

agieren dabei mit Benzol zu einer komplexen Verbindung. Die folgende Behandlung mit Chlorgas liefert ein gelbbraunes *p*-Polyphenyl mit einem Erweichungspunkt oberhalb 500 °C. Die Untersuchungen über die Stabilisierung der Komplexe mit geeigneten Cokatalysatoren sowie über die Verarbeitung der Polymerprodukte sind noch im Gang.

Die in dieser Übersicht berücksichtigten eigenen Arbeiten wurden durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Farbwerke Hoechst AG, die Farbenfabriken Bayer AG und die Badische Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt, wofür wir an dieser Stelle herzlich danken.

Ein eingegangen am 5. März 1968 [A 666]

Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie^{**}

Herstellung, Eigenschaften und Reaktionen von Polychloraminderivaten

von H. HOLTSCHMIDT, E. DEGENER, H.-G. SCHMELZER, H. TARNOW UND W. ZECHER[†]

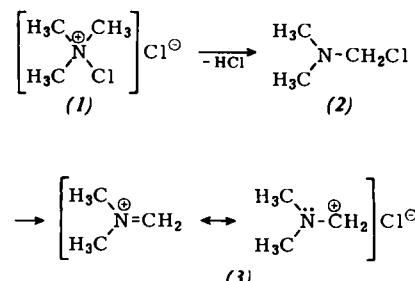
Die Hochtemperatur-Chlorierung von Aminen und Aminderivaten eignet sich als präparative Methode zur Herstellung hochchlorierter Aminderivate. Entscheidend für das Gelingen der Hochtemperatur-Chlorierung ist eine Temperaturführung, die der Konstitution der Amine angepaßt ist. In vielen Fällen stabilisieren sich die Chlorierungsprodukte durch Spaltungsreaktionen unter Bildung der Imidsäurechlorid- oder Isocyaniddichlorid-Gruppierung. Unter speziellen Bedingungen bilden sich cyclische Verbindungen. Nach dem beschriebenen Chlorierungsverfahren lassen sich z.B. Polychloraryl- und -alkyl-isocyaniddichloride, Polychloraryl- und -alkyl-imidsäurechloride sowie Polychlorheterocyclen gewinnen.

1. Einleitung

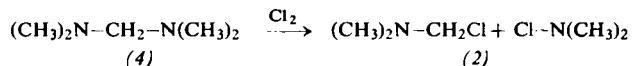
1.1. Chlorierung von Aminen bei niedriger Temperatur

Gemeinsames Merkmal der früher beschriebenen Chlorierungen von Aminen und Aminderivaten ist eine niedrige Reaktionstemperatur. Dabei wurden meistens sehr unbeständige Produkte erhalten, die beim Erwärmen mitunter sehr heftig zerfielen. Aus primären und sekundären Aminen entstehen die unbeständigen und explosiven *N*-Chlorverbindungen^[1]. Tertiäre aliphatische Amine ergeben thermisch instabile salzartige Addukte. Das Produkt (1) aus Trimethylamin und Chlor z.B. zersetzt sich bereits beim Erwärmen auf über 35 °C sehr stürmisch und oft sogar explosionsartig^[2]. Aus den salzartigen Addukten vom Typ (1) entstehen – formal unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Wanderung eines Chlorkations – α -halogenierte Amine (2), welche als freie Basen nicht beständig sind, sondern mit sich selbst unter Quaternierung reagieren. Die α -halogenierten Amine lassen

sich als resonanzstabilisierte Immonium-Carbonium-Salze (3) auffassen. Sie gehören zu den reaktionsfähigsten Elektrophilen und vermögen z.B. Aromaten glatt zu alkylieren^[3].



Einen eleganten Weg zur Herstellung aliphatischer α -Halogenamine (2) in Lösung fand Böhme^[4] in der Chlorierung von Methylendiaminen (4).



Amundsen und Pitts^[5] erhielten bei der Chlorierung von Dimethylpropylammoniumchlorid bei -75 °C unter UV-Bestrahlung ein Gemisch der in β -oder γ -Stellung chlorierten Monochloralkylamine. Eine weitergehende Chlorierung wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

[3] H. Böhme, E. Mundlos, W. Lehners u. O.-E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2008 (1957).

[4] H. Böhme, E. Mundlos u. O.-E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2003 (1957).

[5] L. H. Amundsen u. L. S. Pitts, J. Amer. chem. Soc. 73, 1494 (1951).

[*] Dr. H. Holtschmidt, Dr. E. Degener, Dr. H.-G. Schmelzer, Dr. H. Tarnow und Dr. W. Zecher
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

[**] Frühere Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor.

[1] R. Stroh in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/3, S. 796.

[2] H. Böhme u. W. Krause, Chem. Ber. 84, 170 (1951).

1.2. Hochtemperatur-Chlorierung von Aminen

Die Hochtemperatur-Chlorierung aliphatischer Amine blieb lange Zeit unbearbeitet, weil solche Reaktionen für gefährlich und nutzlos gehalten wurden, denn Aminsalze sollten angeblich gegen eine weitergehende Chlorierung sehr resistent sein^[6].

Es war deshalb eine überraschende Beobachtung^[7], daß sich Amine und Aminderivate bei höheren Temperaturen, wie sie üblicherweise bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen angewendet werden, glatt in den Alkyl- und Arylresten chlorieren lassen. Entscheidend für den Erfolg der Hochtemperatur-Chlorierung war die Entwicklung spezifischer Arbeitstechniken, mit denen die Bildung explosiver Halogenadukte und verharzender Zwischenprodukte vermieden werden konnte. Besonders in der ersten Phase der Reaktion ist eine sorgfältige Temperaturlösung wegen der hohen Reaktivität der Primärprodukte unentbehrlich. Mit zunehmender Chlorierung nehmen die Basizität des Aminstickstoffs und die Reaktivität der Chloratome in den Produkten ab. Hierdurch werden diese thermisch stabiler und beständiger gegen Verharzung, so daß die Temperatur zur Vervollständigung der Reaktion fortlaufend gesteigert und schließlich sehr rasch auf die oft erforderliche Höhe von 190–250 °C gebracht werden kann.

1.3. Entalkylierende und entacylierende Hochtemperatur-Chlorierung

Bei höheren Temperaturen findet während der Chlorierung von tertiären Aminen mit mindestens zwei geeigneten aliphatischen Resten und von *N,N*-disubstituierten Amiden mit mindestens einer Alkylgruppe eine charakteristische Abbaureaktion statt. Verbindungen beider Klassen stabilisieren sich unter Bildung von Isocyaniddichloriden^[*] oder Imidsäurechloriden, wobei im Falle der tertiären Amine ein Alkylrest als Polychloralkan („entalkylierende Hochtemperatur-Chlorierung“) und im Falle der Amide ein Acylrest als Acylchlorid („entacylierende Hochtemperatur-Chlorierung“) abgespalten wird.

2. Hochtemperatur-Chlorierung tertiärer Amine

2.1. *N,N*-Dimethylanilin

Die Möglichkeit, tertiäre Amine bei höheren Temperaturen zu Polychloraminderivaten zu chlorieren, wurde erstmals 1962 realisiert^[7]. Ein typisches Beispiel ist die Chlorierung des *N,N*-Dimethylanilins (5).

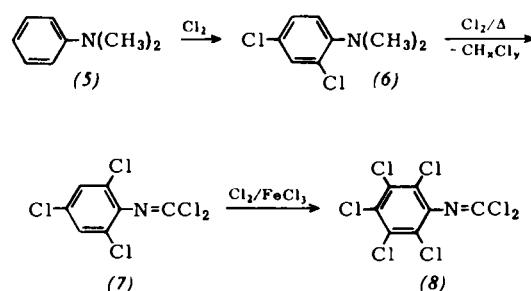
[6] C. W. Crane, J. Forrest, O. Stephenson u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) 1946, 827.

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

[*] Strenggenommen müssen auch die Isocyaniddichloride als Imidsäurechloride bezeichnet werden, und zwar als *N*-substituierte Chlorformimid-säurechloride.

Am besten bewährt hat sich eine Arbeitsweise, bei der die Temperatur ständig um ungefähr 10 °C gesteigert wird. Gleichzeitig muß ständig für ein ausreichendes Angebot an Chlor gesorgt werden. Die Chlorierung von (5) beginnt mit einer Substitution des Benzolkerns in *o*- und *p*-Stellung [(6)]^[8]. Bei steigender Temperatur werden dann auch die Methylgruppen chloriert. Schließlich beginnt oberhalb 180 °C die Entalkylierung unter Abspaltung von Polychlormethan, und bei 200–230 °C bildet sich in 90 % Ausbeute 2,4,6-Trichlorphenyl-isocyaniddichlorid (7).

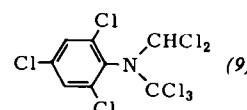
Setzt man (7) eine katalytische Menge Eisen(III)-chlorid zu, so lassen sich auch noch die restlichen Wasserstoffatome chlorieren, und man erhält Pentachlorphenyl-isocyaniddichlorid (8).



