

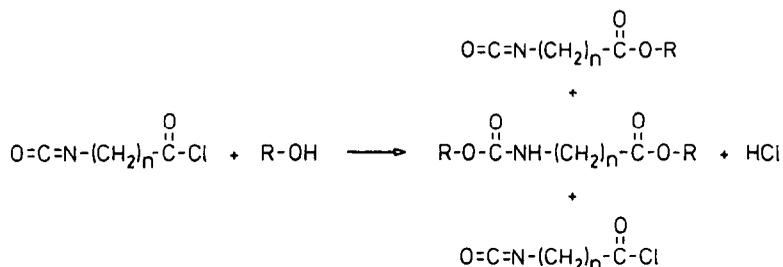
SELEKTIVE REAKTIONEN VON ISOCYANATOCARBONSAURECHLORIDEN
MIT SILYLIERTEN ALKOHOLEN UND AMINEN: EINE EINFACHE SYNTHESE VON
ISOCYANATOCARBONSAUREESTERN UND -AMIDEN

W. Mormann* und E. Hißmann

Universität-GH Siegen, Fachbereich 8, Adolf-Reichwein-Str. 2, 5900 Siegen, FRG

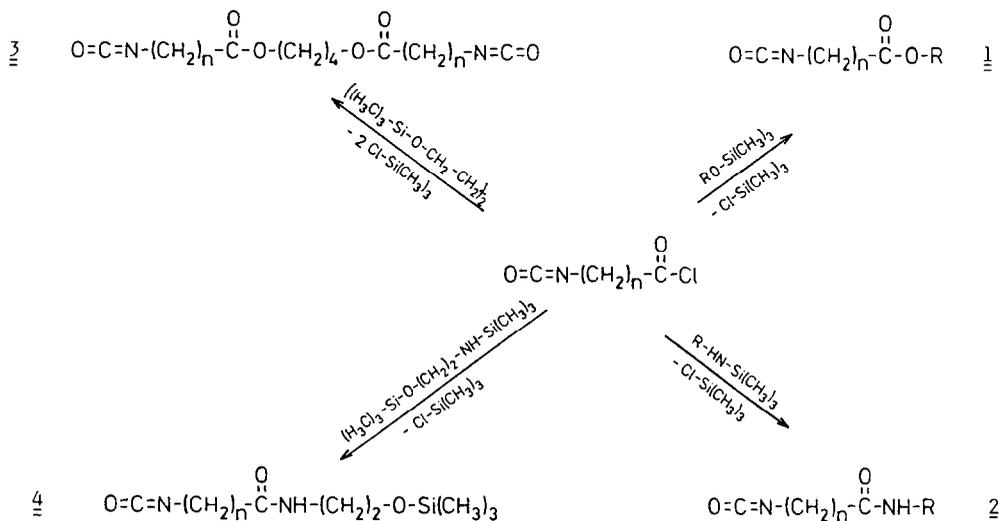
Abstract: A new synthesis of the title compounds, isocyanatoalkanecarboxylic acid esters and -amides is reported, consisting in the selective reaction of isocyanatoalkane-carboxylic acid chlorides with silylated alcohols and amines

Isocyanatocarbonsäurechloride sind eine seit langem bekannte Verbindungsklasse¹⁻⁵. Als hochreaktive difunktionelle Moleküle sind sie von potentiellm Interesse, da sie Additions- und Substitutionsreaktionen mit aktiven Wasserstoff aufweisenden Nucleophilen eingehen können. Das synthetische Potential der Isocyanatocarbonsäurechloride wird allerdings stark eingeschränkt durch die fehlende Selektivität ihrer Reaktion mit diesen Nucleophilen, weshalb sie bisher auch keine technische Verwendung gefunden haben. Die Isocyanatocarbonsäurechloride reagieren mit Alkoholen und Aminen bevorzugt an der Chlorformylgruppe, ohne daß Selektivität in der Weise erreicht wird, daß man Isocyanatocarbonsäureester oder -amide erhält⁶. Man ist daher gezwungen, für das jeweils gewünschte Produkt eine passende Synthesestrategie zu entwickeln⁷.



