

ALKOXYCARBONYL-ISOCYANATE DURCH THERMOLYTISCHE SPALTUNG VON N-ALKOXYCARBONYL-SUBSTITUIERTEN SCHWEFELIMIDEN

H.-J. NICLAS, D. HABISCH und D. MARTIN

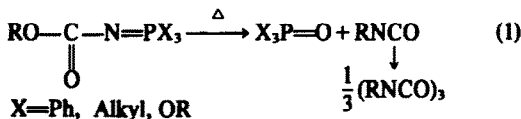
Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin, Rudower
 Chaussee 5, G.D.R.

(Received in Germany 5 December 1978)

Zusammenfassung—N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)schwefeldiimide S(=N-CO-OR)₂ und N-Sulfinyl-carbamate RO-CO-N=S-O (R=Alkyl) können durch thermolytische Spaltung bei 180–210° in Alkoxycarbonyl-isocyanate und eine Reihe von Nebenprodukten überführt werden. Die Identifizierung der Nebenprodukte und ihre möglichen Bildungsweisen werden beschrieben.

Abstract—N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)sulfurdiimides S(=N-CO-OR)₂ and N-Sulfinyl-carbamates RO-CO-N=S-O (R=alkyl) can be transformed into alkoxy carbonyl-isocyanates and several by-products by thermolytical cleavage at 180–210°. The identification of the by-products and their possible formation are described.

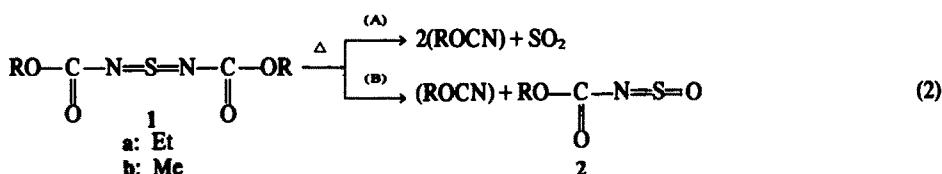
Im Rahmen unserer Untersuchungen über Isocyanat-Synthesen aus Carbamaten konnten wir zeigen,¹ dass die Thermolyse von N-Alkoxycarbonyl-phosphinimiden und N-Alkoxycarbonyl-phosphorsäure-esterimiden zu Alkylisocyanaten und Alkylisocyanuraten führt (Gl.1).



In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, dieses Syntheseprinzip auf N-Alkoxycarbonyl-substituierte Schwefelimide zu übertragen.

Uns schienen als potentielle Isocyanat-Bildner die Schwefel-diimide des Typs 1 besonders geeignet, da hier als Spaltprodukte nur SO₂ und 2 Moläquivalente Alkylisocyanat bzw. -isocyanat erwartet werden sollten.

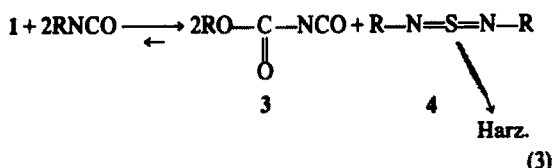
Beim Erhitzen der N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)schwefeldiimide 1a, b auf 180° beobachtet man eine deutliche SO₂-Entwicklung. Gleichzeitig steigt die Temperatur schnell bis auf 210° an. Das dabei übergehende Destillat enthält neben wenig Alkylisocyanat (~5%) als Hauptbestandteil Alkoxycarbonyl-isocyanat 3 in Ausbeuten von 36% (R=Methyl) bzw. 49% (R=Ethyl). Die Reaktion verläuft vermutlich primär über die Bildung von Alkylisocyanaten (Gl.(2)). Für den Reaktionsweg (A) spricht die SO₂-Entwicklung (60%), für (B) die Bildung von N-Sulfinylcarbamaten 2 (vgl. aber auch Schema 1).



