

Hellmut Bredereck, Gerhard Simchen und Ergun Göknel¹⁾

Orthoamide, XI²⁾

Umsetzungen von Dimethylformamid-dialkylacetalen mit Isocyanaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 21. August 1969)

Bei der Umsetzung von Dimethylformamid-dialkylacetalen mit aliphatischen und aromatischen Isocyanaten entstehen Parabansäure-*O,N*-acetale (= 1,3-disubstituierte 5-Dimethylamino-5-alkoxy-2,4-dioxoimidazolidine) (1). Die Bildung eines Ylids als Zwischenprodukt konnte wahrscheinlich gemacht werden.

Orthoamides, XI²⁾

Reactions of Dimethylformamide Dialkyl Acetals with Isocyanates

Dimethylformamide dialkyl acetals react with aliphatic and aromatic isocyanates to give parabanic acid *O,N*-acetals (= 1,3-disubstituted 5-dimethylamino-5-alkoxy-2,4-dioxoimidazolidines) (1). It is likely that an ylide is formed as an intermediate, as shown by reactions.

Nach den früher beschriebenen Umsetzungen von Dialkylformamid-dialkylacetalen und Aminalestern mit Isothiocyanaten^{3,4,5)} berichten wir in der vorliegenden Arbeit über die Reaktion von Dimethylformamid-dialkylacetalen mit Isocyanaten^{1,6)}.

Diese Umsetzungen führten i. a. zu den *O,N*-Acetalen der entsprechend substituierten Parabansäuren, den 1,3-disubstituierten 5-Dimethylamino-5-alkoxy-2,4-dioxoimidazolidinen (1a–l); der bei der Reaktion entstehende Alkohol reagierte dabei zum Urethan (2).

Die Umsetzungen mit den aromatischen Isocyanaten erfolgten zwischen 75 und 100° (Reaktionsdauer 3–5 Stdn.), die gebildeten Parabansäure-*O,N*-acetale und Urethane fielen teils sofort, teils nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallin aus und konnten durch fraktionierte Umkristallisation getrennt werden.

¹⁾ E. Göknel, Diplomarb. 1964 und Dissertat. 1967, Techn. Hochschule Stuttgart.

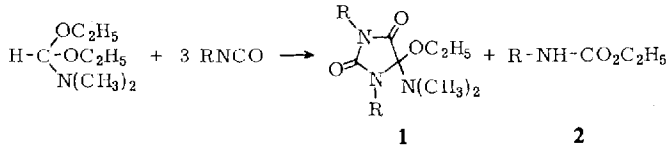
²⁾ X. Mitteil.: H. Bredereck, F. Effenberger, K.-A. Hirsch und D. Zeyfang, Chem. Ber. 103, 222 (1970), vorstehend.

³⁾ H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Angew. Chem. 77, 507 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 523 (1965).

⁴⁾ H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. 101, 1863 (1968).

⁵⁾ H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. 101, 1872 (1968).

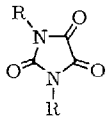
⁶⁾ H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknel, Angew. Chem. 76, 861 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 704 (1964).



	R	% Ausb.		R	% Ausb.
a	C(CH ₃) ₃	50	f	<i>p</i> -C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	98
b	CH(CH ₃) ₂	48	g	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	99
c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	56	h	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	94
d	C ₆ H ₅	96	i	β-Naphthyl-	96
e	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	98	k	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	97

Die Umsetzungen mit aliphatischen Isocyanaten erforderten Temperaturen von 120–140° (5–7 Stdn.), die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation.

Die Konstitution der erhaltenen Parabansäure-*O,N*-acetale wurde durch Analysen sowie im Falle von **1d** und **1i** durch Hydrolyse zur entsprechenden Parabansäure **3** sichergestellt.

