

Über Mono- und Di-isocyanate des trans-Stilbens

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und M. BOCK¹⁾

Inhaltsübersicht

Es wird über die Darstellung von 4-Isocyanato-trans-stilben, 2-Isocyanato-trans-stilben und 4,4'-Di-isocyanato-trans-stilben berichtet. Als charakteristische Derivate der Mono-isocyanate werden die N,N'-Di-substituierten Harnstoffe beschrieben.

Obwohl Isocyanate seit mehr als 100 Jahren bekannt sind²⁾, wird ihre Darstellung im technischen Maßstab erst seit den letzten Jahrzehnten betrieben. Hiermit ist ein sprunghaftes Anwachsen der in der Literatur beschriebenen Isocyanat-Synthesen und -Reaktionen zu verzeichnen. Nicht zuletzt sind diese Tatsachen auf die Bedeutung der Di- und Polyisocyanate für den Aufbau neuer Kunststoffe zurückzuführen. In der Textilindustrie haben langkettige Isocyanate als Hydrophobierungsmittel Eingang gefunden. Aus der Reihe der optischen Aufheller hat sich beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 2 Molen Phenylisocyanat und 1 Mol 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsaurem Natrium einen erheblichen Absatz zu verschaffen vermocht³⁾.

Trotz der Vielzahl der bisher dargestellten Isocyanate basieren ihre Herstellungsverfahren auf 5 Grundreaktionen:

- a) Phosgenierung von Aminen,
- b) Zersetzung von Säureaziden,
- c) Wasserabspaltung aus Hydroxamsäuren,
- d) Umsetzung von Metallisocyanaten mit geeigneten organischen Verbindungen,
- e) Thermische Zersetzung von Harnstoffen und Urethanen.

Die einzigen bisher in der Literatur beschriebenen Isocyanat-Derivate des Stilbens sind 4-Dimethylaminostilbenyl-4'-isocyanat und 4-Dimethylamino-2-methylstilbenyl-4'-isocyanat, die in 61proz. bzw. 36proz. Ausbeute durch Phosgenierung von 4-Dimethylamino-4'-aminostilben bzw. 4-Dimethylamino-4'-amino-2'-methylstilben entstehen⁴⁾.

¹⁾ Teil der Dissertation M. BOCK, Berlin 1960.

²⁾ A. WURTZ, Ann. Physik **71**, 326 (1849).

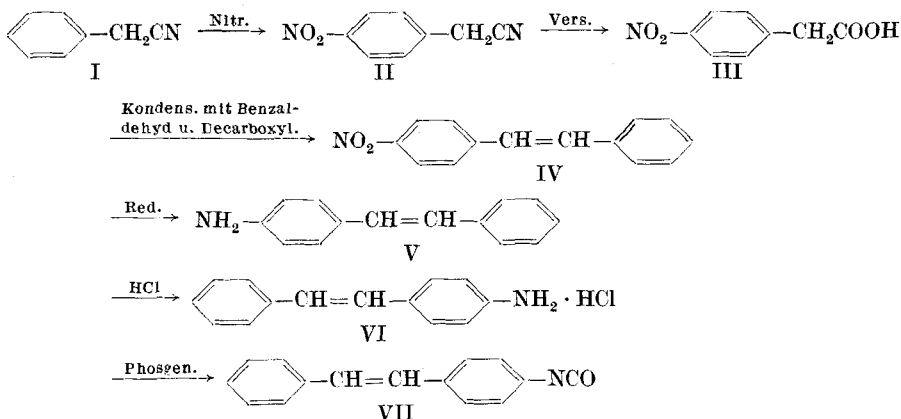
³⁾ S. PETERSEN, O. BAYER u. B. WENDT, IG: DRP 746569, 1940.

⁴⁾ R. M. PECK u. H. J. CREECH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 469 (1952).

Unserer Darstellung von 4-Isocyanato-stilben⁵⁾ und von 4,4'-Diisocyanato-stilben liegen Verfahren (a) und der Darstellung von 2-Isocyanato-stilben Verfahren (a) und (b) zugrunde.