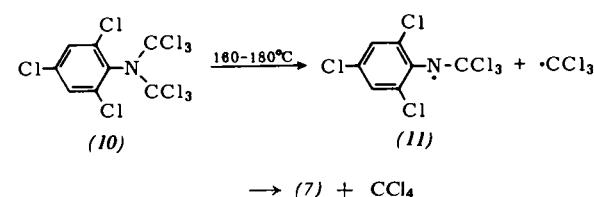
Nach dem gleichen Verfahren lassen sich viele Dimethylanilin- und Dimethylaminonaphthalinderivate in die hochchlorierten Isocyaniddichloride überführen^[9].

2.2. Zwischenstufen der Hochtemperatur-Chlorierung von *N,N*-Dimethylanilin

Als Zwischenstufe der Hochtemperatur-Chlorierung von *N,N*-Dimethylanilin (5) konnte *N*-Dichlormethyl-*N*-trichlormethyl-2,4,6-trichloranilin (9) in Substanz gefaßt werden^[10]. Überraschenderweise ist diese Verbindung selbst bei 240 bis 250 °C längere Zeit beständig.



Bei Einhaltung einer Höchsttemperatur von 140 °C läßt sich als Endprodukt der Chlorierung von (5) *N,N*-Bis(trichloromethyl)-2,4,6-trichloranilin (10) in guter Ausbeute herstellen^[11]. (10) zerfällt bei 160–180 °C in (7) und Tetrachlor-



[8] T. H. Chao u. L. P. Cipriani, J. org. Chemistry 26, 1079 (1961).

[9] H. Holtschmidt u. W. Zecher, DBP 1221212 (9. Nov. 1961) = Belg. Pat. 622382 (12. Sept. 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 59, 11534f (1963).

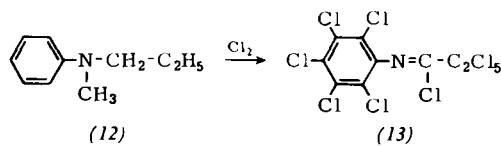
[10] K. Grohe, unveröffentlicht.

[11] K. Grohe, E. Klauke u. H. Holtschmidt, Dt. Pat.-Anm. F 48901 Vb/qu (7. April 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

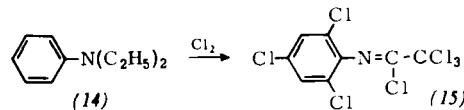
kohlenstoff. Dieser Zerfall verläuft aufgrund ESR-spektroskopischer Ergebnisse über das Stickstoffradikal (*II*) und ein Trichlormethylradikal.

2.3. *N,N*-Dialkyl-arylamine

Befinden sich am Stickstoff höhere Alkylreste, so entstehen bei der Chlorierung hochchlorierte Imidsäurechloride. Bei den *N*-Methyl-*N*-alkylanilinen wird überwiegend die Methylgruppe als Polychlormethan eliminiert. Aus *N*-Methyl-*N*-propylanilin (12) entsteht in 62 % Ausbeute das *N*-Pentachlorphenyl-pentachlorpropionimidsäurechlorid (13).



Auch höhere Alkylreste können bei der Hochtemperatur-Chlorierung als Polychloralkan abgespalten werden. Beispielsweise führt die Chlorierung von Diäthylanilin (14) unter Abspaltung von Hexachloräthan zum 2,4,6-Trichlorphenyl-trichloracetimidsäurechlorid (15).



Als Nebenreaktion tritt eine Cyclisierung der Alkylgruppen auf (vgl. Abschnitt 10.3.3.).

Bei der Hochtemperatur-Chlorierung werden aliphatische Reste am Aromaten ebenfalls chloriert; Nitrogruppen und Bromatome werden weitgehend durch Chlor substituiert.

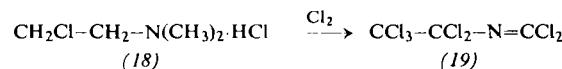
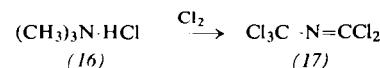
2.4. Trialkylamine

In der aliphatischen Reihe führt die Hochtemperatur-Chlorierung der tertiären Amine ebenfalls zu polychlorierten Imidsäurechloriden, bei den *N*-Alkyldimethylaminen zu polychlorierten Isocyaniddichloriden. Allerdings verläuft hier die Chlorierung häufig nicht so einheitlich wie in der aromatischen Reihe, da keine der N-C-Bindungen bevorzugt gespalten wird und sich die Nebenreaktionen teilweise chlorierter Zwischenstufen noch stärker auswirken. Dies ist verständlich, da der Übergang in die mesomere Imoniumstruktur um so leichter stattfindet, je basischer das Stickstoffatom ist.

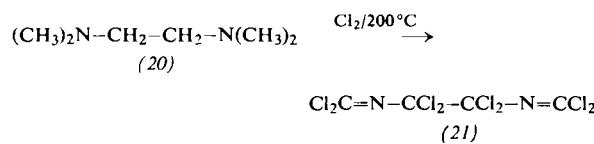
Die aliphatischen tertiären Amine können auch als Hydrochloride und als Ammoniumchloride – vorteilhaft in Trichlorbenzol suspendiert – zu den Imidsäurechloriden oder Isocyaniddichloriden chloriert werden. Infolge des heterogenen Charakters der Reaktion sind die Reaktionszeiten sehr lang und die Ausbeuten nicht besonders gut.

Trimethylammoniumchlorid (16) liefert in mäßiger Ausbeute Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (17). *N*-

(2-Chloräthyl)dimethylammoniumchlorid (18) wird zu Pentachloräthylisocyaniddichlorid (19) chloriert.



Am besten gelang bisher die Hochtemperatur-Chlorierung von Tetramethyl-äthylendiamin (20) zum Tetrachloräthylen-1,2-bis(isocyaniddichlorid) (21) (Ausbeute 30–71 %).



3. Hochtemperatur-Chlorierung von Acylderivaten sekundärer Amine

Die Hochtemperatur-Chlorierung von Acylderivaten sekundärer Amine ist eine weitere, allgemein anwendbare Methode zur Herstellung von Polychloramin-derivaten. Auch bei dieser Reaktion findet eine charakteristische Spaltung statt. Geeignete Acylderivate sind in erster Linie *N*-Chlorcarbonylverbindungen und Carbonsäureamide, jedoch lassen sich auch Amide der Phosphorsäure und der Schwefelsäure einsetzen.

Zunächst werden die aliphatischen und aromatischen Reste chloriert. Bei höheren Temperaturen wird die *N*-Acyl-Bindung gespalten und der Acylrest als Acylchlorid eliminiert, wobei wiederum eine Imidsäurechlorid-Gruppierung gebildet wird^[12]. Dialkylamide mit mindestens einer Methylgruppe gehen in Isocyaniddichloride über, während aus höheren *N*-Alkylamiden hochchlorierte Imidsäurechloride entstehen.

Im Vergleich zur Chlorierung tertiärer Amine weist die Chlorierung der Acylderivate sekundärer Amine einige Vorteile auf. Die Reaktionslösung ist homogener, da keine in organischen Lösungsmitteln schwerlöslichen Hydrochloride ausfallen. Der Amidstickstoff ist von vornherein wesentlich schwächer basisch als der Stickstoff der tertiären Amine, so daß die Einstellung der optimalen Reaktionsbedingungen nicht so schwierig ist und Verharzungsreaktionen zurücktreten. Ferner sind die Reaktionsprodukte einheitlicher, da praktisch ausschließlich die *N*-Acyli-Bindung gespalten wird. Die Entacylierung läßt sich durch Lewis-Säuren katalysieren.

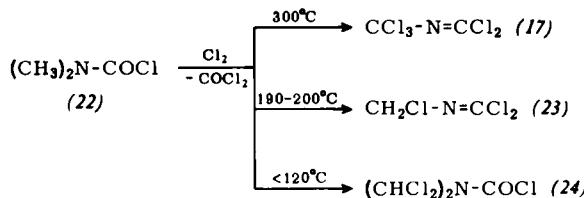
3.1. Chlorcarbonylderivate sekundärer Amine

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der Chlor-carbonylverbindungen, da hier ein gasförmiges Spaltprodukt entsteht und außerdem kein Chlor durch eine Chlorierung des Acylrestes verlorengeht. Niedrigsiedende Chlorcarbonylverbindungen lassen sich glatt in der Gasphase (vorzugsweise an Kontakten wie Aktivkohle) unter Phosgenabspaltung zu Polychloralkyl-

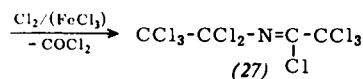
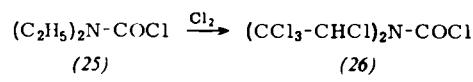
[12] H. Holtschmidt u. W. Zecher, Belg. Pat. 622381 (12. Sept. 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 59, 11526c (1963).

isocyaniddichloriden und Polychloralkyl-imidsäurechloriden chlorieren.

