

Erich Gulbins und Karl Hamann

Umsetzung cyclischer Carbonate mit symmetrisch diarylsubstituierten Harnstoffen und Thioharnstoffen

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 5. Juni 1965)

■

Cyclische Carbonate von 1.2-Glykolen bzw. Epoxide reagieren mit diarylsubstituierten Harnstoffen und Thioharnstoffen zu Oxazolidonen-(2) und Imidazolidonen-(2).

■

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Darstellung von Oxazolidonen-(2) beobachteten wir bei der Umsetzung von Anilin mit Propylencarbonat das Entstehen von Diphenylharnstoff¹⁾, das jedoch bei längerer Reaktionsdauer zugunsten der Oxazolidonbildung unterdrückt wurde. Wir untersuchten daher die Reaktion cyclischer Carbonate mit Diarylharnstoffen und Diarylthioharnstoffen²⁾. Nach Abschluß unserer Versuche gaben *Iwakura* und *Izawa*³⁾ die Synthese von Oxazolidonen durch Umsetzung von 2.3-Epoxy-1-phenyl-propan mit substituierten Harnstoffen bekannt. Dies veranlaßt uns, die eigenen Versuche zu veröffentlichen.

I. Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit symmetrisch diarylsubstituierten Harnstoffen

Als reaktionsfähigstes cyclisches Carbonat wählten wir Äthylencarbonat, das mit *N,N'*-Diaryl-harnstoff bei 180° ohne Lösungsmittel unter N₂ mit LiCl als Katalysator umgesetzt wurde. Als Hauptprodukt entstanden *N*-substituierte Oxazolidone neben geringen Mengen *N,N'*-disubstituierter Imidazolidone (Tab. 1).

Tab. 1. Umsetzungen von *N,N'*-Diaryl-harnstoffen mit Äthylencarbonat im Molverhältnis 1:3 bei 176°

-harnstoff	Reaktions- dauer (Stdn.)	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Schmp.
<i>N,N'</i> -Diphenyl-	8	1. 3-Phenyl-oxazolidon-(2)	70	119°
		2. 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2)	< 5	211°
<i>N,N'</i> -Di-[<i>m</i> -tolyl]-	8	1. 3-[<i>m</i> -Tolyl]-oxazolidon-(2)	40	90°
		2. 1.3-Di-[<i>m</i> -tolyl]-imid- azolidon-(2)	< 5	148°
<i>N,N'</i> -Di-[<i>p</i> -tolyl]-	8	3-[<i>p</i> -Tolyl]-oxazolidon-(2)	50	90°

¹⁾ E. Gulbins und K. Hamann, Chem. Ber. **99**, 55 (1966), vorstehend.

²⁾ E. Gulbins, Auszug aus der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

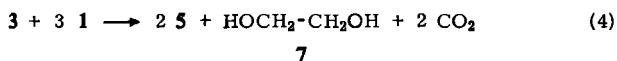
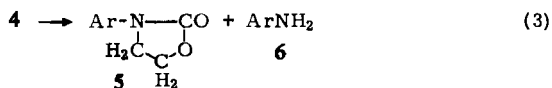
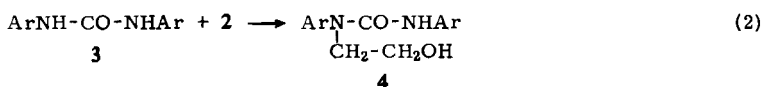
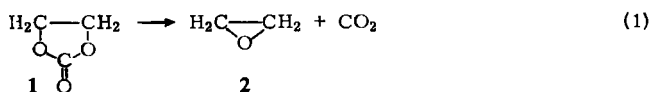
³⁾ Y. Iwakura und S. Izawa, J. org. Chemistry **29**, 379 (1964).

Die Umsetzung von Diarylharnstoff mit cyclischen Carbonaten wird vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 3 durchgeführt (Tab. 2).