Darstellung von 4-Isocyanato-stilben

Zur Synthese des 4-Isocyanato-stilbens wurde Benzylcyanid (I) zu 4-Nitrobenzylcyanid (II)⁶⁾ nitriert, dieses zu 4-Nitrophenylessigsäure (III) verseift und letztere mit Benzaldehyd unter Zusatz von Piperidin zu 4-Nitrostilben (IV) kondensiert⁷⁾. Zur Reduktion der Nitrogruppe mit SnCl₂ in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig modifizierten wir das Verfahren von P. PFEIFFER und S. SERGIEWSKAJA⁷⁾ und gelangten in relativ kurzer Zeit bei Umsatz der hundertfachen Substanzmenge zu einer um 20% höheren Ausbeute an 4-Aminostilben (V). Es wurde zu 4-Aminostilbenhydrochlorid (VI) umgesetzt und durch Phosgenierung in das 4-Isocyanato-stilben übergeführt (VII).



Darstellung von 2-Isocyanato-stilben

Bei der Synthese von 2-Isocyanato-stilben nach (a) wurden bereits zur Darstellung der Vorstufe 4-Nitrostilben zwei Wege eingeschlagen:

1. 4-Nitrotoluol (VIII) wurde zu 2,4-Dinitrotoluol (IX) nitriert⁸⁾, dieses nach J. THIELE und R. ESCALES⁹⁾ mit Benzaldehyd unter Zusatz von Piperidin zu 2,4-Dinitrostilben (X) kondensiert, das nach denselben

⁵⁾ Wenn das Präfix „cis“ oder „trans“ im folgenden nicht ausdrücklich verwendet wird, so handelt es sich um die trans-Form des Stilbens.

⁶⁾ Org. Syn. 2, 57 (1922).

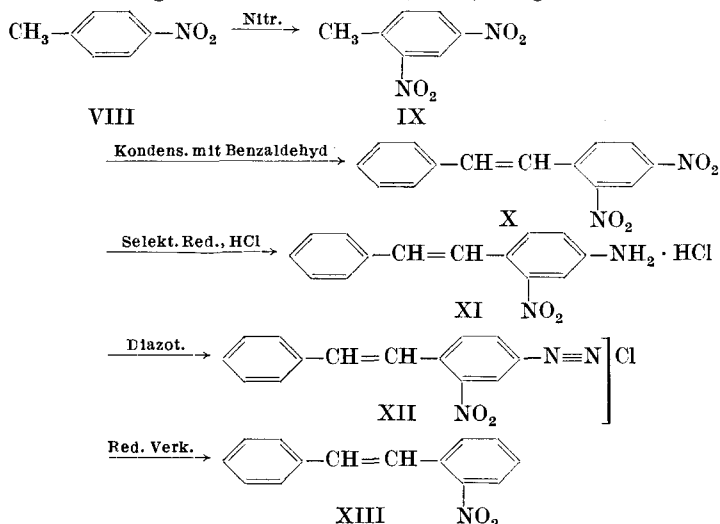
⁷⁾ P. PFEIFFER u. S. SERGIEWSKAJA, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 1107 (1911).

⁸⁾ H. HAEUSSERMANN, Z. Angew. 4, 661.

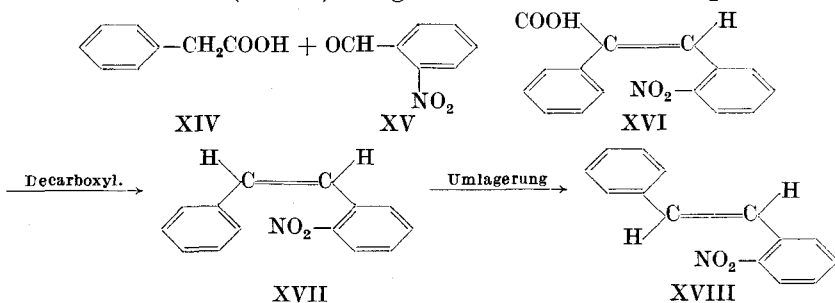
⁹⁾ J. THIELE u. R. ESCALES, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2843 (1901).

