

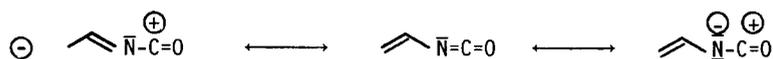
## SYNTHESEWEGE ZUM VINYLISOCYANAT

Karl-Heinz König  
Hauptlaboratorium, BASF Aktiengesellschaft, D-6700 Ludwigshafen

(Received in Germany 24 January 1990)

**ABSTRACT:** *N*-1-chloroethylcarbamoyl chloride **3** is generated by selective photo-halogenation of ethylisocyanate **2** (or carbamoyl chloride). On dehydrohalogenation with suitable aliphatic isocyanates or with *N,N*-dimethylacetamide vinylisocyanate **6** is obtained in good yields.

Vinylisocyanat **6** nimmt unter den Isocyanaten eine Sonderstellung ein, weil es praktisch nur aus sehr reaktiven Gruppen besteht: der polymerisationsfähigen Doppelbindung und der additionsfähigen Isocyanatgruppe; darum läßt es sich sowohl ionisch als auch radikalisch an der Doppelbindung polymerisieren. Die Isocyanatgruppe ist erheblich reaktiver als die von typischen gesättigten aliphatischen Isocyanaten. Bei niederem Molgewicht reagiert **6** - als bifunktionaler Baustein abgestufter Reaktivität - gemäß Schema 1.



Schema 1

**6**

Die bisher bekannten Synthesen aus Acrylsäureazid oder durch Hochtemperaturpyrolyse von Tris-(vinyl)isocyanurat **1** lassen sich schlecht im technischen Maßstab oder nur in unbefriedigender Ausbeute realisieren.

Die Synthese von Ethylcarbamidsäurechlorid **2** aus Ethylamin **1** und Phosgen ist in sehr guter Ausbeute **2** (99 %) auch technisch leicht durchführbar. Die Schlüsselschritte einer technisch durchführbaren Synthese von **6** liegen

1. in der selektiven  $\alpha$ -Halogenierung von **2** bzw. dessen Isocyanat und
2. in der doppelten wasserfreien Dehydrohalogenierung des entstehenden  $\alpha$ -Halogenethylcarbamoylchlorids **3** bzw. dessen Isocyanat **4**.

Während die Halogenierung primärer und sekundärer Amine zu *N*-Chlorverbindungen **2**, die Halogenierung aliphatischer Aminsäure zu  $\beta$ - und  $\gamma$ -Substitution führt **2**, entstehen bei der Halogenierung von Alkylcarbamoylhalogeniden und/oder ihrer Isocyanate mit elementarem Halogen bei bzw. über Raumtemperatur keine reinen  $\alpha$ -Halogenverbindungen, sondern Gemische.<sup>3</sup> Es hat sich herausgestellt, daß die Reaktionsbedingungen sehr ausschlaggebend für die Selektivität der  $\alpha$ -Halogenierung sind.<sup>4</sup> Die Halogenierung analoger aliphatischer Isocyanate und Senföle mit *N*-Bromsuccinimid wurde von J. C. Jochims erst in den letzten Jahren publiziert.<sup>5</sup>

Chloriert man z. B. **2** bzw. dessen Isocyanat ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur, so erhält man bei exothermer Reaktion, schneller Chloraufnahme und Chlorwasserstoffabgabe ein Mehrkomponentengemisch mit beträchtlichem Polymeranteil, weil - offenbar durch Chlorierung/Dehydrochlorierung - intermediär entstehendes **6** sofort polymerisiert.

Sehr reines **3** erhält man auch durch Tieftemperatur-Chlorwasserstoffaddition **6** an **1**. Die anfallende Lösung von **3** in Chlorbenzol kann direkt der Chlorwasserstoff-Eliminierung unterworfen werden.

Selektive  $\alpha$ -Halogenierung in 93%iger Ausbeute erzielt man (sowohl mit elementarem Chlor wie auch Brom) bei Halogenierung in Chlorkohlenwasserstoffen, besonders Tetrachlorkohlenstoff oder Monochlorbenzol, bei tiefen Temperaturen ( $< +10$  °C) in Gegenwart von UV-Licht (200 - 400 nm) (besonders in einem Fallfilmreaktor (Methode A - Schema 2)).

Zur doppelten Dehydrohalogenierung eignen sich naturgemäß nur wasserfreie Medien und Agentien, deren Auswahl sehr beschränkt ist. Neben  $\alpha$ -Pinen <sup>7</sup> erwiesen sich neuerdings Isocyanate, deren Carbamoylchloride erst oberhalb des **6**-Siedepunktes Chlorwasserstoff abspalten, wie z. B. Isopropylisocyanat, t-Butylisocyanat oder Hexamethyldiisocyanat <sup>8</sup> (Methode B) sowie Amide wie N,N-Dimethylacetamid <sup>7</sup> <sup>9</sup> (Methode C), als geeignete Chlorwasserstoffakzeptoren.

