

Tabelle 1. Eigenschaften der Isocyanate (4) bis (10).

	Kp (°C/Torr)	bei Raumtemp.	Ausb. (%)
(4)	101–102/0.06	fest	85
(5)	90–91/0.06	fest	90
(6)	81–82/0.1	flüssig	90
(7)	115–117/0.1	flüssig	75
(8)	143–144/0.08	fest	72
(9)	147–148/0.1	fest	95
(10)	100/0.07	fest	70

Tabelle 2. Schmelzpunkte der aus den Isocyanaten (4) bis (10) dargestellten Urethane.

Isocyanat	Alkohol	Fp (°C)
(4)	Äthanol	131–132
(5)	Cyclohexanol	144–145
(6)	n-Butanol	106–108
(7)	1,3-Dichlorisopropanol	88–90
(8)	1,3-Dichlorisopropanol	97–98
(9)	1,3-Dichlorisopropanol	160–162
(10)	Allylalkohol	80

Arbeitsvorschrift:

0.1 mol des jeweiligen α -Aminoheterocyclus wird in wasserfreiem Benzol oder Toluol gelöst und bei Rückflußtemperatur zu einer Mischung von 0.4 bis 0.5 mol Oxalylchlorid und 1 bis 2 mol wasserfreiem Benzol oder Toluol getropft. Man kocht unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (2 bis 6 Std.). Nach Filtration (eventuell anfallende kristalline Niederschläge sind die Bisoxamide) und Abddestillieren des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 a]

[1] U. v. Gizycki u. G. Oertel, Angew. Chem. 80, 363 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 381 (1968).

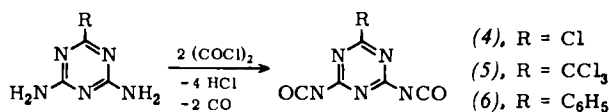
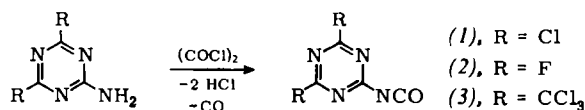
s-Triazinylisocyanate

Von Ulrich von Gizycki^[1]

Aus der Reihe der s-Triazinylisocyanate ist bisher nur ein Vertreter, das 4,6-Dichlor-s-triazinylisocyanat (1) isoliert worden. Es wurde auf einem nicht verallgemeinerungsfähigen Weg aus dem tetrameren Chlorcyan erhalten^[1].

[*] Dr. U. v. Gizycki
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

Wie wir fanden, lassen sich s-Triazinyl-mono- und -diisocyanate leicht und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden Amino-s-triazinen durch Reaktion mit Oxalylchlorid herstellen.



Die Isocyanate (1) bis (6) sind farblose, feste oder flüssige Substanzen, die sich unzersetzt destillieren lassen und eine sehr hohe Reaktivität besitzen (Tabelle 1). Im IR-Spektrum liegt die NCO-Bande dieser Isocyanate bei 2250 cm⁻¹. Die Reaktion verläuft um so besser, je elektronegativer R ist.

Tabelle 1. Eigenschaften der Isocyanate (1) bis (6).

Isocyanat	Kp (°C/Torr)	bei Raumtemp.	Ausb. (%)
(1)	105–106/10–12	fest	93
(2)	147.5/760	flüssig	70
(3)	134–135/0.2–0.3	fest	70
(4)	84–85/0.2	fest	85
(5)	126–127/0.9	flüssig	84
(6)	152–153/0.3	fest	75

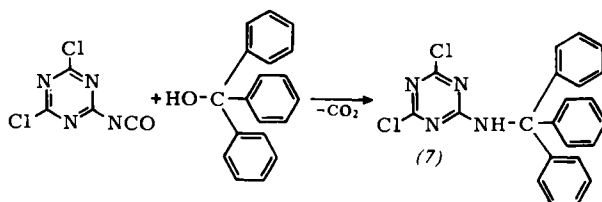
Die Isocyanate (1) bis (6) reagieren mit Alkoholen und Phenolen bei Raumtemperatur glatt zu den Urethanen oder Bisurethanen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Schmelzpunkte der aus den Isocyanaten (1) bis (6) dargestellten Urethane.

Isocyanat	Alkohol	Fp (°C)
(1)	1,3-Dichlorisopropanol	124–125
(2)	Phenol	136–137
(3)	n-Butanol	105–108
(4)	Phenol	161–163
(5)	1,3-Dichlorisopropanol	110–114 [a]
(6)	Phenol	Zers. ab 215

[a] Enthält Lösungsmittel (CCl₄).

Mit Triphenylmethanol erhält man bei 0 bis 20°C die Urethane, die bei höherer Temperatur CO₂ abspalten unter Bildung der tritylierten Amino-s-triazine, z. B. (7), Fp = 191 bis 193°C.



Arbeitsvorschrift:

Man suspendiert 0.1 mol des fein pulverisierten Amino-s-triazins in einer Mischung von 0.3 bis 0.5 mol Oxalylchlorid pro Aminogruppe und 1 bis 2 mol wasserfreiem Toluol

oder Chlorbenzol [bei (2) dest. Tetramethylsulfon] und kocht die Mischung solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (7 bis 18 Std.). Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 b]

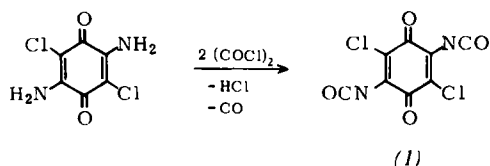
[1] Y. Kodama u. T. Sekiba, J. Soc. Org. Syn. Chem., Japan 21, 888 (1963).

