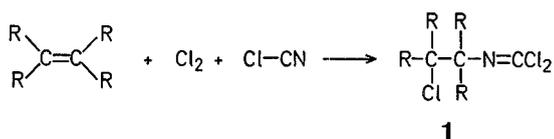


Neue präparative Wege zu Kohlensäureimid-Derivaten

Dieter ARLT

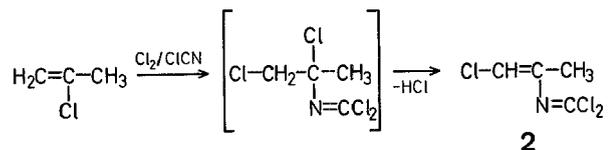
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken
Bayer AG, D-509 Leverkusen

Elektrophile Additionen an olefinische Verbindungen in Gegenwart von Chlorcyan führen durch Einbau der $-\text{N}=\text{C}-\text{Cl}$ -Gruppierung zu Kohlensäureimid-Derivaten. Die Umsetzung von Olefinen mit Chlor in Chlorcyan^{1,2} ergibt β -Chlor-alkylisocyanid-dichloride [Kohlensäure-dichlorid- N -(β -chlor-alkyl)-imide] (**1**):



Besonders gute Ausbeuten erhält man bei Verwendung von Butadien als olefinischer Komponente ($\sim 80\%$ d. Th. eines Gemisches der 1,2- und 1,4-Additionsprodukte) oder von Vinylchlorid³. Im Fall des Vinylchlorids benötigt man Lewisäuren als Katalysatoren.

Ausgehend von 2-Chlor-propen erhält man unter Abspaltung von Chlorwasserstoff 1-Chlor-2-dichlormethylen-amino-propen (**2**, 1-Chlor-isopropenylisocyanid-dichlorid):



Die hierbei besonders leicht eintretende Dehydrohalogenierung eines α -halogenierten Isocyanid-dichlorids eröffnet einen allgemein anwendbaren Syntheseweg zu α , β -unge-sättigten Isocyanid-dichloriden⁴.

Tab. 1. Reaktion von Chlorolefinen mit Chlor und Chlorcyan

Chlor-olefin	Reaktionsprodukte	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{N}=\text{CCl}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 90% ^a Kp ₁₁ : 65–68°
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{CCl}_2 \end{array}$ 60% ^a Kp ₁₁ : 57–59°
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 24,9 ^b	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{CCl}_2 \end{array}$ 26,2 ^b $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{CCl}_2 \end{array}$ 22,6 + 26,2 ^c
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 45,9 ^b	$\begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{CCl}_2 \end{array}$ 18,4 ^b Kp ₁₂ : 84–87° $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}=\text{CCl}_2 \end{array}$ 17,4 + 18,4 ^c

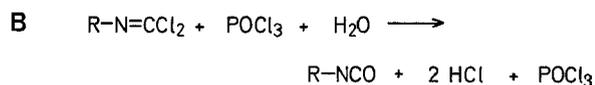
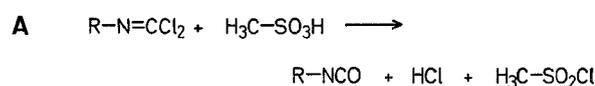
^a Mol % durch Destillation isoliert.

^b Mol % im Reaktionsgemisch, gaschromatographisch bestimmt.

^c Mol % *threo*- und *erythro*-Verbindung, gaschromatographisch bestimmt.

cis- und *trans*-1-Chlor-propen reagieren mit Chlor und Chlorcyan zu Gemischen von 1,2-Dichlor-propylisocyanid- und 1,1-Dichlor-isopropylisocyanid-dichloriden neben 1,1,2-Trichlor-propan. Zur Klärung des sterischen Verlaufs der Drei-Komponenten-Reaktion trägt der Befund bei, daß aus *cis*- und *trans*-1-Chlor-propen jeweils sowohl *threo*- als auch *erythro*-1,2-Dichlor-1-dichlormethylenamino-propan entsteht. Während bei der analogen Reaktion mit Cyclohexen ausschließlich *trans*-2-Chlor-1-dichlormethylenamino-cyclohexan gebildet wird, verläuft die Reaktion mit sterisch geringer fixierten Olefinen offenbar sterisch unspezifisch.

