

DARSTELLUNG VON N - ACYL - UND N - SULFONYL -
CARBODIIMIDEN

R.Neidlein und E.Heukelbach

Pharmazeutisch - Chemisches Institut der Universität
Marburg/Lahn

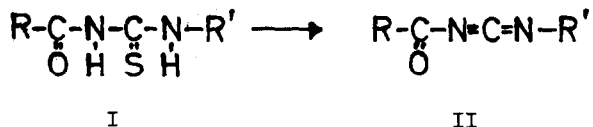
(Received 26 November 1964)

Eine jüngst erschienene Kurzmitteilung über Sulfonyl-carbodiimide (1) veranlasst uns, über eigene Ergebnisse zu berichten, die Untersuchungen von N-Acyl- und N-Sulfonyl-carbodiimide betreffen.

N-Acyl-carbodiimide leiten sich von Acyl-isocyanaten ab, indem der Sauerstoff des Isocyanats durch einen Imidrest ersetzt wird. N-Acyl-carbodiimide sind von R.Huisgen (2) erstmalig in einer Arbeit über die Ringspaltung von Azolen als mögliche Zwischenstufen formuliert worden. Keil und Schlack (3) haben durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit HgO nach bekannten Methoden (HgO/Aceton (4); frischgefälltes HgO in Wasser/Benzol (5) sowie NaOCl bzw. NaClO₂/Methylenchlorid (6), (7)) vier Acyl-thioharnstoffe (I) in die N-Acyl-carbodiimide übergeführt. Diese Methoden sind jedoch nachteilhaft; N-Acyl-carbodiimide (II) nämlich, in denen R' so beschaffen ist, dass das mit der Carbodiimidgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoff-

atom trägt, sind in Gegenwart geringster Spuren Wasser nicht beständig. Das bei der Reaktion von Acyl-thioharnstoffen mit HgO neben HgS freiwerdende Wasser wird sofort an die Carbodiimide unter Bildung der entsprechenden Acyl-harnstoffe angelagert. Es erschien deshalb notwendig, Methoden zu finden, die es gestatten, unter schonenden und wasserfreien Bedingungen N-Acyl-carbodiimide herzustellen. Es ist uns gelungen, aus Acyl-thioharnstoffen (I) mit Acylierungsmitteln beispielsweise Phosgen und Triäthylamin 1 Mol H₂S aus dem Molekül abzuspalten und die entsprechenden N-Acyl-carbodiimide (II) zu isolieren. Als Zwischenstufen werden sehr wahrscheinlich N-Acyl-formamidinium-chloride gebildet. Ausserordentlich reaktionsfähig sind in der Tat diejenigen N-Acyl-carbodiimide, die am α -ständigen Kohlenstoffatom (R') ein oder 2 Wasserstoffatome gebunden haben. Sie müssen unmittelbar nach ihrer Isolierung mit anderen Reaktionspartnern umgesetzt werden, da sie sonst nach wenigen Stunden polymerisiert sind.

A) N-Acyl-carbodiimide:



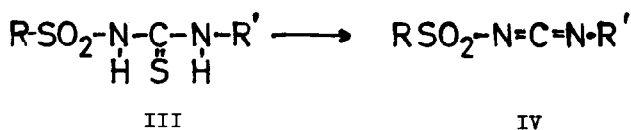
- IIa) R = OC₂H₅; R' = cycl.C₆H₁₁ Kp_{0,01}: 80 - 82° Ausbeute: 37%
- b) R = OC₂H₅; R' = -CH(CH₃)₂ Kp_{0,01}: 60 - 62° " : 42%
- c) R = OC₂H₅; R' = -C(CH₃)₃ Kp_{0,01}: 63 - 65° " : 45%

Die Struktur der Verbindungen ist durch IR Spektroskopie gesichert worden; N-Acyl-carbodiimide zeigen charakteristische Absorptionsbanden, die zwischen 4,58 und 4,65 μ liegen; Acyl-isothiocyanate dagegen haben bei 5,05 μ die für den Thiocyanatrest charakteristische Absorptionsbande, normale Isothiocyanate bei 4,9 μ .

IIc ist sowohl nach der HgO - Methode als auch nach der Phosgen-Methode dargestellt worden und die IR Spektren dieser auf 2 verschiedenen Wegen erhaltenen Substanz sind identisch. Alle genannten N-Acyl-carbodiimide sind farblose, sehr stechend riechende Öle.

N-Acyl-carbodiimide mit $R = OC_2H_5$ werden als Ausgangsstoffe zur Darstellung verschiedener Heterocyclen verwendet.

B) N - Sulfonyl-carbodiimide:



IVa) $R = CH_3-C_6H_4-$; $R' = C_6H_5$ - $Kp_{0,05} : 140 - 145^\circ$

Ausbeute: 12 %

b) $R = CH_3-$ $R' = C_6H_5$ - $Kp_{0,05} : 115 - 120^\circ$

Ausbeute: 18 %

Diese Substanzen (IV) haben sich entgegen den Angaben von Keil und Schlack (3) sowie Aumüller (8) aus Sulfonyl-thio-

harnstoffen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff mit HgO in wasserfreiem Benzol darstellen lassen und sind sehr beständig. Ihre Isolierung gelingt, da sie das bei der Schwefelwasserstoffabspaltung gebildete Wasser nicht sofort addieren. Die N-Sulfonyl-carbodiimide zeigen in ihren IR Spektren charakteristische Absorptionsbanden, die jeweils bei 4,6 μ liegen.

Für alle dargestellten N-Acyl- und N-Sulfonyl-carbodiimide sind befriedigende Elementaranalysen erhalten worden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie - sowie der Farbwerke Hoechst AG danken wir recht herzlich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

References

- 1) H.Ulrich und A.A.R.Sayigh, Angew.Chem. 76, 781 (1964)
- 2) R.Huisgen, Angew. Chem. 72, 359 (1960)
- 3) G.Keil und P.Schlack, Forschung in Hoechst, Jubiläumsband der Farbwerke Hoechst AG 1963, 72
- 4) G.Khorona, Chem.Rev. 53, 145 (1953)(Zusammenfassung)
- 5) E.Schmidt und W.Striewsky, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1285 (1941)
- 6) E.Schmidt und M.Seefelder, Liebigs Ann.Chem. 571, 83 (1951)
- 7) E.Schmidt, D.Ross, J.Kittl, H.H.v.Düsel und K.Wamsler, Liebigs Ann.Chem. 612, 11 (1958)
- 8) W.Aumüller, Angew.Chem. 75, 857 (1963); Angew.Chem.internat. Edit. 1, 616 (1963)