

207. Zur Reaktion zwischen Bis(dimethylamino)acetonitril und Phenylisocyanat

Vorläufige Mitteilung

von Karl Seckinger

Agrochemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG, CH-4002 Basel

(28. VIII. 80)

On the Reaction of Bis(dimethylamino)acetonitrile with Phenylisocyanate

Summary

Bis(dimethylamino)acetonitrile (**1**) reacts with phenylisocyanate to yield the imidazolidinedione **2**, as confirmed by X-ray structure analysis. The mechanism of formation of **2** is discussed.

Eine kürzlich erschienene Arbeit von *Kantlehner, Baur & Brederick* [1] über das reaktive Verhalten von Phenylisothiocyanat gegenüber Bis(dimethylamino)acetonitril (**1**) veranlasst uns, über das Ergebnis der Reaktion von **1** mit Phenylisocyanat zu berichten.

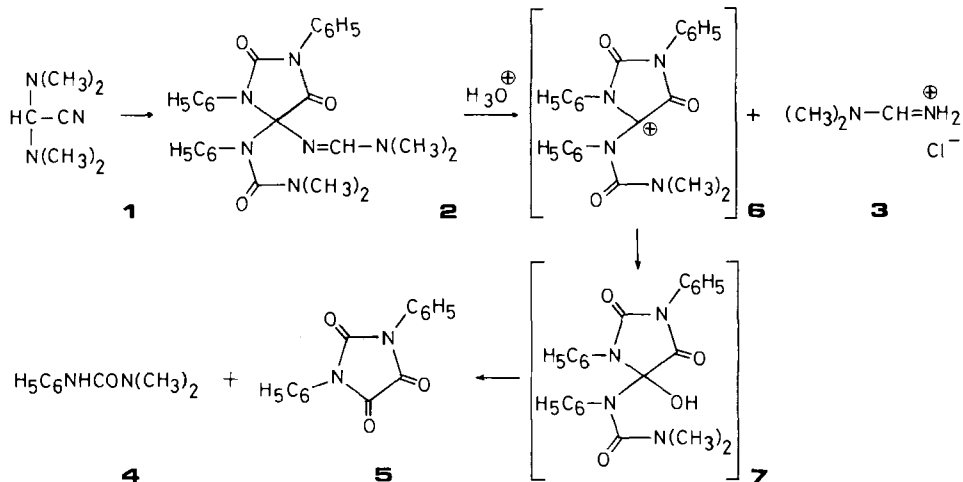
Wird Bis(dimethylamino)acetonitril (**1**) mit drei Mol-Äquivalenten Phenylisocyanat in Toluol umgesetzt, so bildet sich in exothermer Reaktion und in 85proz. Ausbeute eine bisher unbekannte Verbindung **2** der Zusammensetzung $C_{27}H_{28}N_6O_3$. Das ^{13}C -NMR.-Spektrum zeigt die Anwesenheit einer (HC=N)-Gruppierung; auffällig ist das Fehlen des Signals der Nitrilgruppe. Das IR.-Spektrum weist in der Carbonylregion eine sehr starke Absorption bei 1720 sowie eine Bande mittlerer Intensität bei 1775 cm^{-1} auf, was für Hydantoinderivate typisch ist [2] [3]. Starke Absorptionen sind auch im Doppelbindungsbereich zwischen 1625 und 1655 cm^{-1} vorhanden. Die intensivste Bande bei 1640 cm^{-1} dürfte von der Streckungsschwingung der C, N-Doppelbindung herrühren.

Bei der Hydrolyse von **2** mit 2N HCl in Äthanol/Wasser 8:2 bei Raumtemperatur entstehen in nahezu quantitativer Ausbeute das N^1, N^1 -Dimethylformamidin-hydrochlorid (**3**) sowie das Harnstoffderivat **4** und Diphenylparabansäure (= *N, N*-Diphenyl-2,4,5-imidazolidintrion; **5**).

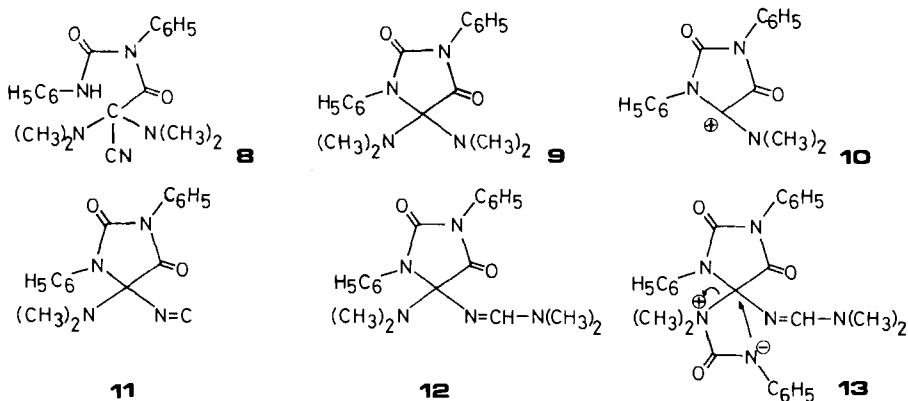
Da diese Befunde nicht eindeutig interpretierbar sind, wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt¹⁾. Diese ergibt die Struktur **2**, welche die zwanglose Erklärung der obigen spektralen Befunde ermöglicht: es fehlt eine (C≡N)-Gruppe; die C, N-Doppelbindung ist als Teil einer Formamidin-Gruppe enthalten, welche mit einem Imidazolidindion-Ring an dessen C(5) verknüpft ist. Auch der hydrolytische Zerfall zu **3–5** ist mit der Struktur **2** und den im *Schema* formulierten Zwischenstufen **6** und **7** im Einklang.

¹⁾ Den Herren *H. P. Weber* und *A. Widmer*, Sandoz AG, Basel, sei an dieser Stelle für die Durchführung der Röntgen-Strukturanalyse gedankt.

Schema



Die Bildung von **2** lässt sich wie folgt am einfachsten erklären. Nukleophile Addition von **1** an Phenylisocyanat liefert zunächst das Diphenylharnstoffderivat **8** [3], das sich anschliessend unter Eliminierung von HCN zum Parabansäurederivat **9** cyclisiert [4]. Dieses ist nicht beständig und zerfällt in das Amino-ureido-carbeniumion **10** und Dimethylamin. Ersteres reagiert mit dem ambidenten Cyanidion zum Isonitril **11**. Die anschliessende α -Addition [5] von Dimethylamin führt zum Formamidin **12**, das schliesslich in bekannter Weise [6] mit Phenylisocyanat - über das Primäraddukt **13** - zu **2** weiterreagiert.



LITERATURVERZEICHNIS

[1] W. Kantlehner, R. Baur & H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 358.
 [2] N. B. Colthup, L. H. Daly & S. E. Wiberley, 'Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy', Academic Press 1964.
 [3] C. W. Whitehead & J. Traverso, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 963 (1958).
 [4] H. Bredereck, G. Simchen & S. Rebsdat, *Chem. Ber.* 101, 1872 (1968).
 [5] T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, K. Hirota & H. Yoshioka, *Tetrahedron Lett.* 1966, 6121.
 [6] K. Seckinger, *Helv.* 56, 776 (1973).