

Jürgen Burkhardt, Roland Feinauer, Erich Gulbins und Karl Hamann

Reaktionen von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden, I

Kondensationen mit Glykolen und Thioglykolen

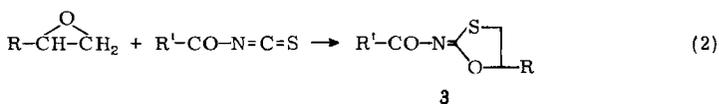
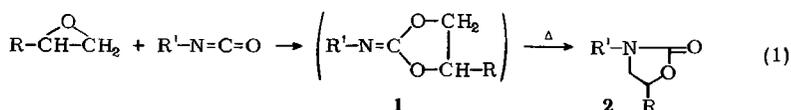
Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

(Eingegangen am 17. Dezember 1965)

N-Dichlormethylen-carbonsäureamide (**4**) kondensieren mit Glykolen, Thioglykolen und Dithioglykolen zu cyclischen Acyliminocarbonaten, -thiocarbonaten und -dithiocarbonaten (**1**, **3**, **5**). Ihre unterschiedliche Tendenz zur Umlagerung und Verseifung wurde untersucht.

Für die Reaktionen von Epoxiden mit Isocyanaten¹⁾ wurden als primäre Anlagerungsprodukte *N*-substituierte 2-Imino-1.3-dioxolane vom Typ **1** formuliert, die sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (200°) in *N*-substituierte 1.3-Oxazolidone (**2**) umlagern (Gl. 1).

Die **1** analogen 2-Imino-1.3-oxathiolane **3** entstehen aus Epoxiden und Acylsulfenolen nach Gl. (2) und sind auch bei längerem Erhitzen völlig stabil²⁾.



Dieses unterschiedliche Verhalten veranlaßte uns, eine Reihe von *N*-substituierten 2-Imino-1.3-dioxolanen **1**, -1.3-oxathiolanen **3** und -1.3-dithiolanen **5** herzustellen und ihre Reaktionsfähigkeit zu vergleichen.

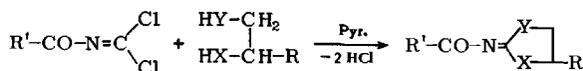
Verbindungen des Typs **1**, **3** und **5** gewinnt man durch Kondensation von *N*-Dichlormethylen-aminen mit 1.2-Glykolen, 1.2-Thioglykolen und 1.2-Dithioglykolen³⁾. Wegen der raschen Zersetzung von z. B. 2-Phenylimino-1.3-oxathiolan und -1.3-dithiolan⁴⁾ wurden die Kondensationsreaktionen mit *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden **4** durchgeführt.

¹⁾ K. Gulbins und K. Hamann, *Angew. Chem.* **73**, 434 (1961); *Chem. Ber.* **94**, 3287 (1961).

²⁾ R. Feinauer, M. Jacobi und K. Hamann, *Chem. Ber.* **98**, 1782 (1965).

³⁾ W. R. Smith, *Amer. chem. J.* **16**, 390 (1894); B. Johnson und L. H. Chernoff, *J. Amer. chem. Soc.* **34**, 167 (1912).

⁴⁾ V. S. Etlis, A. P. Sineokov und G. A. Razuvaev, *J. allg. Chem. (russ.)* **34**, 4018, 4090 (1964), *C. A.* **62**, 10 423 h (1965).



4

- 1: X = Y = O
 3: X = O, Y = S
 5: X = Y = S

I. Umsetzungen von Glykolen mit *N*-Dichlormethylen-benzamid

Die Komponenten wurden, mit Äthylacetat verdünnt, unter Eiskühlung zu einer Mischung von Pyridin und Äthylacetat getropft. Die Aufarbeitung, die für die Art des Reaktionsproduktes wichtig war, erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen.

Methode A: Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert oder umkristallisiert.

Methode B: Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin wurden abgezogen und nach Zugabe von Benzol vom unlöslichen Pyridinhydrochlorid abfiltriert. Beim Einengen der benzolischen Lösung erfolgte Kristallisation.

