

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

78. JAHRGANG

NR. 16 · SEITE 761–788

21. AUGUST 1966

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI<sup>1)\*</sup>

### Synthesen von Isocyanaten und Carbodiimiden

von DR. H. ULRICH UND DR. A. A. R. SAYIGH

THE UPJOHN COMPANY, CARWIN RESEARCH LABORATORIES,  
NORTH HAVEN, CONNECTICUT (USA)

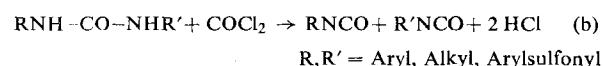
Durch Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe und 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffe mit Phosgen kann eine Anzahl bisher nicht beschriebener oder schwer zugänglicher Isocyanate und Sulfonylisocyanate dargestellt werden. Aus 1,3-disubstituierten Thioharnstoffen und 1-Aryl(oder Alkyl)sulfonyl-3-alkylthioharnstoffen erhält man Carbodiimide. Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid reagieren mit den Harnstoffderivaten nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie Phosgen. Oxalylchlorid setzt sich mit Harnstoffen unter Bildung von Parabansäurederivaten um, während es mit Thioharnstoffen 2-Imino-1,3-thiazolidin-4,5-dione liefert, die zu Thioparabansäurederivaten isomerisieren können.

#### I. Einführung

Es ist seit langem bekannt, daß man aus 1,3-disubstituierten Thioharnstoffen und Phosgen Isothiocyanate<sup>[1]</sup> und Carbodiimide<sup>[2]</sup> herstellen kann. Bei den 1,3-disubstituierten Harnstoffen war bisher nur die Phosgenierung von 1,3-Diphenylharnstoff oberhalb 150 °C zu Phenylisocyanat untersucht worden<sup>[3]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, daß sich auch andere 1,3-disubstituierte Harnstoffe mit Phosgen zu Isocyanaten umsetzen lassen. Wir entwickelten ein einfaches Reaktionsprinzip (Gleichungen (a) und (b)), das die Herstellung einer Anzahl von Mono- und Diisocyanaten ermöglicht, die bisher durch direkte Phosgenierung der entsprechenden primären Amine nicht zugänglich waren.

Um ein Isocyanat RNCO zu gewinnen, überführt man ein primäres Amin oder Sulfonamid mit einem leicht

zugänglichen Alkyl- oder Arylisocyanat R'NCO in das Harnstoffderivat, welches bei der anschließenden Phosgenierung RNCO und das Ausgangsisocyanat R'NCO liefert:



Die Gesamtreaktion entspricht also der Phosgenierung des reaktionsträgen oder der direkten Phosgenierung nicht zugänglichen Amins.

Eine andere Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe und Thioharnstoffe mit Phosgen, nämlich die Chlorierung, beschrieben Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger<sup>[4]</sup>. Sie erhielten Carbamidchloride  $\text{RHN}-\text{CCl}_2-\text{NHR}$  (anders formuliert Chlorformamidinium - chloride  $[\text{RHN}-\text{CCl}-\text{NHR}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ ), die sich zu Carbodiimiden dehydrochlorieren lassen. An Stelle von Phosgen sollten sich auch Thionylchlorid und Oxalylchlorid für die Chlorierung eignen<sup>[4]</sup>.

Wir haben gefunden, daß es weitgehend von den Substituenten abhängt, ob sich 1,3-disubstituierte Harnstoffe mit Phosgen, Thionylchlorid und Phosphorpenta-

[\*) Die Beiträge der vorangehenden drei Reihen sind gesammelt in drei Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London. — Band IV und V sind in Vorbereitung.

[1] S. J. Assony: The Chemistry of Isothiocyanates in Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press, New York 1961, Bd. I, S. 330.

[2] H. G. Khorana, Chem. Reviews 53, 145 (1953).

[3] W. Hentschel, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 1284 (1884).

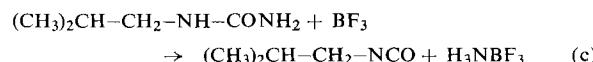
[4] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

chlorid zu Isocyanaten (über Allophansäurechloride) und/oder zu Chlorformamidinium-chloriden umsetzen (siehe Gleichungen (f), (j) und (k)).

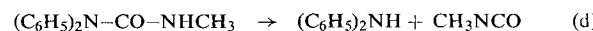
## II. Synthese von Isocyanaten

### 1. Eliminierung von Isocyanaten aus substituierten Harnstoffen

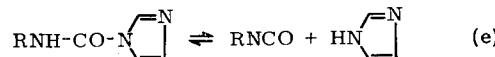
Isocyanate sollten aus Harnstoffderivaten leicht durch Eliminierung – also ohne Anwendung von Phosgen – zugänglich sein. Allerdings ist bei solchen Reaktionen nur ein Teil des Moleküls verwendbar. Die Eliminierung von NH<sub>3</sub>, die es z. B. gestattet, aus  $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff in guter Ausbeute  $\alpha$ -Naphthylisothiocyanat herzustellen<sup>[5]</sup>, gelingt nicht bei allen Harnstoffderivaten. Vor kurzem hat Sowa<sup>[6]</sup> auf diese Weise Isobutyl-isocyanat aus Isobutylharnstoff gewonnen.



Ein weiteres Beispiel ist die Darstellung von Methylisocyanat aus 3-Methyl-1,1-diphenylharnstoff<sup>[7]</sup>.



Obwohl Diphenylamin schwächer basisch ist als 3-Methyl-1,1-diphenylharnstoff, sind hohe Temperaturen (240–290 °C) für diese Eliminierung erforderlich. Dagegen dissoziieren Imidazol-1-carbonsäureamide, die man als Harnstoffderivate auffassen kann<sup>[8]</sup>, in geeigneten Lösungsmitteln bereits bei Zimmertemperatur.



Die Nachteile der Eliminierungsreaktionen (c)–(e) liegen in der Möglichkeit zur Rekombination beider Reaktionsprodukte und in der Ausnutzung nur eines Teils des Harnstoffderivats zur Isocyanatherstellung (z. B. entsteht in (d) pro Mol Methylisocyanat ein Mol Diphenylamin).

### 2. Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosgen<sup>[8a]</sup>

Die Phosgenierung 1,3-disubstituierter Harnstoffe (Gleichung (b)) könnte zwei Mol Isocyanat und zwei Mol Chlorwasserstoff ergeben (Beispiel: Phosgenierung von 1,3-Diphenylharnstoff<sup>[3]</sup>), wäre also wesentlich produktiver als die Eliminierung.

[5] J. Cymerman-Craig, M. Moyle u. R. A. White, J. chem. Soc. (London) 1956, 659.

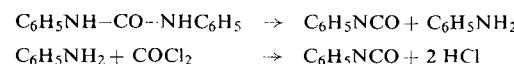
[6] F. J. Sowa, US-Pat. 3013045 (12. Dez. 1961), Chem. Abstr. 56, 8632 (1962).

[7] W. Sieffken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).

[8] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

[8a] Unter Mitarbeit von Dr. J. N. Tilley.

