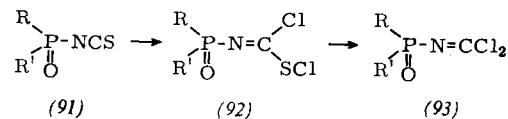


Acyl-isocyaniddichloride (z. B. (88)) liefert. In der gleichen Arbeit wird die Chlorierung von Benzoylimino-dithiokohlensäurediäthylester (89) in Tetrachlorkohlenstoff bei 60 °C, bei der mit 69 % Ausbeute das Benzoyl-isocyaniddichlorid (90) entsteht, beschrieben.



2. Chlorierung von Phosphoryl-isothiocyanaten

Die Diorganylphosphoryl-isothiocyanate (91) gehen bei der Chlorierung über das Chloradditionsprodukt (92)^[80] in die Phosphoryl-isocyaniddichloride (93) über^[81].



Dieses Verfahren ist insofern stark erweiterungsfähig, als die Reste R und R' variieren und außerdem Phosphorylverbindungen mit mehreren Chloratomen über die Phosphoryl-di- und -triisocyaniddichloride umgewandelt werden können. So erhält man beispielsweise aus Phosphoroxid-trichlorid über das

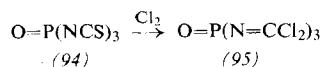
[78] H. Holschmidt, E. Degener u. H.-G. Schmelzer, Liebigs Ann. Chem. 701, 107 (1967).

[79] I. B. Douglass u. T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

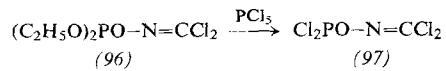
[80] B. Anders, unveröffentlicht.

[81] a) DAS 1173469 (22. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: B. Anders, E. Kühle u. H. Matz; b) P. I. Alimov u. L. N. Levkova, Izv. Akad. SSSR 1964, 189, 933; c) A. V. Kirsanova, G. I. Derkač u. N. J. Liptuga, Ž. obšč. Chim. 34, 2812 (1964); d) vgl. auch E. S. Kozlov u. B. S. Drač, ibid. 36, 760 (1966).

Phosphoryl-triisothiocyanat (94) das Phosphoryl-tris(isocyaniddichlorid) (95) ($K_p = 83-85 \text{ }^\circ\text{C}/0,08 \text{ bis } 0,07 \text{ Torr}$).



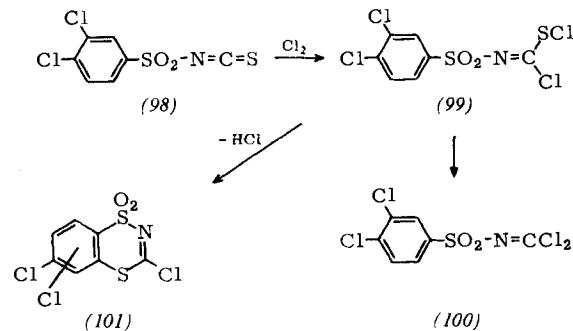
Alimov und Levkova^[81b] beschreiben das Dichlorphosphoryl-isocyaniddichlorid (97) ($K_p = 83-86 \text{ }^\circ\text{C}/25 \text{ Torr}$), das bei der Umsetzung des Phosphorsäurediäthylester-isocyaniddichlorids (96) mit Phosphorpentachlorid entsteht.



3. Sulfonyl-isocyaniddichloride durch Chlorierung

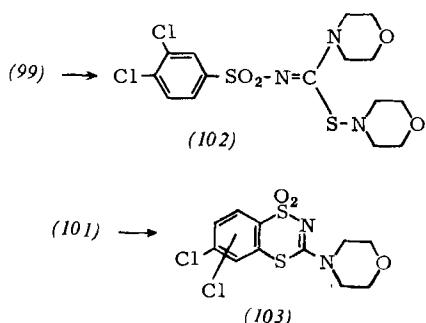
a) Chlorierung von Sulfonyl-isothiocyanaten

Die Chlorierung der Sulfonyl-isothiocyanate verläuft nicht so glatt wie die der bisher betrachteten Isothiocyanate. Zur Umsetzung kommt es erst bei 40 bis 60 $^\circ\text{C}$; auch dann geht die Abspaltung des Schwefeldichlorids



recht träge vorstatten^[82]. Das als Zwischenstufe auftretende Chloradditionsprodukt entzieht sich in der aromatischen Reihe mitunter durch Cyclisierung weiterer Chlorierung. So erhält man bei der Chlorierung des 3,4-Dichlorbenzolsulfonyl-isothiocyanats (98) als Zwischenstufe die Verbindungen (99) und (101), von denen sich nur (99) zum gewünschten 3,4-Dichlorbenzolsulfonyl-isocyaniddichlorid (100) weiterchlorieren lässt.

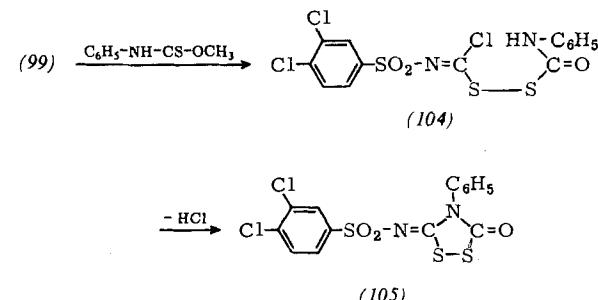
Die Konstitutionen von (99) und (101) wurden durch Reaktion mit Morpholin gesichert; (99) setzt sich mit 2 mol, (101) nur mit 1 mol Amin um, zu *N*-(Morpholino-morpholinothiomethylen)-3,4-dichlorbenzolsulfonsäureamid (102),



[82] Belg. Pat. 656843 (11. Dez. 1963), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: B. Anders, E. Kühle u. K. Dickoré.

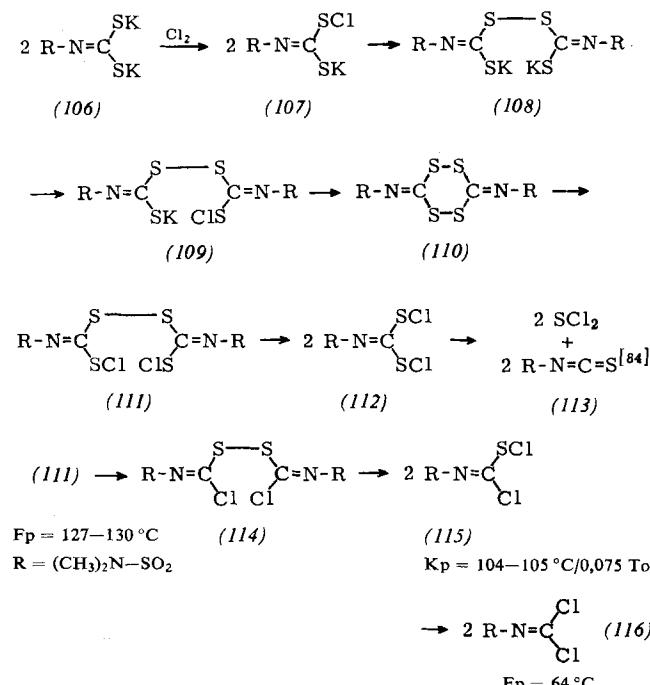
$F_p = 139 \text{ }^\circ\text{C}$, bzw. zum 3-Morpholino-6,7-dichlor-benzo[1,4,2]dithiazin-1,1-dioxid (103), $F_p = 165-167 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