Erste Hinweise auf selektive Reaktionen finden sich in der Patenlliteratur und bei Kricheldorf, der Isocyanatocarbonsäurechloride mit N-Trimethylsilyllactamen zu Isocyanatoacyllactamen umsetzte⁸⁻¹⁰. Eine andere selektive Reaktion der Säurechloridgruppe führt zu Isocyanatoketenen und ihren Stabilisierungsprodukten¹¹.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über sequenzielle Polykondensation/Polyaddition haben wir nun eine Möglichkeit gefunden, ausgehend von Isocyanatocarbonsäurechloriden und silylierten Alkoholen, Phenolen und Aminen, die entsprechenden Isocyanatocarbonsäurederivate in guten Ausbeuten zu synthetisieren.



Schema 1

Die Einführung der Trimethylsilylgruppe wird auf einfache Weise durch Reaktion der Alkohole, Amine oder Phenole mit Hexamethyldisilazan als Reagenz und Lösungsmittel oder durch Umsetzung der Alkohole und Phenole mit Trimethylchlorsilan erreicht¹². Alle Silylverbindungen waren destillierbare Flüssigkeiten, die, soweit nicht aus der Literatur bekannt, spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wurden.

Die Isocyanatocarbonsäurealkyl- und -arylester 1 (Schema 1) entstehen in guten bis sehr guten Ausbeuten, wenn man die Komponenten in äquimolaren Mengen auf Temperaturen von 60 bis 140 °C erwärmt¹³. Das bei der Reaktion gebildete Trimethylchlorsilan kann durch Anlegen von Vakuum aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, obgleich dies für die Erzielung hoher Ausbeuten nicht erforderlich ist. Die Rückreaktion konnte bei Modellversuchen nicht beobachtet werden. In Analogie zur Reaktion von Brom- und Jodtrimethylsilan würde man eine O-Alkyl-Spaltung zum Halogenalkan und einem Trimethylsilylester erwarten¹⁴. Aufgrund unserer bisherigen Erkenntnisse scheinen Aryloxysilane langsamer zu reagieren als Alkoxysilane. Bei der Synthese von Isocyanatocarbonsäureestern niedriger Alkohole wird das Alkoxysilan vorteilhaft im Überschuß eingesetzt. In allen Fällen kann man den Fortgang der Reaktion bequem durch IR-Spektroskopie verfolgen: Abnahme der Bande bei ca. 1800 cm⁻¹ (C=O Valenzschwingung der Säurechloridgruppe) und Entstehung einer neuen Bande bei ca. 1720 cm⁻¹ (C=O Valenzschwingung der Ester-carbonylgruppe). Durch Verwendung von mehrwertigen vollständig silylierten Alkoholen können polyfunktionelle Esterisocyanate erhalten werden, was am Beispiel von 1,4-Bis(trimethylsilyloxy)butan und 3-Isocyanatopropanoylchlorid (3 in Schema 1) demonstriert wurde.

Die Reaktion der monosilylierten Amine mit den Isocyanatocarbonsäurechloriden verläuft praktisch momentan und quantitativ. Man gibt die silylierten Amine bei Temperaturen unter 5 °C zu dem Isocyanatocarbonsäurechlorid und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Bei dieser Reaktion empfiehlt es sich, Toluol oder Hexan als Lösungsmittel zu verwenden. Die ebenfalls mögliche Addition des silylierten Amins an die Isocyanatgruppe (Insertion der C=N- Doppelbindung in die Si-N Einfachbindung) wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet¹⁵. Die Isocyanatocarbonsäureamide 2 (Schema 1) sind destillierbar und zumindest einigermaßen stabil. Inwieweit die Isocyanatgruppen mit den sekundären Amingruppen zu Polyacylharnstoffen weiterreagieren, wird zur Zeit untersucht.