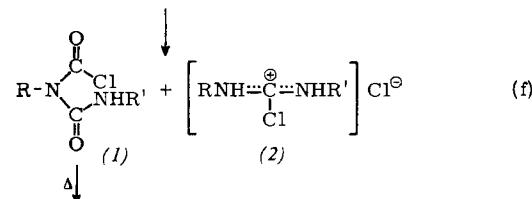
1,3-Diphenylharnstoff reagiert mit Phosgen erst oberhalb 150 °C. Vorher dissoziert die Verbindung, so daß die Reaktion einer Phosgenierung von Anilin entspricht<sup>[9, 10]</sup>:



Da 1,3-Diarylharnstoffe im allgemeinen unter Bildung von Isocyanaten schmelzen, sollte man annehmen, daß die Reaktion mit Phosgen sich generell durchführen läßt.

Die stärker basischen 1,3-Dialkylharnstoffe reagieren bereits bei Zimmertemperatur mit Phosgen, allerdings sollen dabei Chlorformamidinium-chloride (2) entstehen<sup>[4]</sup>, die zur Herstellung von Isocyanaten ungeeignet sind.

Wir haben nun gefunden, daß 1,3-Dialkylharnstoffe überraschenderweise mit einem Mol Phosgen bereits bei Zimmertemperatur zu 2,4-Dialkylallophansäurechloriden (1) und/oder 1,3-Dialkylchlorformamidinium-chloriden (2) reagieren<sup>[11]</sup>.



R, R' = Alkyl

Bei den bisher untersuchten 1,3-Dialkylharnstoffen zeigte sich, daß bei Alkylsubstituenten mit einem primären Kohlenstoffatom in Nachbarstellung zum Stickstoff vorwiegend der Stickstoff unter Bildung der Allophansäurechloride (1) angegriffen wird. Ist dagegen das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom sekundär, entstehen fast ausschließlich Chlorformamidinium-chloride (2) durch Angriff am Sauerstoff. In Tabelle 1 sind die Ausbeuten an (1) und (2) unter gleichen Reaktionsbedingungen zusammengestellt. (RNH-CO-NHR' und Phosgen wurden bei 2 °C in 1,2-Dichloräthan umgesetzt.) Außer 1,3-Dialkylharnstoffen wurde zum Vergleich auch 1-Butyl-3-phenylharnstoff eingesetzt.

Tabelle 1. Bildung von (1) und (2) nach Gleichung (f).

Verb.	R	R'	Ausb. (1) [%]	Ausb. (2) [%]
(a)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	71	28
(b)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70,5 (V, I) [a]	24
(c)	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	69	28
(d)	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	6,7	75,6 [b]
(e)	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	12,5	77,8
(f)	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	≈100	—

[a] Eine Arbeitsvorschrift befindet sich in Abschnitt V, 1.

[b] Außerdem 8,2 % (4), R = R' = i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Die physikalischen Eigenschaften einiger 2,4-substituierter Allophansäurechloride (1) sind in Tabelle 2 beschrieben.

[9] H. Eckenroth u. M. Wolf, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1463 (1893).

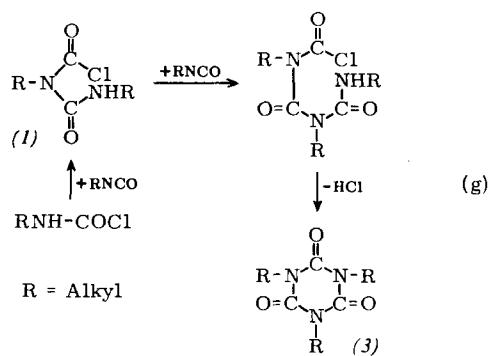
[10] W. B. Bennet, J. H. Saunders u. E. E. Hardy, J. Amer. chem. Soc. 75, 2101 (1953).

[11] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh u. J. N. Tilley, J. org. Chemistry 29, 2401 (1964).

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften 2,4-disubstituierter Allophansäurechloride  $\text{RN}(\text{COCl})\text{CO}-\text{NHR}'$  (1)

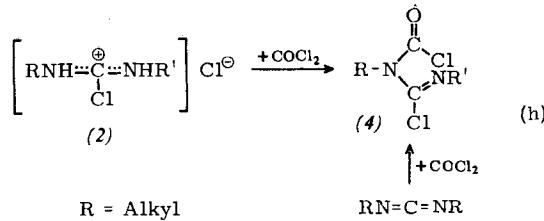
Verb.	$\text{Fp}$ [°C]	$\text{Kp}$ [°C/Torr]	$\tilde{\nu}_{\text{NH}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
(1a)	36	54/0,15	3355	1740
(1b)	—	98/0,5	3310	1718
(1c)	68–69		3345	1745
(1d)	63		3310	1725
(1e)	127–128		3390	1718
(1f)	40–44		—	—

Wie erwartet zerfallen die Verbindungen (1) beim Erhitzen in einem inertem Lösungsmittel oberhalb 100 °C in Isocyanat und HCl<sup>[12]</sup>. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ (vgl. Arbeitsvorschrift V, 2). Enthalten die Lösungen mehr als 10 % (1) oder gar kein Lösungsmittel, so bilden sich beim Erhitzen neben den Isocyanaten die Isocyanurate (3). Sie entstehen durch Reaktion der entstandenen Isocyanate mit den 2,4-disubstituierten Allophansäurechloriden.



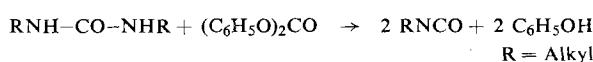
Da 2,4-Dimethyl- und 2,4-Di-n-butylallophansäurechlorid auch beim Erhitzen äquimolarer Mengen des entsprechenden Carbamidsäurechlorids und Isocyanats in etwa 50-proz. Ausbeute erhalten wurden, ist die Bildung von Isocyanuraten (3) bei der Phosgenierung von Monoalkylaminen höchstwahrscheinlich auf die Reaktionen (f) und (g) zurückzuführen. Ein Phosgenüberschuss ist bei Reaktion (f) zu vermeiden, da die als Nebenprodukt entstehenden Chlorformamidinium-chloride (2) unter Bildung von N,N'-Dialkylchlorformamidin-N-carbonylchloriden (4) weiterreagieren<sup>[13]</sup>. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch unabhängige Synthese aus Carbodiimiden und Phosgen sichergestellt<sup>[13, 14]</sup>.

An Stelle von Phosgen kann auch Diphenylcarbonat verwendet werden. Beispielsweise haben vor kurzem Morschel und Skopalik<sup>[15]</sup> Alkylisocyanate aus 1,3-Dialkylharnstoffen und Diphenylcarbonat dargestellt. Auch hier lieferten Dialkylharnstoffe, deren Stickstoffatome primäre Kohlenstoffatome tragen, wesentlich höhere Ausbeuten an Isocyanat als Ver-



	$\text{Kp}$ [°C/Torr]	$\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
(4a) R = R' = n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (V, 3)	86/0,5	1745	1670
(4b) R = R' = c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	140–142/0,8	1745	1670

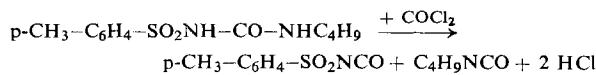
bindungen mit sekundären Kohlenstoffatomen neben den Stickstoffatomen.



Die Verwendung von Carbonaten an Stelle von Phosgen hat jedoch den Nachteil, daß die Reaktionsprodukte leicht miteinander reagieren.

### 3. Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen mit Phosgen

Bei der Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen mit Phosgen erfolgt auf Grund des Säurecharakters des Protons in Nachbarstellung zur Sulfonyl-Gruppe ein Angriff ausschließlich am alkylsubstituierten Stickstoff, und die gebildeten Allophansäurechloride zerfallen sofort in die entsprechenden Isocyanate und Chlorwasserstoff. So erhielten wir aus 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylharnstoff mit Phosgen p-Toluolsulfonylisocyanat und n-Butylisocyanat in guten Ausbeuten (siehe Abschnitt V, 4).