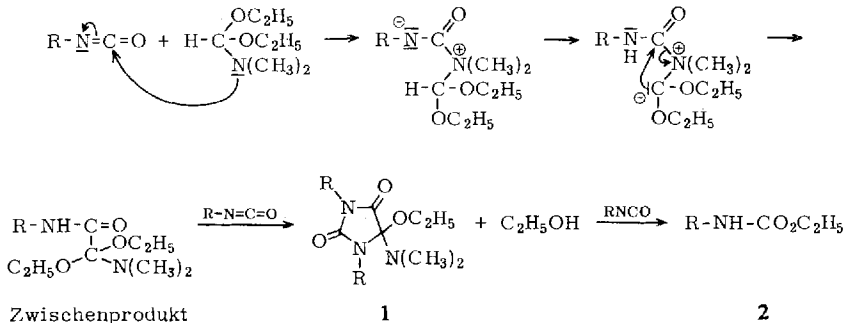


3d: R = C₆H₅

i: R = β-Naphthyl-

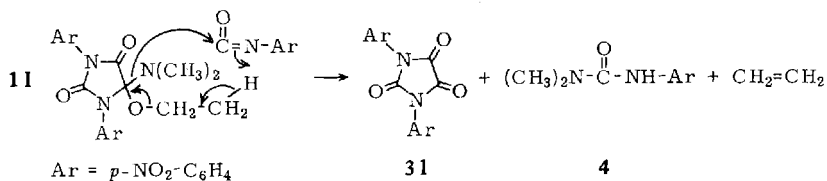
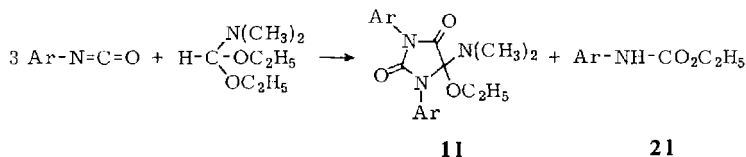
Die Umsetzungen zeigen, daß die aromatischen Isocyanate infolge ihrer größeren Elektrophilie zwar leichter reagieren, daß sich aber im Gegensatz zu den Umsetzungen mit aromatischen Isothiocyanaten^{4,5)} der Reaktionsablauf nicht ändert.

Für den Ablauf der Reaktion nehmen wir analog der Umsetzung von Isothiocyanaten einen Additions-Mechanismus⁴⁾ an:

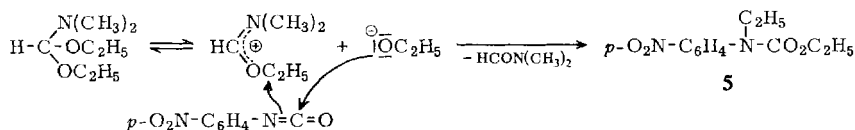


Als aromatisches Isocyanat mit gesteigerter Reaktionsfähigkeit setzten wir *p*-Nitro-phenylisocyanat mit Dimethylformamid-diäthylacetal um und erhielten bereits bei Raumtemp. eine heftige Reaktion. In Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel isolierten wir nach 1 Stde. bei Raumtemp. neben dem entsprechenden Parabansäure-*O,N*-acetal **11** und Urethan **21** das Parabansäure-Derivat **31** und den Harnstoff **4**. Die

Bildung von **31** und **4** erklärt sich durch Weiterreaktion des entstandenen Parabansäure-*O,N*-acetals **11** mit 1 Mol *p*-Nitro-phenylisocyanat. In einem Kontrollversuch konnten wir durch Umsetzung von **11** mit *p*-Nitro-phenylisocyanat bei Raumtemp. neben **31** und **4** auch das hierbei entstehende Äthylen nachweisen (s. exp. Teil).

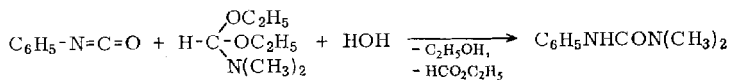


Abweichend von der Umsetzung bei Raumtemperatur isolierten wir bei 120–140° als einziges Reaktionsprodukt den 4-Nitro-*N*-äthyl-carbanilsäure-äthylester (**5**). Denkbar ist bei 120–140° eine Reaktion über die Dissoziation des Amidacetals, wobei das Alkoholat-Anion sich an das elektrophile C-Atom des Isocyanats anlagert unter gleichzeitiger *N*-Alkylierung und Bildung von Dimethylformamid.