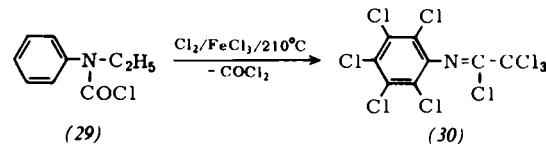
Während die Chlorierung von Dimethylcarbamidsäurechlorid (22) in der Gasphase^[13] in 87% Ausbeute Trichlor-methylisocyaniddichlorid (17) ergibt, kann man durch Chlorierung bei 190–200 °C am absteigenden Kühler mit 62% Ausbeute Monochlormethyl-isocyaniddichlorid (23) erhalten^[14]. Arbeitet man unterhalb 120 °C, so findet keine Entacylierung statt, und es bildet sich in guter Ausbeute Bis(dichlormethyl)carbamidsäurechlorid (24).



Diäthylcarbamidsäurechlorid (25) wird zunächst zum Bis(tetrachloräthyl)carbamidsäurechlorid (26) chloriert, welches im Chlorstrom bei höherer Temperatur langsam Phosgen abspaltet und in *N*-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid (27) übergeht. Zur präparativen Darstellung von (27) katalysiert man die Entacylierung vorteilhaft mit Eisen(III)-chlorid.

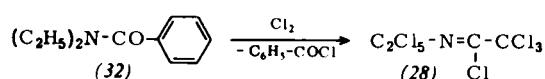
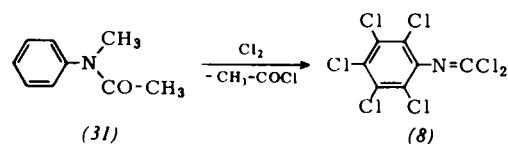


Besonders glatt verläuft die Hochtemperatur-Chlorierung bei den *N*-Alkyl-*N*-aryl-carbamidsäurechloriden, z.B. bei (29), welches *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimidsäurechlorid (30) ergibt^[15].



3.2. *N,N*-Disubstituierte Carbonsäureamide

N,N-Disubstituierte Carbonsäureamide verhalten sich bei der Hochtemperatur-Chlorierung wie die Chlorcarbonylverbindungen. Die Acylreste werden gegebenenfalls in chlorierter Form abgespalten. Beispielsweise entsteht aus *N*-Methyl-



[13] W. Zecher u. H. Holtschmidt, DBP 1222917 (14. Aug. 1963) = Niederl. Pat.-Anm. 6409122 (15. Febr. 1965), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 63, 8327d (1965).

[14] H. Holtschmidt, DBP 1141278 (10. Mai 1961), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1964, 1–2415.

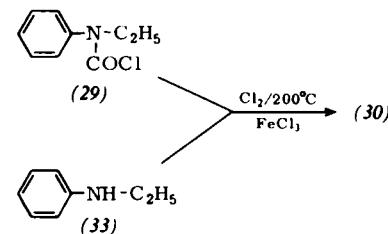
[15] H. Tarnow, H. Holtschmidt u. G. Unterstenhöfer, DBP 1197078 (27. Nov. 1963), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 63, 14774c (1965).

acetanilid (31) Pentachlorphenyl-isocyaniddichlorid (8) und aus *N,N*-Diäthylbenzamid (32) *N*-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid (28)^[16]. Die Chlorierung cyclischer Säureamide wird im Abschnitt 10.2. besprochen.

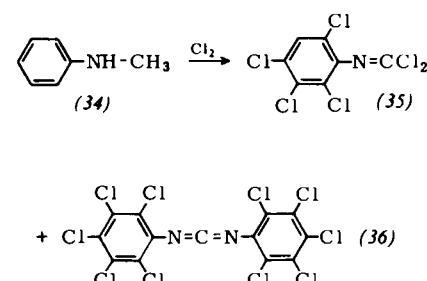
4. Hochtemperatur-Chlorierung sekundärer Amine

Anstelle der Acylderivate sekundärer Amine können auch die sekundären Amine selbst chloriert werden^[17]. Überraschend ist, daß unter den Bedingungen der Hochtemperatur-Chlorierung keine *N*-Chlorverbindungen angereichert werden. Da die sekundären Amine als starke Basen zu Beginn der Reaktion exotherm Hydrochloride bilden und gegebenenfalls auch mit den niedrichernchlorierten Alkylresten reagieren, empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Nebenreaktionen von vornherein von den Hydrochloriden auszugehen. Als Endprodukte entstehen wiederum Polychloraminderivate mit der stabilen Imidsäurechlorid-Gruppierung. Diese Gruppierung bildet sich bereits ab 80 °C, also unter wesentlich mildereren Bedingungen als sie für die Entalkylierung und Entacylierung erforderlich sind. Ein Nachteil des Verfahrens ist jedoch, daß wegen der Schwerlöslichkeit der Aminhydrochloride die Reaktionsgemische zu Beginn der Chlorierung inhomogen sind.

Im allgemeinen entstehen die gleichen Verbindungen wie bei der Chlorierung der entsprechenden *N,N*-disubstituierten Carbonsäureamide. So wird *N*-Äthylanilin (33) wie seine Chlorcarbonylverbindung (29) bei 200 °C in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in 85 % Ausbeute zu *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimidsäurechlorid (30) chloriert.



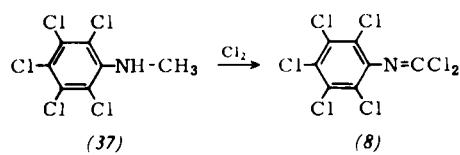
Ein Sonderfall ist die Hochtemperatur-Chlorierung von *N*-Methylanilin (34), bei der neben 2,3,4,6-Tetrachlorphenyl-isocyaniddichlorid (35) beträchtliche Mengen Bis(pentachlorphenyl)carbodiimid (36) und polymere hochchlorierte Diphenylcarbodiimide erhalten werden.



[16] G. Dankert, unveröffentlicht.

[17] W. Zecher, H. Tarnow u. H. Holtschmidt, DBP 1222918 (21. Dez. 1964), Farbenfabriken Bayer AG.

Bei der Hochtemperatur-Chlorierung des schwächer basischen *N*-Methyl-pentachloranilins (37) entsteht dagegen in sehr guter Ausbeute praktisch nur das Isocyaniddichlorid (8)^[18].



5. Hochtemperatur-Chlorierung von Derivaten primärer Amine

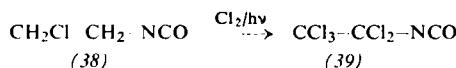
Untersucht wurde die Chlorierung von Aryl- und Alkylisocyanaten, *N*-Alkylcarbonsäureamiden, Isocyaniddichloriden und Imidsäurechloriden sowie von Schiffschen Basen aromatischer und aliphatischer Amine. In allen Fällen lassen sich die Alkyl- und Arylreste glatt polychlorieren. Häufig wird auch hierbei, sei es durch Umlagerung, Chlorwasserstoffabspaltung oder Chlorierung der Azomethingruppe, die Imidsäurechlorid-Gruppierung gebildet.

5.1. Alkylisocyanate und *N*-Alkylcarbamidsäurechloride

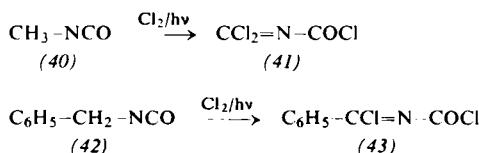
Alkylisocyanate werden bei der Chlorierung in der Alkylkette substituiert. Die Alkylreste längerkettiger Alkylisocyanate werden weitgehend statistisch chloriert, wobei jedoch das erste Chloratom in exothermer Reaktion bevorzugt in die α -Stellung zur Isocyanatgruppe eintritt^[19].

Die vollständige Chlorierung längerkettiger Alkylgruppen erfordert relativ hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten. Gute Ausbeuten werden im allgemeinen nur beim Arbeiten in einem indifferenten Lösungsmittel erzielt. Andernfalls tritt infolge intramolekularer Kondensation oft Verharzung ein.

Bei der Perchlorierung von Äthylisocyanat oder 2-Chloräthylisocyanat (38) wird ein Produkt erhalten, das nach Aussage des IR-Spektrums überwiegend aus Pentachloräthylisocyanat (39) besteht.



Aus Methylisocyanat (40) und Benzylisocyanat (42) entstehen dagegen überraschenderweise nicht die chlorierten Isocyanate, sondern die isomeren Chloralkylen-carbamidsäurechloride (41) bzw. (43)^[7].



[18] G. Beck, unveröffentlicht.

[19] H. Holtschmidt u. E. Degener, DAS 1122058 (26. Aug. 1960), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1962, 13945.

Anstelle der Alkylisocyanate können auch die entsprechenden Alkylcarbamidsäurechloride chloriert werden. Eine Unterscheidung der Chlorierung von Alkylisocyanaten und Alkylcarbamidsäurechloriden ist insofern kaum möglich, als der bei der Chlorierung entstehende Chlorwasserstoff sich an die Isocyanatgruppe unter Bildung des Carbamidsäurechlorids anlagert. Zur Vermeidung dieser exothermen Reaktion ist es oft vorteilhaft, die Isocyanate vor der Chlorierung in die Carbamidsäurechloride zu überführen. Daß die Carbamidsäurechloride bei höherer Temperatur als die Isocyanate sieden, ist für die Durchführung der Hochtemperatur-Chlorierung ebenfalls oft von Vorteil.