Die Isocyanid-dichloride können in zahlreiche andere Kohlensäureimid-Derivate umgewandelt werden; z.B. erhält man durch Umsetzung mit Methansulfonsäure (Methode A) oder Phosphoroxychlorid und Wasser (Methode B) in guten Ausbeuten die entsprechenden *Isocyanate*:

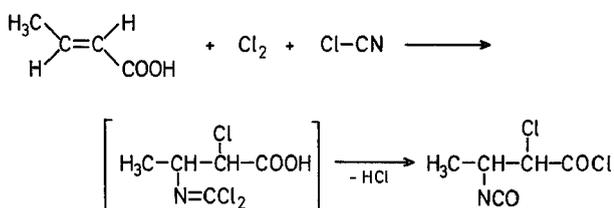


Tab. 2. Herstellung von aliphatischen Isocyanaten aus den entsprechenden Isocyanid-dichloriden

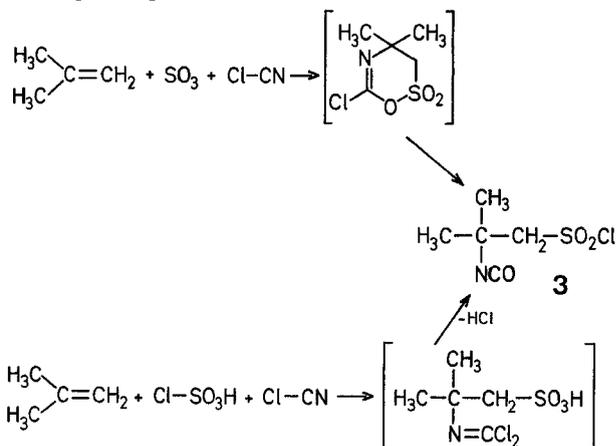
Isocyanat	Methode	Ausbeute [% d. Th.]	Siedebereich
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(NCO)-CH}_3$	B	74	Kp ₇₆₀ : 142–145°
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(NCO)-C}_2\text{H}_5$	B	94	Kp ₂₀ : 76°
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH(NCO)-CH=CH}_2$	B	80	Kp ₁₂ : 50–53°
$\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-NCO}$	B	77	Kp ₁₂ : 76–78°
Cl-CH=CH-NCO	A ^d	70	Kp ₇₆₀ : 98°

^d aus $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(N=CCl}_2\text{)-Cl}$ unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl.

Isocyanate erhält man unmittelbar, wenn man die Additionsreaktion mit solchen olefinischen Verbindungen ausführt, die Säuregruppen enthalten, oder elektrophile Reaktionspartner verwendet, die zum Einbau solcher Gruppen führen. So entsteht bei der Umsetzung von α , β -ungesättigten Carbonsäuren mit Chlor/Chlorcyan primär das entsprechende β -Chlor-alkylisocyanid-dichlorid, das beim Erhitzen des Reaktionsgemisches in einer intramolekularen Reaktion unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in $\sim 20\%$ iger Ausbeute in das α -Chlor- β -isocyanato-carbonsäurechlorid übergeht, z. B.:



Ein Isocyanat entsteht auch bei der Umsetzung von Isobuten mit Schwefeltrioxid und Chlorcyan. Diese Reaktion nimmt einen völlig anderen Verlauf als die Umsetzung eines Olefins mit Isocyanatoschwefelsäure-chlorid (OCN-SO₂Cl), dem Reaktionsprodukt aus Schwefeltrioxid und Chlorcyan; es entsteht in $\sim 50\%$ iger Ausbeute 2-Isocyanato-2-methyl-propansulfonsäure-chlorid (3). Bei Verwendung von Chlorschwefelsäure anstelle von Schwefeltrioxid verläuft die Umsetzung analog:



Als Nebenprodukt erhält man 2-Methyl-propen-3-sulfonsäure-chlorid und geringe Mengen Chlor-t-butylisocyanat.

