

Eine einfache und vielseitige Synthese von trimethylsiloxy-substituierten Isocyanaten

Werner Mormann*, Gabriele Leukel

Universität-GH Siegen, Fachbereich 8, Laboratorium für Makromolekulare Chemie, Adolf-Reichwein-Straße 2, D-5900 Siegen. Federal Republic of Germany

A Simple and Versatile Synthesis of Trimethylsiloxy-Substituted Isocyanates

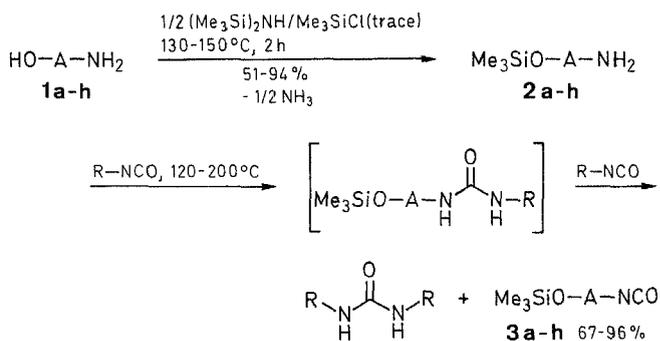
A versatile and efficient method for the synthesis of trimethylsiloxy-substituted isocyanates without the use of carbonyl chloride consists of the reaction of the *O*-trimethylsilyl derivatives of aminoalcohols, aminophenols, 4-aminobenzoic acid, and hydroxylamine with a high-boiling isocyanate.

Trimethylsiloxyalkyl- und Trimethylsiloxyaryl-isocyanate sind OH-geschützte Derivate von (normalerweise nicht beständigen) Hydroxygruppen haltigen Isocyanaten¹. Sie ermöglichen die selektive Reaktion der Isocyanatgruppe mit den üblichen Reagenzien², aber auch selektive Reaktionen der Trimethylsiloxygruppe, beispielsweise mit Carbonsäurechloriden zu Carbonsäureestern unter Erhaltung der Isocyanatgruppen³. Im Rahmen unserer Arbeiten über Diisocyanatoester für die Herstellung von Polyurethanen mit geordnetem Aufbau benötigten wir eine effiziente Synthese der Titelverbindungen⁴. Die bisher bekannten Vertreter dieser Stoffklasse wurden nach aufwendigen Verfahren in mehrstufigen Synthesen hergestellt⁵⁻⁸.

Wir berichten über eine einfache und breit anwendbare Methode zur Herstellung von trimethylsiloxy-substituierten Isocyanaten in Ausbeuten bis über 95% (bezogen auf eingesetzte Hydroxykomponente) ohne Anwendung von Phosgen. Die Hydroxygruppe kann alkoholischer oder phenolischer Natur sein, sie

kann aber auch Teil einer Carboxygruppe oder von Hydroxylamin sein. Als Silylgruppe haben wir wegen der leichten Zugänglichkeit und Desilylierung nur die Trimethylsilylgruppe verwendet, doch dürfte dies für das Gelingen der Reaktion nicht essentiell sein.

Die Aminohydroxy-Verbindungen **1** wurden durch Erhitzen mit 0.5 Mol-Äquivalent Hexamethyldisilazan in die *O*-Silyl-Derivate **2** übergeführt^{8,9,10}. Diese reagieren mit einem hochsiedenden Isocyanat im Überschuß in einer Folge von Gleichgewichtsreaktionen (Harnstoffen und Biureten) zu den Isocyanaten **3**, die als niedrigst siedende Komponenten abdestillieren und so das Gleichgewicht zur Produktseite verschieben. Die limitierenden Faktoren dieser an sich bekannten Reaktion¹¹ sind der Siedepunkt des eingesetzten Isocyanates und die Thermostabilität des primär gebildeten Harnstoffs. Das neutrale, aprotische Reaktionsmedium enthält keine mit der Trimethylsilyloxygruppe reagierenden Spezies. Wir verwendeten als hochsiedendes Isocyanat 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (bp 190 °C/7 mbar). Der Überschuß ist für die Ausbeute ohne Bedeutung; er dient lediglich dazu, die durch Bildung von Harnstoff und Biuret bedingte Viskositäts- und Schmelzpunktzunahme zu verringern und die bei Verwendung von Diisocyanaten mögliche Vernet-



| 1, 2, 3 | A | 1, 2, 3 | A | 1, 2, 3 | A |
|---------|------------------------------------|---------|---|---------|---|
| a | -(CH ₂) ₂ - | d | -CH ₂ C(CH ₃) ₂ - | g |  |
| b | -(CH ₂) ₃ - | e | - | h |  |
| c | -(CH ₂) ₄ - | f |  | | |

zung zu unterdrücken. Es ist nicht erforderlich, die siloxy-substituierten Amine **2** zu reinigen; aus einem genau äquivalenten Reaktionsansatz von 4-Aminophenol und Hexamethyldi-