5.2. Arylisocyanate und *N*-Aryl-carbamidsäurechloride

Die seit längerem bekannte Chlorierung von Phenylisocyanat in der Kälte führt zu einfach oder mehrfach im Kern chlorierten Produkten, wobei sich der entstandene Chlorwasserstoff an die Isocyanatgruppe zum Carbamidsäurechlorid anlagert^[20].

Schwierigkeiten bereitete die Herstellung perchlorierter Arylisocyanate, da zur Substitution der weniger aktiven Kernwasserstoffatome bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Metallkatalysatoren chloriert werden muß. Durch Friedel-Crafts-Kondensationen und Carbodiimidbildung treten hierbei beträchtliche Ausbeuteverluste ein. Die Herstellung perchlorierter Arylisocyanate, z. B. des Pentachlorphenylisocyanats, gelingt jedoch in guter Ausbeute mit einem zweistufigen Verfahren^[21]. Zunächst wird der Arylkern ohne Metallkatalysator bei Zimmertemperatur oder etwas erhöhter Temperatur zu einem Gemisch aus Mono-, Di- und Trichlorverbindungen chloriert. In der zweiten Stufe wird dann die Chlorierung in Gegenwart z. B. von Eisen(III)-chlorid bei 210–250 °C fortgesetzt, wobei schließlich in sehr guter Ausbeute das perchlorierte Arylisocyanat entsteht.

Aromatische Mono- und Polyisocyanate mit Alkylseitenketten lassen sich in Kern und/oder Seitenkette chlorieren^[22]. Die Chlorierung der Seitenkette kann durch Belichtung und Radikalbildner oder auch thermisch angeregt werden. Zur Chlorierung des Kerns verwendet man die üblichen Friedel-Crafts-Katalysatoren. Die aliphatischen Seitenketten lassen sich ausreichend einheitlich stufenweise chlorieren.

5.3. *N*-Alkyl-carbonsäureamide

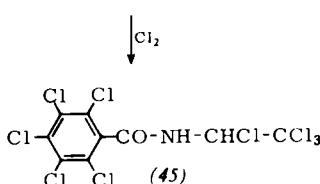
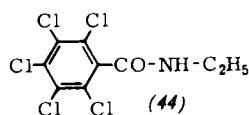
Die Chlorierung von *N*-Alkyl-carbonsäureamiden verläuft zunächst unter sukzessiver Substitution im Alkylrest. Bei 160 °C entsteht z. B. aus *N*-Äthyl-pentachlorbenzamid (44) das *N*-(1,2,2,2-Tetrachloräthyl)pentachlorbenzamid (45)^[10, 18].

In manchen Fällen wird, ähnlich wie bei der Chlorierung sekundärer Amine, Chlorwasserstoff abgespalten,

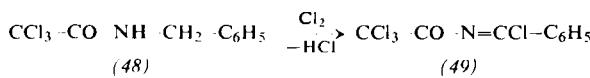
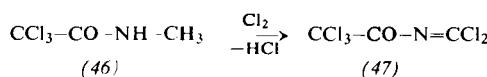
[20] F. Gumpert, J. prakt. Chem. 32, 278 (1885).

[21] H. Holtschmidt, O. Bayer u. E. Degener, DBP 1157601 (10. Mai 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1965, 35–2659.

[22] H. Holtschmidt, DBP 947470 (9. April 1953), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1957, 3664.



und es entstehen Acylisocyaniddichloride [wie (47)] oder Acylimidsäurechloride [wie (49)]^[10]. So erhält man bei der Chlorierung von *N*-Methyl-trichloracetamid (46) in sehr guter Ausbeute *N*-Dichlormethylen-trichloracetamid (47) und von *N*-Benzyl-trichloracetamid (48) *N*-(α -Chlorbenzyliden)trichloracetamid (49).

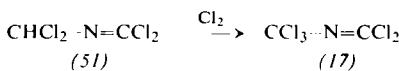
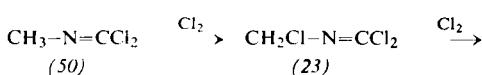


5.4. Isocyaniddichloride und Imidsäurechloride

Besonders glatt verläuft die Hochtemperatur-Chlorierung von Isocyaniddichloriden und Imidsäurechloriden^[23, 24], da hier die energetisch begünstigten funktionellen Gruppen bereits vorgebildet sind. Aromatische Isocyaniddichloride und *N*-Aryl-imidsäurechloride verhalten sich bei der Chlorierung ähnlich wie die Arylisocyanate. Partiell chlorierte Isocyaniddichloride und Imidsäurechloride sind Zwischenstufen bei einigen der bereits beschriebenen Hochtemperatur-Chlorierungen.

5.4.1. Alkyl-isocyaniddichloride

Methyl-isocyaniddichlorid (50) lässt sich stufenweise zum Mono-, Di- und Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (23), (51) bzw. (17) chlorieren. Diese Chlorierung verläuft jedoch – selbst unter Belichtung –

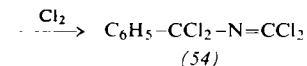
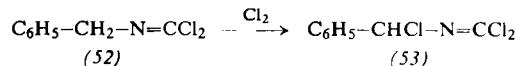


sehr langsam. Eine rasche Perchloration mit 80 % Ausbeute gelingt in der Gasphase, indem man Methyl-isocyaniddichlorid oder Methyl-isothiocyanat bei 350–390 °C im Chlor/Stickstoff-Strom über Aktivkohle leitet.

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

[24] E. Degener, H.-G. Schmelzer u. H. Holtschmidt, DBP 1193033 (25. April 1963), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1965, 5-2424.

Besonders leicht lassen sich die aktivierten α -Wasserstoffatome im Benzyl-isocyaniddichlorid (52) substituieren, wobei in erster Stufe α -Chlorbenzyl-isocyaniddichlorid (53) und schließlich α, α -Dichlorbenzyl-isocyaniddichlorid (54) in sehr guter Ausbeute entstehen. Bei sehr langer Chlorierungsduer wird auch der Phenylkern perchloriert^[18].

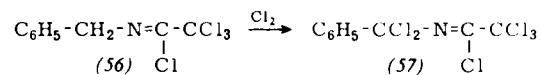
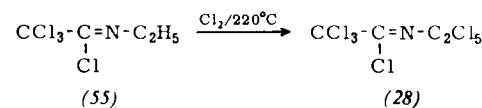


Anstelle der Isocyaniddichloride können auch die Isothiocyanate^[25] und die aus den Formamiden erhältlichen Formimidsäurechloride^[24, 26] direkt chloriert werden. In beiden Fällen entstehen primär die Isocyaniddichloride, deren Isolierung jedoch nicht erforderlich ist (zur Entschwefelung der Isothiocyanate siehe Abschnitt 9.1.).

5.4.2. *N*-Alkyl-imidsäurechloride

Zur Chlorierung sind z. B. besonders die *N*-Alkyl-trichloracetimid-säurechloride geeignet^[23, 24], welche leicht aus *N*-Alkyl-acetamiden mit Phosphorpentachlorid zugänglich sind.

Durch Chlorierung von *N*-Äthyl-trichloracetimid-säurechlorid (55) bei Temperaturen bis 220 °C wird in 96 % Ausbeute *N*-Pentachloräthyl-trichloracetimid-säurechlorid (28) erhalten, die gleiche Verbindung, die auch bei der entacylierenden Hochtemperatur-Chlorierung von (25) und (32) entsteht. *N*-Benzyl-trichloracetimid-säurechlorid (56) liefert in ebenfalls praktisch quantitativer Ausbeute *N*-(α, α -Dichlorbenzyl)trichloracetimid-säurechlorid (57).



Die Chlorierungsreaktionen lassen sich auf bifunktionelle Imidsäurechloride und auf Trichloracrylimidsäurechloride übertragen.

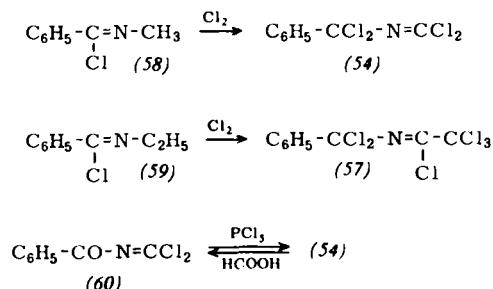
5.4.3. Umlagerung der N=C-Doppelbindung

Die N=C-Doppelbindung der Imidsäurechloride kann sich im Verlauf der Hochtemperatur-Chlorierung umlagern, wie am Beispiel der *N*-Alkyl-benzimid-säurechloride beobachtet wurde. *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-benzimid-säurechlorid (58) bzw. (59) liefern als Chlorierungsprodukte die Verbindungen (54) und (57),

[25] E. Degener, H. Holtschmidt u. H.-G. Schmelzer, DBP 1163803 (14. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1965, 5-2424.