Unsere weiteren Versuche hatten zum Ziel, durch Verbindungen mit großem R, wie β-Naphthyl- und 2,6-Dimethyl-phenylisocyanat, Zwischenprodukte abzufangen. Wir erhielten aber auch hier im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den entsprechenden Isothiocyanaten³⁾ stets die Parabansäure-*O,N*-acetale (**1i**, **1k**). Einmal ist die sterische Hinderung durch Sauerstoff geringer als durch Schwefel, und zum anderen unterbleibt aufgrund der geringeren Nucleophilie des Sauerstoffs die bei der Umsetzung mit Isothiocyanaten eintretende Umalkylierung. Eine gewisse sterische Hinderung durch die beiden Methylgruppen im 2,6-Dimethyl-phenylisocyanat macht sich durch eine erheblich längere Reaktionsdauer bemerkbar; außerdem läßt sich der Imidazolring sehr leicht wieder spalten; so entsteht z. B. bereits beim Umkristallisieren in Äthanol 2,6-Dimethyl-phenylurethan.

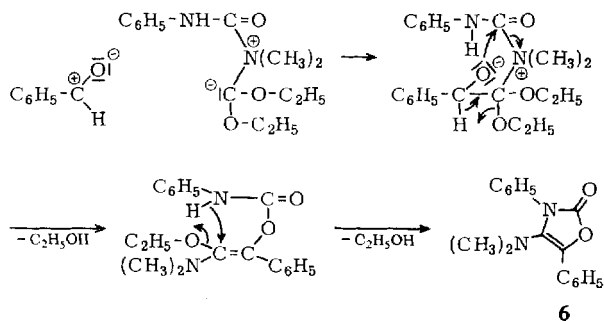
Der Versuch, durch Zugabe von Wasser die Bildung von Parabansäure-*O,N*-acetalen zu unterbrechen und evtl. Zwischenprodukte zu isolieren, lieferte wie bei den Umsetzungen mit Isothiocyanaten⁴⁾ nur den entsprechenden Harnstoff.



Schließlich untersuchten wir noch die Umsetzung von Dimethylformamid-diäthylacetal mit Phenylisocyanat in Benzaldehyd als Lösungsmittel, um das nach dem Additions-Mechanismus zu erwartende Zwischenprodukt damit eventuell abzufangen.

Bei 80° erhielten wir nach Abtrennen des Parabansäure-*O,N*-acetals **1d** und anschließendem Abdestillieren von Phenylurethan (**2d**) durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Äthanol 4-Dimethylamino-3.5-diphenyl-oxazolone-(2) (**6**). Dessen Konstitution wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektren sowie durch Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid und anschließende saure Hydrolyse zu Phenylglyoxal bewiesen.

Die Bildung des Oxazolons **6** läßt sich wie folgt erklären: Das nach dem Additions-Mechanismus entstehende Ylid greift am elektrophilen Zentrum des Benzaldehyds an. Nach Abspaltung von Alkohol wird die $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Bindung wieder gespalten unter gleichzeitigem Angriff des Sauerstoffs der Benzaldehydgruppe am C-Atom der Isocyanat-Gruppierung. Durch nochmalige Alkoholabspaltung erfolgt dann der Ringschluß zum Oxazolone **6**.



Kontrollversuche zeigten, daß unter den angegebenen Bedingungen Benzaldehyd weder mit Dimethylformamid-diäthylacetal noch mit dem gebildeten Parabansäure-*O,N*-acetal reagiert.

Bei der Umsetzung von Phenylisocyanat mit Dimethylformamid-dimethylacetal in Benzaldehyd bei tieferen Temperaturen (-10°) isolierten wir neben dem entsprechenden Parabansäure-*O,N*-acetal und *N*-Phenyl-carbaminsäure-methylester nur trimeres Phenylisocyanat.

Die Bildung des Oxazolons **6** kann als Hinweis dafür angesehen werden, daß die Reaktion über das von uns formulierte Ylid verläuft, daß dieses aber nur unter erhöhten Reaktionsbedingungen teilweise mit Benzaldehyd reagiert. Bevorzugt erfolgt die Umlagerung des Ylids und Weiterreaktion mit Isocyanat zum Parabansäure-*O,N*-acetal.

