

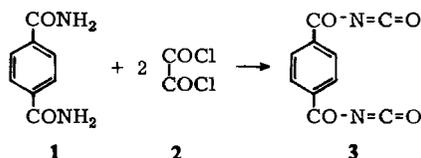
Richard Neidlein und Rainer Bottler

## Notiz zur Darstellung von Terephthaloyl-diisocyanat

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

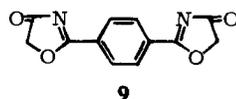
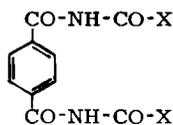
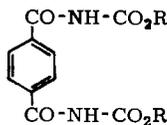
(Eingegangen am 12. August 1966)

Acy- und Thioacylisocyanate lieferten unter 1.4-dipolarer Cycloaddition<sup>1,2)</sup> an Isonitrile 5-Imino-oxazolon-(4)- bzw. 5-Imino-thiazolinon-(4)-Derivate. In diesem Zusammenhang erschienen uns bifunktionelle Acylisocyanate, beispielsweise Terephthaloyl-diisocyanat sowie deren Reaktionsverhalten von Interesse.



Läßt man überschüssiges Oxalylchlorid (2)<sup>3)</sup> auf eine Suspension von Terephthalsäure-diamid (1) in Tetrachlorkohlenstoff etwa 10 Tage einwirken, so bildet sich Terephthaloyl-diisocyanat (3). Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei 2227/cm eine sehr breite Iso-cyanatbande, die Carbonylbande liegt bei 1739/cm. 3 ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und wird bereits an der Luft in kürzester Zeit zersetzt.

3 reagiert mit Alkoholen zu bifunktionellen Acylurethanen 4, mit Thiophenol zum Terephthaloyl-bis-[carbaminsäure-thiophenylester] 5, mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal zu 6,



	R
<b>4a</b>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>d</b>	CH <sub>3</sub> O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

	X
<b>5</b>	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>6</b>	-NH-CH <sub>2</sub> -CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
<b>7</b>	-NH-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>8</b>	-N <sub>3</sub>

mit Phenylhydrazin zu 7, mit Stickstoffwasserstoffsäure zu 8 und mit Diazomethan entsprechend dem Verhalten von Benzoylisocyanat<sup>4)</sup> zum 1.4-Bis-[4-oxo-Δ<sup>2</sup>-oxazolinyloxy]-benzol (9). Wie Handversuche bereits gezeigt haben, geht 3 mit Isonitrilen ebenfalls 1.4-dipolare Cyclo-

1) R. Neidlein, *Angew. Chem.* 76, 596 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 652 (1964); R. Neidlein, *DAS* 1208 301 (28. Sept. 1963).

2) R. Neidlein, *Chem. Ber.* 97, 3476 (1964).

3) A. J. Speziale und L. R. Smith, *J. org. Chemistry* 27, 3742 (1962); 28, 1805 (1963).

4) J. C. Sheehan und P. T. Izzo, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 4059 (1949).

additionen ein. Untersuchungen über das Reaktionsverhalten von **3** gegenüber bifunktionellen Reaktanten sind außerdem im Gange und setzen die begonnenen Arbeiten über makromolekulare Verbindungen<sup>5)</sup> fort.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. bestimmte man im Linström- und Opfer-Schaum-Gerät (nicht korr.); IR-Spektren wurden mit dem Photometer 221 (Perkin-Elmer) aufgenommen und C,H- sowie N-Analysen mit den Mikroautomaten von Heraeus und Coleman gewonnen.

*Terephthaloyl-diisocyanat (3)*: 32.8 g (0.2 Mol) *Terephthalsäureamid* werden in einem mit Rückflußkühler und CaCl<sub>2</sub>-Rohr versehenen Dreihalskolben in 200 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 152.4 g (1.2 Mol) *Oxalylchlorid* versetzt. Anschließend wird etwa 10 Tage unter Rückfluß erhitzt, bis das Amid vollständig verschwunden ist und nur noch Spuren entweichenden Chlorwasserstoffs nachweisbar sind. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine farblose kristalline Masse zurück. Schmp. 100–102°, Ausb. 43.2 g (98%).