Hinweise auf eine mögliche Isocyanat-Bildung aus Schwefelimididen ergeben sich aus der photolytischen Spaltung von N-Acyl-diphenylschwefelimididen, worüber kürzlich berichtet wurde.² Die thermolytische Spaltung von N-Ethoxycarbonyl-diethylschwefelimid verläuft dagegen primär über eine Ethylen-Eliminierung und führt hauptsächlich zu N-substituierten Carbamaten.³

Orientierende Untersuchungen mit N-Ethoxycarbonyl-diphenylschwefelimid zeigten, dass eine thermolytische Spaltung erst bei 295–340° abläuft und 83% Diphenylsulfid liefert. Ethylisocyanat entsteht unter diesen Bedingungen nur zu etwa 5%. Das als korrespondierendes Spaltprodukt erwartete Diphenylsulfoxid konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Dieser Thermolyseverlauf entspricht den Untersuchungsergebnissen an N-Tosyl-substituierten Schwefelimididen.⁴

Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt eine rasche Isomerisierung der Alkylisocyanate zu den Alkylisocyanaten.^{1,5} Durch eine Folgereaktion mit unumgesetztem Ausgangsprodukt 1 entstehen daraus die Alkoxycarbonyl-isocyanate 3 (vgl.⁶ und Tabelle 1).



Die Schwefeldiimide 4 konnten nicht direkt nachgewiesen werden. Der EtNCO-Anteil im Thermolyse-

Tabelle 1. Dargestellte Alkoxy-carbonyl-isocyanate

Ausgangsverbindung	RO-CO-NCO Ausb. [%] ^a	Identitätsbeweis ^b
<u>1a</u>	49	Harnstoff-Derivat ^c : Schmp. 106° ^d ; IR (Film): ν_{NCO} 2250 cm ⁻¹ MS: M ⁺ , 116 (1); 88 (27); 70 (90); 45 (91); 44 (27); 29 (100)
<u>1b</u>	36	Harnstoff-Derivat ^c : Schmp. 143° (aus Ethanol) ^e MS: M ⁺ , 101 (7); 73 (39); 70 (100); 59 (93); 44 (42); 31 (54)
<u>2a</u>	20	siehe <u>1a</u>
<u>2b</u>	15	Harnstoff-Derivat ^c : Schmp. 119–122° (aus Hexan) ^f
<u>2c</u>	12	Harnstoff-Derivat ^c : Schmp. 156–159° (aus Benzol/Hexan) ^g

^aDie Isocyanate wurden nach der Umsetzung mit Anilin als Harnstoff-Derivate ausgefällt. Die Ausbeuten sind auf 1 mol RO-CO-NCO aus 1 mol 1 bezogen.

^bBei den angegebenen Massenspektren sind nur die Massenzahlen der Hauptfragmente mit ihren Intensitäten (in Klammern) aufgeführt.

^cN-Alkoxy-carbonyl-N'-phenyl-harnstoff.

^dVgl. Lit.⁷

^eVgl. Lit.⁸

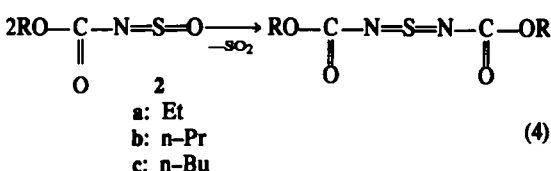
^fVgl. Lit.⁹

^gVgl. Lit.¹⁰

Destillat von 1a wird mit zunehmender Reaktionszeit sehr schnell kleiner. Bereits 2 Stdn. nach Beendigung der Zersetzung sind nur noch Spuren an Ethylisocyanat gaschromatographisch nachweisbar, während gleichzeitig der Anteil an EtO-CO-NCO und an verharzten Produkten steigt.

Die Bildungsweise von 3 lässt sich auch durch einen Modellversuch belegen: Erhitzt man 1a und Ethylisocyanat einige Zeit in einer geschlossenen Ampulle auf 180–200°, so lässt sich Ethoxycarbonyl-isocyanat im Reaktionsgemisch gaschromatographisch nachweisen.