Die beiden sehr unterschiedlichen Methoden sind neu. Die Chlorwasserstoff- $\alpha,\beta$ -Eliminierung, d. h. von organisch gebundenem  $\alpha$ -ständigen Chlor, mittels ("Hilfs")-Isocyanaten als Chlorwasserstoff-Akzeptoren erklärt auch das Auftreten großer Polymeranteile bei der lösungsmittelfreien Chlorierung (mittels elementarem Chlor) von gesättigten niederen aliphatischen Isocyanaten bzw. Carbamoylchloriden. Während des Chlorierens bei Raumtemperatur läuft nämlich bereits eine Reaktionssequenz gemäß **1** - **6** (Schema 1 und 2) ab.

Das "Hilfisisocyanat" sollte etwa im Molverhältnis 1 : 7 eingesetzt werden; besonders geeignet war Isopropylisocyanat.

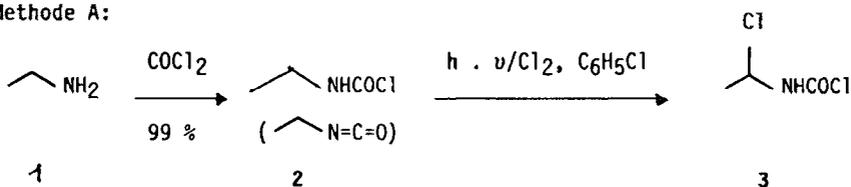
Eine Unterdrückung dieser - nur in konzentrierten Ethylisocyanat/-carbamoylchlorid-Lösungen - ablaufenden Nebenreaktionen dürfte zugleich eine interessante einfache technische Möglichkeit der Produktion von **6** bedeuten.

Die Synthesemethodik muß sich demgemäß konzentrieren auf:

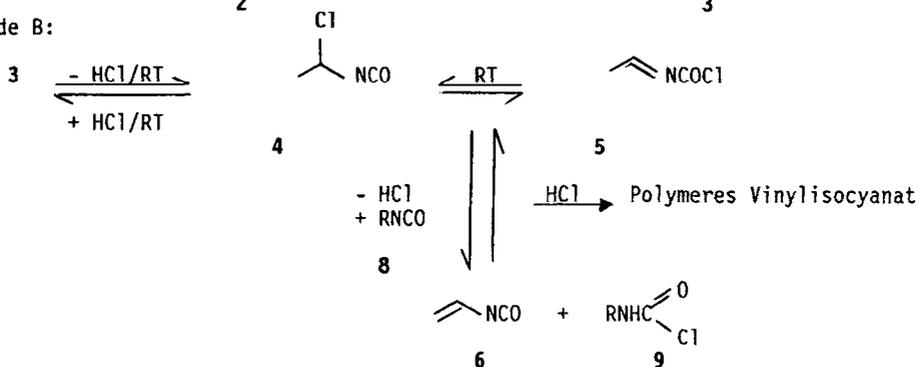
- die selektive  $\alpha$ -Halogenierung in einem geeigneten Verdünnungsmedium (z. B. Monochlorbenzol)

- Unterdrückung der Polymerisationsneigung des 6 unter dem Einfluß des in den Gleichgewichten 3 - 4 - 6 vorhandenen freien Chlorwasserstoffes durch
  - a) einen großen Überschuß Chlorwasserstoff-bindenden Isocyanates ("Hilfs-Isocyanat" im Gegensatz zur Reaktionskomponente  $\alpha$ -Halogenethylisocyanat)
  - b) rasche Entfernung des im Gleichgewicht freiwerdenden 6 über die Gasphase durch Einleiten eines Inertgasstromes.

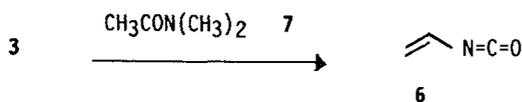
Methode A:



Methode B:



Methode C:



Schema 2

Das bei Methode B anfallende (Hilfs)-Isocyanat/Carbamoylchlorid-Gemisch läßt sich nach bekannten thermischen Methoden ebenso wie das anfallende N,N-Dimethylacetamid-Hydrochlorid (durch Alkali) recyclieren.

Die Dehydrohalogenierung des 3 verläuft stufenweise - über 4, das im Gleichgewicht mit geringem Anteil von 5 steht, zum 6. Bei der  $\alpha$ -Pinen-Methode erhält man deshalb erst bei zweifacher Destillation über  $\alpha$ -Pinen reines 6. Für die "Hilfs-Isocyanat"-Methode kann man sich eine Gleichgewichtsreaktionsfolge



Vinylisocyanat wurde in kg-Mengen - auf den aufgezeigten Synthesewegen - zugänglich. Es eignet sich sehr gut als Komponente für photoreaktive UV- oder elektronenstrahlhärtende und emissionsfreie Lackharze, bei denen bis zu 75 % Energie - gegenüber der konventionellen Gastrocknung - eingespart werden können; weiterhin - bei höherer Reaktivität als Acrylate - für modifizierte Polyester, kationische Elektrottauchlacke, als Zwei-Komponenten-Polyurethanlacke (Autoreparaturlacke) und als viskoses Präpolymer<sup>11</sup>. Die Lacke zeichnen sich durch schnelle Antrocknung und gute Wetterbeständigkeit aus.  $\alpha$ -Halogenierte Carbamoylchloride sind sehr reaktive Zwischenprodukte für z. B. Heterocyclensynthesen<sup>12</sup> und nucleophile Austauschreaktionen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### N-1-Chlorethyl-carbamoylchlorid (3):

