

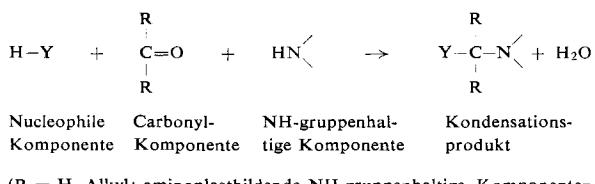
VON DR. H. PETERSEN

AMMONIAKLABORATORIUM DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG.,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN

Bei Aminoplastkondensationen wird eine nucleophile Komponente über das Carbonylkohlenstoffatom eines Aldehyds oder Ketons mit dem Stickstoffatom der NH-gruppenhaltigen Verbindung verknüpft. Nach den bekannten Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen haben wir für diese Reaktionen in Analogie zur α -Aminoalkylierung den Namen α -Ureidoalkylierung vorgeschlagen. Für den Chemismus ist das durch Mesomerie stabilisierte α -Ureidoalkyl-(carbonium-immonium)-Ion als ureidoalkylierendes Agens besonders wichtig. Es setzt sich in elektrophiler Substitutionsreaktion mit geeigneten nucleophilen Kondensationspartnern um. Dank der Zurückführung auf allgemeine Gesetzmäßigkeiten konnten neue Verbindungsklassen und zahlreiche neue Reaktionen vorausgesagt und gefunden werden. Damit ist es heute möglich, daß trotz der Variationsfähigkeit der α -Ureidoalkylierungsreaktionen der Verlauf unbekannter Kondensationen mit größerer Sicherheit als bisher abgeschätzt werden kann.

Einleitung

Die Bedeutung der Aminoplaste geht aus ihrer mannigfaltigen Verwendung als Kunststoffe, Leime, Schaumstoffe, Lackrohstoffe, Textilhilfsmittel für Knitterfestausrüstungen und Imprägnierungen, Papierhilfsmittel und neuerdings auch als Stickstoff-Depotdüngemittel hervor. Bei Aminoplastkondensationen wird eine nucleophile Komponente über das Carbonylkohlenstoffatom eines Aldehyds oder Ketons mit dem N-Atom der NH-gruppenhaltigen Verbindung verknüpft [1]:



(R = H, Alkyl; aminoplastbildende NH-gruppenhaltige Komponenten sind z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Urethane, Cyanamid, Guanidin, Säureamide, Melamin und Derivate dieser Verbindungen).

Nach dem bekanntesten Typ der Aminoplastkondensationen haben wir in Analogie zur α -Aminoalkylierung [2] für diese Reaktionen den Namen α -Ureidoalkylierung [1] vorgeschlagen. Die Untersuchungen über die Kondensationsmechanismen und über die Natur der Vor-, Zwischen- und Endprodukte sind bis heute noch nicht abgeschlossen; wesentliche Beiträge hierzu leisteten die Arbeitskreise um Einhorn [3], Kadowaki [4], Staudinger [5], Zigeuner [6] und de Jong [7].

[*] H. Petersen, Vortrag auf der Fachgruppentagung „Kunststoffe und Kautschuk“ der GDCh am 14. April 1964 in Bad Nauheim.

[1] H. Petersen, Vortrag zum Symposium „Hochveredlung 1961“ am 14. Okt. 1961 in Zürich; Festschrift „Carl Wurster“, BASF, Ludwigshafen am Rhein 1960, S. 339; Textil-Rdsch. 16, 646 (1961); Melliand Textilber. 43, 380 (1962).

[2] H. Hellmann u. G. Opitz: α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim 1960; Angew. Chem. 68, 265 (1956); 69, 463 (1957).

Um den Ablauf von Aminoplastkondensationen leichter verfolgen zu können und um die dabei entstehenden Strukturgruppen zu ermitteln, muß man die Bindungsarten der miteinander reagierenden Moleküle kennen. Deshalb wird zunächst auf die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Reaktionsfähigkeit der Ausgangsverbindungen (NH-gruppenhaltige, Carbonyl- und nucleophile Komponenten) näher eingegangen.