Autoren mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung selektiv zu 2-Nitro-4-amino-stilben reduziert bzw. zu dessen Hydrochlorid (XI) umgewandelt wurde.

Anschließend wurde es einer Diazotierung unterworfen¹⁰⁾ und das 2-Nitro-stilbenyl-(4)diazoniumchlorid (XII) durch reduktive Verkohung^{11) 12)} unter Verwendung von Kupferpulver in amyalkoholischer Lösung in 2-Nitro-stilben (XIII) umgewandelt.



2. Phenyllessigsäure (XIV) und o-Nitrobenzaldehyd (XV) wurden zu cis- α -Phenyl-o-nitro-zimtsäure (XVI) kondensiert¹³⁾, die nach P. RUGGLI und A. STAUB¹⁴⁾ durch Zusatz von Adkins-Katalysator in Chinolin zu cis-2-Nitrostilben (XVII) decarboxyliert wurde. Die Umlagerung zum trans-2-Nitrostilben (XVIII) erfolgte in Nitrobenzol durch Spuren Jod¹⁴⁾.



10) F. SACHS u. S. HILFERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 902 (1906).

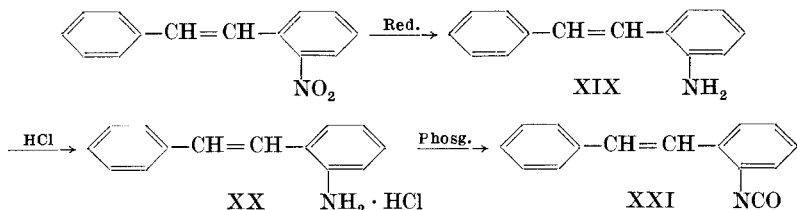
11) R. STOERMER u. L. PRIGGE, Ann. Physik **409**, 34 (1915).

12) P. RUGGLI u. O. SCHMIDT, Helv. chim. Acta **18**, 1232 (1935).

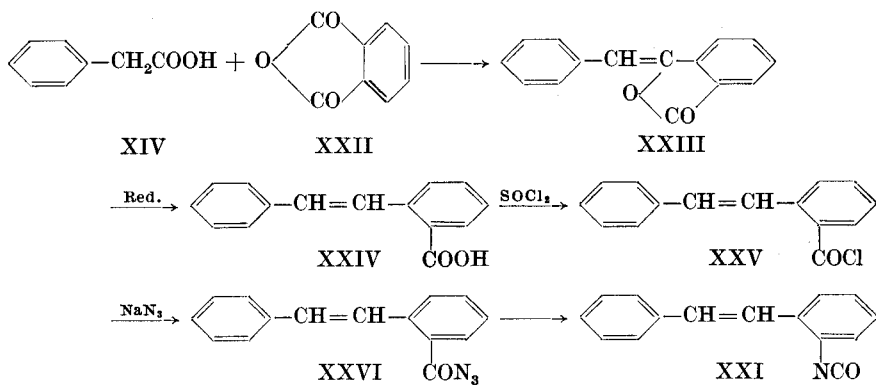
13) DELOS, F. DETAR u. JUN-WEN-CHU, J. chem. Soc. London **76**, 1686 (1954).

14) P. RUGGLI u. A. STAUB, Helv. chim. Acta **20**, 37 (1937).

Das auf verschiedenen Wegen erhaltene 2-Nitrostilben wurde dann in ammoniakalischer Lösung mit Fe^{++} zum 2-Aminostilben (XIX) reduziert¹⁵⁾ und dieses mit HCl in das Hydrochlorid übergeführt (XX). Die Darstellung des 2-Isocyanato-stilbens (XXI) erfolgte dann durch Phosgenierung.



