



JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON
HEINRICH WIELAND
ADOLF WINDAUS · RICHARD KUHN

BAND 562 HEFT 2

VERLAG CHEMIE GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Inhalt

Werner Siefken, Mono- und Polyisocyanate. IV. Mitteilung über Polyurethane	75
Rolf Huisgen und Gabriele Horeld, Der Mechanismus des Zerfalls labiler Diazo- und Azoverbindungen I. Die Phenylierung aromatischer Verbindungen mit Nitroso-acyl-aniliden. (Mit 7 Figuren im Text) . .	137

Für die Herren Mitarbeiter zur Beachtung

Eine wissenschaftliche Zeitschrift kann bei gleichen Herstellungskosten ihren Lesern um so mehr bringen, je knapper die einzelnen Beiträge in der Abfassung gehalten sind. Kürze der Darstellung ist dem Verständnis förderlicher als ungehemmte Weitschweifigkeit. Auf lange historische Einleitungen, wiederholte Beschreibung schon geschilderter Operationen, auf die liebevolle Charakterisierung an sich nebensächlicher Substanzen aus parallelen Reihen sollte verzichtet werden. Hier ist gedrängte Zusammenfassung im Lapidarstil am Platze.

Die Redaktion behält sich vor, Manuskripte, die den angedeuteten Grundsätzen entgegenlaufen, dem Autor zur Kürzung zurückzusenden.

Abhandlungen, deren Inhalt, wenn auch nur teilweise, schon an anderer Stelle veröffentlicht worden ist oder veröffentlicht werden soll, werden nicht aufgenommen.

Es wird besonders gebeten, die Korrekturen rasch zu erledigen. Nur dann ist das schnelle Erscheinen der Abhandlungen gewährleistet. Verzögerte Korrekturen führen zur Zurückstellung des betr. Beitrages.

Zusammengesetzte Namen sollen der Übersichtlichkeit wegen schon im Manuskript unter Anwendung von Trennungsstrichen wiedergegeben werden, z. B. Methyl-naphthyl-keton, nicht „Methylnaphthylketon“.

Formeln, die wiederkehren, werden zweckmäßig mit römischen Ziffern numeriert, die einen einfachen Hinweis gestatten.

Bei der Wiedergabe der Analysen ist im allgemeinen von der Ausführung der Belegzahlen Abstand zu nehmen.

Zitate von Zeitschriften werden nach dem jetzt allgemein eingeführten Brauch abgekürzt.

Die Redaktion

Liebigs Annalen erscheinen in Bänden zu je drei Heften. Die Redaktion besorgt Prof. Heinrich Wieland, (13b) Starnberg, Obb., Schießstättstraße 12.

50 Sonderabzüge werden den Verfassern kostenlos geliefert.

Abonnementspreis je Band 15,— DM zuzügl. Versandkosten.

Copyright 1949 by Verlag Chemie GmbH. (Geschäftsführer: Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr. — Printed in Germany.— Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

562. Band

Mono- und Polyisocyanate

IV. Mitteilung über Polyurethane*)

Von *Werner Siefken*

(Aus dem wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer,
Werk Leverkusen)

(I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Auflösung)

(Eingegangen am 11. Dezember 1948)

In der vorliegenden Abhandlung werden zusammenfassend die Verfahren besprochen, die in den vergangenen Jahren im Rahmen der ehemaligen I. G. Farbenindustrie zur Herstellung von Isocyanaten gefunden und entwickelt wurden.

Außer dem Werk Leverkusen, das die technische Entwicklung der Isocyanat-chemie einleitete und im wesentlichen ausbaute, haben später noch die Laboratorien der Werke Höchst, Ludwigshafen, Uerdingen und Wolfen Anteil genommen.

O. Bayer hat in der Veröffentlichung über das „Di-isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)“ vor kurzem¹⁾ eine zusammenfassende Beschreibung über ein neues Aufbauprinzip für hochmolekulare Verbindungen gegeben, das in den vergangenen Jahren im Werk Leverkusen der ehemaligen I. G. Farbenindustrie entwickelt worden ist. Es beruht auf der Addition von Verbindungen, die zwei oder mehr bewegliche Wasserstoffatome enthalten, an Di- oder Polyisocyanate.

Diese Arbeiten waren der Anlaß, das Gebiet der Isocyanate einer eingehenden Durchforschung zu unterwerfen. Dabei galt es nicht nur neue wissenschaftliche Erkenntnisse zu sammeln, sondern auch die im Laboratorium gemachten Erfahrungen in die Praxis umzusetzen und die benötigten Produkte betriebsreif zu machen. Die an einer Körperklasse gesammelten Erkenntnisse mußten auf andere Körperklassen übertragen werden, um festzulegen, welcher Anwendungsbreite die gefundenen Arbeitsmethoden fähig waren, und um den Wünschen nach noch besseren Produkten gerecht zu werden. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, eine große Anzahl neuer Isocyanate herzustellen, um an ihnen z. B. den Einfluß von Substituenten, der Reaktionsfähigkeit und Unterschiede in den weiteren Umsetzungsprodukten zu studieren.

Die Bewältigung dieser Fülle von Aufgaben war nur möglich durch eine Gemeinschaftsarbeit. Der wissenschaftliche Teil wurde vor allem durch das wissenschaftliche Hauptlaboratorium des Werkes Leverkusen unter der intensiven Mitarbeit von Herrn Prof. Dr. O. Bayer geschaffen. Die technische Bearbeitung der Diisocyanat-

*) 1. Mitteilung: O. Bayer, A. 549, 286 (1941);

2. Mitteilung: O. Bayer, Ang. Ch. A. 59, 257 (1947);

3. Mitteilung: R. Hebermehl, Farben, Lacke, Anstrichstoffe 8, 123 (1948).

¹⁾ Ang. Ch. A/59, 257 (1947).

herstellung und die Bewältigung der dabei auftretenden großen Schwierigkeiten und Probleme erfolgte im wesentlichen durch die Zwischenprodukten-Abteilung des Werkes Leverkusen.

Die von anderen Werken der ehemaligen I. G. Farbenindustrie gelieferten Beiträge sind in der nachfolgenden Arbeit durch Nennung des Werkes hervorgehoben. Nur durch die reibungslose und verständnisvolle Zusammenarbeit aller dieser Stellen war die Überwindung der großen technischen Schwierigkeiten möglich. Damit sind die Isocyanate, in ihren einfachsten Vertretern seit nahezu hundert Jahren bekannt, zu für Wissenschaft und Technik leicht zugänglichen Verbindungen geworden.

An der Durchführung der Isocyanatarbeiten waren in Leverkusen im wesentlichen beteiligt die Herren W. Altner, D. Delfs, A. Dierichs, E. Hartmann, E. Liese, A. Modersohn†, S. Petersen, E. Prell, R. Pütter, H. Rinke, W. Schulte, G. Schwaebel, H. Schwarz, W. Siefken, G. Spielberger und C. Taube, sowie die Ingenieure Dr. A. Piemann†, Dr. K. Sigwart, H. Brock, J. Mierbach und E. Scholz.

Die Herren H. Glaser, Fr. Möller und R. Schröter haben die Arbeiten dadurch wesentlich gefördert, daß sie viele Amine und Diamine synthetisierten und zur Verfügung stellten.

Besonderer Dank gebührt auch dem Leiter der Zwischenprodukten-Abteilung Leverkusen, Herrn Dir. Dr. O. Böhm, der mit großer Tatkraft die Erstellung der großtechnischen Anlagen förderte.

Die in Leverkusen hergestellten Isocyanate sind in Form von Tabellen gruppenmäßig zusammengefaßt, wobei in vielen Fällen auch charakteristische Derivate erwähnt sind.

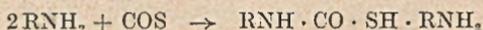
Für die Darstellung von Isocyanaten sind bisher hauptsächlich die folgenden vier Reaktionen benutzt worden:

1. Umsetzung geeigneter organischer Verbindungen mit cyansauren Salzen.
2. Thermische Spaltung von Urethanen und Harnstoffen.
3. Abbau von Carbonsäuren über die Amide und Azide.
4. Verwendung von Aminen als Ausgangsmaterial.

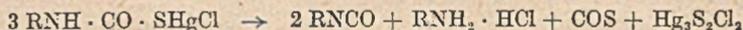
Für die auf dem vorliegenden Arbeitsgebiet ausgeführten Synthesen dienten fast ausschließlich die *Amine* als Ausgangsstoffe. Es kann deshalb — schon mit Rücksicht auf den verfügbaren Raum — in dem jetzt folgenden Überblick über die erhaltenen Ergebnisse auf die Besprechung der wohl bekannten älteren Verfahren verzichtet werden.

Von den primären Aminen aus führen mehrere Wege zu den Isocyanaten, die wir, soweit sie für unsere Arbeiten keine praktische Bedeutung haben, nur kurz erwähnen.

R. Anschütz²⁾ setzte primäre aliphatische Amine mit Kohlenoxysulfid um zu den alkyl-thiocarbaminsauren Salzen:

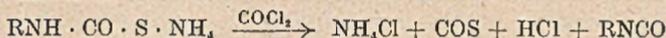


Die mit Quecksilberchlorid daraus entstehenden Verbindungen $\text{RNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{HgCl}$ spalten sich beim trocknen Erhitzen in komplizierter Weise gemäß der Gleichung:



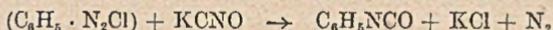
²⁾ A. 359, 202 (1908). A. 371, 201 (1909).

K. H. Slotta und H. Dreßler³⁾ haben in der aromatischen Reihe einen ähnlichen Weg beschritten, indem sie das Ammoniumsalz der Thiocarbaminsäure mit Phosgen umsetzen:



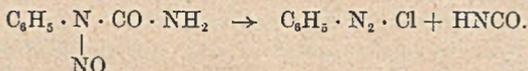
Die Ausbeuten an den Isocyanaten lagen bei 50% der Theorie.

Eine nur mit aromatischen Aminen durchführbare Reaktion ist die Umsetzung von diazotierten Basen mit Kaliumcyanat in Gegenwart von Kupferpulver⁴⁾.

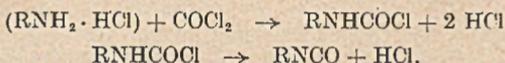


Da sich diese Reaktion in wäßrigem Medium vollzieht, sind die Ausbeuten an Isocyanat nur mäßig.

Als eine Abwandlung der Gattermannschen Methode kann man die von Dohlt und Haager⁵⁾ durchgeführte Umsetzung von Nitroso-arylharnstoffen auffassen, die bei der Hydrolyse zu Diazoniumsalz und Cyansäure, die Ausgangsstoffe für jene Reaktion, zerfallen:



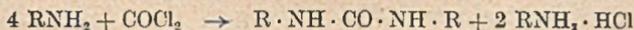
Die bei weitem wichtigste Reaktion, die zur Bildung von Isocyanaten führt, ist die Umsetzung von *primären Aminchlorhydraten* mit *Phosgen*. Dabei treten als Zwischenprodukte die *Carbaminsäurechloride* auf.



Sie wurde von Hentschel⁶⁾ in der aromatischen Reihe gefunden, und zwar, als er über geschmolzenes Anilinchlorhydrat einen kräftigen Phosgenstrom leitete. Bei dieser Arbeitsweise destilliert das Phenylisocyanat zusammen mit dem bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff ab. Letzterer vereinigt sich mit dem Isocyanat in der Kälte zum Phenylcarbaminsäurechlorid. Die durch aromatische Reste substituierten Carbaminsäurechloride geben beim Erhitzen den angelagerten Chlorwasserstoff ab.



Verwendet man an Stelle der Chlorhydrate die freien Basen, und zwar im Überschuß, so führt die Umsetzung mit Phosgen zu disubstituierten symmetrischen Harnstoffen:



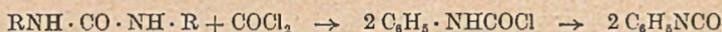
Die so erhaltenen symmetrischen Diarylharnstoffe lassen sich, wie Hentschel⁶⁾ ebenfalls zeigte, bei hoher Temperatur mit Phosgen in das Isocyanat überführen:

³⁾ B. 63, 888 (1930).

⁴⁾ L. Gattermann und A. Cantzler, B. 23, 1225 (1890), B. 25, 1086 (1892).

⁵⁾ M. 24, 844 (1903), M. 27, 273 (1906).

⁶⁾ B. 17, 1284 (1884).



Da die Durchführung der Hentschelschen Arbeitsweise nicht immer störungsfrei möglich ist und bei empfindlichen Chlorhydraten zu Zersetzung führen kann, muß das im D.R.P. 133 760⁷⁾ beschriebene Verfahren zur Herstellung aromatischer Isocyanate als ein Fortschritt bewertet werden. Die Umsetzung des Chlorhydrats mit Phosgen wird hier in einem inerten Lösungsmittel wie Toluol unter Druck bei 120° vorgenommen. Nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene Chlorwasserstoff abgelassen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels spaltet sich aus dem Carbaminsäurechlorid Chlorwasserstoff größtenteils ab und wird mit dem Lösungsmittel fortlaufend aus dem Gleichgewicht entfernt.

Die Einwirkung von Phosgen auf aromatische Diaminchlorhydrate haben Gattermann und Wrampelmeyer⁸⁾ untersucht auf Beispiel des *m*- und *p*-Phenylendiamins und das *p*-Phenylendiisocyanat kurz beschrieben. Snape⁹⁾ erhielt aus den Chlorhydraten des Benzidins und des 1,2,4-Toluylendiamins die entsprechenden Diisocyanate, die ebenso wie die Gattermannschen Diisocyanate nur schwer frei von Carbaminsäurechlorid zu erhalten waren.

Die Übertragung des Umsatzes von Phosgen mit Aminchlorhydraten auf die Amine der aliphatischen Reihe verdanken wir Gattermann^{10,11)}. Er erhielt aus Methyl- und Äthylaminchlorhydrat, wenn er bei Temperaturen von 250 bis 300° Phosgen über die Salze leitete, das Methyl- bzw. Äthylcarbaminsäurechlorid:



Im Gegensatz zu den aromatischen Carbaminsäurechloriden kann man in der aliphatischen Reihe durch thermische Spaltung die Isocyanate nicht erhalten. Der Siedepunkt der Isocyanate und die Zersetzungstemperatur der Carbaminsäurechloride liegen hier so nahe beieinander, daß der Chlorwasserstoff nicht hinreichend aus dem Gleichgewicht entfernt werden kann. Die Isolierung der Isocyanate gelang erst, als man die Salzsäure durch chemische Agentien wie gebrannten Kalk band; doch tritt hierbei auch gelegentlich die Bildung polymerer Isocyanate als störende Nebenreaktion in Erscheinung.

Bei den bisher beschriebenen Verfahren waren stets die Chlorhydrate mit Phosgen in die Isocyanate übergeführt worden. Daß man auch die

⁷⁾ D.R.P. 133 760. Frdl. 6, 1211 (1901) Fa. Zimmer & Co.

⁸⁾ B. 18, 2604 (1885).

⁹⁾ Soc. 49, 255 (1886).

¹⁰⁾ A. 244, 34 (1888).

¹¹⁾ Kühn und Riesenfeld, B. 24, 3815 (1891).

freien Basen der aromatischen Reihe ohne wesentliche Harnstoffbildung zur Herstellung von Isocyanaten benutzen kann, geht aus dem D.R.P. 63 485¹²⁾ von Berlinerblau hervor; man muß dann folgendermaßen arbeiten: Zu einer vorgelegten und gekühlten Lösung von überschüssigem Phosgen in Toluol läßt man langsam die Basenlösung zulaufen. Dabei bildet sich das Carbaminsäurechlorid und das Chlorhydrat der Base:



Das in Toluol unlösliche Chlorhydrat kann abgetrennt und das Filtrat auf das Isocyanat verarbeitet werden.

Wählt man den Phosgenüberschuß noch größer, so läßt sich auch das Chlorhydrat in das Isocyanat überführen, z. B. nach dem Patent von Zimmer & Co. durch Arbeiten unter Druck oder wie Vittenet¹³⁾ es angibt, indem durch Zugabe von weiterem Phosgen die Reaktion zu Ende geführt wird.

Vittenet hat auf diesem Wege eine größere Anzahl substituierter Aniline sowie Naphthylamin in ihre Isocyanate übergeführt.

Von den oben aufgezählten Bildungsweisen für Isocyanate scheidet eine große Anzahl im Hinblick auf ihre technische Durchführung aus.

Das Ziel unserer Arbeiten, die auf das Jahr 1934 zurückgehen, war, eine allgemein gültige Arbeitsweise für die Herstellung von Isocyanaten zu finden. Wir haben dieses Ziel auf dem Weg über die Phosgenierung von Aminen in großem Ausmaß realisieren können. Aromatische Mono-, Di- und Polyamine sind seit langem bekannt und werden technisch hergestellt, und für die Darstellung von Aminen der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe sind in den letzten Jahren auch viele Wege mit Erfolg beschritten worden, so daß heute viele Basen technisch leicht zugänglich geworden sind, die früher nicht zur Verfügung standen.

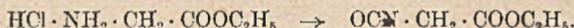
Wie schon ausgeführt wurde, verläuft die Phosgenierung eines Chlorhydrats über die Stufe eines Carbaminsäurechlorids, das bei erhöhter Temperatur in das Isocyanat zerfällt unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Wenn letzterer dauernd entfernt wird, resultiert als Endprodukt das Isocyanat. Man muß demgemäß so arbeiten, daß der während der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff keine Gelegenheit mehr hat, sich in der Kälte wieder mit dem Isocyanat zu verbinden. Dies gelingt beim Phosgenieren in solchen Lösungs- oder Suspensionsmitteln, die gute Lösungsmittel für Isocyanate sind, aber ein geringes Lösungsvermögen für Chlorwasserstoff haben. Die Temperatur wird so geführt, daß die Spaltung des Carbaminsäurechlorids zu Isocyanat und Chlorwasserstoff begünstigt wird. Durch einen kräftigen Phosgenüberschuß wird gleich-

¹²⁾ D.R.P. 63 485 Frdl. 3, 906 (1892) Berlinerblau.

¹³⁾ Bl. (3) 587, 955 (1899).

zeitig der Chlorwasserstoff ständig entfernt. Für die Herstellung aromatischer Monoisocyanate war diese Arbeitsweise bekannt¹⁴⁾.

Morel¹⁵⁾ konnte an einem Aminosäureesterchlorhydrat der aliphatischen Reihe, dem Glykokolläthylesterchlorhydrat, zeigen, daß daraus in siedendem Toluol mit Phosgen Isocyanatessigsäureäthylester entsteht.



Als Vertreter rein aliphatischer Amine wurde das Oktadecylaminchlorhydrat in Chlorbenzol bei 120—140° der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt; das Chlorhydrat ist bei der gewählten Arbeitstemperatur gelöst und geht rasch unter Chlorwasserstoffentwicklung in das Isocyanat über.

Bei der weiteren Bearbeitung ergab sich, daß sich die Chlorhydrate der aliphatischen Reihe mit Phosgen in einem inerten Lösungsmittel fast ausnahmslos mit guter Ausbeute in Isocyanate überführen lassen; ferner sind araliphatische Amine, wie Benzylamin oder Tetraäthylamin, hydroaromatische Amine, wie Cyclohexylamin und *ar.* Tetrahydronaphthylamin, oder heterocyclische Amine, wie Aminocyclotetramethylsulfon, dieser Reaktion zugänglich. Die Aminogruppe braucht nicht wie in den vorerwähnten Fällen endständig zu sein; auch Amine, die durch katalytische Hydrierung von Ketonen in Gegenwart von Ammoniak entstehen und der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{R}'$ entsprechen, lassen sich ohne Schwierigkeit in die Isocyanate überführen, so daß z. B. auf diesem Wege die Vorlauffettsäuren der Paraffinoxydation über die Ketone und Amine in die Isocyanate verwandelt werden können. Als inerte Lösungsmittel verwendet man Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Di- und Trichlorbenzol, Chlornaphthalin und andere, wobei man die Auswahl des Lösungsmittels so trifft, daß sein Siedepunkt von dem des Isocyanats möglichst weit entfernt liegt. Die Chlorhydrate können entweder als trockene Salze eingesetzt werden, oder man löst die Base in dem gewählten Lösungsmittel und stellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Chlorhydrat her.

Von der Natur des eingesetztenamins hängt es ab, ob sich die Phosgenierung in Lösung oder in Suspension abspielt; die Chlorhydrate der höheren Fettamine sind in der Wärme in den gebräuchlichen Lösungsmitteln meist löslich, so daß die Phosgenierung ziemlich rasch verläuft. Sind die Chlorhydrate schwer löslich, so nimmt die Phosgenierung längere Zeit in Anspruch. In diesem Falle ist durch intensives Rühren für möglichst feine Verteilung zu sorgen. Man setzt das Einleiten von Phosgen so lange fort, bis alles Chlorhydrat in Lösung gegangen ist, entfernt die Reste von Phosgen und Chlorwasserstoff durch Einblasen eines inerten Gases und trennt durch fraktionierte Destillation das Isocyanat von dem Lösungsmittel. Als Rückstand hinterbleibt stets etwas Polymerisat, das durch Einwirkung der Wärme aus dem Isocyanat entstanden ist. Der Anteil an Polymerisat kann durch metallische Katalysatoren erheblich ansteigen.

¹⁴⁾ V. H. Hardy, Chem. Soc. 1934, 2011.

¹⁵⁾ C. r. 143, 119 (1906).

Nach dieser Arbeitsweise¹⁶⁾ sind die Isocyanate bis auf die niedersten Glieder der Reihe zugänglich. Beim Methyl-, Äthyl- und Propylamin erhält man bei der Phosgenierung die Carbaminsäurechloride, da der Siedepunkt der Isocyanate und der Zersetzungspunkt der Carbaminsäurechloride zu nahe beieinander liegen.

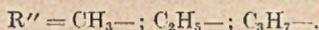
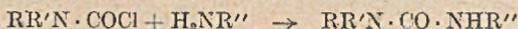
Auch das einfachste ungesättigte Amin, das Allylamin, gibt mit Phosgen das Allylcarbaminsäurechlorid $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCl}$ ¹⁷⁾. Durch chemische Agentien kann der Chlorwasserstoff abgespalten werden unter Bildung von Allylisocyanat. Zu dieser Abspaltung eignen sich außer Kalk auch besonders Derivate des Äthylenoxyds, die den Chlorwasserstoff unter Bildung von Chloralkoholen anlagern.

Die entstehende OH-Gruppe reagiert naturgemäß sofort mit dem Isocyanat unter Urethanbildung, wodurch die Ausbeute an Isocyanat beeinträchtigt wird. Wo es sich jedoch um die Darstellung reiner Isocyanate handelt, liefert diese Methode, z. B. unter Anwendung von Phenoxy-propylenoxyd, häufig bessere Ergebnisse als die Behandlung mit Kalk.

Die noch bestehende Lücke für eine bequeme Darstellung der niedrigsten Glieder der aliphatischen Isocyanate wird geschlossen durch zwei Verfahren, die auf der thermischen Spaltung von substituierten Harnstoffen und Urethanen beruhen. I. G. Uerdingen¹⁸⁾ fand, daß bei der thermischen Spaltung eines trisubstituierten Harnstoffs, dessen beide Amidgruppen 2 Aminen von erheblich verschiedenen Siedepunkten entsprechen, das am niedrigsten siedende der beiden Spaltungsprodukte als Isocyanat abdestilliert, während das gleichzeitig gebildete sekundäre Amin im Rückstand bleibt.



Für diese Reaktion geeignete trisubstituierte Harnstoffe sind z. B. N-Diphenyl-N'-methyl (oder äthyl oder propyl)-harnstoff u. a. Man erhält diese trisubstituierten Harnstoffe in guter Ausbeute aus den disubstituierten Carbaminsäurechloriden und primären Aminen:



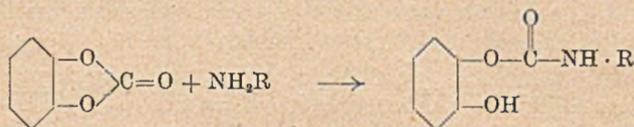
Die Spaltungstemperaturen liegen im allgemeinen über 200°. So liefert der N-Diphenyl-N'-methylharnstoff beim Erhitzen auf 240—290° in praktisch quantitativer Ausbeute reines Methylisocyanat, das als das leichtest siedende Spaltungsprodukt abdestilliert.

¹⁶⁾ Fr. P. 809 233 v. 29. 7. 1936 und E. P. 462 182 v. 3. 9. 1935 I. G. Farben Lev. (Erf.: W. Siefken und A. Doser) = C. 1937 I. 4882/83.

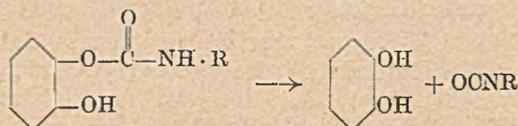
¹⁷⁾ Anm. I. 77 101 v. 22. 3. 44 I. G. Farben Lev. (Erf.: S. Petersen).

¹⁸⁾ Anm. I. 68 254 v. 18. 11. 40 = D.R.P. 748 714 I.G. Farben Uerd. s. a. F. P. 877 054 (Erf.: Strohmenger).

Das andere Verfahren beruht auf der Spaltung eines o-Oxyaryl-urethans¹⁹⁾. A. Einhorn²⁰⁾ fand, daß Brenzcatechinkarbonat sich mit Aminen zu Brenzcatechin-Kohlensäureamiden umsetzt:



Beim Erwärmen auf höhere Temperatur spalten sich diese Amide in Brenzcatechin und ein Isocyanat:



Außer den bisher besprochenen Isocyanaten der rein aliphatischen Reihe, die sich nach den Phosgenverfahren herstellen lassen, hat sich diese Reaktion auch auf solche Amine übertragen lassen, die noch Substituenten tragen, die zum Teil zu weiteren Umsetzungen befähigt sind. Substituenten dieser Art sind der Halogen-, Cyan-, Äther-, Ester-, Säurechlorid- und Carbaminsäurechloridrest.

Chloralkylamin-chlorhydrate²¹⁾ lassen sich aus den Oxalkylamin-chlorhydraten mit Thionylchlorid leicht erhalten. Unterwirft man Chloräthylamin-hydrochlorid der Phosgenierung, so geht es in guter Ausbeute in Chloräthylisocyanat über. Analog kann man mit anderen Alkanolaminen verfahren. Über das Auftreten von Chloralkyl-isocyanaten als Nebenprodukten bei der Phosgenierung aliphatischer Diamine wird bei diesen noch berichtet werden.

In den *Chloralkyl-isocyanaten* ist das Chloratom gegen andere Reste austauschbar, wenn die NCO-Gruppe festgelegt ist. Von den vielen Möglichkeiten, die sich hier ergeben, seien kurz folgende erwähnt: Das Chloräthyl-methylurethan liefert beim Behandeln mit Diäthylamin das Diäthylamino-äthyl-methylurethan $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{NHCOOCH}_3$. Hydrolysiert man letzteres in saurem Medium, so erhält man in sehr guter Ausbeute das asymmetrische Diäthyläthylendiamin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$.

Beim Erwärmen chloralkylgruppenhaltiger Urethane mit tert. Basen entstehen wasserlösliche Ammoniumverbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{N}^+ \cdot (\text{CH}_2)_x \text{NHCOOR}$.

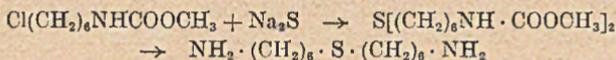
Besonders leicht ist das Chloratom gegen den Schwefelrest auszutauschen. So lassen sich z. B. thioätherhaltige Diamine erhalten, wenn

¹⁹⁾ I. 71 744 v. 6. 3. 42 I. G. Farben Lev. (Erf.: S. Petersen und O. Bayer).

²⁰⁾ A. 300, 135 (1898).

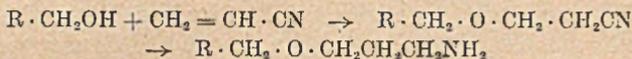
²¹⁾ K. Ward, Am. Chem. Soc. 57, 914 (1935).

man die Chloralkylurethane mit Schwefelnatrium umsetzt und dann verseift, z. B.:



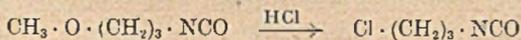
Die Chlorhydrate von *Cyanalkylaminen* ergeben bei der Einwirkung von Phosgen die Cyanalkylisocyanate $\text{NC}(\text{CH}_2)_x\text{NCO}^{22)}$, ohne daß störende Nebenreaktionen an der Cyangruppe auftreten. Die als Ausgangsmaterial benötigten Cyanalkylamine können durch halbseitige katalytische Hydrierung aliphatischer Dinitrile hergestellt werden.

Äthergruppenhaltige *Isocyanate* lassen sich aus den Ätheraminen synthetisieren. Ihre Herstellung wurde vor allem an Äthern des Propylamins untersucht; letztere bilden sich leicht durch Hydrierung der Nitrile, die durch Anlagerung von Alkoholen an Acrylnitril gewonnen werden²³⁾:



Bei der großen Variationsmöglichkeit, die durch die dieser Reaktion zugänglichen Alkohole gegeben ist, lassen sich viele neue Isocyanate für die verschiedensten Verwendungsgebiete aufbauen.

Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse, das Methoxypropylamin, liefert unter der Einwirkung von Phosgen in Toluol als Verdünnungsmittel ein Gemisch von Methoxypropylisocyanat und Chlorpropylisocyanat, die sich durch fraktionierte Vakuumdestillation nicht trennen lassen. Unter den Versuchsbedingungen ist der Methoxylrest durch Chlor ersetzt worden.



Diese Abspaltung der Methoxylgruppe kann man zur Hauptreaktion machen beim Arbeiten in Chlornaphthalin bei 140—150°. Hierbei entsteht ausschließlich Chlorpropylisocyanat, das auf diesem Wege leicht zugänglich ist.

Verwendet man für die Anlagerung des Acrylnitrils primäre Alkohole, die drei oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, so sind die Chlorhydrate der daraus erhaltenen Amine in Toluol löslich und liefern in guten Ausbeuten die γ -Alkyläther-propyl-isocyanate, ohne daß die Spaltung an der Ätherbrücke als Nebenreaktion wesentlich in Erscheinung tritt. So entsteht z. B. aus Propoxy-propylamin das Propoxy-propyl-isocyanat $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NCO}$.

²²⁾ Anm. I. 77 033 v. 18. 3. 44 I. G. Farben Uerd.-Lev. (Erf.: M. Coenen, K. Hamann, W. Siefken, S. Petersen, R. Schröter).

²³⁾ Anm. I. 50 759 = Fr. P. 796 001. I. G. Farben Lu.

Lagert man Acrylnitril an Glykolmonoalkyläther an und hydriert das Nitril, so kommt man zu Glykoläther-propylaminen, die sich ebenfalls mit Phosgen in Toluol in die Glykoläther-propyl-isocyanate überführen lassen. Äthylenglykolmonobutyläther liefert so das Butylglykoläther-propylisocyanat der Formel

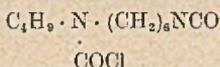


Bei der Phosgenierung von Ätheraminen aus Acrylnitril und sekundären Alkoholen, z. B. Isopropyl- oder sek. Butylalkohol, tritt unter den gleichen Versuchsbedingungen die Ätherspaltung in erheblichem Umfang auf. Es entsteht neben Chlorpropylisocyanat ein Ätherisocyanat. In einigen Fällen ließen sich die beiden durch fraktionierte Vakuumdestillation voneinander trennen.

Die Herstellung von Isocyanaten, die noch eine Estergruppe enthalten, ist von Morel¹⁵⁾ für α -Aminosäuren am Beispiel des *Glykokoll-esterchlorhydrats* beschrieben worden. Die Nacharbeitung der Morel'schen Arbeitsvorschrift ergab ein Produkt mit einem wesentlich niederen Siedepunkt, als von Morel angegeben. Die Überführung von Aminosäureester-chlorhydraten ist nicht auf α -Aminosäuren beschränkt; der ϵ -Aminocapronsäureester liefert mit Phosgen den Isocyanat-capronsäureester $OCN \cdot (CH_2)_5 \cdot COOCH_3$.

Nach einer Anmeldung von Ludwigshafen²⁴⁾ gewinnt man *Isocyanat-carbonsäurechloride* aus den Hydrochloriden von Aminocarbon-säurechloriden bei der Einwirkung von Phosgen in indifferenten Lösungsmitteln. Die als Ausgangsmaterialien benötigten Chlorhydrate der Aminocarbon-säurechloride erhält man z. B. aus Aminocarbon-säuren mit Thionylchlorid, aus dem Hydrochlorid des Aminocapronsäurechlorids in Toluol mit Phosgen das Isocyanatcapronsäurechlorid $OCN \cdot (CH_2)_5 \cdot COCl$.

*Isocyanatcarbaminsäurechloride*²⁵⁾ kann man erhalten beim Phosgenieren der Chlorhydrate primär-sekundärer Amine. Das N-Butylhexamethylendiamin-dichlorhydrat ergibt in o-Dichlorbenzol bei 130° bis 160° das N-Butylcarbaminsäurechlorid-hexylisocyanat



Aliphatische Diisocyanate

Die wenigen aliphatischen Diisocyanate, die in der Literatur beschrieben sind, waren bis auf das Pentamethylendiisocyanat, das J. v. Braun^{25a)} aus Dijodpentaan und Silbercyanat gewann, ausschließlich durch den Azidabbau gewonnen worden.