Tabelle Synthetisierte Isocyanatocarbonsäurederivate

Isocyanatocarbon- säurederivat	n	R	Ausb. ^{a)} (%)	Kp (°C)
<u>1</u> _{==a}	2	-C ₆ H ₅	77	100 (0,03 Torr)
<u>1</u> _{==b}	5	-C ₄ H ₉	70	75 (0,09 Torr)
<u>1</u> _{==c}	5	-C ₆ H ₅	75	129 (0,02 Torr)
<u>2</u>	5	-C ₄ H ₉	78	145 ^{b)} (10 ⁻⁵ Torr)
<u>3</u> _{==a}	2	-C ₄ H ₈ -O-	92	165 ^{b)} (10 ⁻⁵ Torr)
4	5	-(CH ₂) ₂ -O-SiMe ₃	76	155 ^{b)} (10 ⁻⁵ Torr)

a) nach Destillation; für alle synthetisierten Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektren vor

b) mit einer Kugelrohrdestillationsanlage destilliert

Die deutliche Differenz der Reaktionstemperaturen bei der Umsetzung von Amino- bzw. Alkoxysilanen mit Isocyanatocarbonsäurechloriden ermöglicht schließlich noch eine weitere selektive Reaktion: Die Synthese von Isocyanatocarbonsäure-N-(ω-trimethylsilyloxyalkyl)-amiden 4 (Schema 1). Bei den für die Amidbildung ausreichenden Temperaturen (0 - 5 °C) reagieren die Silyloxyalkylgruppen nicht.

Wir untersuchen zur Zeit, ob sich das Konzept der Erzielung von Selektivität durch Silylierung von Sauerstoff und Stickstoffnukleophilen auf aromatische und optisch aktive Isocyanatocarbonsäurechloride anwenden und auf andere Nukleophile übertragen läßt.

Wir danken der Bayer AG, Leverkusen, für eine großzügige Chemikalienspende.

1. BASF (Erf. G. Steinbrunn), D.B.P. 848808 (8.9.1952) Chem. Abstr., 52 (1958) P1116b
2. Bayer AG, Brit.Pat. 752105 (4.7.1956) Chem. Abstr., 51 (1957) P4431f
3. Bayer AG (Erf. H. Krimm, G. Malamet, H. Schnell) DAS 1222919 (18.8.1966) Chem. Abstr., 65 (1966) P19908d
4. Y. Iwakura, K. Uno, S. Kang, J. Org. Chem., 30 (1965) 1158
5. H.R. Kricheldorf, Justus Liebigs Ann. Chem., 1975, 1387
6. Y. Iwakura, K. Uno, S. Kang, J. Org. Chem., 31 (1966) 142
7. Bayer AG (Erf. A Botta, H. Krimm), DOS 1.913.273 (24.9.1970) Chem. Abstr., 73 (1970) P120074 beschreibt eine Methode ausgehend von Lactimethern, die bei tiefen Temperaturen in Gegenwart von Basen phosgeniert werden. Doch scheint dieses Verfahren auf Alkylester beschränkt zu sein.
8. UpJohn (Erf. E.A. Barsa, P.W. Sherwood) US 4448816a (15.5.1984) Chem. Abstr., 101 (1984) P131840a
9. Bayer AG (Erf. G. Malamet, H. Vernaleken, DAS 1.668.076 (10.10.1974), H. Krimm, H. Schnell) Chem. Abstr., 82 (1975) P98124j
10. H.R. Kricheldorf, E. Leppert, Synthesis, 9 (1975) 592
11. W. Mormann, S. Hoffmann, W. Hoffmann, Chem. Ber., 120 (1987) 285
12. C.A. Roth, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 11 (1972) 134
13. In einem ausgeheizten und Stickstoff gespülten Reaktionsgefäß werden 0,05 mol des Alkoxysilans und 0,05 mol des Isocyanatocarbonylsäurechlorids gemischt und bis zum Verschwinden der Säurechloridcarbonylbande bei 60 °C (Aryloxysilane bei 120 °C gerührt (20 bis 40 Stunden) und destillativ aufgearbeitet. Bei Aminosilanen wird das Säurechlorid in 50 ml Toluol vorgelegt und das Aminosilan bei 0 bis 5 °C zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird wie oben aufgearbeitet.
14. T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 874
15. W. Fink, Chem. Ber., 97 (1964) 1433

(Received in Germany 19 March 1987)