

Synthese mit Isocyanaten I.

## **Umsetzung von N-Dimethylformamid mit Phenyl- und $\alpha$ -Naphthylisocyanat**

Von A. JOVTSCHEFF<sup>1)</sup> und F. FALK

Mit 4 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Es wird über eine Darstellung von N-Aryl-N',N'-dimethylformamidinen aus Arylisocyanaten und N-Dimethylformamid berichtet.

Wir untersuchten die Synthesemöglichkeit zwischen Isocyanaten und aliphatisch substituierten Äthylenoxyden zu 3,5-disubstituierten Oxazolidonen-(2). Wir stellten bei unseren Versuchen fest, daß sich die Reaktionspartner unter verschiedenen Bedingungen nicht zu den gewünschten Verbindungen umsetzen ließen. Die gleichen Ergebnisse erhielten auch in jüngster Zeit K. GULBINS und Mitarbeiter<sup>2)</sup>. Die Verfasser setzten nur das niedrigste Glied der aliphatischen Epoxydreihe mit Phenylisocyanat zu 3-Phenyl-Oxazolidon-(2) um. Sie fanden weiter, daß Substitution am Epoxydring im allgemeinen die Umsetzung erschwert.

Unsere Versuche in N-Dimethylformamid als Lösungsmittel führten bei der Behandlung von Isocyanaten mit aliphatisch substituierten Äthylenoxyden zu unerwarteten Ergebnissen. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgutes zeigte sich, daß das Arylisocyanat mit N-Dimethylformamid reagiert hatte, während die verwendeten Epoxyde unverändert zurückgewonnen wurden. Im IR-Spektrum waren nach zwei-stündiger Reaktionsdauer in der Siedehitze die charakteristischen Isocyanatbanden ( $22-24\text{ cm}^{-1}$ ) restlos verschwunden. Nach der Fraktionierung des Reaktionsgutes wurde eine neue einheitliche Verbindung erhalten, mit folgenden Banden im IR-Spektrum in  $\text{cm}^{-1}$ : Arylrest

<sup>1)</sup> Mitarbeiter des Institutes für Organische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia; zur Zeit Gast des Institutes für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

<sup>2)</sup> K. GUBLINS, G. BENZING, R. MAYSSENHÖLDER u. K. HAMANN, Chem. Ber. **93**, 1975 (1960).

(3060–3000, 1590, 1490 und 705), Methylgruppe (2930–2800, 1440 und 1375), Azomethingruppe (1645), Aminomethylgruppe (1410, CH-De-

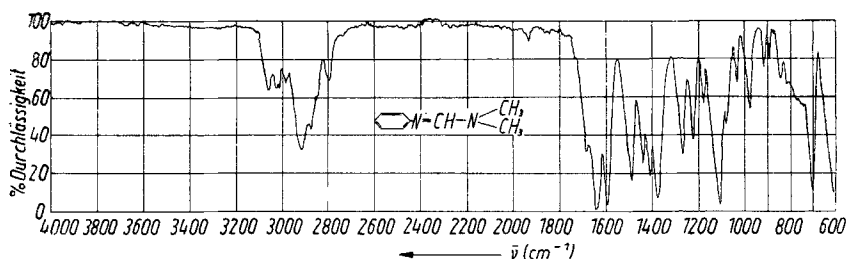


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Phenyl-N'-Dimethylformamidin in 10%  $\text{CCl}_4$ , Küvette NaCl, Schichtdicke: 0,06

formationsschwingung), Aminomethylgruppe (1105, C–N-Valenzschwingung, C aliphatisch), Aminophenylgruppe (1270, C–N-Valenzschwingung, C aromatisch), Aminomethingruppe (1220, C–N-

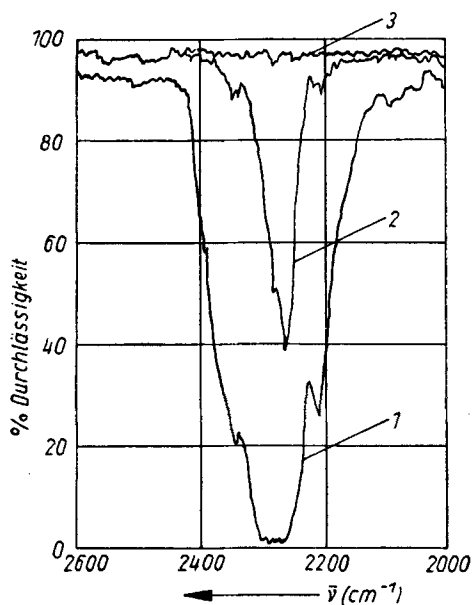


Abb. 2. Mischung von N-Dimethylformamid und Phenylisocyanat. IR-Spektren in 30%  $\text{CCl}_4$ , Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06: 1. Ausgangsmischung; 2. Einstündiges Erhitzen bei  $150^\circ\text{C}$ ; 3. Zweistündiges Erhitzen bei  $150^\circ\text{C}$

