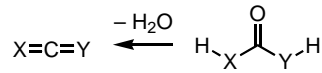


6. Kohlensäurederivate und Heterokumulene

Heterokumulene

- benachbarte Doppelbindungen, ein zentrales C-Atom, zwei Heteroatome
- sind formal Anhydride von Kohlensäurederivaten
- in der Regel entspricht dies auch der Synthese von Heterokumulenen
- z.T. mit wasserentziehenden Mitteln

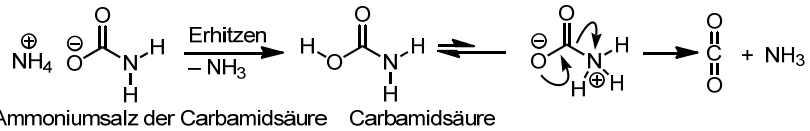
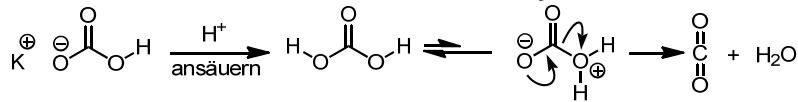


Heterokumulene

Darstellung von Heterokumulenen aus Kohlensäure(derivaten) – Kohlendioxid

- Kohlensäure, (auch Kohlensäuremonomethylester) und Carbaminsäure sind in polarem Medium nicht stabil
- Bildung von Zwitterionen, die unter Wasserabspaltung zu Kohlendioxid zerfallen

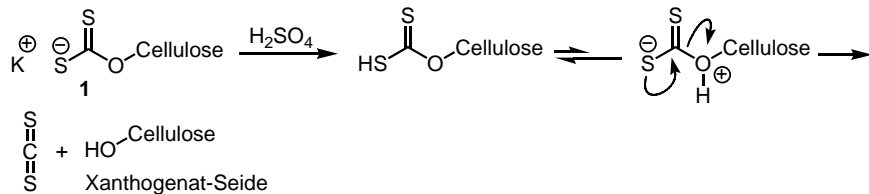
Art Carboxylat-Mesomerie



Zerfall von Kaliumxanthogenaten

Darstellung von Xanthogenat-Seide

- Cellulose addiert sich in Gegenwart von KOH an Schwefelkohlenstoff unter Bildung des Kaliumxanthogenats 1
- wasserlöslich, zersetzt sich beim Ansäuern in wasserunlösliche Cellulose (in reiner Form, Kunstseide bzw. Xanthogenat-Seide)
- Cellulose: Kette von hundert bis zehntausend β -D-Glucose-Molekülen (β -1,4-glykosidische Bindung)



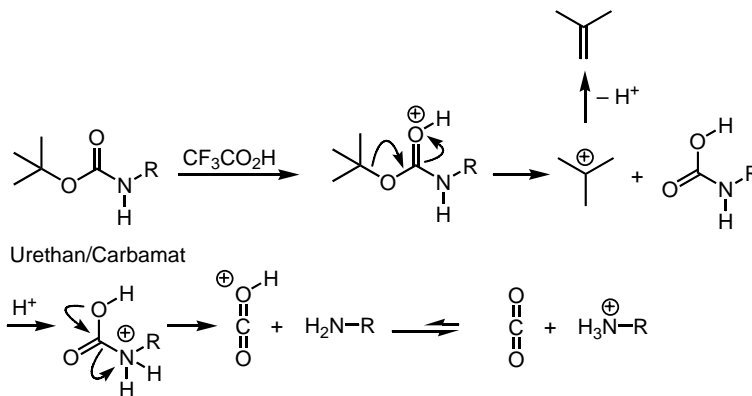
Zusammenfassung

- Bildung von Heterokumulenen falls eine gute Abgangsgruppe vorhanden ist bzw. durch Protonierung generiert werden kann