Alkoxy-carbonyl-isocyanate sind auch unmittelbar aus den N-Sulfinyl-carbamaten 2 erhältlich, wenn diese vor der eigentlichen Thermolyse bei 180–210° zunächst 40 min. auf etwa 150° erwärmt werden. Auffällig ist, dass die mengenmässige Zusammensetzung der destillierbaren Spaltprodukte aus 2 annähernd mit der aus 1 übereinstimmt. Dieser Befund sowie die bei 150° zu beobachtende SO₂-Entwicklung sprechen für eine vorgelagerte Schwefeldiimid-Bildung aus den N-Sulfinyl-carbamaten (Gl.(4) und Lit.¹¹).

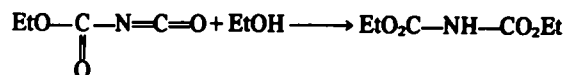


Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, sind die so erzielten Ausbeuten an den Isocyanaten 3 allerdings wesentlich kleiner. Das ist sehr wahrscheinlich auf die stärkere Verharzung dieser Ansätze (grössere thermische Belastung) zurückzuführen.

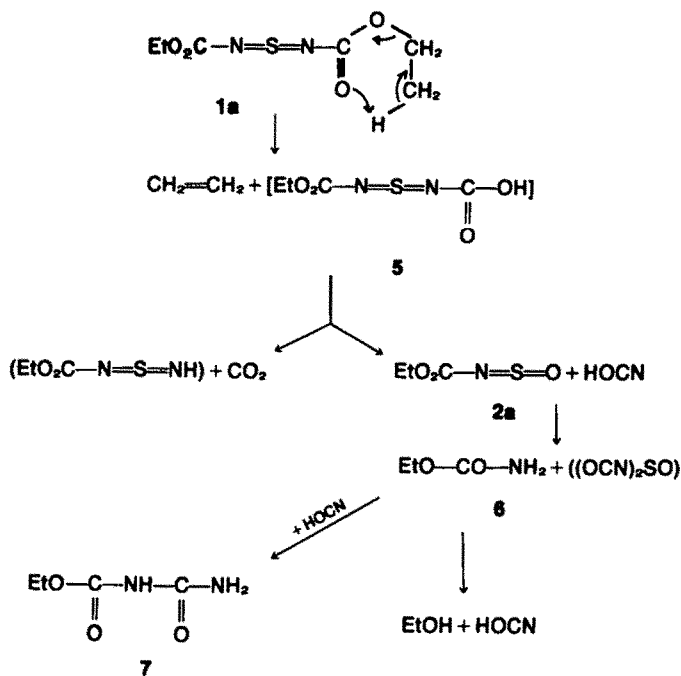
NEBENREAKTIONEN

Am Beispiel von N,N'-Bis(ethoxycarbonyl)schwefeldiimid 1a haben wir versucht, die möglichen Konkurrenzreaktionen aufzuklären. Auf Grund der identifizierten Nebenprodukte (Schema 1 und Tabelle 2) erscheint folgender Reaktionsverlauf plausibel: Eine Konkurrenzreaktion verläuft über die Esterpyrolyse[†] des Ausgangsproduktes 1a, nachgewiesen durch die Ethenbildung. Das verbleibende Schwefeldiimid 5 zerfällt sehr leicht weiter in N-Sulfinyl-carbamat 2a und Cyansäure bzw. unter CO₂-Abspaltung. Die Cyansäure reagiert mit 2a unter Bildung von Carbamidsäureester 6, der teilweise als Allophanat 7 abgefangen wird.

Ein zweiter Typ von Konkurrenzreaktionen beruht auf Umsetzungen des durch thermolytische Spaltung von Ethylcarbamat entstandenen Ethanols mit bereits gebildetem Ethoxycarbonyl-isocyanat, N-Sulfinylcarbamat und Ethylisocyanat. Dabei entstehen N-Ethoxycarbonyl-carbamidsäureethylester 8, Diethylsulfid 9 und N-Ethyl-carbamidsäureethylester 10.