*Terephthaloyl-bis-[carbamidsäure-methylester] (4a)*: Zu einer Lösung von 2.7 g (12 mMol) **3** in 60 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren und leichtem Kühlen 0.8 g (25 mMol) wasserfreies *Methanol* getropft. Nach 1stdg. Weiterrühren bei Raumtemp. werden die gebildeten farblosen Kristalle abgesaugt: Schmp. 247–248° (aus 2-Methoxy-äthanol); Ausb. 3.4 g (96%).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (280.2) Ber. C 51.43 H 4.32 N 10.00 Gef. C 51.16 H 4.52 N 9.63

Die Verbindungen **4b–4e** sowie **5** werden analog hergestellt:

Terephthaloyl- bis-carbamid- säure-	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
				C	H	N	S
äthylester ( <b>4b</b> )	227–228° (Zers.)	93	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (308.3)	Ber. 54.54 Gef. 54.22	5.23 5.41	9.09 8.90	— —
propylester ( <b>4c</b> )	208–209° (Zers.)	95	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (336.3)	Ber. 57.14 Gef. 57.21	5.99 6.04	8.33 8.27	— —
2-methoxy- äthylester ( <b>4d</b> )	159–160° (Zers.)	92	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (368.3)	Ber. 52.18 Gef. 52.00	5.47 5.45	7.60 7.55	— —
phenyl- ester ( <b>4e</b> )	178–179° (Zers.)	87	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (404.4)	Ber. 65.34 Gef. 64.28	3.99 4.14	6.93 7.01	— —
thiophenyl- ester ( <b>5</b> )	227–228° (Zers.)	89	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (436.5)	Ber. 60.53 Gef. 60.30	3.71 3.80	6.43 6.71	14.70 14.56

*Terephthalsäure-bis-[2,2-diäthoxy-äthylureid] (6)*: Die Darstellung analog **4a** erbringt 3.4 g (85%). Aus 2-Methoxy-äthanol Schmp. 222–223° (Zers.).

C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (482.5) Ber. C 54.76 H 7.11 N 11.61 Gef. C 54.13 H 6.88 N 11.82

*Terephthaloyl-bis-[carbamidsäure-phenylhydrazid] (7)* wird analog **4a** gewonnen. Ausb. 2.0 g (87%). Aus Benzonitril Schmp. >360°.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (432.4) Ber. C 61.10 H 4.67 N 19.44 Gef. C 61.49 H 4.27 N 19.34

<sup>5)</sup> W. Haussmann, R. Neidlein und H. Ringsdorf, Kolloid-Z. **212**, 32 (1966).

*Terephthaloyl-bis-[carbamidsäureazid]* (8): Zu einer Lösung von 3.64 g (16.8 mMol) **3** in 50 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 17.1 ccm (33.6 mMol) einer 8.5-proz. über Natriumsulfat getrockneten, benzolischen *Stickstoffwasserstoffsäure*-Lösung unter Rühren zugetropft. Nach längerem Stehenlassen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Ausb. 4.0 g (80%), Schmp. 254–255°.

$C_{10}H_6N_8O_4$  (302.2) Ber. C 39.74 H 2.00 N 37.08 Gef. C 40.54 H 2.30 N 37.77

*1.4-Bis-[4-oxo- $\Delta^2$ -oxazolinyl-(2)]-benzol* (9): 2.4 g (11.1 mMol) **3** in 50 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren und Eiskühlung mit der äquiv. Menge einer eiskühlten 0.25 *m* ätherischen *Diazomethan*-Lösung tropfenweise versetzt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag ab, während die gelbe Farbe der *Diazomethan*-Lösung verschwindet. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes bewirkt ein geringer Überschuß an *Diazomethan*-Lösung eine leichte Gelbfärbung. Anschließend wird eine Stde. weitergerührt und dann abgesaugt. Ausb. 2.0 g (61%). Aus 2-Methoxyäthanol Schmp. 252–253°.

$C_{12}H_8N_2O_4$  (244.2) Ber. C 59.02 H 3.30 N 11.47 Gef. C 58.22 H 3.69 N 11.75

[339/66]