Weitere Anwendung

Spaltung eine N-Boc-Schutzgruppe

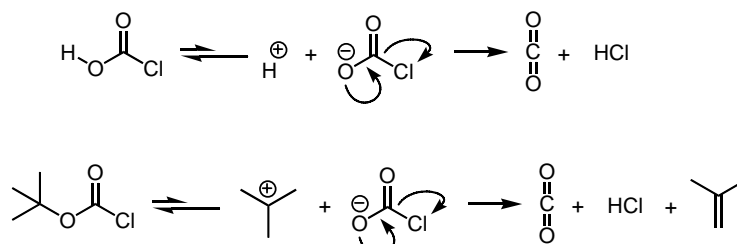
- Aufgrund der Delokalisation ist in Carbamaten das Elektronenpaar am N nicht sonderlich nucleophil (Stickstoff ist geschützt, stört somit nicht bei Reaktionen an anderen Gruppen im Molekül)
- Im Säuren (mit Trifluoressigsäure in CH_2Cl_2) entsteht eine *N*-Alkyl-Carbaminsäure
- Zersetzung über ein **Kation** und nicht Zwitterion



Zerfall von Chlorkohlensäure-*tert*-butylester

Chlorkohlensäureester sind wichtige C1-Bausteine

- giftig, aber stabil
- reagieren mit Nucleophilen (Ersatz beider Abgangsgruppen möglich)
- Chlorkohlensäure und Chlorkohlensäure-*tert*-butylester sind dagegen instabil!
- Zerfall über Anion



vgl. *tert*-Butylchlorid
($\text{S}_{\text{N}}1$ -Zerfall)

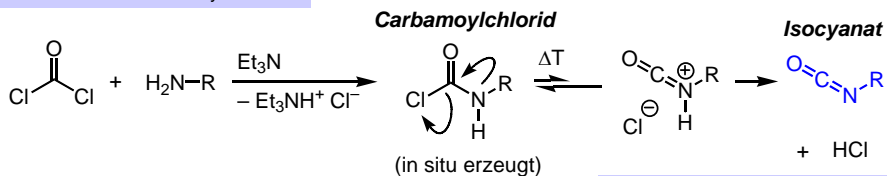
Anion

Zerfall von weiteren Halogenkohlen säure-Derivaten

Halogenid als gute Abgangsgruppe

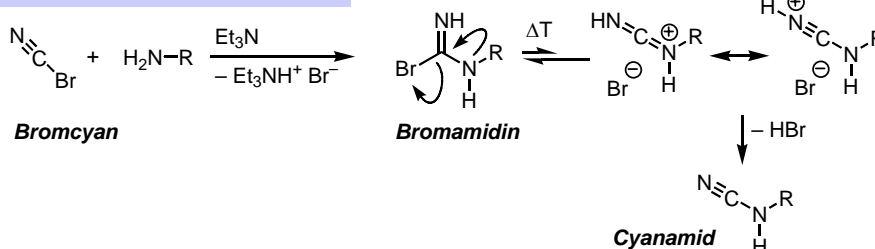
- zusätzlich +M-Rest am C=O

N-substituierte Carbamoylchloride



analog mit S:
Thiocarbamoylchloride ergeben
Isothiocyanate

Synthese von Cyanamiden aus Bromcyan und einem Amin

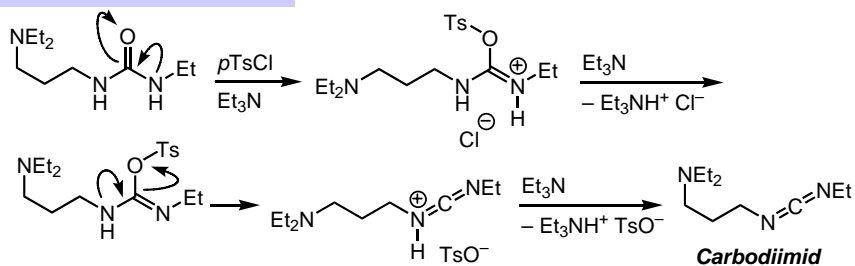


Dehydratisierung von Harnstoffen

z.B. über O-Tosylierung und Eliminierung

- bei N,N-Dialkylharnstoffen anwendbar

wasserlösliches Carbodiimid



Carbodiimide sind wichtige Kondensationsmittel

- Aktivierung von Carbonsäuren
- Veresterung, Amidbildung etc.
- starke Triebkraft wegen Bildung von thermodynamisch stabilem Harnstoff