Außerdem reagiert (99) als Sulfenylchlorid mit *N*-Phenyl-thiocarbamidsäuremethylester über das Disulfid (104) zum 3-(3,4-Dichlorbenzolsulfonylimino)-5-oxo-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin (105) ($F_p = 268$ bis 269 $^\circ\text{C}$).



b) Chlorierung von Sulfonylimino-dithiocarbonaten und -dithioestern

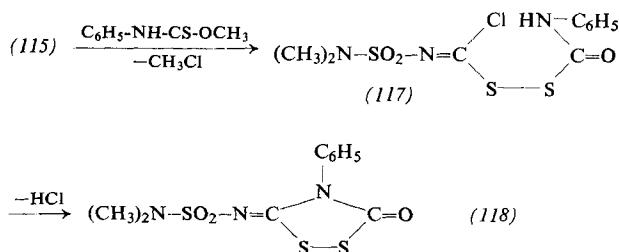
Wesentlich glatter und bereits bei niedrigeren Temperaturen als die in Abschnitt IV.3.a) erwähnten Verbindungen lassen sich die Alkalimetallsalze von Sulfonylimino-dithiokohlensäuren, z.B. in CCl_4 -Suspension, zu den Sulfonyl-isocyaniddichloriden chlorieren^[82]; zudem hat man hier einen Verfahrensschritt weniger^[83]. Trotz der guten Ausbeuten scheint die Reaktion sehr viel komplizierter abzulaufen als bei der „Senföl-Chlorierung“. So konnten wir bei der Chlorierung des Dikalium-dimethylaminosulfonylimino-dithiocarbonats (106) eine Reihe von Zwischenprodukten fassen, die für den folgend skizzierten Reaktionsablauf sprechen:



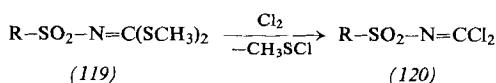
[83] Die Isothiocyanate sind aus den *N*-Sulfonylimino-dithiocarbonaten zugänglich.

[84] $K_p = 47-55 \text{ }^\circ\text{C}/0,09-0,06 \text{ Torr}$; vgl. K. Hartke [74]: $K_p = 55-56 \text{ }^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$.

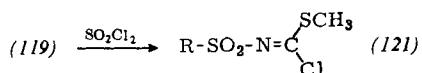
Verbindung (115) liefert als Sulfenylchlorid bei der Umsetzung mit *N*-Phenyl-thiocarbamidsäuremethylester unter Methylchlorid-Abspaltung das Disulfid (117), das sich seinerseits unter HCl-Abspaltung zum 3-(Dimethylaminosulfonylimino)-5-oxo-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin (118) (Fp = 189 °C) cyclisiert.



Die aus den Sulfonylimino-dithiocarbonaten durch Methylierung zugänglichen Dimethylester (119) liefern bei der Chlorierung in siedendem Tetrachlorkohlenstoff die Sulfonyl-isocyaniddichloride (120) ebenfalls mit guten Ausbeuten^[85].



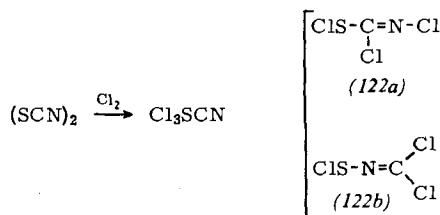
Mit Sulfurylchlorid entstehen unter den gleichen Bedingungen die *N*-Sulfonylimino-thiokohlensäureester-chloride (121)^[86].



4. Spezielle Acyl-isocyaniddichloride

a) „Rhodantrichlorid“

1924 ist von *Kaufmann* und *Liepe*^[87] durch Chlorierung von Dihodan in Äthylbromid das „Rhodantrichlorid“ synthetisiert worden. In der Folgezeit haben sich mehrere Arbeitskreise mit dieser Verbindung beschäftigt und Versuche zu ihrer Konstitutionsaufklärung durchgeführt.



Nach *Fehér* und *Weber*^[88] kommt dem Rhodantrichlorid die Struktur eines 1,2,3-Trichlorrhodans (122a) zu, und zwar auf Grund des Raman-Spektrums und chemischer Abwandlungen, die sich aber ausschließlich auf Reaktionen an der Schwefelchlorid-Gruppierung beziehen.

[85] R. Neidlein u. W. Haussmann, Tetrahedron Letters 1965, 1753.

[86] R. Neidlein u. W. Haussmann, Angew. Chem. 77, 549 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 521 (1965).

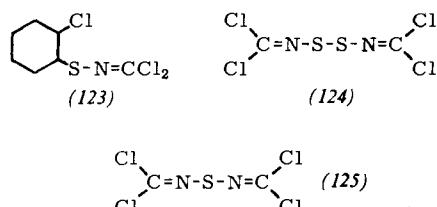
[87] H. P. Kaufmann u. J. Liepe, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 923 (1924).

[88] F. Fehér u. H. Weber, Chem. Ber. 91, 2523 (1958); vgl. auch Z. Naturforsch. 11b, 426 (1956).

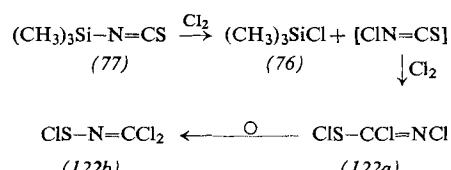
Bacon und Mitarbeiter^[89,90] diskutieren mit Hilfe IR-spektroskopischer Messungen und chemischer Umwandlungen die gleiche Struktur (122a). In einer Fußnote (in 1901) schließen die Autoren allerdings die isomere Form eines *N*-Chlorsulfenyl-isocyaniddichlorids (122b) nicht aus. Ein Beweis für die Struktur des Rhodantrichlorids lässt sich chemisch nur schlecht erbringen, da die thermisch stabile Verbindung (Kp = 154–155 °C) bei den meisten Reaktionen unter Chlorcyan-Abspaltung wie Schwefeldichlorid reagiert.

Wir haben das „Rhodantrichlorid“ ebenfalls in unsere Untersuchungen einbezogen und kommen aufgrund des IR-Spektrums zur Struktur (122b), da auch diese Verbindung die für alle Isocyaniddichloride charakteristischen Banden bei etwa 900 und 1600 cm⁻¹ besitzt. (Vgl. auch Abschn. V.)

Außerdem haben wir die in der Literatur beschriebenen Umsetzungsprodukte des Rhodantrichlorids, Verbindung (123) und (124)^[89], sowie die aus Rhodantrichlorid und Chlorcyan in Gegenwart von Dimethylformamid zugängliche Verbindung (125)^[91] IR-spektroskopisch untersucht und in allen Fällen die für Isocyaniddichloride charakteristischen Banden gefunden^[92].