A. Die Komponenten der Aminoplastkondensationen

Der Primärschritt fast aller Aminoplastkondensationen ist die Bindung der Carbonylkomponente an die NH-gruppenhaltige Komponente zur α -Alkyolverbindung. Diese setzt sich in der zweiten Reaktionsstufe mit der nucleophilen Komponente zum Kondensationsprodukt um (vgl. Abschnitt B).

1. Die NH-gruppenhaltige Komponente

In der Technik werden als NH-gruppenhaltige Verbindungen hauptsächlich Harnstoff und Melamin verwendet. Es können jedoch auch substituierte und cyclische Harnstoffe sowie Thioharnstoffe und Guanidine, die

[3] A. Einhorn u. A. Hamburger, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 24 (1908); Liebigs Ann. Chem. 361, 122 (1908).

[4] H. Kadowaki, Bull. chem. Soc. Japan 11, 248 (1936); Chem. Zbl. 1936 II, 3535.

[5] H. Staudinger et al., Makromolekulare Chem. 11, 81 (1953); 12, 168 (1954); 15, 75 (1955).

[6] G. Zigeuner et al., Kunststoffe 41, 221 (1951); Mh. Chem. 82, 847 (1951); 83, 250, 1098, 1326 (1952); 85, 1196 (1954); 86, 57, 165, 173 (1955); 87, 406 (1956); 88, 159 (1957); 92, 31, 79 (1961).

[7] J. I. de Jong u. J. de Jonge, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 1566 (1950); 71, 643, 890 (1952); 72, 88, 139, 202, 207, 213, 1027 (1953).

freie NH-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden. Kondensationsprodukte lassen sich auch mit NH-gruppenhaltigen Urethanen, Cyanamiden, Säureamiden, Sulfo-säureamiden und ähnlichen Verbindungen herstellen. Die elektrophile Carbonylgruppe reagiert mit der nucleophilen NH-Gruppe.

Da die Basenstärke der NH-gruppenhaltigen Verbindung nicht mit der Nucleophilie gleichgesetzt werden kann, muß zu ihrer Bestimmung die Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung oder die Messung der Elektronendichte an den N-Atomen der NH-Gruppen herangezogen werden. Da das nucleophile Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar angreift, ist diejenige NH-gruppenhaltige Verbindung am stärksten nucleophil, bei der das angreifende N-Atom seine Elektronen am bereitwilligsten für eine Bindung an die Carbonylgruppe zur Verfügung stellt. Die Affinität wird herabgesetzt, wenn die Elektronendichte am Stickstoffatom durch elektronenanziehende Gruppen in der Nachbarschaft oder durch Einbeziehung des Elektronenpaares in ein mesomeres System vermindert wird. Reaktionskinetische Studien [8] über die Methylolierung NH-gruppenhaltiger Verbindungen bestätigen diese Annahme. In Abbildung 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die erste Methylolierungsstufe bei der Umsetzung einiger Harnstoffverbindungen mit Formaldehyd in Abhängigkeit von der Alkali- oder Säremenge sowie vom pH-Wert aufgetragen.

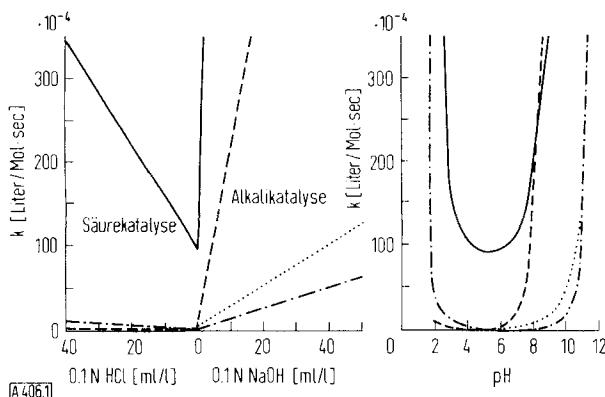


Abb. 1. Geschwindigkeitskonstanten k der ersten Methylolierungsstufe von Harnstoffen in Abhängigkeit von der zugegebenen Säure- oder Alkalimenge (linkes Diagramm) und vom pH-Wert (rechtes Diagramm) bei 50 °C in 0,5 M Lösungen.

