

**Reaktionen mit Silylaziden; 1. Mitteilung.
Synthese von Isocyanaten aus Carbonsäurechloriden
und Trimethylsilylazid**

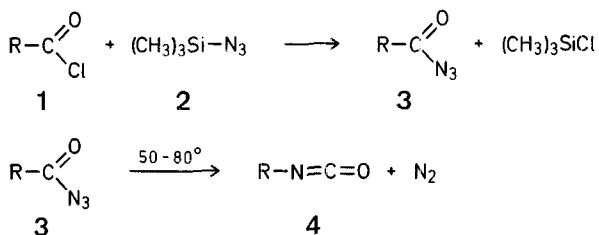
H. R. KRICHELDORF

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. B.,
D-78 Freiburg

Die Silylierung nichtbasischer Stickstoff-Verbindungen kann zu einer Reaktivitätssteigerung des Stickstoffs gegenüber elektrophilen Reagenzien führen, so daß sich durch Umsetzung mit Säurechloriden, Anhydriden und Alkylhalogeniden unter Eliminierung der Silylgruppe Acyl- oder Alkyl-Reste in guten Ausbeuten am Stickstoff einführen lassen¹.

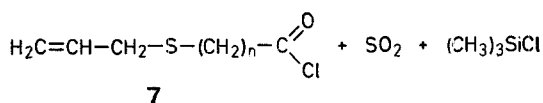
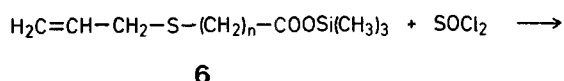
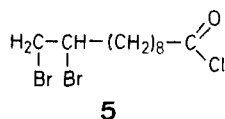
Dieser Sachverhalt läßt sich auch bei der Stickstoffwasserstoffsäure präparativ ausnutzen, da deren Silyl-Derivate außergewöhnlich thermostabil und nicht explosiv sind^{2,3,4}. Trimethylsilylazid (2) reagiert mit sehr reaktionsfähigen Säurechloriden (1) schon bei Raumtemperatur, in allen Fällen jedoch beim Erwärmen, wobei unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zunächst die entsprechenden Carbonsäureazide (3) entstehen, die allerdings nicht isoliert wurden. Da die Carbonsäureazide (3) oberhalb +50° dem Curtius-Abbau unterliegen, lassen sich auf diesem Weg schnell und ohne nennenswerte Nebenreaktionen Isocyanate gewinnen.

So wurde bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit 2 Phenyl-isocyanat (**4**, $R = C_6H_5$) in 96–98%iger Ausbeute erhalten (Ausbeutebestimmung mittels Anilin als N,N'-Di-phenyl-harnstoff).

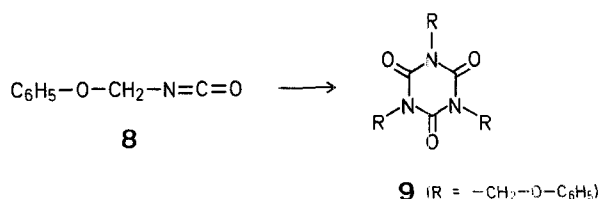


Da die Umsetzung der Carbonsäurechloride unter wasserfreien und neutralen Bedingungen erfolgt und da die Silylazide (**2**) wie auch die entstehenden Chlorsilane unterhalb $+100^\circ$ gegenüber Mehrfachbindungen und zahlreichen anderen reaktiven Gruppen inert sind, eignet sich diese Methode vor allem auch für die Synthese von Isocyanaten mit zusätzlichen funktionellen Gruppen. Beispiele für die Herstellung bekannter wie auch noch nicht beschriebener Isocyanate zeigt Tab. 1.

Das für die Gewinnung von 9,10-Dibrom-decylisocyanat (**4e**) benötigte 10,11-Dibrom-undecansäure-chlorid (**5**) wurde aus Δ^{10} -Undecensäure-chlorid erhalten. Die bislang noch nicht bekannten Allylmercaptocarbonsäure-chloride (**7a, b**) wurden, analog den Isothiocyanatocarbonsäure-chloriden⁵ (**4h, 4i**), aus den entsprechenden Carbonsäure-trimethylsilylestern hergestellt, da so die störende Freisetzung von Salzsäure vermieden wurde.



a $n = 1$
b $n = 2$



Allylmercaptomethyl-isocyanat (**4f**) erwies sich als wenig beständig. Phoxymethyl-isocyanat (**8**) ließ sich nur noch spektroskopisch nachweisen (I.R. 2275 cm^{-1}); hier wurde nur das durch Trimerisation entstandene Cyanursäure-Derivat **9** isoliert.