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

die auch bei der Chlorierung des Isocyaniddichlorids (52) und des Imidsäurechlorids (56) entstehen. Die Konstitution von (54) wird durch die unabhängige Synthese aus Benzoyl-isocyaniddichlorid (60) und Phosphorpentachlorid^[27] sowie durch die partielle Hydrolyse mit Ameisensäure zu Benzoyl-isocyanid-dichlorid (60) bewiesen^[23].

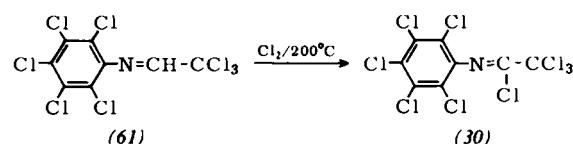


(54) weist im IR-Spektrum auch die charakteristischen Absorptionen eines Isocyaniddichlorids auf. Die entsprechenden Banden fehlen im IR-Spektrum des Chlorierungsproduktes von *N*-Methyl-pentachlorbenzimidäurechlorid, so daß nicht auszuschließen ist, daß bei diesem Derivat die Benzimidäurechlorid-Konstitution erhalten geblieben ist^[28]. Offensichtlich scheinen für die Lage der Doppelbindung sterische Gesichtspunkte eine Rolle zu spielen.

5.4.4. Schiffsche Basen

Im allgemeinen setzt die Chlorierung Schiffscher Basen am Wasserstoffatom der Azomethingruppe ein. Hierbei entstehen Imidsäurechloride, so daß die weitere Chlorierung wie bei diesen abläuft.

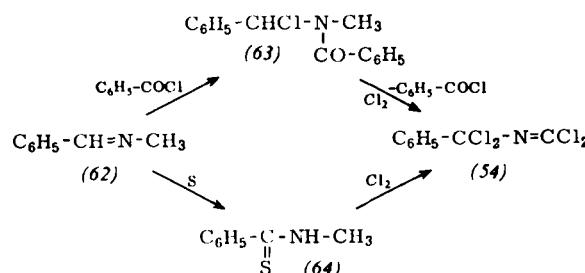
Besonders geeignete Ausgangsmaterialien sind die Schiffschen Basen aus Chloral und Anilinderivaten^[29-31]. Das akarizid wirksame *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimidäurechlorid (30) läßt sich in praktisch quantitativer Ausbeute durch Chlorierung von *N*-(2,2,2-Trichloräthyliden)pentachloranilin (61) bei 200 °C herstellen^[32].



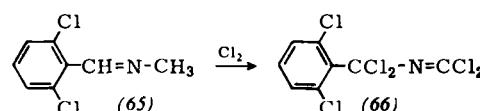
Eine direkte Chlorierung Schiffscher Basen ist nicht möglich, wenn diese wie *N*-Benzyliden-methylamin (62) unter den Reaktionsbedingungen polymerisieren. Solche Azomethine lassen sich jedoch leicht in chlorierungsfähige Zwischenprodukte überführen, indem

- [27] R. Neidlein u. W. Haussmann, Chem. Ber. 99, 239 (1966).
- [28] G. Beck u. H. Heitzer, unveröffentlicht.
- [29] G. Kresze u. R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962).
- [30] R. Albrecht, G. Kresze u. B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964).
- [31] H.-G. Schmelzer, E. Degener, G. Unterstenhöfer, H. Tarnow u. I. Hannmann, Dt. Pat.-Anm. F 50 561 IVb/12o (28 Okt. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.
- [32] H.-G. Schmelzer, E. Degener, H. Tarnow, H. Holschmidt, G. Unterstenhöfer u. W. Zecher, Dt. Pat.-Anm. F 50 560 IVb/12o (28. Okt. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

man entweder ein Acylchlorid anlagert^[33] oder mit Schwefel die Thioamide^[34] herstellt. Das Addukt (63) aus (62) und Benzoylchlorid z. B. läßt sich glatt unter Entacylierung zum α,α -Dichlorbenzyl-isocyaniddichlorid (54) chlorieren. Das gleiche Produkt erhält man auch aus (62) über *N*-Methylthiobenzamid (64) unter chlorolytischer Abspaltung des Schwefels.



Dagegen läßt sich *N*-(2,6-Dichlorbenzyliden)methylamin (65), das wegen der sterischen Hinderung nicht so leicht polymerisiert, direkt zum 2,6, α,α -Tetrachlorbenzyl-isocyaniddichlorid (66) chlorieren^[35].



6. Hochtemperatur-Chlorierung von Alkylamino-stickstoffheterocyclen

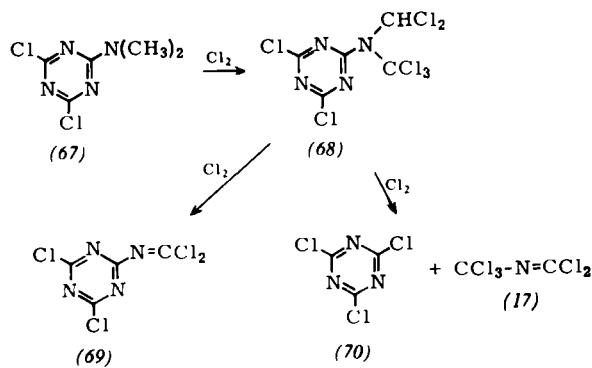
Bei der Hochtemperatur-Chlorierung von Alkylamino-stickstoffheterocyclen findet zunächst eine Substitution im Alkylrest und gegebenenfalls auch im Ring statt. Dann stabilisiert sich das Molekül wiederum in einer Spaltungsreaktion unter Bildung der Imidsäurechlorid- oder Isocyaniddichlorid-Gruppierung.

6.1. *N,N*-Dialkylamino-stickstoffheterocyclen

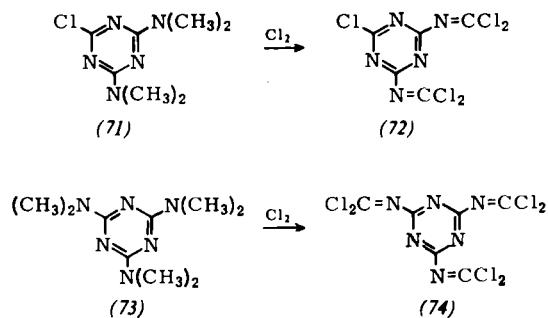
N,N-Dialkylamino-stickstoffheterocyclen verhalten sich bei der Hochtemperatur-Chlorierung grundsätzlich wie die *N,N*-Dialkyl-arylamine. Steht die Dialkylaminogruppe in α -Stellung zu einem doppelt gebundenen Stickstoffatom, so kann neben die Entalkylierung als Hauptreaktion auch eine Abspaltung des Chlorheterocyclus im Sinne einer Entacylierung treten.

Als interessantes Beispiel hierzu sei die Chlorierung von 2-Dimethylamino-4,6-dichlor-*s*-triazin (67)^[36] aufgeführt, welche in 72 % Ausbeute über das isolierbare Zwischenprodukt (68)^[10] „tetrameres Chlorcyan“ (69) ergibt. Daneben entstehen durch entacylierende Spaltung geringe Mengen Cyanurchlorid (70) und Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (17).

- [33] H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 96, 600 (1963).
- [34] B. Böttcher u. F. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 568, 218 (1950).
- [35] E. Roos, unveröffentlicht.
- [36] H. Holschmidt u. W. Zecher, DBP 1179214 (13. Sept. 1961) = Belg. Pat. 622 382 (12. Sept. 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Abstr. 59, 11534f (1963).

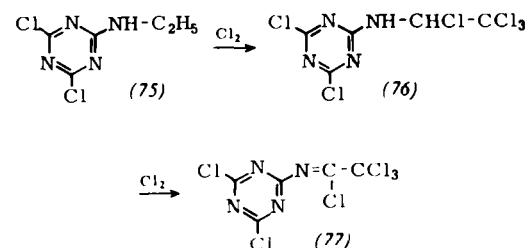


In gleicher Weise, wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute, erhält man aus (71) das Bis-isocyaniddichlorid (72) und aus (73) das Tris-isocyaniddichlorid (74), die formal als pentameres bzw. hexameres Chlorcyan aufgefaßt werden können.

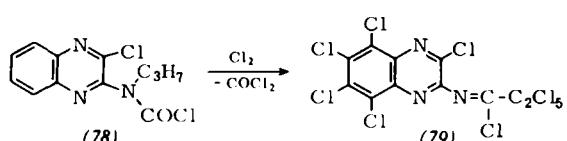


6.2. N-Alkylamino-stickstoffheterocyclen und ihre Acylverbindungen

Monoalkylamino-stickstoffheterocyclen spalten analog den sekundären Aminen Chlorwasserstoff ab. Bei der Chlorierung von 2-Äthylamino-4,6-dichlor-s-triazin (75) erhält man über das isolierbare Tetrachlor-äthylamin (76)^[10] in 90 % Ausbeute das Imidsäurechlorid (77)^[17].