²⁴⁾ Anm. I. 74 087 v. 14. 1. 43 I. G. Farben Lu. (Erf.: G. Steinbrunn) = Schw. P. 239 384.

²⁵⁾ Anm. I. 71 197 v. 30. 12. 41 I. G. Farben Wo.-Le. (Erf.: P. Schlack und S. Petersen).

^{25a)} B. 45, 2199 (1912).

Curtius²⁶⁾ beschreibt das Äthyl- und Phenyl-äthylendiisocyanat als Öle, die auch i. V. nicht unzersetzt destillierbar sind. Das Äthylen-diisocyanat ist von Schroeter und Seidler²⁷⁾ sowie von Curtius und Hechtenberg²⁸⁾ aus Bernsteinsäurediazid und das Hexamethylen-diisocyanat von Schmidt²⁹⁾ aus Korksäurediazid hergestellt worden.

Die in der Literatur noch nicht bekannte Phosgenierung der Chlorhydrate der aliphatischen Diamine liefert die Diisocyanate, vorausgesetzt, daß die beiden Aminogruppen durch mindestens 4 Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind. Äthylen- und Trimethylen-diaminchlorhydrat werden von Phosgen nicht angegriffen, so daß man für die Herstellung des Äthylen- und Trimethylen-diisocyanats auf den Azidabbau angewiesen ist.

Die Chlorhydrate der aliphatischen Diamine sind in fast allen für die Phosgenierung in Betracht kommenden Lösungsmitteln praktisch unlöslich, so daß die Umsetzung mit Phosgen immer in inhomogener Phase vor sich geht. Man muß daher, um zu kurzen Reaktionszeiten zu kommen, mit feinen Suspensionen und im allgemeinen bei höheren Temperaturen arbeiten als bei Monoaminen; Temperaturerhöhung und längere Reaktionsdauer bedingen naturgemäß eine längere Verweilzeit der gebildeten Diisocyanate unter Bedingungen, die auf die sehr reaktionsfähigen NCO-Gruppen schädigend einwirken, so daß mit einem höheren Polymerisatanteil zu rechnen ist.

Es zeigte sich, daß die Chlorhydrate der Diamine sich in Chlorbenzol als Verdünnungsmittel bei 130—140° unter der Einwirkung von Phosgen nur sehr langsam verändern, so daß man besser in o-Dichlorbenzol bei 160—180° arbeitet. Sulfone, besonders das Cyclo-tetramethylen-sulfon eignen sich nach einer Anmeldung von I. G. Wolfen³⁰⁾ besonders gut als Suspensionsmittel. Von der Natur des eingesetzten Diamins hängt es ab, in welcher Zeit die Umsetzung mit Phosgen zu Ende geht; bei den Diaminen von C₁₁ und C₁₂ ist die Phosgenierungszeit kürzer als beim Tetramethylen-diamin. Je geringer die Konzentration ist, um so kleiner ist auch der Polymerisatanteil.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Phosgenierung der aliphatischen Diamine von C₄ bis C₁₂ durchgeführt. Beim genaueren Studium dieser Arbeitsweise, vor allem am Hexamethyldiamin, stellten sich aber Schwierigkeiten heraus, die erst allmählich behoben werden konnten. Das nach dem Phosgenverfahren gewonnene Hexamethylen-diisocyanat erwies sich nämlich trotz anscheinend einheitlichen Siedepunktes noch als chlorhaltig. Nach mehrfacher Destillation an einer hohen Kolonne konnte schließlich ein Vorlauf abgetrennt werden, der sich als ein chlorhaltiges Hexylisocyanat erwies. Mit Ammoniak lieferte er einen Chlorhexylharnstoff. Die Stellung des Chloratoms festzulegen, gelang dadurch, daß in dem Methylurethan des erhaltenen Isocyanats das Chloratom gegen den Phenoxyrest ausgetauscht und nach saurer Verseifung das

²⁶⁾ J. pr. Chem. 125, 71, 83, 234 (1930).

²⁷⁾ J. pr. Chem. 105, 165 (1922/23).

²⁸⁾ J. pr. Chem. 105, 300 (1922/23).

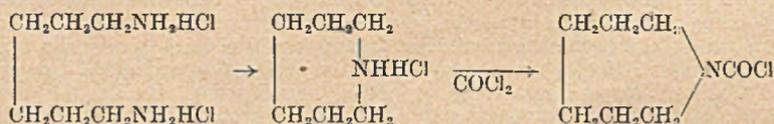
²⁹⁾ B. 55, 1587 (1922).

³⁰⁾ I. 73 257 v. 26. 9. 42 I. G. Farben Wo. (Erf.: Die Namen der Erfinder sind z. Z. nicht feststellbar.)

Chlorhydrat einer Base erhalten wurde, die sich mit dem von J. v. Braun³¹⁾ erstmalig dargestellten *1-Phenoxy-hexylamin* identisch erwies. Der chlorhaltige Vorlauf besteht also aus dem *n-1-Chlorhexylisocyanat* $\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$.

Ein weiterer Beweis dafür, daß das Chloratom in 1-Stellung sitzt, wird erbracht durch die Überführung des Chlorhexylisocyanats in das 1,7-Heptamethyldiamin. Zu diesem Zwecke tauschte man in dem 1-Chlorhexyl-methylurethan das Chloratom gegen die Cyangruppe aus, hydrierte zum Amin und erhielt nach Verseifung der Urethangruppe das Heptamethyldiamin in praktisch quantitativer Ausbeute (H. Schwarz).

Der Reaktionsmechanismus, der zur Bildung des Chlorhexylisocyanats führt, verläuft nicht über das Carbaminsäurechlorid des Hexamethylenimins, dessen Bildung durch Austritt von Salmiak aus dem Hexamethyldiaminchlorhydrat denkbar wäre:



Das Carbaminsäurechlorid des Hexamethylenimins geht unter den Bedingungen einer Phosgenierung nicht unter Ringöffnung in das 1-Chlorhexylisocyanat über. Vielleicht findet ähnlich dem J. v. Braunschens Abbau von Benzoylpiperidin zu Benzonitril und 1,5-Dichlorpentan hier unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Phosgen eine ähnliche Reaktion statt, etwa derart, daß aus $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ zunächst eine Verbindung $\text{Cl}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ entsteht, die in Chlore cyan und Chlorhexylisocyanat zerfällt.

Naturgemäß braucht der Abbau des Hexandiisocyanats nicht auf der Stufe des Chlorhexylisocyanats stehen zu bleiben; letzteres kann in analoger Reaktion in das 1,6-Dichlorhexan übergehen, dessen Anwesenheit durch die Überführung mit Natriumphenolat in das 1,6-Diphenoxyhexan auch nachgewiesen werden konnte.

Für den Abbau ist die Anwesenheit von Chlorwasserstoff unbedingt erforderlich; Phosgen allein bewirkt ihn nicht. Leitet man in eine Lösung von reinstem Hexandiisocyanat unter den Arbeitsbedingungen der Phosgenierung nur Phosgen ein, so gewinnt man das eingesetzte Diisocyanat unverändert zurück. Arbeitet man unter denselben Bedingungen mit einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Phosgen, so tritt das Chlorhexylisocyanat auf.

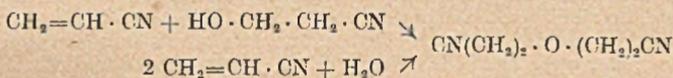
Das Entstehen der Chlor-alkylisocyanate bei der Phosgenierung der Diamin-chlorhydrate hat sich bisher nicht vermeiden lassen, und es erscheint auch nicht möglich, Bedingungen zu finden, unter denen nicht ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Phosgen auf schon vorhandenes Diisocyanat einwirken kann. Größenordnungsmäßig liegt der Anteil des

³¹⁾ B. 38, 3083 (1905).

Chloralkylisocyanats bei 5 bis 10% des entstehenden Diisocyanats; er ist von den Versuchsbedingungen abhängig derart, daß er mit der Konzentration und Reaktionsdauer ansteigt. Nach den bisherigen Beobachtungen ist der Austausch einer NCO-Gruppe gegen das Chloratom auf die aliphatischen Amine beschränkt.

Da für die Herstellung von linear gebauten Polyurethanen Diisocyanate verlangt werden, die höchstens 0,05—0,08% Chlor aufweisen dürfen, muß die Entfernung der Chloralkylisocyanate sehr sorgfältig durchgeführt werden. Man erreicht dies durch Vakuumdestillation an hohen Kolonnen mit hohem Rücklauf. Bei einer gut geleiteten Destillation gelingt es meist mit einmaliger Rektifikation ein reines Produkt zu erzielen. Mit steigender C-Zahl der Diisocyanate unterscheiden sich die Siedepunkte der Chloralkylisocyanate von denen der Diisocyanate immer weniger. Um so schwieriger wird damit auch die Herstellung vollkommen reiner Diisocyanate, die für die Polyurethanherstellung erforderlich sind.

Aliphatische Diamine, deren Ketten außer den CH_2 -Gruppen noch andere Atomgruppierungen enthalten, lassen sich durch Phosgenieren ebenfalls in die zugehörigen Diisocyanate überführen. Atomgruppierungen dieser Art sind z. B. der Sauerstoff-, der Schwefel- und andere organische Reste. Der einfachste Vertreter ist der *Diaminodipropyläther*, der durch Hydrieren von Dicyandiäthyläther entsteht, der seinerseits durch Anlagerung von Äthylencyanhydrin oder von Wasser an Acrylnitril erhalten werden kann^{32,33}).



Vermahlt man das Chlorhydrat des Diaminodipropyläthers in Toluol und phosgeniert es nur so lange, bis die anfangs sehr feine Suspension beginnt, grob kristallin zu werden, so findet sich im Filtrat des nicht umgesetzten Chlorhydrats das Dipropylätherdiisocyanat $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$. In anderen Lösungsmitteln und bei höheren Temperaturen tritt die Ätherspaltung stark in den Vordergrund und liefert das schon früher besprochene Chlorpropylisocyanat.

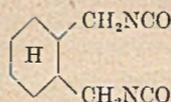
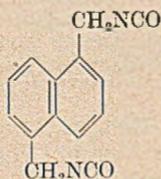
Äther-diamine, die durch Anlagerung von Acrylnitril an bifunktionelle Alkohole und anschließende Hydrierung gewonnen werden können, wie der Äthylenglykoldiaminodipropyläther $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$, liefern bei der Phosgenierung hauptsächlich Spaltungsprodukte, während die erwarteten Diisocyanate nur in sehr schlechter Ausbeute entstehen.

Diamino-thiodipropyläther liefert beim Phosgenieren Thiodipropyl-diisocyanat $\text{OCN} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{S} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{NCO}$ als Hauptprodukt; auch die Thioätherbindung wird unter den Versuchsbedingungen angegriffen, so daß sich in den Vorläufen Chlorpropylisocyanat findet.

³²) I. 66 754 v. 20. 3. 40 I. G. Farben Lu. u. Fp. P. 870 544. Am. Cyanamidcorp.

³³) I. 67 221 v. 18. 6. 40, I. G. Farben Lu.

Zum Schluß seien noch die Diisocyanate erwähnt, bei denen die die NCO-Gruppe tragenden CH_2 -Gruppen an aromatische oder hydroaromatische Reste gebunden sind. Die als Ausgangsmaterial dienenden Diamine dieser Art kann man durch katalytische Hydrierung geeigneter Dinitrile gewinnen. So liefert 1,5-Dicyannaphthalin das 1,5-Di-aminomethyl-naphthalin, das p-Xylylendinitril das p- ω -Di-aminoäthylbenzol und das Dinitril der Hexahydrophthalsäure das ω -1,2-Di-(aminomethyl)-cyclohexan. Aus den Chlorhydraten dieser Basen entstehen mit Phosgen die nachstehenden Diisocyanate:



Aromatische Monoisocyanate

Die Phosgenierung aromatischer Monoamine ist von verschiedenen Seiten auch auf Amine mehrkerniger Kohlenwasserstoffe übertragen worden, z. T. mit dem Ziel, die entstehenden Isocyanate zur Charakterisierung von OH- und NH_2 -Gruppen heranzuziehen. So stellten G. T. Morgan und A. Pettet³⁴) das p-Diphenylisocyanat her und fanden, daß die Urethane höher schmelzen als die entsprechenden Phenylurethane; später verbesserte D. Hardy³⁴) die Darstellungsvorschrift. Auch das p-Nitrophenylisocyanat ist für denselben Zweck empfohlen^{35, 36}).

Isocyanate des Anthracens und Benzanthracens, wie das β -Anthryl-, das 1,2-Benzanthryl-3- und -10-Isocyanat sind von L. Fieser und H. Creech³⁷) durch Phosgenieren erhalten und mit Alkoholen, Aminoalkoholen und Aminosäuren kondensiert worden. Das 3,4-Benzpyrenyl-5-isocyanat und das 10-Methyl-1,2-benzanthryl-3-isocyanat wurden von Creech³⁸) synthetisiert und die Kondensate mit Aminosäuren auf carcinogene Wirkung untersucht.

Das zur Entdeckung des Phenylisocyanats führende Verfahren von Hentschel⁶), über geschmolzenen Diphenylharnstoff Phosgen zu leiten, wurde wieder aufgegriffen und zu einem technisch durchführbaren Prozeß entwickelt³⁹). Dadurch, daß die Reaktion in einem indifferenten Lösungsmittel vorgenommen wird, kann der Phosgenüberschuß sehr gering gewählt werden, und die Reaktion vollzieht sich unter milderen Bedingungen. Das Phenylisocyanat ist frei von Carbaminsäurechlorid. Als besonders geeignetes Lösungsmittel wird das α -Chlornaphthalin hervorgehoben.

³⁴) Chem. Soc. 1931, 1124.

³⁵) R. L. Shriner, W. H. Horne und R. F. B. Cox, C. 1935 I. 2525 (Org. Syn. 14, 72).

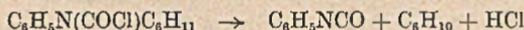
³⁶) van Hoogstraten, Rec. 51, 414 (1932).

³⁷) J. Am. Chem. Soc. 61, 3502 (1939).

³⁸) J. Am. Chem. Soc. 63, 576 (1941).

³⁹) Anm. I. 60 162 v. 3. 1. 38 I. G. Farben Uerd. (Erf.: W. Krey).

Ein Verfahren, das auf der thermischen Spaltung von solchen disubstituierten Carbaminsäurechloriden beruht, deren einer Rest hydroaromatischer Natur ist, liefert bei Verwendung des Phenylcyclohexyl-carbaminsäurechlorids neben Cyclohexen und Salzsäure das Phenylisocyanat, wenn das Chlorid auf Temperaturen von 210 bis 220° erwärmt wird⁴⁰⁾.



Durch höhere aliphatische Reste substituierte Phenylisocyanate erhält man nach dem Patent der I. C. I.⁴¹⁾ beim Phosgenieren der Chlorhydrate von Aminen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{X}-\text{Ar} \cdot \text{NH}_2$. Der Rest R bedeutet darin einen aliphatischen Rest von mindestens 7 C-Atomen,

X bedeutet die Gruppen $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, oder $-\text{OC}=\text{O}$ und Ar einen Arylrest, der auch substituiert sein kann. Erwähnt sind z. B.

das p-Cetyl-phenyl-isocyanat $\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$
 p-Cetyloxy-phenyl-isocyanat $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$
 p-Dodecyl-thio-phenyl-isocyanat $\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$
 p-Carboxy-dodecyl-phenyl-isocyanat $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$

Einen ähnlichen Typ stellen die Isocyanate der Formel $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}' \cdot \text{NCO}$ ⁴²⁾ dar; R bedeutet wiederum einen Kohlenwasserstoffrest von mindestens 12 C-Atomen und R' eine aromatische Gruppe; z. B. wird α -Stearo-naphton nitriert, reduziert und als Chlorhydrat phosgeniert:



oder Acetanilid wird mit einem Naphtensäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid kondensiert, das p-Acetamino-naphtenophenon zum Amin verseift und das Chlorhydrat phosgeniert.

Aromatische Isocyanate, die eine *Azobrücke* enthalten, lassen sich nach 2 Verfahren herstellen: 1. durch Phosgenieren von solchen Amino-azo-Verbindungen, die keine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen enthalten⁴³⁾; zum Beispiel entsteht aus dem salzsauren p-Aminoazobenzol das p-Isocyanat-azobenzol; 2. durch Verkochen der Azide von Azobenzol-carbonsäuren. Naegeli⁴⁴⁾ erhielt aus Azobenzol-m-carbonsäureazid das Azobenzol-m-isocyanat.

Isocyanate, die noch eine weitere reaktionsfähige Gruppe besitzen, sind als Zwischenprodukte für viele Fälle erwünscht, da damit nach Festlegen der NCO-Gruppe weitere Reaktionen durchführbar sind. Führt man das aus m-Amino-benzol-sulfofluorid erhaltliche *Phenylisocyanat-3-sulfofluorid* $\text{OCNC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{F}$ (3) durch Umsatz mit OH- oder

⁴⁰⁾ Anm. I. 72 707 v. 10. 7. 42 I. G. Farben Höchst (Erf. H. Bestian und A. Bauer).

⁴¹⁾ E. P. 483 308 v. 14. 10. 36 der I. C. I., C. 1938 II. 1676/77

⁴²⁾ A. P. 2 225 661 v. 14. 10. 1937, Heberlein Patent Corp., C. 1941 II. 409.

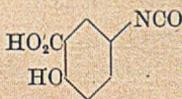
⁴³⁾ F. P. 729 246 I. G. Farben Lev. (Erf.: J. Hilger). C. 1932 II. 1701.

⁴⁴⁾ C. Naegeli und A. Tjabji Helv. 16, 360 (1933).

NH₂-gruppenhaltigen Verbindungen in Urethane oder Harnstoffe über, so sind nach Verseifen der Sulfofluoridgruppe mit Alkali wasserlösliche Sulfonsäuren erhältlich.

Arylisocyanate, die eine *Estergruppe* im Molekül enthalten, entstehen aus Aminocarbonsäureestern beim Phosgenieren; der p-Aminobenzoe-ester ergibt in guter Ausbeute den Phenylisocyanat-p-carbonsäureester.

Ebenso ist eine *Cyangruppe* in einem Cyanarylisocyanat nach Festlegung der NCO-Gruppe weiterer Umsetzung fähig. Cyanarylamine liefern beim Phosgenieren die Cyanarylisocyanate²²). Aminosalizylsäure lieferte, unter milden Bedingungen in Chlorbenzol bei 60—80° phosgeniert, die *Isocyanatsalizylsäure*



Naturgemäß ist ein Isocyanat, das im Molekül gleichzeitig eine freie Hydroxyl- und Carboxylgruppe enthält, auch in reiner Form nicht lange haltbar.

Zu wasserlöslichen Ammoniumverbindungen führt die Synthese solcher Isocyanate, die ein *bewegliches Chloratom* enthalten, das leicht mit einem basischen Rest reagiert. Ein Vertreter dieses Typs ist das 3-Chlormethyl-phenylisocyanat $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (3). Es entsteht in mäßiger Ausbeute aus salzsaurem m-Aminobenzylalkohol und Phosgen. Vorteilhafter ist es, von dem salzsauren m-Aminobenzyl-methyläther auszugehen, durch Einleiten von Chlorwasserstoff die Ätherbrücke zu spalten und zu phosgenieren.

Das Chloratom ist naturgemäß sehr reaktionsfähig; so ergibt das Methylurethan schon bei kurzem Erwärmen mit Pyridin das gut kristallisierte wasserlösliche Pyridiniumsalz.

Sind in einem Amino-aryl-sulfamid die beiden Wasserstoffatome der Sulfamidgruppe substituiert, so ist es möglich, die Aminogruppe mit Phosgen in die NCO-Gruppe zu überführen. Das *m-Amino-benzol-sulfo-methyl-phenylamid* ergibt so das entsprechende Isocyanat $\text{OCNC}_6\text{H}_4(3)\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$. Ebenso verhält sich *m-(Trifluormethyl)-anilin*.

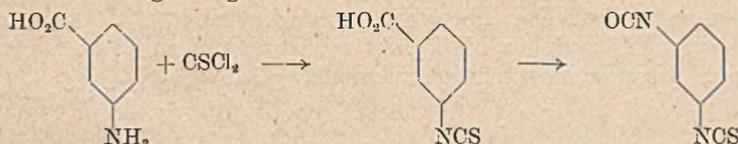
Die Frage, ob auch bei aromatischen Aminen, die eine Ätherbrücke enthalten, letztere unter den Phosgenierungsbedingungen gespalten wird und eine Alkoxygruppe durch Chlor ersetzt wird, ist zu bejahen. Wenn p-Phenetidin in Chlorbenzol phosgeniert wird, so entsteht zu etwa 1—2% als Spaltprodukt das p-Chlorphenylisocyanat, das als p-Chlorphenyl-methylurethan einwandfrei identifiziert werden konnte.

Die *Chlorierung* von Phenylisocyanat, die Gumpert⁴⁵) als erster untersucht hat, ohne die Natur der entstehenden Umsetzungsprodukte klar zu erkennen, führt über die Carbaminsäurechloride zu mono- bzw.

⁴⁵) J. pr. Chem. 32, 294 (1885).

mehrfach chlorierten Phenylisocyanaten⁴⁶⁾. Leitet man in der Kälte in Phenylisocyanat, das in einem Verdünnungsmittel wie Acetylenetrachlorid gelöst ist, ein Mol Chlor ein, so fällt das Carbaminsäurechlorid des *p*-Chlorphenylisocyanates $p\text{-ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCl}$ aus. Beim Erwärmen auf etwa 90° wird Chlorwasserstoff abgespalten, die Destillation ergibt dann in 90proz. Ausbeute das 4-Chlorphenylisocyanat. Mit 2 Mol Chlor entsteht neben etwas Monochlorphenylisocyanat das 2,4-Dichlorphenylisocyanat in etwa 75proz. Ausbeute.

Isocyanate, die gleichzeitig eine Senfölggruppe enthalten, sind auf zwei Wegen zugänglich. Nach der einen Methode entstehen aus Aminocarbonsäuren mit Thiophosgen zunächst die Senfölgcarbonsäuren⁴⁷⁾, die dann über das Säurechlorid durch Verkochen mit Natriumazid in die NCO-Verbindung übergehen, z. B.:

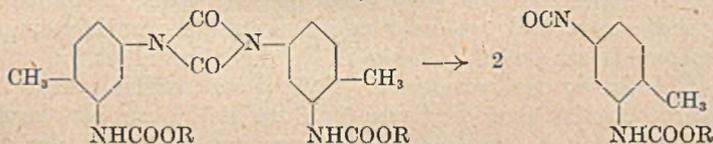


Der andere Weg bedient sich der Umsetzung nur einer NCO-Gruppe eines Di-isocyanats mit P_2S_5 .

Ein durch eine Dimethylaminogruppe substituiertes Phenylisocyanat, das *p*-Dimethylamino-phenylisocyanat hat Staudinger⁴⁸⁾ durch Verkochen des *p*-Dimethylamino-benzazids erhalten.

Isocyanate mit einer Urethangruppe lassen sich in einigen Fällen aus den Urethanen von dimeren Di-isocyanaten erhalten. Das dimere 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat⁴⁹⁾ zerfällt bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum wieder in das monomere Isocyanat.

Auch das analoge dimere Urethan spaltet sich beim Destillieren in zwei Mole Mono-urethan-mono-isocyanat.



Aromatische Di-, Tri- und Tetrakisocyanate

Die Phosgenierung der Chlorhydrate aromatischer Diamine in inerten Lösungsmitteln liefert eine kaum begrenzte Anzahl aromatischer Diisocyanate. Substituenten, wie Alkyl-, Alkoxy-, Chlor- und Nitrogruppen, können anwesend sein, ohne daß sich ihre Anwesenheit im allgemeinen

⁴⁶⁾ Ann. I. 77 961 v. 7. 8. 44, I. G. Farben Lev. (Erf.: E. Tietze und S. Petersen).

⁴⁷⁾ Vgl. D.R.P. 606 557 v. 24. 7. 32 I. G. Farben Lev. Frid. 21, 233-26 (1934).

⁴⁸⁾ B. 50, 1042 (1917).

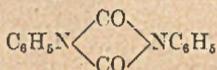
⁴⁹⁾ I. 74 093 v. 15. 1. 43 I. G. Farben Lev. (Erf.: C. Taube und M. Conrad).

störend bemerkbar macht. Die Diisocyanate der aromatischen Reihe zeichnen sich zum Teil durch gutes Kristallisationsvermögen aus, so daß sie dann leicht isoliert und gereinigt werden können. Die Phosgenierung von o-Diaminen ist bisher nicht gelungen.

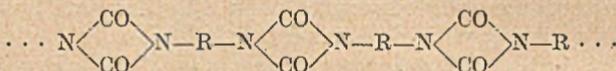
Aus dieser Reihe hat das technisch leicht zugängliche 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat eine besondere Bedeutung erlangt.

Im Gegensatz zu den Angaben der Literatur schmilzt reinstes 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat bei 21,3°. Lussy⁵⁰⁾ gibt für ein aus 1-Methylbenzol-2,4-diäthylurethan bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd gewonnenes Diisocyanat, das mit Ather gewaschen ist, einen Schmp. von 95° an; ein derart hochschmelzendes Produkt wurde nie erhalten, so daß anzunehmen ist, daß Lussys Präparat unter der Einwirkung von Feuchtigkeit zum Teil zersetzt gewesen ist.

An dieser Stelle seien auch die dimeren Arylendiisocyanate⁵¹⁾ erwähnt, die aus den monomeren Diisocyanaten unter dem Einfluß schwacher Alkalien entstehen. Das Phenylisocyanat dimerisiert sich unter dem Einfluß von Triäthylphosphin⁵²⁾ oder von Pyridin⁵³⁾ zu einem Dimeren, dem wohl folgende Konstitution zukommt:



Unter dem Einfluß von Wärme bildet sich das Monomere zurück. Die Übertragung auf Diisocyanate hätte Hochpolymere des Typs



erwarten lassen. Es zeigte sich aber, daß in bestimmten Fällen die Reaktion zum Stillstand kommt, wenn 2 Mol eines Diisocyanats miteinander reagiert haben; es entsteht ein dimeres Diisocyanat, das noch 2 NCO-Gruppen enthält.

Die so erhaltenen Dimeren spalten sich in der Wärme in die monomeren Diisocyanate zurück. Über die aus ihnen erhältlichen Monourethanmonoisocyanate wurde an früherer Stelle schon berichtet.

Die Chlorierung der aromatischen Diisocyanate führt wie bei den Monoisocyanaten⁴⁶⁾ über die Carbaminsäurechloride zu den kernchlorierten Diisocyanaten. Das Benzol-1,3-diisocyanat ergibt bei der Monochlorierung in etwa 80proz. Ausbeute das 4-Chlorbenzol-1,3-diisocyanat.

In der Naphthalinreihe sind die Diamine gleichfalls mit guter Ausbeute phosgenierbar und die Diisocyanate sind zum Teil durch ein hervorragendes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet, z. B. das 1,5-Naphthalindiisocyanat. Ähnlich wie in der Benzolreihe wurde auch hier gefunden, daß zwei Aminogruppen in Orthostellung sich nicht phosgenieren lassen.

⁵⁰⁾ B. 7, 1263 (1874), B. 8, 291 (1875).

⁵¹⁾ Ann. I. 74 093 v. 18. 3. 43 I. G. Farben Lev. (Erf.: C. Taube und M. Conrad).

⁵²⁾ A. W. Hofmann, B. 3, 765 (1870), B. 4, 246 (1871).

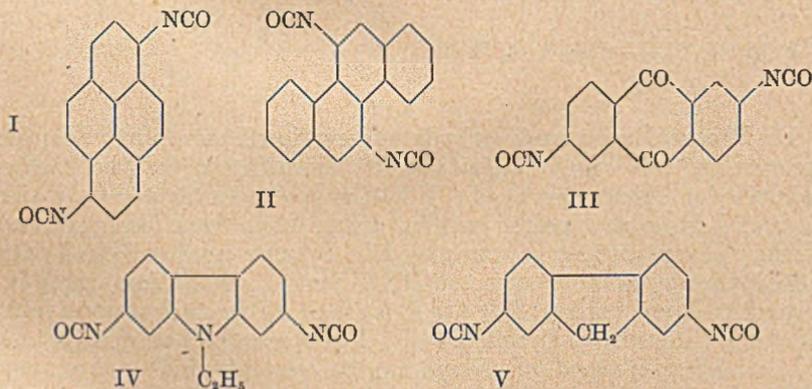
⁵³⁾ H. L. Snape, Soc. 49, 254 (1886).

Diisocyanate der Diphenylreihe entstehen ebenfalls in guten Ausbeuten bei der Phosgenierung der Chlorhydrate. Sie sind in vielen Fällen gut kristallisierbar oder im Hochvakuum destillierbar. Eine Ausnahme macht das aus Benzidin gewonnene 4,4'-Diphenyldiisocyanat, das sich bei der Hochvakuumdestillation zu einem gewissen Prozentsatz polymerisiert, doch ist nach den bisherigen Erfahrungen diese Neigung zur Polymerisation auf das 4,4'-Diphenyldiisocyanat beschränkt im Gegensatz zum 2,4'-Diphenyldiisocyanat und den in 3,3'-Stellung durch Methyl- oder Alkoxygruppen substituierten Produkten.

Die aromatischen Reste können auch durch andere Atome oder Atomgruppen verknüpft sein; solche Atome oder Atomgruppen sind z. B. der Sauerstoff oder Schwefel oder die Gruppen $-S-S-$, $-SO_2-$, $-SO_2 \cdot O-$, $-SO_2 \cdot NH-$, $-N=N-$, $-CO-$ oder $-CH_2-$. Es entstehen dann Diisocyanate des Typs $OCN-$  $-O-$  $-NCO$, wo $-O-$ durch die genannten Gruppen oder auch durch $-OCH_2CH_2O-$ oder $-SO_2NHCH_2CH_2NHSO_2-$ ersetzt sein kann.

Sind die beiden, die Aminogruppen tragenden aromatischen Reste durch eine Iminogruppe verknüpft, so entstehen Diisocyanat-carbaminsäurechloride, z. B. aus 4,4'-Diamino-diphenylamin das 4,4'-Diisocyanat-diphenylcarbaminsäurechlorid⁵⁴). Letzteres reagiert mit Methylalkohol nur an den beiden NCO-Gruppen, während die Carbaminsäurechloridgruppe erhalten bleibt und z. B. mit NH_2 -Gruppen zur Reaktion gebracht werden kann.

Mehrkernige Kohlenwasserstoffe mit 2 Aminogruppen, wie z. B. 3,8-Diaminopyren (I), 2,8-Diaminochrysen (II), 2,6-Diaminoanthraquinon (III), 3,6-Diamino-N-äthyl-carbazol (IV) und 2,7-Diaminofluoren (V), gehen unter der Einwirkung von Phosgen in die Diisocyanate über.



⁵⁴) Anm. I. 71 179 v. 30. 12. 41 I. G. Farben Wo. = F. P. 889 406 (Erf.: Die Namen der Erfinder sind z. Z. nicht feststellbar.)

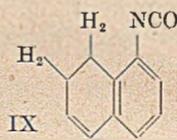
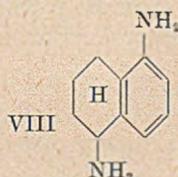
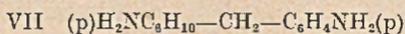
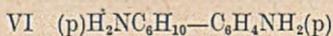
Außer den bisher besprochenen, als Ausgangsmaterial für die Diisocyanate dienenden Diaminen, deren beide Aminogruppen rein aromatischer Natur sind, lassen sich auch solche aufbauen, bei denen *eine Aminogruppe aromatisch gebunden ist, während die andere aliphatischer oder hydroaromatischer Natur ist*. Amine des ersten Typs mit einer aliphatischen Gruppe entsprechen der allgemeinen Formel $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_x \cdot NH_2$ und können aus den entsprechenden Aminonitrilen durch katalytische Hydrierung der CN-Gruppe gewonnen werden. Sie liefern Diisocyanate der Formel $OCN \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_x \cdot NCO$.

Ein anderer Weg geht von den Nitro-arylketonen aus und ersetzt die Ketogruppe durch die Aminogruppe; so erhält man aus dem m-Nitroacetophenon über das m-Aminoacetophenon das m-Amino-phenyl- α -äthylamin, das mit Phosgen das m-Phenylisocyanat- α -äthylisocyanat: $OCNC_6H_4(3)CHCH_3$ liefert.



Bei den aliphatisch-aromatischen Diaminen tritt ähnlich wie bei den aliphatischen Diaminen in geringem Ausmaß der Austausch der aliphatischen NCO-Gruppe gegen ein Chloratom in Erscheinung. Bei der Herstellung des m-Phenylisocyanats- α -äthylisocyanats konnte das 1-Chloräthan-m-phenylisocyanat $OCNC_6H_4(3)CHClCH_3$ in reiner Form gefaßt werden.

Die aromatisch-hydroaromatischen Diamine werden fast ausschließlich durch katalytische Hydrierung der aromatischen Diamine gewonnen. Vertreter dieses Typs sind unter anderem das Hexahydrobenzididin (VI), Hexahydrodiaminodiphenylmethan (VII) und Tetrahydro-1,5-naphthylendiamin (VIII).

