

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 Diphenylharnstoff<sup>1)</sup>, das jedoch bei längerer Reaktionsdauer zugunsten der Oxazolidonbildung unterdrückt wurde. Wir untersuchten daher die Reaktion cyclischer Carbonate mit Diarylharnstoffen und Diarylthioharnstoffen<sup>2)</sup>. Nach Abschluß unserer Versuche gaben *Iwakura* und *Izawa*<sup>3)</sup> 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 N<sub>2</sub> 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	Reaktionsdauer (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]-imidazolidon-(2)	< 5	148°
<i>N,N'</i> -Di-[ <i>p</i> -tolyl]-	8	3-[ <i>p</i> -Tolyl]-oxazolidon-(2)	50	90°

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

<sup>2)</sup> E. Gulbins, Auszug aus der Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

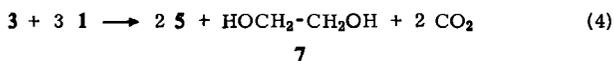
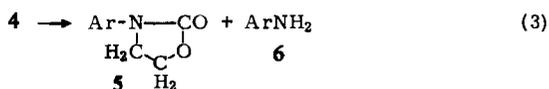
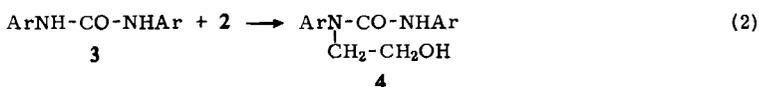
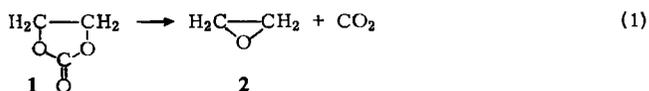
<sup>3)</sup> Y. Iwakura und S. Izawa, J. org. Chemistry **29**, 379 (1964).

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

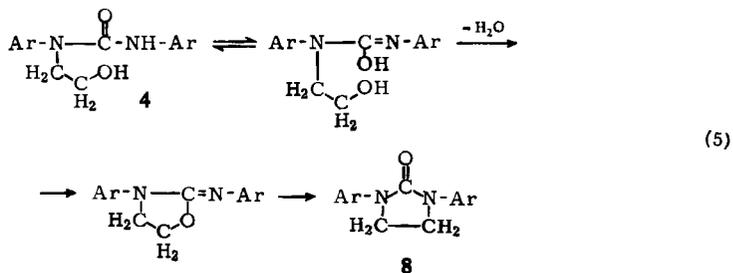
Tab. 2. Einfluß des Molverhältnisses Diphenylharnstoff : Äthylencarbonat auf die Oxazolidon-Ausbeute (Reakt.-Temp. 176°)

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 CO<sub>2</sub> und Äthylenoxid<sup>4)</sup> (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 gezeigt<sup>1)</sup>, 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

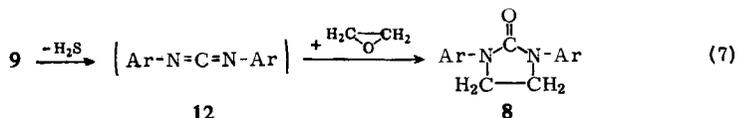


<sup>4)</sup> Kl. Gulbins, G. Benzing, R. Maysenhölder und K. Hamann, Chem. Ber. 93, 1975 (1960).



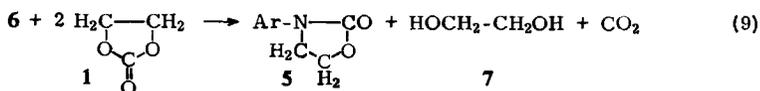
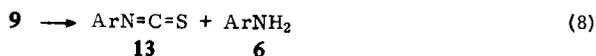
Zur Deutung müssen vielmehr die beiden wichtigsten Möglichkeiten der thermischen Aufspaltung von disubstituierten Thioharnstoffen herangezogen werden:

1. Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$  unter Bildung eines Carbodiimids **12**, das sofort mit Äthylenoxid nach l. c.<sup>5)</sup> 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.<sup>1)</sup> 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 wird<sup>7)</sup>.

Identifiziert haben wir die Oxazolidone durch Vergleich mit Präparaten, die nach l. c.<sup>1)</sup> 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.<sup>5)</sup> 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.

<sup>7)</sup> 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 N<sub>2</sub> auf 176° erhitzt. 35.5 g kristallines Rohprodukt lieferten bei der Destillation 23.0 g (70%) vom Sdp.<sub>0,3</sub> 130°. Schmp. 119° (aus verd. Äthanol).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub> (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.<sup>8)</sup>: 157°).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (300.3) Ber. C 63.99 H 5.37 N 9.33 Gef. C 63.7 H 5.5 N 9.2

Bei nur 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>stdg. Reaktion fand sich im Vorlauf der Destillation *Anilin*, das als Diphenylharnstoff identifiziert wurde. Schmp. 231° (aus Äthanol).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (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°.  $\nu_{CO}$  1681/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (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.<sub>0,1</sub> 148–153°. Schmp. 90° (aus verd. Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (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°.  $\nu_{CO}$  1700/cm.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (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.<sub>0,05-0,1</sub> 142–150°. Schmp. 90° (aus verd. Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (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 N<sub>2</sub> 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.<sub>0,2-0,3</sub> 125–140°; Schmp. 120°) ging ein zweiter Hauptlauf mit Sdp.<sub>0,4</sub> 215–230° über. Ausb. 13.5 g (57%); Schmp. 212–213° (aus Äthanol).  $\nu_{CO}$  1681/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (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%;

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

Sdp.<sub>0.05</sub> 136–145°; Schmp. 88°) wurden 18.3 g des *Imidazolids* vom Sdp.<sub>0.4</sub> 210–230° erhalten (69%). Schmp. 224°.  $\nu_{\text{CO}}$  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.<sub>0.2–0.3</sub> 170–190°; Schmp. 106°) gewonnen. Der kristalline Rückstand (20.6 g = 69% *Imidazolidon*) wurde mehrmals mit heißem Äthanol extrahiert. Schmp. 266°.  $\nu_{\text{CO}}$  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.<sub>0.1</sub> 132–145°; Schmp. 119°) wurden 15.3 g *Imidazolidon* (50%) vom Sdp.<sub>0.2–0.7</sub> 230–250° erhalten. Schmp. 208–209° (aus Äthanol).  $\nu_{\text{CO}}$  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.<sup>1)</sup> hergestellten Präparaten identifiziert.

[268/65]