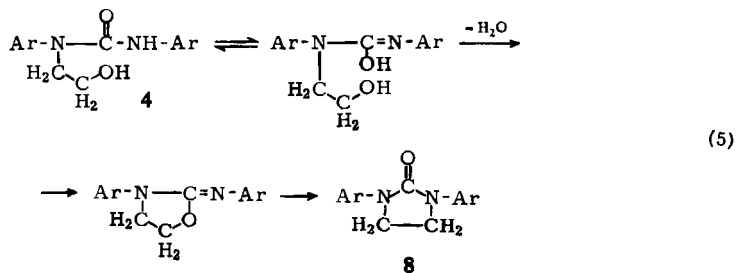
Tab. 2. Einfluß des Molverhältnisses Diphenylharnstoff : Äthylencarbonat auf die Oxazolidon-Ausbeute (Reakt.-Temp. 176°)

Molverhältnis Diphenylharnstoff : Äthylencarbonat	Reaktionsdauer (Stdn.)	% Ausb. an 3-Phenyl-oxazolidon
1 : 2	15	49
1 : 3	15	73
1 : 4	15	74

Das Molverhältnis von 1 : 3 erklärt sich aus dem Reaktionsablauf. Nach thermischer Spaltung von Äthylencarbonat (1) bei 180° in CO₂ und Äthylenoxid⁴⁾ (2) (Gl. 1) reagiert letzteres mit Diarylharnstoff 3 zu einem *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N,N'*-diaryl-harnstoff (4) (Gl. 2), welcher unter Abspaltung von aromat. Amin in 3-Aryl-oxazolidon-(2) (5) übergeht (Gl. 3). Wie bereits gezeigt¹⁾, benötigt die Reaktion von 1 Mol aromat. Amin 6 zu 1 Mol 3-Aryl-oxazolidon-(2) (5) zwei Mole Äthylencarbonat (1), so daß die Gesamtreaktion nach (4) beschrieben werden kann.



Für einen solchen Reaktionsablauf spricht, daß zu Anfang der Reaktion von Diphenylharnstoff mit Äthylencarbonat bei unvollständigem Umsatz Anilin nachweisbar war, während gegen Ende der Reaktion nur Äthylenglykol, jedoch kein



⁴⁾ Kl. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder und K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975 (1960).

Anilin, gefunden wurde. Der nach (2) entstandene *N*-[2-Hydroxy-äthyl]-*N,N'*-diaryl-harnstoff (4) kann auch intramolekular Wasser abspalten, wobei nach Umlagerung 1.3-Diaryl-imidazolidon-(2) (8) entsteht (5)⁵.

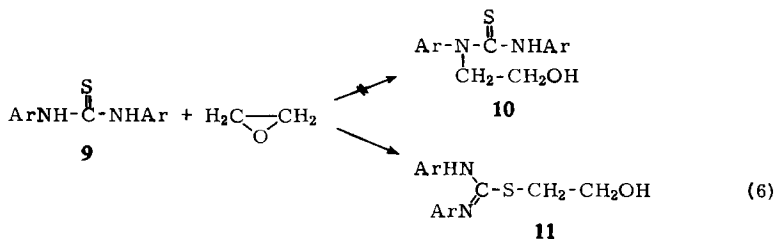
II. Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit symmetrisch diarylsubstituierten Thioharnstoffen

Symmetrische Diarylthioharnstoffe wurden mit Äthylencarbonat im Molverhältnis 1 : 3 ohne Lösungsmittel bei 176° unter Stickstoff umgesetzt, LiCl diente als Katalysator (Tab. 3).