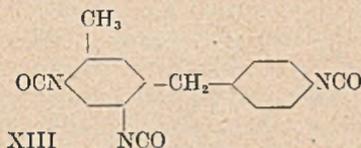
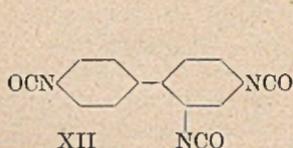
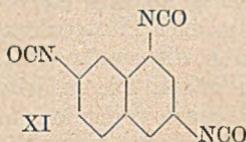
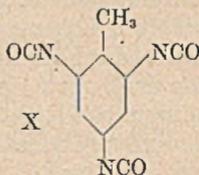


Die Phosgenierung der Chlorhydrate derartiger Basen führt zu den entsprechenden Diisocyanaten. In dieser Reihe wurde erstmalig beobachtet, daß bei der Phosgenierung die NCO-Gruppe unter Aufrichtung einer Doppelbindung abgespalten werden kann. Beim Destillieren des aus VIII als Hauptprodukt gewonnenen Diisocyanats ergab sich im Vorlauf 7,8-Dihydro- α -naphthylisocyanat (IX). Seine Konstitution wurde auf folgendem Wege geklärt: Der aus ihm erhaltene Phenylharnstoff lagert bei der Hydrierung in Cyclohexanol 1 Mol Wasserstoff an und gibt den ar.-Tetrahydro- α -naphthyl-phenylharnstoff, der mit einem auf anderem Wege gewonnenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression ergab.

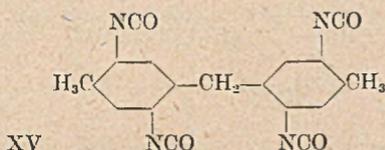
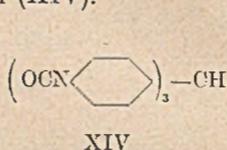
Daß im Falle des 1,5-Tetrahydronaphthylendiamins die hydroaromatische Aminogruppe nicht allzu fest gebunden ist, erwähnen schon die Entdecker dieses

Amins⁵⁵): sie fanden, daß sich das Diamin bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Ammoniak und ein Dihydromonoamin, das sie jedoch nicht rein isolierten, spaltet, während es i. V. unzersetzt destillierbar ist. Es ist daher nicht sehr überraschend, daß unter den Phosgenierungsbedingungen eine ähnliche Abspaltung stattfindet.

Aus den Chlorhydraten aromatischer Triamine bilden sich mit Phosgen die *Triisocyanate*. So konnte aus dem 1-Methyl-2,4,6-triamino-benzol das Tri-isocyanat (X) erhalten werden.



In der Naphthalinreihe wurde das 1,3,7-Naphthalintriisocyanat (XI) gewonnen. Aus der Diphenylreihe sei das 2,4,4'-Diphenyltriisocyanat (XII) erwähnt. Als Vertreter der Diphenylmethanreihe ist das 3-Methyl-4,6,4'-diphenylmethan-triisocyanat (XIII) dargestellt worden. Die erwähnten Triisocyanate sind im Hochvakuum noch unzersetzt destillierbar. Das technisch wichtigste Glied dieser Reihe ist das aus dem 4,4',4''-Triaminotriphenylmethan gewonnene 4,4',4''-Triisocyanat-triphenylmethan (XIV).



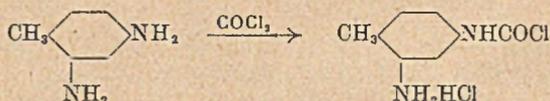
Als ein *Tetraisocyanat* ist durch Phosgenieren das 4,4'-Dimethyl-2,2',5,5'-tetraisocyanat-diphenylmethan (XV) gewonnen worden.

Die Phosgenierung der Chlorhydrate in inerten Lösungsmitteln hat die Herstellung einer überaus großen Zahl von Isocyanaten im Laboratoriumsmaßstab ermöglicht. Für das Arbeiten im technischen Ausmaß kommt sie jedoch kaum in Frage, da die Arbeitsgänge der Herstellung und Zubereitung der Chlorhydrate kostspielig sind. Aus diesem Grunde mußte nach Verfahren gesucht werden, die die Herstellung der Chlorhydrate überflüssig machen und die auch technisch durchführbar sind.

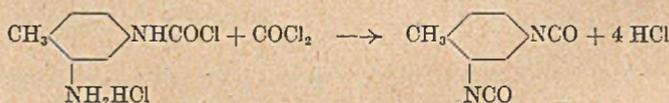
⁵⁵) E. Bamberger, I. Hoskyns-Abrahall und J. Bammann. B. 22, 944—51 (1889).

Zu diesem Ziel führen zwei Wege. Es ist dies 1. die Phosgenierung der Base⁵⁶⁾ und 2. die Phosgenierung der Carbaminsäure⁵⁷⁾.

Die *Phosgenierung von Basen* ist in gleicher Weise, wenn auch nicht in gleichem Maße für alle Di- und Polyamine der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe geeignet. Man arbeitet wie bei der Phosgenierung von Chlorhydraten in inerten Verdünnungsmitteln und unterteilt den Phosgenierungsprozeß in 2 Arbeitsgänge. Bei der ersten Stufe der Phosgenierung (im folgenden auch Vorphosgenierung genannt) läßt man zu einer Phosgenlösung in dem gewählten Lösungsmittel bei Temperaturen, die um 0° gehalten werden müssen, die Lösung der Base langsam zufließen. Die zufließende Aminlösung muß stets einen Überschuß an Phosgen vorfinden; unter diesen Bedingungen bildet sich eine sehr feine Suspension, die wahrscheinlich das Chlorhydrat des Carbaminsäurechlorids darstellt, z. B. beim 1,2,4-Toluylen-diamin:



Bei dieser Art der Phosgenierung liegt dann die eine Aminogruppe schon in der Form des Carbaminsäurechlorids vorgebildet vor, während die andere in das Chlorhydrat übergeht und damit einem zu energischen Angriff des Phosgens entzogen ist. Im zweiten Arbeitsgang wird die obige Suspension langsam unter weiterer Zufuhr von überschüssigem Phosgen erhitzt. Dabei geht unter Entwicklung von Chlorwasserstoff die Carbaminsäurechloridgruppe in die NCO-Gruppe über, die Aminchlorhydratgruppe reagiert in üblicher Weise und liefert ebenfalls die NCO-Gruppe:



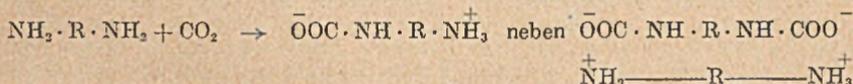
Diese elegante Arbeitsweise hat sich für alle Di- und Polyamine der aromatischen Reihe bewährt und wird technisch durchgeführt. Sie ist ebenfalls anwendbar für die aromatisch-aliphatischen und aromatisch-hydroaromatischen Diamine, wenn hier auch häufig eine sorgfältige Temperaturführung beim zweiten Teil der Phosgenierung erforderlich ist. Die erhaltenen Ausbeuten liegen in derselben Größenordnung wie bei der Phosgenierung der Chlorhydrate.

Die aliphatischen Diisocyanate lassen sich zwar ebenfalls nach diesem Verfahren herstellen, doch ist die Abführung der großen Wärmemengen, die beim ersten Teil des Phosgenierens auftreten, besonders im Betrieb

⁵⁶⁾ Anm. I. 67 156 v. 6. 6. 1940 I. G. Farben Lev. (Erf.: C. Taube und H. Rinke).

⁵⁷⁾ Anm. I. 71 344 v. 15. 1. 1942 I. G. Farben Lev. (Erf.: R. Pütter und D. Delfs).

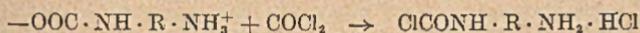
schwierig, so daß man hier besser nach dem Verfahren der *Carbaminsäurephosgenierung* arbeitet. Auch dieses Verfahren arbeitet in 2 Stufen. Zunächst wird aus dem Diamin und trockener Kohlensäure das Salz der Carbaminsäure hergestellt. Diese Salzbildung erfolgt in dem gleichen Lösungsmittel, in dem anschließend die Phosgenierung vorgenommen werden soll. Pro Mol Diamin wird in stark exothermer Reaktion 1 Mol Kohlensäure aufgenommen. Je nach der Natur der Base ist die Suspension der Carbaminsäure mehr oder weniger zähflüssig. Die Arbeitsbedingungen, unter denen die Darstellung der Carbaminsäure vorgenommen wird, sind von wesentlicher Bedeutung für den weiteren Verlauf der Phosgenierung. Eine in der Kälte hergestellte Suspension ist sehr zähflüssig; läßt man anschließend bei etwa 5° Phosgen einwirken, so wird rasch Kohlensäure abgespalten und das Filtrat ergibt bereits etwa 20% Diisocyanat. Anders verläuft jedoch die Phosgenierung mit einer Carbaminsäure, die entweder einige Tage gealtert ist oder die gleich bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 80—90° hergestellt ist. Die Carbaminsäuresuspension ist wesentlich dünnflüssiger und liefert, mit Phosgen in der Kälte behandelt, nur geringe Mengen Diisocyanat. Man kann diese Erscheinungen mit der Annahme erklären, daß bei der nicht gealterten Suspension ein Gemisch aus intra- und intermolekularem Salz vorliegt:



während bei dem gealterten Salz der erste Typ fast ausschließlich vorliegt. Läßt man nun Phosgen auf die Carbaminsäure einwirken, so entsteht unter Freiwerden von Kohlensäure das Chlorid. Im Falle der nicht gealterten Suspension bildet sich das Dicarbaminsäurechlorid und das Dichlorhydrat:



Das Dicarbaminsäurechlorid ergibt das Diisocyanat unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, während die gealterte Suspension das Carbaminsäurechlorid-hydrochlorid bildet:



Letzteres bildet in der Kälte kein Diisocyanat.

Zweckmäßig führt man die Herstellung des Carbaminsäurehydrochlorids so durch, daß die gealterte Carbaminsäuresuspension unter gutem Rühren langsam in eine vorgelegte Phosgenlösung bei etwa 0° einläuft. So wird die Kohlensäure in gleichmäßigem Strom entbunden. Durch allmähliches Steigern der Temperatur wird dann das Carbamin-

säurechlorid-chlorhydrat mit Phosgen in das Diisocyanat verwandelt. Die Ausbeuten an Diisocyanat sind bei dem Carbaminsäureverfahren besser als bei der Basenphosgenierung.

Außer den rein aliphatischen Diaminen sind auch die hydroaromatischen Diamine über die Carbaminsäure gut phosgenierbar und liefern, besonders in der Reihe des Cyclohexans, die Diisocyanate in besseren Ausbeuten als bei Verwendung der nur schwer umsetzbaren Dichlorhydrate.

Die Verfahren der Basenphosgenierung für die aromatischen Di- und Polyamine und die Carbaminsäure-Phosgenierung der hydro-aromatischen und aliphatischen Diamine erschlossen die Wege für die technische Herstellung der Diisocyanate.

Besondere Schwierigkeiten ergaben sich bei der Auswahl des Apparatebaustoffes. Es zeigte sich, daß metallische Katalysatoren eine ausgesprochene Polymerisationswirkung auf Isocyanate ausüben⁵⁸⁾, wasserfreies Eisenchlorid, Zinntetrachlorid, Zinkchlorid sowie in Kohlenwasserstoffen lösliche metallische Verbindungen, wie beispielsweise Eisencarbonylverbindungen, polymerisieren je nach den Bedingungen zu hochviskosen Ölen oder springharten Harzen.

Die aromatischen Di- und Triamine lassen sich in homogenverbleiten Kesseln phosgenieren, während man für die aliphatischen Diamine auf Apparaturen aus Edeltählen angewiesen ist. Die Phosgenierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Für den kontinuierlichen Betrieb eignet sich das in der Anmeldung I 77 146 beschriebene Verfahren⁵⁹⁾, das die Fertigphosgenierung im Fließverfahren bei verschiedenen Temperaturen vornimmt. Die Vorphosgenierung des 1,2,4-Toluylendiamins fließt bei dieser Arbeitsweise durch ein System von mehreren Kesseln, die auf verschiedenen hohe Temperaturen geheizt sind. Jeder dieser Kessel von gleicher Größe besitzt ein gut wirksames Rührwerk, einen Rückflußkühler, ein Überlaufrohr, das zum nächsten Kessel führt, und ein Zuleitungsrohr für das zu jeder Zeit und in jedem Apparat in gleicher Menge erforderliche freie Phosgen. Im ersten Kessel wird vorgelegtes Dichlorbenzol auf 60—80° geheizt; in diesen Kessel läuft eine gemessene Menge der Vorphosgenierung ein, die gasförmigen Produkte, wie das überschüssige Phosgen und der aus der Umsetzung stammende Chlorwasserstoff, entweichen durch den Kühler; entsprechend dem Zulauf fließt ein entsprechender Anteil in den zweiten Kessel, der auf 140° gehalten wird. Der Überlauf dieses Kessels schließlich führt zu einem dritten Kessel, der auf 160° geheizt wird, und in dem die Phosgenierung beendet wird. Die praktisch klare Lösung, die z. B. 35 kg Diisocyanat in 140 Ltr. enthält, passiert zunächst eine Anlage zum Verdrängen von noch gelöstem Phosgen mit Hilfe von Inertgas und gelangt dann in eine Vakuumdestillation, die den Zweck hat, alle destillierbaren Anteile des Reaktionsproduktes von Polymerisat und mechanischen Beimengungen abzudestillieren. Dieses aus Diisocyanat und Dichlorbenzol bestehende Destillat fließt zwecks Fraktionierung einem unter Vakuum arbeitenden System von mehreren hintereinandergeschalteten Destilliersäulen zu. Hier wird das Lösungsmittel als leichtest siedende Komponente, frei von Diisocyanat am Kolonnenkopf abgenommen und fließt der Fabrikation wieder zu, während das reine 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat als völlig lösungsmittelfreies Produkt aus dem Sumpf der Kolonne entnommen wird.

Die, wie oben gesagt, als Destillationsrückstand erhaltenen erhärteten Polymerisate erbringen durch Aufschluß mit Laugen wiederum einsatzfähiges Diamin.

⁵⁸⁾ Anm. I. 70 809 v. 4. 11. 41 I. G. Farben Lev. (Erf.: H. Kleiner und H. Havekoss).

⁵⁹⁾ Anm. I. 77 146 v. 3. 4. 44 I. G. Farben Lev. (Erf.: E. Hartmann).

Außer den bisher beschriebenen Methoden, bei denen die Umsetzung desamins mit Phosgen stets in einem inerten flüssigen Verdünnungsmittel stattfindet, sind auch Verfahren entwickelt worden, die *Reaktion in der Dampfphase* vorzunehmen. Nach einer Anmeldung der I. G. Farben Ludwigshafen⁶⁰⁾ leitet man die Dämpfe von primären Aminen unter Zufügen von Inertgas zusammen mit Phosgen bei Temperaturen oberhalb 100°, am besten zwischen 150 und 250°, über HCl-absaltende Katalysatoren, wie die Chloride von Zink, Cadmium und Nickel. Phosgen muß stets in genügend großem Überschuß vorhanden sein. Die den Reaktionsraum verlassenden Dämpfe werden kondensiert und auf Isocyanat verarbeitet.

Die Durchführung dieser Gasreaktion kann auch ohne die Anwesenheit der erwähnten Katalysatoren vor sich gehen⁶¹⁾, ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, außer dem inerten Trägergas noch den Dampf eines indifferenten Lösungsmittels, wie Benzol oder Chlornaphthalin, zuzuführen. Bei dieser Arbeitsweise löst sich das Isocyanat in dem Lösungsmittel, wenn die den heißen Reaktionsraum verlassenden Dämpfe kondensiert werden. Aus der Lösung fraktioniert man das Isocyanat heraus. Aus Anilin erzielt man in Gegenwart von α -Chlornaphthalin als Verdünnungsmittel bei Temperaturen von 230 bis 240° eine Ausbeute von 86% an Phenylisocyanat.

Aromatische Diisocyanate, besonders der Benzolreihe, lassen sich ebenfalls in der Gasphase aus den Diaminen mit Phosgen herstellen⁶²⁾. In diesem Falle müssen die Temperaturen höher gewählt werden als bei den Monoaminen; der Reaktionsraum wird auf 450—500° vorgewärmt und mit den mit Inertgas verdünnten Dämpfen des Diamins und überschüssigem Phosgen beschickt. Die abgehenden Dämpfe kann man z. B. in siedendem Chlorbenzol waschen und aus dieser Lösung durch fraktionierte Destillation die Diisocyanate rein erhalten. Die Ausbeuten betragen zum Teil über 80% d. Th.

Bestimmung der NCO-Gruppe (G. Spielberger)

Um das Äquivalentgewicht eines Isocyanats bestimmen zu können, wurde der Begriff der „Isocyanatzahl“ geschaffen. Sie gibt an, wieviel g NCO in 100 g Substanz enthalten sind; Phenylisocyanat beispielsweise enthält in 119 g Substanz 42 g NCO, d. h. Phenylisocyanat hat 35,3% NCO. Zur Bestimmung des NCO-Wertes kann man entweder in organischen indifferenten Lösungsmitteln das Isocyanat mit Anilin umsetzen und die meist schwerlöslichen Phenylharnstoffderivate gravimetrisch bestimmen. Dies Verfahren setzt voraus, daß die Löslichkeit der Phenylharnstoffderivate bekannt ist; als gravimetrische Methode ist es zeitraubend. Deshalb ist eine maßanalytische Methode vorzuziehen. Auch für diesen Fall ist die Umsetzung der NCO-Gruppe mit einem Amin zum Harnstoff grundlegend. Aliphatische sekundäre Amine reagieren sehr rasch und quantitativ mit der NCO-Gruppe unter Bildung trisubstituierter Harnstoffe; wählt man als Amin das Dibutyl- oder Diisobutylamin, so sind in fast allen Fällen die entstehenden Harnstoffe in Chlorbenzol löslich. Die Bestimmung wird so durchgeführt, daß eine genau gewogene Probe des Isocyanats mit Chlorbenzol verdünnt und mit einem Überschuß einer eingestellten Dibutylaminlösung in Chlorbenzol versetzt wird. Nach längstens 5 Minuten kann die überschüssige Aminlösung nach Zugabe von Methanol mit eingestellter wäßriger Salzsäure regogen Bromphenolblau als Indikator zurücktitriert werden.

Eigenschaften und Reaktionsfähigkeit der Isocyanate

Die aliphatischen Mono- und Diisocyanate sind fast ausnahmslos farblose Flüssigkeiten, die bei den niederen Gliedern starke physio-

⁶⁰⁾ Anm. I. 69 990 v. 2. 7. 41 = F. P. 903 257 I. G. Farben Lu. (Erf.: K. Huttner).

⁶¹⁾ Anm. I. 70 200 v. 6. 8. 41 = F. P. 903 257 I. G. Farben Lu. (Erf.: Fr. Achterberg †, G. Steinbrunn, K. Huttner).

⁶²⁾ Anm. I. 77 294 v. 5. 4. 44 I. G. Farben Lev. (Erf.: A. Modersohn, G. Schwaebel und D. Delfs).

logische Wirkung haben und als Tränengase angesprochen werden können. Bei den höheren Gliedern tritt diese Eigenschaft mit steigender Länge der Kohlenstoffkette immer mehr in den Hintergrund.

In der aromatischen Reihe haben die Mono- und Diisocyanate des Benzols und seiner Homologen gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur noch stark tränenreizende Wirkung; erst bei Isocyanaten, die sich von mehrkernigen Ringsystemen ableiten und die dann auch meist kristallin sind, tritt diese Erscheinung in den Hintergrund. In vielen Fällen lassen sich die Mono-, Di- und Triisocyanate i. V. oder Hochvakuum unzersetzt destillieren. Die Mono- und Diisocyanate sind in reinem Zustand im allgemeinen sehr beständige Verbindungen, die sich beim Lagern kaum verändern. Nur bei Anwesenheit von Nitrogruppen entstehen beim Lagern unlösliche polymere Produkte. Isocyanate, die drei oder mehr Isocyanatgruppen im Molekül enthalten, unterliegen durch die Häufung der ungesättigten Natur der $N=C=O$ -Gruppe einer allmählichen Polymerisation und sind daher meist nicht unbegrenzt haltbar.

Die Reaktionsfähigkeit einer NCO-Gruppe ist maßgeblich bedingt durch den Rest, an den sie gebunden ist. Die an aromatischen Resten haftende NCO-Gruppe ist bei weitem am reaktionsfähigsten. Eingeführte Nitrogruppen oder Chloratome steigern die Aktivität beträchtlich, während andererseits beispielsweise in Orthostellung befindliche Alkyl- oder Alkoxygruppen eine ausgesprochen reaktionsverzögernde Wirkung ausüben.

Den sehr reaktionsfähigen aromatischen Isocyanaten stehen die wesentlich langsamer reagierenden aliphatischen und hydroaromatischen Isocyanate gegenüber. Auch bei ihnen wirken sich Alkyl-, Äther- und Thioäthergruppen als reaktionsverzögernde Faktoren aus.

Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der NCO-Gruppen kann man in manchen Fällen ausnutzen. In einem Diisocyanat, das eine aromatische und eine aliphatische, hydroaromatische oder eine unter dem Einfluß einer o-Alkylgruppe stehende aromatische NCO-Gruppe im Molekül enthält, reagiert bei der Umsetzung mit einer Polyoxyverbindung zunächst die aromatische NCO-Gruppe, während der trägere aliphatische, hydroaromatische oder sterisch behinderte aromatische NCO-Rest bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gelangt und das erhaltene Vorkondensat in seinen endgültigen Zustand überführt.

Experimenteller Teil

Allgemeines zur Methodik

Für die laboratoriumsmäßige Herstellung eines Isocyanats aus einer Amino-Verbindung und Phosgen hat sich folgende Apparatur bewährt.

Ein Dreihalschiffkolben wird mit Rührer, Thermometer, Kühler, Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr versehen, derart, daß alle Teile durch Glasschliffe miteinander verbunden sind; er kann wahlweise gekühlt oder geheizt werden. Alle Gase, wie Chlorwasserstoff, Phosgen oder Inertgase, werden stets auf die Oberfläche der sehr gut

gerührten Suspension oder Lösung aufgeleitet, so daß Verstopfungen des Gasleitungsrohres nicht auftreten können. Die Geschwindigkeit des zugeleiteten Gases wird durch vorgeschaltete Strömungsmesser kontrolliert; desgleichen können auch die Abgase gemessen werden.

Die nachfolgenden Beispiele⁶³⁾ beschreiben die Phosgenierung:

1. von Chlorhydraten,
2. von Basen,
3. von Carbaminsäuren,
4. von dampfförmigen Aminen und Diaminen.

1. Phosgenierung von Chlorhydraten

Octadecylisocyanat. 830 g Chlorhydrat aus technischem Octadecylamin werden in 1500 ccm Chlorbenzol eingetragen und auf 130°—140° erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Darauf wird unter lebhaftem Rühren ein kräftiger Phosgenstrom mehrere Stunden aufgeleitet, bis gegen 800 g Phosgen verbraucht sind. Anschließend wird kurze Zeit mit einem trockenen Stickstoffstrom ausgeblasen und das Lösungsmittel i. V. abdestilliert. Das technische Octadecylisocyanat siedet von 170° bis 210°/11 mm, es ist frei von ionogenem Chlor; erhalten werden 780 g.

Dodecylisocyanat. 1 Mol = 185 g Dodecylamin werden in 400 ccm Toluol mit Chlorwasserstoff in das Chlorhydrat überführt und bei 130°—135° Außentemperatur mit 250 g Phosgen behandelt. Dann wird kurz mit Luft ausgeblasen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels destillieren von 135°—140°/10 mm 198 g = 94% d. Th. reines Dodecylisocyanat, das chlorfrei ist.

Phenyläthylisocyanat. 310 g Phenyläthylaminchlorhydrat werden in 800 ccm Chlorbenzol bei 140° mit Phosgen behandelt. Nach 4—5 Stunden ist das Chlorhydrat umgesetzt. Durch Vakuumdestillation erhält man 249 g = 86% d. Th. an Phenyläthylisocyanat vom Siedepunkt 96°/12 mm.

Hexamethylendiisocyanat. 1 Mol = 190 g feinst gepulvertes Hexamethyldiaminchlorhydrat werden in 1000 ccm Dichlorbenzol suspensiert und bei 190°—195° phosgeniert. Nach 18 Stunden ist eine klare Lösung entstanden. Nach Abtrennung des Lösungsmittels an einer Widmerkolonne werden 160 g Hexamethylendiisocyanat vom Kp. 132°/15 mm erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 95% d. Th. Der Rückstand beträgt 6,7 g Polymerisat.

Eine Abkürzung der Phosgenierungsdauer wird mit feineren Suspensionen erreicht. Zu diesem Zwecke kann man das Chlorhydrat in dem Dichlorbenzol zur Ausscheidung bringen, z. B. dadurch, daß man heiße methylalkoholische Lösungen des Dichlorhydrats in heißes Dichlorbenzol einlaufen läßt und das Methanol fortlaufend abdestilliert. Derartig hergestellte Suspensionen sind schon nach 12 Stunden ausphosgeniert.

Chlorhexylisocyanat und Derivate

Aus den Zwischenläufen von Hexandiisocyanatdestillationen, die nach Abtrennung des o-Dichlorbenzols zwischen 90° bis 120°/12 mm übergängen, wurde eine bei 108°/12 mm einheitlich übergehende Fraktion herausgeschnitten und analysiert. Sie ergab folgende Zahlen:

$C_7H_{12}ONCl$ (161,56)	Ber. C 52,0	H 7,49	N 8,67	Cl 21,94
	Gef. » 52,8, 52,8	» 7,6, 7,7	» 8,75, 8,6	» 22,16

Mit Methylalkohol resultiert das *Chlorhexyl-methyl-urethan* vom Sdp. 150 bis 152°/10 mm.

$C_8H_{16}O_2NCl$ (193,61)	Ber. C 49,60	H 8,33	N 7,24	Cl 18,32
	Gef. » 50,65	» 8,4	» 7,2	» 18,08

⁶³⁾ Die angegebenen Siede- und Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Mit Ammoniak entsteht ein Harnstoff, der aus Methanol umkristallisiert, bei 128—129° schmilzt.

$C_7H_{13}ON_2Cl$ (178,61) Ber. C 47,04 H 8,47 N 15,69 Cl 19,85
Gef. » 47,25 » 8,5 » 15,7 » 19,74

Die dem 1-Chlorhexylisocyanat isomere Verbindung, das *Cyclohexamethylen-carbaminsäurechlorid* $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle NCOCl$, das aus dem Hydrochlorid beim Phosgenieren entsteht, hat den Sdp. 116—118°/11 mm.

$C_7H_{12}ONCl$ (161,56) Ber. C 52,0 H 7,49 N 8,67 Cl 21,94
Gef. » 52,5 » 7,65 » 8,65 » 21,88

Es liefert mit Methylalkohol ein chlorfreies Urethan, den *Cyclohexamethylen-carbaminsäuremethylester*, der bei 96—97°/13 mm siedet.

$C_8H_{15}O_2N$ (157) Ber. C 61,2 H 9,55 N 8,92
Gef. » 61,25 » 9,55 » 9,15

Der *Cyclohexamethylenharnstoff* schmilzt bei 123—124°.

$C_7H_{14}ON_2$ (142,13) Ber. C 59,10 H 9,93 N 19,71
Gef. » 59,1 » 9,85 » 19,65

1-Phenoxy-n-hexyl-aminchlorhydrat

0,3 Mol = 48,5 g Chlorhexylisocyanat werden mit 300 cem Methanol am Rückfluß erwärmt bis zur Beendigung der Urethanbildung und in der Kälte mit einer Lösung von 0,3 Mol Natriumphenolat in 100 cem Methanol versetzt. Nach 24stündigem Stehen ist noch keine Abscheidung von Kochsalz zu beobachten, das Methanol wird deshalb auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand noch 36 Stunden weiter erwärmt, wobei sich allmählich Kochsalz abscheidet. Nach Aufnehmen mit 200 cem Methanol nutschet man von 14,5 g Kochsalz ab (ber. 17,5 g) und verdampft den Alkohol. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und mit etwas Kohle geklärt; nach Abdestillieren des Äthers verbleibt Phenoxyhexyl-methylurethan. Zur Verseifung werden 10 g mit einer Mischung von 25 cem reiner conc. Salzsäure, 25 cem Wasser und 25 cem Eisessig am Rückfluß gekocht, bis klare Lösung eingetreten ist. Man klärt mit etwas Kohle und dampft die klare farblose Flüssigkeit ein; beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat ab, es wird abgenutscht und mit etwas Aceton nachgewaschen. Nach dem Umlösen aus Methanol schmilzt eine Probe bei 142—143°.

$C_{12}H_{20}ONCl$ (229,63) Ber. C 62,71 H 8,78 N 6,10 Cl 15,44
Gef. » 62,65, 62,9 » 8,7, 8,65 » 6,15, 5,95 » 15,53

Mit Pikrinsäure entsteht aus dem Chlorhydrat das *Pikrat* vom Smp. 135°.

Einwirkung von Phosgen auf Hexandiisocyanat

In eine Lösung von 505 g Hexandiisocyanat (0,063% Cl) in 900 cem Pseudocumol werden bei 160—165° in 22 Stunden 2,6 kg Phosgen unter Rühren eingeleitet; danach wird 2 Stunden mit Wasserstoff ausgeblasen und alsdann die Lösung über eine Widmerkolonne langsam destilliert. Das zurückgewonnene Hexandiisocyanat hat einen Chlorgehalt von 0,094% und weist noch einen geringen Phosgengeruch auf; der Destillationsrückstand beträgt 13,3 g. *Chlorhexylisocyanat* hat sich nicht gebildet. Dagegen entsteht die Verbindung auf folgende Weise:

Die aus Chlorwasserstoff und Phosgen bestehenden Abgase einer Phosgenierung von 580 g Hexamethylen-diamin-dichlorhydrat, die in 1000 cem Diäthylbenzol suspendiert sind, treten unter Rühren in eine auf 160—180° erwärmte Lösung von 500 g Hexandiisocyanat (0,063% Cl) in 850 cem Pseudocumol. Nach 48stündiger

Dauer ist die Phosgenierung beendet, der Phosgenverbrauch beträgt 6 kg; es wird 4 Stunden mit Wasserstoff ausgeblasen und die schwach gelbgefärbte Hexandiisocyanat-Lösung i. V. fraktioniert und das Pseudocumol bis 80°/14 mm aufgefangen. Es resultieren dann folgende Fraktionen:

1. 80—112°/14 mm	18,8 g
2. 114—116°/14 mm	33,0 g
3. 116—128°/14 mm	18,0 g
4. 128—132°/14 mm	240,0 g
5. 132°/14 mm	122,0 g
	<hr/>
	431,8 g
Rückstand	107,0 g

Die Fraktionen 1—3 wurden vereint und nochmals destilliert und das Destillat auf Chlor analysiert:

1. —105°/14 mm	6,3 g	
2. 105—110°/14 mm	6,5 g	mit 17,2 % Cl
3. 110—115°/14 mm	31,6 g	„ 19,2 % Cl
4. 115—129°/14 mm	3,8 g	„ 10,0 % Cl
5. 129—134°/14 mm	14,3 g	„ 0,78 % Cl

Die Fraktion 1 erwies sich als Duroil, das aus dem Pseudocumol stammt.

Die Fraktion 3 enthält ziemlich reines Chlorhexylisocyanat. Zur weiteren Identifizierung wurde aus einer Probe mit wäbrigem Ammoniak der Chlorhexylharnstoff hergestellt und dieser nach Umlösen aus Methanol analysiert:

Ber. N 15,69 Cl 19,85 Gef. N 15,4 Cl 19,7, 19,8

β-Chloräthylisocyanat

183 g = 3 Mol Äthanolamin werden in 500 cem 1,2,4-Trichlorbenzol unter Rühren mit HCl gesättigt, dann tropfen 400 g = 3,36 Mol Thionylchlorid in dem Maße langsam zu, daß die SO₂-Entwicklung nicht zu stürmisch wird. Die gut rührbare Masse wird 3 Stunden bei 30°, 4 Stunden bei 40° und 10 Stunden bei 50° gerührt. Das entstandene Chloräthylamin-chlorhydrat wird durch Aufleiten von 900 g Phosgen in 7 Stunden bei etwa 140° in das *Chloräthylisocyanat* verwandelt. Nach dem Ausblasen wird i. V. fraktioniert; das Isocyanat wird bis 40°/15 mm aufgefangen, erhalten werden 276 g = 87% d. Th. Bei nochmaliger Destillation geht das Isocyanat einheitlich bei 42°/16 mm über.

Hydrolysiert man das Chloräthylisocyanat in wäbrigem Aceton, so entsteht der *β,β'*-Dichloräthylharnstoff, der aus Methanol in langen Spießen kristallisiert und bei 128—129° schmilzt.

C₈H₁₀ON₂Cl₂ (185) Ber. N 15,1 Cl 38,4
Gef. » 14,8 » 38,5

Das Chloräthylisocyanat liefert mit Butanol das *β*-Chloräthyl-butylurethan vom Sdp. 130°/16 mm.