Nach Methode A erhielten wir bei der Destillation cyclische Carbonate, Benzamid und Oxazolidon-(2), während Methode B stets zu 2-Benzoylimino-1.3-dioxolanen führte (Tab. 1).

Tab. 1. Umsetzung von *N*-Dichlormethylen-benzamid mit Glykolen

-glykol	Methode	Ausb. (%)	Produkt	Schmp.
Äthylen-	A	36*)	Äthylencarbonat	35–37°
		26*)	Benzamid	127°
		2*)	3-Benzoyl-oxazolidon-(2) (2, R = H, R' = C ₆ H ₅ CO)	168°
Propylen-	A	16*)	5-Methyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2) (2, R = CH ₃ , R' = C ₆ H ₅ CO)	111°
1.2-Butylen-	A	29*)	1.2-Butylencarbonat	Sdp _{0,8}
		23*)	5-Äthyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2) (2, R = C ₂ H ₅ , R' = C ₆ H ₅ CO)	75–80°
		22*)	Benzamid	127°
Phenyl-	A	5*)	5-Phenyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2) (2, R = C ₆ H ₅ , R' = C ₆ H ₅ CO)	209°
	B	42	2-Benzoylimino-5-phenyl-1.3-dioxolan (1, R = R' = C ₆ H ₅)	119–120°
Brenzcatechin	B	65	2-Benzoylimino-1.3-benzodioxol (6)	113–115°

*) Reinausbeuten nach mehrmaligem Umkristallisieren.

II. Umsetzungen von Thio- und Dithioglykolen mit *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden

Umsetzung und Aufarbeitung nach Methode A führten zu 2-Acylimino-1.3-oxathiolanen **3** und -1.3-dithiolanen **5** (Tab. 2).

Tab. 2. Umsetzungen von Thio- und Dithioglykolen
mit *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden
(Aufarbeitung nach Methode A)

Thioalkohol	<i>N</i> -Dichlor- methylen-	Ausb. (%)	Produkt	Schmp.
Äthanol-(2)-thiol-(1)	-benzamid	68	2-Benzoylimino-1.3-oxathiolan (3, R = H, R' = C ₆ H ₅)	58°
Propanol-(2)-thiol-(1)	-benzamid	44*)	2-Benzoylimino-5-methyl- 1.3-oxathiolan (3, R = CH ₃ , R' = C ₆ H ₅)	92°
Äthandithiol-(1.2)	-benzamid	76	2-Benzoylimino-1.3-dithiolan (5, R = H, R' = C ₆ H ₅)	79°
Propandithiol-(1.3)	-benzamid	57	2-Benzoylimino-1.3-dithian	83°
Äthandithiol-(1.2)	-acetamid	32	2-Acetylimino-1.3-dithiolan (5, R = H, R' = CH ₃)	67°

*) Reinausb. nach mehrmaligem Umkristallisieren.

III. Diskussion der Ergebnisse

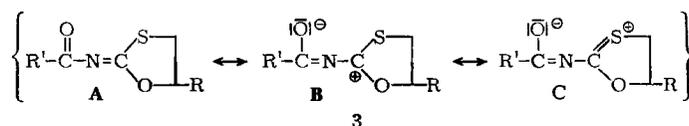
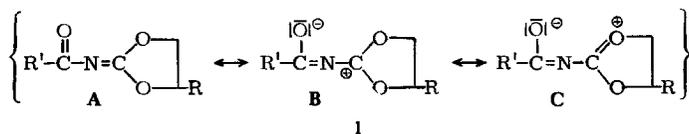
Soweit nicht schon bei der Aufarbeitung eine Umlagerung eintrat, wurde versucht, diese durch Erhitzen auf 200° zu erreichen.