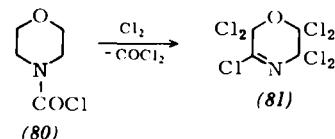


N-Acyl-N-alkylamino-stickstoffheterocyclen werden bei der Hochtemperatur-Chlorierung entacyliert, z. B. das Chinoxalinderivat (78), welches in 73 % Ausbeute das perchlorierte Imidsäurechlorid (79) liefert.



7. Hochtemperatur-Chlorierung cyclischer aliphatischer Amine und ihrer Acylverbindungen

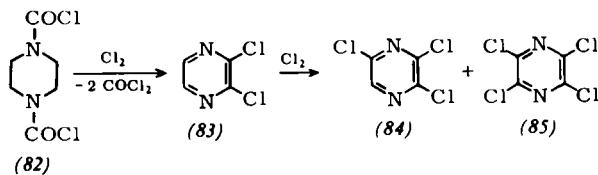
Die Hochtemperatur-Chlorierung cyclischer aliphatischer Amine und ihrer Acylverbindungen verläuft analog zur Chlorierung der offenkettigen Amine, wobei in den meisten Fällen eine cyclische Imidsäure-



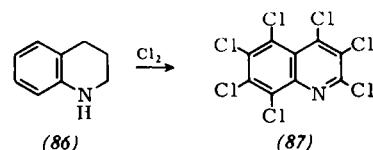
chlorid-Gruppierung gebildet wird. So entsteht bei der Chlorierung von N-Chlorcarbonyl-morpholin (80) in guter Ausbeute das cyclische Imidsäurechlorid (81)^[12].

7.1. Aromatisierung

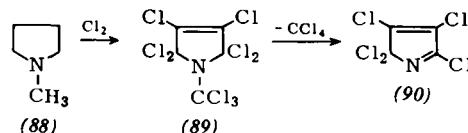
Fünf- und sechsgliedrige Ringe können während der Hochtemperatur-Chlorierung aromatisiert werden^[7]. So ergibt N,N'-Bis(chlorcarbonyl)piperazin (82) in erster Stufe unter zweifacher Entacylierung 2,3-Dichlorpyrazin (83)^[12], welches zum Tri- und Tetrachlorpyrazin (84) bzw. (85) weiterchloriert werden kann^[37, 38].



Als Beispiel für ein sekundäres cyclisches Amin sei 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (86) genannt, das bei der Hochtemperatur-Chlorierung in mäßiger Ausbeute Perchlorchinolin (87) liefert^[39].



N-Methyl-pyrrolidin (88) wird zunächst zum chlorierten Pyrrolin (89) umgesetzt. Bei längerem Erhitzen spaltet (89) Tetrachlorkohlenstoff ab, wobei Pentachlor-2H-pyrrol (90) entsteht. (90) läßt sich auch aus Dichlormaleinsäureimid und Phosphorpentachlorid synthetisieren^[41].

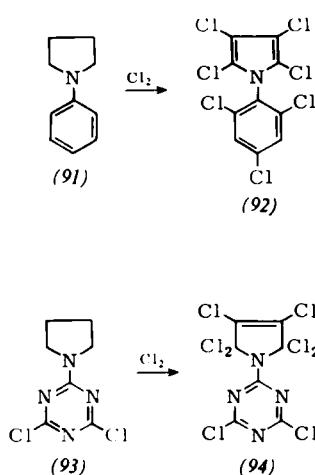


[37] G. Palamidessi, L. Bernardi u. A. Leone, Farmaco (Pavia), Ediz. sci. 21, 805 (1966).

[38] G. Palamidessi u. P. Luini, Farmaco (Pavia), Ediz. sci. 21, 811 (1966).

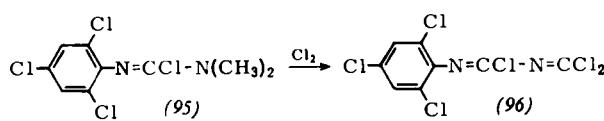
[39] W. Zecher, H. Tarnow u. H. Holtschmidt, DBP 1222918 (21. Dez. 1964), Farbenfabriken Bayer AG.

Befindet sich am Stickstoffatom des Pyrrolidins ein Arylrest oder ein heterocyclischer Rest wie bei (91) und (93), so wird der Substituent nicht abgespalten: (91) aromatisiert sich zum Pyrrollderivat (92)^[40], während bei (93) das Pyrrolinderivat (94) erhalten wird.

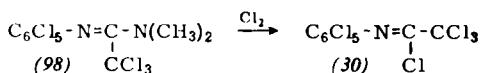
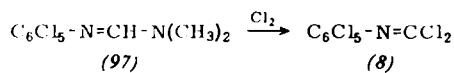


8. Hochtemperatur-Chlorierung von *N,N*-Dialkyl-amidinen

Bei der Hochtemperatur-Chlorierung werden *N,N*-Dialkyl-amidine entalkyliert, oder die Amidin-Gruppierung wird analog der Entacylierung der *N,N*-Dialkyl-carbonsäureamide gespalten. *N,N*-Dimethyl-*N'*-(2,4,6-trichlorphenyl)chlorformamidin (95) wird in 58% Ausbeute zum Isocyaniddichlorid (96) chloriert, d.h. die Chlorformamidin-Gruppierung bleibt erhalten^[7].



Bei der Chlorierung des *N,N*-Dimethyl-*N'*-(pentachlorphenyl)formamidins (97) und des entsprechenden Trichloracetamidins (98) wird hingegen die Amidin-Gruppe gespalten, und es entstehen Pentachlorphenyl-



isocyaniddichlorid (8) bzw. *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimidsäurechlorid (30) und chlorierte Methyl-isocyaniddichloride.

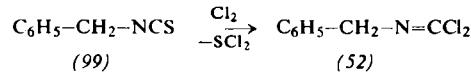
[40] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

[41] R. Anschütz u. G. Schroeder, Liebigs Ann. Chem. 295, 67 (1897).

9. Hochtemperatur-Chlorierung von Thioamiden

9.1. Isothiocyanate

Die Chlorierung von Alkyl- und Arylisothiocyanaten führt bereits bei niedriger Temperatur und meist in exothermer Reaktion unter Abspaltung von Schwefelchloriden zu Alkyl- und Aryl-isocyaniddichloriden^[42,43]. Benzylisothiocyanat (99) liefert z.B. in praktisch quantitativer Ausbeute Benzylisocyaniddichlorid (52)^[25].

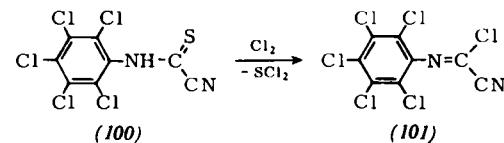


Die Hochtemperatur-Chlorierung der Isocyaniddichloride wurde bereits im Abschnitt 5.4.1. eingehend beschrieben. Führt man diese Reaktionen, ausgehend von den Isothiocyanaten, als „Eintopf-Reaktionen“ durch, so ist es zur Vermeidung von Nebenreaktionen oft vorteilhaft, die Schwefelchloride nach der ersten Chlorierungsstufe zu entfernen.

9.2. *N*-Monosubstituierte Thioamide

Die Chlorierung der *N*-Alkylthioamide, welche bequem aus den Schiffsschen Basen durch Schwefelung zugänglich sind^[34], wurde bereits im Abschnitt 5.4.4. beschrieben.

Thioamide der Cyanameisensäure stellen die Addukte der Blausäure an Senföle, wie z.B. (100), dar^[44]. Sie ergeben bei der Chlorierung Cyanformimidäurechloride (101)^[45].



9.3. *N,N*-Disubstituierte Thioamide

Die *N,N*-disubstituierten Thioamide verhalten sich bei der Hochtemperatur-Chlorierung anders als die entsprechenden Amide. *N,N*-Disubstituierte Thiocarbamidsäurechloride, z.B. (103), die u.a. durch Chlorolyse der Thiumdisulfide (102) dargestellt werden können^[46], ergeben bei einer Chlorierung unter milden Bedingungen tertiäre Amine (104) mit einer Trichlormethylgruppe^[47,48].

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

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

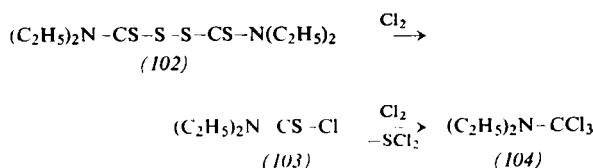
[44] A. Reißert u. K. Brüggemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 981 (1924).

[45] E. Degener u. H. Holtschmidt, DBP 1224305 (14. April 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

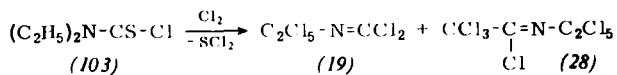
[46] E. J. Ritter, US-Pat. 2466276 (2. Febr. 1946), Sharples Chemicals Inc.; Chem. Abstr. 43, 5038c (1949).

