

#### Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup>

1 mol (1) wird in 1500 mL Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 1.5 mol Natriummethanolat (30proz. Natriummethanolatlösung) tropft man unter Kühlung bei 0–10 °C 1.2 mol Wasserstoffperoxid (50proz. wäßrige Lösung) zu, wobei sich die zunächst dunkelviolette Lösung entfärbt. Man rührt noch ca. 30 min bei Raumtemperatur, dampft das Lösungsmittel ab, gibt Wasser zum Rückstand und schüttelt mit Dichlormethan aus.

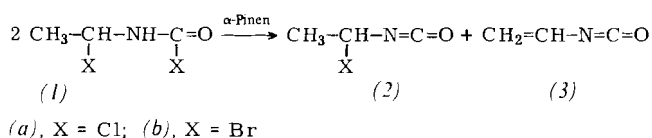
Eingegangen am 2. April 1981 [Z 881]

- [1] G. Reißenweber, D. Mangold, Angew. Chem. 92, 196 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 222 (1980).
- [2] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 7/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 5.
- [3] G. M. Coppola, Synthesis 1980, 505.
- [4] Handbook of Chemistry and Physics, 55. Aufl., CRC Press, Cleveland 1974.
- [5] M. P. Freundler, Bull. Soc. Chim. Fr. [4] 9, 605 (1911).
- [6] G. Reißenweber, D. Mangold, DOS 3001 579 (1980), BASF.

### Vinylisocyanat durch thermische Dehydrohalogenierung von 1-Halogenethylcarbamidsäurehalogeniden mit $\alpha$ -Pinen

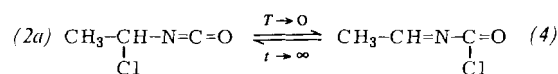
Von Karl-Heinz König, Karl-Heinz Feuerherd, Volker M. Schwendemann und Heinz-Günter Oeser<sup>[\*]</sup>  
Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Für Vinylisocyanat (3) sind mehrere Synthesen bekannt<sup>[1]</sup>. Kürzlich haben wir 1-Halogenethylcarbamidsäurehalogenide (1) durch Anlagerung von Halogenwasserstoff an Vinylisocyanat<sup>[2]</sup> sowie durch Halogenierung von Ethylisocyanat oder Ethylcarbamidsäurehalogeniden synthetisiert<sup>[3]</sup>. (1) zeigt die Tendenz, sich bei Raumtemperatur unter Abgabe von Halogenwasserstoff zu verflüssigen. Die Halogenwasserstoffabspaltung schon bei Raumtemperatur dürfte zweifellos zunächst zu 1-Halogenethylisocyanat (2) führen. Da aber bei dieser Reaktion beträchtliche Anteile polymeren Materials entstehen, war zu vermuten, daß zumindest partiell auch doppelte Dehydrohalogenierung von (1) zum leicht polymerisierbaren Vinylisocyanat (3) stattgefunden hatte. Wir fanden nun, daß sich (1) mit  $\alpha$ -Pinen zu einem Gemisch aus Vinylisocyanat (3) und dem vorher nicht bekannten 1-Halogenethylisocyanat (2) umsetzen läßt.



[\*] Dr. K.-H. König, Dr. K.-H. Feuerherd, Dr. V. M. Schwendemann, Dr. H.-G. Oeser  
BASF Aktiengesellschaft, Hauptlaboratorium, D-ZHP-B9  
D-6700 Ludwigshafen

Bei der Chlorverbindung (1a) nimmt der Anteil an Vinylisocyanat (3) im Produktgemisch aus (2a) und (3) in Abhängigkeit von der Verweilzeit zu. Dies deutet auf einen Zweistufenmechanismus hin, wobei man annehmen kann, daß ein Chlorotropiegleichgewicht zwischen dem  $\alpha$ -Chlorisocyanat (2a) und dem N-Alkylidencarbamidsäure-chlorid (4) eine Rolle spielt<sup>[4,5]</sup>.



Die Bildung von Vinylisocyanat (3) ließe sich somit als eine azavinylige Dehydrohalogenierung des Carbamidsäurechlorids (4) deuten, und eine schnelle Entstehung von Vinylisocyanat (3) könnte durch die Lage des Gleichgewichts (2a)  $\rightleftharpoons$  (4) verhindert werden. Verschiebungen ähnlicher Chlorotropiegleichgewichte zugunsten der  $\alpha$ -Chlorisocyanatform bei höheren Temperaturen sind bekannt<sup>[4]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

(2a) und (3) aus (1a): 160 g (1.13 mol) (1a) und 537 g (3.9 mol)  $\alpha$ -Pinen wurden in 2 h unter Rühren von 24 auf 105 °C erwärmt, und das Produktgemisch wurde kontinuierlich abdestilliert; Ausbeute insgesamt 27.6 g (23%) (2a) und 34.6 g (44%) (3), die sich durch präparative Gaschromatographie reinigen ließen<sup>[6]</sup>.

(3) aus (1a): 525 g (3.7 mol) (1a) und 1770 g (13 mol)  $\alpha$ -Pinen wurden in einem Rührkolben mit aufgesetzter 25 cm-Füllkörperkolonne und NORMAG-Destillationsaufsatz in 6.5 h von 25 auf 155 °C erwärmt. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1:15 bis 1:20 wurde gleichzeitig ein Produktdestillat entnommen; Ausbeute 155.5 g (61%) (3) mit <1% (2a).

(3) aus (1b): 231 g (1 mol) (1b) und 475 g (3.5 mol)  $\alpha$ -Pinen wurden in 1.5 h unter Rühren von 23 auf 120 °C erwärmt. Durch Destillation wurden 61.5 g (89%) (3) in 90% Reinheit erhalten.

Eingegangen am 3. Juni 1980 [Z 883]

- [1] a) M. Sato, J. Org. Chem. 26, 770 (1961); b) D. H. Heinert, DBP 1932811 (1969); c) K.-H. König, Ch. Reitel, D. Mangold, K.-H. Feuerherd, H.-G. Oeser, Angew. Chem. 91, 334 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 319 (1979).
- [2] K.-H. König, Ch. Reitel, K.-H. Feuerherd, Angew. Chem. 92, 197 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 201 (1980).
- [3] Halogenierung von Ethylisocyanat: K.-H. König, K.-H. Feuerherd, V. M. Schwendemann, H.-G. Oeser, noch unveröffentlicht.
- [4] L. J. Samarai, V. J. Gorbatenko, J. E. Bolteskul, V. P. Luk'yanchuk, Zh. Org. Khim. 12, 547 (1976).
- [5] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 623 (1962).
- [6] (2a): Kp=92 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =1.8 (d, 3 H), 5.4 (q, 1 H); IR: 3100 w, 2990 w, 2250 s, 1775 w, 1440 m, 1380 m, 1335 m, 1250 m, 1100 m, 1070 s, 1000 m, 820 s, 740 m, 650 s cm<sup>-1</sup>. (3): Kp=38.3 °C (Lit. [1c]: 38.5 °C); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.35 (dd, 1 H), 5.9 (d, 1 H), 6.15 (d, 1 H).