

Synthese und Stabilisierung von Isocyanatoketenen

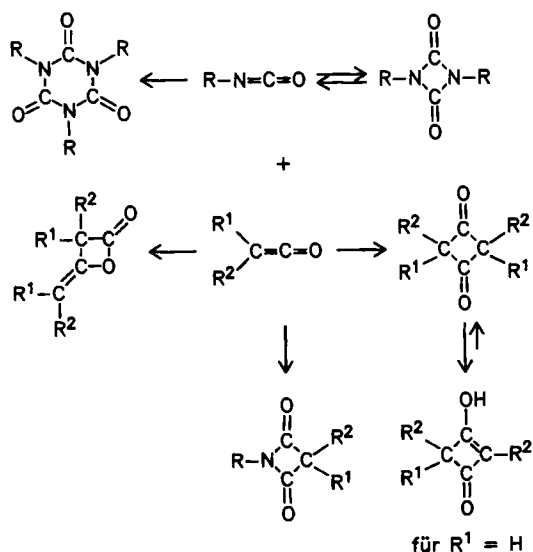
Werner Mormann*, Silke Hoffmann und Walter Hoffmann

Universität-Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8,
Laboratorium für Makromolekulare Chemie,
Adolf-Reichwein-Str. 2, D-5900 Siegen

Eingegangen am 18. August 1986

Die Isocyanatocarbonylchloride **1a–m** wurden durch Chlorwasserstoff-Abspaltung mit Hilfe von Triethylamin in die entsprechenden Isocyanatoketene **2a–m** übergeführt und ihre Stabilisierungsprodukte untersucht. (Isocyanatoalkyl)ketene mit weniger als drei Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen reagieren unter Bildung vernetzter bzw. oligomerer Produkte infolge intermolekularer Reaktion der beiden kumulierten Doppelbindungssysteme. (ω -Isocyanatoalkyl)aldoketene mit drei und mehr Kohlenstoffatomen zwischen den funktionellen Gruppen (**2d–h**) stabilisieren sich ausschließlich durch [2 + 2]-Cycloaddition der Ketengruppen unter Ausbildung von 3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkyliden)-2-oxetanonen (**3d–h**) (Diisocyanatodiketenen mit β -Lactonstruktur). (4-Isocyanatophenyl)keten (**2l**) und (3-Isocyanato-1,5-pentandiy)keten (**2k**) stabilisieren sich, wie von den isocyanatfreien Verbindungen bekannt, zum Cyclobutenolon **6l** bzw. 1,3-Cyclobutandion **4k**.

Die Chemie der organischen Isocyanate ist ausführlich untersucht worden^{1–3}. Neben den Reaktionen mit H-aciden Verbindungen, die zu Kohlensäurederivaten führen, sind auch Reaktionen der Isocyanatgruppe mit sich selbst bekannt. Sie führen zu Dimeren, Trimeren bzw. linearen Polymeren^{4,5}.



Ähnliches reaktives Verhalten zeigen die Ketene, die ebenfalls ein Heterokumulensystem besitzen^{6,7}. Sie addieren H-acide Verbindungen unter Bildung von Carbonsäurederivaten. Ketene sind gewöhnlich nicht lagerfähig; sie stabilisieren sich unter Cycloaddition zu Dimeren und Trimeren oder polymerisieren. Während von Isocyanaten nur sym-

Synthesis and Stabilisation of Isocyanatoketenes

The isocyanatocarbonyl chlorides **1a–m** were prepared and converted to the corresponding isocyanatoketenes **2a–m** by means of hydrogen chloride elimination with triethylamine. (Isocyanatoalkyl)ketenes with less than three carbon atoms between the functional groups yield crosslinked and oligomeric products, respectively, by intermolecular reaction of the different heterocumulene systems. (ω -Isocyanatoalkyl)aldoketenes with three and more carbon atoms between the functional groups (**2d–h**) stabilize uniformly by [2 + 2]-cycloaddition of the ketene groups to yield 3-(ω -isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkylidene)-2-oxetanones (**3d–h**) (diisocyanatodiketenes). (4-Isocyanatophenyl)ketene (**2l**) and (3-isocyanato-1,5-pentandiy)ketene (**2k**) stabilize in analogy to the unsubstituted parent compounds to give **6l** and **4k**, respectively.

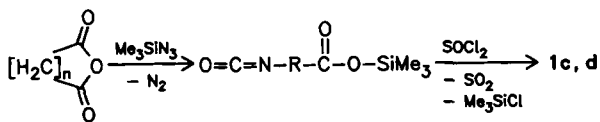
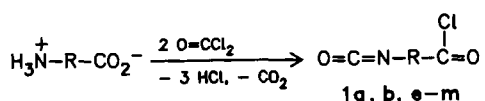
metrische Di- und Trimeren bekannt sind, beobachtet man bei Ketenen zwei verschiedene Dimere in Abhängigkeit von Art und Zahl der Substituenten bzw. der Katalysatoren⁹.