Tabelle 1. Hergestellte Aminotrimethylsilyloxy-Verbindungen **2**

| Produkt | Ausbeute (%) | bp (°C)/mbar | | n _D ²⁰ | | Summenformel ^a | ¹ H-NMR (CDCl ₃) ^b δ |
|-----------|--------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------|--|---|
| | | gefunden | Lit. | gefunden | Lit. | | |
| 2a | 83 | 134 | 134-134.5 ⁹ | 1.4123 | 1.4165 ⁹ | C ₅ H ₁₅ NOSi (133.3) | 0.0 (s, 9H); 1.07 (s, 2H); 2.71 (t, 2H); 3.57 (t, 2H) |
| 2b | 75 | 134/495 | 52/18 ⁹ | 1.4195 | 1.4210 ⁹ | C ₆ H ₁₇ NOSi (147.3) | 0.0 (s, 9H); 0.9 (s, 2H); 1.5 (m, 2H); 2.61 (t, 2H); 3.5 (t, 2H) |
| 2c | 83 | 63/18 | | 1.4246 | | C ₇ H ₁₉ NOSi (161.3) | 0.02 (s, 9H); 1.29 (s, 2H); 1.43 (m, 2H); 2.59 (t, 2H); 3.5 (t, 2H) |
| 2d | 85 | 38/18 | | 1.4089 | | C ₇ H ₁₉ NOSi (161.3) | 0.00 (s, 9H); 0.88 (s, 6H); 1.12 (s, 2H); 3.11 (s, 2H) |
| 2e | 51 | 99-100 | 54.5/116 ¹⁴ | 1.4010 | 1.4047 ¹⁴ | C ₃ H ₁₁ NOSi (105.2) | |
| 2f | 94 | 114-116/18 | 250 ⁷ | 1.5189 | 1.5190 ⁷ | C ₉ H ₁₅ NOSi (181.3) | |
| 2g | 87 | 115-116/18 | 250 ¹⁵ | 1.5199 | 1.5299 ¹⁵ | C ₉ H ₁₅ NOSi (181.3) | |
| 2h | 91 | 110/0.013 (mp 62) | 156-158/1.3 ⁸ (mp 65.5) | - | | C ₁₀ H ₁₅ NO ₂ Si (209.3) | 0.48 (s, 9H); 4.09 (s, 2H); 6.52-7.95 (AA'-BB', 4H) |

^a Mikroanalysen von **2c**, **2d**: C ± 0.1, H ± 0.3, N ± 0.1.

^b Bruker WP 80, CHCl₃ als innerer Standard.

Tabelle 2. Hergestellte trimethylsilyloxy-substituierte Isocyanate **3**

| Produkt ^a | Ausbeute (%) | bp (°C)/mbar | | n _D ²⁰ | | Summenformel ^b | ¹ H-NMR (CDCl ₃) ^c δ |
|----------------------|--------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------|--|---|
| | | gefunden | Lit. | gefunden | Lit. | | |
| 3a | 84 | 45/18 | 53-55/16 ⁶ | 1.4160 | 1.4180 ⁶ | C ₆ H ₁₃ NO ₂ Si (159.3) | 0.15 (s, 9H); 3.30 (t, 2H); 3.68 (t, 2H) |
| 3b | 94 | 68/18 | | 1.4200 | | C ₇ H ₁₅ NO ₂ Si (173.3) | 0.10 (s, 9H); 1.76 (m, 2H); 3.27 (t, 2H); 3.78 (t, 2H) |
| 3c | 76 | 75-76/18 | | 1.4250 | | C ₈ H ₁₇ NO ₂ Si (187.3) | 0.05 (s, 9H); 1.56 (t, 4H); 3.28 (t, 2H); 3.56 (t, 2H) |
| 3d | 96 | 57/18 | | 1.4011 | | C ₈ H ₁₇ NO ₂ Si (187.3) | 0.12 (s, 9H); 1.22 (s, 6H); 3.40 (s, 2H) |
| 3e | 67 | 105 | 100-101/979 ¹³ | 1.3418 | 1.3790 ¹³ | C ₄ H ₉ NO ₂ Si (131.2) | 0.25 (s) |
| 3f | 95 | 52-53/0.24 | 79-80/1.3 ^{5,7} | 1.5032 | 1.5040 ^{5,7} | C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ Si (207.3) | 0.30 (s, 9H); 6.85 (AA'-BB', 4H) |
| 3g | 79 | 109/18 | | 1.5025 | 1.5014 ⁵ | C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ Si (207.3) | 0.31 (s, 9H); 6.6-7.3 (m, 4H) |
| 3h | 88 | 85/0.027 (mp 48) | 100-102/1.3 ⁸ (mp 52-53) | | | C ₁₁ H ₁₃ NO ₃ Si (235.3) | 0.39 (s, 9H); 7.80-8.05 (AA'-BB', 4H) |

^a Alle Produkte **3** zeigen im IR-Spektrum (KBr, als Film) die charakteristischen Banden bei ν = 2270-2280 (NCO), 1245-1255 (SiO) und 840-850 (SiO) cm⁻¹.