[†]Der mögliche Verlauf der Esterpyrolyse ist im Schema 1 nur einseitig formuliert. Die eingeklammerten Produkte wurden nicht identifiziert.



Schema 1.

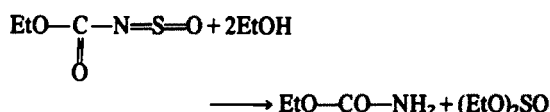
Tabelle 2. Übersicht über die bei der Thermolyse von N,N'-Bis(ethoxycarbonyl)schwefeldiimid angefallenen Nebenprodukte

Nebenprodukt	Ausbeute ^a [%]	Identitätsbeweis ^b
<u>2a</u>		GC-Vgl. mit authent. Material; MS: $\text{M}^+ + \text{H}$, 136(1); 90(13); 64(6); 48(3); 45(17); 43(26); 29(100)
<u>6</u>		GC-Vgl. mit authent. Material; MS: $\text{M}^+ + \text{H}$, 90(4); M^+ , 89(3); 74(15); 62(100); 45(75); 44(73); 31(42)
<u>7</u>		Mischschmp. mit authent. Material
<u>8</u>	21	MS: $\text{M}^+ + \text{H}$, 162(2); 134(78); 88(35); 70(50); 62(39); 45(100); 31(60); 29(94)
<u>9</u>	17	MS: M^+ , 138(6); 110(20); 93(36); 59(32); 46(40); 45(75); 31(97); 29(100)
<u>10</u>	5 - 8	MS: M^+ , 117(6); 102(13); 88(14); 74(18); 62(100); 45(72); 31(37); 30(46) IR und NMR ^c
<u>11</u>		MS: M^+ , 189(21); 145(43); 117(36); 102(69); 88(46); 74(69); 72(58); 30(100) IR und NMR ^c
<u>12</u>		MS: M^+ , 174(29); 146(23); 118(100); 75(3); 47(8); 44(10); 29(9)

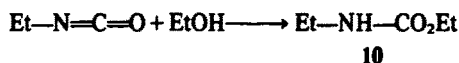
^aDie Ausbeuten wurden gaschromatographisch ermittelt. Sie betragen für 2a, 6, 7, 11 und 12 insgesamt nur 5%.

^bBei den angegebenen Massenspektren sind nur die Massenzahlen der Hauptfragmente mit ihren Intensitäten (in Klammern) aufgeführt.

^cVgl. Lit.¹



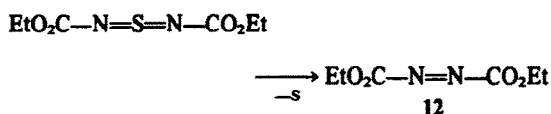
9



10

Ausserdem wird die Bildung von N-Ethoxycarbonyl-N-ethylcarbamidsäureester 11 ($\text{Et}-\text{N}(\text{CO}_2\text{Et})_2$) beobachtet, die durch die Reaktion von 10 mit unumgesetztem Ausgangsmaterial 1a erklärt werden kann.¹

Schliesslich tritt als untergeordnete Reaktion auch eine Schwefelabspaltung aus 1a auf, die zum Azodicarbon-säurediethylester 12 führt.¹²



12

EXPERIMENTELLER TEIL

Für die instrumentalanalytischen Untersuchungen wurden folgende Geräte verwendet: IR: UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena; ¹H: Varian A-60A, interner Standard TMS; ¹³C: Varian CFT 20, interner Standard: HMDS; mS: CH 6 Varian MAT; GC: Gaschromatograph GCHF 18/3 (VEB Chromatron Berlin), 2m-Säule, SE-52 auf Chromosorb, WLD, 7.21 H₂/h, Säulentemperatur 80° bzw. 150°; präparative GC: Varian Aerograph (Modell 713), 6 m × 8 mm (innen), 30% SE-52 auf Chromosorb W (60–80 mesh), 130° isotherm, Trägergas: Ar; GC/MS (Direktkopplung): 1.5 m × 2 mm

(innen)-Glassäule, 10% Nitrilsiliconöl OE-4178 auf Chromosorb R, Temperaturprogramm: 50° Start + 4°/min. ab Start bis 180°, isotherm, 16 ml He/min.