Gemischte [2 + 2]-Cycloadditionen von Ketenen mit Isocyanaten sind erstmals von Staudinger beschrieben worden⁹. Aldo- und Ketoketene reagieren mit aromatischen Isocyanaten unter Bildung von 1,3-disubstituierten 2,4-Azetidindionen – den Malonimiden^{10,11}.

Isocyanatoketene, d. h. Substanzen, welche beide Heterokumulensysteme in einem Molekül besitzen, sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden. In dieser Arbeit wird erstmals über die Synthese von Isocyanatoketenen und ihren Stabilisierungsprodukten berichtet^{12,13}.

Isocyanatocarbonylchloride

Die als Ausgangsstoffe benötigten Isocyanatocarbonylchloride **1** wurden nach bekannten Verfahren zum Teil erstmals hergestellt: Durch Phosgenierung der Aminocarbonsäuren bzw. ihrer Hydrochloride nach Iwakura et al.¹⁴ oder durch Reaktion cyclischer Carbonsäureanhydride mit Azidotrimethylsilan und Umsetzung der erhaltenen ω -Isocyanatocarbonylchloride mit Thionylchlorid nach Kricheldorf¹⁵. Auf diesem Wege wurden 4-Isocyanatobutanoylchlorid (**1c**) und 5-Isocyanatopentanoylchlorid (**1d**) hergestellt. Die Phosgenierung von 5-Aminopentansäure führt zu einem schwer trennbaren Produktgemisch von **1d** und *N*-Chlorformyl-2-chlor-1-aza-2-cyclohexen¹⁴. Das homologe Aza-2-cyclopenten-Derivat entsteht ausschließlich bei der Phosgenierung von 4-Aminobutan-säure¹⁴.



	R		R
a	-CH ₂ -	g	-[CH ₂] ₁₀ -
b	-[CH ₂] ₂ -	h	-[CH ₂] ₁₁ -
c	-[CH ₂] ₃ -	i	-CH ₂ - CH ₃
d	-[CH ₂] ₄ -	k	
e	-[CH ₂] ₅ -	l	p-C ₆ H ₄ -CH ₂ -
f	-[CH ₂] ₆ -	m	CH ₃ -CH-CH ₂ -

Die Isocyanatocarbonylchloride wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

1. Variation des Abstandes der funktionellen Gruppen.
2. Struktur bzw. Reaktivität des entstehenden Ketens.
3. Reaktivität der Isocyanatgruppe.

Die Variation des Abstandes wurde mit den homologen ω-Isocyanatoalkanoylechloriden 1a-h mit R = -[CH₂]_n- realisiert. Insbesondere bei geringem Abstand (n = 1, 2) sollten die beiden Heterokumulensysteme sich wechselseitig in ihrer Reaktivität beeinflussen. Im Hinblick auf die Struktur des zu erwartenden Isocyanatketens wurden Art und Zahl der Substituenten in α-Position zur Chlorcarbonylgruppe variiert (1i, k, l). 1i, k bilden Ketoketene, die bei Abwesenheit weiterer reaktiver Gruppen zu substituierten 1,3-Cyclobutandionen dimerisieren. 1l bildet nach Chlorwasserstoff-Eliminierung ein aromatisches Aldoketen, welches primär zu einem substituierten Cyclobutenolon dimerisiert, wenn keine anderen Reaktionen möglich sind⁸⁾. Die Isocyanatocarbonylchloride 1i, k, l, m sind gleichzeitig Beispiele für Isocyanate unterschiedlicher Reaktivität. Aromatische Isocyanatcarbonsäureester sind reaktionsfähiger als aliphatische, primäre aliphatische wiederum reaktiver als sekundäre.

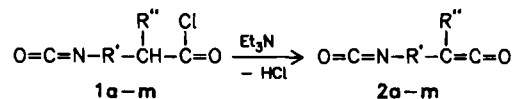
Die meisten der als Edukte benötigten Aminosäuren und cyclischen Dicarbonsäureanhydride waren käuflich. Lediglich für 1d, 1k und 1i mußten auch die Edukte synthetisiert werden.

1d wurde aus monomeres Adipinsäureanhydrid hergestellt, welches aus dem polymeren Anhydrid nach Hill durch Depolymerisation erhalten und unmittelbar mit Azidotrimethylsilan umgesetzt wurde¹⁶⁾. 3-Aminoisobuttersäure wurde aus Methacrylonitril nach einer Patentvorschrift in einer kompletten Reaktion (Hydrolyse, Poly-Michaeladdition, saure Hydrolyse des 3-Polyamids) erhalten¹⁷⁾, während 4-Aminocyclohexancarbonsäure durch Hydrierung von 4-Nitrobenzoesäure hergestellt wurde. Isocyanatocarbonylchloride mit Chiralitätszentren (i, m) bzw. Stereoisomeren (1k) wurden als Racemate bzw. als Gemische eingesetzt, da uns eine Trennung im präparativen Maßstab nicht möglich

war (1k), und bei der Ketenbildung das Chiralitätszentrum ohnehin verlorengeht (Bildung eines sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms).