Da die Ausbeuten in fast allen der eben beschriebenen Stufen sehr niedrig lagen, zogen wir die Darstellung des 2-Isocyanato-stilbens durch CURTIUS-SCHROETERSchen Abbau vor: Hierzu setzten wir Phenyllessigsäure (XIV) mit Phthalsäureanhydrid (XXII) zu 3-Benzyliden-phthalid (XXIII) um¹⁶⁾, stellten daraus reaktiv Stilben-carbonsäure (2) (XXIV) her¹⁷⁾, die in Stilben-carbonsäure(2)-chlorid (XXV) übergeführt wurde. Hieraus wurde Stilben-carbonsäure(2)-azid (XXVI) und dann durch thermische Zersetzung 2-Isocyanato-stilben (XXI) in guter Ausbeute hergestellt.



Darstellung von 4,4'-Di-isocyanato-stilben

Wir stellten zunächst durch Nitrierung von Benzylchlorid (XXVII) 4-Nitrobenzylchlorid (XXVIII) dar¹⁸⁾, das dann unter Einwirkung von

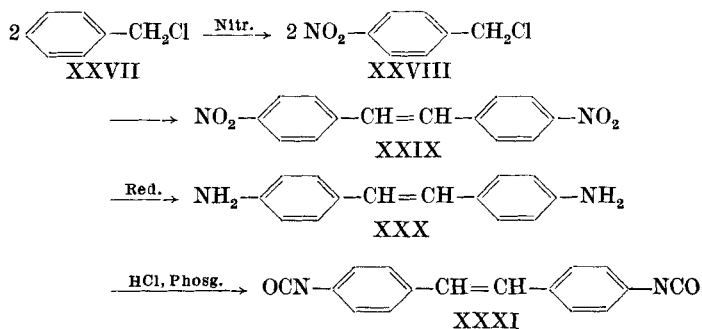
¹⁵⁾ C. WEYGAND u. R. GABLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2476 (1938).

¹⁶⁾ Org. Synth. Col. Vol. II, John Wiley and Sons, 61.

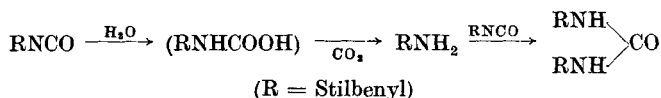
¹⁷⁾ DELOS, F. DETAR u. L. A. CAPRINO, J. Amer. chem. Soc. **78**, 475 (1956).

¹⁸⁾ F. J. ALWAY, J. Amer. chem. Soc. **24**, 1060 (1902).

Alkali in cis-trans-4,4'-Dinitrostilben (XXIX) umgewandelt wurde¹⁹⁾. Darauf folgte die vollständige Umlagerung in 4,4'-Dinitro-trans-stilben in Anlehnung von P. RUGGLI und A. DINGER²⁰⁾. Nach einem von der Darstellung des 4-Aminostilbens übernommenen Verfahren reduzierten wir die Dinitroverbindung mit SnCl₂ zu 4,4'-Diaminostilben (XXX), das dann zum 4,4'-Di-isocyanato-stilben (XXXI) nach vorherigem Einleiten von HCl phosgeniert wurde.



Zwecks Charakterisierung der Monoisocyanate stellten wir durch Lösen dieser Verbindungen in Äther und Unterschichten mit Wasser die N,N'-Di-stilbenyl-harnstoffe dar.



Bei diesen Reaktionen erweist sich das 2-Isocyanato-stilben als relativ reaktionsträge. Im Gegensatz zu den anderen Isocyanaten kann es einige Zeit an der Luft aufbewahrt werden, ohne daß sich die Bildung des Harnstoffderivates bemerkbar macht. Die Harnstoffderivate fluoreszieren stark im UV-Licht.

Schmelzpunkte der Isocyanate und Harnstoff-derivate

Bezeichnung der Verbindung	Fp. (°C)
4-Isocyanato-stilben	113
2-Isocyanato-stilben	98
4,4'-Di-isocyanato-stilben	149
N,N'-Di-stilbenyl(4)-harnstoff . . .	>300 (Zers.)
N,N'-Di-stilbenyl(2)-harnstoff . . .	228

¹⁹⁾ P. WALDEN u. A. KERNBAUM, Chem. Ber. **23**, 1958 (1890).