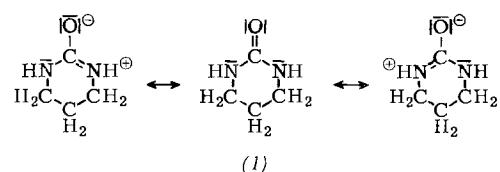
— : Imidazolidon
..... : Harnstoff
- - - - : 4.5-Dihydroxy-imidazolidon
- - - - - : Hexahydropyrimidon

Die geringe Nucleophilie der Carbonsäureamide beruht auf der Mesomerie zwischen der CO-Doppelbindung und dem ungebundenen Elektronenpaar am N-Atom. Die Geschwindigkeitskonstanten bei der Methylolierung von Aminen und Säureamiden können sich daher um mehrere Zehnerpotenzen voneinander unterscheiden.

Harnstoff, dessen Methylolierungsgeschwindigkeit von *de Jong* [7] gemessen wurde, nimmt eine Mittelstellung zwischen Säureamiden und Aminen ein. Harnstoff und cyclische Harnstoff-Derivate unterscheiden sich nach

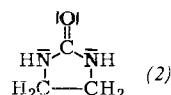
[8] *H. Petersen*, unveröffentlicht.

unseren Untersuchungen [8] stark bei der Methylolierung. Im spannungsfreien Ringsystem der Hexahydropyrimidone (1) liegt ähnlich wie im Harnstoff eine ausgeprägte Mesomerie vor.

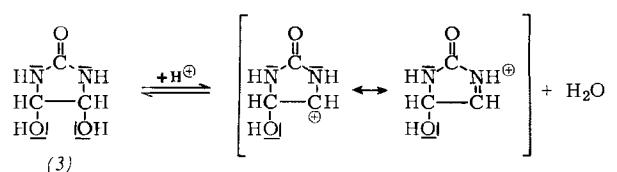


Diese Mesomerie bedingt eine Herabsetzung der Elektronendichte an den Stickstoffatomen und damit wie beim Harnstoff eine Abnahme des nucleophilen Potentials. Für den Unterschied der Mesomerielage zwischen Harnstoff und Hexahydropyrimidon und damit der Nucleophilie ist ein sterischer Faktor verantwortlich.

Der Fünfring des Imidazolidons (2) ist eben. Die sterisch ungünstige Anordnung der ungebundenen Elektronenpaare an den N-Atomen zu denen der C=O-Doppelbindung erlaubt nur eine schwache Wechselwirkung.



Die ungebundenen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen der Imidazolidone stehen somit im wesentlich stärkeren Ausmaß als beim Harnstoff und Hexahydropyrimidon für nucleophile Substitutionen zur Verfügung. Dies gibt sich in einer um mehrere Zehnerpotenzen höheren Methylolierungsgeschwindigkeit des Imidazolidons gegenüber der von Hexahydropyrimidon und Harnstoff zu erkennen (siehe Abb. 1). Beim 4,5-Dihydroxy-imidazolidon (3) dagegen macht sich im neutralen und



besonders im sauren Gebiet der Einfluß der Carbonium-Immonium-Mesomerie sehr stark bemerkbar und bedingt wegen der Beteiligung der ungebundenen Elektronenpaare der N-Atome an dieser Mesomerie einen starken Abfall der Elektronendichte an den N-Atomen und damit auch der Methylolierungsgeschwindigkeit. Ohne Alkalizusatz ist die Methylolierungsgeschwindigkeit nicht größer als bei Harnstoff und Hexahydropyrimidon; im sauren Gebiet liegt sie sogar unter der des Hexahydropyrimidons.

Für andere NH-gruppenhaltige Verbindungen, z. B. für Urethane, Säureamide und Melamin, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzung mit Formaldehyd ebenfalls gemessen [8].