N-Ethoxycarbonyl-diphenylschwefelimid wurde nach Lit.¹³ dargestellt.

Darstellung der N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)schwefeldiimide 1 (modifiziert nach Lit.¹⁴). 0.3 mol N-Chlor-iminokohlensäuremethyl (bzw. ethyl)-ester¹⁵ werden in 150 ml CCl₄ gelöst, auf 40° erwärmt und mit 0.40 g Schwefel versetzt. Nach Beginn der Ethylchlorid-Entwicklung wird der restliche Schwefel (insgesamt 4.8 g (0.15 mol)) portionsweise zugegeben. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf 60–65°. Nach dem Abklingen der mitunter heftigen Reaktion wird solange auf dem Wasserbad erwärmt bis keine Ethylchlorid-Entwicklung mehr beobachtet wird und eine vollkommen homogene Reaktionslösung entstanden ist (~ 5 h). Anschliessend zieht man das Lösungsmittel *i. Vak.* ab und destilliert den Rückstand an der Ölpumpe (s. Tabelle 3).

Darstellung der N-Sulfinyl-carbamidsäurealkylester 2 (nach Lit.¹⁷). 0.1 mol Carbamidsäure-alkylester werden in 200 ml abs. Diethylether gelöst und mit 7.4 ml (0.1 mol) Thionylchlorid in 30 ml abs. Diethylether versetzt. In diese Lösung leitet man einen sorgfältig getrockneten N₂-Strom und tropft unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 90 min. 15.7 ml abs. Pyridin in 30 ml abs. Diethylether. Anschliessend wird 1 h bei Raumtemp. nachgerührt und vom abgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid dekantiert. Der Ether wird dann abdestilliert und der Rückstand *i. Vak.* fraktioniert (s. Tabelle 3).

Thermolyse der N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)schwefeldiimide 1. 0.05 mol 1 werden in einen kleinen Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer, einer kurzen Vigreux-Kolonnen mit Destillationsapparat und einem Einleitungsrohr versehen ist, gegeben. Anschliessend leitet man einen sorgfältig getrockneten N₂-Strom ein und erwärmt langsam auf dem Metallbad. Bei 150–160° Innentemp. beginnt die SO₂-Entwicklung und die

Tabelle 3. Dargestellte N,N'-Bis(alkoxycarbonyl)schwefeldiimide 1 und N-Sulfinyl-carbamidsäurealkylester 2

Nr.	Sdp./kPa	Ausb. [%]	Identitätsbeweis
<u>1a</u>	76–78/0,013 ^a	72	M ⁺ : 206; NMR (CCl ₄): δ = 1,35 (t, CH ₃); 4,23 (q, OCH ₂); im Verhältnis 3 : 2
<u>1b</u>	62–64/0,013 ^a	53	M ⁺ : 178; NMR (CCl ₄): δ = 3,78 (s)
<u>2a</u>	60–61/3,33	40	durch GC _F -Vgl. mit authent. Material; M ⁺ : 135; NMR (CCl ₄): δ = 1,37 (t, CH ₃); 4,35 (q, OCH ₂); im Verhältnis 3 : 2
<u>2b</u>	73–74/2,40	51	NMR (CCl ₄): δ = 1,00 (t, CH ₃); 1,48–2,06 (m, CH ₂); 4,25 (t, OCH ₂); im Verhältnis 3:2:2
<u>2c</u>	86–88/2,40	43	NMR (CCl ₄): δ = 0,82–1,86 (m); 4,30 (t, OCH ₂); im Verhältnis 7 : 2

^aVgl. Lit.¹⁴

^bDargestellt nach Lit.¹⁶

Reaktionslösung färbt sich allmählich dunkelbraun. Ab 180° setzt eine merkliche Zersetzung unter Wärmeerzeugung (die Innentemp. steigt ohne weitere äussere Erwärmung auf 210°) an. Das dabei entstehende Destillat wird in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage kondensiert (Fraktion a). Die Thermolyse ist nach etwa 40 min. beendet. Aus dem Thermolyse-Rückstand werden tags darauf etwa 50 mg Schwefel und 100 mg Allophanat 7 abgesaugt und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum destilliert (Fraktion b).