Wir erhielten folgende Ergebnisse:

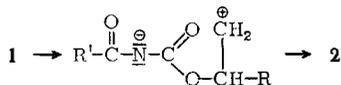
1. Im Einklang mit früheren Beobachtungen^{1,2)} ließen sich — mit Ausnahme des 2-Benzoylimino-1.3-benzodioxols — nur 2-Acylimino-1.3-dioxolane **1**, nicht aber die schwefelhaltigen Heterocyclen umlagern. Die Tendenz zur Umlagerung der cyclischen Acyliminocarbonate ist so groß, daß bei der Umsetzung mit Phenylglykol bereits beim Umkristallisieren (Methode A) das Oxazolidon isoliert werden konnte; bei den übrigen Beispielen trat die Umlagerung beim Destillieren im Vakuum ein.

2. Acyliminocarbonate **1** werden wesentlich leichter zu Säureamiden und 1.2-Alkylencarbonaten verseift als die schwefelhaltigen Homologen: bereits beim Extrahieren des Reaktionsgemisches mit Wasser (Methode A) trat weitgehend Hydrolyse ein. Berücksichtigt man einerseits die Ausbeute an Hydrolyseprodukten, andererseits die Oxazolidon-Ausbeuten, so erreicht die Gesamtausbeute des intermediär gebildeten 2-Benzoylimino-1.3-dioxolan-Derivates mit 30–60% ungefähr die Werte der Oxathiolane und Dithiolane.

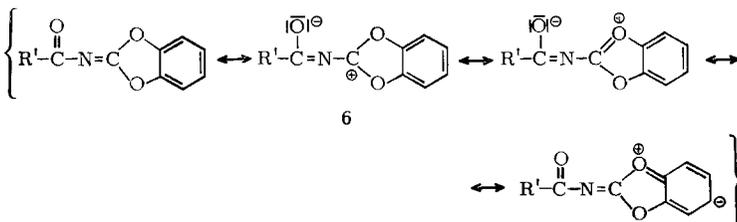
Das unterschiedliche Verhalten der cyclischen Benzoyliminocarbonate und -thiocarbonate läßt sich durch einen Vergleich der Resonanzstrukturen erklären.



In beiden Fällen lassen sich mesomere Grenzformen mit einer positiven Ladung an Sauerstoff und Schwefel formulieren. Die stärkere Polarisierung der O—CH₂-Bindung, bedingt durch den größeren Elektronenzug des Sauerstoffs, führt in Verbindung mit der größeren Ringspannung zur Spaltung und Umlagerung.



Dagegen läßt sich 2-Benzoylimino-1.3-benzodioxol (**6**) wegen der starken Mesomeriestabilisierung nicht mehr umlagern.



An der Mesomerie von **1** ist das Carbonium-Ion **B** stärker beteiligt als bei **3**. Dieser starke Carboniumcharakter erklärt die wesentlich leichtere Hydrolyse der Acyliminocarbonate bereits bei der Aufarbeitung (Methode A) durch nucleophilen Angriff von OH[⊖].

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Beschreibung der Versuche

Die *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamide wurden durch Chlorierung der Acylsenföle nach l. c.⁵⁾ gewonnen. (*N*-Dichlormethylen-benzamid: Sdp.₉ 117—118°; *N*-Dichlormethylenacetamid: Sdp.₉ 28°.) Die Versuche sind entsprechend der Art der Aufarbeitung beschrieben.

Methode A

Umsetzung von N-Dichlormethylen-benzamid mit Äthylenglykol: 10.10 g des *Benzamids* (50 mMol) und 3.10 g *Äthylenglykol* (50 mMol) wurden, verdünnt mit 50 ccm *Äthylacetat*, innerhalb von 10 Min. unter Eiskühlung und Rühren zu einer Mischung von 16.0 g *Pyridin* (200 mMol) und 50 ccm *Äthylacetat* getropft. Reaktionsdauer 1/2 Stde. Nach Extrahieren mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wurden 9.5 g Rohprodukt destilliert. Nach 1.6 g Vorlauf vom Sdp._{3.0} 112—140°, der als *Äthylencarbonat* identifiziert wurde (36%; Schmp. 35—37°; ν_{CO} 1800/cm), gingen 4.1 g Hauptfraktion (Sdp._{2.5} 150°) über, deren Umkristallisieren aus *Äthanol* 1.6 g *Benzamid* (26%) vom Schmp. 127° und 0.2 g *3-Benzoyloxazolidon-(2)* (**2**, R = H, R' = C₆H₅CO) (2%) vom Schmp. 168° ergaben.