Valenzschwingung, C aliphatisch ungesättigt) (s. Abb. 1.) Es fehlten jegliche Banden für Sauerstofffunktionen. Die Elementaranalyse dieser Verbindung aus N-Dimethylformamid und Phenylisocyanat ergab eine Bruttoformel von  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Analoge Umsetzung mit N- $\alpha$ -Naphthylisocyanat und N-Dimethylformamid ergab eine neue Verbindung mit einer Bruttoformel von  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$  und gleichen charakteristischen Banden im IR-Spektrum (s. Abb. 4). Auf Grund der Bruttozusammensetzung müssen die Arylisocyanate mit N-Dimethylformamid, unter Kohlendioxydabspaltung reagieren. Das Kohlendioxyd konnte qualitativ und quantitativ erfaßt werden.

Durch alkalische Hydrolyse beider Verbindungen entstanden Dimethylamin, Ameisensäure und Anilin bzw.  $\alpha$ -Naphthylamin. In saurer Lösung erfolgte keine Hydrolyse, sondern Salzbildung. Aus wäßriger, schwefelsaurer Lösung kristallisierte das Hydro-sulfat aus.

Bei Umsetzungen zwischen N-Dimethylformamid und Arylisocyanaten unter unseren Bedingungen erhielten wir N-Aryl-N',N'-dimethylformamidine. Aliphatische Isocyanate reagierten unter diesen Voraussetzungen nicht mit N-Dimethylformamid. Es blieben die charakteristischen Isocyanatbanden unverändert.

W. LOGEMANN u. Mitarbeiter<sup>3-6)</sup> erhielten bei der Reaktion zwischen Isocyanaten und monosubstituierten Säureamiden unter Kohlendioxidabspaltung N-substituierte-N'-monosubstituierte Amidine. Im Versuchsteil<sup>3)</sup> wurde N-Dimethylformamid, bzw. N-Dime-

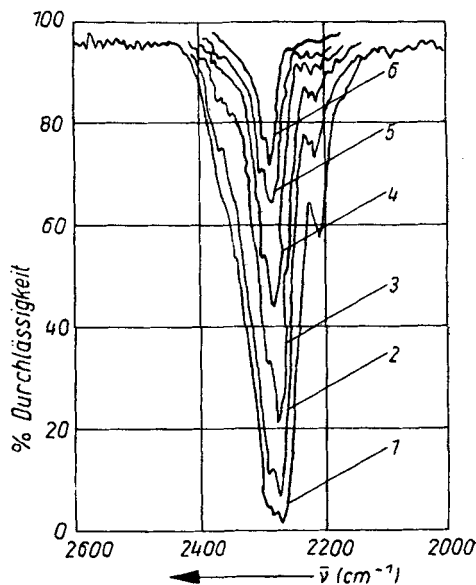


Abb. 3. Mischung von N-Dimethylformamid und Phenylisocyanat. IR-Spektren in 10% CCl<sub>4</sub>, Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06: 1. Ausgangsmischung 2. 24 Stdn. bei Zimmertemperatur; 3. 48 Stdn. bei Zimmertemperatur; 4. 72 Stdn. bei Zimmertemperatur; 5. 96 Stdn. bei Zimmertemperatur; 6. 120 Stdn. bei Zimmertemperatur

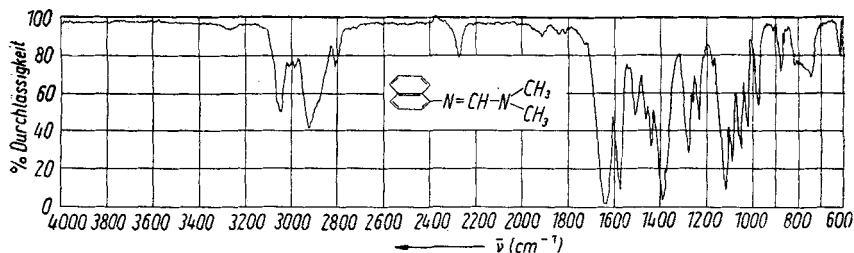


Abb. 4. IR-Spektrum von N- $\alpha$ -Naphthyl-N'-Dimethylformamidin in 10% CCl<sub>4</sub>, Küvette NaCl, Schichtdicke 0,06

<sup>3)</sup> W. LOGEMANN u. D. ARTINI, Chem. Ber. **90**, 2527 (1947).