C₇H₁₄O₂NCl (179,58) Ber. C 46,78 H 7,86 N 7,81 Cl 19,75
Gef. » 47,15 » 7,85 » 7,8 » 19,9

Diäthylaminoäthyl-methylurethan. 1 Mol = 138 g *β*-Chloräthyl-methylurethan werden mit 175 g = 2,4 Mol Diäthylamin im geschlossenen Gefäß 10 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wird in 150 cem Wasser gelöst, mit Ätznatron versetzt und ausgeäthert. Nach Abtreiben des Äthers geht bei der Vakuumdestillation das Diäthylaminoäthyl-methylurethan bei 114—115°/15 mm über. Ausbeute 142,5 g = 82% d. Th.

C₈H₁₈O₂N₂ (174,15) Ber. C 55,12 H 10,42 N 16,08
Gef. » 55,5 » 10,40 » 15,8

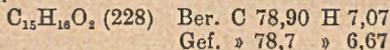
Das asymmetrische *Diäthyläthylendiamin* entsteht durch Kochen von 142,5 g des erhaltenen Urethans mit 700 ccm reiner Salzsäure am Rückfluß; überschüssige Säure und Wasser werden i. V. abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser mit 150 g Ätznatron versetzt und mit Äther im Extraktionsapparat ausgezogen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers resultieren 77,5 g obiger Base vom Sdp. 38—40°/15 mm. Ausbeute 81,6%.

p-Tolyl-thioäthylamin. In einer Lösung von 7,8 g Natrium in 150 ccm Äthanol werden 42 g *p*-Thiokresol gelöst; in die warme Lösung tropft bei 80° eine Lösung von 47 g Chloräthylmethylurethan in 40 ccm Äthanol ein. Kochsalz scheidet sich sofort aus, es wird abgenutscht, und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der anfangs ölige Rückstand (81,2 g) erstarrt über Nacht. Zur Verseifung des entstandenen Urethans wird der Rückstand in 200 ccm Eisessig aufgenommen und nach Zugabe von 200 ccm reiner Salzsäure im Ölbad auf 120—130° erhitzt und ein langsamer Strom von HCl eingeleitet. Wenn eine Probe klar wasserlöslich geworden ist, wird i. V. abgedampft und der Rückstand stark alkalisch mit Äther extrahiert. In einer Ausbeute von 46 g = 77% d. Th. erhält man das *p*-Tolyl-thio-äthylamin vom Sdp. 145°/14 mm.

γ-Chlorpropylisocyanat

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Gascinleitungsrohr und Rückflußkühler werden 2400 ccm α -Chlornaphthalin auf 140—150° erwärmt. Dann fügt man eine 130—140° heiße Schmelze von 517 g Methoxypropylamin-chlorhydrat, die durch längeres Erwärmen i. V. von 10 mm völlig entwässert ist, hinzu und leitet bei 140—150° Innentemperatur auf die entstandene Suspension unter gutem Rühren Phosgen auf, derart, daß in 7 Stunden 1,2 kg verbraucht sind. Die entstandene klare Lösung des Chlorpropylisocyanats wird dann i. V. an einer Kolonne destilliert; dabei gehen bis 70°/14 mm 400 g Destillat über, das zum größten Teil aus Chlorpropylisocyanat besteht; nach Abdestillieren des Chlornaphthalins bleibt ein Rückstand von 71 g Polymerisat. Die Rohausbeute an Chlorpropylisocyanat beträgt 81% d. Th. Das Material wird an einer Raschigkolonne nochmals destilliert, nach einem kleinen Vorlauf geht das reine Chlorpropylisocyanat bei 54,6—54,8°/16 mm über.

Aus dem Vorlauf resultiert eine Fraktion, die bis 30°/16 mm übergeht und einen Chlorgehalt von 61% aufweist. Sie wird in Phenol mit Natriumphenolat im Ölbad bei 150—180° verrührt, dann salzsauer mit Dampf abgeblasen, um überschüssiges Phenol abzutreiben. Beim Erkalten hinterbleibt eine dunkelbraune Masse, die beim Umlösen aus Äthanol unter Zusatz von Tierkohle schneeweiße Kristalle vom Smp. 61° ergibt. Die Analyse ergibt Werte, die auf das 1,3-*Diphenozopropan* stimmen.



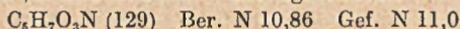
Damit ist der Vorlauf einwandfrei als 1,3-*Propylenchlorid*, das durch Spaltung entstanden ist, charakterisiert.

Cyanpentylisocyanat

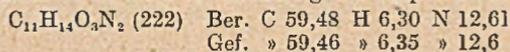
112 g Cyanpentyllamin (Sdp. 118—119°/16 mm) werden in 500 ccm trockenem Chlorbenzol gelöst und unter Rühren mit trockenem, gasförmigem HCl behandelt, bis eine Probe sauer reagiert. Die Temperatur steigt nicht wesentlich über 50°, dann werden bei 120—130° in 7—8 Stunden 500 g Phosgen eingeleitet, bis eine klare Lösung vorliegt; nach kurzem Ausblasen mit Kohlensäure wird an einer Widmerkolonne i. V. fraktioniert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels geht das Cyanpentylisocyanat bei 130—135°/12 mm als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 130 g = 94% d. Th. Im Kolben bleiben 8 g Rückstand. Bei nochmaliger Destillation an einer Widmerkolonne geht das Isocyanat bei 134—135°/12 mm über. Mit Ammoniak entsteht der *Cyanpentylharnstoff*, der aus Äthanol umkristallisiert bei 142° schmilzt.

Isocyanatessigester

140 g i. V. scharf getrocknetes Glykokolläthylester-chlorhydrat wird in 300 cem Toluol in 4—5 Stunden unter gutem Rühren bei 130—135° mit 500 g Phosgen behandelt; die klare Lösung wird an einer Widmerkolonne i. V. langsam destilliert; nachdem das Toluol abdestilliert ist, steigt das Thermometer auf 68—70°; bei dieser Temperatur destillieren 109 g = 84,5% d. Th. Im Kolben hinterbleibt ein Rückstand von 10,5 g. Bei nochmaliger Destillation geht der reine Isocyanatessigester bei 67—68°/11 mm als farblose Flüssigkeit über.

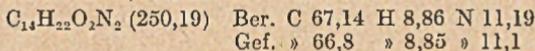


Phenylureidoessigester. 9,5 g Anilin in 100 cem abs. Äther werden mit 13,5 g Isocyanatessigester in 35 cem Äther versetzt. Beim Zusammengeben tritt unter Erwärmung Abscheidung des Harnstoffs ein. Nach 2stündigem Erwärmen unter Kochen am Rückfluß wird abgenutscht und getrocknet. Ausbeute 22,5 g vom Smp. 107—109°; nach Umlösen aus Äthanol steigt der Smp. auf 111°.

*n-Butoxy-propylisocyanat*

100 g n-Butoxypropylamin werden in 500 cem Toluol gelöst und bei 20° durch Aufleiten von HCl in das Chlorhydrat verwandelt. Dieses bleibt in Lösung. Bei 110—115° werden in 2 Stunden 250 g Phosgen aufgeleitet, dann wird kurz mit Kohlensäure ausgeblasen und an einer Kolonne fraktioniert. Das erhaltene n-Butoxypropylisocyanat destilliert bei 76—78°/11 mm. Die Ausbeute beträgt 103 g = 86% d. Th.

Mit Anilin in Benzol entsteht der N-Phenyl-N'-(Butoxypropyl)harnstoff; aus wenig Äther umkristallisiert, schmilzt er bei 59—60°.

*Methylisocyanat*

(Nach D.R.P. 748 714 Uerdingen)

226 g N-Diphenyl-N'-methylharnstoff werden auf 240—290° erhitzt; dabei zerfällt der Harnstoff völlig in Methylisocyanat und Diphenylamin. Erhalten werden 57 g (1 Mol) Methylisocyanat, das bei 38—40° siedet. Im Kolben verbleiben 169 g (1 Mol) Diphenylamin.

Äthylisocyanat

181 Teile Brenzcatechin-kohlensäure-äthylamid (Smp. 142—144°) werden in einem Destillationsgefäß mit kurzer Kolonne aufgeschmolzen und langsam auf 210° erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt Äthylisocyanat vom Sdp. 58—60° als wasserklare Flüssigkeit abzudestillieren. Man steigert auf 240—250°, wobei das Äthylisocyanat in guter Ausbeute gewonnen wird. Im Destillationskolben bleibt Brenzcatechin zurück, das gegebenenfalls anschließend durch Vakuumdestillation zum erneuten Einsatz gereinigt werden kann.

Phenylisocyanat

(Nach Anmeldung I 60 162 I. G. Farben Uerdingen)

4000 g 1-Chlornaphthalin und 1700 g Diphenylharnstoff werden bei 150° unter guter Durchmischung im Laufe von 4 bis 5 Stunden mit 800 g Phosgen umgesetzt. Zur Entfernung eines in dem Reaktionsgemisch verbliebenen Restes von HCl wird

sodann $\frac{1}{2}$ Stunde lang ein Luftstrom durchgeleitet. Durch fraktionierte Destillation erhält man 1600 g reines Phenylisocyanat. Der Destillationsrückstand wird von neuem mit 1700 g Diphenylharnstoff versetzt und das Einleiten von 800 g Phosgen in der beschriebenen Weise wiederholt, wobei wiederum 1600 g Phenylisocyanat erhalten werden. Man kann in dieser Weise das gleiche Lösungsmittel oft hintereinander benutzen, ehe es erforderlich ist, es zwecks Entfernung geringer Mengen harzartiger Nebenprodukte von unverändertem Diphenylharnstoff zu befreien und durch Vakuumdestillation zu reinigen.

3-Chlormethyl-phenylisocyanat

100 g m-Aminobenzylalkohol-chlorhydrat werden in 500 cem Dichlorbenzol anfangs bei 120°, später bei 150° mit 600 g Phosgen bis zur klaren Lösung behandelt; nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation über eine Widmerkolonne gehen bei 115—125°/11 mm 57 g Destillat über, der Rückstand beträgt 47 g. Das Destillat geht bei der Rektifizierung bei 118—119°/11 mm als farbloses Öl über.

Ber. Cl 21,2 Gef. Cl 21,2

Das 3-Chlormethyl-phenyl-methylurethan schmilzt bei 87—88°.

C₆H₁₀O₂NCl (199,5) Ber. C 54,2 H 5,02 N 7,02 Cl 17,8
Gef. » 54,13 » 5,03 » 7,2 » 17,7

Erwärmt man das Methylurethan mit der berechneten Menge Pyridin auf dem Wasserbad, so scheidet sich nach kurzer Zeit das Carbomethoxy-amino-benzylpyridinium-chlorhydrat ab; es ist in Wasser klar löslich, eine aus Methanol umgelöste Probe schmilzt bei 223—224°.

C₁₄H₁₅O₂N₂Cl (278,5) Ber. C 60,3 H 5,38 N 10,02 Cl 12,75
Gef. » 60,29 » 5,01 » 11,0 » 12,65

Die Phosgenierung des Methyl-m-aminobenzyläther-chlorhydrats in Chlorbenzol liefert hauptsächlich (~96%) den Methyl-3-isocyanat-benzyläther vom Sdp. 108°/11 mm neben ~4% 3-Chlormethylphenylisocyanat. Das Methylurethan ist flüssig. Der Methyläther-3-benzylharnstoff schmilzt bei 122—124°.

C₉H₁₂O₂N₂ (180) Ber. N 15,5 Gef. 15,0

Behandelt man die Lösung des Methyl-m-aminobenzyläther-chlorhydrats in Dichlorbenzol vor der Phosgenierung bei 140° mit trockenem HCl, so wird der Äther gespalten, das Chlorhydrat des entstehenden 3-Chlormethyl-anilins scheidet sich aus und gibt bei der Phosgenierung in guter Ausbeute das 3-Chlormethylphenylisocyanat.

3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenyl-diisocyanat

In 2500 cem Chlorbenzol werden 600 g 3,3'-Dianisidinechlorhydrat suspendiert und bei einer Ölbadtemperatur von 150 bis 160° mit etwa 2,5 kg Phosgen behandelt; nach 16 Stunden ist das Chlorhydrat praktisch verschwunden; beim Abnutschen auf einer Heißdampfnutzschale bleibt nur ein minimaler Rückstand. Das Filtrat wird kalt gerührt, wobei das 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diphenyldiisocyanat in gut ausgebildeten Kristallen auskristallisiert. Man erhält 562 g = 85% d. Th. der Molekülverbindung aus 2 Mol Diisocyanat und 1 Mol Chlorbenzol vom Smp. 125—126°; das freie Diisocyanat erhält man, wenn man die Molekülverbindung i. V. auf 150° erhitzt, es schmilzt bei 121—122°. Das Lösungsmittel kann ohne Reinigung für eine weitere Phosgenierung verwendet werden. Das Dimethylurethan schmilzt bei 215—216°.

C₁₈H₂₀O₆N₂ (360,18) Ber. C 59,97 H 5,59 N 7,78
Gef. » 60,0 » 5,55 » 7,8

2. Phosgenierung von Basen

4,4'-Diphenylmethandiisocyanat

In 2000 cem o-Dichlorbenzol werden 800 g Phosgen gelöst und die erhaltene Phosgenlösung durch Eis-Kochsalz gekühlt. Aus einem heizbaren Tropftrichter wird dann langsam eine heiße Lösung von 200 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan in 1000 cem o-Dichlorbenzol zugetropft in dem Maße, daß die Temperatur der Phosgenlösung nicht wesentlich über 0° steigt. Es entsteht eine feine Suspension, die langsam hochgeheizt und bei etwa 130° klar phosgeniert wird, wozu ~ 700 g Phosgen notwendig sind. Nach dem Ausblasen mit Kohlensäure destilliert man das Lösungsmittel i. V. ab und reinigt anschließend das 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat durch Hochvakuumdestillation, wobei es bei 156—158°/0,1 mm übergeht. Die Ausbeute beträgt 215 g = 84% d. Th.

Das Dimethylurethan schmilzt bei 183—183,5°.

$C_{17}H_{18}O_4N_2$ (314,15) Ber. C 64,94 H 5,77 N 8,92
Gef. » 64,6 » 5,75 » 9,15

Phenylisocyanat-4-carbonsäuremethylester

In 1500 cem Chlorbenzol werden unter guter Kühlung 750 g Phosgen gelöst. In diese Lösung werden unterhalb 0° 370 g fein gepulverter p-Aminobenzoesäuremethylester eingetragen. Nachdem der Ansatz über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird unter gutem Rühren allmählich hochgeheizt und von 70° an ein langsamer Strom von Phosgen aufgeleitet; schon bei 90° erhält man nach kurzer Zeit eine klare Lösung des Phenylisocyanat-4-carbonsäuremethylesters. Nach kurzem Erwärmen auf 130° bis zur Beendigung der Gasentwicklung wird durch fraktionierte Vakuumdestillation das Lösungsmittel abgetrennt. Die reine Verbindung destilliert bei 122—124°/11 mm und schmilzt bei 49°. Ausbeute 373 g = 86% d. Th. Das Methylurethan schmilzt bei 177—178°.

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209,09) Ber. C 57,39 H 5,30 N 6,70
Gef. » 57,08 » 5,43 » 6,47

Tetrahydronaphthalin-1,5-diisocyanat
und 7,8-Dihydro- α -naphthylisocyanat

Zu einer Lösung von 1570 g Phosgen in 2000 cem Dichlorbenzol tropft bei 0° eine Lösung von 550 g 1,5-Tetrahydronaphthylendiamin in 700 cem Dichlorbenzol. Die erhaltene Suspension wird langsam hochgeheizt und mit 1300 g Phosgen bei 140° klar phosgeniert. Nach kurzem Ausblasen mit Stickstoff wird i. V. zunächst das Lösungsmittel abdestilliert und dann im Hochvakuum das Diisocyanat vom Polymerisat befreit, Rückstand 131 g. Das erhaltene Rohdestillat wird in einer mit Dephlegmator versehenen Kolonne nochmals rektifiziert; es resultiert eine Fraktion 1, die bei 64—68°/0,06 mm destilliert; nach einem Zwischenlauf destilliert die Hauptmenge Fraktion 2 bei 129—132°/0,09 mm. Sie stellt das Tetrahydronaphthalin-1,5-diisocyanat dar.

Der Vorlauf, Fraktion 1, der bei nochmaliger Destillation bei 137—138°/15 mm destilliert, ist ein Monoisocyanat mit einem Molekulargewicht von 170. Mit Methylalkohol entsteht ein Methylurethan vom Smp. 86—87°, mit Anilin ein Phenylharnstoff vom Smp. 210—212°. Dieses Isocyanat ist nicht identisch mit α -Naphthylisocyanat, Sdp. 140—142°/12 mm (Methylurethan Smp. 122—123°, Phenylharnstoff Smp. 220—222°), und ar. Tetrahydro- α -naphthylisocyanat, Sdp. 134—135°/14 mm (Methylurethan 62—63°, Phenylharnstoff Smp. 193—194°).

Hydriert man den Phenylharnstoff vom Smp. 210—212° der Fraktion 1 in Cyclohexanol mit Raney-Nickel, so findet Wasserstoffaufnahme statt und der erhaltene Phenylharnstoff schmilzt bei 192—193° und gibt mit dem ar.-Tetrahydronaphthyl-phenylharnstoff keine Depression. In dem Vorlauf liegt also das 7,8-Dihydro- α -naphthylisocyanat vor.

3. Phosgenierung von Carbaminsäuren

1,4-Cyclohexandiisocyanat

345 g 1,4-Diaminocyclohexan werden in 3000 ccm o-Dichlorbenzol gelöst und unter Rühren bei 90—95° mit Kohlensäure gesättigt. Wenn keine Kohlensäure mehr aufgenommen wird, wird noch 8 Stunden bei 90—95° nachgerührt. In die Suspension der Carbaminsäure leitet man bei Temperaturen unter 0° 700 g Phosgen ein; es entweicht Kohlensäure und die Viskosität der Suspension nimmt ab. Nach dem Aufheizen auf 160° wird solange Phosgen eingeleitet, bis eine klare Lösung resultiert, wozu 14—16 Stunden nötig sind. Aus der dunklen Lösung trennt man das Lösungsmittel durch fraktionierte Destillation ab. Das reine Diisocyanat siedet bei 122—124°/12 mm und besteht aus einem Gemisch eines flüssigen und eines festen Anteils. Der feste Anteil, der aus Petroläther umkristallisiert den Smp. 63—64° zeigt, gibt mit Methylalkohol ein *Dimethylurethan*, das schwerlöslich ist in Aceton und, aus viel Methanol umkristallisiert, bei 264° schmilzt. Es ist identisch mit dem Urethan, das Curtius durch Verkochen des *trans*-Hexahydrophthal-säure Diazids mit Methanol erhielt. Der feste Anteil stellt also das *trans*-Diisocyanat dar.

$C_{10}H_{18}O_4N_2$ (230) Ber. C 52,2 H 7,82 N 12,18
Gef. » 52,43 » 7,99 » 12,17

Aus dem flüssigen Anteil ist mit Methanol neben wenig (etwa 1 Tl.) *trans*-Dimethylurethan noch ein weiteres Urethan erhältlich (etwa 4 Tl.), das in Methanol leicht löslich ist und, aus Aceton umgelöst, bei 139—140° schmilzt.

Gef. C 51,93 H 7,90 N 12,22

Der flüssige Anteil besteht also vorwiegend aus dem *cis*-Cyclohexandiisocyanat.

4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat

430 g 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan werden in 4500 ccm o-Dichlorbenzol gelöst und im Wasserbad auf 90—95° erwärmt, bei dieser Temperatur wird dann unter gutem Rühren ein Strom trockenen Kohlendioxyds eingeleitet, bis keine Aufnahme mehr stattfindet; die entstandene feine Suspension der Carbaminsäure wird nach 4 Stunden bei derselben Temperatur nachgerührt. Man kühlt alsdann mit Eis-Kochsalz und leitet unterhalb 0° 400 g Phosgen ein. Dabei tritt eine Viskositätsabnahme der Suspension ein. Die Temperatur wird darauf allmählich gesteigert unter dauernder Zufuhr von Phosgen, bis bei 150° eine klare Lösung resultiert. Dies ist nach 7—8 Stunden der Fall. Etwa 1000 g Phosgen sind erforderlich.

Die helle und klare Lösung wird zunächst i. V. vom Lösungsmittel befreit und das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat durch Hochvakuumdestillation gewonnen; es siedet zwischen 165 und 180° bei 0,6—0,5 mm und erstarrt allmählich zu einer salbenartigen Masse; erhalten werden 455 g = 84% d. Th.

4. Phosgenierung von dampfförmigen Aminen und Diaminen

Phenylisocyanat (nach Anmeldung I 70 200 I. G. Farben Ludwigshafen)

Ein Porzellanrohr von 110 cm Länge und einer lichten Weite von 9 cm wird in einer Länge von 80 cm mit Glasringen beschickt. Man erhitzt den Umsetzungsraum auf 230—240° und leitet bei dieser Temperatur stündlich 450 g Phosgen und die Dämpfe von 245 g Anilin ein, während man gleichzeitig 130 g α -Chlornaph-

thalin als Verdünnungsmittel zutropfen läßt. Die den Umsetzungsraum verlassenden Produkte werden in einer auf 100° geheizten Vorlage gesammelt. Durch fraktionierte Destillation wird das Phenylisocyanat, das bei 164—166° siedet, von dem bei 250—260° siedenden α -Chlornaphthalin getrennt. Man erhält aus 167,7 g Anilin und 312,5 g Phosgen 186 g Phenylisocyanat, d. h. eine Ausbeute von 86% d. Th. Ohne Verdünnungsmittel beträgt die Ausbeute nur etwa 80% d. Th. an Phenylisocyanat.

Benzol-1,4-diisocyanat (nach Anmeldung I 77 294 I. G. Farben Leverkusen)

1,4-Diaminobenzol wird bei 270—280° im CO₂-Strom verdampft, so daß stündlich etwa 80 g durch 35 Liter CO₂ abdestilliert werden. Dieses Dampfgemisch wird auf etwa 470° vorgewärmt und dann in einem elektrisch geheizten Porzellanrohr bei derselben Temperatur mit ebenfalls vorgewärmtem Phosgen (470 g pro Stunde) umgesetzt. Die Reaktionsprodukte werden in siedendem Chlorbenzol so aufgefangen, daß durch einen anschließenden Kühler nur überschüssiges Phosgen, CO₂ und HCl entweichen. Die Chlorbenzollösung wird von etwas Ungelöstem filtriert. Nach dem Abdestillieren des Chlorbenzols bleibt das Benzol-1,4-diisocyanat als bald erstarrendes Öl zurück, es zeigt den Smp. 89—91°. Durch Sublimation erhält man ein Produkt vom Smp. 93—94°. Das *Dimethylurethan* schmilzt bei 207°.

Phenylisocyanat-3-senföl (E. Tietze)

Phenylsenföl-3-carbonsäure. 86,7 g 3-Aminobenzoesäure-hydrochlorid werden in 2 Liter Wasser unter Zusatz von 30 ccm roher Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung läßt man bei 25° unter sehr gutem Rühren im Laufe von 15 Min. 64 g = 42 ccm Thiophosgen zutropfen. Die Phenylsenföl-3-carbonsäure scheidet sich aus der salzsauren Lösung bald in feinen Nadeln ab. Die Abscheidung kommt nach 3 Stunden zum Ende, das Thiophosgen ist verbraucht. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 80°. Smp. roh 164—165°, aus wenig Methanol 165°. Ausbeute 67 g = 75% d. Th. Die wäßrige Lösung enthält ungefähr 20% unveränderte 3-Aminobenzoesäure.

Phenylsenföl-3-carbonsäurechlorid. 70 g Phenylsenföl-3-carbonsäure werden in 120 ccm Thionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß zum Sieden erhitzt bis zur klaren Lösung. Alsdann destilliert man die Hauptmenge des überschüssigen Thionylchlorids ab und destilliert das rohe Chlorid i. V.; Sdp. 152—154°/14 mm, ohne Vorlauf und Rückstand, schwachgelbes Öl, das beim Abkühlen erstarrt. Smp. 22—23°, Ausbeute 72 g.

Phenylisocyanat-3-senföl. 40 g Phenylsenföl-3-carbonsäurechlorid werden in 200 ccm Chlorbenzol mit 16 g feinst gepulvertem Natriumazid am Rückfluß 24 Stunden im Ölbad gekocht, nach dieser Zeit ist die N₂-Entwicklung völlig beendet. Man saugt vom Kochsalz ab und destilliert das Chlorbenzol i. V. ab. Der Rückstand siedet ohne Zersetzung bei 140—142°/14 mm. Ausbeute 32 g = 90% eines hellgelben Öles, das bei 4—6° kristallin erstarrt.

Tabellarische Übersicht

Die in den Tabellen aufgeführten Konstanten z. T. bekannter, größtenteils aber neuer Isocyanate stammen von den Herren A. Modersohn (Mo.), S. Petersen (Pe.), H. F. Piepenbrink (Pie.), H. Rinke (Ri.), W. Schulte (Schu.), H. Schwarz (Schw.), W. Siefken (St.), C. Taube (Ta.).

In vielen Fällen haben diese Herren auch die in Frage kommenden Isocyanate zum erstenmal dargestellt.

In Gruppe I sind die Mono-isocyanate, in Gruppe II die Di-, Tri- und Tetra-isocyanate aufgeführt. Die Untergruppen ersieht man aus den den beiden Gruppen vorangestellten Übersichten.

I. Mono-isocyanate

1. Aliphatische und hydroaromatische Monoisocyanate	111
2. α,α -Disubstituierte Methylisocyanate	112
3. Mit Chlor, Cyan und Estergruppen substit. aliphatische Monoisocyanate	113
4. Alkoxypropylisocyanate	114
5. Isocyanate des Benzols und seiner Homologen . . .	115
6. Substitutionsprodukte des Phenylisocyanats . . .	116
7. Isocyanate des Naphthalins (I)	119
8. Isocyanate mehrkerniger Ringe	119

1. Aliphatische und hydroaromatische Monoisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
Methylisocyanat	C_2H_3ON	CH_3NCO	37—39		Phenylharnstoff Smp. 148—150	Si.
Äthyl —	C_3H_5ON	C_2H_5NCO	60			Pe.
Allyl —	C_4H_5ON	$CH_2 = CH - CH_2NCO$	87—89			Pe.
Propyl —	C_4H_7ON	$C_3H_7 \cdot NCO$	88			Si.
n-Butyl —	C_6H_9ON	$C_4H_9 \cdot NCO$	114—116		desgl. Smp. 129—130	Si.
i-Butyl —	C_6H_9ON	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NCO$	104—105		desgl. Smp. 151—152	Si.
tert. Butyl —	C_6H_9ON	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot NCO$	85		desgl. Smp. 167—168	Si.
n-Amyl —	$C_8H_{11}ON$	$C_5H_{11}NCO$	136—137		desgl. Smp. 92—93	Si.
Isohexyl —	$C_7H_{13}ON$	$i-C_6H_{13}NCO$	46/14			Si.
β -Äthyl-n-hexyl —	$C_9H_{17}ON$	$C_4H_9 \cdot CH(C_2H_5) - CH_2 \cdot NCO$	75—79/15			Si.
Dodecyl —	$C_{13}H_{25}ON$	$C_{12}H_{25}NCO$	140—146/11			Si.
Tetradecyl —	$C_{15}H_{31}ON$	$C_{14}H_{29}NCO$	165—170/14			Si.
Hexadecyl —	$C_{17}H_{33}ON$	$C_{16}H_{33}NCO$	186—188/14			Si.
Oleyl —	$C_{19}H_{35}ON$	$CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7CH_2 \cdot NCO$	135—140/ 0,05—0,05			Si.
Octadecyl —	$C_{19}H_{37}ON$	$C_{18}H_{37}NCO$	190—210/11			Si.
Cyclotetramethylen-sulfonyl-3-isocyanat	$C_5H_7O_3NS$	$OCN \cdot C_4H_7 : SO_2$			desgl. Smp. 190	E. Müller
Cyclohexyl —	$C_7H_{11}ON$	$C_6H_{11}NCO$	54/11			Si.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
β -Dekalyl—	$C_{11}H_{17}ON$	$C_{10}H_{17}NCO$	116—117/12			Si.
4-Dicyclohexylmethan—	$C_{14}H_{23}ON$	$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10}NCO$	120—123/0,25			Si.

2. α, α -Disubstituierte Methylisocyanate

α -Methyl- α - äthyl-methylisocyanat	C_5H_9ON	$CH_3-CH(NCO)$ — $CH_2 \cdot CH_3$	101—102		Phenylharnstoff Smp. 154	Si.
α -Methyl- α - isopropylmethyl—	$C_6H_{11}ON$	$CH_3-CH(NCO)$ — $CH(OH_3)_2$	118—120		desgl. Smp. 143—144	Si.
Di(α -äthyl)- methyl—	$C_8H_{11}ON$	$C_2H_5-CH(NCO)$ — C_2H_5	125—126		desgl. Smp. 144—145	Si.
α -Methyl- α - tert.-butylmethyl—	$C_7H_{13}ON$	$CH_3-CH(NCO)$ — $C(CH_3)_3$	40/12		desgl. Smp. 177—178	Si.
Di(α -n-propyl)- methyl—	$C_8H_{15}ON$	$C_3H_7-CH(NCO)$ — C_3H_7	58—59/13			Si.
α -Methyl- α - phenylmethyl—	C_9H_9ON	$CH_3-CH(NCO)$ — C_6H_5	90—94/13			Si.
α -Methyl- α - (-äthylphenyl)- methyl—	$C_{11}H_{13}ON$	$CH_3-CH(NCO)$ — $CH_2 \cdot CH_2$ — C_6H_5	117/12			Schu.
Di(α -n-hexyl)- methyl—	$C_{14}H_{27}ON$	$C_6H_{13}-CH(NCO)$ — C_6H_{13}	139—141/12			Si.
α -Propyl- α - undecylmethyl—	$C_{16}H_{31}ON$	$C_3H_7-CH(NCO)$ — $C_{11}H_{23}$	150—170/12			Si.
α -Methyl- α - heptadecylmethyl—	$C_{20}H_{39}ON$	$CH_3-CH(NCO)$ — $C_{17}H_{35}$	140—160/0,1			Si.

3. Mit Chlor, Cyan und Estergruppen substit. aliphatische Monoisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1-Chlor-äthyl-2-isocyanat	C_3H_4ONCl	$Cl \cdot (CH_2)_2 \cdot NCO$	42/16		Dichlor-äthylharnstoff, Smp. 128—129	Si.
1-Chlorpropyl-3 —	C_4H_8ONCl	$Cl \cdot (CH_2)_3 \cdot NCO$	54,6—54,8/16		Phenylharnstoff Smp. 127	Si.
1-Chlorbutyl-4 —	C_5H_8ONCl	$Cl(CH_2)_4 \cdot NCO$	70—71/11		desgl. Smp. 107	Si.
1-Chlorpentyl-5 —	$C_6H_{10}ONCl$	$Cl(CH_2)_5 \cdot NCO$	100/13		Methylurethan Smp. 44	Schw.
1-Chlorhexyl-6 —	$C_7H_{12}ONCl$	$Cl(CH_2)_6 \cdot NCO$	108/12		Harnstoff Smp. 128—129	Si.
1-Chlorheptyl-7 —	$C_8H_{14}ONCl$	$Cl(CH_2)_7 \cdot NCO$	111/13			Schw.
1-Chlorbutylätherpropyl —	$C_8H_{14}O_2NCl$	$Cl(CH_2)_4 \cdot O \cdot (CH_2)_3NCO$	76/0,1			Si.
1-Cyanäthyl-2 —	$C_4H_4ON_2$	$CN \cdot (CH_2)_2 \cdot NCO$	104/12		Dicyanäthylharnstoff Smp. 148	Si.-Schw.
1-Cyanpropyl-3 —	$C_6H_6ON_2$	$CN \cdot (CH_2)_3 \cdot NCO$	103/10		Harnstoff Smp. 142	Si.
1-Cyanpentyl-5 —	$C_7H_{10}ON_2$	$CN(CH_2)_5 \cdot NCO$	133/11		Phenylharnstoff Smp. 110	Si.
Isocyanatessigsäureäthylester	$C_5H_7O_3N$	$OCN \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$	66—68/12		desgl. Smp. 111	Si. Pe.
Isocyanatcapronsäureester	$C_8H_{13}O_3N$	$OCN(CH_2)_6 \cdot COOCH_3$	118/14			Si.

4. Alkoxypropylisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
Methyläther-propylisocyanat	$C_4H_9O_2N$	$CH_3-O(CH_2)_3-NCO$	Spaltung, nicht rein		Phenylharnstoff Smp. 79—80	Si.
Äthyläther-propyl —	$C_6H_{11}O_2N$	$C_2H_5-O(CH_2)_3-NCO$	Spaltung, nicht rein		desgl. Smp. 66	Si.
Propyläther-propyl —	$C_7H_{13}O_2N$	$n-C_3H_7-O(CH_2)_3-NCO$	60—61/11		desgl. Smp. 62	Si.
Isopropyläther-propyl —	$C_7H_{13}O_2N$	$i-C_3H_7-O(CH_2)_3-NCO$	Spaltung, nicht rein			Si.
n-Butylätherpropyl —	$C_8H_{15}O_2N$	$n-C_4H_9-O(CH_2)_3-NCO$	76—78/11		desgl. Smp 59—60	Si.
i-Butyläther-propyl —	$C_8H_{15}O_2N$	$i-C_4H_9-O(CH_2)_3-NCO$	78/14		desgl. Smp 80	Si.
sec-Butyläther-propyl —	$C_8H_{15}O_2N$	$sec(C_4H_9) \cdot O(CH_2)_3NCO$	Spaltung, nicht rein		desgl. Smp 53—54	Si.
Cyclohexyläther-propyl —	$C_{10}H_{17}O_2N$	$C_6H_{11} \cdot O(CH_2)_3NCO$	113—114/11		desgl. Smp 100	Si.
n-Butylglykoläther-propyl —	$C_{10}H_{19}O_3N$	$n-C_4H_9 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O(CH_2)_3-NCO$	123—124/11		desgl. flüssig	Si.
n-Octyläther-propyl —	$C_{12}H_{23}O_2N$	$n-C_8H_{17} \cdot O(CH_2)_3NCO$	135/11		desgl. Smp 55—56	Si.
i-Octyläther-propyl —	$C_{12}H_{23}O_2N$	$i-C_8H_{17} \cdot O(CH_2)_3NCO$	125—128/11			Si.
n-Decyläther-propyl —	$C_{14}H_{27}O_2N$	$n-C_{10}H_{21} \cdot O(CH_2)_3NCO$	160—162/11		desgl. Smp. 58—59	Si.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
iso-Octyl-cyclohexyl-äther-propyl —	$C_{18}H_{33}O_2N$	$C_8H_{17} \cdot C_6H_{10} \cdot O \cdot (CH_2)_3NCO$	140—152/ 0,1—0,2			Si.

5. Isocyanate des Benzols und seiner Homologen

Phenylisocyanat	C_7H_5ON	C_6H_5NCO	55—57/ ₁₆		Harnstoff Smp. 147	Si.
o-Tolyl —	C_8H_7ON	$C_6H_4(CH_3)NCO$	63,2—63,4/ _{9,5}			Si.
m-Tolyl —	C_8H_7ON	desgl.	65,7—66,3/ _{9,5}			Si.
p-Tolyl —	C_8H_7ON	desgl.	67,6—67,8/ ₁₀			Si.
Benzyl —	C_8H_9ON	$C_6H_5CH_2NCO$	82—84/ ₁₀		Phenylharnstoff Smp. 167—168	Si.
techn. Xylidyl —	C_9H_9ON	$C_8H_3(CH_3)_2NCO$	78—80/ ₁₂			Si.
Phenyläthyl —	C_9H_9ON	$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCO$	98—100/ ₁₀		Harnstoff Smp. 112	Si.
2,4,5-Tri-methyl-phenyl —	$C_{10}H_{11}ON$	$C_6H_2(CH_3)_3NCO$	100—101/ ₁₂			Si.
2,4,6-Tri-methyl-phenyl —	$C_{10}H_{11}ON$	$C_6H_2(CH_3)_3NCO$	96—97/ ₁₁			Si.
Phenylpropyl —	$C_{10}H_{11}ON$	$C_6H_5(CH_2)_3 \cdot NCO$	115/ ₁₂			
4-Cyclohexyl-phenyl —	$C_{13}H_{15}ON$	$C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot NCO$	128—130/ ₄			Si.
Diphenylmethan-4 —	$C_{14}H_{11}ON$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4NCO$	120/ _{0,07}		Methylurethan Smp. 78—79 Harnstoff Smp. 158—159	Si.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
2-Methyl-4-cyclohexyl-phenyl-	$C_{14}H_{17}ON$	$C_6H_{11} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NCO$	138—142/4-5			Si.

6. Substitutionsprodukte des Phenylisocyanats

3,4,6-Trichlorphenylisocyanat	$C_7H_2ONCl_3$	$C_6H_2Cl_3NCO$	124—126/11	60—61		Si.
3,4-Dichlorphenyl —	$C_7H_3ONCl_2$	$C_6H_3Cl_2NCO$	111—112/12	45	Methylurethan Smp. 111—112 Harnstoff Smp. 153—154	Si.
2-Nitrophenyl —	$C_7H_4O_3N_2$	$(NO_2)C_6H_4 \cdot NCO$	135/17	40—41		Si.
3-Nitrophenyl —	$C_7H_4O_3N_2$	desgl.	130—131/11	50—51		Si.
4-Nitrophenyl —	$C_7H_4O_3N_2$	desgl.	137—138/11	57		Si.
2-Chlorphenyl —	C_7H_4ONCl	C_6H_4ClNCO	83,5/10	fl.		Si.
3-Chlorphenyl —	C_7H_4ONCl	desgl.	83,6/10,5	fl.		Si.
4-Chlorphenyl —	C_7H_4ONCl	desgl.	80,6—80,9/9,5	31—32	Methylurethan Smp. 115	Si.
3-Sulfofluoridphenyl-	$C_7H_4O_3NSF$	$(SO_2F)C_6H_4NCO$	154—156/ 31-32	25	desgl. Smp. 93	Pe.
m-Cyanphenyl —	$C_8H_4ON_2$	ONC_6H_4NCO	123/12	50—51	desgl. Smp. 97—98	Si.-Pe.
4-Chlor-3 (Trifluormethyl)-phenyl —	$C_8H_3ONF_3Cl$	$Cl(CF_3)C_6H_3NCO$	86—90/14	fl.		Pe.
3-Senfölphenyl —	$C_8H_4ON_2S$	$NCSC_6H_4NCO$	140—142/14	4—6		E. Tietze

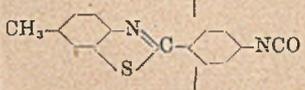
Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
4-Oxy-3-carboxy-1-phenyl —	$C_8H_5O_4N$	$(HO_2C)HOC_6H_3 \cdot NCO$		zersetzt sich	Methylurethan Smp. 221	Pe.
3-Chlor-methyl-phenyl —	C_8H_6ONCl	$CH_2Cl \cdot C_6H_4NCO$	118—119/11	fl.	desgl. Smp. 87—88	Si.
2-Methyl-4-Nitrophenyl —	$C_8H_6O_3N_2$	$(NO_2)CH_3C_6H_3 \cdot NCO$	168/23	75—78		Pe.
4-Methyl-3-Nitrophenyl —	$C_8H_6O_3N_2$	desgl.	100—102/0,2			Si.
2-Methoxyphenyl —	$C_8H_7O_2N$	$H_3COC_6H_4NCO$	94,8—95,5/10			Si.-Pe.
3-Methoxyphenyl —	$C_8H_7O_2N$	desgl.	94,6—94,8/10			Pe.-Si.
4-Methoxyphenyl —	$C_8H_7O_2N$	desgl.	97,6—97,8/0,5			Pe.-Si.
2-Methyl-5-senföl-phenyl —	$C_8H_6ON_2S$	$(NCS)CH_3C_6H_3 \cdot NCO$	164/10,5		desgl. Smp. 136—137	Pe.
3(N-Carbomethoxy)-4-chlor-phenyl —	$C_8H_6O_3N_2Cl$	$H_3CO_2CHN(Cl) \cdot C_6H_3NCO$	116/11	80		Ta.
4-Carbomethoxyphenyl —	$C_8H_7O_3N$	p- $H_3CO_2CC_6H_4 \cdot NCO$	122—124	49	desgl. Smp. 177—178	Si.-Pe.
2,4-Dimethyl-5-Nitrophenyl —	$C_9H_8O_3N_2$	$NO_2(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NCO$	110—125/2			Si.
3-(α -Chloräthyl)-phenyl —	C_8H_8ONCl	$CH_3 \cdot OHCl \cdot C_6H_5NCO$	116/11	fl.		Si.
Methyl-3-isocyanatbenzyläther	$C_8H_8O_2N$	$CH_3OCH_2 \cdot C_6H_5NCO$	108/11	fl.	Harnstoff Smp. 122—124	Si.

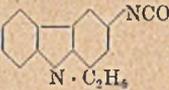
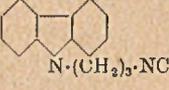
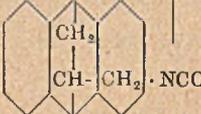
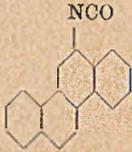
Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
4-Äthoxyphenyl —	$C_8H_9O_2N$	$H_5C_2OC_6H_4NCO$	104—106/ ₁₂	fl.	Harnstoff Smp. 172—173	Pe.-Si.
2,5-Dimethoxyphenyl —	$C_9H_9O_3N$	$(H_3CO)_2C_6H_3NCO$	152—154/ ₂₆₋₂₇			Pe.
4-Carbäthoxyphenyl —	$C_{10}H_9O_3N$	$H_5C_2O_2C$ $\cdot C_6H_4NCO$	144—148/ ₁₇	30—32	Methylurethan Smp. 153—154	Si.-Pe.
3,4-Dichlorphenylpropyl —	$C_{10}H_9ONCl_2$	$Cl_2C_6H_3(CH_2)_3$ $\cdot NCO$	176—178/ ₁₄₋₁₅		Phenylharnstoff Smp. 99	Ri.
4-Methyl-3-(N-carbomethoxy)phenyl —	$C_{10}H_{10}O_3N_2$	$H_3CO_2CNHC_6H_3$ $\cdot (CH_3)NCO$		87	desgl. Smp. 190	Ta.
4-Methyl-3-(N-carbäthoxy)phenyl —	$C_{11}H_{12}O_3N_2$	$H_5C_2O_2CNH(CH_3)$ $\cdot C_6H_3NCO$		72	desgl. Smp. 189	Ta.
4,4'-Dichlordiphenyläther-2-isocyanat	$C_{13}H_7O_2NCl_2$	$ClC_6H_4OC_6H_3(Cl)$ $\cdot NCO$	150—170/ 0,5—1,5	44—46		Si.
3-Isocyanat-benzol-sulfomethylanilid	$C_{14}H_{12}O_3N_2S$	$C_6H_5N(CH_3)SO_2$ $\cdot C_6H_4NCO$		74—75		Pe.
4-Isocyanatoazobenzol	$C_{13}H_9ON_3$	$C_6H_5N=NC_6H_4$ $\cdot NCO$		97—98	Äthylurethan Smp. 151	J. Hilger
4-Isocyanato-2-methyl-4'-methoxyazobenzol	$C_{15}H_{13}O_2N_3$	$H_3COC_6H_4N=N$ $\cdot C_6H_3(CH_3)NCO$		80		J. Hilger
4-Isocyanato-2-methyl-5-methoxy-2'-chlorazobenzol	$C_{15}H_{12}O_2N_3$ Cl	$ClC_6H_4N=NC_6H_3$ $\cdot (OCH_3)(CH_3)$ $\cdot NCO$		153		J. Hilger

7. Isocyanate des Naphthalins (I)

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1-Naphthylisocyanat	$C_{11}H_7ON$	$C_{10}H_7NCO$	140—142/ ₁₂	fl.	Methylurethan Smp. 122—123	Si.
2-Naphthyl —	$C_{11}H_7ON$	desgl.	144/ ₁₄	56	desgl. Smp. 113	Si.
5-Nitro-1-naphthyl —	$C_{11}H_6O_3N_2$	$NO_2C_{10}H_6NCO$		121—122	desgl. Smp. 170	Pie.
8-Chlor-1-naphthyl —	$C_{11}H_6ONCl$	$ClC_{10}H_6NCO$	125—127/ _{0,1}		desgl. Smp. 119—120	Si.
1-Chlor-2-naphthyl —	$C_{11}H_6ONCl$	desgl.	120/ _{0,3}	52—53	desgl. Smp. 115—116	Si.
7,8-Dihydro-1-naphthyl —	$C_{11}H_9ON$	$C_{10}H_9NCO$	137—138/ ₁₆	fl.	desgl. Smp. 86—87 Phenylharnstoff Smp. 210—212	Si.
ar-Tetrahydro-1-naphthyl —	$C_{11}H_{11}ON$	$C_{10}H_{11}NCO$	134—135/ ₁₄	fl.	Methylurethan Smp. 62—63 Phenylharnstoff Smp. 193—194	Si.
ac-Tetrahydro-2-naphthyl —	$C_{11}H_{11}ON$	desgl.	134—136/ ₁₀	fl.	desgl. Smp. 169—170	Si.
Dekahydro-2-naphthyl —	$C_{11}H_{17}ON$	$C_{10}H_{17}NCO$	116—117/ ₁₂	fl.		Si.

8. Isocyanate mehrkerniger Ringe

Phenanthryl-3-isocyanat	$C_{15}H_9ON$		198—204/ ₄	48	Methylurethan Smp. 140—142	Pe.
4(6'-Methyl-2'-benzothiazolyl)-phenyl-	$C_{15}H_{10}ON_2S$			143—144	desgl. Smp. 203—205	Pe.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
N-Äthyl-carbazolyl-3-isocyanat	$C_{15}H_{12}ON_2$	 $N \cdot C_2H_5$	172—178/ _{0,1}	48	Methylurethan Smp. 118—120	Si.-Pe.
γ -9-Carbazolyl-propyl —	$C_{16}H_{14}ON_2$	 $N \cdot (CH_2)_3 \cdot NCO$	240—242/ ₇	salbenartig	desgl. Smp. 107—109	Pe.
Pyrenyl-3 —	$C_{17}H_8ON$	 —NCO		92	desgl. Smp. 203	Pe.
9,10-Endo-äthylen-9-anthrylmethyl —	$C_{18}H_{16}ON$	 CH_2 $CH-CH_2 \cdot NCO$		92—94	desgl. Smp.	Pe.
Chrysenyl-2 —	$C_{19}H_{14}ON$	 NCO		155—156	desgl. Smp. 204	Pe.

II. Di-, Tri- und Tetraisocyanate

1. Aliphatische Diisocyanate	122
2. Aliphatische Diisocyanate mit eingebauten Ring- systemen	123
3. Hydroaromatische Diisocyanate	125
4. Aromatisch-aliphatische und aromatisch-hydro- aromatische Diisocyanate	126
5. Diisocyanate des Benzols und seiner Homologen (I)	127
6. Diisocyanate von Substitutionsprodukten des Benzols	128
7. Diisocyanate des Naphthalins (I)	129
8. Diisocyanate des Biphenyls	130
9. Diisocyanate von Di- und Triphenylmethan . . .	130
10. Diisocyanate mehrkerniger Ringsysteme	132
11. Schwefelhaltige aromatische Diisocyanate	132
12. Tri- und Tetraisocyanate	135
13. Dimere Diisocyanate	136

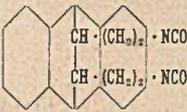
1. Aliphatische Diisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bemerk.
Aethan-diisocyanat	$C_4H_4O_2N_2$	$OCN(CH_2)_2NCO$	75—76/14			Pe. Azidabbau
Propan —	$C_5H_8O_2N_2$	$OCN(CH_2)_3NCO$	86—87/14			Si. Azidabbau
Buten —	$C_6H_8O_2N_2$	$OCN-CH_2-CH=CH-CH_2NCO$	nicht sauber		Dimethylurethan Smp. 137	Pic. Azidabbau
Butan —	$C_6H_{10}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_4NCO$	102—104/14		desgl. Smp. 129—130	Si.
Thiodiäthyl —	$C_6H_8O_2N_2S$	$OCN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCO$	100—120/0,5-1		Diharnstoff Smp. 210	Si.-Schw.
Pentan —	$C_7H_{10}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_5NCO$	123—125/15		Dimethylurethan Smp. 114—115	Si. Ri. Azidabbau
β -Methylbutan —	$C_7H_{10}O_2N_2$	$OCNCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2-NCO$	98—99/9		Diharnstoff Smp. 181—182	Si.
Hexan —	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_6NCO$	130—132/14		Dimethylurethan Smp. 113—114	Si. Ri. Azidabbau
ω, ω' -Dipropyläther —	$C_8H_{12}O_3N_2$	$OCN(CH_2)_3-O-(CH_2)_3NCO$	137/14		Diharnstoff Smp. 141	Ta.
Thiodipropyl —	$C_8H_{12}O_2N_2S$	$OCN(CH_2)_3-S-(CH_2)_3NCO$	118/0,3-0,4			Spielberger
Heptan —	$C_9H_{14}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_7NCO$	140—142/14		Dimethylurethan Smp. 97,5—98	Si.-Schw. Ri. Azidabbau
2,2-Dimethylpentan —	$C_9H_{14}O_2N_2$	$OCN-CH_2-C(CH_3)_2 \cdot (CH_2)_3-NCO$	120—122/12 132—134/18			Pe.-Si.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bemerk.
3-Methoxyhexan —	$C_9H_{14}O_3N_2$	$OCN(CH_2)_2-CH(OCH_3)-(CH_2)_3 \cdot NCO$	142—145/12		p-Chlorphenylharnstoff Smp. 217—218	Pie.
Octan —	$C_{10}H_{16}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_8NCO$	146—148/11		Dimethylurethan Smp. 111—112	Si. Ri. Azidabbau
2,2,4-Trimethylpentan —	$C_{10}H_{18}O_2N_2$	$OCN-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2NCO$	106/5		Diharnstoff Smp. 159—162	Si.-Schw.
Nonan —	$C_{11}H_{18}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_9NCO$	121/0,5		Dimethylurethan Smp. 102—105	Ri. Azidabbau
Dekan —	$C_{12}H_{20}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_{10}NCO$	128/0,8		desgl. Smp. 115	Ri. Azidabbau
3-Butoxyhexan —	$C_{12}H_{20}O_3N_2$	$OCN(CH_2)_2CH(OC_3H_7) \cdot (CH_2)_3 \cdot NCO$	142—155/2 Zersetzung			Pie.
1,4-Butylenglykoldi- propyläther ω, ω' —	$C_{12}H_{20}O_4N_2$	$OCN(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O(CH_2)_3-NCO$	130—135/0,1			Pe.-Si.
Undecan —	$C_{13}H_{22}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_{11}NCO$	124/0,08		desgl. Smp. 17—98	Si.
Dodecan —	$C_{14}H_{24}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_{12}NCO$	135/0,08		desgl. Smp. 117—118	Si.
Thiodihexyl —	$C_{14}H_{24}O_2N_2S$	$OCN(CH_2)_8 \cdot S \cdot (CH_2)_6NCO$	180—185/ 1,7—0,8		desgl. Smp. 37	Si.

2. Aliphatische Diisocyanate mit eingebauten Ringsystemen

ω, ω' -Diisocyanat-1,3-dimethylbenzol	$C_{10}H_8O_2N_2$	$C_6H_4(CH_2NCO)_2$	159—162/12	fl.	Dimethylurethan Smp. 110—111	Pe.
ω, ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylbenzol	$C_{10}H_8O_2N_2$	desgl.	172/18	15—46	desgl. Smp. 184	Pe.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
ω, ω' -Diisocyanat-1,2-dimethylcyclohexan	$C_{10}H_{14}O_2N_2$	$C_6H_{10}(CH_2NCO)_2$	165—168/ 23—24	fl.		Pe.
ω, ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylcyclohexan	$C_{10}H_{14}O_2N_2$	desgl.	154—156/11	fl.	Dimethylurethan Smp. 163	Pe.
ω, ω' -Diisocyanat-1,4-diäthylbenzol	$C_{12}H_{12}O_2N_2$	$C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCO)_2$	142—145/ 0,1—0,2			
ω, ω' -Diisocyanat-1,4-dimethylnaphthalin	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	$C_{10}H_6(CH_2NCO)_2$	183—184/1		desgl. Smp. 167	Pe.
ω, ω' -Diisocyanat-1,5-dimethylnaphthalin	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	desgl.		88—89	desgl. Smp. 215—216	Pie.
1- ω -Methylisocyanat-2- ω -n-propylisocyanat-3,5-dimethylcyclohexan	$C_{14}H_{22}O_2N_2$	$(CH_3)_2C_6H_8 \cdot (CH_2NCO)(CH_3)_3 \cdot NCO$	165—172/4			Pie.
ω, ω' -Diisocyanat-n-propylbiphenyl	$C_{20}H_{20}O_2N_2$	$OCN(CH_2)_3 - C_6H_4 - C_6H_4 - (CH_2)_3 - NCO$	230—250/2—3 salbenartig	29	desgl. Smp. 156—157	Pe. W. Lehmann
α, β -Di-(β -isocyanat-äthyl)-9,10-endoäthylendihydroanthracen	$C_{22}H_{18}O_2N_2$				p-Chlorphenylharnstoff Smp. 235—237	Pie.

3. Hydroaromatische Diisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bemerk.
Cyclohexan-1,3-diisocyanat	$C_6H_{10}O_2N_2$	$C_6H_{10}(NCO)_2$	120—130/14	halbfest		Si.
Cyclohexan-1,4 —	$C_6H_{10}O_2N_2$	desgl.	122—124/12	halbfest	Dimethylurethan <i>cis</i> - Smp. 139—140, dasselbe <i>trans</i> - Smp. 264	Si.
1-Methylcyclohexan-2,4 —	$C_7H_{12}O_2N_2$	$CH_3C_6H_9(NCO)_2$	127—129/12	nicht rein		Pe.
1-Äthylcyclohexan-2,4 —	$C_{10}H_{14}O_2N_2$	$H_5C_2C_6H_9(NCO)_2$	140—144/19	fl.		Pe.
Dicyclohexylmethan-4,4' —	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	$OCN-C_6H_{10}-CH_2$ $-C_6H_{10}-NCO$	165—180/ 0,6—0,5			Pe.-Si. <i>cis-trans</i> - Isomere
Dicyclohexylmethylmethan-4,4' —	$C_{16}H_{24}O_2N_2$	$OCN-C_6H_{10}-CH$ $(CH_3)-C_6H_{10}$ $-NCO$	198—208/4—5		Dimethylurethan Smp. 182—183	Pe. „
Dicyclohexyldimethylmethan-4,4' —	$C_{17}H_{26}O_2N_2$	$OCN-C_6H_{10}$ $-C(CH_3)_2-C_6H_{10}$ $-NCO$	208—230/ 8—10		schmilzt unscharf	Pe. „
2,2'-Dimethyldicyclohexylmethan-4,4' —	$C_{17}H_{26}O_2N_2$	$OCN-C_6H_9(CH_3)_2$ $-CH_2-C_6H_9(CH_3)_2$ $-NCO$	200—212/5			Pe. „
3,3'-Dimethyldicyclohexylmethan-4,4' —	$C_{17}H_{26}O_2N_2$	desgl.	198—210/3			Pe. „
3,3'—5,5'-Tetramethyldicyclohexylmethan-4,4' —	$C_{19}H_{30}O_2N_2$	$OCN-C_6H_8(CH_3)_2$ $-CH_2-C_6H_8$ $(CH_3)_2-NCO$	205—212/7	fl.	Dimethylurethan Smp. 204—207	Pe. „

4. Aromatisch-aliphatische und aromatisch-hydroaromatische Diisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bemerk.
4-Phenylisocyanat-methylisocyanat	$C_9H_6O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-CH_2-NCO$	152/10	fl.		Pe.
4-Phenylisocyanat- β -äthyl-	$C_{10}H_8O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-(CH_2)_2-NCO$	156/15	fl.		Pe.
3-Phenylisocyanat- α -äthyl-	$C_{10}H_8O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-CH(CH_3)NCO$	134/11	fl.	Dimethylurethan Smp. 112—113	Si.
3-Phenylisocyanat- γ -propyl-	$C_{11}H_{10}O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-NCO$	118—120/0,5	fl.		Pe.-Si.
4-Phenylisocyanat- γ -propyl-	$C_{11}H_{10}O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-(CH_2)_3-NCO$	100—115/0,5	fl.		Si.
3-Phenylisocyanat- γ -butyl-	$C_{12}H_{12}O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NCO$	146—149/2	fl.		Schu.
4-Phenylisocyanat- γ -butyl-	$C_{12}H_{12}O_2N_2$	$OCN-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-NCO$	142—145/3,5	fl.		Schu.
Tetrahydronaphthylen-1,5-	$C_{12}H_{10}O_2N_2$	$C_{10}H_{10}(NCO)_2$	117—118/0,04	fl.		Si. cis-trans- Isomere
Hexahydrobenzidin-4,4'-	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	$OCN-C_6H_{10}-C_6H_4-NCO$	155—160/0,7	halbfest, abgepreßt 38—44	desgl. Smp. 216 unscharf	Pe.-Si. ,,
Hexahydrodiphenylmethan-4,4'-	$C_{15}H_{16}O_2N_2$	$OCN-C_6H_{10}-CH_2-C_6H_4-NCO$	152—156/ 0,2—0,3	fl.		Pe.-Si. ,,

5: Diisocyanate des Benzols und seiner Homologen (I)

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1,3-Phenylendiisocyanat	$C_8H_4O_2N_2$	$C_6H_4(NCO)_2$	104—106/ ₁₂	51	Dimethylurethan Smp. 157—157,5	Si.
1,4-Phenyl—	$C_8H_4O_2N_2$	desgl.	110—112/ ₁₂	94—96	desgl. Smp. 209—210	Si.
1-Methylbenzol-2,4—	$C_9H_8O_2N_2$	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	124—126/ ₁₈	21; 33	desgl. Smp. 170—171	Si.
1-Methylbenzol-2,6—	$C_9H_8O_2N_2$	desgl.	129—133/ ₁₈			Pe.
1-Methylbenzol-2,5—	$C_9H_8O_2N_2$	desgl.	138—139/ ₁₅	39		Mo.-Schu
1-Methylbenzol-3,5—	$C_9H_8O_2N_2$	desgl.	133,5—134,5/ ₁₇			Mo.-Schu.
1,3-Dimethylbenzol-2,4—	$C_{10}H_8O_2N_2$	$(CH_3)_2C_6H_2(NCO)_2$	140—144/ ₁₇	fl.		Pe.
1,3-Dimethylbenzol-4,6—	$C_{10}H_8O_2N_2$	desgl.	139/ ₁₅	70—71		Pe. Mo.-Schu.
1,4-Dimethylbenzol-2,5—	$C_{10}H_8O_2N_2$	desgl.	138—143/ ₁₄	82; 76		Pe. Mo.-Schu.
1-Äthylbenzol-2,4—	$C_{10}H_8O_2N_2$	$H_5C_2C_6H_3(NCO)_2$	124—126/ ₁₂	fl.		Si.
1-Isopropylbenzol-2,4—	$C_{11}H_{10}O_2N_2$	$i-C_3H_7C_6H_3(NCO)_2$	136—140/ ₁₂	fl.	desgl. Smp. 166—167	Si.
Diäthylbenzol—	$C_{12}H_{12}O_2N_2$	$(C_2H_5)_2C_6H_2(NCO)_2$	138—140/ ₁₁	fl.		Si.
Diisopropylbenzol—	$C_{14}H_{16}O_2N_2$	$(i-C_3H_7)_2C_6H_2(NCO)_2$	148—160/ ₁₂	fl.		..i.

6. Diisocyanate von Substitutionsprodukten des Benzols

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat	$C_6H_3O_2N_2Cl$	$ClC_6H_3(NCO)_2$	122—124/11			Prell.
1-Nitrobenzol-2,4—	$C_6H_3O_4N_3$	$O_2NC_6H_3(NCO)_2$	160—180/14		Dimethylurethan Smp. 197—198	Pe.
1-Nitrobenzol-2,5—	$C_6H_3O_4N_3$	desgl.	165—173/4	59—61	desgl. Smp. 157—158	Pe.
1,3-Dichlorbenzol-4,6—	$C_6H_2O_2N_2Cl_2$	$Cl_2C_6H_2(NCO)_2$	140—146/12			Pe.
1,3-Dichlorbenzol-2,4—	$C_6H_2O_2N_2Cl_2$	desgl.	120—126/1,5	64—65	desgl. Smp. 184—185	Pe.
1,4-Dichlorbenzol-2,5—	$C_6H_2O_2N_2Cl_2$	desgl.		134—137		
1-Chlor-4-methoxybenzol-2,5—	$C_9H_7O_3N_2Cl$	$H_3CO(Cl)C_6H_2(NCO)_2$		134		Mo.-Schu.
1-Methoxybenzol-2,4—	$C_9H_7O_3N_2$	$H_3COC_6H_3(NCO)_2$		75		Ta.
1-Methoxybenzol-2,5—	$C_9H_7O_3N_2$	desgl.		89		Mo.-Schu.
1-Methyl-4-Methoxybenzol-2,5—	$C_{10}H_9O_3N_2$	$H_3C(H_3CO)C_6H_2(NCO)_2$		106—107		Mo.-Schu.
1-Äthoxybenzol-2,4—	$C_{10}H_9O_3N_2$	$H_5C_2OC_6H_3(NCO)_2$	162—164/16	56		Ta.
1,3-Dimethoxybenzol-4,6—	$C_{10}H_9O_4N_2$	$(H_3CO)_2C_6H_2(NCO)_2$		125	desgl. Smp. 154	Mo.-Schu.
1,4-Dimethoxybenzol-2,5—	$C_{10}H_9O_4N_2$	desgl.		180—181		Mo.-Schu.
1-Propoxybenzol-2,4—	$C_{11}H_{11}O_3N_2$	$H_7C_3OC_6H_3(NCO)_2$	164—165/15	fl.		Ta.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1-iso-Butoxybenzol-2,4—	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	$H_3C_4OC_6H_3(NCO)_2$	180—181/14	fl.		Ta.
1,4-Diäthoxybenzol-2,5—	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	$(H_5C_2O)_2C_6H_2(NCO)_2$		128		Mo.-Schu.
Azobenzol-4,4'—	$C_{14}H_8O_2N_4$	$OCN-C_6H_4N=N-C_6H_4-NCO$		158—161	Dimethylurethan Smp. 241—243	Pe.
2-Methylazobenzol-4,4'—	$C_{15}H_{10}O_2N_4$	$OCN-C_6H_3(CH_3)-N=N-C_6H_4-NCO$		123—125	desgl. Smp. 244—248	Pe.
Benzol-azonaphthalin-4,4'—	$C_{18}H_{10}O_2N_4$	$OCN-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6-NCO$		177—178	desgl. Smp. 210—212	Pe.
Diphenyläther-2,4—	$C_{14}H_8O_3N_2$	$OCN-C_6H_4-O-C_6H_4-NCO$		60—62		Ta. Mo.-Schu.
Diphenyläther-4,4'—	$C_{14}H_8O_3N_2$	$OCN-C_6H_4-O-C_6H_4-NCO$	196/5	66—68		Ta., Pe.
Äthylenglykoldiphenyläther-2,2'—	$C_{16}H_{12}O_4N_2$	$OCNC_6H_4-O-CH_2-CH_2-O-C_6H_4NCO$				Mo.-Schu.
Diäthylenglykoldiphenyläther-2,2'—	$C_{18}H_{16}O_5N_2$	$O=(CH_2-CH_2-O-C_6H_4NCO)_2$				Mo.-Schu.

7. Diisocyanate des Naphthalins (I)

Naphthalin-1,4-diisocyanat	$C_{12}H_8O_2N_2$	$C_{10}H_6(NCO)_2$		67—70	Dimethylurethan Smp. 220—222	Pe.
Naphthalin-1,5—	$C_{12}H_8O_2N_2$	desgl.		130—132 im Hochvac.subl.	desgl. Smp. 245—246	Si. Pe.
Naphthalin-2,6—	$C_{12}H_8O_2N_2$	desgl.		152—154	desgl. Smp. 244—246	Pe.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
Naphthalin-2,7 —	$C_{12}H_8O_2N_2$	$C_{10}H_6(NCO)_2$		152—153		Pe.
1,1'-Dinaphthyl-2,2' —	$C_{22}H_{12}O_2N_2$	$OCNC_{10}H_6 \cdot C_{10}H_6NCO$		132—133	Dimethylurethan Smp. 185—187	Pe.

8. Diisocyanate des Biphenyls

Biphenyl-2,4'-diisocyanat	$C_{14}H_8O_2N_2$	$OCNC_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NCO$	140—150/ _{0,5}		Dimethylurethan Smp. 171—172	Si.
Biphenyl-4,4' —	$C_{14}H_8O_2N_2$	desgl.	150—160/ _{0,5}		desgl. Smp. 244	Si.
3,3'-Dimethylbiphenyl-4,4' —	$C_{16}H_{12}O_2N_2$	$[OCN(CH_3) \cdot C_6H_3]_2$	160—170/ _{0,5}	68—69	desgl. Smp. 208	Si.
3,3'-Dimethoxybiphenyl-4,4' —	$C_{16}H_{12}O_4N_2$	$[OCN(OCH_3) \cdot C_6H_3]_2$	200—210/ _{0,5}	121—122	desgl. Smp. 215—216	Si.
2-Nitrobiphenyl-4,4'	$C_{14}H_7O_4N_3$	$OCNO_2C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2)NCO$		119—121	desgl. Smp. 211—212	Pe.

9. Diisocyanate von Di- und Triphenylmethan

Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	$H_2C \cdot [C_6H_4NCO]_2$	170/ _{0,2}	46; 37,6	Dimethylurethan Smp. 183—183,5	Si.
2,2'-Dimethyldiphenylmethan-4,4' —	$C_{17}H_{14}O_2N_2$	$H_2C[C_6H_3(CH_3) \cdot NCO]_2$	208—211/ ₃	65—67		Pe.
Diphenyldimethylmethan-4,4'	$C_{17}H_{14}O_2N_2$	$(H_3C)_2 : C : [C_6H_4NCO]_2$	212/ ₅₋₆	91,5		Pe.
2,5,2',5'-Tetramethyldiphenylmethan-4,4' —	$C_{19}H_{18}O_2N_2$	$H_2C[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot NCO]_2$	200—240/ _{1,2}	127,6		Pe.