Schließlich sei noch auf ein elegantes Verfahren zur Herstellung des sogenannten „Rhodantrichlorids“ hingewiesen. Bei der Chlorierung von Trimethylsilylisothiocyanat (77) tritt sofort eine Spaltung der lockeren Silicium-Stickstoff-Bindung ein, wobei unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan (76) ein nicht faßbares Chlorisothiocyanat entsteht, das unter sofortiger Chloraddition und Umlagerung in das Chlorsulfenyl-isocyaniddichlorid (122b) übergeht^[93].



b) Anlagerung von Chlorcyan an Säurechloride

Bereits *Bacon* und Mitarbeiter^[89] haben in einer Vergleichssynthese „Rhodantrichlorid“ mit mäßiger Ausbeute durch Addition von Chlorcyan an Schwefeldi-

[89] R. G. R. Bacon, R. S. Irwin, J. M. Pollock u. A. D. E. Pullin, J. chem. Soc. (London) 1958, 764.

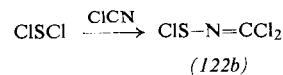
[90] R. G. R. Bacon u. R. S. Irwin, J. chem. Soc. (London) 1960, 5079.

[91] E. Kühle, unveröffentlicht.

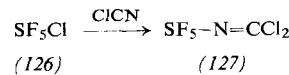
[92] Alle Verbindungen der Formel R-N=CCl-SCl besitzen im IR-Spektrum keine Bande bei 900 cm⁻¹.

[93] B. Anders, unveröffentlicht.

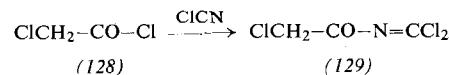
chlorid herstellen können. In einem neueren amerikanischen Patent [94] wird die Anlagerung von Chlor-



cyan an Schwefelchlorid-pentafluorid (126) unter UV-Belichtung beschrieben, die mit 38 % Ausbeute das Schwefelpentafluorid-isocyaniddichlorid (127) ($K_p = 86-88^\circ\text{C}$) ergibt.



Kürzlich konnte Pawellek [95] verschiedene Carbonsäurechloride mit Chlorcyan in die entsprechenden Acylisocyaniddichloride überführen. So liefert die Umsetzung von Chloracetylchlorid (128) mit Chlorcyan im Molverhältnis 1:3 bei 50°C das Chloracetyl-isocyaniddichlorid (129) mit über 60 % Ausbeute.



c) Tetrameres Chlorcyan

Als Spezialfall einer Chlorcyan-Addition ist das tetramere Chlorcyan anzusehen. Im Destillationsrückstand des durch Trimerisation von Chlorcyan gebildeten Cyanurchlorids befindet sich eine Verbindung der gleichen Bruttozusammensetzung ClCN , bei der es sich um das Tetramere handelt. Die Konstitution dieser Verbindung ist vor wenigen Jahren aufgeklärt und als 2,4-Dichlor-6-isocyaniddichlorido-triazin (134) ermittelt worden [96, 97]. Das Chlorcyan wird am besten in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Dimethylformamid tetramerisiert [98].

Japanische Forscher [99] konnten nachweisen, daß das tetramere Chlorcyan nicht aus dem Cyanurchlorid entsteht. Sie diskutieren deshalb folgenden Reaktionsmechanismus, bei dem sich in erster Stufe aus Chlorcyan und Chlorwasserstoff als Addukt Dichlormethylenimin (130) bildet, das zum (Dichlor-isocyaniddichloridomethyl)amin (131) dimerisiert. Verbindung

[94] US-Pat. 3 228 981 (27. Juni 1962), Du Pont, Erf.: C. W. Tullock.

[95] D. Pawellek, Angew. Chem. 78, 908 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 845 (1966).

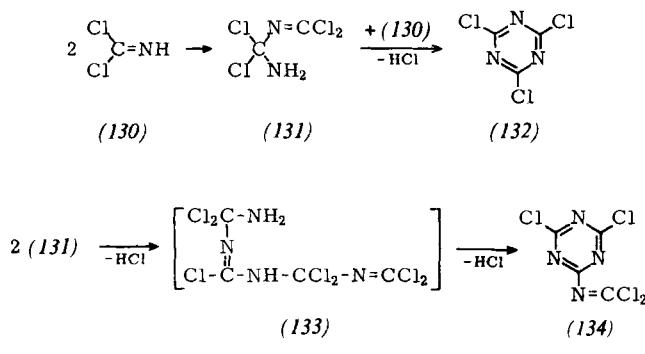
[96] Die Aufklärung dieser Verbindung wurde unabhängig von Chemikern der J. R. Geigy AG und der Farbenfabriken Bayer AG durchgeführt.

[97] Das tetramere Chlorcyan ist auch recht gut nach H. Holschmidt durch Hochtemperaturchlorierung von 2,4-Dichlor-6-dimethylaminotriazin zugänglich.

[98] DAS 1 132 559 (19. Jan. 1960), J. R. Geigy AG, Erf.: J. Riethman u. H. Wegmüller.

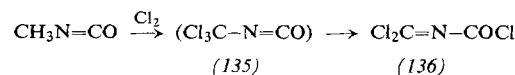
[99] Y. Kodama, T. Sebika u. T. Ito, J. Soc. org. synth. Chem., Japan 22, 567 (1964).

(131) reagiert mit Verbindung (130) unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in der Hauptreaktion zum Cyanurchlorid (132). In einer Nebenreaktion kann sich (131) auch über die Verbindung (133) unter HCl-Abspaltung zum tetrameren Chlorcyan (134) cyclisieren.



d) Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid

α -chlorierte Isocyanate reagieren nach Holschmidt [42] wie Säurechloride. Als Spezialfall interessiert hier das durch Chlorierung von Methylisocyanat zugängliche Trichlormethylisocyanat (135), das aufgrund seines chemischen Verhaltens [99a] und der IR-spektroskopischen Daten (CO: bei 1770 cm^{-1} ; N = CCl_2 : bei 1650 und 925 cm^{-1}) als N-Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid (136) anzusehen ist.



V. Spektroskopie [100]

Bei den aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyaniddichloriden erscheint im IR-Spektrum die der NC-Doppelbindung zugehörige Bande bei 1645 bis 1660 cm^{-1} , während die Valenzschwingung der beiden Chloratome bei 850 bis 910 cm^{-1} liegt. Die NC-Doppelbindung der Isocyaniddibromide liegt bei 1650 bis 1680 cm^{-1} .

Wegen der starken Elektronegativität des Fluors sind bei den Isocyaniddifluoriden die NC- sowie die FC-Valenzschwingungen nach wesentlich kürzeren Wellenlängen verschoben, nach 1789 – 1790 cm^{-1} bzw. 1260 bis 1275 cm^{-1} und 1220 bis 1237 cm^{-1} , bei sehr starker Intensität aller Banden.

Innerhalb der Acyl-isocyaniddichloride schwanken die Banden für die NC-Doppelbindung stärker; bei den Phosphoryl-isocyaniddichloriden spalten sie sogar auf.

[99a] DBP 1167848 (5. Juni 1962), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: E. Degener, H. Holschmidt u. K. Swinicki.

[100] Mitbearbeitet von Frl. Dr. D. Lauerer, Farbenfabriken Bayer AG, Wiss. Hauptlaboratorium.