[47] N. N. Yarovenko u. A. S. Vasileva, Ž. obšč. Chim. 29, 3786 (1959); J. gen. Chem. USSR (engl. Übers.) 29, 3747 (1959).

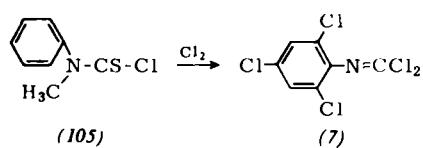
[48] A. Senning, Chem. Reviews 65, 385 (1965).



Bei der Hochtemperatur-Chlorierung von (103) erhält man dagegen ein Gemisch des Isocyaniddichlorids (19) und des Imidsäurechlorids (28).



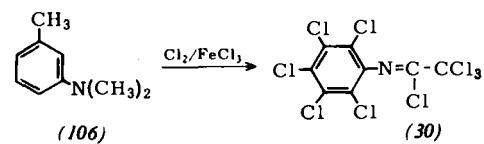
Aus *N*-Methyl-*N*-phenyl-thiocarbamidsäurechlorid (105) bildet sich 2,4,6-Trichlorphenyl-isocyaniddichlorid (7).



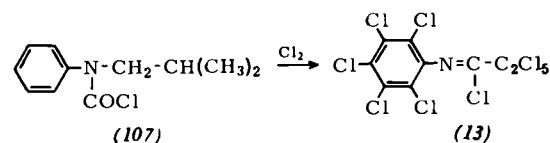
10. Besonderheiten der Hochtemperatur-Chlorierung

10.1. C-C-Spaltungen und C-C-Verknüpfungen

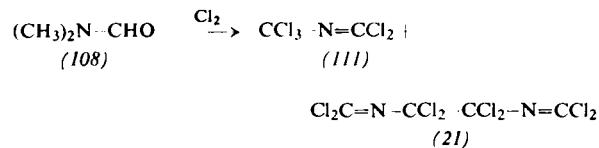
Unter den energischen Bedingungen der Hochtemperatur-Chlorierung werden häufig neben den normalen Reaktionsprodukten auch Substanzen erhalten, die unter C-C-Spaltung oder C-C-Verknüpfung entstanden sind. Bei der Chlorierung von *N,N*-Dimethyl-anilin (5) (s. Abschnitt 2.1.) bilden sich als Nebenprodukt 3–5% *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimid-säurechlorid (30). Es entsteht überraschenderweise als Hauptprodukt bei der Chlorierung von *N,N*-Dimethyl-*m*-toluidin (106) in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid. Für beide Reaktionen kommt ein radikalischer Mechanismus in Betracht, bei dem ein Trichlormethyl-Radikal für die C-C-Verknüpfung verantwortlich ist.



Bei der Hochtemperatur-Chlorierung von *N*-Isobutyl-anilinium-hydrochlorid oder von *N*-Isobutyl-*N*-phenyl-carbamidsäurechlorid (107) wird eine Methylgruppe abgespalten, und es entsteht *N*-Pentachlorphenyl-pentachlorpropionimidsäurechlorid (13).

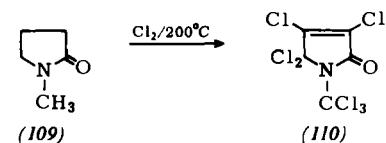


Insbesondere Dimethylaminoverbindungen neigen dazu, bei der Hochtemperatur-Chlorierung unter C-C-Verknüpfung zu dimerisieren. So entsteht aus Dimethylformamid (108) in einigen Lösungsmitteln neben Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (111) (formal unter Dimerisierung des Bruchstücks $-CCl_2-N-CCl_2$) Tetrachloräthylen-1,2-bis(isocyaniddichlorid) (21). Eine Chlorierung von (108) in Substanz führt meist zu einer explosionsartigen Zersetzung.

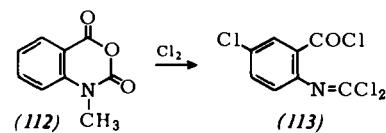


10.2. Chlorierende Spaltung cyclischer Säureamide

Besonderheiten ergeben sich bei der Chlorierung cyclischer *N*-substituierter Säureamide^[7], denn eine Entacylierung führt hier zur Ringöffnung. Die cyclische Konstitution bewirkt jedoch eine Stabilisierung, so daß eine verringerte Neigung zur Spaltung zu erwarten ist. Entsprechend erhält man bei der Hochtemperatur-Chlorierung von *N*-Methylpyrrolidon (109) als Hauptprodukt das cyclische Substitutionsprodukt (110).



Dagegen entsteht bei der Chlorierung des weniger stabilen *N*-Methyl-isatosäureanhydrids (112) durch Ringspaltung 2-Chlorcarbonyl-4-chlorphenyl-isocyaniddichlorid (113).

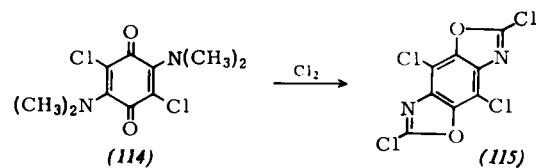


10.3. Ringschlußreaktionen

Bei günstiger sterischer Anordnung sind unter den Bedingungen der Hochtemperatur-Chlorierung Ringschlüsse möglich, welche unter C-O-, C-N- und C-C-Verknüpfung ablaufen können.

10.3.1. Oxazolringschluß der *N,N*-Dialkylamino-chinone

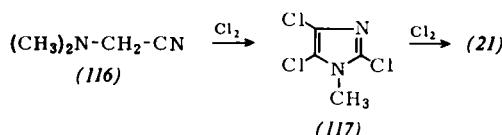
Ein zweifacher Ringschluß unter C-O-Verknüpfung zum Oxazolobenzoxazol (115) tritt bei der Chlorierung von 2,5-Bis(dimethylamino)-3,6-dichlor-*p*-benzochinon (114) ein^[7].



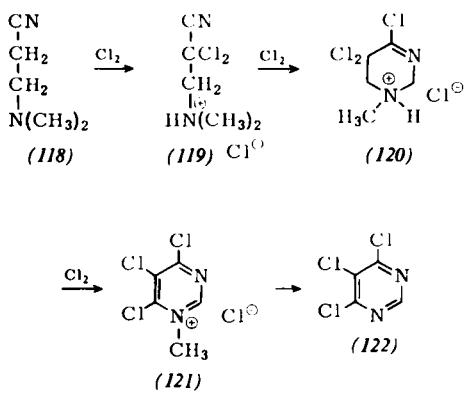
10.3.2. Ringschlußreaktionen von Dialkylaminonitriilen

Sind bei Alkylaminonitriilen Amino- und Nitrilgruppe durch ein oder zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt, so tritt während der Hochtemperatur-Chlorierung eine Cyclisierung zu fünf- oder sechsgliedrigen Heterocyclen ein.

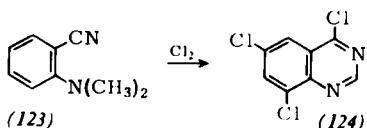
Bei der Chlorierung von Dimethylaminoacetonitril (116) entsteht bei niedrigeren Temperaturen zunächst unter Cyclisierung 2,4,5-Trichlor-1-methylimidazol (117), welches durch weitere Chlorierung bei 180–200 °C in praktisch quantitativer Ausbeute unter Ringöffnung in Tetrachloräthylen-1,2-bis(isocyaniddichlorid) (21) übergeht [18].



Die Chlorierung von 3 - Dimethylamino - propionitril (118) führt über die isolierbaren Zwischenstufen (119) - (121) zum 4,5,6-Trichlorpyrimidin (122) [49].

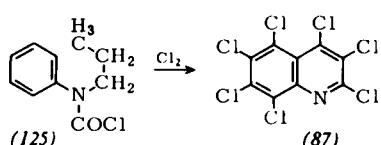


Das 2-Dimethylamino-benzonitril (123) liefert in einer analogen Ringschlußreaktion 4,6,8-Trichlorchinazolin (124) [18].



10.3.3. Ringschluß unter C-C-Verknüpfung

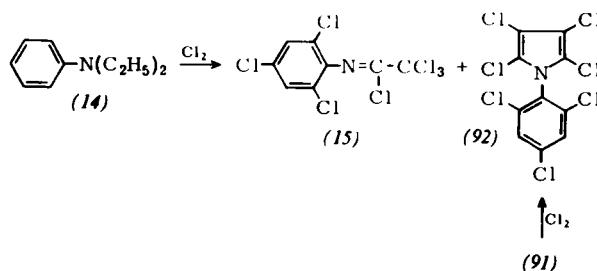
Ein Ringschluß unter C–C-Verknüpfung wird bei der Hochtemperatur-Chlorierung von *N*-Chlorcarbonyl-*N*-propylanilin (125) beobachtet, die mit einer Ausbeute von ungefähr 50% Heptachlorchinolin (87) liefert [50].



