

## Synthese und Reindarstellung aliphatischer Di-isothiocyanate

Synthesis and Purification of Aliphatic Diisothiocyanates

HEINRICH BINDER und JOSEF TRITTHART

Institut für Organische Chemie der Universität  
Graz, Austria

(Z. Naturforsch. **28b**, 530-532 [1973];  
eingegangen am 12. März 1973)

Diamines, aliphatic diisothiocyanates, gas-chromatography

Zur Darstellung aliphatischer Isothiocyanate wird seit ANDREASCH<sup>1</sup> und KALUZA<sup>2,3</sup> die Reaktion eines primärenamins mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart wässriger Natronlauge verwendet. Das hierbei gebildete Natriumsalz der *N*-Alkyl-dithiocarbaminsäure (analog **3**) reagiert im nächsten Schritt mit Chlorameisensäureäthylester zum *N*-Alkylcarbäthoxydithiocarbamat (analog **6**). Letzteres zersetzt sich in der Wärme unter Bildung von Kohlenoxisulfid, Äthanol und dem entsprechenden Isothiocyanat (analog **8**) (für **3,6** und **8** siehe Formelschema 1 analog für Diamine). Nach diesem Verfahren sind aliphatische Mono-isothiocyanate in Ausbeuten um 70% zugänglich<sup>1-5</sup>. Nach dem gleichen Reaktionsschema gelingt die Darstellung aliphatischer Di-isothiocyanate (**8**) aus den entsprechenden Diaminen, doch sind die Ausbeuten um vieles schlechter<sup>6-8</sup>. Wohl finden sich in einem Handbuch<sup>4</sup> Vorschriften für Hexamethylendi-isothiocyanat mit besserer Ausbeute, doch fehlt die Angabe des Brechungsindex.

### Steigerung der Ausbeute

Als Ausgangspunkt für unsere Versuche dient die Arbeit von THORN und HUSTON<sup>6</sup>, in der die zu l.c.<sup>1</sup> analoge Synthese der niedrigen aliphatischen Di-isothiocyanate (s. Tab. I) mit Ausbeuten von 20 bis 50% unter Angabe experimenteller Details beschrieben ist. Durch Identifizierung der Nebenprodukte und Aufklärung der Reaktionswege bei dieser Synthese können die Gründe für die schlechte Ausbeute aufgezeigt und experimentelle Verbesserungen getroffen werden. Genannte Autoren<sup>6</sup> sehen in Selbstkondensation und Nebenreaktionen mit Verunreinigungen bei der Zersetzung von **6** die Ursache für die schlechte Ausbeute, sie nehmen daher eine schonende Zersetzung und gleichzeitige Destillation in einer Molekulardestillationsapparatur *in vacuo* vor.

Eine Bestimmung der gaschromatographisch erfaßbaren Produkte in einem dabei anfallenden

Sonderdruckanforderungen an Dr. HEINRICH BINDER, Institut für Organische Chemie der Universität, A-8010 Graz, Heinrichstraße 28, Austria.

Destillat führt im Falle des Propylenderivats zu dem in Abb. 1 angegebenen quantitativen Ergebnis.