Alle Arbeiten mit Silylaziden wurden in Lösungsmitteln durchgeführt, die über Natrium, Calciumhydrid oder Phosphor-pentoxid getrocknet waren. Die Schmelzpunkte wurden auf einem elektrischen Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert;

die I.R.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer „Infracord Md. 137“ in KBr oder zwischen NaCl ausgeführt; die 1H -N. M. R.-Spektren wurden mit einem Varian HR-220 aufgenommen, TMS als interner Standard.

Trimethylsilyl-azid (**2**):

Trockenes Natriumazid (143 g, 2,2 mol) wird in trockenem Chinolin (500–600 ml) mit Trimethylchlorsilan (260 ml) 8 Stunden bei 120° kräftig gerührt. Danach wird der Rückflußkühler durch einen locker mit Glaswolle gefüllten Claisen-Aufsatz ersetzt und das Produkt (**2**) langsam abdestilliert; Ausbeute: 75–85% (Das Produkt enthält Spuren Chinolin, die bei der Weiterverwendung im allgemeinen nicht stören; durch Fraktionierung über eine 20-cm-Kolonne läßt sich ein sehr reines Trimethylsilylazid gewinnen). Auch in siedendem Pyridin oder Methylpyridin ist die Umsetzung nach ~8 Stunden vollständig; in siedendem Dioxan ist der Umsatz dagegen selbst nach 20 Stunden noch nicht quantitativ (vgl. Lit.^{2,3,4}).

Herstellung von Isocyanaten; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Man gibt das Säurechlorid (**1**; 1 mol) bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Trimethylsilyl-azid (**2**; 140 g, 1,2 mol) in trockenem Dioxan (oder Essigsäureester, Benzol, Toluol, Tetra-chlormethan) und erwärmt das Gemisch unter gutem Rühren auf $60-80^\circ$, wobei Stickstoff-Entwicklung einsetzt. Da die Gesamtreaktion stark exotherm ist, muß durch gelegentliches Kühlen ein Übersäumen der Lösung verhindert werden. Nach dem Abklingen der Reaktion (20–30 min) wird die Umsetzung durch kurzes Aufkochen vervollständigt und das Isocyanat anschließend durch fraktionierende Destillation isoliert.

Ein Überschuß an **2** ist zweckmäßig, weil der entweichende Stickstoff diese leicht flüchtige Verbindung stets in geringen Mengen mitnimmt; eine Kontrolle kann gegen Ende der Reaktion leicht anhand des I.R.-Spektrums der Reaktionslösung erfolgen, da die Azid-Bande von **2** ($\nu = 2130\text{ cm}^{-1}$) auch neben größeren Mengen Isocyanat ($\nu = 2270\text{ cm}^{-1}$) noch nachweisbar ist.

Die Isocyanat-Synthese kann auch *ohne* Isolierung von Silylaziden durchgeführt werden (Eintopfverfahren), wenn man die Umsetzung von Chlorsilan und Natriumazid in einem für die Weiterreaktion geeigneten Lösungsmittel (z.B. Dioxan) durchführt. Niedrig siedende Isocyanate lassen sich gewinnen, wenn anstelle von Trimethylchlorsilan z.B. das hochsiedende *Diphenyldichlorsilan* in hochsiedenden Glykoläthern eingesetzt wird. Dabei muß auf einen ausreichenden Überschuß von Silylazid geachtet werden, da eine quantitative Umsetzung von Chlorsilanen mit Natriumazid in Äthern nur schwierig bzw. unter langen Reaktionszeiten zu erreichen ist. Pyridin und verwandte Amine, die für die Silylazid-Gewinnung geeigneter sind, begünstigen Nebenreaktionen der Säurechloride oder die Polymerisierung der entstehenden Isocyanate.

S-Allyl-mercaptocarbonsäure-trimethylsilylester (**6**):

Eine Mercaptocarbonsäure (1 mol) wird zu einer Lösung von Natrium-methanolat (2 mol) in Methanol (~1,2 l) gegeben; anschließend läßt man unter Kühlung und Rühren Allylbromid (121 g, 1 mol) zutropfen und erhitzt die Lösung dann 5 min zum Sieden. Das Gemisch wird danach mit Wasser (~500 ml) verdünnt und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird wieder mit Wasser (250 ml) verdünnt, die Lösung mit Salzsäure auf pH 1 gebracht und die abgeschiedene Carbonsäure mit Essigsäure-äthylester ($2 \times 500\text{ ml}$) extrahiert. Die Extrakte werden mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird zusammen mit Trimethylchlorsilan (143 ml, 1,1 mol) in Tetrahydrofuran (1000 ml) gelöst. Man erhitzt die Lösung zum Sieden und läßt Triäthylamin (155 ml, 1,1 mol) zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird anschließend gekühlt, filtriert und das Produkt **6** aus dem Filtrat durch Destillation im Vakuum isoliert; Ausbeuten: 75–80%.

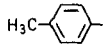
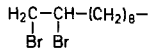
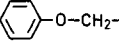
S-Allyl-mercaptoessigsäure-trimethylsilylester (6a); Kp: $95-97^\circ/12\text{ torr}$; n_D^{20} : 1.4645.