IR (KBr): ν_{CO} 1771 (Oxazolidon), ν_{CO} 1675/cm (Amid).

C₁₀H₉NO₃ (191.2) Ber. C 62.82 H 4.75 N 7.33 Gef. C 62.9 H 5.1 N 7.8

Umsetzung von N-Dichlormethylen-benzamid und Propandiol-(1.2): 5.05 g des *Benzamids* (25 mMol) und 1.90 g *Propandiol-(1.2)* (25 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umge-

⁵⁾ B. Johnson und G. A. Menge, Amer. chem. J. **32**, 358 (1904).

setzt. 4.4 g Rohprodukt ergaben bei der Destillation 1.5 g vom Sdp._{0.5} 130–180°. Aus Äthanol 0.8 g *5-Methyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2)* (**2**, R = CH₃, R' = C₆H₅CO) (16%) vom Schmp. 111°.

IR (KBr): ν_{CO} 1780; ν'_{CO} 1666/cm.

C₁₁H₁₁NO₃ (205.2) Ber. C 64.38 H 5.40 N 6.83 Gef. C 64.4 H 5.5 N 6.7

Umsetzung von *N-Dichlormethylen-benzamid mit Butandiol-(1.2)*: 10.10 g des *Benzamid*s (50 mMol) und 4.51 g *Butandiol-(1.2)* (50 mMol) wurden wie oben umgesetzt. Bei der Destillation von 8.0 g Rohprodukt erhielten wir als 1. Fraktion 1.7 g *1.2-Butylencarbonat* (29%) vom Sdp._{0.8} 75–80°; ν_{CO} 1800/cm.

C₅H₈O₃ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.9 H 7.0

Die 2. Fraktion (3.8 g vom Sdp._{1.0} 170–175°) wurde aus Äthanol umkristallisiert: 2.5 g *5-Äthyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2)* (**2**, R = C₂H₅, R' = C₆H₅CO) (23%) vom Schmp. 80°.

IR (KBr): ν_{CO} 1780; ν'_{CO} 1666/cm.

C₁₂H₁₃NO₃ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 66.0 H 6.2 N 6.6

Umsetzung von *N-Dichlormethylen-benzamid mit Phenylglykol*: 6.32 g des *Benzamid*s (32 mMol) und 4.32 g *Phenylglykol* (32 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt. 4.7 g Rohprodukt ergaben mehrmals aus Benzol umkristallisiert 0.4 g kristallines *5-Phenyl-3-benzoyl-oxazolidon-(2)* (**2**, R = C₆H₅, R' = C₆H₅CO) (5%) vom Schmp. 209°

IR (KBr): ν_{CO} 1780; ν'_{CO} 1666/cm.

C₁₆H₁₃NO₃ (267.3) Ber. C 71.89 H 4.90 N 5.24 Gef. C 72.0 H 5.0 N 5.3

2-Benzoylimino-1.3-oxathiolan (3, R = H, R' = C₆H₅): 5.05 g *N-Dichlormethylen-benzamid* (25 mMol) und 1.96 g *Äthanol-(2)-thiol-(1)* (25 mMol) ergaben 3.5 g Kristalle (68%) vom Schmp. 58° (aus Äthanol). ν'_{CO} 1640/cm.

C₁₀H₉NO₂S (207.3) Ber. C 57.95 H 4.38 N 6.76 S 15.47
Gef. C 58.2 H 4.5 N 6.6 S 15.9

2-Benzoylimino-5-methyl-1.3-oxathiolan (3, R = CH₃, R' = C₆H₅): 5.05 g *N-Dichlormethylen-benzamid* (25 mMol) und 2.30 g *Propanol-(2)-thiol-(1)* (25 mMol), wie oben umgesetzt, führten zu 2.4 g farblosen Kristallen (44%) vom Schmp. 92° (aus Äthanol). ν'_{CO} 1640/cm.