Die Reaktion tritt oberhalb 50 °C ein; es ist nur ein geringer Phosgenüberschuß für eine vollständige Umsetzung erforderlich. Diese Reaktion eignet sich als zweiter Schritt der Herstellung von Isocyanaten aus Aminen, die nicht direkt phosgeniert werden können und deshalb in Harnstoffderivate übergeführt werden müssen. Ein Beispiel ist die Phosgenierung von 1-p-Toluolsulfonyl-3-äthoxyäthylharnstoff, die das gewünschte Äthoxyäthylisocyanat in guter Ausbeute liefert.

Da Alkylisocyanate wesentlich niedriger als Sulfonylisocyanate sieden, sind sie leicht von diesen durch fraktionierende Destillation zu trennen. Tabelle 3 zeigt Beispiele.

Tabelle 3. Darstellung von Sulfonylisocyanaten  $\text{RSO}_2\text{NCO}$  und Isocyanaten  $\text{R}'\text{NCO}$  durch Umsatz von 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen  $\text{RSO}_2\text{NH-CO-NHR}'$  mit Phosgen.

R	$\text{Kp}$ [°C/Torr]	Ausb. [%]	R'	$\text{Kp}$ [°C/Torr]	Ausb. [%]	Temp. [°C]
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91–92/0,5	88,8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	115	85	130 [a]
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91–92/0,5	84,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	140–142	76	80–150 [b]
p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92–93/0,4	57,9	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	83–84	70	130 [a]

[a] Lösungsmittel: Chlorbenzol; [b] o-Dichlorbenzol.

[12] A. A. R. Sayigh, J. N. Tilley u. H. Ulrich, J. org. Chemistry 29, 3344 (1964).

[13] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 28, 1427 (1963).

[14] P. Fischer, DBP 1131661; (20. Juni 1962), Farbenfabriken Bayer A.G., Chem. Abstr. 58, 1401 (1963).

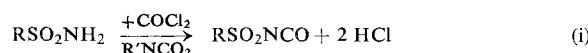
[15] H. Morschel u. C. Skopalik, DBP 1154090 (12. Sept. 1963), Farbenfabriken Bayer A.G., Chem. Abstr. 60, 2758 (1964).

Die direkte Phosgenierung der Sulfonyamide zur Darstellung der Sulfonylisocyanate ist mit Schwierigkeiten verbunden. So reagieren z. B. Sulfonyamide mit Phosgen erst oberhalb 200 °C; dabei wird bereits die S–N-Bindung gespalten, und die Ausbeuten sind unbefriedigend. Die von Krzikalla<sup>[16]</sup>

[16] H. Krzikalla, DBP 817602 (18. Okt. 1951), BASF, Chem. Abstr. 47, 2206 (1953).

angegebenen Ausbeuten von über 80 % konnten von anderen Autoren nicht bestätigt werden [17].

Die bisher schwer zugänglichen Arylsulfonylisocyanate sind nun durch die beschriebene Phosgenierung der 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffe leicht zu erhalten. Noch bequemer ist es, nicht die Sulfonylharnstoffe einzusetzen, sondern den Sulfonamiden katalytische Mengen eines Isocyanats zuzusetzen.



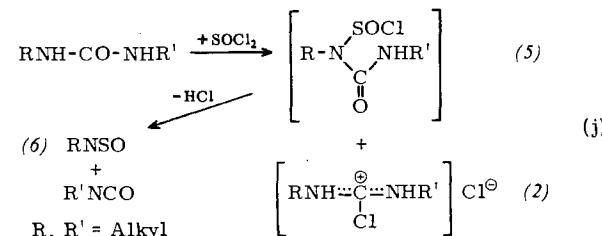
In Tabelle 4 sind die zum größten Teil erstmals dargestellten Sulfonylisocyanate aufgeführt.

Tabelle 4. Darstellung von Sulfonylisocyanaten  $\text{RSO}_2\text{NCO}$  nach Gleichung (i). Katalysator: n-Butylisocyanat [18], Lösungsmittel: siedendes Chlorbenzol, bei den Nitrobenzolsulfonylisocyanaten: siedendes o-Dichlorbenzol.

R	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
$\text{C}_6\text{H}_5$		79–83/0,7	85,8 (V, 5)
$4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$		91–92/0,5	92,5
$2,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$		95–97/0,5	60,5
$4\text{-F-C}_6\text{H}_4$		94–95/0,5	73
$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$		92–93/0,4	89
$2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$		118–120/0,5	32
$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$		128–130/0,6	91,3
$4\text{-Br-C}_6\text{H}_4$	38–40	117–120/1,2	89,5
$4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$		130–133/0,4	87,8
$4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	70–73	137–143/0,4	81,1 (V, 6)
$3\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	84–86	152–153/1,0	78

#### 4. Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Thionylchlorid

Bei der Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Thionylchlorid wurden die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei der Reaktion mit Phosgen beobachtet. Harnstoffe mit primären Alkylgruppen werden vorzugsweise am Stickstoff angegriffen, während Harnstoffe mit sekundären Alkylgruppen am Sauerstoff reagieren. Da die Zwischenprodukte (5) bereits bei Zimmertemperatur dehydrochloriert werden, entstehen Mischungen, die neben Chlorformamidinium-chloriden (2) Isocyanate und Sulfinylamine (6) enthalten.



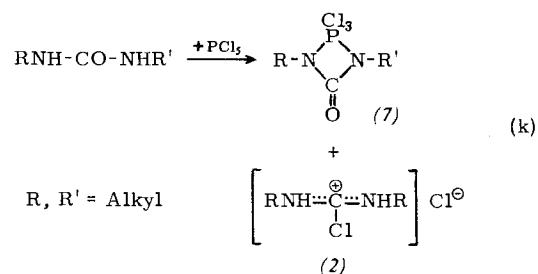
Aus 1,3-Di-n-butylharnstoff entstand n-Butylisocyanat in 88-proz. Ausbeute. Die Ausbeuten an Sulfinylamino sind etwas geringer, da die Substanz zum Teil mit dem entwickelten Chlorwasserstoff reagiert (vgl. Abschnitt V, 7).

[17] C. King, J. org. Chemistry 25, 352 (1960); F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).

[18] Beim Ersatz des n-Butylisocyanats durch Phenyl- und Cyclohexylisocyanat wurden annähernd gleiche Ausbeuten erhalten.

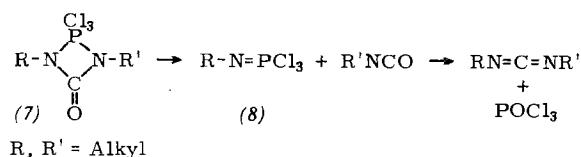
#### 5. Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosphorpentachlorid

Mit Phosphorpentachlorid reagieren 1,3-disubstituierte Harnstoffe mit primären Alkylsubstituenten ebenfalls bevorzugt am Stickstoff. So wurden 1,3,2-Diazaphosphetidinone (7) erstmalig hergestellt (vgl. Abschnitt V, 8) [19, 21]. Handelt es sich dagegen um 1,3-disubstituierte Harnstoffe mit sekundären Alkylgruppen, so entstehen die 1,3,2-Diazaphosphetidinone nur in untergeordnetem Maße, und als Hauptprodukte erhält man wieder Chlorformamidinium-chloride (2).



