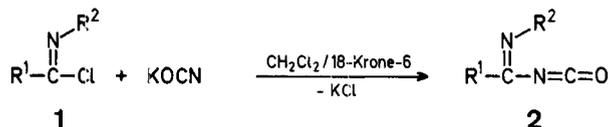


Imidoyl-isocyanate und ihre Folgeprodukte

Joachim GOERDELER*, Roland RICHTER

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

Die wenigen bisher isolierten oder spektroskopisch nachgewiesenen offenkettigen Imidoyl-isocyanate wurden durch Phosgenierung von monosubstituiertem Trichloroacetamidin erhalten¹. Wir fanden, daß diese Substanzklasse (**2**) breiter zugänglich ist, wenn man Imid-chloride (**1**) mit Cyanat-Ionen und katalytischen Mengen eines Kronenethers umsetzt.



Die Stabilität der Imidoyl-isocyanate **2** hängt stark von den Gruppen R¹ und R² ab. Isoliert wurden die Isocyanate **2a** (R¹ = *t*-C₄H₉, R² = *i*-C₃H₇) und **2b** (R¹ = *t*-C₄H₉, R² = 2,6-Dimethylphenyl). Bei der Umsetzung von **1c** mit Kaliumcyanat kann das Isocyanat **2c** (R¹ = *t*-C₄H₉, R² = C₆H₅) an-

gereichert und durch Reaktion mit Methanol in guter Ausbeute abgefangen werden (**5c**). In den übrigen Fällen (außer **1i**) können die Imidoyl-isocyanate **2** intermediär nachgewiesen werden, insbesondere wenn man, entgegen der allgemeinen Arbeitsvorschrift, die Reaktion in Gegenwart äquimolarer Mengen Kronenether durchführt (I.R.-Banden von **2** bei 2230–2250 cm⁻¹).

Als Selbstreaktion der Imidoyl-isocyanate **2** tritt entweder Isomerisierung (intramolekulare Cycloaddition) zu den 4-Oxo-3,4-dihydrochinazolinen **3** (notwendige, aber nicht hin-

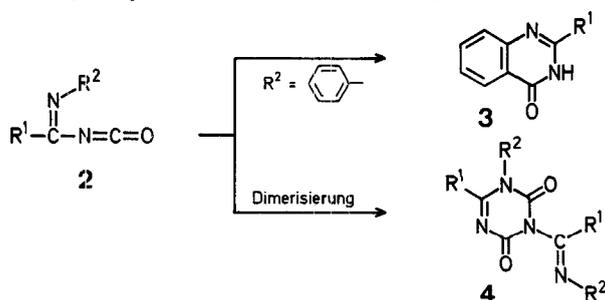
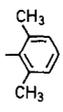
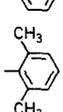


Tabelle 1. Hergestellte Imidoyl-isocyanate (**2**), 4-Oxo-3,4-dihydrochinazoline (**3**) und 2,4-Dioxo-3-imidoyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine (**4**)

Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	F bzw. Kp	Eigenschaften	Summenformel ^a	M.S. <i>m/e</i>
2a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇	69	Kp: 56–57°/35 torr	farblos, an der Luft rauchend	C ₉ H ₁₆ N ₂ O (168.2)	168.1270 (hochauflösend)
2b	<i>t</i> -C ₄ H ₉		85	Kp: 92°/1 torr	farbloses Öl, n _D ²² : 1.5080	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O (230.3)	230.1414 (hochauflösend)
3c	<i>t</i> -C ₄ H ₉	—	85	F: 185° ^b (Aceton)	farblose Prismen	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O (202.3)	
3f		—	4	F: 234° ^c (Ethanol)	farblose Nadeln	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O (222.2)	
3i		—	83	F: 187° (Ethanol)	farblose Nadeln	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O (273.4)	273
4d		CH ₃	65	F: 186° (Ethanol) (Zers.)	farblose Kristalle	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ (320.3)	320
4e		—CH ₂ - 	70	F: 188° (Ethanol) (Zers.)	farblose feine Nadeln	C ₃₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ (472.5)	472
4f			30	F: 174° (Ethanol) (Zers.)	farblose Quader	C ₂₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (444.4)	444
4g			73	F: 198° ^d (Ethanol) (Zers.)	schwachgelbe Prismen	C ₃₂ H ₂₈ N ₄ O ₂ (500.6)	500
4h			69	F: 227° (Aceton) (Zers.)	gelbe Prismen	C ₂₈ H ₁₈ N ₆ O ₆ (534.5)	534

^a Die Mikroanalysen der Verbindungen **3i** und **4** stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.30; H, ±0.12; N, ±0.14.