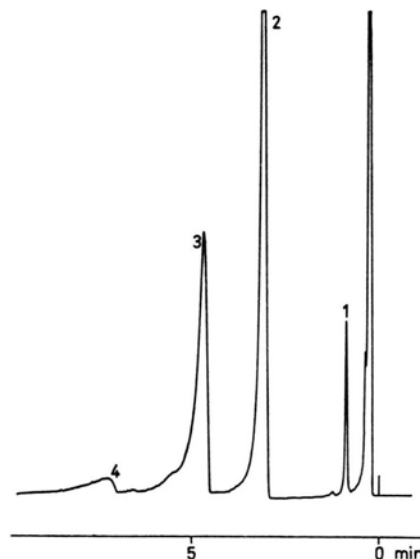
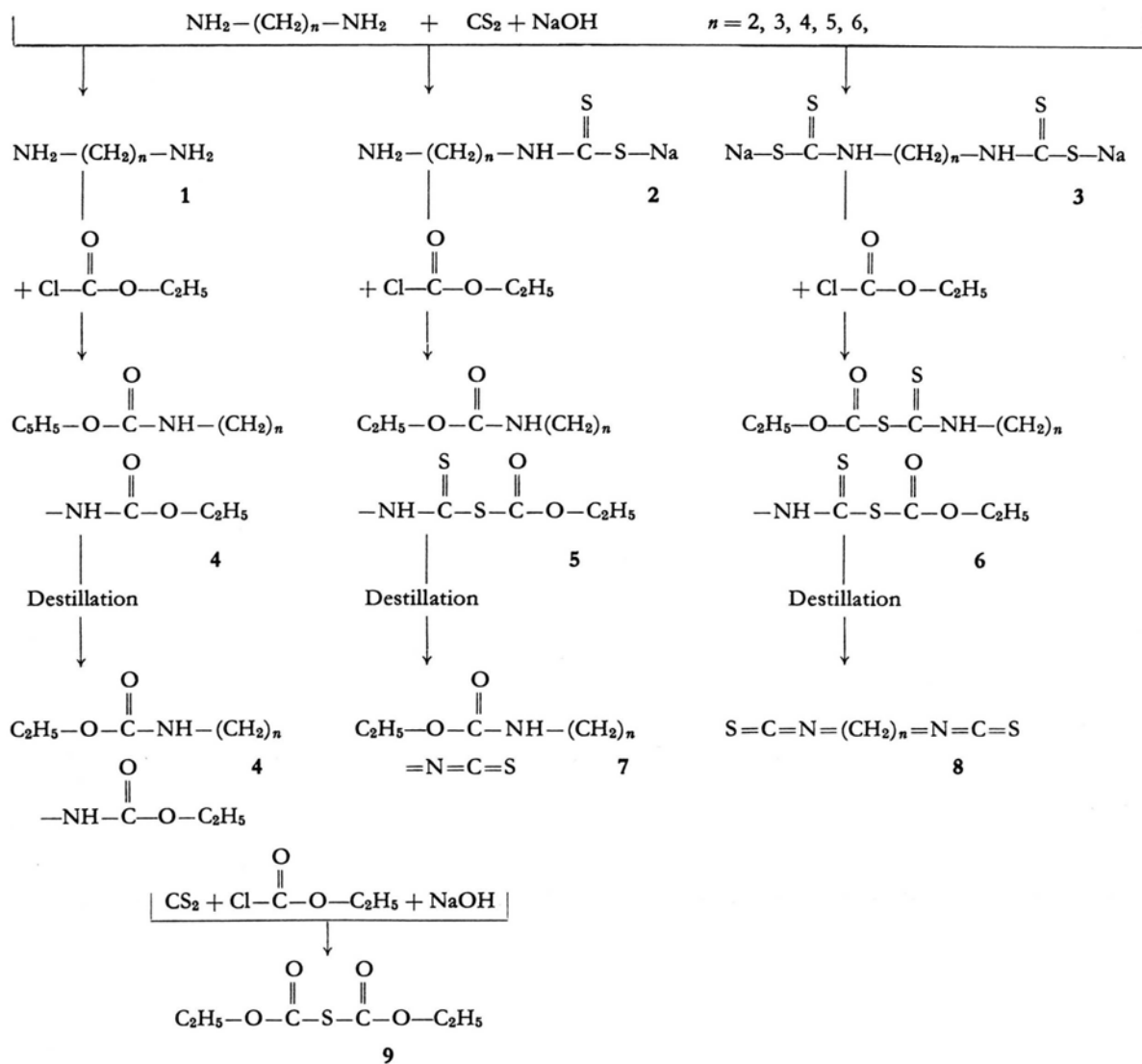


Abb. 1. Chromatogramm des bei einem Ansatz mit Diaminopropan an der Molekulardestillationsapparatur anfallenden Destillates. Probenvolumen 0,6  $\mu$ l; Einspritzblocktemperatur 250 °C, Ofentemperatur 160 °C; gepackte Stahlsäule Durchmesser 0,3 cm, Länge 200 cm; Säulenfüllung 1% SE 52 auf Chromosorb W; Trägergas 54 ml/min N<sub>2</sub>; Fraktometer F21 der Firma Perkin-Elmer mit Flammenionisationsdetektor. Bezeichnung der Peaks und Menge der Substanzen in Mol% bezogen auf eingesetzte Menge Diamin: 1 = **9**, 2 = **8** (29%), 3 = **7** (7%), 4 = **4** (0,6%).

Eine direkte Einspritzung des nicht zersetzten Ansatzes, wobei die Zersetzung im Glaseinspritzblock des Gaschromatographen erfolgt, führt zum selben Ergebnis; zur quantitativen Auswertung dient jeweils ein zugewogener Kohlenwasserstoff als innerer Standard. Von den im Formelschema 1 dargelegten Substanzen steht der Thiodiameisensäureäthylester (**9**) nicht im ursächlichen Zusammenhang mit der schlechten Ausbeute an **8**. Seine Bildung während des zweiten Reaktionsschritts erfolgt aus überschüssigem Schwefelkohlenstoff vom ersten Reaktionsschritt mit ebenfalls im Überschuß zugegebenen Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart wässriger Natronlauge. Seine Abtrennung mittels fraktionierter Destillation oder säulenchromatographischer Fraktionierung bereitet keine Schwierigkeiten. Das Auftreten von **4** und **7** im Destillat – das sind Peak 3 und 4 in Abb. 1 – bieten nun doch einen Ansatz zur Verbesserung der Ausbeute. Schon HOFMANN<sup>9</sup> hat durch Reaktion eines Diamins mit Schwefelkohlenstoff die dem Natriumsalz **2** entsprechende freie Säure in quantitativer Ausbeute hergestellt. Diese Säure bzw. das bei der Synthese mit wässriger Natronlauge entste-



Formelschema 1. Parallelreaktionen bei der Synthese von Di-isothiocyanaten.

hende Natriumsalz ist in Schwefelkohlenstoff praktisch unlöslich, löst sich aber quantitativ in der wäßrigen Natronlauge. Die zur Herstellung von **8** notwendige Reaktion der freien Aminogruppe in **2** mit Schwefelkohlenstoff zu **3** ist an der Phasengrenzfläche Schwefelkohlenstoff/Wasser, die durch den verwendeten Rührer nicht ausreichend vergrößert wird, nur unvollkommen möglich. Auch Versuche mit niedrigen Alkoholen oder Ketonen als Lösungsvermittler haben bislang fehlgeschlagen.