Tab. 3. Umsetzungen von Diarylthioharnstoffen mit Äthylencarbonat im Molverhältnis 1 : 3 (Katalysator LiCl) bei 176°

-thioharnstoff	Reaktionsdauer (Std.)	Reaktionsprodukt	% Ausb.	Schmp.
<i>N,N'</i> -Diphenyl-	16	1. 3-Phenyl-oxazolidon-(2)	37	120°
		2. 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2)	57	212–213°
<i>N,N'</i> -Di-[<i>p</i> -tolyl]-	15	1. 3-[<i>p</i> -Tolyl]-oxazolidon-(2)	27	88°
		2. 1.3-Di-[<i>p</i> -tolyl]-imidazolidon-(2)	69	224°
<i>N,N'</i> -Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	15	1. 3-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-oxazolidon-(2)	32	106°
		2. 1.3-Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-imidazolidon-(2)	69	266°
<i>N,N'</i> -Bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	15	1. 3-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-oxazolidon-(2)	34	119°
		2. 1.3-Bis-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-imidazolidon-(2)	50	208–209°

Wir erhielten keine schwefelhaltigen Verbindungen. Als Hauptprodukte entstanden vielmehr 1.3-Diaryl-imidazolidone-(2) in Ausbeuten bis zu 69% sowie 27–37% 3-Aryloxazolidone-(2), die bei der Umsetzung der Diarylharnstoffe als Hauptprodukte auftraten. Für die Reaktion der Diarylthioharnstoffe kann ein ähnlicher Mechanismus, wie für die Umsetzung der Diarylharnstoffe angenommen, ausgeschlossen werden; das bei der thermischen Spaltung des Äthylencarbonats entstehende Äthylenoxid bewirkt nämlich, wie *Olin* und *Dains*⁶ nachwiesen, keine *N*- (10), sondern eine *S*-Alkylierung (11) der Diarylthioharnstoffe 9 (Gl. 6).

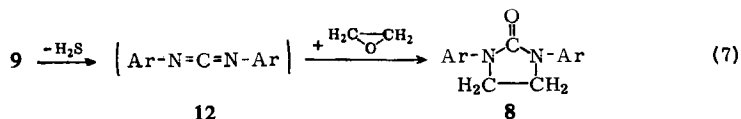


⁵ *Kl. Gulbins* und *K. Hamann*, Chem. Ber. **94**, 3287 (1961).

⁶ *J. F. Olin* und *F. B. Dains*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3322 (1930).

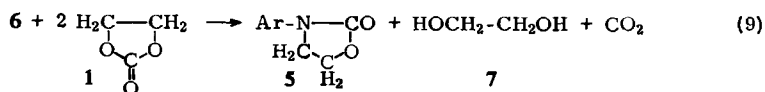
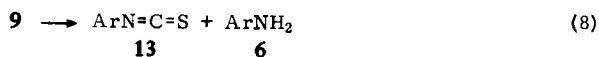
Zur Deutung müssen vielmehr die beiden wichtigsten Möglichkeiten der thermischen Aufspaltung von disubstituierten Thioharnstoffen herangezogen werden:

1. Abspaltung von H_2S unter Bildung eines Carbodiimids **12**, das sofort mit Äthylenoxid nach l. c.⁵⁾ zu 1.3-Diaryl-imidazolidon (**8**) reagiert (Gl. 7).



Diese Reaktion erklärt die hohen Ausbeuten an 1.3-Diaryl-imidazolidonen-(2).

2. Spaltung in Arylisothiocyanat **13** und Arylamin (Gl. 8), wobei sich das Amin nach l. c.¹⁾ mit cyclischen 1.2-Carbonaten **1** zu 3-Aryl-oxazolidonen-(2) (**5**) umsetzt (Gl. 9).



Die Weiterreaktion von Arylisothiocyanaten **13** mit cyclischen Carbonaten bzw. Epoxiden kann ebenfalls zu Aryloxazolidon-(2) führen, wobei ein Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff angenommen wird⁷⁾.