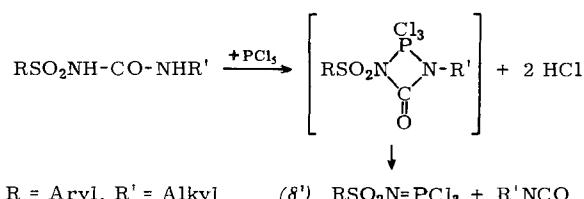
Diese Verbindungen mit gespanntem Vierring haben ihre charakteristische  $\text{C=O}$ -Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1785 \text{ cm}^{-1}$ .

Beim Erhitzen zerfallen die Diazaphosphetidinone (7) in Trichlorphosphazene (8) und Isocyanate, die miteinander unter Bildung von Carbodiimiden und Phosphoroxidtrichlorid reagieren [20]



#### 6. Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen mit Phosphorpentachlorid

Bei 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen konnten die Vierringzwischenprodukte der Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  nicht isoliert werden, dagegen wurden die Zerfallsprodukte in guter Ausbeute erhalten [21]. Die gebildeten Sulfonyltrichlorphosphazene (8') reagieren nicht mit den Isocyanaten (vgl. Abschnitt V, 9).



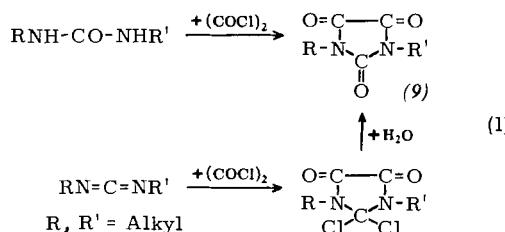
[19] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[20] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 74, 900 (1962), Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962); J. chem. Soc. (London) 1963, 5558.

[21] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 30, 2779 (1965).

## 7. Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Oxalylchlorid

Der Vollständigkeit halber soll hier auch die Reaktion von Oxalylchlorid mit 1,3-Dialkylharnstoffen aufgeführt werden. Im Gegensatz zur Reaktion mit Phosgen entstehen ausschließlich 1,3-disubstituierte Parabansäuren (9); eine Chlorierung zu Chlorformamidinium-chloriden wurde nicht beobachtet. Die Struktur der erhaltenen Parabansäurederivate wurde durch IR-Spektroskopie und unabhängige Synthese aus Carbodiimiden und Oxalylchlorid<sup>[22]</sup> sichergestellt.



Biltz und Topp<sup>[23]</sup> erhielten bereits 1913 aus 1,3-Dimethyl- und 1,3-Diäthylharnstoff die Derivate der Parabansäure (9). Wir stellten fest, daß auch aus Harnstoff mit sekundären und tertiären Alkylsubstituenten nur Parabansäurederivate entstehen. Säureamide konnten kürzlich mit Oxalylchlorid in Acylisocyanate übergeführt werden<sup>[24]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften der synthetisierten 1,3-disubstituierten Parabansäuren sind in Tabelle 5 zusammengegestellt.

Tabelle 5. Bildung 1,3-disubstituierter Parabansäurederivate (9),  
 $R = R'$ , nach Gleichung (I).

R	Fp [°C]	Ausb. [%]
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	88–90	99
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	28–29	81,4
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	95	95,6 (V, 10)
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	174–175	96

Aus 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen und Oxalylchlorid wurden ebenfalls nur 1,3-disubstituierte Parabansäuren erhalten [9],  $R = R''SO_2$ . Die Reaktion gelingt bei gelindem Erwärmen; die Ausbeuten sind nahezu quantitativ [25, 26].

### III. Synthese von Diisocyanaten

## 1. Reaktion cyclischer Harnstoffe mit Phosgen [8a]

Da die indirekten Methoden zur Synthese von Diisocyanaten nur dann eine Rolle spielen, wenn eine direkte Phosgenierung der Diamine nicht möglich ist, haben wir uns auf die Synthese der kurzkettigen Alkyldiisocyanate beschränkt. Kurzkettige Alkyldiamine werden nämlich bei der direkten Phosgenierung in polymeren Harnstoffe überführt<sup>[7]</sup>.

[22] H. D. Stachel, Angew. Chem. 71, 246 (1959).

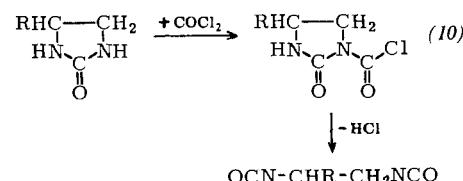
[23] H. Biltz u. E. Topp, Chem. Ber. 46, 1387 (1913).

[24] A. J. Speziale u. L. R. Smith, J. org. Chemistry 27, 3742 (1962).

[25] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 30, 2781 (1965).

[26] P. J. Stoffel, J. org. Chemistry 29, 2794 (1964).

Wie 1,3-Dialkylharnstoffe reagieren die cyclischen Fünfringharnstoffe (2-Imidazolidinone) mit Phosgen fast ausschließlich am Stickstoff unter Bildung der cyclischen Allophansäurechloride (2-Imidazolidinon-1-carbonylchloride) (10) [11] (vgl. Abschnitt V, 11). Die Dehydrochlorierung gelingt in Gegenwart eines HCl-Akzeptors (z. B. Triäthylamin) bereits bei Zimmertemperatur. Die thermische Spaltung zu den Diisocyanaten kann im Gegensatz zu der der offenkettigen Allophansäurechloride durch katalytische Mengen von Lewis-säuren, z. B.  $\text{FeCl}_3$ , und tertiären Aminen wie Kollidin beschleunigt werden [12] (vgl. Abschnitt V, 12).

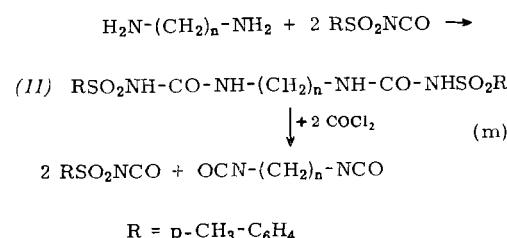


Da die cyclischen Harnstoffe leicht aus 1,2-Alkylen-diaminen und CO<sub>2</sub> zugänglich sind, ist somit eine einfache industrielle Herstellung der Alkyldiisocyanate möglich.

## 2. Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylharnstoffen mit Phosgen

Bei der Phosgenierung längerkettiger Alkylen diamine, z. B. 1,6-Diaminohexan, treten ebenfalls Schwierigkeiten auf. Auf Grund der Schwerlöslichkeit der Alkylen diamin-dihydrochloride sind eine lange Reaktionszeit und ein erheblicher Phosgenüberschuß erforderlich. Die langen Reaktionszeiten tragen außerdem zur Bildung lästiger Nebenprodukte bei. So entstehen z. B.  $\omega$ -Chlor-alkyl-isocyanate, die nur durch gute Fraktionierung entfernt werden können<sup>[7]</sup>. Die monofunktionellen Nebenprodukte müssen vor Verwendung der Diisocyanate zur Herstellung von Polyurethanen unbedingt abgetrennt werden.

Aus Alkyldiaminen und Sulfonylisocyanaten entstehen die 1,1'-Alkylen-bis(3-arylsulfonylharnstoffe) (11) in nahezu quantitativer Ausbeute [27]. Diese Verbindungen reagieren nun im Gegensatz zu den freien Aminen leicht und nur mit einem geringen Überschuß an Phosgen [28].