<sup>4)</sup> W. LOGEMANN, D. ARTINI, G. TOSOLINI u. F. PICCININI, Chem. Ber. **91**, 951 (1958).

<sup>5)</sup> W. LOGEMANN, D. ARTINI u. G. TOSOLINI, Chem. Ber. **91**, 2566 (1958).

<sup>6)</sup> W. LOGEMANN u. D. ARTINI, Chem. Ber. **91**, 2574 (1958).

thylacetamid mit p-Toluolsulfonylisocyanat zu N-p-Toluolsulfonyl-N',N'-dimethylform-, bzw. -acetamidin umgesetzt. Die Reaktion verlief bereits bei Zimmertemperatur unter Gasentwicklung. Bei dieser Temperatur reagierten die von uns eingesetzten Arylisocyanate nicht mit N-Dimethylformamid.

Nach etwa zwei Tagen Stehzeit begann eine Trimerisierung des Phenylisocyanates zur Triphenylisocyanursäure unter Abscheidung farbloser Kristalle. Diese Polymerisierung ist nach etwa 5–6 Tagen quantitativ, wie die IR-Spektren zeigten. Nach dieser Stehzeit des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur sind die charakteristischen Isocyanatbanden nahezu völlig verschwunden (s. Abb. 3). Die unterschiedliche Reaktionsweise von N-Dimethylformamid mit den von LOGEMANN verwendeten Isocyanaten und unseren Isocyanaten erklären wir damit, daß im p-Toluolsulfonylisocyanat eine stärkere Auflockerung der C=N-Bindung durch die benachbarte Sulfonylgruppe gegeben ist. Nach dem D.B.P. 952631, ausg. 22. 11. 1956, wurde aus Phenylisocyanat und N-Dimethylformamid in Gegenwart von wasserfreien sauren Kondensationsmitteln (unter Chlorwasserstoffeinleitung) bei 100–150 °C N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin,  $Kp_{12}$ : 130–135 °C, hergestellt<sup>7)</sup>.

Wir erhielten unsere substituierten Formamide nur durch Steigerung der Temperatur bis zur Siedehitze des im Überschuß verwendeten N-Dimethylformamids unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd.

Zur Erklärung der Kohlendioxydabspaltung schlägt LOGEMANN<sup>3)</sup> einen Reaktionsmechanismus bei N-monosubstituierten Säureamiden vor, der über einen formylierten Harnstoff führt. In einigen Versuchen konnte letzterer von LOGEMANN unter bestimmten Bedingungen isoliert werden. Die Bildung des formylierten Harnstoffes führt zunächst über eine Addition der Reaktionspartner, wobei der Wasserstoff am Amidstickstoff als Proton abgespalten wird und sich an das Isocyanatmolekül anlagert. Die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen wird von LOGEMANN<sup>6)</sup> über eine vermutliche Urethanbildung durch Wanderung des substituierten Aminoformylrestes an den Sauerstoff der anderen Acylgruppe erklärt. Für disubstituierte Säureamide ist der von LOGEMANN vorgeschlagene Reaktionsmechanismus nicht denkbar.

Unserer Meinung nach sollen bei disubstituierten Formamiden zwei Mechanismen diskutiert werden. Der erste führt über eine Abspaltung des Wasserstoffes am Kohlenstoffatom vom Säureamid und Anlagerung an das Isocyanat. Trotz mannigfacher Variierung der Reaktionsbedingungen konnte von uns keine sauerstoffhaltige Zwischenverbindung erhalten werden, die hierbei entstehen müßte. Der zweite Mechanismus

führt über ein Redoxsystem unter Kohlendioxydabspaltung. Wir konnten nicht entscheiden aus welchem Reaktionspartner der Kohlenstoff des abgespaltenen Kohlendioxyds stammt, da uns keine  $C^{14}$ -markierten Verbindungen zur Verfügung standen. Da nach den Arbeiten von LOGEMANN<sup>3)</sup> disubstituiertes Acetamid ganz analog dem disubstituierten Formamid reagiert, ist das Redoxsystem im Sinne einer Azomethinbildung aus primärem Amin und Aldehyd unter Wasserabspaltung am wahrscheinlichsten. Nach unseren Ergebnissen sind unter Eliminierung von Kohlendioxyd aus N-Dimethylformamid und Phenyl- bzw.  $\alpha$ -Naphthylisocyanat N-Aryl-N'.N'-dimethylformamide entstanden. Neben diesen Ergebnissen soll gezeigt werden, daß N-Dimethylformamid (in der Siedehitze) als indifferentes Medium zur Synthese mit Arylisocyanaten nicht verwendbar ist.