1,2-Dichlor-1-dichlormethylenamino-äthan (1,2-Dichlor-äthylisocyanid-dichlorid): Man löst 500 mg Eisen(III)-chlorid in 1500 ml (30 Mol) Chlorcyan und leitet dann bei -5 bis -10° innerhalb von 4 Stunden 1180 g (16,6 Mol) Chlor und 1190 g (19 Mol) Vinylchlorid ein. Anschließend wird das überschüssige Chlorcyan bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert; Ausbeute: 2850 g (88% d. Th.) 1,2-Dichlor-1-dichlormethylenamino-äthan; Kp₁₁: 65–68°. Daneben erhält man 212 g 1,1,2-Trichlor-äthan.

Isocyanid-dichloride aus *cis*- und *trans*-1-Chlor-propen: Eine Lösung von 0,25 Mol *cis*- bzw. *trans*-1-Chlor-propen und 10 mg Eisen(III)-chlorid in 1 Mol Chlorcyan wird bei -5° mit 0,25 Mol Chlor umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird destilliert und das Destillat gaschromatographisch analysiert und in seine Komponenten aufgetrennt. Man erhält 3 isomere Isocyanid-dichloride (siehe Tabelle 1), deren verschiedene NMR-Spektren zwar den Strukturen entsprechen, jedoch keine Zuordnung zulassen. Das Massenspektrum erlaubt durch Auftreten der Fragmente CHClNCCl_2 und $\text{CH}_3\text{CHNCCl}_2$ die Zuordnung der Stellungs-isomeren.

2-Chlor-vinylisocyanat (Methode A): Zu 0,5 Mol 1,2-Dichlor-1-dichlormethylenamino-äthan läßt man unter Rühren 0,5 Mol Methansulfonsäure tropfen. Nach dem Abklingen der Reaktion werden die Reaktionsprodukte abdestilliert. Das Destillat wird bei Normaldruck fraktionierend über eine Kolonne destilliert; Ausbeute: 0,35 Mol (70% d. Th.); Kp₇₆₀: 98°.

1-Chlor-2-isocyanato-butan (Methode B): Zu 300 ml Phosphoroxychlorid läßt man bei 20° (Kühlung) 9 ml Wasser tropfen. Anschließend gibt man 94,5 g 1-Chlor-2-dichlormethylenaminobutan hinzu und erwärmt kurz auf 100°. Das Produkt wird durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne bei 20 Torr isoliert; Ausbeute: 63 g (93% d. Th.); Kp₂₀: 76°.

2-Isocyanato-2-methyl-propansulfonsäure-chlorid (3): Zu 5 Mol Chlorcyan gibt man bei 0° innerhalb von 45 Min. gleichzeitig 1,1 Mol Isobuten und eine Lösung von 1,0 Mol Schwefeltrioxid in 50 ml Dichlormethan. Hierbei sollen die Zuleitungsrohre in die flüssige Phase tauchen, um eine Gasphasen-Reaktion zu vermeiden. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Chlorcyan

abdestilliert. Der Rückstand wird bei einem Druck von < 1 Torr bis auf $\sim 150^\circ$ erhitzt, wobei das Isocyanat überdestilliert; Ausbeute: 93 g (47% d.Th.); $K_{p_{0,2}}$: $75-80^\circ$. Die Verbindung zeigt charakteristische Absorptionen bei 2255 cm^{-1} (NCO) und 1370 bzw. 1165 cm^{-1} (SO_2Cl).

Den Herren Drs. Heitzer, Niedrig und Wünsche der Abteilung Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer danke ich für die Ausführung und Interpretation der gaschromatographischen und spektroskopischen Untersuchungen.

Eingang: 7. Januar 1970

-
- ¹ D. ARLT, Niederl. Pat.-Anmeldung 6804554 (1968); DBP. Anmeldung P 1618401.3 (1967).
 - ² J. BEGER, K. GÜNTHER, J. VOGEL, J. prakt. Chem. **311**, 15 (1969).
 - ³ D. ARLT, unveröffentlicht [DBP.-Anmeldung P 1668089.0 (1968)].
 - ⁴ D. ARLT, H. HAGEMANN, unveröffentlicht [DBP.-Anmeldung P 1768229.0 (1968)].