Beschreibung der Versuche

Parabansäure-O-N-acetale (1.3-disubstituierte 5-Dimethylamino-5-alkoxy-2.4-dioxo-imidazolide) (1)

Allgemeines: Die Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Unter kräftigem Rühren ließ man die aliphatischen *Isocyanate* bei 120—140° zu *Dimethylformamid-diäthylacetal* tropfen, rührte bei der angegebenen Temperatur weiter, ließ erkalten und destillierte i. Vak.

Die aromatischen *Isocyanate* wurden in einem Lösungsmittel vorgelegt, hierzu ließ man *Dimethylformamid-diäthylacetal* unter kräftigem Rühren bei 75—100° tropfen, rührte bei der angegebenen Temperatur weiter und arbeitete wie angegeben auf.

Die Ausbeuten an **1** sind — wenn nicht anders angegeben — auf $\frac{2}{3}$, die an Urethan **2** auf $\frac{1}{3}$ der eingesetzten Menge *Isocyanat* berechnet.

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-di-tert.-butyl-imidazolidin (1a): Aus 25.0 g *tert.-Butylisocyanat* und 58.8 g des *Acetals* erhält man nach 1 stdg. Zutropfen und $6\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei 130—140° nach Destillieren 6.0 g (49%) *tert.-Butylurethan (2a)*, Sdp.₁₂ 64—66° (Lit.⁷⁾: Sdp.₁₁ 74°). Nach Destillieren des Rückstandes i. Vak. Ausb. 12.5 g (50%) **1a**, Sdp._{0.3} 98 bis 100°, n_D^{20} 1.4640.

C₁₅H₂₉N₃O₃ (299.4) Ber. C 60.17 H 9.76 N 14.04 Gef. C 60.54 H 9.67 N 14.07

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-diisopropyl-imidazolidin (1b): Aus 12.5 g *Isopropylisocyanat* und 44.1 g des *Acetals* erhält man nach 1 stdg. Zutropfen und $4\frac{1}{2}$ stdg. Rühren bei 120—140° nach Destillieren 2.6 g (40%) *Isopropylurethan (2b)*, Sdp.₁₂ 70—73° (Lit.⁸⁾: Sdp.₁₅ 79°), und als 2. Fraktion 5.7 g (48%) **1b**, Sdp._{0.3} 84°, n_D^{20} 1.4570.

C₁₃H₂₅N₃O₃ (271.3) Ber. C 57.54 H 9.29 N 15.49 Gef. C 58.01 H 9.34 N 15.59

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-dicyclohexyl-imidazolidin (1c): Aus 37.5 g *Cyclohexylisocyanat*, 70 ccm tiefsiedendem Petroläther und 88.2 g des *Acetals* erhält man nach 3 stdg. Zutropfen und 2 stdg. Rühren bei 130—135° nach Abdestillieren von Lösungsmittel und überschüss. Amidacetal i. Vak. zunächst 9.6 g (57%) *Cyclohexylurethan (2c)*, das z. Tl. bereits im Kühler erstarrt, Schmp. 52° (Lit.⁹⁾: 57°), und anschließend ein dunkles Öl, das beim Stehenlassen über Nacht erstarrt. Aus 50proz. wäbr. Äthanol 20.0 g (56%) **1c**, Schmp. 92—93°.

C₁₉H₃₃N₃O₃ (351.5) Ber. C 65.92 H 9.46 N 11.96 Gef. C 65.10 H 9.77 N 11.96

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-diphenyl-imidazolidin (1d): Aus 4.9 g des *Acetals* in 50 ccm Petroläther und 11.9 g *Phenylisocyanat* in 30 ccm Petroläther erhält man nach $\frac{3}{4}$ stdg. Zutropfen und 2 stdg. Rühren bei 75° aus der gelben Lösung farblose Nadeln, aus Äthanol 10.8 g (96%) **1d**, Schmp. 120°.

C₁₉H₂₁N₃O₃ (339.4) Ber. C 67.24 H 6.24 N 12.38 Gef. C 67.53 H 6.26 N 12.49

Beim Stehenlassen in der Kälte fallen aus dem Filtrat 5.2 g (95%) *Phenylurethan (2d)* aus, Schmp. 49° (Lit.¹⁰): 52°).