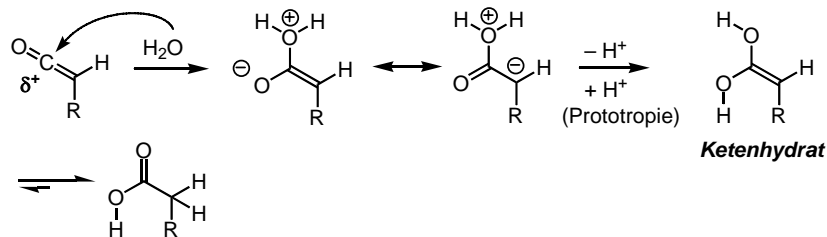
Umsetzung von Heterokumulenen und Heteroarom-Nucleophilen zu Kohlensäurederivaten

Angriff am sp-hybridisierten C-Atom in der Mitte des Heterokumulens

- elektronenarm wegen EN der Heteroatome
- Angriff an der Neutralform od. der protonierten Form
- C-Atom der Zwischenstufe ist sp²-hybridisiert

Additionen an Ketene

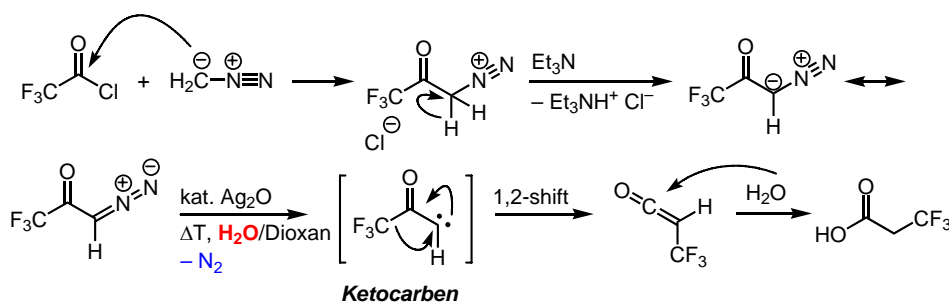
- mit H₂O erhält man Carbonsäuren
- mit Alkoholen erhält man Ester
- mit Aminen (mind. 1 NH notwendig) erhält man Amide
- Ketene werden i.d.R. in situ erzeugt (Diphenylketen z.B. ist aber rel. stabil)



Bsp.: Arndt-Eistert-Homologisierung von Carbonsäuren

Keten wird über eine Wolff-Umlagerung eines α -Ketocarbens erzeugt

- das Carben wiederum generiert man aus dem entsprechenden Diazoketon in Gegenwart von Metallkatalysatoren (auf Ag, Cu od. Rh-Basis)
- das Diazoketon erhält man aus dem Säurechlorid und Diazomethan



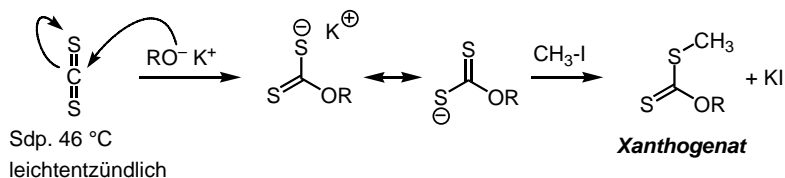
Diazoketone und -ester sind bedingt stabil (können z.T. chromatographiert werden) gelbe Öle