In Tabelle 6 sind die nach Gleichung (m) hergestellten Alkylen-diisocyanate aufgeführt.

[27] E. Habicht, US-Pat. 2962530 (29. Nov. 1960), Cilag-Chemie, Chem. Abstr. 55, 1750g (1961).

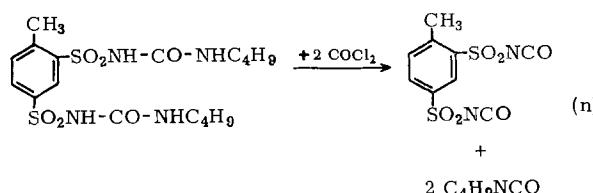
[28] H. Ulrich, B. Tucker u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry, im Druck.

Tabelle 6. Darstellung von Alkylendiisocyanaten nach Gleichung (m) [c].

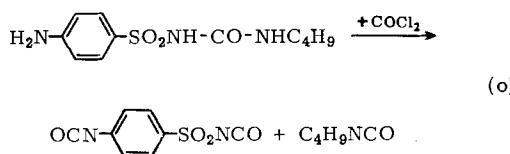
n	OCN(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NCO Ausb. [%]	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> NCO Ausb. [%]	Temp. [°C]
3	40,0	75,6	127–130 [a]
4	62,7	70,8	127–130 [a]
4	75,0	78,0	170–180 [b]
6	95,5	67,0	130–140 [b]

[a] Lösungsmittel: Chlorbenzol; [b] o-Dichlorbenzol.  
[c] Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt. (Trägergas: He; Säulenfüllung: Silikongummi; Säulenlänge: 1,8 m; Gerät: F & M Model 720.)

Die Phosgenierung einer Bis-sulfonylverbindung ermöglichte es uns auch, das erste Bis-(sulfonylisocyanat) zu synthetisieren<sup>[29]</sup> (Gleichung (n)).



Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung interessanter Verbindungen bietet die direkte Phosgenierung von Sulfanilylharnstoffen. Es entstehen dabei difunktionelle Verbindungen, in denen die Sulfonylisocyanatgruppe erheblich reaktionsfähiger als die Isocyanatgruppe ist, obwohl deren Reaktionsfähigkeit durch die Sulfonylisocyanatgruppe erhöht wird. Durch Substituenten am Benzolkern (z. B. OCH<sub>3</sub>) kann die Reaktionsfähigkeit der Isocyanatgruppe am Benzol noch weiter herabgesetzt werden.



In Tabelle 7 sind die physikalischen Eigenschaften einiger Isocyanatbenzolsulfonylisocyanate zusammengestellt.

Tabelle 7. Isocyanatbenzolsulfonylisocyanate (12), dargestellt analog Gleichung (o).

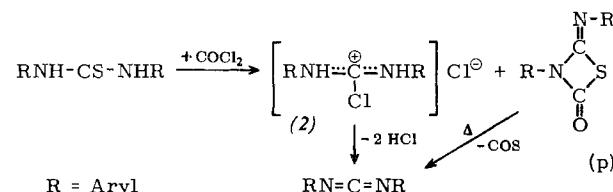
X				(12)	
R	R'	X	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
NCO	H	H	40–44	115–120/0,4	64,3 (V, 13)
H	NCO	H		135–136/1,1	45,7
NCO	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>		160–181/0,09–1,0	31

#### IV. Synthese von Carbodiimiden

##### 1. Reaktion 1,3-disubstituierter Thioharnstoffe mit Phosgen

Die „Entschwefelung“ 1,3-disubstituierter Thioharnstoffe ist die klassische Darstellungswweise von Carbodiimiden. Als besonders brauchbares Entschwefelungsmittel hat sich Phosgen erwiesen, das mit aliphatisch und aromatisch substituierten Thioharnstoffen bereits bei Zimmertemperatur reagiert (vgl. Abschnitt V, 14). Während aliphatische Thioharnstoffe Chlorformamidinium-chloride (2) bilden, entstehen aus aromatischen

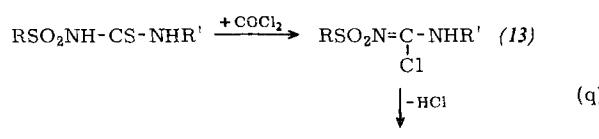
Thioharnstoffen auch Thiazetidinone als Nebenprodukte<sup>[30]</sup>. Ein Angriff am Stickstoff wurde nicht beobachtet.



Da die Basizität des Stickstoffs in den aromatischen Chlorformamidinium-chloriden erheblich herabgesetzt ist, verlieren sie bereits beim Erhitzen Chlorwasserstoff<sup>[31]</sup>. Bei der direkten Phosgenierung oberhalb 100 °C entstehen Isothiocyanate als Nebenprodukte. Ein Überschuß von Phosgen ist zu vermeiden, da Chlorformamidinium-chloride nach Gleichung (h) leicht in N-Carbonyl-chloride übergeführt werden können<sup>[13]</sup>. An Stelle des Phosgens kann auch Phosphorpentachlorid zur Überführung der Thioharnstoffe in die Chlorformamidinium-chloride eingesetzt werden. Allerdings entsteht dabei Phosphorsulfidtrichlorid, das möglichst vor der Freisetzung der Carbodiimide entfernt werden sollte<sup>[32]</sup>.

##### 2. Reaktion von 1-Aryl(oder Alkyl)sulfonyl-3-alkylthioharnstoffen mit Phosgen

Die Reaktion der 1,3-disubstituierten Thioharnstoffe mit Säurechloriden ist auf Sulfonylthioharnstoffe übertragbar. So wurden durch Umsetzung von 1-Aryl(oder Alkyl)sulfonyl-3-alkylthioharnstoffen mit Phosgen in guten Ausbeuten Sulfonylchlorformamidine (13) erhalten (vgl. Abschnitt V, 15). Durch Erhitzen oder durch Verwendung eines HCl-Akzeptors können sie leicht in Sulfonylcarbodiimide übergeführt werden<sup>[33,34]</sup> (vgl. Tabelle 8). Wie erwartet reagiert Phosphorpentachlorid analog.



R = Aryl, Alkyl; R' = Alkyl      RSO<sub>2</sub>N=C=NR' (14)

Tabelle 8. Sulfonylcarbodiimide (14), dargestellt nach Gleichung (q).

R	R'	Kp [°C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>24,5</sup>	Ausb. [%]
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98–100/0,5	1,4830	68,0
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	92/0,25	1,4812	73,3
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	103–105/0,3	1,4798	79,5 (V, 16)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	139–144/0,2	1,5500	47,6
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	147–151/0,25	1,5475	40,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	151–155/0,1	1,5380	40,0
p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	159–162/0,2	1,5412	47,3

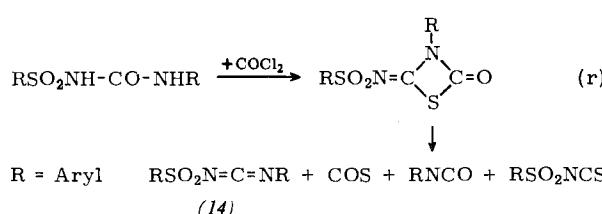
[29] Nach Abschluß unserer Arbeiten beschrieben J. Smith jr., T. K. Brotherton u. J. W. Lynn, J. org. Chemistry 30, 1260 (1965), die Herstellung des p-Isocyanatbenzolsulfonylisocyanats sowie einiger Bis-(sulfonylisocyanate) durch direkte Phosgenierung der Sulfonamide in Nitrobenzol.

