Die Makromolekulare Chemie **176**, *2755–2759 (1975)*

Institut für makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Kurzmitteilung

Polyaddition und Cyclisierung von 5-Isocyanatocarbonsäuren

Hans R. Kricheldorf

(Eingangsdatum: 20. Juni 1975)

Bei der Hydrolyse von α- und β-Isocyanatocarbonsäuretrimethylsilylestern zeigte sich, daß die freigesetzten Isocyanatocarbonsäuren ausschließlich zu 5- und 6-gliedrigen *N*-Carbonsäureanhydriden (NCA) cyclisieren[1,2]. Da sich mit zunehmender Kettenlänge die Cyclisierungstendenz verringert, fanden wir im Falle der 4-Isocyanatocarbonsäuren neben der Cyclisierung zu 7-gliedrigen NCA auch Polyaddition zu oligomeren, linearen NCA[3]. Dabei erwies sich, daß die Struktur (z. B. Substituenten) des Kohlenstoffgerüstes für das Überwiegen des einen oder anderen Reaktionsablaufs maßgeblich ist. Wir wollten daher anhand von 5-Isocyanatovaleriansäure (**1**) und 2-(2-Isocyanatophenyl)benzoesäure (**2**), die als Beispiele für eine Struktur mit geringer und mit hoher Cyclisierungstendenz gewählt wurden, untersuchen, inwieweit bei den 5-Isocyanatocarbonsäuren die Cyclisierung noch mit der Polyaddition konkurrieren kann.

Um die nicht isolierbaren Säuren **1** und **2** schonend freisetzen zu können, wurden ihre Trimethylsilylester, 5-Isocyanatovaleriansäuretrimethylsilylester (**4**) und 2-(2-Isocyanatophenyl)benzoesäuretrimethylsilylester (**6**), benötigt. Die Herstellung von **4** erfolgte ausgehend von der 5-Aminovaleriansäure (**3**) in einem schon früher beschriebenen Eintopfverfahren[4]. Der Silylester **6** wurde aus 2,2'-Diphenyldicarbonsäureanhydrid (**5**) mittels Trimethylsilylazid erhalten.

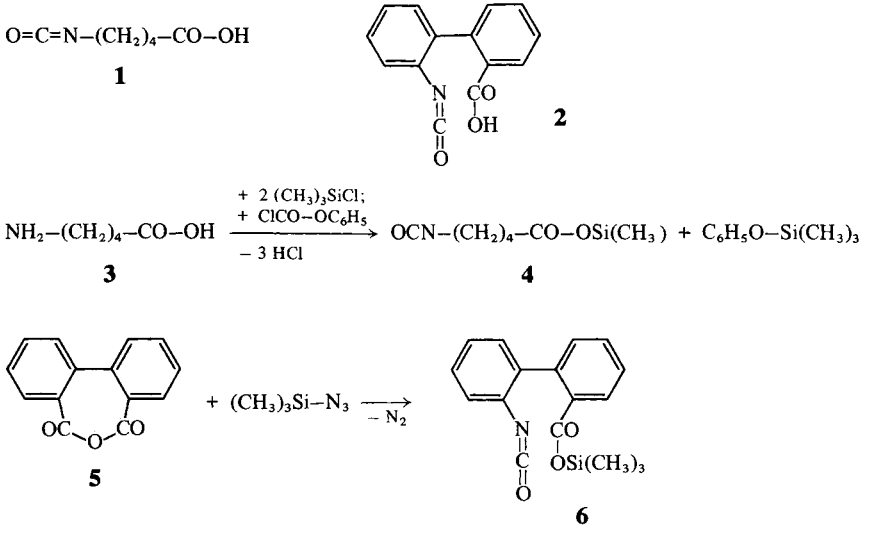
Die Hydrolyse von **4** in Tetrahydrofuran bei 0 °C lieferte einen Niederschlag von Poly(*N*-carbonsäureanhydrid)*) (**7**) und in der überstehenden Lösung ließ

*) Nomenklatur nach IUPAC Information Bulletin no. 29: α-(5-Isocyanatovaleryl)-ω-hydroxypoly(1-oxa-2,8-dioxo-3-azaoctamethylen).