Die Untersuchung der beiden Fraktionen erfolgte im Falle der Thermolyse von 1a durch GC/MS-Kopplung. Fraktion a wurde durch präparative Gaschromatographie getrennt und instrumentalanalytisch untersucht: nachgewiesen wurden 2a, 3, 9 und EtNCO.

Fraktion b enthält die Reaktionsprodukte 6, 8–12. Der nicht destillierbare, verharzte Thermolyse-Rückstand beträgt 20% (bezogen auf RO-CO-NCO). Die bei der Thermolyse von 1a entstehenden Gase (CO₂, Ethylen, SO₂) wurden nach Abtrennen des SO₂ (Oxidation mit Br₂/H₂O und Fällung als BaSO₄) aufgefangen und gaschromatographisch identifiziert (vgl. Lit.¹). Eine Übersicht über die erhaltenen Thermolyseprodukte geben Schema 1 und Tabelle 2.

Thermolyse der N-Sulfinyl-carbamidsäureester 2. 0.05 mol 2 werden 40 min. in einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler unter Einleiten von Stickstoff auf 150° Innentemp. erhitzt. Danach wird der Rückflusskühler durch eine Destillationsapparatur mit Vigreux-Kolonne ersetzt und der Ansatz langsam auf 180–210° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend beschrieben.

Danksagungen—Bei den experimentellen Arbeiten wurden wir von Frau W. Gleitz und Frau I. Schiwon unterstützt, denen auch an dieser Stelle gedankt sei. Für die Hilfe bei der präparativen gaschromatographischen Trennung danken wir Frau M. Hödt.

LITERATUR

- ¹H.-J. Niclas und D. Martin, *Tetrahedron* 34, 703 (1978).
- ²S. Ohae, N. Furukawa, M. Fukumura und T. Nishio, *Japan. Kokai* 77 118 423; *C.A.* 88, 62138b (1978).
- ³G. F. Whitfield, H. S. Beilan, D. Saika und D. Swern, *J. Org. Chem.* 39, 2148 (1974).
- ⁴R. C. Atkins und C. M. Lentz, *J. Org. Chem.* 43, 773 (1978).
- ⁵D. Martin, H.-J. Niclas und D. Habisch, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 10 (1969).
- ⁶D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. O'Brien, *Tetrahedron Letters* 1491 (1965).
- ⁷E. Jacoby, Dissertation, Berlin (1907).
- ⁸O. Diels und R. Gollmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44, 3158 (1911).
- ⁹F. Ramirez, C. D. Telefus und V. A. V. Prasad, *Tetrahedron* 31, 2007 (1975).
- ¹⁰R. Ganschow, Dissertation (Humboldt-Universität), Berlin (1969).
- ¹¹G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie* (Hrsg. W. Foerst), Bd. 5, S. 94 und dort. zit. Lit. Verlag Chemie, Weinheim (1967).
- ¹²R. Mayer, S. Bleisch und G. Domschke, *Z. Chem.* 18, 323 (1978); u. dort. zit. Lit.
- ¹³H. Yoshino, Y. Kawazoe und T. Taguchi, *Synthesis* 713 (1974).
- ¹⁴E. S. Levčenko und E. M. Dorochova, *Ž. Org. Chim.* 5, 1516 (1969).
- ¹⁵J. Houben und R. Zivadinovitsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 69, 2352 (1936).
- ¹⁶E. S. Levčenko, Ja. G. Bal'on und A. V. Kirsanov, *Ž. Org. Chim.* 3, 1883 (1967).
- ¹⁷L. Wald und W. Wucherpfennig, *Liebigs Ann. Chem.* 746, 28 (1971).