⁷⁾ A. Bühler und H. E. Fierz-David, Helv. chim. Acta 26, 2123 (1943), besonders S. 2134.

⁸⁾ C. Mauguin, Ann. Chim. Physique (8) 22, 324 (1881).

⁹⁾ A. Skita und H. Rolfes, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1242 (1920).

¹⁰⁾ Th. Curtius, J. prakt. Chem. 52, 210 (1895), besonders S. 214.

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-bis-[p-chlor-phenyl]-imidazolidin (1e): Aus 7.4 g des *Acetals* in 50 ccm Petroläther und 23.1 g *p-Chlor-phenylisocyanat* in 75 ccm Petroläther erhält man nach 2stdg. Zutropfen und 4stdg. Rühren bei 80° aus der Reaktionslösung Kristalle; aus Äthanol Schmp. 126°, Ausb. 20.0 g (98%).

$C_{19}H_{19}Cl_2N_3O_3$ (408.2) Ber. C 55.90 H 4.69 Cl 17.37 N 10.29
Gef. C 56.48 H 4.69 Cl 18.03 N 10.10

Das Filtrat wird i. Vak. destilliert. Aus dem Destillat fallen nach längerem Stehenlassen im Kühlschränk Kristalle aus; aus tiefsiedendem Petroläther 8.9 g (87%) *p-Chlor-phenylurethan (2e)*, Schmp. 67° (Lit.¹¹⁾: 68°).

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-bis-[p-äthoxy-phenyl]-imidazolidin (1f): Aus 44.1 g des *Acetals* und 16.3 g *p-Äthoxy-phenylisocyanat* in 50 ccm Petroläther erhält man nach 1stdg. Zutropfen und 4stdg. Rühren bei 80° ein dunkelrotes Gemisch, aus dem Lösungsmittel und überschüss. Amidacetal i. Vak. abdestilliert werden. Nach Zugeben von 10 ccm Äthanol und Stehenlassen im Kühlschränk werden die gebildeten Kristalle aus 150 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 13.9 g (98%), Schmp. 91°.

$C_{22}H_{29}N_3O_5$ (427.5) Ber. C 64.62 H 6.84 N 9.83 Gef. C 64.54 H 6.63 N 9.45

Die nach Zugeben von 100 ccm tiefsiedendem Petroläther zum Filtrat ausgefallenen Kristalle geben aus Äthanol/Petroläther (1:1) 6.8 g (98%) *p-Äthoxy-phenylurethan (2f)*, Schmp. 89—90°.

$C_{11}H_{15}NO_3$ (209.2) Ber. C 63.14 H 7.23 N 6.69 Gef. C 63.54 H 7.48 N 7.23

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-di-p-tolyl-imidazolidin (1g): Aus 7.4 g des *Acetals* in 50 ccm Toluol und 20.0 g *p-Tolylisocyanat* in 75 ccm Toluol erhält man nach 2stdg. Zutropfen und 1½stdg. Rühren bei 90°, Abdestillieren des Lösungsmittels, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Äthanol und Stehenlassen im Kühlschränk Kristalle, aus Äthanol Schmp. 117°, Ausb. 18.2 g (99%).

$C_{21}H_{25}N_3O_3$ (367.4) Ber. C 68.64 H 6.86 N 11.44 Gef. C 68.47 H 6.84 N 11.42

Aus dem Filtrat fallen nach Einengen, Versetzen mit tiefsiedendem Petroläther und Stehenlassen im Kühlschränk Kristalle von *p-Tolylurethan (2g)* aus, aus n-Hexan Schmp. 52° (Lit.¹²⁾: 52°), Ausb. 8.7 g (98%).

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-bis-[2-phenyl-äthyl]-imidazolidin (1h): Aus 7.4 g des *Acetals* in 250 ccm n-Hexan und 22.0 g *2-Phenyl-äthylisocyanat* in 175 ccm n-Hexan erhält man nach 4stdg. Zutropfen und ½stdg. Rühren bei 90—100° unter kontinuierlichem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 60-cm-Einstichkolonne und anschließender Destillation i. Vak. im Rückstand Kristalle, die aus hochsiedendem Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 9.0 g (94%) *N-[2-Phenyl-äthyl]-urethan (2h)*, Schmp. 34° (Lit.¹³⁾: 33.5°).

