

[3] S. Mitsui u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1436 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17036.
 [4] S. Mitsui, T. Watanabe u. S. Imaizumi, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect. 79, 1442 (1958); Chem. Zbl. 1959, 17037.
 [5] Kyowa Fermentation Industry Co. Ltd., Franz. Pat. 1438 616 (1965); Chem. Abstr. 66, 11176m (1967).
 [6] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 172 (1968).
 [7] G. Lohaus, Chem. Ber. 105, 2791 (1972).

Einfache Synthese von Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid

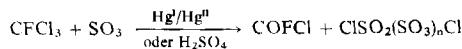
Von Günter Siegemund^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für Carbonylchloridfluorid und Carbonylbromidfluorid erfordern den Umgang mit Halogenfluoriden oder Fluorwasserstoff bzw. die Anwendung von Druck. Außerdem bilden sich bei diesen Synthesen^[1-3] Gemische von Carbonylhalogenidfluoriden unterschiedlicher Zusammensetzung.

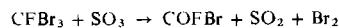
Wir fanden, daß die zu Phosgen führende, katalysierte Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefeltrioxid^[4] auch auf Chlorfluor- und Bromfluor-methane übertragbar ist und einen bequemen Zugang zu COFCl und COFBr unter Verwendung konventioneller Glasapparaturen ermöglicht.

Bei Einwirkung von SO₃ auf Trichlorfluormethan, in Gegenwart von Quecksilbersalzen oder Schwefelsäure, entstehen schon bei Raumtemperatur ausschließlich Carbonylchloridfluorid und Sulfurylchlorid bzw. Polyschwefelsäurechloride.



COFCl ist nur durch mitgerissenes CFCl₃ verunreinigt, das durch Destillation gut abtrennbar ist.

Tribromfluormethan^[5] reagiert mit SO₃ ohne Zusatz von Katalysatoren einheitlich zu Carbonylbromidfluorid, Schwefeldioxid und Brom.



COF₂ ist gaschromatographisch auch hier nicht nachweisbar. Von den Nebenprodukten läßt sich Brom durch Addition an Trichloräthylen entfernen; Schwefeldioxid kann nur durch eine aufwendige Destillation abgetrennt werden, stört jedoch im allgemeinen nicht.

Carbonyldifluorid kann ebenfalls nach dieser Methode durch Umsetzung von CF₂Br₂ mit SO₃ synthetisiert werden.

Carbonylchloridfluorid

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter mit Tauchrohr, Magnetrührer und zwei übereinander gesetzten Dimroth-Kühlern (+10 °C, -30 °C) wurden innerhalb von 5 h bei 28-34 °C zu 600 g 65-proz. Oleum 275 g (2 mol) CFCl₃ gegeben. Das sich entwickelnde Gas

gelangte über die Kühler und durch eine H₂SO₄-Waschflasche in eine Kühlzelle (-78 °C), wo 138 g eines Gemisches kondensierten (3% CO₂, 23% CFCl₃, 74% COFCl ≈ 60% Ausb.).

In der gleichen Apparatur wurden 470 g (5.87 mol) SO₃, die je 1 g Hg₂SO₄ und HgSO₄ enthielten, innerhalb von 3 h mit 227 g (1.66 mol) CFCl₃ versetzt. Dabei stieg die Temperatur auf 61 °C. Das in der Kühlzelle kondensierte Produkt (142 g) wurde durch Tieftemperatur-Destillation fraktioniert [Ausb. 114 g ≈ 83% COFCl, K_p = -45 bis -40 °C^[11]: -42 °C].

Carbonylbromidfluorid

200 g (2.5 mol) SO₃ wurden in einem 500 ml-Dreihalskolben mit Thermometer, Tropftrichter, Magnetrührer und zwei übereinander angeordneten Kühlern (+10 °C, 0 °C) vorgelegt und innerhalb von 2 h bei 37-43 °C mit 135 g (0.5 mol) CFBr₃ versetzt. Vor der Kondensation wurde das gasförmige Produkt zur Entfernung von Brom durch eine UV-belichtete Waschflasche mit CHCl=CCl₂ geleitet. Aus dem farblosen Falleninhalt (80 g) wurden 60 g eines von -17.5 bis -10 °C siedenden Gemisches erhalten (3% CO₂, 29.5% SO₃, 67.5% COFBr ≈ 64% Ausb.).

