

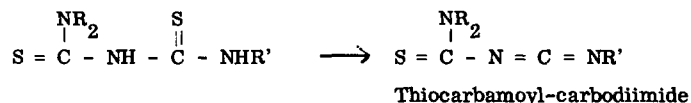
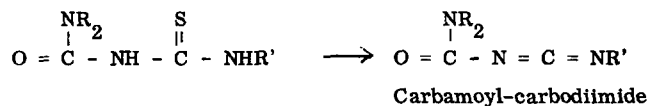
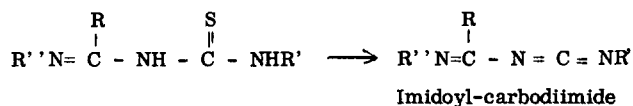
Herstellung einiger Acylcarbodiimide mit Hilfe von Cyanurchlorid

J. Goerdeler, H. Lohmann, R. Losch und S. Raddatz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 24 May 1971; received in UK for publication 18 June 1971)

Im Rahmen unserer Untersuchungen der Acylheterocumulene interessierten Carbodiimide mit konjugierten polaren Doppelbindungen. Wir stellten eine Anzahl dieser Verbindungen nach einem neuen Verfahren aus geeigneten Thioharnstoffen mit Cyanurchlorid/Triäthylamin her:



Die besten Ausbeuten wurden bei einem Molverhältnis von 1 Thioharnstoff : 2 Cyanurchlorid : 10 Triäthylamin erhalten. Es ist anzunehmen, daß bei der Reaktion Mercaptotriazine und (oder) Bis-triazinyl-sulfide entstehen. Zusätzlich sind wahrscheinlich auch Chloratome gegen den Triäthylaminrest ausgetauscht; die komplexen, z. T. wasserlöslichen Gemische wurden in dieser Hinsicht nicht weiter untersucht. Wesentlich ist, daß die Nebenprodukte sich in ihrer Löslichkeit erheblich von den gewünschten Verbindungen unterscheiden.

Vorteile des Verfahrens sind die hohe Entschwefelungsgeschwindigkeit, die es gestattet, bei 0° und darunter zu arbeiten (und damit auch instabile Carbodiimide zugänglich macht), sowie recht hohe Ausbeuten.

An einem Beispiel sei die gleichbleibende Arbeitsweise gezeigt :

N-Cyclohexyl-N'-(N'-2,6-dimethylphenyl-4-nitro-benzimidoyl)-carbodiimid

(Verbindung 4 der Tabelle) :

12.3 g (0,03 Mol) N-Cyclohexyl-N'-(N'-2,6-dimethylphenyl-4-nitro-benzimidoyl)-thioharnstoff und 30 g (0,3 Mol) Triäthylamin werden bei Raumtemperatur in 250 ml Methylchlorid gelöst. Nach dem Abkühlen auf 0° setzt man unter Eiskühlung und Rühren 11,1 g (0,06 Mol) Cyanurchlorid in Portionen zügig hinzu. 15 Min. später werden 500 ml Petroläther zugegeben, wobei sich ein gelber bis orangefarbener Niederschlag abscheidet. Er wird abfiltriert und mit Petroläther gewaschen. Vereinigte Mutterlauge und Waschflüssigkeit werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Petroläther erhält man 10,0 g (88 % d. Th.) des Carbodiimids.

Eine Auswahl weiterer Verbindungen zeigt die Tabelle.

Tabelle : Carbodiimide Ac-N=C=NR

Nr.	Ac	R	Ausb. (%)	Charakteristik Fp.	Carbodiimidbande (cm <sup>-1</sup> , CHCl <sub>3</sub> )
1	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{N} \end{array}$ 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -N	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	75	Hellgelbe Stäbchen 43°	2130
2	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{N} \end{array}$ 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -N	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	85	Hellgelbe Stäbchen 60°	2145
3	$\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{N} \end{array}$ 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -N	CH <sub>3</sub>	81	Goldgelbe Plättchen 110°	2160
4	$\text{p-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{N} \end{array}$ 2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -N	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	88	Goldgelbe Stäbchen 117°	2150
5	(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N-C    O	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	82	Farblose Nadeln 119°	2145
6	(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N-C    S	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72	Hellgelbe Würfel 148°	2159
7	(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> N-C    S	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	78	Hellgelbe Nadeln 136°	2168

Charakteristische Reaktionen dieser Carbodiimide werden an anderer Stelle gebracht werden.