^b Lit. ³, F: 187°.

^c Lit. ³, F: 235°.

^d Verbindung **4g** ist nicht identisch mit einer Verbindung, der früher² unter Vorbehalt die gleiche Struktur zugeschrieben wurde [F: 242° (Zers.)].

Tabelle 2. Spektrale Daten der hergestellten Verbindungen **2**, **3**, **4**

Verbindung	I.R. (CHCl ₃) ^a ν _{max} [cm ⁻¹]	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]	¹³ C-N.M.R. (CDCl ₃) δ [ppm]
2a	2240 (s); 1635 (s)	1.14 (d, 6H); 1.25 (s, 9H)	
2b	2230–2200 (s); 1630 (s)	1.29 (s, 9H); 2.02 (s, 6H)	129.2 (=C=O); 156.1 (N—C=N)
3c	1650 (s, C=O); 1595 (s, C=N)	1.51 (s, 9H); 11.65 (s, NH)	164.5 (C-4); 162.2 (C-2); 149.4 (C-8a); 120.7 (C-4a)
3f	1655 (m); 1595 (s)		
3i	1645 (m); 1575 (s)	3.60 (t, 4H); 10.80 (s, NH)	
4d	1726 [m, 2-(C=O)]; 1670 [s, 4-(C=O)]; 1580 (s, C=N <i>exo</i>); 1560 [s, C(-6)=N(-5)]	3.38 (s, 3H); 3.42 (s, 3H)	167.2 (C-4); 152.2 (C-2); 149.5 (C-6); 147.0 (C=N <i>exo</i>)
4e	1735 (m); 1680 (s); 1580 (s); 1560 (s)	4.62 (d, 2H, J=4 Hz); 5.11 (s, 2H)	167.3; 152.1; 149.6; 145.9
4f	1735 (m); 1680 (s); 1580–1595 (s); 1560 (s)		
4g	1740 (m-s); 1680 (s); 1590 (s); 1555 (s)	2.07 (s breit, 6H); 2.21 (s, 6H)	165.4; 152.8; 148.4; 144.7
4h	1740 (m); 1690 (s); 1595 (m); 1570 (s)		163.8; 152.4; 150.1; 145.1

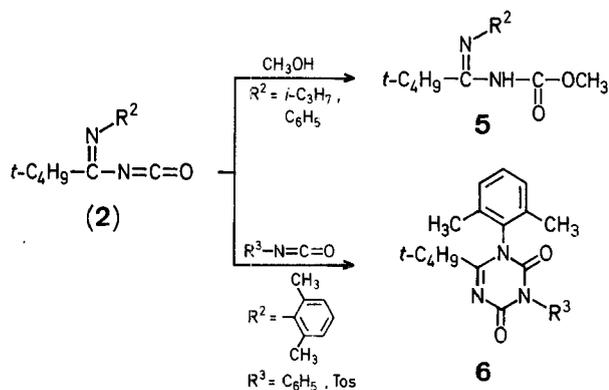
^a Auswahl.

reichende Bedingung ist R²=Phenyl) oder Dimerisierung (intermolekulare Cycloaddition) zu den 1,3,5-Triazin-Derivaten **4** ein. In einem Fall (R¹=R²=C₆H₅) wurden auch beide Reaktionsprodukte erhalten.

Das Isocyanat **2a** besitzt einen stechenden Geruch, es reagiert mit Wasser sehr heftig und ist wegen seiner extremen Hygroskopizität schwierig zu handhaben. Bei Temperaturen über 120° zersetzt es sich zu Pivalonitril und Isopropylisocyanat.