Chinonylisocyanate

Von Ulrich von Gizycki^[*]

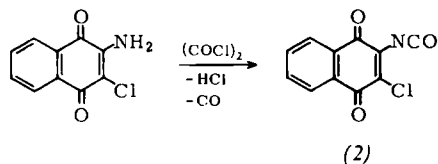
Chinone, die am chinoiden Ring eine Isocyanatfunktion tragen, sind bisher nicht bekannt. Wir berichten hier über die Synthese von zwei Vertretern dieser neuen Verbindungsklasse.

Kocht man eine Mischung von fein pulverisiertem 2,5-Diamino-3,6-dichlor-*p*-benzochinon (100 g), Oxalylchlorid (400 g), wasserfreiem *n*-Butylacetat (200 ml) und wasserfreiem Chlorbenzol (550 ml) solange unter Rückfluß, bis die Gasentwicklung beendet ist (ca. 36 Std.), so scheiden sich beim Abkühlen etwa 50 g rote Nadeln des 3,6-Dichlor-2,5-diisocyanato-*p*-benzochinons (1) aus.



Fp von (1): 259 bis 260°C. IR: NCO bei 2205 cm⁻¹, CO bei 1665 und 1675 cm⁻¹. Bisäthylurethan: Orangefarbene Nadeln, Fp = 220 bis 221°C.

Analog wird in wasserfreiem *o*-Dichlorbenzol aus 2-Amino-3-chlor-1,4-naphthochinon (50 g) und Oxalylchlorid (200 g) das gelbe Naphthochinonylisocyanat (2) erhalten (Ausbeute 75%).



Das Isocyanat (2) kristallisiert nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung auf 1/3 des Volumens aus.

Fp von (2): 140 bis 142°C. NCO bei 2200 cm⁻¹, CO bei 1670 cm⁻¹. Äthylurethan: gelbe Nadeln, Fp = 135 bis 136°C.

Eingegangen am 11. März 1971 [Z 391 c]

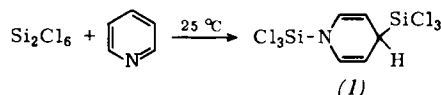
[*] Dr. U. v. Gizycki
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium,
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridin aus Si₂Cl₆ und Pyridin^[**]

Von D. Kummer und H. Köster^[**]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktionen von organischen Stickstoffbasen mit Si—Si-Verbindungen^[1,2] gelang uns die Darstellung eines stabilen Dihydropyridinderivates, des 1,4-Bis(trichlorsilyl)-1,4-dihydropyridins (1).

Die Verbindung bildet sich, wenn Si₂Cl₆ und Pyridin in Benzol im Molverhältnis 1:1 umgesetzt werden.



¹H-NMR-Untersuchungen des Reaktionsverlaufs zeigen, daß das 1,2-Isomer auch intermediär nicht auftritt. Die Verbindung (1) kann aus der Reaktionslösung durch Destillation in reiner Form abgetrennt werden. Sie ist eine farblose, bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit stabile Flüssigkeit. Zusammensetzung und Aufbau sind durch die analytischen Befunde gesichert: Kp = 69°C/0.17 Torr; ¹H-NMR(AA'LL'X-Typ): H₂₍₆₎ τ = 3.77; H₃₍₅₎ τ = 5.24; H₄ τ = 6.98; J_{2,3} = J_{5,6} = 8.2 Hz, J_{2,4} = J_{6,4} = 0.8 Hz, J_{4,3} = J_{4,5} = 4.4 Hz (in CCl₄); Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 344.808.

Diese Reaktion bietet einen neuen Zugang zu den noch wenig bekannten stabilen 1,4-Bis(silyl)-1,4-dihydropyridinen^[3]. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß auch andere Halogendisilane wie Si₂F₆ oder Cl₂(CH₃)Si—Si(CH₃)Cl₂ mit Pyridin unter Bildung der Dihydropyridinderivate reagieren.

Gleichzeitig ist die Reaktion ein neuer Typ der basekatalysierten Umsetzungen von Si—Si-Verbindungen mit organischen Stickstoffbasen. Bei den bisher bekannten Umsetzungen tritt eine Disproportionierung des Disilans in Monosilan und Oligosilane ein, die anschließend in vielen Fällen mit der Base Addukte bilden^[4]. Diese Disproportionierung tritt als Nebenreaktion auch bei der 1:1 Umsetzung auf. Sie macht sich durch die Bildung des weißen unlöslichen Adduktes SiCl₄·2 pyr bemerkbar und läßt sich auch bei vorsichtigem Arbeiten nicht völlig zugunsten der Bildung von (1) unterdrücken. Die Ausbeute an (1) ist daher von den Reaktionsbedingungen abhängig.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 1.90 g Si₂Cl₆ (7.1 mmol) in 30 ml Benzol wird unter Rühren bei 25°C eine Lösung von 0.55 g Pyridin (7.0 mmol) in 30 ml Benzol getropft. Unter Gelbfärbung fällt wenig weißer Niederschlag aus (SiCl₄·2 pyr). Nach einer Stunde wird abfiltriert, das Benzol von der

[*] Prof. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. H. Köster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Englerstr. 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] 3. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. – 2. Mitteilung: D. Kummer u. H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

[2] D. Kummer, H. Köster u. M. Speck, Angew. Chem. 81, 574 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 599 (1969).

[3] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

[4] U. Wannagat, K. Hensen u. F. Vielberg, Monatsh. Chem. 99, 431 (1968).