Eine Auskunft über die Nucleophilie der NH-gruppenhaltigen Harnstoffe erhielten wir auch aus der Carbonyl-Wellenzahl, aus der sich der Bindungsgrad des Sauerstoffes der CO-Gruppe ableiten läßt [8]. Ein starker

Doppelbindungscharakter der CO-Bindung bedingt eine hohe Carbonyl-Wellenzahl und ist gleichbedeutend mit einer relativ hohen Elektronendichte an den Stickstoffatomen. Eine niedrige Carbonyl-Wellenzahl deutet auf einen schwachen Doppelbindungscharakter der CO-Bindung und damit auf eine relativ niedrige Elektronendichte an den Stickstoffatomen. In Tabelle 1 sind die IR-spektroskopischen Daten der Amidbande I (CO-Valenzschwingung) für mehrere Harnstoffe aufgeführt.

Tabelle 1. CO-Wellenzahl ν_{CO} (Amidbande I) (in $CHCl_3$) und Geschwindigkeitskonstante k (bei $50^\circ C$, $pH = 7$, in H_2O) der ersten Methyolierungsstufe mehrerer Harnstoffe.

	Verbindung	ν_{CO} [cm $^{-1}$]	k [l/Mol·sec]
a	4,5-Dinethoxy-imidazolidon	1722	$> 10^{-1}$
b	Imidazolidon	1704	$95 \cdot 10^{-4}$
c	Harnstoff	1680	$4 \cdot 10^{-4}$
d	5-Methyl-1,3,5-hexahydrotriazon	1669	$1,4 \cdot 10^{-4}$
e	4-Methyl-hexahydropyrimidon	1669	$0,4 \cdot 10^{-4}$
f	5-Methyl-hexahydropyrimidon	1667	$0,88 \cdot 10^{-4}$
g	Hexahydropyrimidon (1)	1665	$0,82 \cdot 10^{-4}$

Wir fanden – wie die Abb. 2 zeigt –, daß die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten k für die erste Methyolierungsstufe der in Tabelle 1 angegebenen Harnstoffe bei $pH = 7$ mit sehr großer Annäherung den Carbonyl-Wellenzahlen ν_{CO} linear proportional sind,

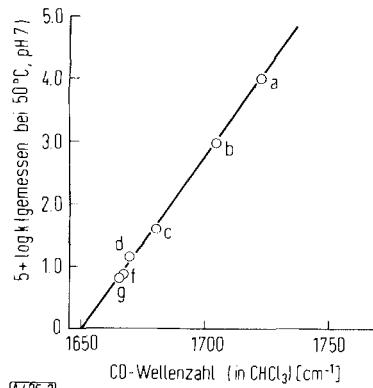


Abb. 2. Beziehung zwischen Carbonyl-Wellenzahl und Geschwindigkeitskonstante der 1. Methyolierungsstufe verschiedener Harnstoffe bei $50^\circ C$ und $pH = 7$. Die Buchstaben an den Meßpunkten beziehen sich auf die Angaben in Tabelle 1.

und zwar unabhängig davon, ob es sich um acyclische oder cyclische Harnstoffe mit Fünf- oder Sechsringen handelt. In diese Betrachtungen dürfen jedoch wegen sterischer Hinderung keine unsymmetrisch substituierten Harnstoffe einbezogen werden. Im Sinne einer sterischen Hinderung der Methyolierung kann die geringere Methyolierungsgeschwindigkeit des 4-Methyl-hexahydropyrimidons gegenüber 5-Methyl-hexahydropyrimidon interpretiert werden (Abb. 3), da die Lage der Amidbande I von 5-Methyl-hexahydropyrimidon ($\nu = 1667$ cm $^{-1}$) praktisch mit der von 4-Methyl-hexahydropyrimidon übereinstimmt.