1) Acyl-isocyaniddichloride von

a) aliphatischen Carbonsäuren:

C=O-Doppelbindung: 1735 bis 1750 cm⁻¹
 N=C-Doppelbindung: 1635 bis 1650 cm⁻¹
 Cl-C-Bindung: 890 bis 930 cm⁻¹

b) aromatischen Carbonsäuren:

C=O-Doppelbindung: 1705 bis 1722 cm⁻¹

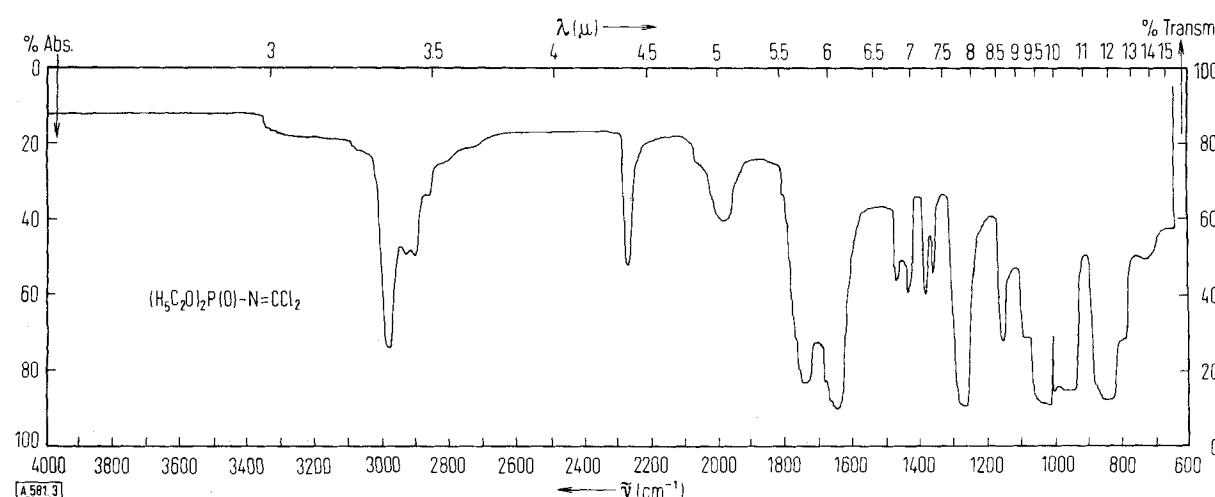
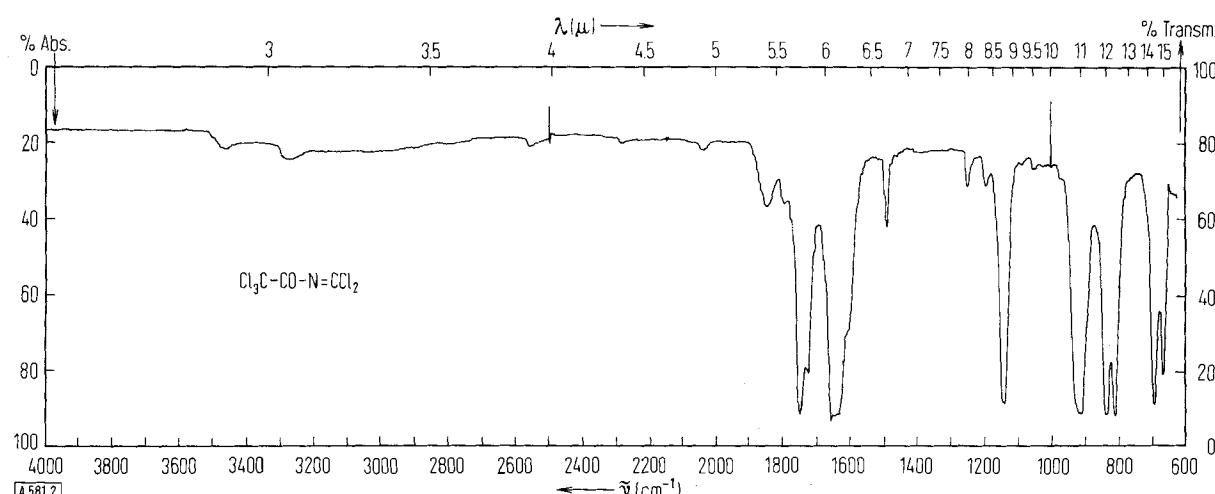
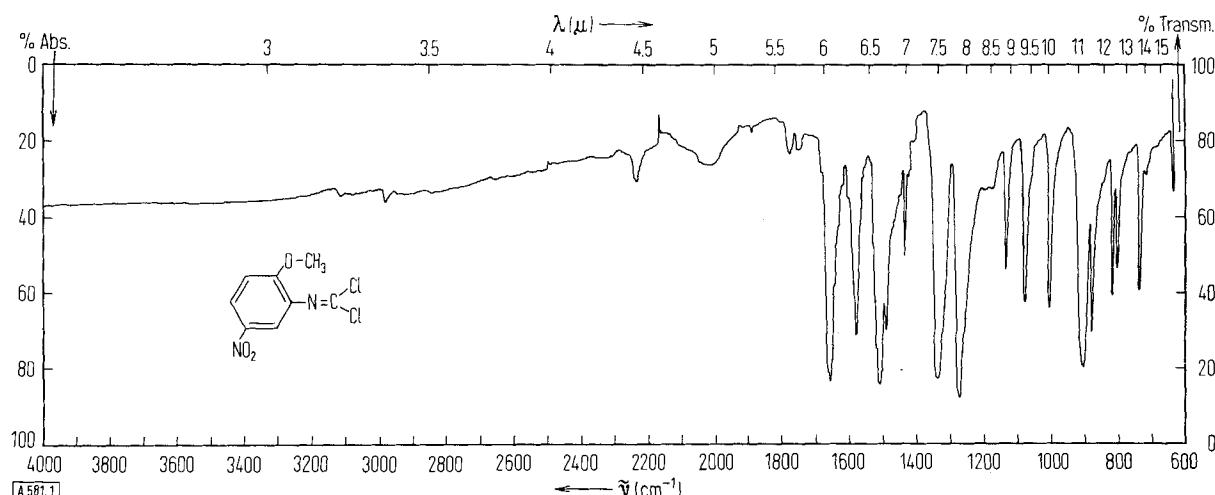
N=C-Doppelbindung: 1630 bis 1640 cm⁻¹