### Experimenteller Teil

N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin: N-Dimethylformamid wird 4 Stunden lang mit Dodecyl- oder Phenylisocyanat unter Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert. Die reine Fraktion zeigt einen  $K_{p_{760}}$ : 153 °C und  $n_D^{20}$ : 1,4295. Das N-Dimethylformamid riecht in reinem Zustand schwach blumig. 10 ml des obigen N-Dimethylformamids werden mit 5 ml frisch destilliertem Phenylisocyanat (p. a. Merck) 2 Stunden lang unter schwachem Rückfluß erhitzt und anschließend fraktioniert unter vermindertem Druck. Das überschüssige N-Dimethylformamid geht bei  $K_{p_{11}}$  zwischen 45° und 55 °C über, das zwischen 125° und 130 °C bei  $K_{p_{11}}$  destillierende Produkt wird nochmals fraktioniert. Ausbeute: 5 g (75% d. Th.),  $K_{p_{11}}$ : 127–128,5 °C ( $K_{p_{12}}$ : 130–135 °C<sup>7)</sup>),  $n_D^{20}$ : 1,5900 und  $d_4^{20}$ : 1,0060.

$C_9H_{12}N_2$  (148,2) ber. C 72,94; H 8,16; N 18,91  
gef. C 72,73; H 8,25; N 18,77.

IR-Hauptbanden: 3060, 3030, 3020, 2920, 2880, 2800, 1645, 1590, 1490, 1440, 1410, 1375, 1270, 1220, 1180, 1105, 1080, 1035, 980, 920, 895, 845 und 705  $cm^{-1}$  (s. Abb. 1).

N-Phenyl-N'.N'-dimethylformamidin-Hydrochlorid: 1 g N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin wird in 50 ml abs. Äther gelöst. Unter Eiskühlung leitet man einen schwachen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoff ein. Das Hydrochlorid fällt fein kristallin aus. Ausbeute: 1,2 g, Schmp.: 233–235 °C (aus Alkohol).

$C_9H_{13}N_2Cl$  (184,7) ber. C 58,55; H 7,09; N 15,17; Cl 19,20  
gef. C 58,60; H 7,29; N 14,88; Cl 18,98.

N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin-Hydrosulfat: 3 g N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin wird in 20 ml 20proz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert das Hydrosulfat aus. Die Nadeln wurden abgesaugt und mit abs. Äther gewaschen.

$C_9H_{14}O_4N_2S$  (246,3) ber. S 13,02; gef. S 12,97.

Verseifung des N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin mit Lauge: 8,5 g N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin werden mit 8,5 g Natriumhydroxyd und 40 ml

<sup>7)</sup> Chem. Zbl. 1957, 10879.

Wasser 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten nimmt man in Äther auf und trennt die ätherische Schicht ab. Sie wird dreimal mit Wasser gewaschen, der Äther mit Kaliumhydroxyd getrocknet und der Äther abgezogen. Der Rückstand wurde destilliert und als Anilin identifiziert,  $Kp_{760}$ : 184–185 °C,  $n_D^{20}$ : 1,5858, Chlorkalkreaktion nach RUNGE und Benzyliden-Anilin (Schmp. 72 °C). Aus der wäßrigen Lösung wurden Dimethylamin und Ameisensäure isoliert. Das Dimethylamin wurde mit salpetriger Säure als Dimethylnitrosamin (gelb-grüne Flüssigkeit) identifiziert. Die Ameisensäure wurde mit Kaliumpermanganat zu Kohlendioxyd oxydiert und dieses mit Barytwasser nachgewiesen.

Kinetik der Reaktion zwischen N-Dimethylformamid und Phenylisocyanat: 6 ml N-Dimethylformamid und 3 ml Phenylisocyanat wurden gemischt und von dieser Mischung sofort ein IR-Spektrum aufgenommen, charakteristisches Band 22–24  $\text{cm}^{-1}$  (Abb. 2). Danach wurde am Rückfluß erhitzt und einstündig Proben für IR-Spektrogramme entnommen. Nach zweistündigem Erhitzen war die Isocyanatbande völlig verschwunden.