Das Filtrat wird mit Äther versetzt, nach Umkristallisieren der in der Kälte ausgefallenen Kristalle aus tiefsiedendem Petroläther Schmp. 73°, Ausb. 18.5 g (94%) **1h**.

$C_{23}H_{29}N_3O_3$ (395.5) Ber. C 69.85 H 7.39 N 10.63 Gef. C 69.88 H 7.30 N 10.39

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2.4-dioxo-1.3-di-[naphthyl-(2)]-imidazolidin (1i): Aus 7.4 g des *Acetals* in 25 ccm Toluol und 25.4 g β -*Naphthylisocyanat* in 75 ccm Toluol erhält man nach

¹¹⁾ H. Vittenet, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 954 (1899).

¹²⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **3**, 656 (1870).

¹³⁾ Th. Curtius und H. Jordan, J. prakt. Chem. **64**, 297, bes. 306 (1901).

2stdg. Zutropfen und 4stdg. Rühren bei 100°, Abdestillieren des Lösungsmittels und Aufnehmen des Rückstandes in Äther Kristalle, aus Äthanol Schmp. 168°, Ausb. 21.2 g (96%) **1i**.

$C_{27}H_{25}N_3O_3$ (439.5) Ber. C 73.78 H 5.73 N 9.56 Gef. C 74.01 H 5.87 N 9.49

Das Filtrat wird mit n-Hexan versetzt, in der Kälte fallen Kristalle von *Naphthyl-(2)-urethan* (**2i**) aus, aus tiefsiedendem Petroläther 10.2 g (94%), Schmp. 68–70° (Lit.¹⁴): 69°.

5-Dimethylamino-5-äthoxy-2,4-dioxo-1,3-bis-[2,6-dimethyl-phenyl]-imidazolidin (**1k**): Aus 14.7 g des *Acetals* in 50 ccm Toluol und 29.4 g *2,6-Dimethyl-phenylisocyanat* in 50 ccm Toluol erhält man nach 3stdg. Zutropfen und 17stdg. Rühren bei 80° nach Stehenlassen im Kühlschrank und Umkristallisieren der ausgefallenen Kristalle aus Petroläther/Benzol (1:1) 25.6 g (97%) **1k**, Schmp. 140°.

$C_{23}H_{29}N_3O_3$ (395.5) Ber. C 69.85 H 7.39 N 10.63 Gef. C 69.84 H 7.26 N 10.44

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und überschüss. Amidacetals aus dem Filtrat und Versetzen des Rückstandes mit tiefsiedendem Petroläther kristallisieren in der Kälte 11.8 g (92%) *2,6-Dimethyl-phenylurethan* (**2k**), Schmp. 82° (Lit.¹⁵): 82–83°.

Hydrolyse von 1d zu 1,3-Diphenyl-parabansäure (3d)

a) Die Lösung von 10.0 g **1d** in 60 ccm 80proz. wäbr. Äthanol erwärmt man mit 20 ccm *2n HCl* auf 75° und filtriert die ausgefallenen Kristalle ab. Aus 96proz. Äthanol Ausb. 6.5 g (83%), Schmp. 207° (Lit.¹⁶): 204°.

b) Aus 10.0 g **1d** in 180 ccm 75proz. wäbr. Äthanol nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß Ausb. 6.8 g (87%) **3d**, Schmp. und Misch-Schmp. 207°.

Hydrolyse von 1i zu 1,3-Di-[naphthyl-(2)]-parabansäure (3i): Aus 2.2 g **1i** in 60 ccm 80proz. wäbr. Äthanol und 20 ccm *2n HCl* erhält man wie vorstehend 1.8 g (98%) **3i**, Schmp. 241°.