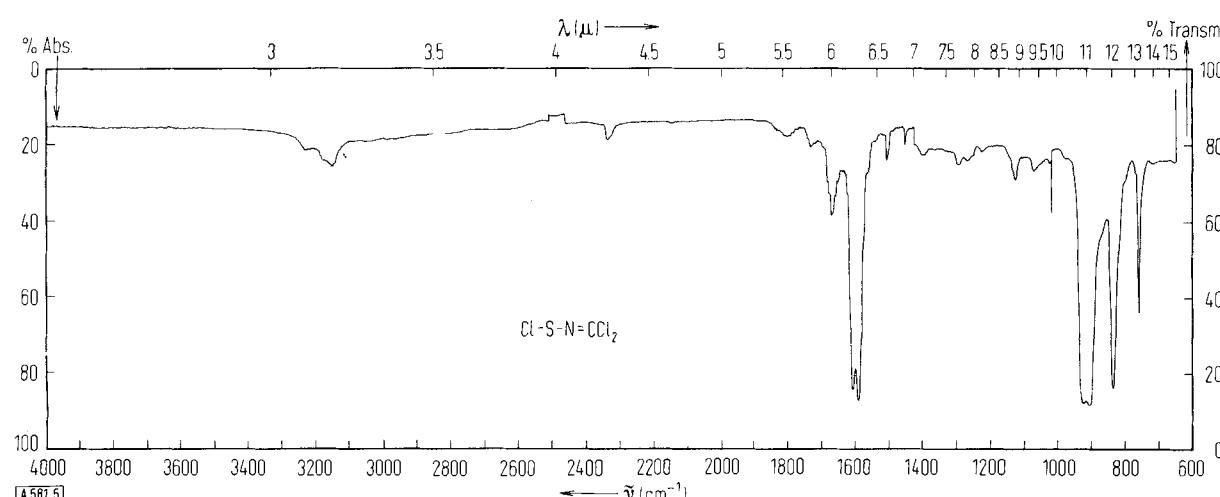
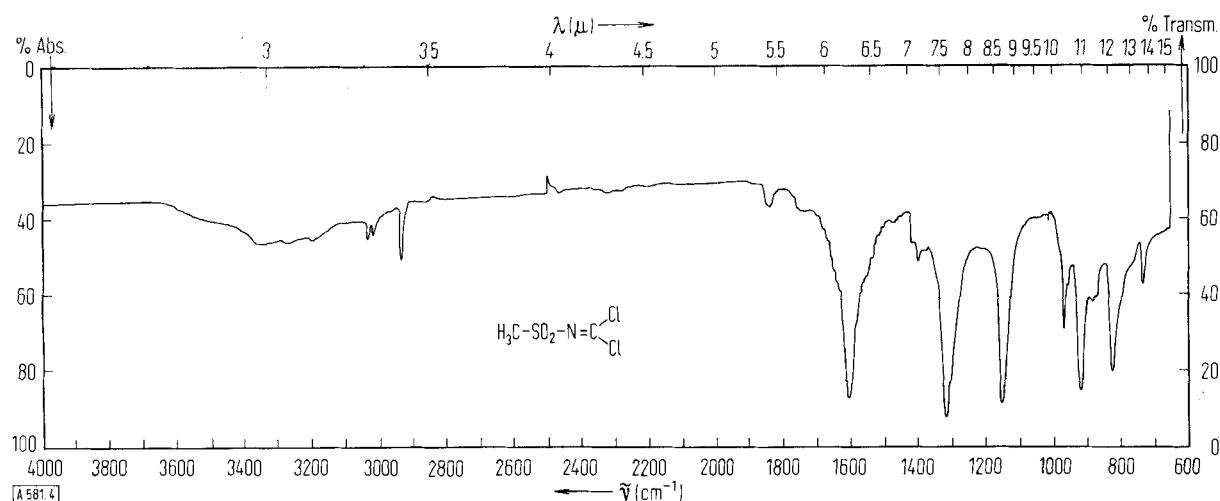
Cl-C-Bindung: 890 bis 915 cm⁻¹

2) Phosphoryl-isocyaniddichloride

N=C-Doppelbindung: 1735-1770 cm⁻¹ (m);
 1640-1645 cm⁻¹ (st)
 Cl-C-Bindung: 840-885 cm⁻¹

¹R-Spektren einiger Isocyaniddichloride





3) Sulfonyl-isocyaniddichloride

N=C-Doppelbindung: 1580–1610 cm^{–1}
 SO₂-Gruppe: 1317–1360 cm^{–1} und 1145–1175 cm^{–1}
 Cl–C-Bindung: 860–915 cm^{–1}

4) Sulfenyl-isocyaniddichloride der Struktur –SN=CCl₂

N=C-Doppelbindung: 1578–1592 cm^{–1}
 Cl–C-Bindung: 895–915 cm^{–1}

VI. Arbeitsvorschriften

1. Phenylisocyaniddichlorid durch Chlorierung von Phenylisothiocyanat

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Ein- und Ableitungsrohr versehenen 10 l-Dreihalskolben wird eine Lösung von 2905 g Phenyl-isothiocyanat in 5 l Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt. Unter Eiskühlung leitet man bei 5 bis 15 °C 3075 g Chlor ein; danach wird noch einige Zeit gerührt, die Hauptmenge des Lösungsmittels sowie des bei der Reaktion entstehenden Schwefeldichlorids bei Normaldruck auf dem Wasserbad abdestilliert und die Restmenge des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Den Rückstand destilliert man anschließend aus einem Ölbad (Badtemperatur 120–130 °C) im Vakuum. Man erhält 3622 g (96%) Phenylisocyaniddichlorid, K_p = 83–85 °C/11 Torr.

Tab. 1. Isocyaniddichloride (R–N=C(Cl)Cl) durch „Senföl-Chlorierung“

R	K _p (°C/Torr)	n _D ²⁰	Ausb. (%)	Lit.
Methyl-	77,5–78/760		85,7	[9b]
2-Chloräthyl-	62/16			[9a]
2,2-Difluoräthyl-	63/100	n _D ²⁰ : 1,4235		[9c]
Methoxymethyl-	30–32/12			[22]
Äthoxymethyl-	51–53/14		77	[22]
Propoxymethyl-	57–59/10	1,4554	72	[8]
1-Butoxy-propyl-	99–102/10	1,4578	85	[8]
Cl ₃ C–CH ₂ OCH ₂ OCH ₃	70–72/0,2		57	[22]
Cyclohexyloxymethyl-	70–75/10		32	[22]
Benzoxymethyl-	87–89/0,2		41	[22]
2,4-Dichlorphenoxy-	134–138/0,5			[22]
methyl-				
1,1,3,3-Tetramethylbutyl-	78–79/10	1,4651	88	[8]
Dodecyl-	107/0,002	1,4642	95	[8]
Tetradecyl-	140–141/0,01	1,4656	95	[8]
Hexadecyl-	164–166/0,02	1,4662	95	[8]
Octadecyl-	159–161/0,03	1,4670	91	[8]
2-Isocamphanyl-	73–75/0,01	1,5091	91	[8]
Cyclohexyl-	76–77/10	1,4961	90	[8]
2-Tolyl-	125–130/15			[19]
3-Tolyl-	130/10			[19]
4-Tolyl-	121–124/20			[19]
4-Methoxyphenyl-	155–160/15			[19]
4-Bromphenyl-	122–124/15			[19]
3-Nitrophenyl-	165–170/15			[19]
4-Nitrophenyl-	127/0,35			[19]
1-Phenyläthyl-	56,5–58,5/0,002	1,5408	92,3	[101]
Diphenylmethyl-	118–120/0,01	1,5940	94	[101]

[101] W. Räuschl, Dissertation, Universität München, 1961.