²⁰⁾ P. RUGGLI u. A. DINGER, Helv. chim. Acta **24**, 173 (1941).

Löslichkeiten der Isocyanate und Harnstoffderivate

Bez. d. Verbindung	Was- ser	Al- kohol	Eis- essig	Äther	Chlo- roform	Ben- zol	Essig- ester	Li- groin
4-Isocyanato-stilben . .	—	—	—	schl	l	l	l	schl
2-Isocyanato-stilben . .	—	—	—	l	l. l	l	l	schl
4,4'-Di-isocyanato-stilben	—	—	—	schl	l	l	l	schl
N,N'-Di-stilbenyl(4)- harnstoff	unl	unl	unl	unl	unl	unl	unl	unl
N,N'-Di-stilbenyl(2)- harnstoff	unl	schl	l. l	unl	schl	schl	schl	unl

l. l = leicht löslich; l = löslich; schl = schwer löslich; unl = unlöslich

Experimenteller Teil

1. Darstellung von 4-Isocyanato-stilben

200 g 4-Aminostilben-hydrochlorid werden in einem mit wirksamem Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Einleitungsrohr versehenen Kolben in 1 Liter über Natrium destilliertem Xylol suspendiert. Das Xylol wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und dann 6 Stunden lang im langsamen Strom Phosgen eingeleitet. Die Lösung wird zunehmend klarer, bleibt aber durch den während der Reaktion gebildeten N,N'-Di-stilbenyl(4)-harnstoff schwach getrübt. Anschließend wird mit einem trockenen Luftstrom überschüssiges Phosgen ausgeblasen, der Harnstoff abfiltriert und das Xylol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird dann mit freier Flamme im Hochvakuum destilliert.

$$\begin{array}{lll} \text{Kp}_{-1 \text{ mm}} = 205 \text{ }^\circ\text{C} & \text{Kp}_{-0,5 \text{ mm}} = 195 \text{ }^\circ\text{C} & \text{Kp}_{-0,4 \text{ mm}} = 188 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{Kp}_{-0,3 \text{ mm}} = 184 \text{ }^\circ\text{C} & \text{Kp}_{-0,2 \text{ mm}} = 181 \text{ }^\circ\text{C}. & \end{array}$$

Das Destillat erstarrt schnell zu weißen Kristallen, die danach aus Ligroin umkristallisiert werden. Man erhält 157 g 4-Isocyanato-stilben vom Fp. 113 °C, damit beträgt die Ausbeute 82,0% d. Th.

$$\begin{array}{ll} \text{Mikroanalyse: } \text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO} & \text{Mol.-Gew. } 221,27 \\ \text{ber.: C} = 81,45\% & \text{gef.: C} = 81,63\% \\ \text{H} = 4,98\% & \text{H} = 5,23\% \\ \text{N} = 6,33\% & \text{N} = 6,04\%. \end{array}$$

2. Darstellung von N,N'-Di-stilbenyl(4)-harnstoff

30 g 4-Isocyanato-stilben werden in 1 Liter Äther gelöst und mit 100 cm³ Wasser unterschichtet. Am anderen Tag ist die Grenzschicht und die wäßrige Phase mit weißen Kristallnadeln angefüllt, die nach dem Abfiltrieren aus 600 cm³ N,N'-Dimethyl-formamid umkristallisiert werden. Man erhält 26,2 g Harnstoffderivat vom Fp. > 300° (Zersetzung), damit beläuft sich die Ausbeute auf 93,0% d. Th.

$$\begin{array}{ll} \text{Mikroanalyse: } \text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} & \text{Mol.-Gew. } 416,53 \\ \text{ber.: C} = 83,65\% & \text{gef.: C} = 83,93\% \\ \text{H} = 5,77\% & \text{H} = 5,63\% \\ \text{N} = 6,73\% & \text{N} = 6,77\%. \end{array}$$

3a. Darstellung von 2-Isocyanato-stilben durch Phosgenierung

17,8 g 2-Aminostilben-hydrochlorid werden analog der Darstellung des 4-Isocyanato-stilbens in 120 cm³ Xylol phosgeniert und aufgearbeitet. $Kp_{0,9\text{mm}} = 155^\circ\text{C}$. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol werden 3,5 g Kristallschuppen vom Fp. 96°C erhalten, damit beträgt die Ausbeute 26% d. Th.