$C_{23}H_{14}N_2O_3$ (366.4) Ber. C 75.40 H 3.85 N 7.65 Gef. C 74.91 H 3.98 N 7.79

Umsetzung von p-Nitro-phenylisocyanat mit Dimethylformamid-diäthylacetal

a) Zu 29.4 g *Acetal* gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 16.4 g aus Tetrachlorkohlenstoff frisch umkristallisiertes *p-Nitro-phenylisocyanat* in kleinen Portionen. Unter Erwärmen färbt sich die Reaktionsmischung orangebraun. Es wird noch 5 1/2 Stdn. bei 120–140° gerührt, und anschließend werden überschüss. Amidacetal und gebildetes Dimethylformamid abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisieren nach Zugeben von Äthanol bei –15° 20.2 g (85%) *4-Nitro-N-äthyl-carbanilsäure-äthylester* (**5**), Schmp. 52–53° (Lit.¹⁷): 55°.

b) Zu 16.5 g *Acetal* läßt man unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. innerhalb 1 Stde. 6.8 g *p-Nitro-phenylisocyanat* in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen, filtriert nach weiteren 15 Min. Rühren den Niederschlag ab, digeriert ihn mit heißem Äthanol und kristallisiert den unlöslichen Rückstand aus Aceton um. Ausb. 2.1 g *1,3-Bis-[p-nitro-phenyl]-parabansäure* (**3I**), bis 350° kein Schmp. (Lit.¹⁸): weiße prism. Nadeln, keine Schmp.-Angabe).

$C_{15}H_8N_4O_7$ (356.3) Ber. C 50.57 H 2.26 N 15.73 Gef. C 51.34 H 2.73 N 16.03

¹⁴ H. Vittenet, Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 958 (1899).

¹⁵ R. Dahlbom und L. E. Österberg, Acta chem. scand. **9**, 1553 (1955), C. A. **51**, 6528 (1957).

¹⁶ W. Dieckmann und H. Kämmerer, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2977 (1905).

¹⁷ H. Ryan und A. Connolly, Sci. Proc. Roy. Dublin. Soc. **17**, 125 (1923), C. A. **17**, 1792 (1923).

¹⁸ M. v. Stojentin, J. prakt. Chem. **32**, 1 (1885), besonders S. 11.

Aus dem in heißem Äthanol löslichen Anteil fallen beim Abkühlen gelbliche Blättchen von 5-Dimethylamino-5-äthoxy-2,4-dioxo-1,3-bis-[p-nitro-phenyl]-imidazolidin (**1 I**) aus, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.6 g, Schmp. 134–135°.

$C_{19}H_{19}N_5O_7$ (429.4) Ber. C 53.14 H 4.46 N 16.31 Gef. C 53.48 H 4.73 N 15.89

Nach Einengen des äthanol. Filtrats fällt gelbes *p*-Nitro-phenylurethan (**2 I**) aus, aus Benzol/tiefsiedendem Petroläther (1 : 1) 2.1 g mit Schmp. 125–126° (Lit.¹⁹): 127°).

Nach weiterem Einengen des äthanol. Filtrats kristallisiert *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-harnstoff (**4**) aus, aus Äthanol 1.1 g, Schmp. 217–218° (Lit.²⁰): 218°).

Umsetzung von *p*-Nitro-phenylisocyanat mit **1 I** zu 1,3-Bis-[nitro-phenyl]-parabansäure (**3 I**): 1.1 g **1 I** und 0.4 g *p*-Nitro-phenylisocyanat werden in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Durchleiten eines N_2 -Stromes 6 Stdn. auf 70° erhitzt. Das entstehende Äthylen wird nachgewiesen, indem der austretende Gas-Strom über einen mit KOH gefüllten Trockenturm in eine mit Br_2 gesättigte Lösung von Tetrachlorkohlenstoff geleitet wird: Nach 3stdg. Reaktionsdauer erfolgt allmähliche Entfärbung der Lösung.

Nach Beendigung der Umsetzung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Aceton aufgenommen und durch schichtchromatographische Trennung an Kieselgel mit Diisopropyläther aufgetrennt in 0.68 g **3 I**, bis 350° kein Schmp., und 0.35 g *N,N*-Dimethyl-*N'*-[*p*-nitro-phenyl]-harnstoff (**4**), Schmp. und Misch-Schmp. 216–218°, sowie 0.06 g *p*-Nitro-phenylurethan (**2 I**), Schmp. und Misch-Schmp. 118–125°.