Identifiziert haben wir die Oxazolidone durch Vergleich mit Präparaten, die nach l. c.¹⁾ aus Arylamin und Äthylencarbonat erhalten wurden. Dabei ergab sich vollständige Übereinstimmung in Analyse, Schmelz- und Siedepunkten sowie IR-Spektren. Mischproben schmolzen ohne Depression. Die Konstitution der 1.3-Diaryl-imidazolidone wurde am Beispiel der Diphenyl-Verbindung ermittelt. Das aus Diphenylcarbodiimid und Äthylencarbonat nach l. c.⁵⁾ erhaltene 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) unterschied sich in Analyse, Schmelz-, Misch-Schmelz- und Siedepunkt sowie IR-Spektrum nicht vom Reaktionsprodukt aus Diphenylthioharnstoff und Äthylencarbonat.

⁷⁾ M. Jacobi, Diplomarbeit Techn. Hochschule Stuttgart 1961; R. Feinauer, M. Jacobi und K. Hamann, Chem. Ber. **98**, 1782 (1965); V. S. Etlis, A. P. Sineokov und G. A. Razuvaev, Ž. obšč. Chim. **34**, 4018 (1964), C. A. **62**, 9132 (1965).

Beschreibung der Versuche

I. Umsetzung cyclischer Carbonate mit symmetrisch diarylsubstituierten Harnstoffen

3-Phenyl-oxazolidon-(2): 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 21.2 g *N.N'-Diphenyl-harnstoff* (0.10 Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) wurden 8 Stdn. unter N₂ auf 176° erhitzt. 35.5 g kristallines Rohprodukt lieferten bei der Destillation 23.0 g (70%) vom Sdp._{0,3} 130°. Schmp. 119° (aus verd. Äthanol).

C₉H₉NO₂ (163.2) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58 Gef. C 65.8 H 6.1 N 8.9

Aus dem Vorlauf der Destillation wurde *Äthylenglykol* isoliert, identifiziert durch Umsetzung mit Phenylisocyanat als Diurethan. Schmp. 157° aus Äthanol (Lit.⁸⁾: 157°).

C₁₆H₁₆N₂O₄ (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.7 H 5.5 N 9.2

Bei nur 2¹/₂stdg. Reaktion fand sich im Vorlauf der Destillation *Anilin*, das als Diphenylharnstoff identifiziert wurde. Schmp. 231° (aus Äthanol).

C₁₃H₁₂N₂O (212.2) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.2 Gef. C 73.4 H 5.8 N 12.5

Aus dem Destillationsrückstand isolierten wir durch Umkristallisieren aus Äthanol < 5% *1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2)* vom Schmp. 211°. ν_{CO} 1681/cm.

C₁₅H₁₄N₂O (238.3) Ber. C 75.61 H 5.92 N 11.76 Gef. C 75.5 H 6.0 N 12.3

3-[m-Tolyl]-oxazolidon-(2): Aus 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 24.0 g *N.N'-Di-[m-tolyl]-harnstoff* (0.10 Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) während 8 Stdn. bei 176° wie vorstehend. 39.3 g Reaktionsprodukt ergaben bei der Destillation 14.2 g (40%) vom Sdp._{0,1} 148–153°. Schmp. 90° (aus verd. Äthanol).

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 68.2 H 5.8 N 8.5

Aus dem Rückstand erbrachte Umkristallisieren aus Äthanol < 5% *1.3-Di-[m-tolyl]-imidazolidon-(2)* vom Schmp. 148°. ν_{CO} 1700/cm.

C₁₇H₁₈N₂O (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 76.6 H 7.0 N 10.1

3-[p-Tolyl]-oxazolidon-(2): Aus 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 24.0 g *N.N'-Di-[p-tolyl]-harnstoff* (0.10 Mol) und 42 mg LiCl (1 mMol) während 8 Stdn. bei 176° wie oben. Das braune Rohprodukt (38.1 g) lieferte nach Destillation 17.8 g (50%) vom Sdp._{0,05-0,1} 142–150°. Schmp. 90° (aus verd. Äthanol).