[30] W. Will, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1486 (1881).

[31] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, US-Pat.-Anm. 255169.

[32] Phosphorsulfidtrichlorid reagiert in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit Carbodiimiden.

1-Arylsulfonyl-3-arylthiopharnstoffe reagieren mit Phosgen unter Bildung von 4-Sulfonylimino-1,3-thiazetidin-2-onen (vgl. Abschnitt V, 17). Im Gegensatz zu den von Will<sup>[30]</sup> aus 1,3-Diarylthiopharnstoffen erhaltenen Thiazetidinonen zerfallen die Sulfonylderivate unter Bildung der vier erwarteten Produkte<sup>[34]</sup>.



### 3. Reaktion 1,3-disubstituierter Thiopharnstoffe mit Oxalylchlorid

1,3-Dialkylthiopharnstoffe bilden mit Oxalylchlorid nur Parabansäurederivate<sup>[25]</sup> (vgl. Abschnitt II, 7). Biltz und Topp<sup>[23]</sup> erhielten aus 1,3-disubstituierten Thiopharnstoffen und Oxalylchlorid in geringer Ausbeute 2-Thioparabansäurederivate. Dieses Ergebnis ist überraschend, denn unseres Erachtens reagieren Thiopharnstoffe mit Säurehalogeniden in allen Fällen am Schwefel. Aus Thiopharnstoffen und Oxalylchlorid erhielten wir 2-Imino-1,3-thiazolidin-4,5-dione in guter Ausbeute<sup>[25]</sup> (vgl. Tabelle 9) (Reaktionsbedingungen: RHN-CS-NHR' und Oxalylchlorid wurden unter Kühlung und folgendem kurzen Erhitzen – 30 min., ca. 84–86 °C – in 1,2-Dichloräthan umgesetzt).

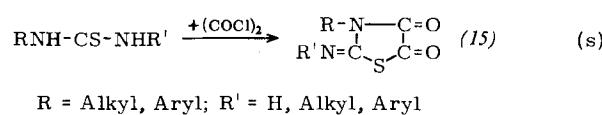
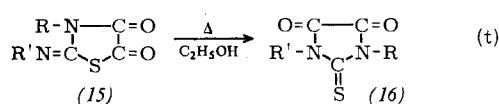


Tabelle 9. 2-Imino-1,3-thiazolidin-4,5-dione (15), dargestellt nach Gleichung (s).

R	R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	208–209	63
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	204–205	49
c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	204–205	46,1
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	130	80,6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	129–130	76,5 (V, 18)

Die 2-Iminothiazolidin-4,5-dione (15) isomerisieren bereits beim Erwärmen in Alkohol zu den Thioparabansäurederivaten (16), die Biltz und Topp<sup>[23]</sup> sowie Stofel<sup>[26]</sup> erhielten.

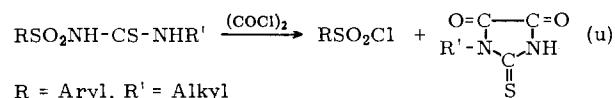


[33] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 781 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[34] H. Ulrich, B. Tucker u. A. A. R. Sayigh, Tetrahedron 22, 1565 (1966).

### 4. Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylthiopharnstoffen mit Oxalylchlorid

Bei der Reaktion von 1-Arylsulfonyl-3-alkylthiopharnstoffen mit Oxalylchlorid entstehen nach Gleichung (u) Sulfonylchloride und Alkylthioparabansäuren.



Vermutlich handelt es sich auch hier um eine Isomerisierung der primär gebildeten Iminothiazolidindione beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung (vgl. Abschnitt IV, 3).

## V. Arbeitsvorschriften

### 1. N,N'-Di-n-butylallophansäurechlorid (1b)<sup>[11]</sup>

56 g (0,3 Mol) 1,3-Di-n-butylthiopharnstoff in 216 ml Benzol werden tropfenweise in eine Lösung von 73,3 g (0,74 Mol) Phosgen in 300 ml Benzol bei 8–10 °C eingetragen. Zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs wird Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet. Nach Erhitzen zum Siedepunkt (zur Entfernung überschüssigen Phosgens) wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand (70,7 g) besteht aus nahezu reinem N,N'-Di-n-butylallophansäurechlorid (Ausbeute 93 %). Durch Vakuumdestillation kleiner Mengen (ca. 2 g) kann ein analysenreines Produkt, Kp = 98 °C/0,5 Torr; nD<sup>25</sup> = 1,4662, erhalten werden (vgl. Abschnitt II, 2).

### 2. n-Butylisocyanat aus N,N'-Di-n-butylallophansäurechlorid<sup>[12]</sup>

11,7 g (0,05 Mol) N,N'-Di-n-butylallophansäurechlorid in 235 g o-Dichlorbenzol werden bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung erhitzt (etwa 2 Std.). Es ist dabei vorteilhaft, Stickstoff zur Entfernung des gebildeten Chlorwasserstoffs durch die Reaktionsmischung zu leiten. Fraktionierende Destillation (zur Trennung vom Lösungsmittel) ergab 9 g (91 %) n-Butylisocyanat, Kp = 115 °C (vgl. Abschnitt II, 2).

### 3. N,N'-Di-n-butylchlorformamidin-N-carbonylchlorid<sup>[13]</sup>

In eine Lösung von 30,2 g (0,16 Mol) 1,3-Di-n-butylthiopharnstoff in 600 ml Benzol wird bis zur Beendigung der exothermen Reaktion Phosgen eingeleitet (Temperatur 21,5 bis 33,5 °C). Nach Entfernung des überschüssigen Phosgens mit Stickstoff wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand (39 g; 96,3 %) besteht aus nahezu reinem N,N'-Di-n-butylchlorformamidin-N-carbonylchlorid, das durch Vakuumdestillation kleiner Anteile weiter gereinigt werden kann (Kp = 86 °C/0,5 Torr; nD<sup>25</sup> = 1,4718) (vgl. Abschnitt II, 2).

### 4. p-Toluolsulfonylisocyanat und n-Butylisocyanat aus 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylthiopharnstoff

In 1350 ml Chlorbenzol werden 270 g (1 Mol) 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylthiopharnstoff eingetragen. Man entfernt Feuchtigkeitsspuren durch azeotrope Destillation und leitet anschließend 148,5 g (1,5 Mol) Phosgen in etwa 2,5 Std. bei 80–100 °C ein. Nach dem Erhitzen zum Siedepunkt und Durchleiten von Stickstoff (30 min) wird das gebildete n-Butylisocyanat mit dem Lösungsmittel abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 168,5 g (85,6 %) p-Toluolsulfonylisocyanat, Kp = 119–120 °C/4 Torr. Das

n-Butylisocyanat ( $K_p = 115^\circ\text{C}$ , Ausbeute 90 %) kann durch fraktionierende Destillation vom Lösungsmittel getrennt werden (vgl. Abschnitt II, 3).