Eine deutliche Verbesserung der Ausbeuten auf das bei den Mono-isothiocyanaten zu erreichende Niveau bringt der Einsatz eines Vibrators (Vibro Mixer E1 der Chemap A. G. Zürich), wobei nach 3 Std. Vibrieren im ersten Reaktionsschritt das

Maximum an Ausbeute bereits erreicht ist. Auch ist im letzten Reaktionsschritt die apparativ aufwendige Zersetzung an der Molekulardestillationsapparatur überflüssig, da, wie Vergleichsuntersuchungen gezeigt haben, Destillation und Zersetzung in einer normalen Vacuumdestillationsapparatur keine schlechteren Ausbeuten liefern.

#### Verbesserung der Reinheit

Zur weiteren Reinigung der Destillate, die wie Abb. 1 zeigt neben **8** noch **9**, **7** und **4** enthalten, ist eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel (0,2–0,5 mm für die Chromatographie, E. Merck) mit Benzol als Laufmittel unerlässlich. Es kann mit vergleichsweise großen Probenmengen gearbeitet

Tab. I. Physikalische Daten und Ausbeute von Di-isothiocyanaten.

Aliphatische Diisothiocyanate	Schmp.	Schmp. nach <sup>10</sup>	Kp [Torr]	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$ nach <sup>5</sup>	Ausbeute [%]	Ausbeute nach <sup>6</sup> [%]
Dimethylen	-5	—	71-72 0,3	1,6275	1,6275	69	7*
Trimethylen	—	—	77-79 0,1	1,6088	1,5762	69	23
Tetramethylen	+31	+31	102-104 0,1	1,5948	1,5944	61	50
Pentamethylen	—	—	124-130 0,3	1,5792	1,5694	67	18
Hexamethylen	+7	+2	119-122 0,1	1,5690	1,5654	66	41

\*Mehrmaliges Nacharbeiten dieser Vorschrift hat jedoch nur eine Ausbeute von 30% erbracht.

werden, da **8** fast mit der Front wandert, während die genannten Verunreinigungen fast am Start sitzen bleiben. Eine nochmalige fraktionierte Destillation i. Vak. liefert nun Di-isothiocyanate, deren gaschromatographisch bestimmter Gehalt besser als 99,5% ist, mit den in Tab. I angegebenen Ausbeuten. Ein weiteres Reinheitskriterium für Flüssigkeiten ist der Brechungsindex, der auch gaschromatographisch nicht erfaßbare Verunreinigungen anzeigen wird. Die Brechungsindices der nach dieser Arbeitsvorschrift hergestellten und gereinigten Produkte und die Brechungsindices aus<sup>6</sup> sind mit Hilfe der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit einheitlich auf 20 °C umgerechnet worden. Bei einer graphischen Auftragung Brechungsindex gegen Kettenlänge liegen nur die Werte für die gereinigten Produkte in befriedigender Weise auf einer Kurve; ein gleiches Verhalten findet man bei den Brechungsindices anderer homologer Reihen wie aliphatische Alkohole,  $\alpha$ ,  $\omega$ -Di-alkohole, aliphatische Mono-isothiocyanate oder  $\alpha$ ,  $\omega$ -Di-chloralkane. Die von THORN und HUSTON<sup>6</sup> angegebenen

Stickstoffanalysen sind in diesem Fall kein sehr empfindliches Reinheitskriterium, da die als Verunreinigungen in Frage kommenden **4** und **7** einen sehr ähnlichen Stickstoffgehalt aufweisen.

<sup>1</sup> R. ANDREASCH, Mh. Chem. **27**, 1211 [1906].

<sup>2</sup> L. KALUZA, Mh. Chem. **30**, 701 [1909].

<sup>3</sup> L. KALUZA, Mh. Chem. **33**, 363 [1912].

<sup>4</sup> M. L. MOORE u. F. S. CROSSLEY, Organic Synthesis, Ed. N. L. Drake, Vol. **21**, S. 81, John Wiley & Sons, New York 1941.

<sup>5</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, Bd. **9**, S. 867-884, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>6</sup> G. D. THORN u. B. HUSTON, Canad. J. Chem. **37**, 2099 [1959].

<sup>7</sup> A. YA. YAKUBOVICH u. V. A. KLEMOVA, J. Gen. Chem. (USSR) **9**, 1777 (1939), C. A. **34**, 3685 [1940].

<sup>8</sup> H. L. KLÖPPING u. G. J. M. van der KERK, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **70**, 949 [1951].

<sup>9</sup> A. W. HOFMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **5**, 244 [1914].

<sup>10</sup> O. BAYER, Angew. Chem. **59**, 258 [1947], Anmerkung 2).