2. Cyclohexylisocyaniddichlorid durch Chlorierung des N-cyclohexyl-dithiocarbamidsauren Cyclohexylamins

198 g Cyclohexylamin werden in 450 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Kühlung tropfenweise bei 5 bis 40 °C mit 90 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Danach wird eine zeitlang gerührt und unter weiterem Rühren der überschüssige Schwefelkohlenstoff bis zu einer Übergangstemperatur von 75 °C abdestilliert (etwa 75 ml Destillat). Man kühlt das Reaktionsgut ab und leitet bei 10 bis 30 °C innerhalb von 4 Std. insgesamt 284 g Chlor ein. Die Wärmeentwicklung ist zu Beginn stark, wird aber bei beginnender HCl-Entwicklung deutlich schwächer. Nach mehrstündigem Rühren saugt man vom ausgefallenen Cyclohexylamin-hydrochlorid ab und destilliert nach Abdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs und des Schwefeldichlorids das Cyclohexylisocyaniddichlorid im Vakuum. Ausbeute: 142 g (79 % bezogen auf eingesetztes Amin), $K_p = 79\text{--}82\text{ }^\circ\text{C}/13\text{ Torr}$.

3. tert. Butyl-isocyaniddichlorid durch Chloranlagerung an tert. Butylisonitril

In eine Lösung von 17 g tert. Butyl-isonitril in 200 ml Chloroform leitet man unter Kühlung bei 0 bis 5 °C 15 g Chlor ein. (5-proz. Überschuss). Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließend wird der Rückstand bei Normaldruck destilliert. Man erhält 16 g (52 %) tert. Butyl-isocyaniddichlorid, $K_p = 129\text{--}131\text{ }^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4520$.

Tabelle 2. Isocyaniddichloride ($R-N=CCl_2$ und $Cl_2C=N-R'-N=CCl_2$) durch Chloraddition an Isonitrile.

R, R'	K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) (F_p ($^\circ\text{C}$))	n_D^{20}
Cyclohexyl-	76–78/11	
Phenyl-	204–205/760	
2-Tolyl-	214–215/760	
4-Tolyl-	225–226/760	
Äthyl-	102/760	
2,6-Dimethylphenyl-	72–76/0,4	1,5496
1,4-Tetramethylen-	85–86/0,25	1,5035
1,4-Cyclohexylen-	(116–118)	
3,5,3',5'-Tetraäthyl-diphenylmethan-4,4'-diyl-	205–210/0,2	

4. Phenylisocyaniddibromid durch Bromanlagerung an Phenylisonitril

In eine Lösung von 21 g Phenylisonitril in 150 ml Chloroform tropft man unter Eiskühlung bei 0 bis 5 °C 32 g Brom ein. Man röhrt noch 10 min, dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert anschließend den Rückstand. Ausbeute: 40 g (76 %) Phenylisocyaniddibromid, $K_p = 76,5\text{--}77,5\text{ }^\circ\text{C}/0,15\text{ Torr}$.

In gleicher Weise erhält man Cyclohexylisocyaniddibromid, $n_D^{20} = 1,5494$, das sich bei der Destillation, aber auch bei längerem Stehen zersetzt.

5. 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung von 4-Chlorformanilid in Thionylchlorid

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehenen 5 ml-Dreihalskolben löst man 67,5 g Sulfurylchlorid in 150 ml Thionylchlorid. In dieses Gemisch trägt man bei 15 bis 20 °C portionsweise 77,5 g 4-Chlorformanilid ein, röhrt mehrere Stunden bei Raumtem-

peratur und heizt die Lösung, aus der fortlaufend HCl und SO_2 entweichen, langsam bis zu einer Innentemperatur von 80 °C auf. Man destilliert das überschüssige und für weitere Ansätze wieder verwertbare Thionylchlorid ab und fraktionierte den Rückstand im Vakuum. Hierbei erhält man 89 g (86 %) 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid als hellgelbes Öl, $K_p = 110\text{--}113\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$.

Tabelle 3. Isocyaniddichloride ($R-N=CCl_2$, $Cl_2C=N-R'-N=CCl_2$) durch Chlorierung *N*-substituierter aromatischer Formamide in Thionylchlorid.

R, R'	Reaktions-temp. ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)	K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	F_p ($^\circ\text{C}$)
Phenyl-	10–12	51	94–99/14	
2-Chlorphenyl-	10–15	86,7	104–106/10	
2,4-Dichlorphenyl-	15–20	85,5	126–132/10	
2,5-Dichlorphenyl-	15–20	78,4	128–135/15	
2,3-Dichlorphenyl-	15–20	73,5	142–149/14	
3,4-Dichlorphenyl-	20–25	80	141–148/13	
3,5-Dichlorphenyl-	20–25	53	147–155/13	
2,4,5-Trichlorphenyl	35–40	88	156/14	
2-Methyl-4-chlor-phenyl	15–20	96,6	121–123/10	
2-Chlor-6-methyl-phenyl-	35–40	92,5	110–112/11	
2,4-Dichlor-5-methoxyphenyl-	20–25	84	143–146/10	
2-Methoxy-4-chlor-phenyl-	20–25	37	161–166/11	81
2-Chlor-5-trifluoromethylphenyl-	20–25	75	101–102/12	
2-Trifluoromethyl-4-chlorphenyl-	15–20	78,3	104–110/10	
2,6-Diäthyl-4-methyl-phenyl-	20–25	55,6	151–161/10	
2,6-Diisopropylphenyl-	20–25	80,5	104–120/0,4	
4-Fluorophenyl-	25–30	71,5	82–87/11	
4-Bromophenyl-	20–25	72,5	131–137/12	
2,4-Dibromophenyl-	20–25	85,5	161–162/12	
4-Nitrophenyl-	60–70	88	127/0,35	78–82
3-Nitrophenyl-	20–25	83	120–125/0,5	69
2-Chlor-4-nitrophenyl-	55–60	22	131–133/0,1	
4-Chlor-3-nitrophenyl-	30–40	79,5	118/0,11	
2-Methyl-5-nitro-phenyl-	40–50	94	119–120/0,15	59
4-Methyl-3-nitro-phenyl-	20–25	82,5	166–168/13	
2-Methoxy-5-nitro-phenyl-	50–60	82,5	140–141/0,17	
4-Methoxycarbonyl-phenyl-	20–25	88,5	157–159/12	96–98
4-Chlorcarbonyl-phenyl-	55–60	49	152–158/11	50–53
2,5-Dichlor-4-nitro-phenyl-	40–50	20	136–138/0,15	83
1,4-Phenylen-	45–50	51,7	172–180/14	96–98
Azobenzol-4-yl-	50	31	(umkrist.)	82–84
4,4'-Dichlordiphenyläther-2-yl-	20–25	81,7	172–180/0,25	46–48
Benzophenon-4-yl-	20–25	73,5	170–180/0,2	
Diphenyl-sulfon-2-yl-	50–60	39	210/0,3	
Diphenyl-2-yl-	20–25	72	172–177/12	
1-Naphthyl-	20–25	20	183–190/14	
3-Methyl-4-chlor-phenyl-	20–30	58	95/0,25	
2-Methyl-3-nitro-phenyl-	20–30	69	116/0,3	
2-Methyl-4-nitro-phenyl-	20–30	66	130/0,4	68–72
3-Chlor-4-nitrophenyl	20–30	59	140/0,5	61–63
2-Methyl-4-nitro-5-chlorphenyl-	20–30	69	150/0,4	55–58
3-Chlorcarbonyl-phenyl-	40–45	91	149–152/14	
3-Äthoxycarbonyl-phenyl-	20	89	164–168/13	
4-Äthoxycarbonyl-phenyl-	20	91	165–167/11	

6. *n-Butyl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung von n-Butyl-isocyanat mit Phosphorpentachlorid*

In eine Suspension von 104 g Phosphorpentachlorid in 80 ml Phosphoroxidchlorid tropft man bei 55 °C 49 g *n*-Butyl-isocyanat ein. Man röhrt das Gemisch bis zur Klärung, destilliert das Phosphoroxidchlorid im Vakuum ab und erhält durch Destillation 38 g (50%) *n*-Butyl-isocyaniddichlorid, $K_p = 45-45,5$ °C/14 Torr.