Methode A: Ein Gemisch aus Ethylisocyanat **2** (120 g, 1,69 mol) und Tetrachlorkohlenstoff (720 g) wird in einem Fallfilm-Photoreaktor (NORMAG-Fallfilmphoto- reaktor N 9356 mit einer Hg-Hochdruck-Tauchlampe TQ 718 Z3) bei einer Temperatur von - 15 bis - 20 °C umgepumpt (4 Liter/Minute). Innerhalb von 5 Stunden wird unter UV-Bestrahlung Chlor (120 g, 1,69 mol) eingeleitet. Es wird eine Stunde ohne weitere Chloreinleitung nachbestrahlt. Danach ist 87 % des Ethylisocyanats umgesetzt (GC-Analyse). Zur Isolierung wird das Lösungsmittel im Vakuum so weit eingengt, daß der kristalline Rückstand abgesaugt (Feuchtigkeitsausschluß!) werden kann: 172 g (83 % bezogen auf umgesetztes Ethylisocyanat); Schmp. 20 - 21 °C (feine Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff). Wegen der Zersetzlichkeit der Festsubstanz wurde von einer Elementaranalyse abgesehen. - IR (KBr): = 1745 (C=O); 3150 (NH)  $\text{cm}^{-1}$ . - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): = 1,85 (d, 3H, CH<sub>3</sub>); 5,85 (q, 1H, CH-Cl); 7,65 (d, 1H, NH). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): = 25,08 (CH<sub>3</sub>); 64,99 (C-Cl); 147,64 (C=O).

Nach Schmelzpunkt und den spektroskopischen Daten ist **3** identisch mit dem durch Chlorwasserstoffaddition an Vinylisocyanat erhaltenen Produkt<sup>6</sup>.

#### Vinylisocyanat (6):

Methode B: Ein Gemisch aus **3** (106 g, 0,74 mol) und Isopropylisocyanat **8** (595 g, 7 mol) wird - unter Durchleiten von trockenem Stickstoff - fraktionierend über eine Füllkörperkolonne destilliert. Dabei erhält man durch Kühlung mit einer Tiefkühlfalle 47,6 g **1**, (69 %).

#### Vinylisocyanat (6):

Methode C: Zu **3** (141,9 g, 1 mol) wird N,N-Dimethylacetamid **7** (348 g, 4 mol) getropft; dann erwärmt man das Gemisch auf 40 °C und rührt 20 Minuten nach. Es entsteht ein festes Gemisch. Man heizt langsam weiter auf 80 °C und destilliert bei 100 mbar 54,5 g **6** ab, (Kp. 38 - 40 °C), Reinheit: 98 % GC, 79 % Ausbeute.

## LITERATUR

1. Sato, M., *J. Org. Chem.* 1961, 26, 770.  
Heinert, D.H., U.S.P. 3 470 228 1969, DOW Chemical Co.; C.A. 1969, 71, 112 401  
König, K.H., Reitel, Ch.; Mangold, D., Feuerherd, K.H., Oeser, H.G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 319.
2. Stroh, R., in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. V/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962, p. 640 - 642.  
Heywang, G., in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. V/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983, p. 46.
3. Holtzschmidt, H., Degener, E., G.P. 1 122 058 1960, BAYER AG; C.A. 1962, 57, 71 13 a.  
König, K.H., Pommer, H., BE 620 028 1961, BASF AG; C.A. 1963, 59, 11 524 a.
4. Feuerherd, K.H., König, K.H., G.P. 3 013 270 1980, BASF AG; C.A. 1982, 96, 6215.
5. Reck, R., Jochims, C., *Chem. Ber.* 1982, 115, 860.
6. König, K.H., Reitel, Ch., Feuerherd, K.H., *Angew. Chem.* 1980, 92, 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 92, 201.
7. König, K.H., Feuerherd, K.H., Schwendemann, V.M., Oeser, H.G., *Angew. Chem.* 1981, 93, 915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 883.
8. König, K.H., Feuerherd, K.H., Oeser, H.G., G.P. 2 937 028 1979, BASF AG; C.A. 1981, 93, 915.
9. Schwendemann, V.M., König, K.H., G.P. 3 205 433 1982, BASF AG; C.A. 1984, 100, 5847.
10. König, K.H., Reitel, Ch., Mangold, D., Feuerherd, K.H., Oeser, H.G., *Angew. Chem.* 1979, 91, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 91, 319.
11. Goethlich, L., Osterloh, R., Jacobi, M., *Dtsch. Farben-Z.* 1976, 30, 246.
12. Ikeda, K., Kanno, H., Yasui, M., Harada, T., De 2 824 126 1978, Nikon Nohyaku Co.; C.A. 1979, 90, 121 669.