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 901]

[1] W. Kwasnik in W. Klemm: Inorganic Chem. Vol. 1, 242, FIAT-Berichte 1939-1946 (1948); R. R. Patty u. R. T. Lagemann, Spectrochim. Acta 15, 60 (1959).

[2] J. H. Simons, D. F. Herman u. W. H. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1672 (1946); H. J. Emeléus u. J. F. Wood, J. Chem. Soc. 1948, 2183; R. N. Haszeldine u. H. Iserson, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5801 (1957); K. O. Christe u. A. E. Pavlath, J. Org. Chem. 29, 3007 (1964).

[3] P. Voss u. H. Niederprüm, US-Pat. 3 595 763 (1971), Farbenfabriken Bayer.

[4] Beilstein: Handbuch der Organischen Chemie, Band III, System-Nr. 199, 4. Auflage.

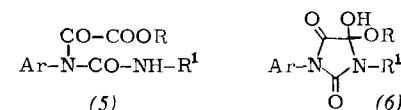
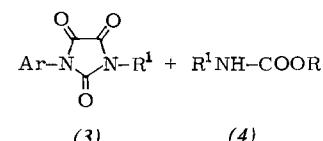
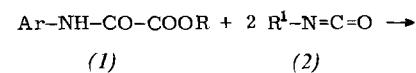
[5] J. M. Birchall u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1959, 16.

Reaktionen von Isocyanaten mit N-Aryl-oxamidsäureestern^[1]

Von Kurt Kraft und Johannes Reese^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Durch basenkatalysierte Umsetzung von N-Aryl-oxamidsäureestern (1) (R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉) mit Isocyanaten (2) erhielten wir 1,3-disubstituierte 2,4,5-Trioxoimidazol-



[*] K. Kraft und Dr. J. Reese
 Reichhold-Albert-Chemie AG, Forschungsabteilung Kunstharze
 6202 Wiesbaden-Biebrich, Postfach 9101

[*] Dr. G. Siegemund
 Farwerke Hoechst AG
 623 Frankfurt 80, Postfach 800320

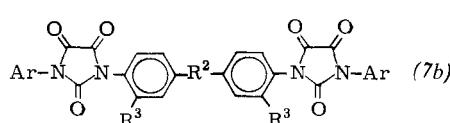
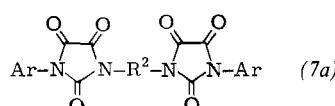
dine (3). Besonders geeignete Katalysatoren sind Triäthylamin, Tributylamin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Der frei werdende Alkohol ROH reagiert mit dem Isocyanat zum Urethan (4). Die erwarteten Harnstoff-Derivate (5) konnten selbst unter mildesten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Dies legt nahe, daß als instabile Zwischenstufe das Halbacetal (6) auftritt.

Die Substituenten von (3) lassen sich weitgehend variieren (Tabelle 1). Reaktive Isocyanate setzen sich bereits bei 10–20 °C in exothermer Reaktion zu (3) um. N-Alkyl- und N-Cycloalkyl-oxamidsäureester liefern unter den beschriebenen Bedingungen keine Verbindungen (3).

Tabelle 1. 1,3-Disubstituierte 2,4,5-Trioxoimidazolidine (3).

Ar	R ¹	Fp [°C]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	n-C ₈ H ₁₇	67	65
4-C ₆ H ₅ —N=N—C ₆ H ₄	n-C ₈ H ₁₇	152	68
C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	149	67
4-NO ₂ —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	209	72
4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	136	78
3-Cl—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	183	84
3-CF ₃ —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	193	69
4-C ₆ H ₅ —N=N—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	200	98
2-Pyridyl	C ₆ H ₅	163	91
4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	3-Cl—C ₆ H ₄	124	95
4-Cl—C ₆ H ₄	3-Cl—C ₆ H ₄	224	89
4-CH ₃ CO—C ₆ H ₄	3-Cl—C ₆ H ₄	212	67
9,10-Dioxo-9,10-dihydro-2-anthryl	3-Cl—C ₆ H ₄	269	96
4-CH ₃ SO ₂ —3-Cl—C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	251	96
1-Naphthyl	4-Cl—C ₆ H ₄	248	81
3-CF ₃ —C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	231	89

(3) und (4) lassen sich bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner und Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten trennen. Die Auswahl an Reaktionspartnern ist dadurch erheblich vergrößert, daß (3) mit aromatischem R¹ sowohl aus Ar—NH—CO—COOR + R¹—NCO als auch aus R¹—NH—CO—COOR + Ar—NCO aufgebaut werden kann. Wenn R¹ aliphatisch oder cycloaliphatisch ist, gelingt die Trennung wegen der großen Löslichkeitsunterschiede von (3) und (4) ohnehin leicht.