Aus den kinetischen und IR-spektroskopischen Daten läßt sich für die nucleophile NH-Gruppe eine Nucleo-

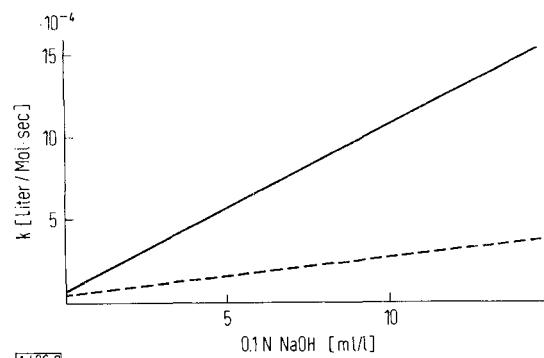
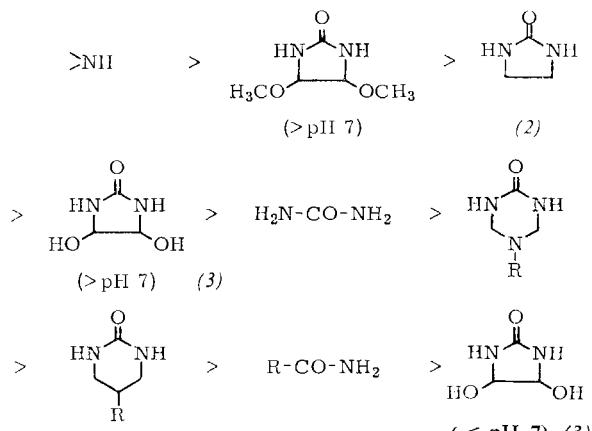


Abb. 3. Geschwindigkeitskonstanten k der ersten Methyolierungsstufe von Hexahydropyrimidonen in Abhängigkeit von der zugegebenen Alkalimenge bei $50^\circ C$ in 0,5 M Lösung.

— : 5-Methyl-hexahydropyrimidon
- - - : 4-Methyl-hexahydropyrimidon



Schema 1

philitätsreihe aufstellen, die nach abnehmender Nucleophilie geordnet ist (Schema 1).

In diese Reihe lassen sich auch NH-gruppenhaltige Urethane, Thioharnstoffe, Melamine und ähnliche Verbindungen einordnen.

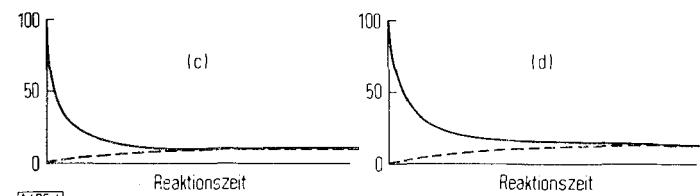
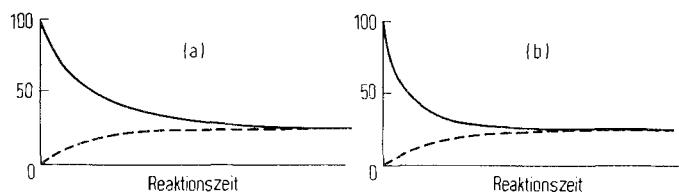


Abb. 4. Gleichgewichtseinstellung bei der Reaktion von Formaldehyd mit Harnstoff und cyclischen Harnstoffen in Abhängigkeit vom Gehalt an freiem Formaldehyd. Ordinaten: freies CH_2O [Mol-%]. Abszissen: Reaktionszeit (von der Alkalimenge abhängig).

- (a) Dimethylol-hexahydropyrimidon
(b) Dimethylol-harnstoff
(c) Dimethylol-imidazolidon
(d) Dimethylol-4,5-dihydroxyimidazolidon
— : Bildung
- - - : Dissoziation

Bei den Umsetzungen NH-gruppenhaltiger Verbindungen mit Carbonylkomponenten handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die einer allgemeinen Säure-Base-Katalyse unterliegen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration jeder einzelnen Säure oder Base, multipliziert mit ihrer Katalysekonstanten, proportional. Der Einfluß der Katalyse durch Säuren oder Basen ist aus Abbildung 1 ersichtlich. Die Gleichgewichtslage hängt – abgesehen von Temperatur und Lösungsmittel – in erster Linie von der chemischen Konstitution ab, wobei die Elektronendichte an den N-Atomen einen entscheidenden Einfluß ausübt. Als Beispiel sind in Abbildung 4 in Abhängigkeit vom Gehalt an ungebundenem Formaldehyd die Reaktions-Zeit-Kurven für den Umsatz von Harnstoff und einigen cyclischen Harnstoffen mit Formaldehyd wiedergegeben (vgl. auch [8]).