C₁₀H₁₁NO₂ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.90 Gef. C 67.8 H 6.5 N 8.1

II. Umsetzung von cyclischen Carbonaten mit symmetrisch diarylsubstituierten Thioharnstoffen

1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2): 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 22.8 g *N.N'-Diphenyl-thioharnstoff* (0.10 Mol) und 84 mg LiCl (2 mMol) wurden 16 Stdn. unter N₂ auf 176° erhitzt. 33.3 g braunes, kristallines Rohprodukt wurden destilliert. Nach einer Fraktion von 11.9 g *3-Phenyl-oxazolidon-(2)* (37% Ausb.; Sdp._{0,2-0,3} 125–140°; Schmp. 120°) ging ein zweiter Hauptlauf mit Sdp._{0,4} 215–230° über. Ausb. 13.5 g (57%); Schmp. 212–213° (aus Äthanol). ν_{CO} 1681/cm.

C₁₅H₁₄N₂O (238.3) Ber. C 75.61 H 5.92 N 11.76 Gef. C 75.5 H 6.2 N 12.2

1.3-Di-[p-tolyl]-imidazolidon-(2): Aus 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 25.6 g *N.N'-Di-[p-tolyl]-thioharnstoff* (0.10 Mol) und 84 mg LiCl (2 mMol) während 15 Stdn. bei 176° wie vorstehend. 36.6 g Rohprodukt wurden destilliert. Neben 9.6 g *3-[p-Tolyl]-oxazolidon* (27%;

⁸⁾ H. L. Snape, Ber. dtsch. che m. Ges. **18**, 2430 (1885).

Sdp._{0.05} 136–145°; Schmp. 88°) wurden 18.3 g des *Imidazolids* vom Sdp._{0.4} 210–230° erhalten (69%). Schmp. 224°. ν_{CO} 1690/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52 Gef. C 76.8 H 6.9 N 10.6

1.3-Bis-[p-methoxy-phenyl]-imidazolidon-(2): Aus 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 28.8 g *N.N'-Bis-[p-methoxy-phenyl]-thioharnstoff* (0.10 Mol) und 84 mg LiCl (2 mMol) während 15 Stdn. bei 176° wie oben. Aus 39.0 g kristallinem Reaktionsprodukt wurden durch Destillation 12.3 g *3-[p-Methoxy-phenyl]-oxazolidon-(2)* (32%; Sdp._{0.2–0.3} 170–190°; Schmp. 106°) gewonnen. Der kristalline Rückstand (20.6 g = 69% *Imidazolidon*) wurde mehrmals mit heißem Äthanol extrahiert. Schmp. 266°. ν_{CO} 1686/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (298.3) Ber. C 68.44 H 6.08 N 9.39 Gef. C 68.1 H 6.3 N 9.4

1.3-Bis-[p-chlor-phenyl]-imidazolidon-(2): Aus 26.4 g *Äthylencarbonat* (0.30 Mol), 29.7 g *N.N'-Bis-[p-chlor-phenyl]-thioharnstoff* (0.10 Mol) und 84 mg LiCl (2 mMol) während 15 Stdn. bei 176° wie oben. 40.0 g Rohprodukt wurden destilliert. Neben 13.5 g *3-[p-Chlor-phenyl]-oxazolidon* (34%; Sdp._{0.1} 132–145°; Schmp. 119°) wurden 15.3 g *Imidazolidon* (50%) vom Sdp._{0.2–0.7} 230–250° erhalten. Schmp. 208–209° (aus Äthanol). ν_{CO} 1700/cm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (307.2) Ber. C 58.65 H 3.94 N 9.12 Gef. C 59.3 H 4.0 N 8.3

Die bei diesen Reaktionen gleichzeitig entstandenen Oxazolidone wurden durch Vergleich der chemischen und physikalischen Daten mit nach l. c.¹⁾ hergestellten Präparaten identifiziert.

[268/65]