### 5. Benzolsulfonylisocyanat

In eine Lösung von 78 g (0,5 Mol) Benzolsulfonsäureamid in 588 ml Chlorbenzol werden nach Entfernung von Feuchtigkeitsspuren durch azeotrope Destillation 9,9 g (0,1 Mol) n-Butylisocyanat als Katalysator bei  $75^\circ\text{C}$  eingetragen. Dann werden etwa 99 g (1 Mol) Phosgen während 100 min bei  $129\text{--}130^\circ\text{C}$  eingeleitet. Um überschüssiges Phosgen zu entfernen, leitet man Stickstoff durch die Lösung (30 min) und destilliert anschließend das Lösungsmittel ab, das den regezierten Katalysator enthält. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 78 g (85,8 %) Benzolsulfonylisocyanat,  $K_p = 79\text{--}83^\circ\text{C}/0,7 \text{ Torr}$  (vgl. Abschnitt II, 3).

### 6. p-Nitrobenzolsulfonylisocyanat

In eine Suspension von 20,2 g (0,1 Mol) p-Nitrobenzolsulfonsäureamid in 200 ml o-Dichlorbenzol werden 3,96 g (0,04 Mol) n-Butylisocyanat eingetragen. Anschließend leitet man 46 g (0,46 Mol) Phosgen während 46 min bei  $176\text{--}180^\circ\text{C}$  ein. Nach Entfernung des überschüssigen Phosgens mit Stickstoff wird das Lösungsmittel, das den Katalysator enthält, im Vakuum abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 18,5 g (81,1 %) p-Nitrobenzolsulfonylisocyanat,  $K_p = 137\text{--}143^\circ\text{C}/0,4 \text{ Torr}$ ;  $F_p = 70\text{--}73^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt II, 3).

### 7. n-Butylisocyanat und n-Butylsulfonylamin (6), $R = C_4H_9$ , aus 1,3-Di-n-butylharnstoff und Thionylchlorid

In eine Suspension von 8,6 g (0,05 Mol) 1,3-Di-n-butylharnstoff in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 6,0 g (0,05 Mol) Thionylchlorid eingetragen. Nach 4 Std. Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes ergab eine Mischung von 4,34 g (88 %; bestimmt durch Di-n-butylamin-Titration) n-Butylisocyanat,  $K_p = 115^\circ\text{C}$ , sowie 4,6 g (77 %) n-Butylsulfonylamin,  $K_p = 116^\circ\text{C}$  ( $\tilde{\nu}_{\text{asNSO}}: 1235 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{\text{NSO}}: 1110 \text{ cm}^{-1}$ ), die nicht durch Fraktionierung getrennt werden konnte (vgl. Abschnitt II, 4).

### 8. 2,2,2-Trichlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidinon (7), $R = R' = CH_3$ [21]

In die Suspension von 13,2 g (0,15 Mol) 1,3-Dimethylharnstoff in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 33,3 g (0,16 Mol) Phosphorpentachlorid gegeben. Die Mischung wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernung des Chlorwasserstoffs mit Stickstoff (20 min) wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 24,1 g (71,9 %) 2,2,2-Trichlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaphosphetidinon,  $K_p = 78\text{--}79^\circ\text{C}/1,5 \text{ Torr}$  (vgl. Abschnitt II, 5).

### 9. p-Toluolsulfonyltrichlorphosphazene (8'), $R = CH_3\text{--}C_6H_4$ , und n-Butylisocyanat aus 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylharnstoff und Phosphorpentachlorid [21]

2,7 g (0,01 Mol) 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylharnstoff und 2,1 g (0,01 Mol) Phosphorpentachlorid in 40 ml Tetrachlorkohlenstoff werden 60 min unter Rückfluß erhitzt. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels, das 0,8 g (80,8 %) n-Butylisocyanat enthielt (durch Titration mit Di-n-butylamin ermittelt) und Kristallisieren des Rückstandes aus Tetrachlorkohlenstoff gewann man 2,35 g (77 %) p-Toluolsulfonyltrichlorphosphazene,  $F_p = 88\text{--}90^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt II, 6).

### 10. Di-tert.-Butylparabansäure (9), $R = R' = tert\text{.-}C_4H_9$ [21]

Zu einer Lösung von 8,6 g (0,05 Mol) 1,3-Di-tert.-butylharnstoff in 86 ml 1,2-Dichloräthan gibt man 6,35 g (0,05 Mol) Oxalylchlorid tropfenweise unter Eiskühlung, röhrt 30 min bei Zimmertemperatur und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 10,8 g (95,6 %) 1,3-Di-tert.-butylparabansäure,  $F_p = 88$  bis  $89^\circ\text{C}$ . Umkristallisation aus Äthanol ergab weiße Nadeln,  $F_p = 95^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt II, 7).

### 11. 2-Imidazolidinon-1-carbonylchlorid (10), $R = H$ [11]

Zu 100 ml 1,2-Dichloräthan werden bei  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  gleichzeitig Phosgen (ca. 0,22 Mol) und eine Lösung von 17,2 g (0,2 Mol) 2-Imidazolidinon in 220 ml warmem ( $75\text{--}80^\circ\text{C}$ ) 1,2-Dichloräthan gegeben. Nach Austreiben des überschüssigen Phosgens durch Stickstoff wird filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich 25,6 g (86 %) 2-Imidazolidinon-1-carbonylchlorid,  $F_p = 155\text{--}157^\circ\text{C}$ , in Form farbloser Kristalle ab. Beim Einengen der Lösung können weitere 1,6 g,  $F_p = 150\text{--}153^\circ\text{C}$ , erhalten werden (vgl. Abschnitt III, 1).

### 12. Äthylendiisocyanat [12]

In die Suspension von 78 g (0,525 Mol) 2-Imidazolidinon-1-carbonylchlorid (10),  $R = H$ , in 1500 ml Benzol werden tropfenweise 50,5 g (0,5 Mol) Triäthylamin eingetragen. Nach halbstündigem Stehen können 66,1 g (96 %) Triäthylammonium-chlorid abfiltriert werden. In das Filtrat werden bei  $70\text{--}75^\circ\text{C}$  ca. 10 g Phosgen eingeleitet (zur Entfernung von etwaigen Aminspuren). Man filtriert weitere 1,3 g Triäthylammonium-chlorid ab und entfernt das Lösungsmittel durch Destillation. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 38,6 g (66 %) Äthylendiisocyanat,  $K_p = 77\text{--}80^\circ\text{C}/16 \text{ Torr}$ ;  $n_D^{23} = 1,4472$  (vgl. Abschnitt III, 1).

### 13. p-Isocyanatbenzolsulfonylisocyanat (12), $R = NCO$ , $R' = X = H$

In eine Lösung von 19,8 g (0,2 Mol) Phosgen in 270 ml Chlorbenzol werden 27,1 g (0,1 Mol) N-Sulfanilyl-N'-n-butylharnstoff portionsweise unter Eiskühlung und Rühren bei  $2^\circ\text{C}$  eingetragen. Die Mischung wird langsam unter Einleiten von Phosgen zum Sieden erhitzt. Nach weiteren 90 min wird die Phosgenzugabe gestoppt und überschüssiges Phosgen mit Stickstoff entfernt. Nach Filtration wird das Lösungsmittel, das 6,8 g (68,7 %) n-Butylisocyanat enthält, abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergibt 14,4 g (64,3 %) p-Isocyanatbenzolsulfonylisocyanat,  $K_p = 115\text{--}120^\circ\text{C}/0,4 \text{ Torr}$ ,  $F_p = 40\text{--}44^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt III, 2).