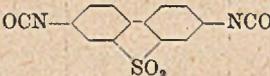
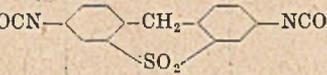
Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
Cyclohexyldi-(4-isocyanatophenyl)-methan	$C_{20}H_{18}O_2N_2$	$C_6H_{10}CH$: $[C_6H_4NCO]_2$	195—200/ _{0,1}	fl.	Dimethylurethan Smp. 173	Si.-Pe.
3,3'-Dimethoxydiphenylmethan-4,4'-diisocyanat	$C_{17}H_{14}O_4N_2$	$H_2C[C_6H_3(OCH_3)$ · $NCO]_2$		97—98		Mo.
4,4'-Dimethoxydiphenylmethan-3,3'—	$C_{17}H_{14}O_4N_2$	desgl.		90—93		Mo.
4,4'-Diäthoxydiphenylmethan-3,3'—	$C_{19}H_{18}O_4N_2$	$H_2C[C_6H_3$ (OC_2H_5) $NCO]_2$		74		Mo.
2,2'-Dimethyl-5,5'-dimethoxydiphenylmethan-4,4'—	$C_{19}H_{18}O_4N_2$	$H_2C[C_6H_3(OCH_3)$ $CH_3NCO]_2$		128—129		Pe.
3,3'-Dichlordiphenylmethan-4,4'—	$C_{17}H_{12}O_2N_2$ Cl_2	(H_3C) ₂ : C [C_6H_3ClNCO] ₂		100—101		Pe.
Benzophenon-3,3'—	$C_{15}H_8O_3N_2$	OC : (C_6H_4NCO) ₂		118—120		Pe.
α,β -Diphenyläthan-2,4—	$C_{18}H_{12}O_2N_2$	$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2$ · $C_6H_3(NCO)_2$	223-227/ ₂₀		desgl. Smp. 154—155	Mo.- Schu.
3-Nitrotriphenylmethan-4,4'—	$C_{21}H_{13}O_4N_3$	$NO_2C_6H_4 \cdot CH$: (C_6H_4NCO) ₂		fl.	Phenylharnstoff sintert ab 145	Pe.
4-Nitrotriphenylmethan-4,4'—	$C_{21}H_{13}O_4N_3$	desgl.		fl.	desgl. Smp. 224—226	Pe.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
2,5,2',5'-Tetramethyltriphenylmethan-4,4' —	$C_{25}H_{29}O_2N_2$	$C_6H_5 \cdot CH$: $[C_6H_2(CH_3)_2$ $\cdot NCO]_2$		116—118		Pe.

10. Diisocyanate mehrkerniger Ringsysteme

Fluoren-2,7-diisocyanat	$C_{15}H_9O_2N_2$	Formel V S. 93		133		Pe.
Anthrachinon-2,6 —	$C_{18}H_9O_2N_2$	$C_{14}H_9O_2(NCO)_2$		250—252 nicht ganz sauber		
9-Äthylcarbazol-3,6 —	$C_{16}H_{11}O_2N_2$	Formel IV S. 93		122—123		Pe.
Pyren-3,8 —	$C_{18}H_9O_2N_2$	Formel I S. 93		234	Dimethylurethan Smp. 264	Pe.
Chrysen-2,8 —	$C_{20}H_{10}O_2N_2$	Formel II S. 93		274		Pe.

11. Schwefelhaltige aromatische Diisocyanate

Benzidin-sulfon-4,4'-diisocyanat	$C_{14}H_8O_4N_2S$			288—290		Pe.
Diphenylsulfid-2,4 —	$C_{14}H_9O_2N_2S$	$C_6H_5-S-C_6H_4$: $(NCO)_2$		73—74		Mo.-Schu.
Diphenyldisulfid-4,4' —	$C_{14}H_9O_2N_2S_2$	$OCNC_6H_4-S-S-C_6H_4NCO$		58—60		Mo.-Schu.
Diphenylsulfon-4,4' —	$C_{14}H_9O_4N_2S$	$OCNC_6H_4-SO_2-C_6H_4NCO$		154	Dimethylurethan Smp. 262—264	Pe.
Diphenylmethansulfon-4,4' —	$C_{16}H_9O_4N_2S$			166—168	desgl. Smp. 235—237	Pe.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
4-Methyldiphenylsulfon-2,4'—	$C_{15}H_{10}O_4N_2S$	$H_3CC_6H_4-SO_2$ $-C_6H_5(NCO)_2$		sintert ab 180, nicht rein		Mo.- Schu.
4-Methyl-3-isocyanatbenzolsulfonyl-4'-isocyanatphenolester	$C_{15}H_{10}O_6N_2S$	$OCN(CH_3)C_6H_3$ $-SO_2-O$ $-C_6H_4NCO$		67,5		Mo.- Schu.
4-Methoxy-3-isocyanatbenzolsulfonyl-4'-isocyanatphenolester	$C_{15}H_{10}O_6N_2S$	$OCN(H_3CO)C_6H_3$ $-SO_2-O-C_6H_4$ $-NCO$		104—106		Mo.- Schu.
2,2'-Dimethyldiphenyldisulfid-5,5'-diisocyanat	$C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$	$[OCN(H_3C)C_6H_3$ $-S]_2$		77—78		Mo.- Schu.
3,3'-Dimethyldiphenyldisulfid-6,6'—	$C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$	desgl.		74—76		Mo.- Schu.
4,4'-Dimethyldiphenyldisulfid-5,5'—	$C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$	desgl.		88		Mo.- Schu.
4,4'-Dimethoxydiphenyldisulfid-3,3'—	$C_{16}H_{12}O_4N_2S_2$	$[OCN(H_3CO)C_6H_3$ $-S]_2$		66—67		Mo.- Schu.
3,3'-Dimethoxydiphenyldisulfid-4,4'—	$C_{16}H_{12}O_4N_2S_2$	desgl.		101		Mo.- Schu.
4,4'-Dimethoxydiphenylsulfon-3,3'—	$C_{16}H_{12}O_6N_2S$	$O_2S : [C_6H_3$ $(OCH_3)NCO]_2$		165		Mo.- Schu.

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution.	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
4-Methyl-3-isocyanatbenzolsulfonylanilido-4-isocyanat-3-methyl	$C_{16}H_{13}O_4N_3S$	$OCN(CH_3)C_6H_3$ — $SO_2NH-C_6H_3$ (CH_3)NCO		191—196		Schu.
Dibenzolsulfonyl-äthylendi-amin-4,4'-diisocyanat	$C_{16}H_{14}O_6N_4S_2$	$OCNC_6H_4SO_2NH$ · (CH_2) ₂ NH · SO_2 · C_6H_4NCO		unscharf ab 178°		Mo.- Schu.
3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanat dibenzylthioäther	$C_{18}H_{16}O_4N_2S$	$S[CH_2C_6H_3$ (OCH_3)NCO] ₂				Mo.- Schu.
4,4'-Methoxybenzothioäthylenglykol-3,3'-diisocyanat	$C_{18}H_{16}O_4N_2S_2$	$[OCN(OCH_3)C_6H_3$ — SCH_2 —] ₂		118		Mo.- Schu.
3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanat dibenzylsulfon	$C_{18}H_{16}O_6N_2S$	$O_2S : [CH_2C_6H_3$ (OCH_3)NCO] ₂				Mo.- Schu.
4,4'-Methoxybenzothioäthylendi-sulfon-3,3'-diisocyanat	$C_{18}H_{16}O_8N_2S_2$	$[OCN(OCH_3)C_6H_3$ — SO_2CH_2 —] ₂		265—267		Mo.- Schu.
4,4'-Methoxybenzolsulfonyl-äthylendi-amin-3,3'-diisocyanat	$C_{18}H_{18}O_6N_4S_2$	$[OCN(OCH_3)C_6H_3$ — SO_2NHCH_2 —] ₂		192		Mo.- Schu.

12. Tri- und Tetraisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
1-Methylbenzol-2,4,6-triisocyanat	$C_{10}H_5O_3N_3$	$H_3CC_6H_2(NCO)_3$	133—139/1-3	75	Trimethylurethan Smp. 195	Pe.
1,3,5-Tri-methylbenzol-2,4,6 —	$C_{12}H_9O_3N_3$	$(CH_3)_3C_6(NCO)_3$	160—180/4-5	93	desgl. Smp. 284	Pe.
Naphthalin-1,3,7 —	$C_{13}H_9O_3N_3$	$C_{10}H_6(NCO)_3$		162—163	desgl. Smp. 217	Pe.
Biphenyl-2,4,4' —	$C_{16}H_7O_3N_3$	$OCN-C_6H_4-C_6H_3(NCO)_2$	194—198/1,5-2	71	desgl. Smp. 204—205	Pe.
Diphenylmethan-2,4,4' —	$C_{16}H_9O_3N_3$	$OCNC_6H_4-CH_2-C_6H_3(NCO)_2$	nicht destillierbar			Pe.
3-Methyldiphenylmethan-4,6,4' —	$C_{17}H_{11}O_3N_3$	$OCNC_6H_4-CH_2-C_6H_2(CH_3)(NCO)_2$ Formel XIII S. 95	224/4	75—77	desgl. Smp. 167	Pe.
4,4'-Dimethyldiphenylmethan-2,2',5,5'-tetraisocyanat	$C_{18}H_{12}O_4N_4$	$H_2C : [C_6H_2(CH_3)(NCO)_2]_2$		154—156		Pe.
Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat	$C_{22}H_{13}O_3N_3$	$[OCNC_6H_4]_3CH$		89—90		Pe. E. Hartmann E. Prell
Diphenyl-4,4'-diisocyanat-N-carbaminsäurechlorid	$C_{15}H_9O_3N_3Cl$	$ClOCN(C_6H_4 \cdot NCO)_2$	230—234/2-3	74—77	Dimethylurethancarbonsäurechlorid Smp. 182—184	Pe.

13. Dimere Diisocyanate

Bezeichnung	Bruttoformel	Konstitution	Sdp.	Smp.	Charakt. Derivat	Bearb.
Dimeres 1-Chlor-2,4-phenylen-diisocyanat	$C_{16}H_6O_4N_4Cl_2$	$[OCN(Cl)C_6H_3NCO]_2$		177		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Methyl-2,4-phenylen	$C_{18}H_{12}O_4N_4$	$[OCN(CH_3)C_6H_3NCO]_2$		156		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Methyl-2,5-phenylen	$C_{18}H_{12}O_4N_4$	desgl.		186		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Äthyl-2,4-phenylen	$H_{20}H_{16}O_4N_4$	$[OCN(C_2H_5)C_6H_3NCO]_2$		148		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Äthoxy-2,4-phenylen	$C_{20}H_{16}O_6N_4$	$[OCN(OC_2H_5)C_6H_3NCO]_2$		185—186		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-i-Propyl-2,4-phenylen	$C_{22}H_{20}O_4N_4$	$[OCN(C_3H_7)C_6H_3NCO]_2$		125		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Isopropoxy-2,4-phenylen	$C_{22}H_{20}O_6N_4$	$[OCN(OC_3H_7)C_6H_3NCO]_2$		158		Ta. u. M. Conrad
Dimeres 1-Isobutoxy-2,4-phenylen	$C_{24}H_{24}O_6N_4$	$[OCN(OC_4H_9)C_6H_3NCO]_2$		176		Ta. u. M. Conrad

Der Mechanismus des Zerfalls labiler Diazo- und Azoverbindungen I

Die Phenylierung aromatischer Verbindungen mit Nitroso-acyl-aniliden

Von *Rolf Huisgen* und *Gabriele Horeld*

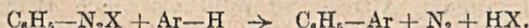
(Mit 7 Figuren im Text)

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität München, Außenstelle Weilheim)

(Eingegangen am 31. Dezember 1948)

I. Einleitung und Kritik der bisherigen Deutung

Die klassischen Arbeiten über aromatische Diazoverbindungen, vor allem die E. Bambergers, beschränken sich nicht auf die Vielfalt der Reaktionen in wäßriger Lösung, sondern machen auch schon mit dem eigenartigen Zersetzungstyp im organischen Solvens bekannt. Benzol-diazonium-chlorid, Benzol-diazo-hydroxyd und Nitroso-acetanilid vermögen aromatische Lösungsmittel zu phenylieren nach dem Schema:



Diese Möglichkeit zur Synthese unsymmetrischer Biarylkörper erfuhr in neuerer Zeit ihren präparativen Ausbau durch M. Gomberg¹⁾ und D. H. Hey²⁾. Während Gomberg sich bei der Deutung des Reaktionsablaufs größte Zurückhaltung auferlegt, befaßt sich der englische Autor ausführlich mit dem Mechanismus dieser eigenartigen Kernsubstitution. W. Grieve und D. H. Hey³⁾ untersuchten die Zerfallskinetik der gefahrlos zu handhabenden, in großer Reinheit zugänglichen Nitroso-acyl-arylamine im Lösungszustand.

Diese Verbindungsclassen, die sowohl durch Nitrosierung von Säureaniliden⁴⁾ als auch durch Acylierung von Diazotaten⁵⁾ zugänglich ist, fand schon Bamberger⁶⁾ für die Phenylierungsreaktion besonders ge-

¹⁾ M. Gomberg und W. E. Bachmann, *Am.* **46**, 2339 (1924); M. Gomberg und J. C. Pernert, *Am.* **48**, 1372 (1926).

²⁾ Vollst. Übersicht in dem ausgezeichneten Buch von W. A. Waters, *The Chemistry of Free Radicals*, 2. Aufl., Oxford 1948.

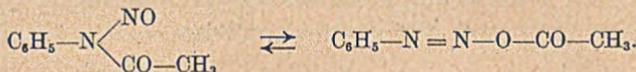
³⁾ *Soc.* **1934**, 1797.

⁴⁾ O. Fischer, *B.* **9**, 464 (1876); J. W. Haworth und D. H. Hey, *Soc.* **1940**, 361; H. France, I. M. Heilbron und D. H. Hey, *Soc.* **1940**, 370.

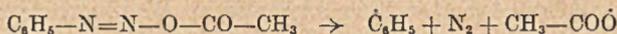
⁵⁾ H. v. Pechmann und L. Frobenius, *B.* **27**, 651 (1894); E. Bamberger, *B.* **30**, 211 (1897); A. Hantzsch, *B.* **30**, 621 (1897); **32**, 1717 (1899).

⁶⁾ E. Bamberger, *B.* **30**, 366 (1897); *B.* **27**, 914 (1894); **53**, 2513 (1920).

eignet. Obwohl A. Hantzsch⁷⁾ die Diazostruktur der Nitroso-acylarylamine bestritt, bekennen sich die neueren Bearbeiter ausnahmslos zu Bambergers Auffassung, nach der das im Gleichgewicht etwa mit Nitrosoacetanilid vorhandene Benzol-diazo-acetat in die Reaktion ein-
geht:



Nach Grieve und Hey folgt die Freisetzung des Stickstoffs aus den Lösungen des Nitrosoacetanilids in einer größeren Zahl von vorwiegend aromatischen Lösungsmitteln, volumetrisch in ihrem zeitlichen Verlauf aufgenommen, dem monomolekularen Geschwindigkeitsgesetz mit nahezu gleicher R_G-Konstante⁸⁾ in allen Lösungsmitteln. Die gemessene Reaktion erster Ordnung ist nach diesen Autoren die Dissoziation des Benzoldiazoacetats in zwei *freie Radikale* unter gleichzeitiger Entbindung von Stickstoff:



Diese Auffassung, nach der die Phenylierung durch primär entstehende freie Radikale ausgelöst wird, erfuhr durch die Arbeiten von W. A. Waters²⁾ (1937—1939) eine starke Stütze. Das Kernstück von Waters reichem experimentellem Material ist die Abfangreaktion der freien Radikale mit Metallen⁹⁾. Nitrosoacetanilid wie auch Benzol-diazoniumchlorid vermögen bei ihrem Zerfall im organischen Solvens Metalle anzugreifen, selbst die Edelmetalle Kupfer, Quecksilber, Silber und Gold in den Ionenzustand überzuführen. Diese Oxydation wird als eine Leistung des freien Acetoxylradikals bzw. des atomaren Chlors gedeutet. Attackieren die Phenylradikale im aromatischen Lösungsmittel den Kern, so schlagen sie aus den aliphatischen bevorzugt den zu ihrer Absättigung erforderlichen Wasserstoff heraus.

Der Auffassung der englischen Autoren stehen gewisse theoretische Bedenken entgegen, die uns zur experimentellen Bearbeitung der Reaktion veranlassen. Wie hat man sich den Ablauf der Phenylierungsreaktion vorzustellen? Der Hey-Waters-Mechanismus läßt eine Deutung am einfachsten erscheinen, nach der die Initiative für den Angriff auf die Lösungsmittelmolekel vom Phenylradikal ausgeht. Das bei der Biarylbildung frei werdende Wasserstoffatom wird alsdann vom Acetoxylradikal aufgenommen, das als Essigsäure in Erscheinung tritt. Diese abwartende Haltung des Acetoxyls steht aber in krassem Widerspruch zu den bekannten Eigenschaften dieses Radikals. Das bei der

⁷⁾ A. Hantzsch und E. Wechsler, A. 325, 226 (1902).

⁸⁾ Hinfert folgende Abkürzungen: R_G = Reaktionsgeschwindigkeit; HZ = Halbwertszeit.

⁹⁾ Soc. 1937, 113, 2007; 1938, 843, 1077; 1939, 864.

Acetatelektrolyse nach Kolbe freigesetzte Acetoxyl spaltet sofort CO_2 ab, das entstehende Methylradikal unterliegt der Dimerisierung oder schlägt aus dem organischen Substrat Wasserstoff heraus¹⁰⁾. Auch der Zerfall des Diacetylperoxyds, vor allem von M. S. Kharasch¹¹⁾ untersucht, belehrt uns über die große Decarboxylierungstendenz des freien Acetoxyls und die Wasserstoff-Affinität des Methyls. Mit der Einwirkung des Acetoxylradikals auf Aromaten befassen sich L. Fieser, R. C. Clapp und W. H. Daudt¹²⁾. Sowohl das anodisch entladene Acetat-ion als auch das dem Zerfall des Bleitetraacetats entstammende Acetoxylradikal treten je nach der Natur des aromatischen Lösungsmittels entweder als solches oder als Methyl in den aromatischen Kern ein; Reaktionsprodukte sind also einerseits der Typus des Phenolacetats, andererseits das Methylhomologe. Benzol selbst wird nach Fieser zuerst methyliert zum Toluol, dieses anschließend zum Benzylacetat acetoxyliert. Für eine solche Aktivität des Acetoxylradikals geben uns die Zerfallslösungen des Nitrosoacetanilids keinen Hinweis. Nach der Zersetzung im aromatischen Lösungsmittel findet man 95% des Acetoxylrestes und mehr in Form von *Essigsäure* vor; Kohlendioxyd ist nicht nachweisbar.

Die Phenylierungen mit Nitrosoacetanilid verlaufen bei weitem nicht glatt und quantitativ; folgende Ausbeutezahlen orientieren über die Größenordnung des Stoffumsatzes: 95% Essigsäure, 80% Stickstoff, 50% Phenyl-aryl.

Das Ausbleiben der Diphenylbildung durch Dimerisation des Phenylradikals hat der Zerfall der Diazoverbindungen gemeinsam mit dem Zerfall des Dibenzoyl-peroxyds, des Phenyl-azo-triphenylmethans usw. Die Zahl der Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen ist so groß, daß sich dem Phenyl längst eine Reaktionschance bietet, bevor es auf ein gleichartiges Radikal trifft.

Ebenso charakteristisch wie das Fehlen der für die Gasreaktion typischen Dimerisierung ist für die Radikalreaktion in der Lösung eine andere Erscheinung: Die bei der Dissoziation eines Moleküls entstehenden radikalischen Bruchstücke sind nicht frei beweglich wie im Gasraum, sondern finden sich im Moment ihrer Bildung in einem Käfig von Lösungsmittelmolekülen, aus dem sie erst nach einer größeren Zahl von Stößen zu entinnen vermögen. Während der Verweilzeit im Lösungsmittelkäfig besteht eine gewisse Chance des Stoßes der beiden freien Radikale miteinander und des Ausgleiches ihrer freien Valenzen. In der flüssigen Phase ist jede Begegnung zweier Radikale vom Reaktions-erfolg begleitet, da der Vielfachstoß mit den Molekülen des Lösungs-

¹⁰⁾ K. Clusius und W. Schanzer, Z. ph. Ch. A. 192, 273 (1943).

¹¹⁾ M. S. Kharasch und M. T. Gladstone, Am. 65, 15 (1943); mit E. V. Jensen und W. H. Urry, J. org. Ch. 10, 386 (1945); mit H. C. McBay und W. H. Urry, *ibid.* 394.

¹²⁾ Am. 64, 2053 (1942).

mittels jederzeit die Möglichkeit der Energieableitung bietet¹³⁾. Der theoretischen Erwartung entsprechend liefert die Radikaldissoziation des Phenyl-azo-triphenylmethans, trocken oder im inerten Solvens, stets 1—3% Tetraphenyl-methan, aber keine Spur Diphenyl¹⁴⁾. Die bei der Homolyse¹⁵⁾ des Benzoldiazoacetats freigesetzten Radikale Phenyl und Acetoxyl müßten zwangsläufig in gewissem Maße zu *Phenylacetat* zusammentreten. Auch bei großen Phenylierungsansätzen konnten wir keine Spur dieses analytisch leicht erfaßbaren Stoffes nachweisen.

Nicht minder schwerwiegend ist das Fehlen aktiven Wasserstoffs in der Zersetzungslösung. Die Reaktion freier Radikale mit den intakten Molekülen des Lösungsmittels pflegt zur Ausbildung von Radikalketten zu führen, die im vorliegenden Fall nur vom atomaren Wasserstoff getragen werden könnten. Die Zersetzung des Nitrosoacetanilids in Nitrobenzol führt zur Phenylierung, nicht zur Reduktion des Lösungsmittels. Bei der Dissoziation des Phenyl-azo-triphenylmethans vermag nach H. Wieland¹⁶⁾ Chinon als Acceptor für den atomaren Wasserstoff zu dienen, der beim Angriff des Phenyls auf das aromatische Lösungsmittel frei wird. In der Zerfallslösung von Nitrosoacetanilid wird Chinon immer nur phenyliert, ohne daß mehr als nur *Spuren Chinhydron* gebildet würden. Auch eine Acceptoraktivität des Nitrosokörpers selbst war nicht nachweisbar.

In jüngster Zeit sprach H. H. Hodgson¹⁷⁾ in einem scharfen Angriff auf die Radikalhypothese die Biarylkupplung als eine vom Diazoniumkation ausgelagerte polare Reaktion ohne Radikalbeteiligung an. Schon mit der Verlagerung der Aktivität auf das Kation verkennt dieser Deutungsversuch die energetische Ursache des Zerfalls. Der äußerst labile und energiereiche Typus der kovalenten aromatischen Diazoverbindung erfährt durch den Übergang in das Diazoniumkation bzw. das Diazotatanion eine beträchtliche Resonanzstabilisierung, die für den Unterschied der aliphatischen und aromatischen Vertreter kennzeichnend ist. Die stabilen Diazoniumsalze der Technik — zu den stabilen Typen gehört nach unseren Erfahrungen auch das Diazoniumpikrat — enthalten ein Anion, das keine Tendenz zur kovalenten Bindung des Diazoniumkations zeigt. Im Gegensatz zu Hodgson, im Einklang mit Hey und Waters, machen wir für die Zersetzlichkeit der Verbindungs-kategorie¹⁸⁾ die kovalenten Typen, die der Mesomerie als stabilisierenden

¹³⁾ Mit der Wahrscheinlichkeit dieser sog. primären Rekombination befassen sich J. Franck und E. Rabinowitsch, *Trans. Far. Soc.* **30**, 120 (1934).

¹⁴⁾ H. Wieland, E. Popper und H. Seefried, *B.* **55**, 1816 (1922).

¹⁵⁾ Die von C. K. Ingold geprägten Termini Homolyse und Heterolyse bezeichnen anschaulich den Verbleib des bindenden Elektronenpaars bei Spaltungsreaktionen.

¹⁶⁾ H. Wieland und K. Heyman, *A.* **514**, 145 (1934).

¹⁷⁾ *Soc.* **1948**, 348; *J. Soc. Dyers. Col.* **64**, 99 (1948).

¹⁸⁾ Selbst die Verpuffung des Nitrosoacetanilids geht nach H. H. Hodgson, *J. Soc. Dyers. Col.* **64**, 100 (1948) auf Benzoldiazoniumacetat zurück, das sich außer Diazoacetat am Schmelzpunkt bilden soll.

Moments ermangeln, verantwortlich. Im unpolaren Lösungsmittel verbietet sich nun den kovalenten Typen, die das Anion schwacher Säuren enthalten, wie etwa dem Diazohydroxyd, -acetat, -benzoat, -cyanid usw., die Heterolyse¹⁵⁾, da in den Medien niedriger Dielektrizitätskonstante die Ionentrennungsarbeit zu groß ist. Als zwangsläufige Folge tritt dann die Homolyse auf den Plan, der Zerfall in neutrale Bruchstücke, für den die stark exotherme Bildung des molekularen Stickstoffs treibendes Moment ist.

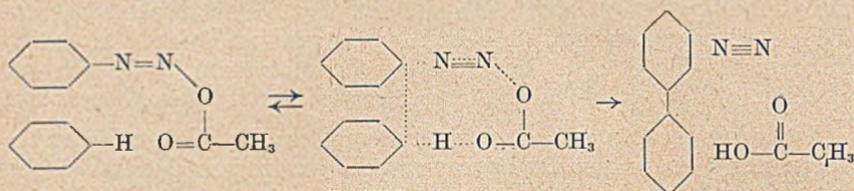
Trotz der oben angeführten, experimentell wohlfundierten Bedenken gegen eine Dissoziation der Diazoverbindungen in freie Radikale hegen wir keinen Zweifel an der Bedeutung ungepaarter Elektronen für den Reaktionsablauf. Kurzlebige radikalische Valenzen pflegen nur indirekt an den im Reaktionsmedium ausgelösten Veränderungen nachweisbar zu sein. Besonders kennzeichnend sind im vorliegenden Fall die Orientierungsregeln bei der Phenylierung mit Benzoldiazoacetat als Zweitsubstitution aromatischer Systeme. Abweichend von den Gesetzmäßigkeiten der elektrophilen und nucleophilen Substitution sind bei der Phenylierung immer die o- und p-Stellung zum vorhandenen Substituenten unabhängig von dessen Natur bevorzugt. Die Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Positionen sind aber weniger groß als bei den polaren Substitutionstypen; mäßige Mengen m-Verbindung sind stete Begleiter. Daß dieser Substitutionstypus als der radikalische in die Literatur eingegangen ist, dafür ist vor allem die Befolgung der gleichen Substitutionsregeln bei der Phenylierung mit zerfallendem Phenyl-azotriphenylmethan nach Wieland¹⁶⁾ verantwortlich. Der bequeme Nachweis von Triphenylmethyl in der Zersetzungslösung läßt in diesem Fall dem zweiten Bruchstück keine andere Möglichkeit als die eines neutralen Phenylradikals. Die quantenmechanische Näherungsberechnung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und reaktivem Anregungszustand erlaubte G. W. Wheland¹⁹⁾, die Orientierungseffekte der radikalischen Substitution theoretisch zu begründen. Diese Abweichungen von den Regeln der normalen Substitution dienen in neuerer Zeit mehrfach als wertvolles diagnostisches Hilfsmittel zur Sicherstellung eines über Radikale verlaufenden Reaktionsmechanismus.²⁰⁾

Wenn die Veränderungen im Reaktionsmedium auf das Wirken von Strukturen mit ungepaartem Elektron hinweisen, unsere Experimente und Überlegungen aber das Auftreten freier Radikale ausschließen, erscheint uns ein Reaktionstypus, den wir den Feldmechanismus nennen, als einziger Weg aus dem Dilemma. Die kovalente Diazoverbindung

¹⁵⁾ Am. 64, 900 (1942).

²⁰⁾ Peroxydzersetzung: H. Wieland, S. Schapiro und H. Metzger, A. 513, 93 (1934); D. H. Hey, Soc. 1934, 1966. Jodoniumsalze: R. B. Sandin und R. K. Brown, Am. 60, 2253 (1947). Benzyl-phenyläther: Hickinbottom, Nature 142, 830 (1938); 143, 520 (1939). Grignardverbindungen: M. S. Kharasch, F. R. Mayo und Goldberg, Am. 60, 2004 (1938). Ullmannsche Biarylsynthese: Rapson und Shuttleworth, Nature 147, 675 (1941).

bildet darnach einen Komplex mit dem Lösungsmittel, innerhalb dessen sich jetzt die Radikalreaktion abspielt. Man kann sich sehr wohl die Bildung eines durch Resonanz stabilisierten Übergangszustandes vorstellen,



von dem aus die hohe Bildungstendenz des molekularen Stickstoffs die irreversible Phenylierungsreaktion auslöst. Die Gleichzeitigkeit der beiden Reaktionen, Bildung von Diphenyl und Essigsäure, erklärt in diesem Fall das sonderbare „verabredete“ Vorgehen der beiden Radikale. Einen solchen Prozeß, bei dem die alten Bindungen homolytisch gelöst werden, zu den neuen jeder Bindungspartner jeweils ein Elektron beisteuert, bezeichnet man mit gleichem Recht als Radikalreaktion, wie etwa die katalysierte Bromierung des Benzols als Ionenreaktion. Die radikalischen Valenzen im ersten Falle treten ebensowenig *frei* auf wie die positiven Bromionen im zweiten, bei dem sich innerhalb des aktivierten Komplexes eine Verschiebung vollzieht, die bilanzmäßig dem Eintritt von Br^+ entspricht.

Mit diesem „kryptoradikalischen“ Mechanismus ist damit für die Diazoverbindungen eine ähnliche Lösung angedeutet, wie sie von Wieland²¹⁾ für die Thermolyse des Dibenzoylperoxyds vorgeschlagen wurde, bei der auch die Reaktionsteilnehmer das *molekulare Kraftfeld* nicht verlassen.

Zunächst gilt es, die von Hey und Waters für das Auftreten freier Radikale beim Zerfall der Nitroso-acyl-arylamine angeführten Argumente zu entkräften.

II. Die Zerfallskinetik der Nitrosoacylanilide

Die ersten orientierenden Versuche zur azotometrischen Verfolgung des Nitrosoacetanilid-Zerfalls bestätigen die streng unimolekulare Reaktionsordnung, in gewissem Maße auch die von Grieve und Hey³⁾ beschriebene Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel. Neben den von den englischen Autoren als einzige Ausnahme zitierten Eisessig treten, wie Fig. 1 und Tab. 1 zeigen, eine Reihe weiterer Lösungsmittel, die eine größere oder kleinere RG -Konstante als Benzol besitzen. Die meisten Halbwertszeiten liegen jedoch zwischen 60 und 80 Minuten. Ein echter Zerfall in freie Radikale sollte mit der Erreichung des molekularen Verteilungszustandes einsetzen, unbeeinflusst

²¹⁾ H. Wieland und G. Rasuwajew, A. 480, 157 (1930).

vom Lösungsmittel. Die Erwartung, daß die gemessene Geschwindigkeit auf die Phenylierung nach dem Feldmechanismus zurückgeht, für die sehr wohl eine Lösungsmittelabhängigkeit vorauszusehen ist, bestätigt sich nicht. Nitrosoacetanilid zersetzt sich nämlich in einer benzolischen Naphthalinlösung mit der gleichen Geschwindigkeit wie in Benzol allein, obwohl

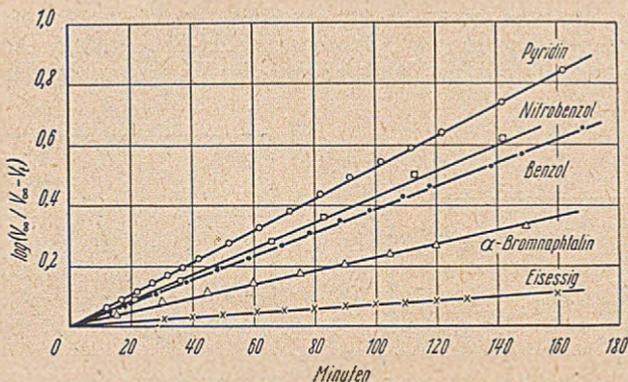


Fig. 1

Zerfall des Nitrosoacetanilids in verschiedenen Lösungsmitteln.
Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung bei 25°.

im System Benzol—Naphthalin nahezu ausschließlich der Bicyclus phenyliert wird, für diesen also eine schnelle Feldreaktion zu erwarten wäre. Im System Pyridin—Nitrobenzol wird das Nitrobenzol bevorzugt phenyliert; die Geschwindigkeiten der Stickstoff-Freisetzung in diesen beiden Lösungsmitteln stehen im umgekehrten Verhältnis.