Isocyanatketene und Stabilisierungsprodukte

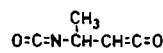
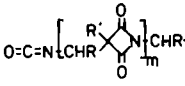
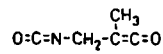
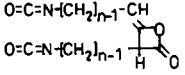
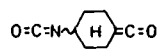
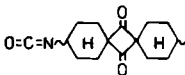
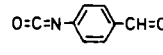
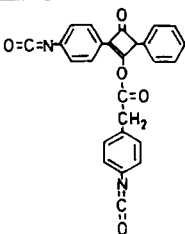
Die Isocyanatocarbonylchloride 1a-m wurden in die entsprechenden Isocyanatketene übergeführt, indem zu ihrer Lösung in wasserfreiem Toluol oder Diethylether molare Mengen Triethylamin getropft wurden¹⁸⁾. Nach Abtrennung des gebildeten Triethylaminhydrochlorids wurde im Fall flüssiger Reaktionsprodukte destillativ aufgearbeitet.



Versuche zur Isolierung der primär gebildeten Isocyanatketene 2 wurden nicht unternommen, da in den IR-Spektren der Reaktionsgemische keine Ketenbande bei ca. 2150 cm⁻¹ beobachtet werden konnte. Bei tiefen Temperaturen (-60°C) bilden sich Komplexe aus tertiärem Amin und Säurechloridgruppe¹⁹⁾, bei höheren Temperaturen (bis 80°C) reagiert das gebildete Keten weiter, vermutlich katalysiert durch das Amin-hydrochlorid¹⁹⁾.

Die intermediär gebildeten Isocyanatketene und ihre Stabilisierungsprodukte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Isocyanatketene 2 und Reaktionsprodukte

Isocyanatketene	Reaktionsprodukt
<u>2a</u> O=C=N-CH=C=O	unlöslich, oligomer, vernetzt?
<u>2b,c</u> O=C=N-(CH ₂) _{n-1} -CH=C=O n = 2, 3	löslich, oligomer, Polymalonimid?
<u>2m</u> 	
<u>2i</u> 	m = 9 für R = R' = H
<u>2d-h</u> O=C=N-(CH ₂) _{n-1} -CH=C=O n = 4, 5, 6, 10, 11	 <u>3d-h</u>
<u>2k</u> 	 <u>4k</u>
<u>2l</u> 	 <u>5l</u>

Die Stabilisierungsprodukte lassen sich grob in zwei Kategorien einteilen.

1. Produkte, bei denen sowohl die Isocyanat- als auch die Ketogruppierung in Reaktion getreten sind.

2. Substanzen, bei denen die Stabilisierung *ausschließlich* unter Erhaltung der Isocyanatgruppe durch [2 + 2]-Cycloaddition der Ketengruppen erfolgt.

Zur ersten Kategorie zählen alle Isocyanatoketene, deren reaktive Gruppen durch zwei und weniger Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Substitution des Ketens (Aldoketen, Ketoketen) bzw. der Isocyanatgruppe (primär, sekundär) reicht offenbar nicht aus, um eine bevorzugte Reaktion der Ketengruppen zu bewirken.

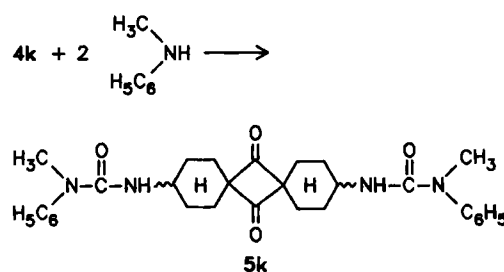
Aus Isocyanatoketen (**2a**) entsteht ein unlöslicher vernetzter Feststoff, der im IR-Spektrum keine Isocyanatbande und auch keine Säurechloridcarbonylbande, sondern eine unspezifische Absorption im Carbonylbereich um 1700 cm^{-1} aufweist. Vermutlich tritt neben (gekreuzter) [2 + 2]-Cycloaddition Trimerisation der Isocyanatgruppen ein, woraus die Vernetzung resultiert.

Befinden sich zwischen Keten- und Isocyanatgruppe ein oder zwei Kohlenstoffatome (**1b, c, i, m**), so werden ebenfalls Feststoffe erhalten. Die Produkte sind z. B. in DMF löslich, sie lassen sich allerdings nicht vollständig von Triethylaminhydrochlorid befreien, da bei Auswaschen mit Wasser die Endgruppen reagieren. Im IR-Spektrum dieser Verbindungen sind noch eine schwache Isocyanat- und eine Säurechloridbande zu sehen, daneben Carbonylbanden (ca. 1740 cm^{-1}), die mit einer Malonimidstruktur in Einklang sind. Osmometrische Molmassenbestimmung läßt auf einen mittleren Polymerisationsgrad von 10 schließen. Offenbar findet bei dieser Gruppe von Isocyanatoketenen bevorzugt intermolekulare [2 + 2]-Cycloaddition einer Keten- mit einer Isocyanatgruppe statt. Über die polymeren Stabilisierungsprodukte soll nach endgültiger Aufklärung ihrer Konstitution gesondert berichtet werden.