Triebkraft für die Wanderung: Absättigung des Elektronensextetts am Carben

Addition an Schwefelkohlenstoff

i.Vgl. zu CO₂ sehr schwaches Elektrophil

- wird mitunter daher sogar als Lösungsmittel eingesetzt
- Addition mit starken Nucleophilen ist aber möglich
- Bsp.: Alkolate reagieren mit CS₂ zu Alkalimetallxanthogenaten
- diese Salze lassen sich alkylieren (= Xanthogensäureester od. Xanthogenate)

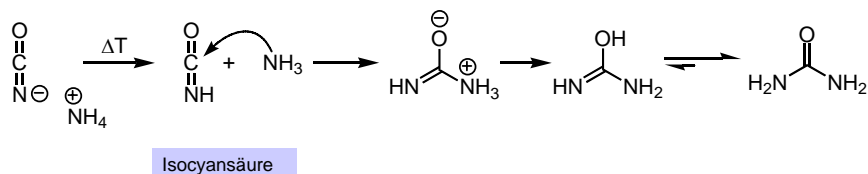


Xanthogenate sind für die Barton-Desoxygenierung von Alkoholen von Relevanz

Addition an Isocyansäure und Isocyanate

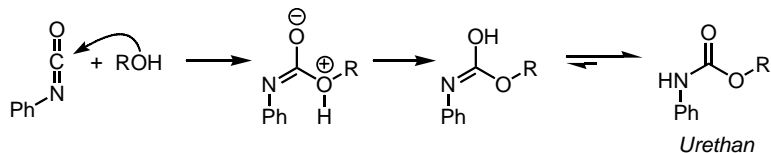
Harnstoffsynthese nach Wöhler basiert auf der Addition von Ammoniak an Isocyansäure

- formal Addition an die C=N-DB der Isocyansäure
- unkatalysierter Additionsmechanismus



Addition von Alkoholen an Isocyanate liefert Carbamidsäureester oder Urethane

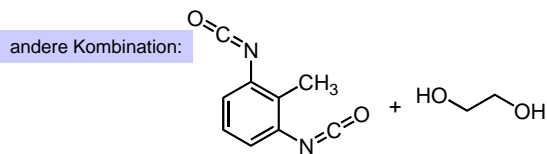
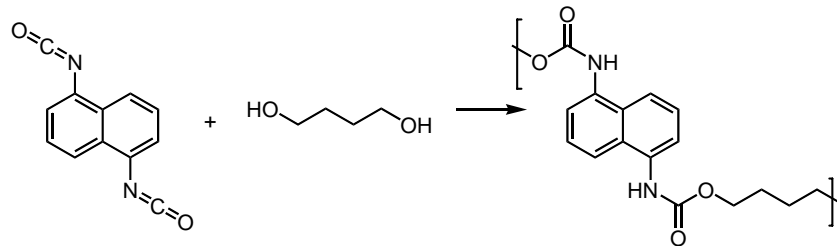
- Anwendung: Zur Charakterisierung von Alkoholen
- Additionsprodukte an Phenylisocyanat führen zu kristallinen *N*-Phenylurethanen
- Addition von Aminen ergibt analog zu oben Harnstoffe



Polyurethane

Addition von Diolen an Diisocyanate

- Bildung von Polyurethanen
- hochmolekulare Stoffe
- Schaumstoffe etc. (Schaumbildung durch Zusatz von etwas Wasser zum Diol)



Toulo-2,6-diisocyanat

Zusammenfassung – Heterokumulene

- Anhydride von Kohlensäurederivaten
- Bildung/Entstehung
 - gute Abgangsgruppe erforderlich
 - Spaltung einer N-Boc-Schutzgruppe
 - Zerfall von Chlorkohlensäure-*tert*-butylester
 - Zerfall von Carbamoylchloriden zu Isocyanaten
 - Dehydratisierung von Harnstoffen
- Additionsreaktionen an Heterokumulene
 - Addition an Ketene
 - Arndt-Eistert-Homologisierung
 - Addition an CS₂ zu Xanthogenaten
 - Addition an Isocyanate
 - Polyurethane