Eine entsprechende Fragmentierung wurde schon früher bei einem als Zwischenverbindung angenommenen Imidoyl-isocyanat beobachtet². Das Produkt **2b** besitzt intensiven, nicht unangenehmen Geruch; es geht mit Wasser, in dem es unlöslich ist, langsame Reaktion ein; mit allen üblichen Lösungsmitteln ist es mischbar. Es besitzt keine Dimerisierungstendenz und hohe thermische Stabilität.

Die Konstitution der Isocyanate **2** geht auch aus ihrer Reaktion zu den Addukten **5** und **6** hervor:



Den Dimeren **4** wird die Triazin-Struktur aus folgenden Gründen zugeordnet: Die paarweise vorhandenen I.R.-Banden zwischen 1740 und 1670 cm^{-1} lassen sich zwei verschiedenen Carbonyl-Gruppen, die Banden zwischen 1550 und 1595 cm^{-1} zwei verschiedenen Imino-Gruppen zuordnen. Entsprechendes gilt für die vier ^{13}C -N.M.R.-Signale oberhalb 140 ppm . Folgerichtig zeigen die Cycloaddukte **6**, denen die exocyclische Imino-Gruppe fehlt, in diesem Bereich nur drei Signale; auch besitzen sie nicht die I.R.-Bande bei $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$. Schließlich sei angeführt, daß v. Gizycki und Oertel⁴ bei anellierten Dioxotetrahydro-1,3,5-triazinen I.R.-Doppelbanden bei 1680 – 1705 und 1730 – 1750 cm^{-1} feststellten.

Im Massenspektrum, welches für alle Dimeren **4** sowohl den Molekül-Peak als auch den Peak des Monomeren (meist 100%) aufweist, tritt als intensives Fragment-Ion stets der entsprechende Benzimidoyl-Rest auf. Im Ergebnis ist also festzustellen, daß die Imidoyl-isocyanate sich hinsichtlich der Bildung von Isomeren und Dimeren und deren Konstitution ähnlich wie die Imidoyl-isothiocyanate⁵ verhalten, doch verlaufen die Folgereaktionen bei den Isocyanaten schneller. Beiden ist gemeinsam, daß die Dimerisierung bestimmte strukturelle Voraussetzungen hat (keine Dimerisierung z. B. bei $\text{R}^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ oder $\text{R}^1 = \text{CCl}_3$).

Reaktion von Imidsäure-chloriden (**1**) mit Kalium-cyanat; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu trockenem Kaliumcyanat (6.1 g , 75 mmol) und [18]-Krone-6 (0.66 g , 2.5 mmol) in absolutem Dichloromethan (30 ml) gibt man unter Rühren eine Lösung des Imid-chlorids **1** (50 mmol) in Dichloromethan (10 ml). Das Gemisch wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit $\sim 8\text{ h}$ unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird wie folgt aufgearbeitet:

(A) Im Fall der Produkte **2a, b** wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch fraktionierende Destillation im Vakuum über eine Spaltrohr-Kolonnen gereinigt.

(B) Im Fall der Produkte **3** und **4** filtriert man das Gemisch durch eine mit Kieselgel ($\sim 8\text{ g}$) beschichtete Fritte. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand umkristallisiert (**3c**; **4d, e, g, h**) bzw. säulen-chromatographisch getrennt (**3f**; **4f**) [Kieselgel, Petrolether/Aceton (3: 1); **4f** läuft schneller als **3f**]. Zur Gewinnung

von **3i** wird der Rückstand in einer Sublimationsapparatur $\sim 30\text{ min}$ auf 240° (Bad) erhitzt, wobei **3i** heraussublimiert; ein weiterer Anteil scheidet sich nach Versetzen des Rückstandes mit Petrolether aus.