Umsetzung von Dimethylformamid-diäthylacetal mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Wasser: 29.4 g Acetal und 6.0 g Phenylisocyanat werden vermischt und sofort in 100 ccm kaltes Wasser eingegossen. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Cyclohexan umkristallisiert. Ausb. 8.1 g (98%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-harnstoff, Schmp. 134° (Lit.²¹): 134°).

Umsetzung von Dimethylformamid-dialkylacetal mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Benzaldehyd

a) Zu 44.1 g Dimethylformamid-diäthylacetal und 63.6 g frisch dest. Benzaldehyd läßt man bei 80° innerhalb $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rühren 35.7 g Phenylisocyanat tropfen, rührt 4 Stdn. bei 80°, destilliert überschüss. Acetal und Benzaldehyd i. Vak. ab und bringt durch Zugeben von Äthanol und Anreiben 10.2 g 5-Dimethylamino-5-äthoxy-2,4-dioxo-1,3-diphenyl-imidazolidin (**1 d**) zur Kristallisation.

Das Filtrat wird i. Hochvak. destilliert, hierbei gehen bei $Sdp_{0.001}$ 98–102° 21.8 g Phenylurethan (**2 d**) über.

Nach Behandeln des Rückstandes mit Äthanol werden die ausgefallenen Kristalle aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.2 g 4-Dimethylamino-3,5-diphenyl-oxazolone-(2) (**6**), Schmp. 158°.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280.3) Ber. C 72.84 H 5.75 N 9.99 Gef. C 73.17 H 5.59 N 9.90

IR (KBr): Amid 1750 und 1382, $C=C$ im 5-Ring 1680 und im aromatischen Ring 960/cm (s. l. c.²²).

NMR: Protonenverhältnis 1 : 1.02.

¹⁹) R. Behrend, Liebigs Ann. Chem. **233**, 1 (1886), besonders S. 9.

²⁰) J. S. C. Wessels und R. van der Veen, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **19**, 548 (1956), C. A. **50**, 15756 g (1956).

²¹) R. Stolle, J. prakt. Chem. **117**, 185 (1927), besonders S. 201.

²²) R. Gompper und H. Herlinger, Chem. Ber. **89**, 2825 (1956).

0.8 g 6 werden mit 1.3 g *Phenylmagnesiumbromid* in Äther 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in kalte 2*n* H₂SO₄ gegossen, die äther. Schicht abgetrennt und die wäbr. Schicht mehrmals mit Äther extrahiert. Aus den äther. Lösungen wird der Äther im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand mit Äthanol aufgenommen, die Lösung mit schwefelsaurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt und der ausgefallene Niederschlag von *Phenylglyoxal-(2,4-dinitro-phenylosazon)* aus Äthanol/Essigester (1:1) umkristallisiert, Schmp. 295–297° (Lit.²³): 297–300°).

b) 18.0 g *Dimethylformamid-dimethylacetal*, 35.7 g *Phenylisocyanat* und 31.8 g *Benzaldehyd* werden wie vorstehend, jedoch bei –10°, umgesetzt (Zutropfen innerhalb 2 Stdn., anschließend 7 Stdn. Rühren). Nach Aufarbeiten werden erhalten: 25.0 g *trimeres Phenylisocyanat*, Schmp. 280° (Lit.²⁴): 275°), Mol.-Gew. (osmometrisch in CHCl₃) 357.3, und 6.8 g (21 %) *5-Dimethyl-amino-5-methoxy-2,4-dioxo-1,3-diphenyl-imidazolidin*, Schmp. 141°,

C₁₈H₁₉N₃O₃ (325.4) Ber. C 66.44 H 5.89 N 12.92 Gef. C 66.36 H 5.82 N 13.15
sowie 3.0 g (20 %) *N-Phenyl-carbaminsäure-methylester*, Schmp. 45° (Lit.²⁵): 47°).

²³) T. L. Jacobs und W. R. Scott, jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 5500 (1953).

²⁴) A. Hantzsch und L. Mai, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 2466 (1895).

²⁵) A. W. Hofmann, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 654 (1870).