Nach der gleichen Methode lassen sich die bisher nicht bekannten Verbindungen (7) mit zwei 2,4,5-Trioxoimidazolidinringen synthetisieren (Tabelle 2)^[1]. Hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeit kennzeichnen diese Verbindungsklasse. Ihre Darstellung gelingt besonders leicht in Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon.

Durch Umsetzung von Diisocyanaten mit N,N'-Arylen-dioxamidsäureestern können Poly-2,4,5-trioxoimidazolidine erhalten werden^[2], die sich durch hohe Thermostabilität, Elastizität und Oberflächenhärté auszeichnen.

Tabelle 2. Bis(3-aryl-2,4,5-trioxoimidazolidinyl)arene (7a) und (7b).

Ar	—R ² — [a]	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]
(7a)				
3-Cl—C ₆ H ₄	—1,3-C ₆ H ₄ —		318–320	94
3-Cl—C ₆ H ₄	—1,4-C ₆ H ₄ —		360	95
(7b)				
C ₆ H ₅	—	CH ₃	315	90
C ₆ H ₅	—CH ₂ —	H	276	86
C ₆ H ₅	—O—	H	282–284	91
C ₆ H ₅	—SO ₂ —	H	360	85
3-Cl—C ₆ H ₄	—	H ₃ CO	312–314	82
3-Cl—C ₆ H ₄	—	H	360	90
3-Cl—C ₆ H ₄	—CH ₂ —	H	272	94
3-Cl—C ₆ H ₄	—1,4-O—C ₆ H ₄ —O—	H	316	80
2-Cl—C ₆ H ₄	—CH ₂ —	H	256	65
3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	—O—	H	295–297	92

[a] Striche in dieser Spalte sind als Valenzstriche aufzufassen: Es liegen Biphenyl-Derivate vor.

1,3-Diphenyl-2,4,5-trioxoimidazolidin

193 g N-Phenyl-oxamidsäure-äthylester (1 mol) und 238 g Phenylisocyanat (2 mol) werden mit 1000 ml wasserfreiem Benzol bei 25 °C verrührt und unter guter Kühlung mit 3 ml Triäthylamin versetzt. Die Temperatur steigt auf etwa 50 °C. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wird mit 700 ml Ligroin verdünnt und auf 15 °C abgekühlt. Das Kristallat wird abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet; Ausbeute 231 g (87%). Fp = 204 °C (lit.: 204 °C). Aus der Mutterlauge konnte neben weiterer Trioxoverbindung lediglich Phenylcarbamidsäure-äthylester (Fp = 52 °C) isoliert werden. Beide Verbindungen wurden durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 902]

[1] J. Reese u. K. Kraft, DOS 1916932 (1969), Reichhold-Albert-Chemie.

[2] G. Schade u. W. Blaschke, DOS 1770146 (1968), Dynamit Nobel; J. Reese u. K. Kraft, DOS 1920845 (1969), 2030233 (1970) u. 2139005 (1971), alle Reichhold-Albert-Chemie.

[3] H. Biltz u. E. Töpp, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 1399 (1913).

Synthese von 4-Mercapto-2-azetidinonen mit α -Isopropylidenacetat-Funktionen am Stickstoff

Von Rudolf Lattrell^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

4-Mercapto-2-azetidinone (4-Mercapto- β -lactame) mit α -Isopropylidenacetat-Funktionen am Stickstoff, die seit langem als Zwischenstufen sowohl bei Abbaureaktionen von Penicillinen als auch bei der Biosynthese von Penicillinen und Cephalosporinen diskutiert werden^[1], sind bisher nicht beschrieben worden. Wir fanden jetzt eine allgemeine Synthese für 4-Mercapto-2-azetidinone^[2], insbesondere auch für die Titelverbindungen vom Typ (5).

Ausgangsverbindungen sind die *cis*- oder *trans*-4-Tritylthio-2-azetidinone (2), die ausgehend vom Cystein-Derivat (1) und substituierten Acetylchloriden dargestellt wurden. Unter milden Bedingungen konnte Methanthon aus den Primärprodukten der β -Lactamsynthese abgespalten werden^[2,3].

[*] Dr. R. Lattrell
Farbwerke Hoechst AG
6230 Frankfurt (Main) 80