Methyl-N-(N-isopropylpivalimidoyl)-carbamate (N-Methoxycarbonyl-N'-isopropyl-2,2-dimethylpropanimidin, **5a**):

Zu einer Lösung von N-Isopropylpivalimidoyl-isocyanat (**2a**; 3.36 g , 0.02 mol) in trockenem Chloroform (20 ml) gibt man unter Rühren absolutes Methanol (10 ml). Nach 1 h wird eingedampft und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute: 4.0 g (100%); F: 100° (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	ber.	C 59.97	H 10.07	N 13.99
(200.3)	gef.	59.96	10.06	13.95

Methyl-N-(N-phenylpivalimidoyl)-carbamate (N-Methoxycarbonyl-N'-phenyl-2,2-dimethylpropanimidin, **5b**):

Zu trockenem Kaliumcyanat (6.1 g , 75 mmol) und [18]-Krone-6 (0.66 g , 2.5 mmol) in absolutem Dichloromethan (30 ml) gibt man unter Rühren eine Lösung von N-Phenylpivalimidoyl-chlorid (**1**, $\text{R}^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; 9.8 g , 50 mmol) in Dichloromethan (10 ml). Das Gemisch wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit $\sim 8\text{ h}$ unter Rückfluß erhitzt (I.R.-Banden des Isocyanats bei 2230 , 2200 , 1630 cm^{-1}). Dann gibt man unter Rühren absolutes Methanol (25 ml) zu, rührt noch 1 h , dampft das Gemisch ein und kristallisiert den Rückstand aus Ether um; Ausbeute: 8.3 g (71%); farblose Würfel, F: 84° (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	ber.	C 66.64	H 7.74	N 11.96
(234.3)	gef.	66.86	7.84	11.86

6-*t*-Butyl-1-(2,6-dimethylphenyl)-2,4-dioxo-3-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin (**6a**):

Ein Gemisch von N-(2,6-Dimethylphenyl)-pivalimidoyl-isocyanat (**2b**; 2.7 g , 12 mmol) und Phenylisocyanat (10 g , 84 mmol) wird 2 h auf 170° (Bad) erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Hexan (25 ml), isoliert den Niederschlag, wäscht ihn mit Hexan aus und kristallisiert ihn aus Methanol um; Ausbeute: 2.52 g (60%); farblose Balken, F: 141° (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	ber.	C 72.18	H 6.63	N 12.03
(349.4)	gef.	72.02	6.58	12.04

I.R. (CHCl_3): $\nu_{\text{max}} = 1725$ [m, 2-(C=O)]; 1665 [s, 4-(C=O)]; 1565 cm^{-1} (s, C=N).

^{13}C -N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 173.8$ (C-4); 154.1 (C-2); 150.8 ppm (C-6).

6-*t*-Butyl-1-(2,6-dimethylphenyl)-2,4-dioxo-3-tosyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazin (**6b**):

Eine Lösung von N-(2,6-Dimethylphenyl)-pivalimidoyl-isocyanat (**2b**; 1.15 g , 5 mmol) in trockenem Hexan (30 ml) wird unter Rühren mit Tosylisocyanat (1.0 g , 5 mmol) versetzt. Das schnell ausfallende Produkt wird abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 1.6 g (76%); farblose Würfel, F: 170° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$	ber.	C 61.80	H 5.89	N 9.83
(427.5)	gef.	62.31	5.87	9.53

I.R. (CHCl_3): $\nu_{\text{max}} = 1738$ [m, 2-(C=O)]; 1695 [s, 4-(C=O)]; 1565 cm^{-1} (s, C=N).

^{13}C -N.M.R. (CDCl_3): $\delta = 173.7$ (C-4); 150.2 (C-2); 148.0 ppm (C-6).

Eingang: 3. Januar 1978

* Korrespondenzautor.

¹ L. I. Samaray, W. A. Bondar, G. I. Derkatsch, *Angew. Chem.* **79**, 897 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 864 (1967); *Zh. Org. Khim.* **5**, 117 (1969); *C. A.* **70**, 87175 (1969).

² J. Goerdeler, R. Sappelt, *Chem. Ber.* **100**, 2064 (1967).

³ F. Piozzi, M. Dubini, M. Cecere, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 2342 (1959).

⁴ U. v. Gizycki, G. Oertel, *Angew. Chem.* **80**, 363 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 381 (1968).

⁵ J. Goerdeler, D. Weber, *Chem. Ber.* **101**, 3475 (1968).

J. Goerdeler, F. M. Panshiri, W. Vollrath, *Chem. Ber.* **108**, 3071 (1975).