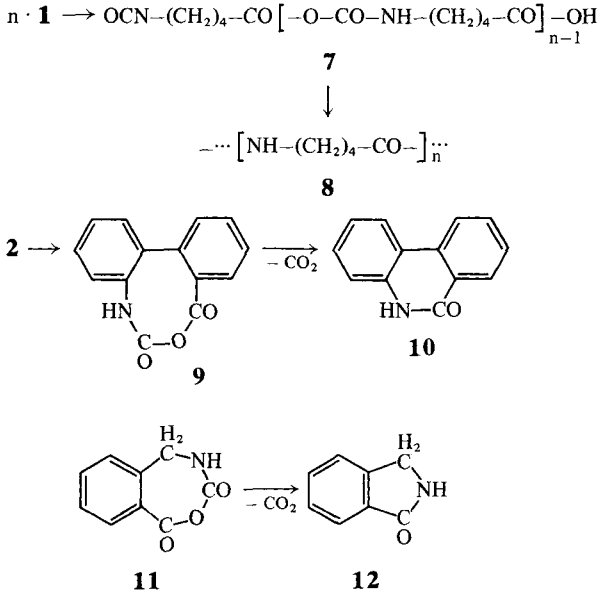
sich mittels Dünnschichtchromatographie kein 5-Valerolactam nachweisen. Die Cyclisierungstendenz ist also bei **1** erwartungsgemäß noch geringer als im Falle der 4-Isocyanatobuttersäure[3]. Das Poly(NCA) **7** zeigt ebenso wie andere bekannte Poly(NCA) im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 5,7 und 5,8 μm (1750 und 1725 cm^{-1}) sowie die weniger intensive Bande der Isocyanatendgruppe bei 4,4 μm (2270 cm^{-1}), (s. z. B. Abb. 1 in Lit.[1]). Am Erweichungspunkt (115–119 °C) erfolgt rasche Decarboxylierung zu Oligoamiden, Oligo[imino(1-oxopentamethylen)]en (**8**), und 5-Valerolactam. Oligoamide, deren IR-Spektrum keine NCA- und Isocyanatbanden mehr aufweist, entstehen aus dem Poly(NCA) **7** aber auch schon nach mehrwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur. Ihr Erweichungsbereich liegt bei 160–190 °C und kurzfristiges Erhitzen auf diese Temperaturen (5 min/190 °C) führt ebenfalls zur Bildung von dünnschichtchromatographisch nachweisbarem 5-Valerolactam.

Im Gegensatz zu **1** entsteht bei der Freisetzung von **2** aufgrund der wesentlich größeren Cyclisierungstendenz kein Poly(NCA) oder Oligoamid. Das primäre Cyclisierungsprodukt, das 8-gliedrige NCA, 5*H*-Dibenzo[e,g]7-oxocine-6,8-dion (**9**), ließ sich allerdings auch nicht isolieren. Die Hydrolyseversuche bei 20 °C, 0 °C und −20 °C führten stets nur zur Abscheidung des Decarboxylierungsproduktes 6-Oxo-5,6-dihydrophenanthridin (**10**).

Daß zunehmende Ringgröße zu abnehmender Stabilität der cyclischen NCA führt, konnten wir schon an anderen Beispielen feststellen. So ist in der aliphatischen Reihe β-Alanin-NCA weniger beständig als Glycin-NCA und



das cyclische NCA der 4-Aminobuttersäure läßt sich nicht mehr isolieren. Benzokondensierte, cyclische NCA sind zwar stabiler als die rein aliphatischen Analoga, aber auch hier ist der 7-Ring **11** schon so unbeständig, daß er bei Raumtemperatur langsam in das Lactam **12** (1*H*,3*H*-1-Oxoisoindol) übergeht[2,3]. Die vollständige Cyclisierung der Isocyanatocarbonsäure **2** und die Instabilität des 8-gliedrigen NCAs **9** befinden sich daher in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen über Bildung und Eigenschaften anderer cyclischer NCA.



Experimenteller Teil

Dioxan und Triäthylamin wurden über Natrium sowie Toluol, Chloroform und Acetonitril über P_4O_{10} refluxiert und dest. Die Schmelz- und Erweichungspunkte wurden auf einem elektrischen Heizblock ermittelt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer "Infracord Md. 137" zwischen NaCl-Prismen oder in KBr aufgenommen.

Der dünnschichtchromatographische Nachweis von 5-Valerolactam erfolgte wie in Lit.[5]; bei einer Laufstrecke von 13 cm wurde ein R_f-Wert von 0,35 gefunden.