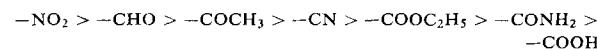
2. Die Carbonylkomponente

In der klassischen Aminoplastchemie haben nur die Kondensationsprodukte von aminoplastbildenden NH-gruppenhaltigen Verbindungen mit Formaldehyd größere technische Bedeutung erlangt. Bei Aminoplastkondensationen können jedoch auch viele andere Aldehyde und Ketone an die Stelle des Formaldehyds treten. Aldolisierungen, Cannizzaro-Reaktionen und sterische Hinderungen schränken jedoch ihre Brauchbarkeit ein. Nach 1950 haben die Kondensationsprodukte, die sich von höheren Aldehyden und Ketonen ableiten, auch technische Bedeutung gewonnen. Aldehyde und Ketone mit α -ständigen CH-aciden Gruppen können bei Aminoplastkondensationen zugleich als nucleophile Komponenten reagieren. Auch Aldehyde und Ketone mit funktionellen Gruppen, beispielsweise Aldole und β -Hydroxyketone sowie α,β -ungesättigte Aldehyde und Ketone, gewinnen steigendes Interesse für Aminoplastkondensationen, da mit ihnen vielseitige vinyloge Ureidoalkylierungen möglich sind. Technische Bedeutung haben auch die Kondensationsprodukte mit Dicarbonylverbindungen erlangt. Als α,β -Dicarbonylverbindungen lassen sich beispielsweise Glyoxal und Diacetyl und als α,γ -Dicarbonylverbindungen z.B. Acetylacetone einsetzen. Über die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Carbonylkomponenten bei Aminoplastkondensationen und über die Zusammenhänge mit der chemischen Konstitution liegen noch keine quantitativen Auswertungen vor. Einige Beispiele für Kondensationen von Harnstoff mit Carbonylverbindungen werden in Abschnitt C·3 beschrieben.

3. Die nucleophile Komponente

α -Ureidoalkylierungen lassen sich mit allen H-aciden Verbindungen durchführen, die an der Kondensationsstelle ein ungebundenes Elektronenpaar aufweisen. Hierzu gehören z.B. die Halogenwasserstoffe und als OH-acide Verbindungen Alkohole, Carbonsäuren und Halbacetale. NH-acide Verbindungen sind z.B. Säureamide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Guanidine, Melamine, Urethane sowie Ammoniak, primäre und sekundäre

Amine. Mercaptane lassen sich als SH-acide, Phosphorwasserstoffe als PH-acide Verbindungen verwenden. Darüberhinaus können Verbindungen, die unter Protonabgabe ein Carbanion bilden oder durch Prototropie in tautomere Formen übergehen, ebenfalls als nucleophile Reaktionspartner bei Aminoplastkondensationen eingesetzt werden. Neben den aromatischen Verbindungen gehören hierzu die CH-aciden Verbindungen. Wie bei den Mannich-Kondensationen wird auch bei der α -Ureidoalkylierung das Verhalten CH-acider Verbindungen durch die von *Hünig* und *Boes* [9] aufgestellte „Reaktivitätsreihe aktiver Methylenverbindungen“ gut wiedergegeben. Die aktivierenden Substituenten der Methylengruppe sind in der folgenden Reihe nach fallender Aktivierungskraft geordnet:



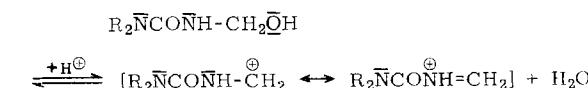
Die Reaktionsfähigkeit der CH-aciden Nitroparaffine [10], Aldehyde [8, 11] und Ketone [12] ist für α -Ureidoalkylierungen ausreichend. Schwächer CH-acide Verbindungen, z.B. Essigsäureester, Acetamid und Essigsäure, können nur dann ureidoalkyliert werden, wenn sie durch eine weitere Gruppe aktiviert werden.

