

Eiji Niwa<sup>\*)</sup>, Hiroo Aoki, Hiroshi Tanaka, Katsura Munakata und Mitsuo Namiki

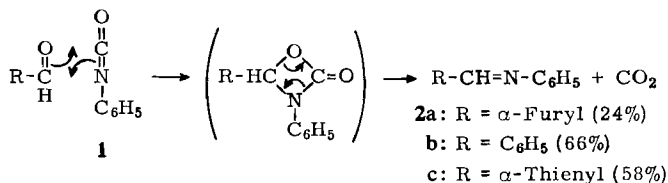
## Notiz über eine neue Reaktion von Phenylisocyanat mit tertiären aromatischen Aldehyden

Aus dem Agrikultur-Chemischen Institut der Universität Nagoya, Nagoya, Japan

(Eingegangen am 23. Juli 1966)

Phenylisocyanat (**1**) reagiert bekanntlich leicht mit Verbindungen, die aktiven Wasserstoff enthalten, z. B. Wasser<sup>1)</sup>, Alkoholen<sup>2)</sup>, Carbonsäuren<sup>3)</sup> und Aminen<sup>4)</sup>. Umsetzungen von **1** mit Verbindungen ohne aktiven Wasserstoff sind dagegen wenig beschrieben.

Wir erhitzen **1** mit tertiären aromatischen Aldehyden wie Furfurol, Benzaldehyd und  $\alpha$ -Thiophenaldehyd bei Siedetemperatur und erhielten nach Destillation die entsprechenden Schiffischen Basen **2a**–**c**.



Beim Erhitzen von **1** mit Aldehyden, die eine aktive Methylengruppe enthalten wie z. B. Propionaldehyd, erhielten wir keine Schiffischen Basen, sondern beobachteten die Bildung höhermolekularer Produkte.

Fräulein *M. Hamaji* und Fräulein *K. Nakane* danken wir für Ausführung der Mikroelementaranalysen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unkorrigiert.

*Furfuryliden-anilin (2a)*: 5 g *Furfurol* (52 mMol) und 10 g **1** (84 mMol) werden unter Rückfluß gekocht, wobei sich Kohlendioxid entwickelt. Nach 8 Stdn. wird das Reaktionsgemisch direkt i. Vak. destilliert. Das Hauptprodukt geht als gelbes Öl über, das langsam fest wird. Sdp.<sub>14</sub> 145°, aus Benzol/Hexan Schmp. 58°. Ausb. 2.1 g (24%).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO (171.2) Ber. C 77.17 H 5.30 N 8.18 Gef. C 77.39 H 5.29 N 8.09

Das IR-Spektrum stimmt mit dem von authent. *Furfuryliden-anilin* aus *Furfurol* und *Anilin* überein. Das UV-Spektrum in Äthanol zeigt Maxima bei 230, 290 und 320 m $\mu$ .

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Nahrungsmittel-Chemisches Institut, Fakultät der Fischerei der Präferenzuniversität von Mie, Tsu, Japan.

<sup>1)</sup> C. W. van Hoogstraten, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **51**, 414 (1932), C. A. **26**, 3201 (1932).

<sup>2)</sup> J. W. Baker und J. Gaunt, J. chem. Soc. [London] **1949**, 9.

<sup>3)</sup> W. Dieckmann und F. Breest, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3053 (1906).

<sup>4)</sup> C. Naegeli, A. Tyabji und L. Conrad, Helv. chim. Acta **21**, 1127 (1938).

(log  $\epsilon$  3.8, 4.2 und 4.1). *Grammaticakis*<sup>5)</sup> fand nur ein Maximum bei 305 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.2). Wir konnten dagegen mit unserem und authent. **2a** auch bei verschiedenem pH kein Maximum bei 305 m $\mu$  beobachten.

*Benzalanilin (2b)*: 5 g *Benzaldehyd* (47 mMol) werden mit 10 g **1** (84 mMol) unter Rückfluß gekocht. Nach 8 Stdn. wird das Reaktionsgemisch i. Vak. destilliert und das Produkt, das beim Abkühlen erstarrt, aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Sdp.<sub>10</sub> 135°, Schmp. 54°, Ausb. 5.6 g (66%). Die UV- und IR-Spektren stimmen mit denen von authent. Material aus Benzaldehyd und Anilin überein.

*$\alpha$ -Thenyliden-anilin (2c)*: Unter gleichen Bedingungen werden 4.9 g **2c** (26 mMol, Ausb. 58%) aus 5 g  *$\alpha$ -Thiophenaldehyd* (45 mMol) und 10 g **1** (84 mMol) erhalten. Sdp.<sub>7</sub> 144–146°.

*Reaktion von 1 mit Propionaldehyd*: 2 g *Propionaldehyd* (34 mMol) und 5 g **1** (42 mMol) werden unter Rückfluß bei 60° Wasserbadtemperatur gekocht. Nach 1 Stde. wird das Reaktionsgemisch i. Vak. destilliert. 1.1 g **1** und 0.6 g *N.N'-Diphenyl-harnstoff* werden als Destillat und eine durchsichtige, gelbe, zähe Flüssigkeit als Rückstand erhalten (Ölbadtemperatur 240°, 2 Torr). Das IR-Spektrum des erhaltenen Diphenylharnstoffs stimmt mit dem von authent. Material überein.

<sup>5)</sup> M. P. Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France **18**, 965 (1951).