Die aus den Isocyanatocarbonsäurechloriden **1d–h, k** und **l** gebildeten Isocyanatoketene **2d–h, k** und **l** stabilisieren sich primär durch [2 + 2]-Cycloaddition der Ketengruppen. Die (ω -Isocyanatoalkyl)aldoketene **2d–h** bilden 3-(ω -Isocyanatoalkyl)-4-(ω -isocyanatoalkyliden)-2-oxetanone (Diisocyanatodiketene mit β -Lactonstruktur) **3d–h**. Die neuen Verbindungen fallen als hochsiedende Flüssigkeiten an, die durch Molekulardestillation gereinigt werden müssen²⁰, da bei den erforderlichen Sumpftemperaturen von 170°C und darüber Zersetzung eintritt. Die Ausbeuten an destilliertem Produkt betragen bis zu 70% bezogen auf eingesetztes Isocyanatocarbonsäurechlorid. Die destillierten Diisocyanatodiketene haben in größerer Schichtdicke eine schwach gelbgrüne Farbe. Ihre Konstitution wurde durch Elementaranalyse, Massenspektren (M^+ -Peak) sowie IR- und NMR-Spektren gesichert. Die IR-Spektren zeigen die charakteristische Bande der $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bei 2275 sowie die Banden des β -Lactonringes bei 1865 und 1720 cm^{-1} . Die intensiven Absorptionen der beiden reaktiven Gruppen gestatten die bequeme Verfolgung der Reaktionen der Diisocyanatodiketene durch IR-Spektroskopie²¹. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen sich das Ringproton ($\delta = 3.9\text{--}4.0$), das olefinische Proton ($\delta = 4.7$), die 4 Protonen der beiden Methylengruppen, die an die Isocyanat-

gruppe gebunden sind ($\delta = 3.3\text{--}3.4$), und das Quartett der dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom benachbarten Methylenprotonen ($\delta = 2.1\text{--}2.2$) zuordnen; die übrigen Protonen bilden ein Multiplett im Bereich von $\delta = 1.3\text{--}1.9$.

Aus (3-Isocyanato-1,5-pentandiyl)keten (**2k**) konnte in einer Ausbeute von ca. 25% **4k**, ein Dimeres mit Cyclobutandionstruktur, isoliert werden. **4k** gibt im Massenspektrum den M^+ -Peak bei $m/z = 302$. Im IR-Spektrum erscheinen die Isocyanatbande bei 2280 und die Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat ein Multiplett bei $\delta = 1.0\text{--}1.8$ und ein Triplet bei 2.9 , das von den zwei Wasserstoffatomen an den Isocyanatsubstituierten C-Atomen herrührt. Zur Erhärtung der Struktur wurde **4k** mit *N*-Methylanilin im Überschuß zum 2:1-Addukt **5k** umgesetzt, für das ebenfalls im Massenspektrum ein M^+ -Peak erhalten wurde.



(4-Isocyanatophenyl)keten (**2l**) dimerisiert primär zu einem Cyclobutenolon, welches anschließend von einem weiteren Ketenmolekül acyliert wird. Das so erhaltene Trimere **6l** ist allerdings nicht stabil; nach wenigen Tagen wird der Feststoff unlöslich, die Intensität der NCO-Bande im IR-Spektrum nimmt deutlich ab. Vermutlich tritt Diazetidindion-Bildung der NCO-Gruppen ein, eine Erscheinung, die man allgemein bei aromatischen Isocyanaten im festen Zustand beobachtet²².

Die dimeren Isocyanatoaldoketene mit β -Lactonstruktur stellen eine neue Klasse trifunktionaler Synthesebausteine dar, deren Reaktivität gegenüber den wichtigsten Nucleophilen untersucht werden soll. Möglicherweise sind Reaktivitätsunterschiede der funktionellen Gruppen mit auswertbarer Selektivität zu erwarten.

Diese Arbeiten wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

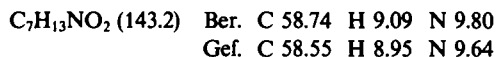
Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: WP 80 der Fa. Bruker, Lösungsmittel CDCl_3 , 1% Tetramethylsilan als interner Standard, wenn nicht anders angegeben. — IR-Spektren: Beckman AccuLab 4 bzw. 285-B-Infrarotspektrometer der Fa. Perkin Elmer, wenn nicht anders angegeben als Film auf KBr-Platten. — Massenspektren: Varian MAT 112. — Schmelzpunkte: Heizbares Mikroskop Laborlux 12 der Fa. Leitz Wetzlar, nicht korrigiert. — Molekulardestillation: Ganzglasapparatur der Fa. Normag²⁰.