Nachweis und Bestimmung des bei der Reaktion abgespaltenen Kohlendioxyds: 4 ml N-Dimethylformamid werden mit 2 ml Phenylisocyanat unter sorgfältiger Ausschaltung von Wasser im Siedekölbchen mit aufgesetztem Intensivkühler erhitzt. Die Apparatur wurde mit über Natronasbest getrocknetem Stickstoff kohlendioxydfrei gespült und danach zwei gewogene Natronasbeströhrchen angeschlossen. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das entstandene Kohlendioxyd restlos mit Stickstoff übergespült und die Natronasbeströhrchen gewogen. Gewichtszunahme: 0,558 g  $\text{CO}_2$  (75% d. Th.). Qualitativ wurde das Kohlendioxyd mit Barytwasser als Bariumcarbonat nachgewiesen.

Trimerisierung von Phenylisocyanat in N-Dimethylformamid: 3 ml N-Dimethylformamid wurden mit 1,5 ml Phenylisocyanat unter Wasserausschluß gemischt. Man läßt das Reaktionsgut mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen und entnimmt zweimal am Tage eine Probe für Infrarotspektren (Abb. 3). Nach zwei Tagen wurden Kristalle beobachtet. Die Reaktion ist nach Spektrum und Auswaage der gebildeten Triphenylisocyanursäure (Schmp. 282 °C, aus Eisessig) nach 6 Tagen nahezu quantitativ. Der Mischschmelzpunkt mit Triphenylisocyanursäure nach BAILEY und McPHERSON<sup>8)</sup> hergestellt, ergab keine Depression.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$  (357,4) ber. C 70,60; H 4,23; O 13,43; N 11,76  
gef. C 70,43; H 4,01; O 13,61; N 11,77.

N- $\alpha$ -Naphthyl-N',N'-dimethylformamidin: 16 ml  $\alpha$ -Naphthylisocyanat,  $Kp_{10}$ : 138 °C, werden mit reinstem N-Dimethylformamid (s. o.) unter Wasserausschluß zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man zieht das nicht umgesetzte N-Dimethylformamid ab und destilliert unter vermindertem Druck. Die Hauptmenge des neuen Produktes geht bei  $Kp_{13}$  zwischen 205° und 210 °C über. Sie wurde anschließend fraktioniert und rein erhalten. Das Formamidin ist von salbenartiger Konsistenz, schwach gelblich und besitzt schwach aminähnlichen Geruch. Ausbeute: 14 g (71% d. Th.),  $Kp_{0,15}$ : 151–152 °C;  $n_D^{40}$  1,6590.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$  (198,3) ber. C 78,72; H 7,12; N 14,13  
gef. C 78,53; H 7,40; N 14,23.

IR-Hauptbanden: 3060, 3020, 2985, 2930, 2810, 1645, 1580, 1510, 1470, 1440, 1385, 1275, 1230, 1180, 1110, 1085, 1050, 1025, 980 und 880 (Abb. 4).

<sup>8)</sup> BAILEY u. McPHERSON, Amer. Soc. **39**, 1958.

N- $\alpha$ -Naphthyl-N',N'-dimethylformamidin-Hydrochlorid: Es wird analog hergestellt wie das mit N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin in abs. Äther. Das Hydrochlorid ist stark hygroskopisch.

Verseifung des N- $\alpha$ -Naphthyl-N',N'-dimethylformamidins: 5 g des N- $\alpha$ -Naphthyl-N',N'-dimethylformamidins werden mit 5 g Natriumhydroxyd (gelöst in 20 ml Wasser) 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten nimmt man in Äther auf und trennt die ätherische Schicht ab. Sie wird mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Kaliumhydroxyd getrocknet. Nach Abziehen des Äthers bleibt ein kristalliner Rückstand von Schmp. 47–50 °C zurück. Der Rückstand wurde als Acetylderivat mit Schmp. 159 °C und mit Sulfanilsäure und salpetriger Säure identifiziert als  $\alpha$ -Naphthylamin. In der wäßrigen Lösung wurde wie bei N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin Dimethylamin und Ameisensäure nachgewiesen.

Die Schmelzpunkte wurden auf dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und sind demnach korrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit dem UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen.

Für die Auswertung der IR-Spektren danken wir Herrn Dipl. Ing. G. KRETZSCHMAR und für die experimentelle Mitarbeit Fräulein H. GELBERT. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des Institutes ausgeführt.

*Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1960.