7. *Phenylisocyaniddifluorid durch Umsetzung von N-Trifluormethylanilin mit Kaliumfluorid*

8 g frisch destilliertes *N*-Trifluormethyl-anilin und 4,5 g gepulvertes Kaliumfluorid (150-proz. Überschuss) werden 5 Std. unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Man trennt anschließend in der Kälte das Reaktionsgut vom Festprodukt (4,9 g) und wäscht mit Äther nach. Die ätherische Lösung wird mit dem Filtrat vereinigt und nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Nach zweimaliger Destillation erhält man das Phenylisocyaniddifluorid, $K_p = 49$ °C/12 Torr, $n_D^{21,s} = 1,4805$.

8. *Pentachlorphenyl-isocyaniddifluorid durch Umsetzung von Pentachlorphenyl-isocyaniddichlorid mit Kaliumfluorid*

In einem V2A-Stahlgefäß mit Rührer und einer kleinen Kolonne mit absteigendem Kühler werden 143 g Pentachlorphenyl-isocyaniddichlorid und 174 g scharf getrocknetes Kaliumfluorid innerhalb 2 Std. auf 225 °C erwärmt; im Verlauf einer weiteren Stunde heizt man unter kräftigem Rühren bis auf 320 °C. Dabei destilliert das Pentachlorphenyl-isocyaniddifluorid ($n_D^{20} = 1,5744$) zügig ab und kristallisiert in der Vorlage. Ausbeute: 88 g, $F_p = 54-58$ °C.

Tabelle 4. Isocyaniddifluoride ($R-N=CF_2$) durch Umsetzung von Arylisocyaniddichloriden mit Kaliumfluorid.

R	K_p (°C/Torr)	n_D^{20}
Phenyl-	74-78/50	1,4762
4-Tolyl-	72-74/14	1,4771
4-Chlorphenyl-	82-83/15	1,5035
2,5-Dichlorphenyl-	92-95/15	1,5071
2,4,6-Trichlorphenyl	130-137/23	1,5205

9. *4-Chlorphenyl-isocyaniddifluorid durch Umsetzung von N-Trifluormethyl-4-chloranilin mit Acetylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin*

195,5 g *N*-Trifluormethyl-4-chloranilin und 78 g Acetylchlorid werden in 400 ml Benzol gelöst und unter Kühlung bei 20 bis 40 °C mit 102 g Triäthylamin in 100 ml Benzol versetzt. Man röhrt noch eine Zeitlang, saugt das Triäthylaminhydrochlorid ab und engt im Vakuum ein. Durch zweimalige Destillation erhält man 66 g 4-Chlorphenyl-isocyaniddifluorid, $K_p = 62-68$ °C/12 Torr.

10. *Äthylisocyaniddifluorid durch Umsetzung von Äthylisothiocyanat mit Quecksilberfluorid*

15 g Äthylisothiocyanat werden in 96 g Quecksilberfluorid, das auf 100 °C aufgeheizt wurde, eingetropft. Das leicht flüchtige Destillationsprodukt wird in einer Kühlzelle

(Trockeneis) aufgefangen. Durch Destillation erhält man 4,3 g Äthylisocyaniddifluorid, $K_p = 17-18$ °C.

11. *Dichloracetyl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung von Dichloracetyl-isothiocyanat*

724 g Dichloracetyl-isothiocyanat werden mit 2 ml Titan-tetrachlorid versetzt und unter Kühlung unterhalb von 20 °C mit 800 g Chlor beschickt. Bei der folgenden Destillation erhält man nach Abdampfen des Schwefeldichlorids 771 g Dichloracetyl-isocyaniddichlorid, $K_p = 80-82$ °C/15 Torr.

Tabelle 5. Acyl-isocyaniddichloride ($Ac-N=CCl_2$, $Cl_2-N-Ac'-N=CCl_2$) durch Chlorierung von Acyl-isothiocyanaten.

Ac, Ac'	K_p (°C/Torr) (F_p (°C))	Ausb. (%)	Lit.
Chloracetyl-	78/18	54	[76c]
Trichloracetyl-	76-78/12	76	[76c]
2-Chlorpropionyl-	53-55/0,06	86,7	[76c]
1,1-Dichlorbutyryl-	93-95/14	82,2	[76c]
Octanoyl-	79,5-81/0,07	39	[76c]
Dodecanoyl-	125-130/0,06	54	[76c]
Benzoyl-	75-78/0,07	95	[76c]
2-Chlorbenzoyl-	160-162/20		[77b]
4-Chlorbenzoyl-	96-99/0,04	93	[76c]
3,4-Dichlorbenzoyl-	113/0,09	85	[76c]
2,5-Dichlorbenzoyl-	118-121/0,07	94	[76c]
2,6-Dichlorbenzoyl-	120-123/0,1	37,2	[76c]
4-Nitrobenzoyl-	(62-66)	90	[76c]
3-Nitro-4-chlorbenzoyl-	(58-61)	91,5	[76c]
2,4-Dichlorphenoxyacetyl	140-141/0,09	87	[102]
2,4,5-Trichlorphenoxyacetyl	nicht destillierbar	94	[102]
Terephthaloyl-	(79-83)	60	[76c]
Phenoxyacarbonyl-	127-130/11	85	[76c]
2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl	(91-94)	77	[76c]

12. *Diisopropoxyporphoryl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung von Diisopropoxyporphoryl-isothiocyanat*

In 283 g Diisopropoxyporphoryl-isothiocyanat werden unter Kühlung bei 10-20 °C innerhalb von 6 Std. 310 g Chlor eingeleitet und dann die niedrigsiedenden Anteile im Wasserstrahl-Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird anschließend im Vakuum destilliert. Man erhält dabei 273,5 g Diisopropoxyporphoryl-isocyaniddichlorid, $K_p = 81-83$ °C/1 Torr.

Tabelle 6. Phosphoryl-isocyaniddichloride ($(RO)_2PO-N=CCl_2$) durch Chlorierung von Phosphoryl-isothiocyanaten.

$(RO)_2PO-$	K_p (°C/Torr)	n_D^{20}	Ausb. (%)	Lit.
Diäthoxyphosphoryl-	76-78/0,08	1,4642	89	[81a]
Dipropoxyphosphoryl-	94-96/1	1,4630	61	[81b]
Dibutoxyphosphoryl-	113-114/0,05	1,4607	85	[81a]
Diisobutoxyphosphoryl-	88/0,06	1,4595	87	[81a]
Diphenoxypyrophoryl-	157/0,05		70	[81c]

13. *Benzolsulfonyl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung von Benzolsulfonyl-isothiocyanat*

In 75 g Benzolsulfonyl-isothiocyanat werden bei 60 °C innerhalb von 4 Tagen 57 g Chlor eingeleitet und anschließend das Schwefeldichlorid im Vakuum abgezogen. Aus dem ölichen Rückstand erhält man durch Vakuumdestillation 57 g Benzolsulfonyl-isocyaniddichlorid, $K_p = 122-125$ °C/0,1 Torr.