3-Amino-2-methylpropansäure-hydrochlorid: 125 g (1.86 mol) Methacrylonitril werden mit 190 g Ameisensäure unter Zusatz von 1 g Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor 5 h in einem Druckgefäß bei 40 bar unter Schütteln auf 190 bis 200°C erhitzt. Nach

dem Abkühlen gibt man je 250 ml Wasser und konz. Salzsäure zu und kocht 5 h unter Rückfluß. Die klare Lösung engt man im Wasserstrahlvakuum ein, erhitzt kurz mit 400 ml Ethanol, filtriert ab und engt anschließend wieder ein. Dem zurückbleibenden Sirup setzt man 400 ml Aceton unter Rühren hinzu. Es entsteht ein feiner Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wird. Ausb. 83.7 g (60%), Schmp. 119–124°C (Lit.¹⁷) 120–125°C).

4-Aminocyclohexancarbonsäure: 100 g (0.73 mol) 4-Aminobenzoensäure in 600 ml Wasser werden in einem Stahlautoklaven mit 20 g Ru/C als Katalysator 5 h bei 100°C und einem Druck von 80–100 bar mit Wasserstoff hydriert. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgur filtriert, die Lösung fast zur Trockne eingengt und mit 500 ml Ethanol versetzt und der ausgefallene Niederschlag isoliert. Ausb. 86 g (83%), Schmp. 261–263°C (Zers.).



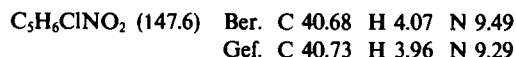
Adipinsäureanhydrid: 200 g (1.37 mol) Adipinsäure werden mit 600 ml Acetanhydrid 4 h unter Rückfluß gekocht. Nun destilliert man die gebildete Essigsäure und den Überschub an Acetanhydrid im Wasserstrahlvakuum ab. Den Rückstand destilliert man im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemp. von ca. 220°C. Sdp. 105°C/0.1 Torr (Lit.¹⁶) 98–100°C/0.1 Torr, Ausb. 40.3 g (23%).

Isocyanatocarbonsäurechloride durch Phosgenierung von Aminocarbonsäuren (allgemeine Arbeitsvorschrift): In die Suspension von 0.75 mol einer Aminocarbonsäure bzw. ihres Hydrochlorids in 1000 ml Dioxan wird bei 60–70°C ein mäßiger Strom von Cl₂CO geleitet, bis eine klare Lösung entstanden ist (ca. 6 h). Nach Abkühlen auf 0–5°C werden 2 mol Chlorwasserstoff eingeleitet, 10 h wird stehengelassen und erneut ca. 8 h bei 60–90°C Cl₂CO eingeleitet. Man vertreibt überschüssiges Cl₂CO im Stickstoffstrom, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und destilliert die zurückbleibenden Flüssigkeiten über eine kurze Vigreux-Kolonne.

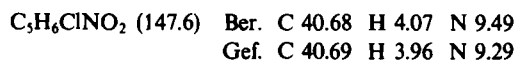
Isocyanatoacetylchlorid (1a): Ausb. 32.5%, Sdp. 71–72°C/45 Torr (Lit.²³) 64–64.5°C/31 Torr. — IR: 2275 cm⁻¹ (N=C=O), 1790 (C=O).

3-Isocyanatopropionylchlorid (1b): Ausb. 82%, Sdp. 75°C/15 Torr (Lit.¹⁴) 91–91.5°C/24.5 Torr).

3-Isocyanato-2-methylpropionylchlorid (1i): Aus 3-Amino-2-methylpropionsäure-hydrochlorid. Ausb. 62%, Sdp. 25°C/0.01 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1785 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (d, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 3.1 (m; 1H, 2-H), 3.7 (d, J = 7 Hz; 2H, 3-H).



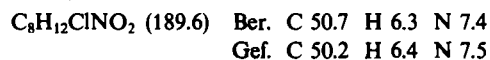
3-Isocyanatobutanoylchlorid (1m): Aus DL-3-Aminobutansäure. Ausb. 72%, Sdp. 28–30°C/0.05 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1785 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (d, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 3.1 (d, J = 7 Hz; 2H, 2-H), 4.2 (m; 1H, 3-H).



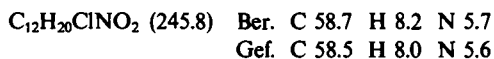
6-Isocyanatohexanoylchlorid (1e): Aus 6-Aminoheptansäure-hydrochlorid. Ausb. 90%, Sdp. 85°C/0.01 Torr (Lit.¹⁴) 114°C/6 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1790 (C=O).

7-Isocyanatoheptanoylchlorid (1f): Aus 7-Aminoheptansäure-hydrochlorid. Ausb. 48.8%, Sdp. 113–114°C/0.1 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1800 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

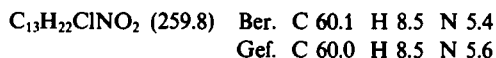
1.5 (m; 8H, CH₂[CH₂]₄CH₂), 2.9 (t, J = 7 Hz; 2H, 2-H), 3.3 (t, J = 7 Hz; 2H, 7-H).