C₁₁H₁₁NO₂S (221.3) Ber. C 59.70 H 5.01 N 6.33 S 14.49
Gef. C 59.8 H 5.1 N 6.2 S 14.6

2-Benzoylimino-1.3-dithiolan (5, R = H, R' = C₆H₅): Die analoge Umsetzung von 5.05 g *N-Dichlormethylen-benzamid* (25 mMol) mit 2.35 g *Äthandithiol-(1.2)* (25 mMol) erbrachte 4.2 g kristallines Produkt (76%), aus Äthanol Schmp. 79°. ν'_{CO} 1640/cm.

C₁₀H₉NOS₂ (223.3) Ber. C 53.78 H 4.06 N 6.27 S 28.72
Gef. C 54.0 H 4.3 N 6.2 S 29.3

2-Benzoylimino-1.3-dithian: 5.05 g *N-Dichlormethylen-benzamid* (25 mMol) und 2.71 g *Propandithiol-(1.3)* (25 mMol) wurden, wie oben beschrieben, umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 4.9 g Reaktionsprodukt destilliert, wobei 3.4 g des *Dithians* (57%) vom Sdp._{0.5} 180–200° übergangen. Schmp. 83° (aus Äther). ν'_{CO} 1645/cm.

C₁₁H₁₁NOS₂ (237.4) Ber. C 55.66 H 4.67 N 5.90 S 27.02
Gef. C 55.6 H 4.7 N 6.1 S 27.1

2-Acetylimino-1.3-dithiolan (5, R = H, R' = CH₃): Bei der Umsetzung von 7.0 g *N-Dichlormethylen-acetamid* (50 mMol) mit 4.7 g *Äthandithiol-(1.2)* (50 mMol) nach der üblichen

Methode wurden 3.9 g eines viskosen Rückstandes isoliert, die bei der Destillation 2.6 g des gewünschten Produktes ergaben (32%; Sdp._{0.5} 100–130°). Schmp. 67° (aus Methylenchlorid/Petroläther). v'_{CO} 1655/cm.

$C_5H_7NOS_2$ (161.3) Ber. C 37.25 H 4.37 N 8.69 S 39.77
Gef. C 37.2 H 4.5 N 8.6 S 40.2

Methode B

2-Benzoylimino-5-phenyl-1.3-dioxolan (1, $R = R' = C_6H_5$): 6.73 g *N*-Dichlormethylenbenzamid (33 mMol) und 4.61 g *Phenylglykol* (33 mMol) wurden unter Eiskühlung, verdünnt mit Äthylacetat, in Gegenwart von 15 g *Pyridin* umgesetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurden Lösungsmittel und überschüss. *Pyridin* abgezogen und nach Zusatz von Benzol das unlösliche *Pyridinhydrochlorid* abfiltriert. Beim Einengen der benzol. Lösung kristallisierten 3.7 g farblose Kristalle (42%) vom Schmp. 119–120°. v'_{CO} 1670/cm.

$C_{16}H_{13}NO_3$ (267.3) Ber. C 71.89 H 4.90 N 5.24 Gef. C 71.9 H 5.0 N 5.1

Bei halbstdg. Erhitzen auf 210° trat eine 100-proz. Umlagerung zu *5-Phenyl-3-benzoyloxazolidon-(2)* (2, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_5CO$) ein, das wie oben identifiziert wurde.

2-Benzoylimino-1.3-benzodioxol (6): 6.73 g *N*-Dichlormethylenbenzamid (33 mMol) und 3.67 g *Brenzcatechin* (33 mMol) wurden, wie vorstehend beschrieben, umgesetzt. Nach Entfernen des *Pyridinhydrochlorids* wurden 6.0 g Reaktionsgemisch destilliert und ergaben 5.2 g Kristalle (65%) vom Sdp._{0.5} 165–190°. Schmp. 113–115° (aus Benzol). v'_{CO} 1680/cm.

$C_{14}H_9NO_3$ (239.3) Ber. C 70.28 H 3.79 N 5.85 Gef. C 70.3 H 3.8 N 5.8

Einstdg. Erhitzen auf 200° in Gegenwart von LiCl ließ die Substanz unverändert.

[561/65]