3b. Darstellung von 2-Isocyanato-stilben durch CURTIUS-SCHROETERSchen Abbau

In einem mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehenen Rundkolben werden 37,5 g Natriumazid in 200 cm³ Wasser gelöst und zwischen 0 und 15° eine Lösung von 100 g Stilben-carbonsäure(2)-chlorid (Molverhältnis 1,4:1) in 200 cm³ Aceton im Verlauf einer Stunde zugegeben. Die Emulsion wird noch eine weitere Stunde gerührt, mit 200 cm³ Wasser versetzt und das Säureazid möglichst vollständig im Scheidetrichter von der überstehenden wäßrigen Phase getrennt. Hierauf wird es innerhalb einer viertel Stunde in 500 cm³ auf 60° erwärmtes Benzol eingetropfelt. Nach einer halben Stunde hört die heftige Stickstoffentwicklung auf, worauf noch eine Stunde lang unter Rückfluß erwärmt wird. Das Benzol wird im Vakuum abdestilliert und das verbleibende Isocyanat im Hochvakuum destilliert. $Kp_{1\text{mm}} = 158^\circ\text{C}$. Das rasch kristallin erstarrende Destillat wird dann aus 100 cm³ Benzol umkristallisiert. Man erhält so 82,3 g weiße Kristallblättchen vom Fp. 98°C . Die Ausbeute beträgt 90,5% d. Th.

Mikroanalyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ Mol.-Gew. 221,27

ber.: C = 81,45%	gef.: C = 82,02%
H = 4,98%	H = 5,45%
N = 6,33%	N = 6,10%

4. Darstellung von N,N'-Di-stilbenyl(2)-harnstoff

15 g 2-Isocyanato-stilben werden in 500 cm³ Äther gelöst, mit 100 cm³ Wasser unterschichtet und öfter geschüttelt. Die Ätherlösung zeigt bald blaue Fluoreszenz, die von dem intermediär gebildeten 2-Amino-stilben herrührt. Sobald die Fluoreszenz verschwindet, wird der Äther abgedunstet, das auf dem Wasser verbleibende Harnstoffderivat abfiltriert und dieses aus 750 cm³ Benzol umkristallisiert. Man erhält 11,5 g weiße Nadeln vom Fp. 228°C , damit beläuft sich die Ausbeute auf 81,5% d. Th.

Mikroanalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ Mol.-Gew. 416,53

ber.: C = 83,65%	gef.: C = 83,93%
H = 5,77%	H = 5,97%
N = 6,73%	N = 6,57%

5. Darstellung von 4,4'-Di-isocyanato-stilben

40 g 4,4'-Di-aminostilben werden in einem mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Einleitungsrohr versehenen Kolben in 500 cm³ sorgfältig getrocknetem Chlorbenzol unter Erwärmen gelöst. Dann wird HCl-Gas bis zur völligen Umwandlung in Dihydrochlorid eingeleitet. Anschließend wird in das siedende Chlorbenzol 6 Stunden lang ein starker Phosgenstrom geführt. Darauf wird durch die braune Lösung eine halbe Stunde lang ein trockener Luftstrom gesaugt und die Lösung heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Di-isocyanat in verfilzten Nadelchen ab, die abgesaugt, mit wenig Benzin gewaschen und zweimal aus möglichst wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Man erhält 41 g vom Fp. 149°C , damit beträgt die Ausbeute 82% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{16}H_{10}N_2O_2$ Mol.-Gew. 262,28

ber.: C = 73,26%	gef.: C = 73,01%
H = 3,85%	H = 3,91%
N = 10,68%	N = 10,74%

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 149/60