Tab. 1. Halbwertszeiten der Stickstoffentwicklung bei 25°

Benzol	78 Min.
Nitrobenzol	70 »
α -Brom-naphthalin	134 »
Pyridin	57,5 »
Chlorbenzol	84 »
Methanol	69 »
Cyclohexen	70 »
Aceton	67 »
Eisessig	930 »

Die Vermutung, daß die azotometrisch gemessene RG nicht die der Radikalreaktion, sondern die einer vorgelagerten Reaktionsstufe ist, nahm feste Form an, als wir uns mit der Azokupplung des Nitrosoacetanilids befaßten. Schon Bamberger beschrieb, daß Nitrosoacetanilid mit β -Naphthylamin die Farbreaktion der Diazoverbindungen

gibt²²⁾. Diese Azokupplung im organischen Solvens, insbesondere mit Phenolen, läuft der Radikalreaktion so vollständig den Rang ab, daß gar kein Stickstoff freigesetzt und das Benzoldiazo-acetat — in ihm liegt ohne Zweifel das kuppelnde Agens vor — quantitativ in den Azofarbstoff übergeführt wird. Die gravimetrische Bestimmung des im Laufe von 24 Stunden aus einer methanolischen β -Naphthollösung auskristallisierenden, analysenreinen Benzol-azo- β -naphthols diente uns hinfort zur Gehaltsbestimmung von Nitrosoacetanilid-Präparaten. Die Bildung des Farbstoffs erfolgte im Vergleich mit der Kupplung der Diazonium-

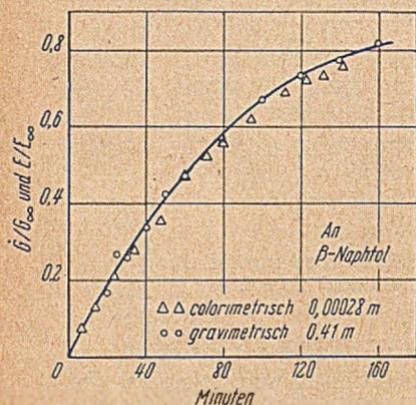


Fig. 2

Azokupplung des Nitrosoacetanilids mit β -Naphthol bei 25° in Methanol

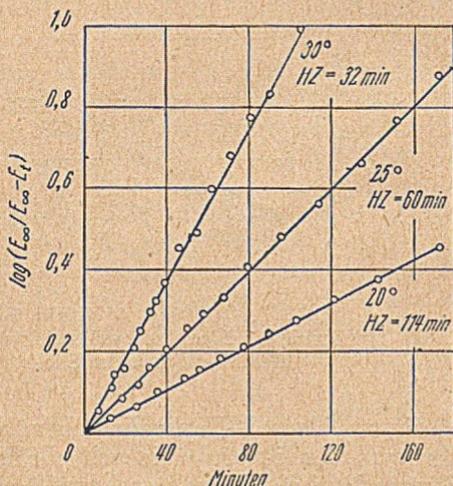


Fig. 3

Azokupplung des Nitrosoacetanilids mit β -Naphthol in Benzol

verbindungen in wäßrig-alkalischer Lösung sehr langsam; Fig. 2 zeigt das Ergebnis der colorimetrischen Verfolgung der Reaktion von Nitrosoacetanilid mit β -Naphthol in Methanol. Die Azokupplung folgt streng dem Gesetz der ersten Ordnung, wie die logarithmische Auftragung des Extinktionsquotienten in Fig. 3 zeigt; hier handelt es sich um die Kupplung der gleichen Komponenten in Benzol bei verschiedenen Temperaturen. Die Kupplungsgeschwindigkeit des Nitrosoacetanilids ist völlig unabhängig von der Konzentration und der Natur (siehe Tab. 2) der phenolischen Kupplungskomponente. Besonders eindrucksvoll ist der Vergleich der colorimetrischen und gravimetrischen Messung der RG-Konstanten von Nitrosoacetanilid und β -Naphthol in Methanol,

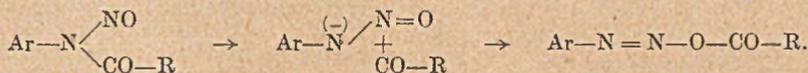
²²⁾ B. 27, 914 (1894); vermutlich hat Bamberger in wäßriger Lösung gearbeitet, da er eine primäre Hydrolyse des Diazoacetats diskutiert. Später, B. 53, 2513 (1920), beschrieb er eine Kupplung in Chloroform.

dessen Ergebnis Fig. 2 zeigt; die Farbstoffbildung erfolgt in beiden Versuchen nahezu gleich schnell, obwohl die β -Naphtholkonzentration im Verhältnis 1 : 1500 variiert wird. Selbst bei unzureichender β -Naphtholmenge folgt der Extinktionsanstieg der gleichen Kurve bis zum Verbrauch der Kupplungskomponente.

Tab. 2. Halbwertszeiten der Kupplung des Nitrosoacetanilids in Benzol bei 25°

β -Naphthol	60 Min.
α -Naphthol	60 »
2,3-Oxy-naphthoc-säure	58 »
Phenol	60 »

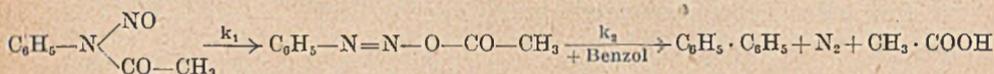
Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die eigentliche Kupplung des Benzoldiazoacetats mit der phenolischen Komponente praktisch *unmeßbar schnell* verläuft, daß man also mit der Kinetik der Farbstoffbildung nur eine vorgelagerte Stufe, die Bildung der kupplungsfähigen Form, erfaßt. Die von den früheren Bearbeitern geübte Gleichsetzung von Nitrosoacetanilid und Benzoldiazoacetat ist damit nicht länger vertretbar. Die Umlagerung des Acetanilidabkömmlings in die echte Diazoform — das ist die einfachste Deutung der RG-bestimmenden Stufe — ist eine Zeitreaktion. Die in Arbeit befindliche kinetische Auswertung einer systematischen Variation von Aryl- und Acylrest im Nitroso-acyl-arylammin scheint wohlvereinbar zu sein mit der Annahme, daß es sich bei der Umlagerung zum Diazoester um eine kationische Wanderung des Acylrestes handelt gemäß



Die Stereoisomerie der kovalenten Diazoverbindungen liefert im Übergang des *anti*-Diazoacetats in die *syn*-Form eine zweite Möglichkeit für die RG-bestimmende Stufe. Nicht nur der Ablauf der intramolekularen Acylwanderung im Modell, sondern auch gewisse chemische Befunde sprechen für das Durchschreiten der *anti*-Stufe. Die Reaktivität bei Azokupplung und Radikalreaktion schreiben wir aus Analogiegründen dem *syn*-Acetat zu. Der Übergang der *anti*-Form in das energiereichere *syn*-Isomere im Rahmen eines Gleichgewichts gelang bei Diazo cyaniden und Azokohlenwasserstoffen nur photochemisch; die größere Polarisierbarkeit der NO-Bindung im Diazoacetat ermöglicht vielleicht die thermische Isomerisierung. Da die Einschaltung einer Stufe zwischen Nitrosoacetanilid und reaktivem Diazoacetat bei großem Verhältnis der RG-Konstanten das kinetische System nicht beeinflusst, soll vor der experimentellen Entscheidung die Diskussion auf das einfachere System beschränkt bleiben.

Der Vergleich der Tab. 1 S. 143 und Fig 3 lehrt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Tautomerisierung des Nitrosoacetanilids und der Stickstoffentwicklung bei der Radikalreaktion in Benzol zwar in gleicher

Größenordnung liegen, die letztere Reaktion jedoch *merklich langsamer* ist um einen außerhalb der Meßfehler liegenden Betrag. Die einfachste Deutung, die Zweistufenreaktion



mit k_1 und k_2 in gleicher Größenordnung, kann nicht zutreffend sein. Ein solches System mit den bei 25° gemessenen RG-Konstanten müßte, wie die berechnete Kurve in Fig. 4 zeigt, eine ausgeprägte Induktionsperiode aufweisen. Bei genügend intensiver Rührung der Zerfallslösung ist eine Anlaufzeit jedoch nicht beobachtbar.

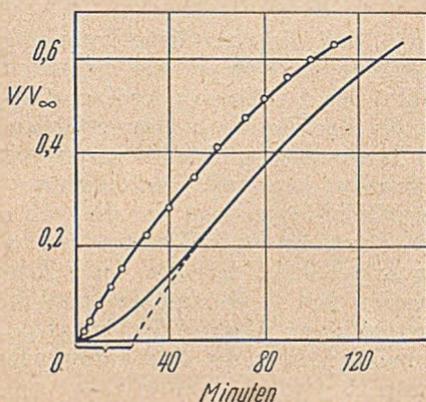


Fig. 4

○—○— N_2 -Entwicklung in Benzol bei 25°
 ——— Berechnete Kurve

Liegen im System $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{C}$ die beiden RG-Konstanten in gleicher Größenordnung, dann treten bei der Bildung von C nicht nur Abweichungen vom Gesetz der ersten Ordnung auf, sondern auch eine Verminderung der scheinbaren RG-Konstanten des Systems $dC/dt = k_p [\text{A}]$ unter den Wert der langsamsten Komponente. Um eine mit der gemessenen Stickstoffentwicklung gleiche Kurvensteigung, einem k_p -Wert von $0,0089 \text{ min}^{-1}$ entsprechend, zu erhalten, wurden der berechneten Kurve folgende Werte zugrunde gelegt: $k_1 = 0,0116$, $k_2 = 0,0232 \text{ min}^{-1}$. Einer für dieses System sich ergebenden Induktionszeit von 25 Minuten steht eine solche von 1 Minute bei der gefundenen Kurve gegenüber, die vermutlich den unvermeidlichen Azotometerfehler darstellt.

Bei der azotometrischen Messung der nicht gerührten benzolischen Lösung beobachtet man eine Anlaufzeit mit einem Wendepunkt der Kurve nach etwa 8 Minuten. Es handelt sich um den physikalischen Effekt einer Stickstoffübersättigung, der durch eine Korrekturrechnung ausgeschaltet werden kann. Es genügt dazu allerdings nicht, die Anlaufzeit abzuschneiden; um sauber reproduzierbare RG-Konstanten zu erhalten, muß man von dem nach 24 Stunden eingestellten Endvolumen den aus der Übersättigung gelösten Stickstoff abziehen. Durch Rühren wird die Übersättigung sofort aufgehoben; die Kontrolle durch Rührmessungen, die keiner Korrektur bedürfen, ergab stets gute Übereinstimmung.

Die Geschwindigkeit der Freisetzung des Stickstoffs erweist sich als abhängig von der Tautomerisierungsgeschwindigkeit des Nitrosokörpers, obwohl letztere größer ist. Beim Nitroso-propionanilid in Benzol ist nicht nur die Azokupplung, sondern auch die Stickstoffentwicklung schneller als beim Acetylkörper, wie Tab. 3 zeigt. Die einfachste Art dieser funktionalen Beziehung wäre ein Gleichgewicht zwischen Nitrosoacetanilid

und Diazoacetat, das weitgehend auf Seiten des Nitrosokörpers liegt²³). Diese Möglichkeit wird ausgeschlossen durch eine colorimetrische Restmethode, die das Verschwinden des Nitrosoacetanilids und seines Tautomerens zeitlich zu verfolgen gestattet. Aus der benzolischen Zerfallslösung werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen, in gemessene Volumina benzolischer β -Naphthollösung einpipettiert. Die Summe des zur Zeit t noch vorhandenen Nitroso- + Diazokörpers wird dann in den Farbstoff übergeführt, der nach 24 Stunden colorimetriert wird. Nach Durchführung der durch die Eigenfärbung der Zerfallslösung bedingten Korrektur erhält man die Kurve einer Reaktion erster Ordnung ohne Induktionszeit (Fig. 5), deren Halbwertszeit mit 61 min bei 25° der Umlagerung des Nitrosoacetanilids entspricht. Das Diazoacetat verschwindet also in einer im Verhältnis zur Umlagerung *sehr schnellen Reaktion*.

Die überraschende Konsequenz, daß das Diazoacetat schneller verschwindet, als der Stickstoff am Ende des Reaktionssystems in Erscheinung tritt, erweist sich als durch die Konzentrationsabhängigkeit bedingter Trugschluß. Die Bildung des Diazoacetats wurde in einer m/10 000-Lösung, das Verschwinden der kupplungsfähigen Form in einer m/1000-Lösung gemessen; die Verfolgung der Stickstoffentbindung mit der manometrischen Methodik erfordert dagegen m/10-Nitrosoacetanilidlösungen. Es läßt sich nachweisen, daß die beim Zerfall entstehende Essigsäure den Bruttoumsatz verlangsamt.

Führt man nämlich den Zerfall in benzolischer Lösung durch, die schon zu Beginn m/6 an Essigsäure ist, dann steigt die Halbwertszeit der Stickstoffentwicklung von 78 auf 160 Minuten. Der Essigsäureeffekt ist schwer quantitativ zu erfassen, da als Nebenreaktion die Abspaltung der Nitrosogruppe auftritt und das gebildete NO die Messung verfälscht.

Die Geschwindigkeit der Tautomerisierung des Nitrosoacetanilids zum Diazoacetat wird durch Essigsäurezusatz nicht beeinflusst, wie eine eigene colorimetrische Meßreihe der Azokupplung zeigt. Die Essigsäure muß also auf der Stufe des Diazoacetats in eine Reaktion eintreten, die

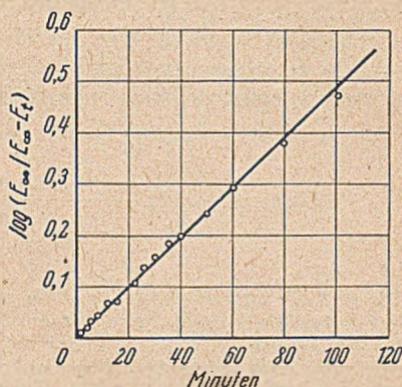


Fig. 5

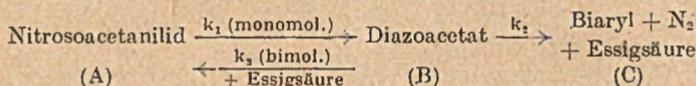
²³) Die Literatur bietet Beispiele auch für Acylwanderungen vom Sauerstoff an den Stickstoff: Böttcher, B. 16, 629 (1883); J. H. Ransom, B. 33, 199 (1900); K. v. Auwers und Eckardt, A. 359, 36 (1908); 365, 278, 291 (1909); K. v. Auwers, B. 47, 1297 (1914); K. v. Auwers, E. Hilliger und E. Wulf, A. 429, 214 (1922).

langsam ist gegenüber der Farbstoffkupplung, aber genügend schnell, um mit der irreversiblen Radikalreaktion in Konkurrenz zu treten. Der Mehrdeutigkeit des kinetischen Hemmungseffektes entsprechend läßt sich nur sagen, daß das Diazoacetat durch Essigsäure in umkehrbarer Reaktion in eine der Radikalreaktion nicht zugängliche Form übergeführt wird. Eine Rückbildung von Nitrosoacetanilid in einer bimolekularen Reaktion mit Essigsäure stellt die einfachste Möglichkeit dar.



Der reversible Übergang des *sym*-Diazoacetats in die *anti*-Verbindung in einer bimolekularen Substitution bietet eine stereochemische Interpretation des Effekts. Eine dritte Möglichkeit schließlich ist eine Förderung der elektrolytischen Dissoziation des kovalenten Diazoacetats durch einen bimolekularen Chemismus; einem zugunsten des Diazoniumacetats verschobenen Gleichgewicht im unpolaren Lösungsmittel stehen allerdings thermodynamische Bedenken entgegen.

Die erste Deutung führt zu folgendem kinetischen System:



Die auf der zweiten Reaktionsstufe entstehende Essigsäure fördert die Umkehr der ersten. Da $k_2 \gg k_1$, wird der den Umsatz verlangsamende Stoff in monomolekularer Reaktion gebildet. k_3 muß recht groß sein, damit sich der Umsatz der zweiten Stufe merklich vermindert. Für die Änderung der Diazoacetatkonzentration gilt: $dB/dt = k_1[A] - k_3[B][C] - k_2[B]$. Wir haben auf die Integration verzichtet und uns mit einer qualitativen Diskussion der Funktion begnügt.²⁴⁾ Es läßt sich zeigen, daß für die Freisetzung des Stickstoffs die Reaktion erster Ordnung bezogen auf Nitrosoacetanilid, also $dC/dt = k_p[A]$, eine gute Näherung darstellt. k_p , die azotometrisch gemessene RG-Konstante, ist eine Funktion von k_1 , k_2 und k_3 ; erfahrungsgemäß übt die langsamste Stufe mit k_1 den größten Einfluß aus.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Zerfalls läßt an der den Umsatz bestimmenden Stufe keinen Zweifel. Die Aktivierungsenergie der Stickstoffentwicklung in Benzol wird zu 22,0 kcal²⁵⁾ gefunden; die bei der Umlagerung des Nitrosoacetanilids in das Diazoacetat zu überwindende Energieschwelle wird mit Hilfe der Azokupplung zu 22,1 kcal gemessen.

Die gegebene Deutung der Konzentrationsabhängigkeit des Nitrosoacetanilid-Zerfalls läßt sich durch weitere kinetische Daten erhärten. Wie die Tab. 3 lehrt, besteht im Gegensatz zu Benzol und anderen un-

²⁴⁾ Die Differentialgleichung läßt sich auf die Form bringen: $f'' + f'f + f' + f = 0$.

²⁵⁾ Ausgezeichnete Übereinstimmung mit E. C. Butterworth und D. H. Hey, Soc. 1938, 116, die 22 kcal angeben.

polaren Lösungsmitteln in Pyridin eine Abhängigkeit von der Konzentration nicht; Azokupplung und Stickstoffentwicklung sind in diesem Lösungsmittel für Nitrosoacetanilid wie auch für Nitrosopropionanilid gleich schnell. Pyridin als Base bindet die Säure, läßt also die bimolekulare Hemmungsreaktion nicht zum Zug kommen; das Acetation ist offensichtlich an der Inhibition unbeteiligt. Mit zunehmender Polarität des Lsm. scheint die Differenz der beiden RG-Konstanten immer geringer zu werden; die Ursache ist noch unklar. Lehrreich ist der Fall des Nitrosoformanilids, bei dem auch in Benzol die colorimetrische und die azotometrische Methode den gleichen Wert liefern. Die Umlagerung in

Tab. 3. Vergleich der colorimetrischen und azotometrischen Meßergebnisse

Nitroso-acyl-anilid	Lösungsmittel	T.	Halbwertszeit in min der	
			Azokupplung	N ₂ -Entwicklg.
Nitrosoacetanilid	Benzol	20°	114	146
	Benzol	25°	60	78
	Benzol	30°	32	42
	Pyridin	25°	58	57,5
	Nitrobenzol	25°	59	70
	Cyclohexen	25°	64	70
	Methanol	25°	67	69
Nitrosoformanilid	Benzol	50°	45	44
Nitrosopropionanilid	Benzol	20°	37	42
	Pyridin	20°	36	37

das Diazoformiat erfolgt bei 20° 55mal langsamer als die des Acetylkörpers. Bei 50°, wo die Tautomerisierung bequem meßbar ist, ist die Radikalreaktion so schnell, daß das entstehende Diazoformiat sofort zersetzt wird, ohne daß die bimolekulare Rückreaktion zu konkurrieren vermöchte.

Die Zerfallskinetik des Nitrosoacetanilids²⁶⁾ wird also im wesentlichen von der *Bildung der für Azokupplung und Radikalreaktion verantwortlichen Form* diktiert. Die Lösungsmittel-Unabhängigkeit des Zerfalls geht auf die der Isomerisierungsreaktion zurück, wofür Tab. 4 Zeugnis ablegt. Änderungen der Acylkomponente beeinflussen die Zerfallsgeschwindigkeit der Nitroso-acyl-arylamine stärker als solche des Arylrestes²⁷⁾. Das ist kein Beweis für die Homolyse, sondern charakterisiert nur die Umlagerung, wie demnächst näher ausgeführt wird.

²⁶⁾ Von D. H. Hey und W. A. Waters, Soc. 1948, 882, als „the crucial evidence for the existence of free aryl radicals“ bewertet.

²⁷⁾ W. S. M. Grieve und D. H. Hey, Soc. 1935, 689; E. C. Butterworth und D. H. Hey, Soc. 1938, 116.

Die unmeßbar schnelle Azokupplung des Benzoldiazoacetats ermöglicht uns die Messung der Geschwindigkeit der wirklichen Radikalreaktion, der Phenylierung des Lösungsmittels, die eine pseudomolekulare Reaktion ist (k_2 im Schema von S. 148).

Tab. 4. Umlagerung des Nitrosoacetanilids in Benzoldiazoacetat in verschiedenen Lösungsmitteln

Halbwertszeit in min für die Kupplung mit β -Naphthol bei 25°			
Benzol	60	Cyclohexan	66
Nitrobenzol	59	Methanol	67
Pyridin	58	Äthanol	58
Cyclohexen	64	Aceton	70

Eine sehr verdünnte, wenige Minuten alte Lösung von Nitrosoacetanilid in Benzol wird zu genau fixierter Zeit mit β -Naphthollösung versetzt, die einsetzende Azokupplung colorimetrisch verfolgt. Die in Fig. 6 gezeigte Extrapolation auf die Sekunde des Eintragens der Kupplungskomponente gestattet die Errechnung der zu diesem Zeitpunkt vorhandenen Diazoacetatmenge. Da in der verdünnten Lösung die bimolekulare Rückreaktion vernachlässigt werden kann, ist aus der Diazoacetatkonzentration unmittelbar das Verhältnis der RG-Konstanten $k_1 : k_2$ zu erschließen.

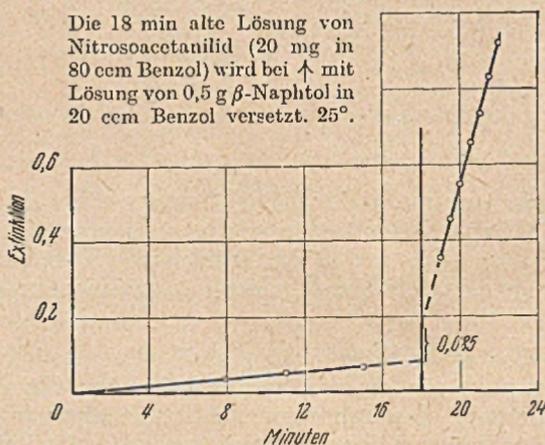


Fig. 6
Bestimmung der Konzentration an Diazoacetat.

Die Integration der Differentialgleichung des vereinfachten Systems $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ergibt: $k_1 B + k_1 A_0 e^{-k_1 t} = k_2 B + k_1 A_0 e^{-k_1 t}$. $B =$ Konz. des Diazoacetats $= 0,104$ mg/100ccm (die Extinktion von 0,085 entspricht einem Gehalt von 1,58 mg Benzol-azo- β -naphthol/Liter $= 0,104$ mg Diazoacetat/100 ccm). $A_0 =$ Anfangskonz. von Nitrosoacetanilid $= 20$ mg/100 ccm; $t = 18$ min; $k_1 = 0,0116$. Einsetzen führt zu $k_2 = 1,85 \text{ min}^{-1}$.

Für die Radikalreaktion des Benzoldiazoacetats ergibt sich die Zeit des halben Umsatzes zu größenordnungsmäßig 20 Sekunden. Allerdings ist die Streuung der Werte verschiedener Messungen so groß, daß die Prüfung der Lösungsmittelabhängigkeit der Radikalreaktion auf diesem Wege wenig Erfolg verspricht.

III. Der Metalleffekt

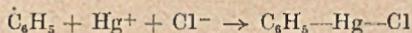
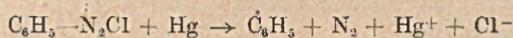
In ihm sehen die englischen Autoren das zweite Beweisstück für das Auftreten freier Radikale.

Daß die Ionisierung von Metallen in Zerfallslösungen von Nitrosoacetanilid oder Benzoldiazoniumchlorid nicht auf eine Abfangreaktion gegenüber den freien Acetoxyradikalen bzw. Chloratomen zurückgeht, lehren am deutlichsten Waters eigene Experimente. Benzoldiazoniumchlorid zerfällt in Aceton erst oberhalb 50° unter Stickstoffentwicklung. Bei Zusatz der gepulverten Metalle Te, Mn, Fe, Cu, Ag, Au, Hg wird schon in der Kälte Stickstoff freigesetzt; Antimonpulver und Zinkstaub lösen schon bei 0° kräftige Reaktion aus. Die Metalle treten also nicht lediglich mit den Produkten der Spontandissoziation in Reaktion, sondern lösen *aktiv* mehr oder weniger energisch die Spaltung erst aus. Wir sehen in den Metallen Elektronendonatoren, die der kovalenten Diazoverbindung durch Anbieten eines Elektrons die Spaltung energetisch erleichtern gemäß



Statt zweier energiereicher Radikale entstehen jetzt Radikal + Ion, was einer Verminderung der Dissoziationsarbeit gleichkommt²⁸⁾.

Auch die Bildung der metallorganischen Verbindungen aus Hg, Sn, As, Sb, Se, Te in den Zersetzungslösungen bietet keine Deutungsschwierigkeiten. Die Dissoziation wird an der Oberfläche des Metalls durch den Elektronenübergang induziert; dem Phenylradikal bietet sich in der adsorptiven Bindung an das Metall sofort die Reaktionschance mit den Metallatomen oder Metallionen gemäß dem elektrophilen Charakter des Radikals:



Diese Dissoziationserleichterung durch Elektronenübergang stellt ein allgemeingültiges Prinzip dar, wie viele Beispiele induzierter Dissoziationsreaktionen zeigen^{29,30)}.

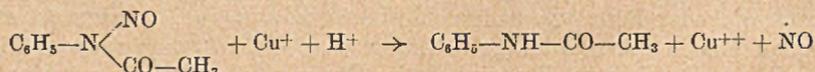
²⁸⁾ Soc. 1939, 864 diskutiert W. A. Waters den katalytischen Metalleffekt entsprechend, ohne die induzierende Wirkung der Metalle zu verallgemeinern.

²⁹⁾ F. Haber und J. Weiß, Proc. Roy. A. 147, 333 (1934); J. Weiß, Natw. 23, 64 (1935); Trans. Far. Soc. 31, 1547 (1935).

³⁰⁾ W. Kern, Makromol. Chem. 1, 209 (1948).

Der Elektronenübergang ermöglicht auch Spaltungsreaktionen, die spontan thermodynamisch unmöglich sind. Ein triviales Beispiel bietet die durch Metalle ausgelöste Dissoziation des Triphenyl-chlor-methans im organischen Solvens: $\text{Tr-Cl} + \varepsilon(\text{Zn}) \rightarrow \text{Tr} + \text{Cl}^- + \text{zn}^+$. Weitere Beispiele sind die Diphenylbildung bei der Herstellung von Phenylmagnesium-bromid, die Ullmannsche Biarylsynthese u. a.

Bei Versuchen zur katalytischen Beeinflussung der Tautomerisierung des Nitrosoacetanilids stießen wir auf einen ähnlichen Effekt. Eine Lösung des Nitrosokörpers in Pyridin wird bei 0° durch Cuprosalz in heftiger Reaktion zersetzt nach



Die analoge Begleitreaktion bei der Einwirkung von Zinkstaub, Magnesium und anderer Metalle erschwerte das Studium der Reaktion des Diazoacetats mit Metallen derart, daß an eine kinetische Auswertung nicht zu denken ist.

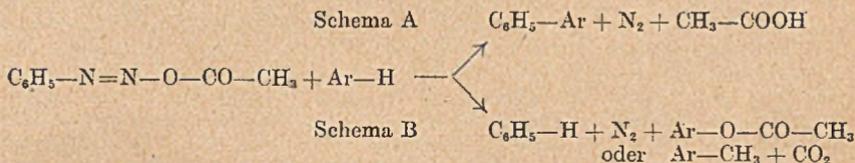
IV. Über den Chemismus der Phenylierungsreaktion

Die Klarstellung der Zerfallskinetik des Nitrosoacetanilids lieferte zum Mechanismus der Phenylierungsreaktion streng genommen nur einen negativen Beitrag; ein Beweisstück für die Freie-Radikal-Hypothese ist gefallen. Zwar ist die RG der Phenylierung meßbar, aber so wenig genau, daß die vom kryptoradikalischen Mechanismus geforderte Abhängigkeit vom Lösungsmittel schwerlich nachprüfbar ist. Wir werden versuchen, das erstrebte Ziel mit einer anderen Methodik zu erreichen, die den Bedingungen der von H. Meerwein³¹⁾ durchgeführten Radikaladditionen von Diazoverbindungen an ungesättigte Carbonylverbindungen entspricht. Dieser Autor arbeitet mit dem System Benzoldiazoniumchlorid + Natriumacetat in wäßrigem Aceton und konstatiert qualitativ eine Abhängigkeit der RG von der Natur der ungesättigten Verbindung.

Es soll versucht werden, das auf S. 142 illustrierte Schema des Feldmechanismus etwas zu detaillieren. Die Gleichzeitigkeit der Spaltung der alten und Schließung der neuen Bindungen, richtiger gesagt, die Annahme eines durch Resonanz stabilisierten Übergangszustandes, vermag die Dissoziationsarbeit im Vergleich mit einer normalen Spaltung

³¹⁾ H. Meerwein, E. Büchner und K. v. Emster, J. pr. Ch. 152, 237 (1939); s. a. C. F. Koelsch und V. Bockelheide, Am. 66, 412 (1944). Die letzterwähnten Autoren interpretieren mit Mech. über freie Radikale, geben aber an, daß die unterschiedliche RG auf intermediäre Komplexbildung hinweist.

in freie Radikale merklich zu verkleinern. In seiner allgemeinen Form bietet dieses Schema aber keine Erklärung für den einsinnigen Reaktionsverlauf innerhalb des Komplexes. Neben die Bildung von Phenylaryl und Essigsäure sollte ein zweiter Reaktionstypus treten, bei dem das Acetoxyl als solches oder als Methyl den Kern substituiert, der radikalische Phenylrest sich des Wasserstoffs bemächtigt:



Modellreaktionen zeigen uns ja sowohl die Fähigkeit des Acetoxyls bzw. Methyls zur Kernsubstitution als auch die Wasserstoffaffinität des Phenyls.

Ein sorgfältig aufgearbeiteter Versuch der Pyridin-Phenylierung mit Nitrosoacetanilid lieferte die nach den Schemata A und B zu erwartenden Produkte Phenyl-pyridin und Benzol im Molverhältnis 120 : 1. Das Benzol wurde aus der Reaktionslösung mit Cyclohexan als Schlepper herausdestilliert, nach einem für die quant. Bestimmung ausgearbeiteten Verfahren als Dinitrobenzol gewogen. Ob die geringe Benzolbildung wirklich auf Schema B zurückgeht, kann nicht als erwiesen gelten, da analoge Versuche der Benzolphenylierung nicht zu Phenolacetat führten; die Möglichkeit der Methylierung des Benzols bzw. Pyridins wurde noch nicht experimentell geprüft³²⁾.

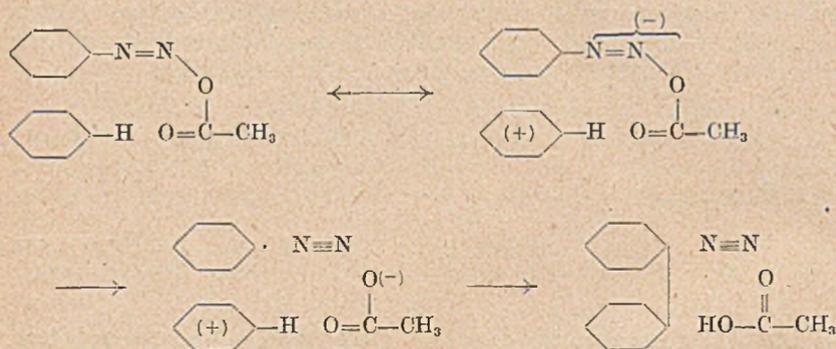
Sowohl der ungewöhnlich hohen Essigsäureausbeute, die in Modellreaktionen des Acetoxyls kein Analogon findet, als auch der einseitigen Festlegung auf den Reaktionsweg A trägt die nachstehend beschriebene Stufenfolge von Reaktionsschritten innerhalb des Komplexes Rechnung. Des spekulativen Charakters eines solchen Reaktionsverlaufs, der einstweilen nur eine mögliche, keine zwangsläufige und bewiesene Deutung darstellt, sind wir uns bewußt.

Die Molekülverbindungen von Polynitroverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen faßt J. Weiß³³⁾ als das Ergebnis eines Elektronenübergangs vom Kohlenwasserstoffmolekül zur Polynitrokomponente auf. Die univalente Ladungsverschiebung führt zu Radikationen mit Semichinonresonanz, die die radikalische Valenz stabilisiert und die Farbe bedingt. Der Ionen- bzw. Salzcharakter der Molekülverbindungen gibt sich in Dipolmoment und elektrischer Leitfähigkeit zu erkennen. Die physikal. Messungen sprechen allerdings weniger für einen vollständigen Elektronenübergang als für eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons hüben und drüben.

³²⁾ Nach J. W. Haworth und D. H. Hey, Soc. 1940, 361, führt die Reaktion von Dinitroso-diacetyl-p-phenylendiamin in Benzol neben Terphenyl zu etwas Diphenyl; nach dem korresp. Rk. prod. wurde nicht gefahndet.

³³⁾ Soc. 1942, 245; 1943, 462.