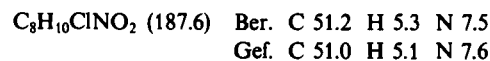
11-Isocyanatoundecanoylchlorid (1g): Aus 11-Aminoundecansäure-hydrochlorid. Ausb. 82%, Sdp. 150°C/0.01 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1800 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (m; 16H, CH₂[CH₂]₈CH₂), 2.9 (t, J = 7 Hz; 2H, 2-H), 3.3 (t, J = 7 Hz; 2H, 11-H).



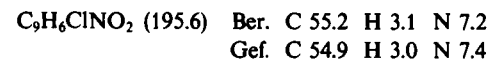
12-Isocyanatododecanoylchlorid (1h): Aus 12-Aminododecansäure-hydrochlorid. Ausb. 85%, Sdp. 126°C/0.001 Torr. — IR: 2280 cm⁻¹ (N=C=O), 1800 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 (m; 18H, CH₂[CH₂]₉CH₂), 2.9 (t, J = 7 Hz; 2H, 2-H), 3.3 (t, J = 7 Hz; 2H, 12-H).



4-Isocyanatocyclohexancarbonsäurechlorid (1k): Aus 4-Aminocyclohexancarbonsäure. Ausb. 71%, Sdp. 88–89°C/0.1 Torr. — IR: 2275 cm⁻¹ (N=C=O), 1795 (C=O). — GC: Isomerenmischung, 54:44 Flächenprozent.



(4-Isocyanatophenyl)acetylchlorid (1l): Aus (4-Aminophenyl)essigsäure. Ausb. 32%, Sdp. 120°C/0.1 Torr. — IR: 2275 cm⁻¹ (N=C=O), 1803 (C=O), 1737 (C=O), 1600 (C=C Aromat).



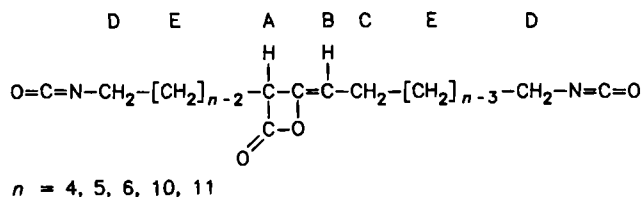
4-Isocyanatobutanoylchlorid (1c): Aus Glutarsäureanhydrid und Azidotrimethylsilan nach Kricheldorf¹³. Ausb. 80% 4-Isocyanatobutansäure-trimethylsilylester (identifiziert durch Vergleich der IR- und ¹H-NMR-Spektren mit Literaturwerten), Ausb. 74% 1c.

5-Isocyanatopentansäure-trimethylsilylester: Zu einer Lösung von 57.9 g (0.45 mol) frisch destilliertem Adipinsäureanhydrid in 450 ml wasserfreiem 1,4-Dioxan läßt man langsam 80 ml (0.6 mol) Azidotrimethylsilan tropfen. Man erwärmt langsam auf 80°C, wobei evtl. starkes Schäumen durch Kühlen verhindert wird, und erhitzt nach Abklingen der Stickstoffentwicklung 10 min zum Sieden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 131.5 g (76%), Sdp. 49–50°C/0.02 Torr (Lit.¹⁴) 75–77°C/0.53 Torr (identifiziert durch Vergleich des IR-Spektrums mit Literaturwerten¹⁴).

5-Isocyanatopentanoylchlorid (1d): Zu 99.5 g (0.50 mol) 5-Isocyanatopentansäure-trimethylsilylester in 250 ml Chloroform gibt man langsam 45 ml (0.62 mol) Thionylchlorid, erhitzt 1 h zum Sieden und arbeitet destillativ auf. Ausb. 76.7 g (95%), Sdp. 48–50°C/0.001 Torr (Lit.¹⁴) 79°C/2 Torr. — IR: 2275 cm⁻¹ (N=C=O), 1800 (C=O).

Isocyanatoketene und Stabilisierungsprodukte (allgemeine Vorschrift): Zu 0.40 mol eines Isocyanatocarbonsäurechlorids **1a–m** in 600 ml wasserfreiem Toluol läßt man unter Rühren langsam 0.43 mol frisch destilliertes Triethylamin tropfen, wobei die Innentemp. 25°C nicht überschreiten soll. Man rührt 1.5 h bei Raumtemp. und 0.5 h bei 50°C nach, kühlt mit Eis auf ca. 5°C ab, saugt vom ausgefallenen Triethylamin-hydrochlorid ab und wäscht mit wenig eiskaltem Toluol nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden Feststoffe isoliert und umkristallisiert (**4k, 6l**), Flüssigkeiten (**3d–h**) durch Molekulardestillation gereinigt. Die Isocyanatocarbonsäure-

rechloride **1a**–**c**, **i** und **m** ergeben im Reaktionsmedium wenig bis gar nicht lösliche Feststoffe. Sie wurden vorläufig charakterisiert durch IR-Spektren der Feststoffe.