[49] *G. Beck u. H. Holtschmidt*, Dt. Pat.-Anm. F 51475 IVd/12 p (9. Febr. 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[50] *H. Tarnow, H. Holtschmidt u. O. Bayer*, DBP 1186859 (20. Okt. 1962), Farbenfabriken Bayer AG; Chem. Zbl. 1965, 39-2688.

Bei der Hochtemperatur-Chlorierung von *N,N*-Diäthylanilin (14) läuft neben der normalen Entalkylierung zu (15) eine Cyclisierung zum Pyrrolderivat (92) ab, welches auch aus *N*-Phenylpyrrolidin (91) entsteht [51].

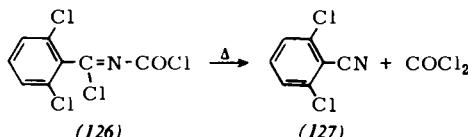


11. Thermische Spaltung der Polychloraminderivate

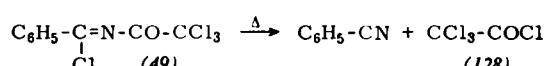
Die durch Hochtemperatur-Chlorierung gewonnenen Polychloraminderivate sind – wie schon aus den Bedingungen ihrer Herstellung hervorgeht – im allgemeinen thermisch recht stabil. Auf die Stabilität der Imidsäurechlorid-Gruppierung wurde bereits mehrfach hingewiesen. Unter schärferen Bedingungen können aber auch Imidsäurechloride und Isocyanidchloride thermisch gespalten werden.

11.1. *N*-(1-Chloralkyliden)amide

N-(1-Chloralkylen)carbamidsäurechloride und *N*-(1-Chloralkylen)amide (Acylimidsäurechloride), die formal als Addukte von Säurechloriden an Nitrile aufgefaßt werden können, zerfallen bereits unterhalb



200 °C in diese Komponenten. Lewis-Säuren katalysieren die Spaltung. So entstehen aus 2,6- α -Trichlorbenzylidencarbamidsäurechlorid (126) 2,6-Dichlorbenzonitril (127) und Phosgen. *N*-(α -Chlorbenzyliden)-trichloracetamid (49) zerfällt in Benzonitril und Trichloracetylchlorid (128).



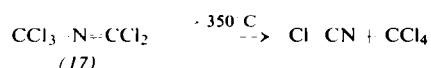
11.2. Perchloralkyl-isocyaniddichloride und *N*-Perchloralkyl-imidsäurechloride

Perchloralkyl-isocyaniddichloride und *N*-Perchlor-alkyl-imidsäurechloride sind wesentlich stabiler als die unchlorierten Verbindungen, deren Zersetzung in Alkylhalogenid und Nitril gut bekannt ist^[52]. Die Perchlorverbindungen zerfallen im allgemeinen erst oberhalb 300 °C in Perchloralkan und Nitril.

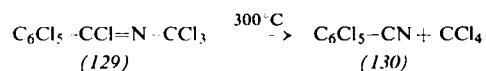
[51] H. Tarnow, H. Holtschmidt u. J. Ugi, Dt. Pat.-Anm. F 37066 IVd/12p (14. Juni 1962), Farbensfabriken Bayer AG.

[52] J. v. Braun, *Angew. Chem.* **47**, 611 (1934).

Trichlormethyl-isocyaniddichlorid (17) zerfällt in der Gasphase ab 350 °C in Chlorcyan und Tetrachlorkohlenstoff; Pentachloräthyl-isocyaniddichlorid ergibt analog Chlorcyan und Hexachloräthan.

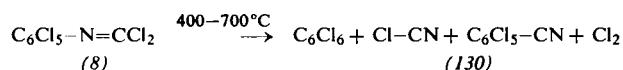


Aus *N*-Trichlormethyl-pentachlorbenzimidäurechlorid (129) entstehen bei ungefähr 300 °C in quantitativer Ausbeute Pentachlorbenzonitril (130) und Tetrachlorkohlenstoff^[18].

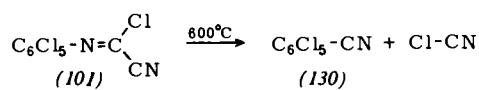


11.3. Perchloraryl-isocyaniddichloride und *N*-Perchloraryl-imidsäurechloride

Pentachlorphenyl-isocyaniddichlorid (8) ist eine thermisch äußerst stabile Verbindung. Erst beim längeren Erhitzen auf 400 °C – oder rascher beim Durchlauf durch ein auf 700 °C erhitztes Quarzrohr – wird sie in Hexachlorbenzol und Chlorcyan gespalten. In etwas geringerer Menge entstehen Pentachlorbenzonitril (130) und Chlor^[18].



Die *N*-Aryl-cyanformimidäurechloride liefern beim Überleiten über Quarz bei 600 °C in sehr guter Ausbeute die Nitrile^[53]. *N*-Pentachlorphenyl-cyanformimidäurechlorid (101) ergibt in 91 % Ausbeute Pentachlorbenzonitril (130) und Chlorcyan.

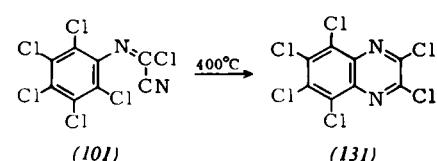


12. Thermischer Ringschluß von Polychloraminderivaten

Der Abbau zu Nitrilen ist nicht die einzige Möglichkeit zur Stabilisierung der Polychloraminderivate bei der Pyrolyse. Ein weiterer Weg ist die Stabilisierung durch Ringschluß.

12.1. Ringschluß unter *N*-Arylierung der Nitrilgruppe

Unter thermisch extremen Bedingungen ist bei geeigneter räumlicher Anordnung eine cyclisierende *N*-Arylierung der Nitrilgruppe möglich. *N*-Pentachlorphenyl-cyanformimidäurechlorid (101), welches bei 600 °C in der Gasphase Penta-

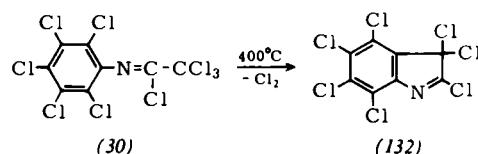


[53] G. Beck, E. Degener u. H. Holtschmidt, Dt. Pat.-Anm. F 50630 IVb/12o (9. Nov. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

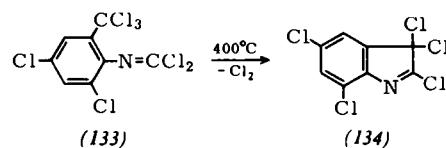
chlorbenzonitril ergibt (s. Abschnitt 11.3.), cyclisiert bei 400 °C in Substanz zu Hexachlorchinolin (131)^[54]. Die Reaktion ist auf die perchlorierte Verbindung beschränkt.

12.2. Ringschluß unter C–C-Verknüpfung

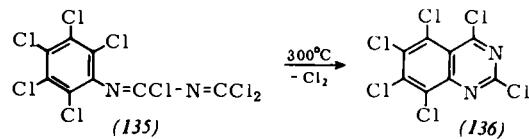
Einige polychlorierte *N*-Aryl-imidsäurechloride oder Arylisocyaniddichloride mit einer räumlichen Anordnung, die das Entstehen aromatischer Fünf- oder Sechsringe ermöglicht, setzen sich bei 300–400 °C unter Eliminierung von Chlor und Bildung neuer C–C-Bindungen zu kondensierten aromatischen Ringsystemen um^[55]. So spaltet *N*-Pentachlorphenyl-trichloracetimidäurechlorid (30) bei 400 °C Chlor ab zum Heptachlor-3*H*-indol (132).



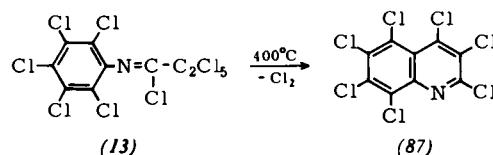
2,3,3,5,7-Pentachlor-3*H*-indol (134) entsteht unter den gleichen Bedingungen aus 2,4-Dichlor-6-trichlor-methylphenyl-isocyaniddichlorid (133) durch Ringschluß der *o*-ständigen Trichlormethylgruppe mit der Isocyaniddichlorid-Gruppe.



Hexachlorchinazolin (136) erhält man in ca. 40 % Ausbeute durch Erhitzen des Isocyaniddichlorids (135) auf 300 °C.



N-Pentachlorphenyl-pentachlorpropionimidäurechlorid (13) cyclisiert bei 400 °C unter Abspaltung von Chlor in 81 % Ausbeute zu Heptachlorchinolin (87).



Den Herren Dr. Beck, Dr. Dankert, Dr. Grohe und Dr. Roos danken wir für ihre Mitarbeit. Ferner danken wir Herrn Professor Dr. Pestemer, Frau Dr. Lauerer und Herrn Dr. Heitzer für zahlreiche spektroskopische Untersuchungen.

Eingegangen am 4. März 1968 [A 664]

[54] H. Holtschmidt u. E. Degener, Dt. Pat.-Anm. F 49914 IVd/12n (10. Aug. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

[55] Farbenfabriken Bayer AG, Belg. Pat. 673779 (16. Dez. 1964).