Es mag plausibel erscheinen, daß dem labilen Diazoacetat bei der Komplexbildung mit dem aromatischen Lösungsmittel eine ähnliche Resonanzstabilisierung zuteil wird:



Nach vollzogenem Elektronenübergang führt jetzt die Lokalisierung der negativen Ladung des Diazoacetatanions auf den Acetoxyrest zu dessen Ablösung vom Stickstoff, damit zur irreversiblen Spaltung. Die Bildung des Stickstoffmoleküls und des Acetat-ions sind die treibenden Kräfte für den Zerfall des Komplexes. Das Phenylradikal vereinigt sich mit dem Benzolkation zu Diphenyl; das frei werdende Proton wird vom Acetat aufgenommen. Alle diese Stufen stellen im wesentlichen Ladungsverschiebungen dar, die so schnell zu erfolgen vermögen, daß die neuen Bindungen praktisch gleichzeitig, jedenfalls vor dem Auseinanderfliegen der Spaltstücke, geschlossen werden. Die energetische Bedeutung dieses Umweges gegenüber einer echten unimolekularen Homolyse des Diazoacetats darf man wohl in der im Vergleich zum Acetoxyradikal größeren Resonanzstabilisierung des Kohlenwasserstoff-Radikalions erblicken, was einer Verminderung der Dissoziationsarbeit gleichkommt.

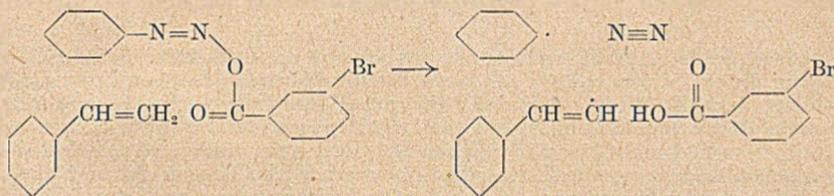
Die bislang unverständliche Beschränkung der Reaktionsvielfalt des Acetoxyls auf die Bildung von Essigsäure wird jetzt klar; der Acetoxyrest wird als energiearmes *Acetation* abgelöst! Dem Elektronenübergang als die Dissoziation erleichterndem Prinzip begegneten wir ja schon bei der Diskussion des Metalleffektes.

Der vorgeschlagene Mechanismus — wir sehen in ihm nur eine Arbeitshypothese — läßt voraussehen, daß eine aromatische Verbindung um so leichter phenyliert wird, je tiefer ihr Ionisationspotential liegt. Die eingangs erwähnte bevorzugte Phenylierung des Bicyclus im Gemisch Benzol-Naphtalin steht im Einklang mit dieser Forderung und findet in der Bildung eines stabilen Naphtalin-pikrats ihre Parallele. Der Befund besitzt allerdings keine Beweiskraft, da nach den Berechnungen von Wheland³⁴⁾ das Naphtalin der radikalischen ebenso wie der polaren Substitution leichter zugänglich ist als das Benzolsystem. Weitere Konkurrenz-Phenylierungen mit Diazoacetat, die sich in Arbeit befinden, müssen über die Reaktivitätsunterschiede der aromatischen Verbindungen Aufschluß geben.

Die Arbeiten des letzten Jahrzehnts zur Olefinpolymerisation, deren Radikalmechanismus außer jedem Zweifel steht, haben gezeigt, daß die Polymerisationszündung geradezu als Test³⁴⁾ für das Auftreten freier Radikale verwendet werden kann. Die Nitroso-acyl-arylamine teilen nun mit den Peroxyden die Fähigkeit, die

³⁴⁾ Siehe z. B. H. W. Melville, *Nature* **160**, 778 (1947).

Polymerisation der Olefine auszulösen. Unsere Arbeitshypothese stößt auch hier nicht auf ernste Widersprüche; sie wird im Gegenteil einigen bisher unverständlichen Experimentalbefunden gerecht. A. T. Blomquist, J. R. Johnson und H. Y. Sykes³⁵) bedienten sich mit Brom markierter Nitroso-acyl-arylamine als Initiatoren der Vinylpolymerisation. Nur wenn der Arylaminrest bromhaltig war, fand sich das markierende Heteroatom in der Endgruppe des Polymeren, nicht dagegen bei Verwendung einer bromierten Acylkomponente (Nitroso-m-brombenz-anilid führt zu m-Brombenzoesäure neben bromfreiem Polymeren). Dem Säurerest-Radikal darf man aber keineswegs die Affinität zum Olefinmolekül absprechen, beruht doch die technisch bedeutsame Zündung mit Diacylperoxyden lediglich auf der Anlagerung des Acyloxyradikals an die Olefinmolekel, wie zahlreiche Versuche mit markierten Peroxyden zeigen³⁶). Ebenso wie bei der Phenylierungsreaktion muß also auch hier dem Säurerest des Aryl-diazoesters der Übergang in das Anion vorbestimmt sein. Nimmt man auch hier eine analoge Komplexbildung mit dem Olefin, etwa dem Styrol, an, mit Elektronenübergang und Spaltung anschließend, dann ergibt sich folgender Unterschied zur normalen Phenylierung: Das Styrolkation, das nach Entzug eines Protons in das Styryl-radikal überzugehen vermag, vereinigt sich nicht mit dem radikalischen Aryl; innerhalb des solvatisierten Komplexes addieren sich beide Radikale an Styrolmolekeln, womit die radikalischen Valenzen räumlich getrennt sind und das weitere Kettenwachstum zwei Makromoleküle aus dem primären Zündkomplex hervorgehen läßt.



Der kryptoradikalische Zerfallsmechanismus des Benzoldiazo-acetats ist zunächst auf die Phenylierung aromatischer Verbindungen zu beschränken. Die Einbeziehung aliphatischer Lösungsmittel in das Versuchsmaterial muß lehren, wie weit hier der Hey-Waters-Mechanismus Gültigkeit besitzt. Das von Waters³⁷) beobachtete Auftreten von Kohlendioxyd — Mengenabgaben liegen nicht vor — bei der Zersetzung von Nitrosoacetanilid in Acetanhydrid, Tetrachlor- und Schwefelkohlenstoff spricht für eine zumindest teilweise Beteiligung freier Radikale.

Das unserer Arbeitshypothese zugrunde liegende Prinzip des Elektronenübergangs unter Bildung semichinoider radikalionischer Strukturen wurde schon mehrfach zur Klärung von Reaktionsmechanismen herangezogen³⁸). Die weitere Arbeit muß zeigen, ob über die labilen

³⁵) Am. 65, 2446 (1943).

³⁶) W. Kern und H. Kämmerer, J. pr. Ch. 161, 81, 289 (1942); Makromol. Ch. 2, 127 (1948); Ch. C. Price, et al., Am. 63, 2798 (1941); 64, 1103 (1942); 65, 517 (1943); P. D. Bartlett und S. Cohen, Am. 65, 543 (1943); L. Horner und H. Pohl, A. 559, 48 (1948).

³⁷) Sec. 1937, 113.

³⁸) Diensynthese: R. B. Woodward, Am. 64, 3058 (1942); Alternierender Effekt bei der Mischpolymerisation: P. D. Bartlett und K. Nozaki, Am. 68, 1495 (1946); F. R. Mayo, F. M. Lewis und C. Walling, Am. 70, 1529, 1537 (1948).

Diazoverbindungen hinaus auch für andere Radikalsubstitutionsphänomene sich diese Hypothese von Wert erweist. Eine Reihe von Reaktionseigentümlichkeiten der Diaroylperoxyde widerspricht ebenfalls dem konsequenten Schema einer Dissoziation in freie Radikale²¹⁾. Die Arbeiten von R. B. Sandin³⁹⁾ zum Zerfall der Jodoniumverbindungen finden vielleicht mit dem diskutierten Prinzip erstmalig eine befriedigende Deutung.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland gebührt unser Dank für zahlreiche klärende Aussprachen sowie für die Förderung und das stete Interesse, das er vorliegender Arbeit entgegenbrachte. Herrn Prof. Dr. F. Lynen danken wir für das kinetische Schema betreffende Ratschläge. Bei der Durchführung der Versuche unterstützte uns Fräulein L. Krause.

V. Versuchsteil

Zerfall des Nitrosoacetanilids in Benzol in Gegenwart von p-Benzo-chinon

Orientierende Versuche ergaben, daß das Ausmaß der Stickstoff liefernden Zersetzung durch Zugabe von Chinon nicht beeinflußt wird. Die Phenylierung des Chinons, nach H. Wieland und K. Heyman⁴⁰⁾ sowie nach Kvalnes⁴⁰⁾ eine typische Radikalsubstitution, findet auch mit Nitrosoacetanilid statt. Auch wenn Nitrosoacetanilid und Chinon in molaren Mengen Verwendung fanden, liefert die Wasserdampfdestillation der Zersetzungslösung erhebliche Mengen Chinon zurück. Die Isolierung des Phenylchinons sowie des Chinhydrons gelingt nur beim Arbeiten mit Chinonüberschuß und bei schonender Aufarbeitung.

2 g Chinon werden in 40 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und mit 1 g trockenem Nitrosoacetanilid versetzt. Schon nach kurzer Zeit setzt starke Verfärbung und Stickstoffentwicklung ein. Durch Einstellen in Wasser von 20° wird die Temperatur konstant gehalten. Nach 24 Stunden hat sich aus der dunkelbraunen klaren Lösung eine kleine Menge hellen amorphen Materials ausgeschieden, das kein Hydrochinon enthält (Benzol. Chinhydronlösungen scheiden zuweilen das schwer lösliche Hydrocalcium aus). Die benzolische Lösung wird mit Wasser durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdünnen mit weiteren 25 ccm Benzol nimmt man an einer 10 cm langen Aluminiumoxydsäule eine Vorreinigung vor und wäscht gut mit Benzol nach. Aus einem Bad von 30° wird i. V. auf ein Volumen von 7 bis 8 cm eingengt. Nach 24 Stunden Stehen im Eisschrank hat sich eine kleine Menge schwarzer glänzender Kristalle abgeschieden: 1,4 mg vom Schmp. 152—160°. Das Fehlen einer Depression in der Mischung mit Chinhydron (Schmp. 171°) macht unreines Chinhydron wahrscheinlich. Ausbeute 0,2 % d. Th., ber. auf Zerfall des Nitrosoacetanilids in freies Phenylradikal, das bei der Phenylierung ein H freisetzt.

Beim Einengen der Mutterlauge auf ein kleines Volumen kristallisieren gelbe Nadeln aus, die nach Trocknen an der Luft bei 85—100° schmelzen (220 mg). Es liegt ein Gemisch von Chinon und Phenylchinon vor, aus dem die leichtflüchtige

³⁹⁾ R. B. Sandin et al., Am. 61, 2944 (1939); 69, 1150 2253 (1947).

⁴⁰⁾ D. E. Kvalnes, Am. 56, 2478 (1934).

Komponente durch 48stündiges Aufbewahren im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure entfernt wird. Zurück bleiben 153 mg *Phenylchinon* vom Schmp. 109—112°. Die zur Trockne gebrachte benzolische Mutterlauge liefert aus wenig Alkohol eine zweite, weniger reine Fraktion; nach der Entfernung des Chinon 190 mg vom Schmp. 98—108°. Aus Alkohol kristallisiert das Phenylchinon in gelben Tafeln vom Schmp. 112—115° (Literatur 114°), ohne Depression mit einem nach Kvalnes⁴⁰) bereiteten Präparat. Ausbeute 30% d. Th. bezogen auf Nitrosoacetanilid.

Die Chinhydronausbeuten bei mehreren Versuchen betragen 1—4 mg. Eine Phenylierung von 2-Methyl-1,4-naphtochinon war nicht zu erzielen.

Azokupplung des Nitrosoacetanilids mit β -Naphтол

0,55 g β -Naphтол p. a. werden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 600 mg trockenem Nitrosoacetanilid versetzt. Die Lösung färbt sich im Laufe weniger Minuten rot ohne jegliche Stickstoffentwicklung. Nach 10 Minuten beginnt die Kristallisation des Azofarbstoffs in roten Nadeln und Blöckchen. Nach 24 Stunden Stehen bei Raumtemperatur wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen: 833 mg vom Schmp. 132—133°. Einengen der Mutterlauge liefert weitere 42 mg vom Schmp. 130—132°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 133°, was dem höchsten Schmp. der Literatur für Benzol-azo- β -naphтол entspricht. Ausbeute 875 mg = 96% d. Th.

Zur Gehaltsbestimmung von Nitrosoacetanilid-Präparaten ist Methanol als Lsm. noch bequemer, von dem 1 ccm nur 2,3 mg des Farbstoffs löst (3,6 mg/ccm Äthanol). Mit frischen, erst wenige Stunden alten, im HV getrockneten Präparaten des Nitrosokörpers lassen sich Ausbeuten bis zu 98% an Farbstoff erzielen.

Nicht minder bequem ist die colorimetrische Gehaltsbestimmung, 10 mg des Farbstoffs in 1 l Benzol ergeben in 10 mm-Küvette im Zeiss-Pulfrich-Photometer mit Filter S50 eine Extinktion von 0,540. Zur Gehaltsbestimmung löst man 10,0 mg des Präparats in 10 ccm Benzol, pipettiert schnell 2 ccm davon in eine Lösung von 400 mg β -Naphтол in 80 ccm Benzol, füllt mit Benzol auf 100 ccm auf. Nach 24 Stunden Stehen wird die Extinktion bestimmt.

Bei einem Ansatz von 0,6 g β -Naphтол und 600 mg Nitrosokörper in 30 ccm Benzol bleibt der Azofarbstoff in Lösung. Es wird ausgezogen mit 2n-Natronlauge, mit Wasser gewaschen, getrocknet, Benzol abdestilliert, der Rückstand aus 20 ccm siedendem Alkohol kristallisiert. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge 856 mg Farbstoff vom Schmp. 132—133°.

Umlagerung und Azokupplung sind nur von geringer Wärmetönung begleitet; eine an Nitrosoacetanilid 10proz. Lösung zeigt nur unbedeutende Temperaturerhöhung. Ohne β -Naphтолzusatz erhitzt sich eine Zerfallslösung gleicher Konzentration spontan zum stürmischen Sieden.

Die Lösung von 2,3-Oxy-naphthoesäure und Nitrosoacetanilid in Pyridin hat nach 24 Stunden den Azofarbstoff in dunkelroten, bronzeglänzenden Nadeln abgeschieden.

Nitrosoacetanilid und Pikrinsäure in Benzol

0,9 g Pikrinsäure werden in 18 ccm Benzol gelöst. Auf Zusatz von 600 mg Nitrosoacetanilid hin setzt nach wenigen Minuten die Kristallisation des *Diazoniumpikrats* ein. Nach einigen Stunden ist die Lösung zum Kristallbrei erstarrt. Nach Absaugen, Auswaschen mit Benzol und Trocknen an der Luft 1,050 g Benzol-

diazonium-pikrat, entsprechend 86% d. Th. Die restlichen 14% werden in einer Nebenreaktion verbraucht, vermutlich der säurekatalysierten Entnitrosierung.

Durch gravimetrische Bestimmung des Diazoniumpikrats läßt sich die Tautomerisierung in ihrem zeitlichen Ablauf verfolgen, worüber demnächst berichtet wird.

Das Benzol-diazonium-pikrat ist ein gefahrlos zu handhabender Stoff. Gelbe Nadeln, die gegen 90° verpuffen. Spontanexplosionen wurden nie beobachtet. Beim kräftigen Reiben mit Metallspatel mäßig rasche Zersetzung. Nach mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur färben sich die Kristalle oberflächlich grün.

Noch licht-, luft- und wärmebeständiger ist das aus Nitrosoacet-p-anisidid bereitete *p*-Nitrosyl-diazonium-pikrat: Zitronengelbe Nadeln, die bei 134° unter ruhiger Zersetzung schmelzen, auch beim schroffen Erhitzen nur gelinde verpuffen.

Die Reaktion von Benzoldiazoacetat mit Pikrinsäure ist schneller als die mit β -Naphтол. In Gegenwart von Pikrinsäure kommt es nicht zur Farbstoffbildung (Prüfung in Alkohol, wo Naphтол-pikrat löslich ist).

Zerfall von Nitrosoacetanilid in Pyridin⁴¹⁾

Die Lösung von 13 g Nitrosoacetanilid in 250 ccm Pyridin, das zuvor durch azeotrope Destillation mit Cyclohexan von Benzol und Wasser befreit wurde, läßt man 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Zersetzungslösung wird mit 6mal 20 ccm Cyclohexan destilliert, bis die Siedetemperatur jeweils 88° erreicht. Das als Vehikel dienende Cyclohexan war durch erschöpfende Behandlung mit heißer Nitriersäure von aromatischen Verunreinigungen befreit worden. Je 2 Destillate werden vereinigt, durch Ausschütteln mit verd. Salzsäure vom Pyridin befreit, mit Nitriersäure aus 14 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Salpetersäure ($d=1,52$) auf siedendem Wasserbad unter Rückfluß 20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis versetzt. Enthielt die Cyclohexanlösung größere Mengen Benzol, scheidet sich an dieser Stelle das Dinitrobenzol an der Phasengrenzfläche aus. Bei vorliegendem Versuch bleiben die Lösungen auch nach Stehen über Nacht klar. Die Cyclohexanschichten der drei Nitrierungen werden vereinigt, gewaschen, getrocknet, auf ein Volumen von einigen ccm eingeeengt. Auf Animpfen kristallisieren blaßgelbe flache Nadeln aus, die bei 83—87° schmelzen und mit reinem *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 90°) keine Depression ergeben; unter Aufarbeitung der Mutterlauge 56 mg.

Zur Trennung der basischen und neutralen Anteile wird die Pyridinlösung unter energischer Kühlung nach Zusatz von 50 ccm Chloroform mit halbkonz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt, wobei die Temperatur nicht über 15—20° steigt. Die Chloroformschicht wird abgetrennt, wiederholt mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand liefert bei der Dest. i. V. eine bescheidene Menge rötlichen Öls, das bei 150—200° (Bad) übergeht. Kein Destillat im Siedebereich des Phenylacetats. Auch der höhersiedende Anteil enthält keine nachweisbare Menge davon, da man nach Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Aufarbeitung nicht die Eisenchloridreaktion des Phenols beobachtet.

Die wäßrige Lösung der Basenchlorhydrate wird mit 50proz. Natronlauge stark alkalisch gemacht, die Pyridinphase abgehoben und mit festem Ätznatron getrocknet. Das Pyridin wird i. V. abdestilliert, der Rückstand aus dem Schwertkolben im Metallbad übergetrieben: Bei 130—160°/12 mm gehen 6,30 g eines gelben Öls über, in dem das Gemisch der drei Phenylpyridine vorliegt (53% d. Th.).

⁴¹⁾ Phenylierung des Pyridins und Trennung der Phenylpyridine: J. W. Haworth, I. M. Heilbron und D. H. Hey, Soc. 1940, 372.

Die Bestimmung kleiner Mengen Benzol in Pyridinlösung wurde vorher mit Kontrollversuchen erprobt. 100 ccm Pyridin werden mit 2,0 ccm Benzol versetzt, mit 4mal 20 ccm Cyclohexan azeotrop destilliert, die Destillate wie oben vom Pyridin befreit und nitriert. Das beim Versetzen mit Wasser auskristallisierende Dinitrobenzol wird nach Stehen bei 0° abgesaugt. Aus den 4 Destillaten wird erhalten: 1,78 g + 1,11 g + 0,50 g + 0,19 g m-Dinitrobenzol; zusammen 94% d. Th.

Zersetzung in Gegenwart von Zinkstaub

20 g Nitrosoacetanilid werden in 180 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 30 g Zinkstaub intensiv gerührt, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 13–15° gehalten wird. Innerhalb 3 Stunden entweichen 1350 ccm Gas (viel schneller als N₂-Entwicklung beim Zerfall ohne Zink), nach weiteren 24 Stunden noch 130 ccm Gas. Nach 2 Tagen Stehen wird vom Zinkschlamm abgessogen, dieser noch einmal digeriert. Die azeotrope Destillation mit Cyclohexan liefert 24 mg Dinitrobenzol. Nach Abdestillieren des Pyridins i. V. wird der Rückstand im Schmitt-Coutelle-Kolben bis 180° (Bad) im HV destilliert, wobei 9,7 g orangerotes Öl übergehen. Trennung der neutralen und basischen Anteile gestattet die Isolierung von 5,4 g Acetanilid Schmp. 113–114° durch Kristalle aus Benzol und 2,4 g Phenylpyridin nach Vakuumdestillation. Zinkstaub löst also überwiegend Entnitrosierung des Nitrosoacetanilids aus.

Die azotometrische Messung

Apparatur: 30-l-Thermostat mit Propellerrührer, 500-Watt-Tauchsieder und Kontaktthermometer mit 0,1°-Teilung, das eine Temperaturkonstanz von 0,01° gewährleistet. Als Reaktionsgefäße dienen 100-ccm-Langhalsrundkolben. Die Azotometer fassen 130 ccm Gas und tragen 0,2-ccm-Teilung. Absperrflüssigkeit: 50 proz. Natronlauge. Das Azotometer wird mit der Niveaubirne auf maximale Empfindlichkeit eingestellt. Das tote Volumen in Schlauchverbindungen usw. wird möglichst gering gehalten. Um auch die Anfangsphase der Stickstoffentwicklung möglichst sauber zu erfassen, sorgt man dafür, daß schon beim Verschließen des Reaktionsgefäßes im Azotometer die erste Gasblase austritt. Bei den Rührversuchen bedienen wir uns eines 30-Watt-Motors, der mit 600–800 Touren min⁻¹ rührt; Rührverschluß mit Quecksilber gedichtet.

Für die Messungen wurden reinste Lösungsmittel, Benzol nur thiophenfrei, verwendet, die unmittelbar vor der Messung mit Stickstoff durch Schütteln gesättigt wurden. Der Standardansatz beträgt 1,50 g Nitrosoacetanilid in 100 ccm Lösungsmittel. Es werden 190–210 ccm Stickstoff erhalten. Das Endvolumen, normalerweise nach 24 Stunden abgelesen, wurde auf die Temperatur des Messungsbeginns korrigiert. Im Falle des Eisessigs stellte sich der Endwert erst nach mehreren Tagen ein. Die Messungen in Benzol bei verschiedenen Temperaturen sowie in Pyridin wurden mehrfach durchgeführt. Die Einzelmessungen streuen im Bereich von etwa 3%. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte.

Bei den mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln wurde besonderer Wert auf die Trocknung des Nitrosoacetanilids gelegt. Nur im HV getrocknete Präparate, die sich völlig klar in Xylol lösen, werden für die Messung verwendet. Die Anwesenheit einer Wasserphase verlangsamt nämlich die Stickstoffentwicklung. In der intensiv gerührten Mischung von 70 ccm Benzol und 30 ccm Wasser bei 30° erhält man bei gutem monomolekularem Verlauf eine auf mehr als das Doppelte erhöhte Halbwertszeit. Ursache ist die rasche Einstellung eines Verteilungsgleichgewichts zwischen Diazoacetat in der benzolischen und Diazoniumacetat in der wäßrigen Phase.

Während die Rühr-Messungen sofort ausgewertet werden können, bedürfen die ohne Rührung durchgeführten der S. 146 erwähnten Korrektur, die durch die Stickstoff-Übersättigung bedingt ist.

Als Beispiel sei die Korrekturrechnung für die Zersetzung von Nitroso-*propionanilid* in Pyridin bei 20° herausgegriffen, bei der die N₂-Entwicklung um etwa 6 Minuten verspätet einsetzt (Fig. 7).

Für die korr. Kurve wird der Punkt 15 min/25,4 ccm als Nullpunkt der Zeit- und Volumenskala angenommen. Trägt man dann die Beziehung $\log(V_{\infty}/V_{\infty}-V_t)$ als Ordinate gegen die Zeit als Abszisse auf, zeigt sich, daß nur die Anfangswerte auf einer Geraden liegen, die höheren Werte nach unten abweichen. Der Endwert von 124,6 ccm muß also zu hoch sein, was in der langsamen Lösung der Übersättigung beim 24stündigen Stehen seine Ursache hat. Wenn man die für das Endvolumen 124,6 ccm zu erwartenden Werte nach der 1. bis 6. Halbwertszeit mit den zu diesen Zeiten gefundenen Werten vergleicht, ergeben sich die Sollwerte als zu hoch. Man verringert nun so lange das Endvolumen, bis die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte optimal ist, was hier bei 121 ccm erreicht ist. Trägt man unter Annahme dieses Endwerts wieder die Beziehung $\log(V_{\infty}/V_{\infty}-V_t)$ gegen t auf, so liegen jetzt alle Meßwerte auf einer Geraden, die die log-2-Linie bei 36,5 Minuten schneidet. Zu praktisch der gleichen Zeit des halben Umsatzes, nämlich 37 min, führt eine Rührmessung ohne jede Korrektur.

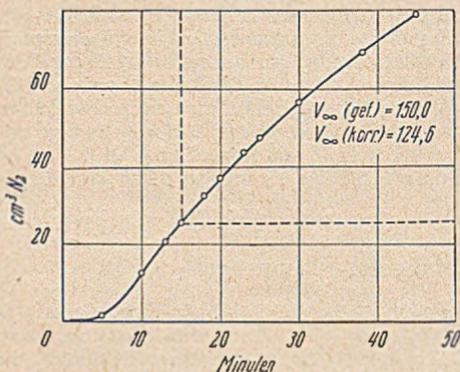


Fig. 7

Im Benzol als Lösungsmittel sind der Übersättigungseffekt und die Anlaufzeit erheblich größer.

Bei Verwendung frischer Nitrosoacetanilidpräparate enthalten die Zerfalls-lösungen nur recht kleine Mengen Acetanilid. Lediglich die Aufarbeitung des S. 147 erwähnten Versuchs in Benzol mit Eisessigszusatz lieferte 90 mg Acetanilid vom Schmp. 112° aus 1,5 g Nitrosokörper.

Die colorimetrische Verfolgung der Azokupplung des Nitrosoacetanilids

Die Messungen wurden ausgeführt mit einem Zeiß-Pulfrich-Photometer. Für die Kupplung mit β -Naphтол ist das Filter S50, für die Verfolgung der Bildung des 1-Benzol-azo-2,3-oxy-naphthoesäure das Filter S53 geeignet. Die Eigenfärbung des Nitrosoacetanilids ist in diesem Bereich und bei der geringen Konzentration — für die normale Messung werden 2 mg pro 100 ccm Lösungsmittel verwendet — zu vernachlässigen. Die Lösungen befanden sich in 100-cm-Meßkölden im auf 0,01° temperaturkonstanten Thermostaten. Für jede Einzelmessung wurde eine Probe entnommen, da wir nicht über wärmerегulierbare Küvettenhalter verfügten. Die Schichtdicke wurde stets so gewählt, daß der Meßwert in den Extinktionsbereich 0,3 bis 1,0 fällt. Als Vergleichsflüssigkeit diente stets das reine Lösungsmittel.

Die Konzentration der Kupplungskomponente ist nicht von Einfluß auf die Halbwertszeit der Farbstoffbildung. Messungen, bei denen 2 mg Nitrosoacetanilid in 100 ccm Benzol mit 2, 10, 40, 100, 400 und 1000 mg β -Naphthol zusammengebracht wurden, führten bei 25,0° zu Halbwertszeiten im Bereich von 58 bis 61 Minuten. Lediglich die Farbstoffausbeute (Endwert der Extinktion), die beim Versuch mit 100 mg β -Naphthol noch 100% beträgt, sinkt beim 2-mg-Versuch auf 94%. Bei Verwendung eines Unterschusses Naphthol folgt die Extinktion zuerst recht gut der normalen Kurve, zeigt dann an der Stelle des Naphtholverbrauchs einen scharfen Knickpunkt.

Bei der 2,3-Oxy-naphtoesäure beschränkt schon die Schwerlöslichkeit in Benzol (1,3mg/ccm bei 20°) die Konzentration der Kupplungskomponente.

Die Kupplung mit Phenol bedarf größerer Konzentrationen, da der Farbstoff wesentlich farbschwächer ist: 120 mg Nitrosoacetanilid und 800 mg Phenol in 100 ccm Benzol.

Der Prüfung der Lösungsmittelabhängigkeit dienten folgende Standardbedingungen: 2 mg Nitrosoacetanilid und 400 mg β -Naphthol in 100 ccm Lösungsmittel.

Die colorimetrische Restbestimmung

Wie auf S. 147 erwähnt, gestattet sie, das Verschwinden der kupplungsfähigen Form bei der Spontanzerersetzung des Nitrosoacetanilids zeitlich zu verfolgen.

60 mg Nitrosoacetanilid werden in 300 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst, die Lösung in den 25°-Thermostaten gebracht. In regelmäßigen Zeitabständen werden 5-ccm-Proben einpipettiert in kleine Flaschen, die 45 ccm einer 0,3proz. benzolischen β -Naphthollösung enthalten. Die Flaschen werden verschlossen und nach 24 Stunden mit Filter S50 und 5-mm-Küvette colorimetriert. Die so ermittelte Extinktion muß korrigiert werden nach der Eigenfärbung der Zersetzungslösung im Moment des Einbringens in die Naphthollösung. Diese Blindfärbungen werden ohne Verdünnung mit der 100mm--Küvette in ihrer Intensität bestimmt, der 20. Teil der Blindextinktion jeweils von der Extinktion der ausgekuppelten Lösung abgezogen. Man erhält so folgende Extinktionswerte, die der Summe des zur Zeit t noch vorhandenen Nitrosoacetanilids + Diazoacetat entsprechen:

t min	0	2	4	6	8	12	16
E_{S50}	0,553	0,538	0,523	0,509	0,498	0,474	0,467
t min	22	26	30	35	40	50	60
E_{S50}	0,430	0,407	0,384	0,364	0,349	0,315	0,284
t min	80	100	120	140	160		
E_{S50}	0,232	0,189	0,149	0,130	0,111		

Gravimetrische Bestimmung als Benzol-azo- β -naphthol

25-ccm-Erlenmeyer, die 1 g β -Naphthol in 15 ccm Methanol enthalten, werden in den 25°-Thermostaten eingestellt. Zur Nullzeit werden jeweils 800 mg Nitrosoacetanilid eingebracht, durch Bewegen des Kölbchens schnell gelöst; die Gefäßwänden werden mit 2 ccm Methanol nachgespült. Nach jeweils 10 Minuten wird mit Benzol-azo- β -naphthol angeimpft. 3 Minuten vor der Fixzeit werden die Suspensionen ständig leicht geschüttelt, um jede Übersättigung zu lösen. Zur Fixzeit gießt

man auf ein gewogenes, mit Methanol angefeuchtetes Filter, wäscht mit insgesamt etwa 20 ccm Methanol den Azofarbstoff auf dem Filter sorgfältig aus. Nach 24 Stunden Trocknen an der Luft werden die Filter gewogen. Die Farbstoffgewichte werden nach der Methanollöslichkeit (2,3 mg pro ccm Methanol bei 25°) korrigiert. Das Volumen des Filtrats wurde jeweils gemessen; für 17 ccm wird Vollsättigung (44 mg), für die Waschflüssigkeit Halbsättigung angenommen. Die Ergebnisse von 13 Messungen sind (Zeit in Minuten, Gewichte in mg):

t	20	25	30	40	50	60	80
G (gef.)	135,0	260,1	246,8	345,0	439,8	496,4	623,7
G (korr.)	195	318	309	406	509	560	691
t	100	120	140	160	24 h	24 h	
G (gef.)	739,6	817,5	867,0	927,9	1133,6	1136,7	
G (korr.)	808	888	938	994	1204	1208	

Trägt man die Beziehung $\log(G_{\infty}/G_{\infty}-G_t)$ gegen t auf, erhält man eine Gerade, der eine Halbwertszeit von 64 Minuten entspricht. Die colorimetrische Bestimmung mit 2 mg Nitrosoacetanilid und 4 mg β -Naphтол in 100 ccm Methanol ergibt eine Halbwertszeit von 67 Minuten.

(Abgeschlossen am 5. April 1949)

Ein schnell u. anhaltend wirkendes
ANTIASTHMATICUM



Asthmacoup

Neben pflanzlichen Wirkstoffen enthält jede
Tablette 0,05 g Ephedrin. hydrochloric.

Packung mit 10 Tabletten DM — 90 It. A: T. m. U.
20 1,55

Philochem G.m.b.H.
CHEM.-PHARM. FABRIK QUEDLINBURG



Höchsten Anforderungen
an Reinheit und Zuverlässigkeit entsprechen unsere

Reagenzien und Laborchemikalien

E. Merck

CHEMISCHE FABRIK • DARMSTADT

Liebigs Annalen, Band 1—557, geb.

Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft von 1890—1942, geb.

Beilsteins Handbuch, I., II., III. Reihe, geb.

Oppenheimers Handbuch der Biochemie der Menschen und der Tiere,
Band I—IX, Ergänzungswerk 1. und 2. Band.

Preisangebot an FRAU WILTRUD FISCHER, MÜNCHEN 8, Ismaningerstr. 2

CHEMIKALIEN

für Pharmazie und Technik

REAGENZIEN

in höchster Reinheit

FIXANAL-SUBSTANZEN

für die Maßanalyse

RIEDEL-DE HAËN A.-G.



SEELZE BEI HANNOVER

SÄURESCHUTZBAU
HOTTELET & CO. K.G.
BERLIN-ZEHLENDORF · MÖLLERPFAD 5 · TEL. 7 31 4 2 9