### 14. Di-o-tolylicarbodiimid

In die Suspension von 56,3 g (0,22 Mol) Di-o-tolythioharnstoff in 460 ml Chlorbenzol werden 22,5 g (0,22 Mol) Phosgen in 100 ml Chlorbenzol bei  $48^\circ\text{C}$  während 37 min eingetragen. Nach Erhitzen zum Sieden und Entfernen von überschüssigem Phosgen durch Stickstoff wird das Lösungsmittel abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes liefert 40,7 g (83,4 %) Di-o-tolylicarbodiimid,  $K_p = 146\text{--}149^\circ\text{C}/0,7 \text{ Torr}$  (vgl. Abschnitt IV, 1).

### 15. N-p-Toluolsulfonyl-N'-n-butylchlorformamidin (13), $R = CH_3\text{--}C_6H_4$ , $R' = C_4H_9$

In eine Lösung von 20 g (0,07 Mol) 1-p-Toluolsulfonyl-3-n-butylthioharnstoff in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff wird tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 7 g (0,07 Mol) Phosgen in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff eingetragen. Nach 90-minütigem Rühren bei Zimmertemperatur scheiden sich 17,9 g (88,6 %) N-p-Toluolsulfonyl-N'-n-butylchlorformamidin,  $F_p = 90\text{--}95^\circ\text{C}$ , kristallin ab (vgl. Abschnitt IV, 2).

**16. Methansulfonyl-n-butylcarbodiimid (14),**  
 $R = CH_3, R' = C_4H_9$

In eine Suspension von 10,5 g (0,05 Mol) 1-Methansulfonyl-3-n-butylthioharnstoff in 65 ml Chlorbenzol werden 5 g (0,05 Mol) Phosgen in 40 ml Chlorbenzol tropfenweise bei 5 °C eingetragen. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur erhitzt man zum Sieden und entfernt das nicht umgesetzte Phosgen mit Stickstoff. Durch Abdestillieren des Lösungsmittels und Vakuumdestillation des Rückstandes gewinnt man 7,0 g (79,5 %) Methansulfonyl-n-butylcarbodiimid,  $K_p = 103\text{--}105\text{ }^\circ\text{C}/0,3\text{ Torr}$ ;  $n_{D}^{24,s} = 1,4798$  (vgl. Abschnitt IV, 2).

**17. 3-Phenyl-4-p-toluolsulfonylimino-1,3-thiazetidin-2-on**

In eine Suspension von 8,5 g (0,023 Mol) 1-p-Toluolsulfonyl-3-phenylthioharnstoff in 50 ml Chlorbenzol wird tropfenweise eine Lösung von 2,8 g (0,028 Mol) Phosgen in 35 ml Chlor-

benzol eingetragen. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand, 9 g (97,3 %),  $F_p = 128\text{--}131\text{ }^\circ\text{C}$ , kann analysenreines 3-Phenyl-4-p-toluolsulfonylimino-1,3-thiazetidin-2-on,  $F_p = 137\text{ bis }139\text{ }^\circ\text{C}$ , durch Umkristallisation aus Äthylacetat erhalten werden (vgl. Abschn. IV, 2).

**18. 2-Phenylimino-3-phenyl-1,3-thiazolidin-4,5-dion (15),  $R = R' = C_6H_5$**

In eine Suspension von 6,84 g (0,03 Mol) 1,3-Diphenylthioharnstoff in 70 ml 1,2-Dichloräthan werden unter Rühren und Eiskühlung 3,81 g (0,033 Mol) Oxalylchlorid eingetropft. Nach 45-minütigem Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand, 8,1 g (96,5 %),  $F_p = 124\text{--}125\text{ }^\circ\text{C}$ , wird aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält 6,49 g (76,5 %) 2-Phenylimino-3-phenyl-1,3-thiazolidin-4,5-dion,  $F_p = 129\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$  (vgl. Abschnitt IV, 3).

Eingegangen am 19. Juli 1965, ergänzt am 3. September 1965  
[A 523]

## Aryl- $\Delta^2$ -pyrazoline als optische Aufhellungsmittel

VON DR. ANNEMARIE WAGNER, DR. C.-W. SCHELLHAMMER UND PROF. DR. S. PETERSEN  
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,  
LEVERKUSEN

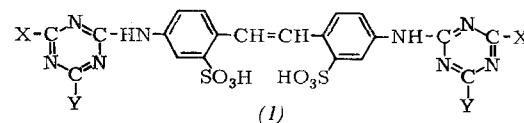
*Di- und Triaryl- $\Delta^2$ -pyrazoline sowie ihre Derivate können als optische Aufhellungsmittel für synthetische Fasern und Kunststoffe verwendet werden. Diese Heterocyclen sind nach mehreren Methoden gut zugänglich, z. B. durch Kondensation von  $\beta$ -Halogen- oder  $\beta$ -Dialkylamino-propiophenonen mit Phenylhydrazin. Zwischen Substitution und optischen Eigenschaften lassen sich einige Beziehungen feststellen.*

### 1. Einleitung

Die Verwendung organischer Fluoreszenzfarbstoffe zum optischen Aufhellen von Textilien, Papier und Kunststoffen sowie als Zusätze in Waschmitteln hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Diese Materialien haben ursprünglich kein rein weißes Aussehen. Im Vergleich zum Magnesiumoxid-Standard, der definitionsgemäß das eingestrahlte Licht 100-prozentig remittiert, absorbieren sie im kurzweligen Bereich des sichtbaren Spektrums und erscheinen dem Auge deshalb mehr oder weniger gelbstichig. Durch die Verwen-

dung der blauvioletten fluoreszierenden optischen Aufheller wird dieser „Blaudefekt“ nicht nur kompensiert, sondern es wird der Remissionswert des Materials über 100 % gesteigert. Das blauviolette Fluoreszenzlicht lässt dabei beim Betrachter den Eindruck eines gesteigerten Weißgrades entstehen (vgl. Abb. 1).

Wie bei den organischen Farbstoffen lassen sich auch hier die technisch verwendeten Verbindungen auf wenige Typen<sup>[1]</sup> zurückführen. So leiten sich die weitaus wichtigsten optischen Aufhellungsmittel von der 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure<sup>[2]</sup> ab. Besonders geeignet sind die Triazin-Abkömmlinge dieser Verbindung<sup>[3]</sup> der allgemeinen Formel (1).



X und Y: z. B.  $NH_2$ ,  $NH-CH_3$ ,  $NH-CH_2-CH_2-OH$ ,  $N(CH_2-CH_2-OH)_2$ , Morpholino,  $NH-C_6H_5$ ,  $NH-C_6H_4-SO_3H$ ,  $OCH_3$ , Cl.

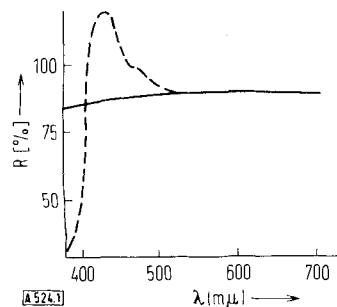


Abb. 1. Remissionsgrad R von Baumwollnessel ohne optischen Aufheller (—) und mit optischem Aufheller (----) ( $MgO = 100\%$ ). [A 523]

[1] S. Petersen, Angew. Chem. 61, 17 (1949).

[2] H. Gold in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3. Aufl., 11. Bd., S. 688, Urban u. Schwarzenberg, München-Berlin 1960.

[3] H. Gold, Chem. Labor Betrieb 14, 405 (1963).