[102] Belg. Pat. 686876 (14. Sept. 1966), Farbenfabriken Bayer AG, Erf.: B. Anders u. E. Kühl.

14. 4-Tosylisocyaniddichlorid durch Chlorierung von Dikalium-4-toluolsulfonylimino-dithiocarbonat

In eine Aufschämmung von 323 g Dikalium-4-toluolsulfonylimino-dithiocarbonat in 1 l Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. An-

Tabelle 7. Sulfonyl-isocyaniddichloride
(R-SO₂-N=CCl₂) [82].

R-SO ₂ -	Fp (°C)
Methansulfonyl-	76–78
4-Chlorbenzolsulfonyl-	75–77
3,4-Dichlorbenzolsulfonyl-	74–78
2-Toluolsulfonyl-	ölig
Benzylsulfonyl-	83–87
Dimethylaminosulfonyl-	61–64

schließend wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wobei man 251 g 4-Toluolsulfonyl-isocyaniddichlorid als kristallinen Rückstand (Fp = 80 bis 85 °C) erhält.

15. Rhodantrichlorid (Chlorsulfenyl-isocyaniddichlorid) durch Chlorierung von Trimethylsilyl-isothiocyanat

In 700 g Trimethylsilyl-isothiocyanat werden unter Kühlung bei 0 bis 10 °C innerhalb von 90 min 760 g Chlor eingeleitet. Der Reaktionsansatz wird anschließend im Wasserstrahl-Vakuum destilliert und hierbei 573 g des Rhodantrichlorids (Kp = 43–46 °C/11 Torr) erhalten.

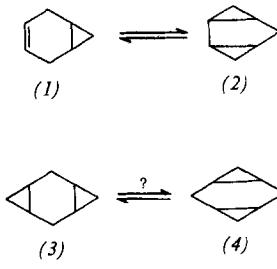
Eingegangen am 8. Juli 1966 [A 581]

ZUSCHRIFTEN

Valenzisomerisierungen von Kohlenwasserstoffen, die dreigliedrige Ringe enthalten

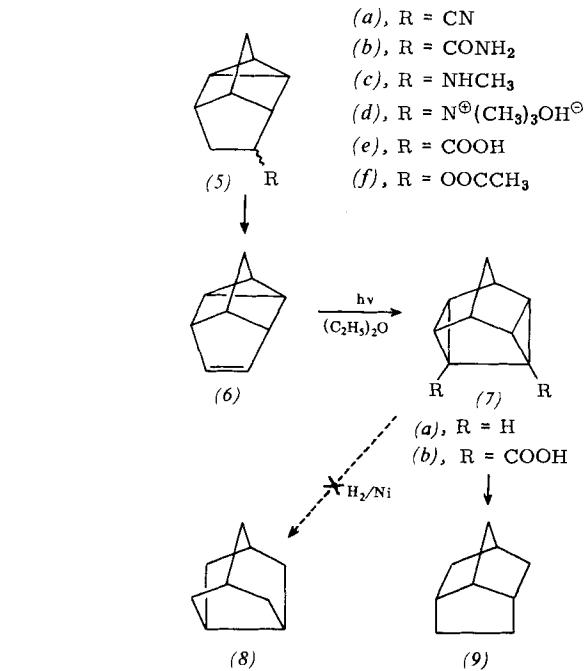
Von E. Wiskott und P. v. R. Schleyer [*]

Für lichtinduzierte Valenzisomerisierungen des Typs (1) → (2) gibt es mehrere Beispiele [1a]. Gelegentlich gelingt es, die umgekehrte Reaktion (2) → (1) thermisch zu induzieren [1b]. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang thermisch induzierte Automerisierungen (degenerierte Isomerisierungen) [1c] der Art (3) ⇌ (4), doch sind solche Umwandlungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [2] verboten. Versuche, solche Umwandlungen zu erzwingen, verliefen negativ. Uns ist lediglich eine Ausnahme bekannt, doch war die betreffende Verbindung durch Carboxygruppen aktiviert [4]. Angeregt durch neuere Veröffentlichungen [5,6] berichten wir über eigene Beobachtungen an Molekülen der genannten Art.



Als Ausgangsmaterial verwendeten wir Tetracyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en (6) [6–8], das wir auf zwei Wegen aus dem leicht zugänglichen Nitril (5a) [9] synthetisierten. Der erste Weg bestand aus den Schritten: teilweise Hydrolyse zum Amid (5b), Hofmann-Abbau in Methanol zum Methylurethan, Reduktion mit LiAlH₄ zum Amin (5c); Quaternierung zu (5d), Hofmann-Eliminierung zum Olefin (6). Die Ausbeute, bezogen auf (5a), betrug 22 %. – Der zweite Weg (in Anlehnung an ein Verfahren von Le Goff und S'Lee [8]) war etwas einfacher: Hydrolyse des Nitrils (5a) ergab die Säure (5e), die mit Bleitetraacetat in das Acetat (5f) übergeführt wurde; dessen Pyrolyse bei 500 °C führte mit 70 % Ausbeute zu (6). Die Ausbeute, bezogen auf (5a), betrug 32 %.

Bestrahlt man (6), das eine Verbindung vom Typ (1) ist, in Äther (450-W-Hanovia-Lampe, kein Filter), so entsteht Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8,0^{5,7}]nonan (7a), Fp = 85–87 °C, mit 30 % Ausbeute (gaschromatographisch isoliert).}



Kürzlich wurde berichtet [6], daß ein ähnlicher Versuch, (6) in (7a) überzuführen, mißlang, doch lag das offenbar an der Verwendung von Aceton als Lösungsmittel, das eine Dimerisierung begünstigt. Die Herstellung von (7a) durch zweifache Decarboxylierung von (7b) ist neuerdings beschrieben worden [5]. Die auf den beiden Wegen erhaltenen Produkte (7a) stimmen in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften überein.

Wir hofften, durch Hydrierung von (7a) Noradamantan (8) erhalten zu können, doch lieferte die Reaktion (Raney-Nickel, hoher Druck) Brendan (9) [10] und höchstens eine Spur Noradamantan (8) [11]. Beide Cyclopropanringe werden also von der gleichen Seite des Moleküls her geöffnet, ein Verhalten, das man auch beim Triasteran (14) beobachtet [12].

Die Cyclopropanierung [13] von (6) ergibt mit 65 % Ausbeute Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,7,0^{8,10}]decan (10), Kp = 170–172 °C, NMR-Spektrum in CCl₄ bei 60 MHz: τ = 7,94 (2H), 8,61 (2H), 8,76 (1H), 8,80–9,05 (5H), 9,45–10,20 (2H). Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 132, Hauptfragment (Basis spitze) bei m/e = 118, weitere intensive Spitzen bei m/e = 39, 54, 78, 91, 104 und 116.}