4-(4-Isocyanatobutyliden)-3-(3-isocyanatopropyl)-2-oxetanon (3d): Aus **1d**. Ausb. (Rohprodukt) 90%, Ausb. (Reinprodukt) 45–50%, Sdp. (Molekulardestillation): Verdampfer Temperatur $125^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ mbar. – IR: 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1865 (C=O), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.7/2.2$ (m; 8H, C + E), 3.4 (m; 4H, D), 4.0 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, A), 4.7 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, B).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (250.3) Ber. C 57.6 H 5.6 N 11.2
 Gef. C 57.3 H 5.7 N 11.7
 Molmasse 250 (MS)

3-(4-Isocyanatobutyl)-4-(5-isocyanatopentyliden)-2-oxetanon (3e): Aus **1e**. Ausb. (Rohprodukt) 85%, Ausb. (Reinprodukt) 55–69%, Sdp. (Molekulardestillation): Verdampfer Temperatur $135^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ mbar. – IR: 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1875 (C=O), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.55$ (m; 10H, E), 2.12 (q; 2H, C), 3.28 (t, $J = 7$ Hz; 4H, D), 3.95 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, A), 4.70 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, B).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (278.3) Ber. C 60.4 H 6.5 N 10.1
 Gef. C 60.5 H 6.5 N 10.1

4-(6-Isocyanatohexyliden)-3-(5-isocyanatopentyl)-2-oxetanon (3f): Aus **1f**. Ausb. (Rohprodukt) 65%, Ausb. (Reinprodukt) 40%, Sdp. (Molekulardestillation): Verdampfer Temperatur $140^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ mbar. – IR: 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1875 (C=O), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.5$ (m; 14H, E), 2.15 (q; 2H, C), 3.3 (t, $J = 7$ Hz; 4H, D), 4.0 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, A), 4.7 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, B).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (306.4) Ber. C 62.8 H 7.2 N 9.2
 Gef. C 62.3 H 7.2 N 9.4
 Molmasse 306 (MS)

4-(10-Isocyanatodecyliden)-3-(9-isocyanatonyl)-2-oxetanon (3g): Aus **1g**. Ausb. (Rohprodukt) 96%, Ausb. (Reinprodukt) 73%, Sdp. (Molekulardestillation): Verdampfer Temperatur $170^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ mbar. – IR: 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1875 (C=O), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (m; 30H, E), 2.15 (q; 2H, C), 3.28 (t, $J = 7$ Hz; 4H, D), 3.94 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, A), 4.70 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, B).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4$ (418.6) Ber. C 68.9 H 9.1 N 6.7
 Gef. C 68.5 H 9.0 N 6.7

3-(10-Isocyanatodecyl)-4-(11-Isocyanatoundecyliden)-2-oxetanon (3h): Aus **1h**. Ausb. (Rohprodukt) 96%, Ausb. (Reinprodukt) 16%, Sdp. (Molekulardestillation): Verdampfer Temperatur $180^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-6}$ mbar. – IR: 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1875 (C=O), 1730 (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.29$ (m; 34H, E), 2.11 (q; 2H, C), 3.28 (t, $J = 7$ Hz; 4H, D), 3.93 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, A), 4.69 (t, $J = 7$, $J_{\text{allyl}} = 1.4$ Hz; 1H, B).

$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (446.6) Ber. C 70.0 H 9.4 N 6.3
 Gef. C 69.9 H 9.9 N 6.8

3,11-Diisocyanatodispiro[5.1.5.1]tetradecan-7,14-dion (4k): Ausb. 27.6%, Schmp. $143\text{--}145^\circ\text{C}$ (Benzol/Cyclohexan 1:2). – IR (KBr): 2280 cm^{-1} (N=C=O), 1740 (C=O). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.0\text{--}1.8$ (m; 16H), 2.9 (t; 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (302.3) Ber. C 63.58 H 5.96 N 9.27
 Gef. C 63.05 H 6.40 N 9.40

3,11-Bis(3-methyl-3-phenylureido)dispiro[5.1.5.1]tetradecan-7,14-dion (5k): **1.50 g 4k** und **1.07 g N-Methylanilin** werden in **25 ml 1,4-Dioxan** **6 h** bei 80°C gerührt. Man saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. **1.90 g (74%)**, Schmp. (Ethanol) $220\text{--}222^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3260 cm^{-1} (NH), 1740 (C=O), 1655 (C=O) und 1550 (NH Def).