5-Isocyanatovaleriansäuretrimethylsilylester (**4**)

1 mol 5-Aminovaleriansäure wird mit 1 mol Trimethylchlorsilan in einem Gemisch aus 800 ml trockenem Chloroform und 100 ml trockenem Acetonitril bis zur völligen

Lösung gekocht (ca. 30 min). Nach dem Abkühlen werden 1 mol Chlorameisensäurephenylester zugegeben und 2 mol Triäthylamin zugetropft. Dann wird das Reaktionsgemisch mit ca. 1 l trockenem Toluol verdünnt, mit Eis gekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt (ca. 50 °C/11 mm), der Rückstand in 1,2 l trockenem Toluol aufgenommen und mit 1 mol Trimethylchlorsilan sowie 1,1 mol Triäthylamin 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Eis gekühlt, filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Das verbleibende Gemisch aus Produkt und Phenoxytrimethylsilan wird über eine kurze Kolonne fraktioniert: Ausb. 64%; $Sdp_{0,53}$ 75–77 °C; n_D^{20}: 1,4350.

$C_9H_{17}NO_3Si$ (215,3)	Ber.	C 50,20	H 7,96	N 6,50
	Gef.	C 50,51	H 7,92	N 6,73

^{1}H-NMR-Sepktrum ($CDCl_3$): $\tau = 9{,}73$ (s); 8,35 (m); 7,65 (t, J = 6,0 Hz); 6,68 ppm (t, J = 7,0 Hz); Intensität: 9:4:2:2.

Hydrolyse des Silylesters **4**

0,15 mol des Silylesters **4** und 0,1 mol Wasser werden bei 0 °C in 150 ml THF gemischt und bei 0 °C aufbewahrt. Nach 4 Tagen werden 13,5 g (63%) und nach 2 Wochen nochmals 3,0 g (14%) des Poly(*N*-carbonsäureanhydrid)s **7** abfiltriert; Zers.-P. 115–119 °C.

$(C_6H_9NO_3)_n$ (143,1)$_n$	Ber.	C 50,34	H 6,34	N 9,78
	Gef.	C 50,63	H 6,50	N 10,05

2-(2-Isocyanatophenyl)benzoesäuretrimethylsilylester **6**

224 g (1 mol) 2,2'-Diphenyldicarbonsäureanhydrid (**5**) werden mit 138 g (1,2 mol) Trimethylsilylazid und 10 ml Pyridin in 1 l trockenem Dioxan bis zum Beginn der Stickstoffentwicklung erhitzt und die zunächst heftige Reaktion durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle gehalten. Wenn die Reaktion nachläßt, wird der Ansatz noch für 4 h zum Sieden erhitzt und anschließend eingeengt. Das verbleibende viskose Produkt wird im Hochvak. dest.; dabei scheiden sich im Destillationskolben noch einige Gramm unumgesetztes **5** ab. Das zunächst klare Destillat wird im Laufe einiger Stunden trüb und scheidet ebenfalls noch eine geringe Menge **5** ab. Nach wiederholter Destillation bleibt das Produkt jedoch klar. Ausb. 81%, $Sdp_{0,0013}$ 114–116 °C.

$C_{17}H_{13}NO_3Si$ (311,4)	Ber.	C 65,56	H 5,50	N 4,50
	Gef.	C 65,85	H 5,54	N 4,67

Das IR-Spektrum (NaCl) zeigt eine intensive Isocyanatbande bei 4,4 µm (2275 cm^{-1}) sowie eine fast ebenso intensive Estercarbonylbande bei 5,9 µm (1690 cm^{-1}).

Hydrolyse des Silylesters **6**

23,1 g (0,1 mol) des Silylesters **6** werden mit 0,1 mol Wasser in einem Gemisch von 150 ml THF und 100 ml Diäthyläther bei 20 °C aufbewahrt. Nach 8 Tagen konnten 6,8 g eines kristallinen Niederschlags abfiltriert werden, der anhand der Elementaranalyse,

des Schmelzpunkts (Schmp.: 290–292 °C, unkorr., Lit.-Schmp.[6]: 293 °C korr.) und des IR-Spektrums (ν_{CO} = 6,1 µm) als 6-Oxo-5,6-dihydrophenanthridin (**10**) identifiziert wurde. Nach 4 Wochen wurden insgesamt 17,2 g (88%) des Lactams **10** isoliert. Bei 0 °C Hydrolysetemperatur konnten nach 8 Tagen 1,3 g (6,6%) **10** und bei −20 °C nach 3 Wochen 0,7 g (3,5%) **10** isoliert werden.

[1] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem. **149,** 127 (1971)
[2] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem. **173,** 13 (1973)
[3] H. R. Kricheldorf, Makromol. Chem. **176,** 57 (1975)
[4] H. R. Kricheldorf, Synthesis **1970,** 649
[5] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, Makromol. Chem. **175,** 1731 (1974)
[6] Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Springer Verlag, Berlin 1935, Bd. 21, S. 134