$C_8H_{16}O_2SSi$	ber.	C 47.02	H 7.89
(204.4)	gef.	47.20	7.95

Tab. 1. Isocyanate (4) aus Carbonsäurechloriden (1) und Trimethylsilyl-azid (2)

R-N=C=O bzw. O=C=N-A-N=C=O

4

	R bzw. A	Ausbeute %	Physikalische Daten	Analysenwerte
4a		86		
4b		89		
4c	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₈ -	94		
4d	-(CH ₂) ₆ -	83		
4e		77	Kp: 125–127°/0.001 torr n _D ²⁰ : 1.5080	C ₁₁ H ₁₉ Br ₂ NO (341.1) ber. C 38.73 H 5.61 N 4.10 gef. 38.90 5.62 4.31
4f	H ₂ C=CH-CH ₂ -S-CH ₂ -	69	Kp: 56–58°/12 torr n _D ²⁰ : 1.4981	C ₅ H ₇ NOS (129.2) ber. C 46.49 H 5.46 N 10.84 gef. 46.70 5.58 11.12
4g	H ₂ C=CH-CH ₂ -S-CH ₂ -CH ₂ -	88	Kp: 85–87°/12 torr n _D ²⁰ : 1.5020	C ₆ H ₉ NOS (143.2) ber. C 50.32 H 6.33 N 9.78 gef. 50.58 6.59 9.99
4h	S=C=N-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	81	Kp: 77–79°/0.2 torr n _D ²⁰ : 1.5370	C ₅ H ₆ N ₂ OS (142.2) ber. C 42.24 H 4.25 N 19.70 gef. 42.53 4.40 19.88
4i	S=C=N-(CH ₂) ₅ -	83	Kp: 96–98°/0.2 torr n _D ²⁰ : 1.5212	C ₇ H ₁₀ N ₂ OS (170.2) ber. C 49.39 H 5.92 N 16.45 gef. 49.42 6.19 16.66
9	 (trimer)	73	F: 157–159°	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₆ (447.4) ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 gef. 64.49 4.84 9.50 M. G. (kryoskopisch in Dioxan): 483, 470

^a I. R. (CCl₄): ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹.N.M.R. (CDCl₃): τ = 4.20 (s), 3.02 (t), 2.76 (t); J = 8.5–9 Hz (2:3:2).3-(*Allylmercapto*)-propansäure-trimethylsilylester (6b); Kp: 60 bis 62°/0.05 torr; n_D²⁰: 1.4657.C₉H₁₈O₂SSi ber. C 49.50 H 8.30
(218.4) gef. 49.82 8.38**S-Allyl-mercaptopropansäure-chlorid (7):**

Der Silylester 6 (1 mol) wird in Tetrachlormethan (300 ml) gelöst. Hierzu gibt man destilliertes Thionylchlorid (150 g, 1.25 mol) und erhitzt die Lösung langsam. Nach ~1.5 Stunden ist die Schwefeldioxid-Entwicklung beendet, und das Säurechlorid wird destillativ isoliert; Ausbeuten: 84–90%.

S-Allyl-mercaptopropansäure-chlorid (7a); Kp: 70–72°/12 torr; n_D²⁰: 1.5095.C₅H₇ClOS ber. C 39.88 H 4.68
(150.6) gef. 39.65 4.333-(*Allylmercapto*)-propansäure-chlorid (7b); Kp: 90–92°/12 torr; n_D²⁰: 1.5065.C₆H₉ClOS ber. C 43.24 H 5.44
(166.7) gef. 43.55 5.66**10,11-Dibrom-undecansäure-chlorid (5):**Δ¹⁰-Undecensäure-chlorid (101 g, 0.5 mol) wird in trockenem Chloroform (500 ml) bei 0–5° tropfenweise mit Brom (80 g, 0.5 mol) versetzt. Die Lösung wird noch 2 Stunden bei 0° und 12 Stunden bei Raumtemperatur belassen und das Produkt anschließend destillativ isoliert; Ausbeute: 75%; Kp: 140–143°/10⁻⁴ torr; n_D²⁰: 1.5131.C₁₁H₁₉Br₂ClO ber. C 36.44 H 5.28
(362.5) gef. 36.68 5.23¹ H. R. KRICHELDORF, G. GREBER, Chem. Ber. **104**, 3131 (1971).² L. BIRKOFER, A. RITTER, Angew. Chem. **77**, 414 (1965); Angew. Chem. Internat. Edit. **4**, 417 (1965).³ K. RÜHLMANN, A. REICHERT, M. BECKER, Chem. Ber. **98**, 1814 (1965).⁴ N. WIBERG, B. NERUDA, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).⁵ H. R. KRICHELDORF, Liebigs Ann. Chem. **748**, 101 (1971).