$\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$ (516.65) Ber. C 69.76 H 6.98 N 10.85
 Gef. C 70.10 H 7.05 N 10.60
 Molmasse 516 (MS)

2,4-Bis(4-isocyanatophenyl)-3-[(4-isocyanatophenyl)-acetoxyl]-2-cyclobuten-1-on (6l): In Abänderung der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurde Diethylether als Lösungsmittel verwendet. Ausb. **35%**, Schmp. $130\text{--}132^\circ\text{C}$ (Ether/Petrolether 1:1). – IR (KBr): 2275 cm^{-1} (N=C=O), 1780 , 1750 und 1645 (C=O).

$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ (477.4) Ber. C 67.9 H 3.2 N 8.8
 Gef. C 67.4 H 2.9 N 8.9
 Molmasse 477 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1a: 2185-10-6 / **1b**: 3729-19-9 / **1c**: 36915-56-7 / **1d**: 5100-14-1 / **1e**: 3729-18-8 / **1f**: 105562-48-9 / **1g**: 10260-01-2 / **1h**: 59513-80-3 / **1i**: 105562-46-7 / **1k**: 105562-49-0 / **1l**: 10260-04-5 / **1m**: 105562-47-8 / **3d**: 59513-79-0 / **3e**: 59513-82-5 / **3f**: 105251-77-2 / **3g**: 59513-78-9 / **3h**: 59513-81-4 / **4k**: 105562-50-3 / **5k**: 105562-51-4 / **6l**: 105562-52-5 / CH₂=CMeCN: 126-98-7 / H₂NCH₂CO₂H: 56-40-6 / H₂N(CH₂)₂CO₂H: 107-95-9 / OCN(CH₂)₃CO₂TMS: 21655-02-7 / OCN(CH₂)₄CO₂TMS: 57467-25-1 / 4-H₂NC₆H₄CO₂H: 150-13-0 / HO₂C(CH₂)₄CO₂H: 124-04-9 / (±)-CH₂CH(NH₂)CH₂CO₂H: 2835-82-7 / 4-H₂NC₆H₄CH₂CO₂H: 1197-55-3 / Me₃SiN₃: 4648-54-8 / H₂NCH₂CHMeCO₂H · HCl: 28267-25-6 / H₂N(CH₂)₅CO₂H · HCl: 4321-58-8 / H₂N(CH₂)₆CO₂H · HCl: 62643-56-5 / H₂N(CH₂)₆CO₂H · HCl: 27991-82-8 / H₂N(CH₂)₁₁CO₂H · HCl: 22543-30-2 / 4-Aminocyclohexancarbonsäure: 1776-53-0 / Adipinsäureanhydrid: 2035-75-8 / Glutarsäureanhydrid: 108-55-4

¹ K. Findeisen, K. König, R. Sundermann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Hagemann), 4. Aufl., Bd. E4, S. 738, Thieme, Stuttgart 1983.

² R. Richter, H. Ulrich in *The Chemistry of Functional Groups*, Ed. S. Patai, The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives, Pt 2, S. 619, Wiley, New York 1977.

³ S. Ozaki, *Chem. Rev.* **72** (1972) 457.

⁴ R. P. Tiger, L. I. Sarynina, S. G. Entelis, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **41** (1972) 744.

⁵ H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1968.

⁶ H. Staudinger, *Die Ketene*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1912.

⁷ D. Borrmann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 8, S. 227, Thieme, Stuttgart 1971.

⁸ D. G. Farnum, J. R. Johnson, R. E. Hess, T. B. Marschall, B. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5191.

⁹ H. Staudinger, O. Göhring, M. Schöller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47** (1914) 40.

¹⁰ A. C. Poshkus, J. E. Herweh, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 2466.

¹¹ J. C. Martin, R. D. Burpitt, P. G. Gott, M. Harris, R. H. Meen, *J. Org. Chem.* **36**, (1971) 2205.

¹² Bayer AG (Erf. W. Mormann, K. Wagner), DOS 2442426 (4.9.1974) [*Chem. Abstr.* **85** (1976) P 33926 q].

¹³ W. Mormann, D. Frank, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **7** (1986) 199.

- ¹⁴⁾ Y. Iwakura, K. Uno, S. Kang, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 142.
¹⁵⁾ H. R. Kricheldorf, *Chem. Ber.* **105** (1972) 3958.
¹⁶⁾ J. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **52** (1930) 4110.
¹⁷⁾ BASF (Erf. F. Becke) DOS 1768282 (9.3.1972) [*Chem. Abstr.* **73** (1970) P 14209 u].
¹⁸⁾ N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.* **52** (1953) 294.
¹⁹⁾ D. Borrmann in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 8, S. 95, Thieme, Stuttgart 1971.
²⁰⁾ A. Frank, H. D. Kutsche, *Anal. Chem.* **36** (1964) 2167.
²¹⁾ W. Mormann, S. Hoffmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 291, nachstehend.
²²⁾ W. Schäfer in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Hagemann), 4. Aufl., Bd. E4, S. 1103, Thieme, Stuttgart 1983.
²³⁾ Y. Iwakura, K. Uno, S. Kang, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 1158.

[189/86]