^b Mikroanalysen: C ± 0.3, H ± 0.2 (**3b** 0.3), N ± 0.3.

^c Bruker WP 80, CHCl₃ als innerer Standard.

silazan, der ohne Aufarbeitung mit überschüssigem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan umgesetzt wurde, konnte **3f** in 97% Ausbeute erhalten werden.

Erste Versuche, die erfolgreiche Synthese von **3e** auf *O*-Alkylhydroxylamine zu übertragen, ergaben mit *O*-Benzylhydroxylamin Benzaldehyd in Ausbeuten über 70%. Ob dieser durch thermische Zersetzung von Benzylisocyanat, seines Trimeren oder eines gemischten Harnstoffs entstanden ist, bedarf weiterer Untersuchungen¹².

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasapparaturen in einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt. *O*-Trimethylsilylhydroxylamin (Trimethylsiloxyamin, **2e**) wurde nach Lit.¹⁰ in 51% Ausbeute erhalten.

Trimethylsiloxy-substituierte Alkyl- und Arylamine 2a–d, f, g und Trimethylsilyl-4-aminobenzoat 3h; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben (500 mL) mit Magnetrührstab, Innenthermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr, Blasenähler und Gasableitungsrohr legt man die Aminohydroxy-Verbindung **1** (1.00 mol) vor, gibt Hexamethyldisilazan (88.78 g, 0.55 mol) durch den Tropftrichter zu und anschließend Me₃SiCl (3 Tropfen). Man erwärmt das Gemisch auf 130–150°C in dem Maße, wie es die NH₃-Entwicklung zuläßt und hält es 2 h bei dieser Temperatur. Zur Reinigung wird über eine Vigreux-Kolonne (40 cm) fraktioniert.

Trimethylsiloxy-substituierte Isocyanate 3a–h; allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben (500 mL) mit Magnetrührstab, Innenthermometer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz wird 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan (500 g, 2 mol) geschmolzen. Bei 110–120°C läßt man die Aminotrimethylsiloxy-Verbindung **2a–h** (0.4 mol) zügig zutropfen. Man erwärmt das Gemisch weiter bis maximal 200°C und evakuiert vorsichtig auf das für die jeweilige Verbindung (Tabelle 2) erforderliche Endvakuum. Die erhaltenen Isocyanate **3** werden anschließend redestilliert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit und der Bayer AG, Leverkusen, für eine großzügige Chemikalien-spende.

Received: 6 July 1988

- (1) Ulrich, H., Richter, R., Tucker, B. *Synthesis* **1978**, 277, berichten über die Synthese von Isocyanatophenolen, die in Lösung stabil sind.
- (2) Findeisen, K., König, K., Sundermann, R., in: *Houben-Weyl*, 4. Aufl., Vol. E4, Hagemann, H. (ed.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, pp. 770–783.
- (3) Mormann, W., Hißmann, E. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3087.
- (4) Mormann, W., Brahm, B. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9, 175.
- (5) Schwarz, G., Alberts, H., Kricheldorf, H. R. *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1257.
- (6) Kricheldorf, H. R. *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 772.
- (7) Kozyukov, V. P., Mironova, N. V. *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, 50, 620; *J. Gen. Chem. USSR* **1980**, 50, 504.
- (8) Kozyukov, V. P., Mironova, N. V., Mironov, V. *Zh. Obshch. Khim.* **1978**, 48, 2541; *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, 48, 2308. Mironova, N. V., Mironov, V. F. *Zh. Obshch. Khim.* **1979**, 49, 784; *J. Gen. Chem. USSR* **1979**, 49, 679.
- (9) Lukevits, E. Y., Libert, L. I., Voronkov, M. G. *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, 39, 806; *J. Gen. Chem. USSR* **1969**, 39, 768.
- (10) West, R., Boudjouk, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3987.
- (11) Bunge, W. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 1002.
- (12) Staab, H. A., Benz, W. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 750.
- (13) Sheludyakov, V. D., Dimitrieva, A. B., Kirilin, A. D., Chernyshev, E. A. *Zh. Obshch. Khim.* **1983**, 53, (1983), 706; *J. Gen. Chem. USSR* **1983**, 53, 615.
- (14) Wannagat, U., Smrekar, O. *Monatsh. Chem.* **1969**, 100, 750.
- (15) Lebedev, E. P., Baburina, V. A., Reikhsfeld, V. O. *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, 45, 348; *J. Gen. Chem. USSR* **1975**, 45, 337.