Neuerdings sind auch α -Ureidoalkylierungen mit solchen Olefinen [13] als nucleophiler Komponente gelungen, die eine geeignete polarisierte oder polarisierbare Doppelbindung aufweisen.

B. Die Reaktionsmechanismen bei der α -Ureidoalkylierung

1. Allgemeiner Mechanismus der α -Ureidoalkylierung

Nach neueren Untersuchungen [1, 7, 8] ist die Fähigkeit der kondensationsfähigen α -Alkyolverbindungen, unter dem Einfluß von Säuren in α -Ureidoalkyl-(carbonium-immonium)-Ionen überzugehen, von besonderer Bedeutung. Für die Bildungstendenz der Carbonium-Ionen ist der Energiegewinn durch die Mesomerie mit den α -Ureidoalkyl-immonium-Ionen verantwortlich.



Die mesomeriestabilisierten α -Ureidoalkyl-(carbonium-immonium)-Ionen reagieren in elektrophiler Substitutionsreaktion mit geeigneten nucleophilen Reaktionspartnern.

Bei der sauren Katalyse kann das Proton nicht nur am Sauerstoffatom der α -Alkyolgruppe, sondern auch am Stickstoffatom angreifen. So lassen sich z.B. nach An-

[9] *S. Hünig u. O. Boes*, Liebigs Ann. Chem. 579, 28 (1953).

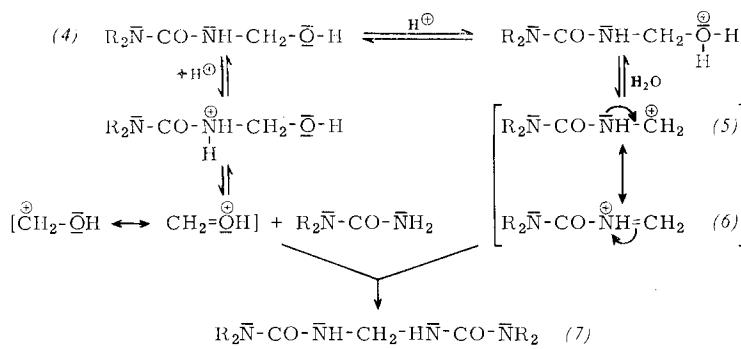
[10] US.-Pat. 3035062 (1962), United States Rubber Co., Erf.: *H. Hagemann*.

[11] *G. Zigeuner et al.*, Mh. Chem. 92, 31, 42, 79, 278 (1961).

[12] *A. Weinschenk*, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2185 (1901); *H. Petersen*, unveröffentlicht.

[13] *R. Merten u. G. Müller*, Angew. Chem. 74, 866 (1962); *H. Petersen*, unveröffentlicht.

säuern einer Lösung von N,N-Dimethyl-N'-methylolharnstoff (4) nach kurzer Zeit papierchromatographisch neben der Methylolverbindung und dem Tetramethylmethylendiharnstoff (7) auch geringe Mengen des freien

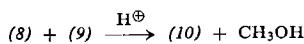


R = CH₃

N,N-Dimethylharnstoffes nachweisen. Nach Anlagerung des Protons an den Sauerstoff der Methyolgruppe wird nach Abspaltung von Wasser ein Carbonium-Ion (5) gebildet, welches in Mesomerie mit einem Immonium-Ion (6) steht. Bei der Anlagerung des Protons an den Stickstoff wird die N-C-Bindung gespalten und die entstehende NH-acide Gruppe kann mit dem Ureidomethyl-(carbonium-immonium)-Ion (5) \leftrightarrow (6) zum Tetramethyl-methylen diharnstoff (7) reagieren.

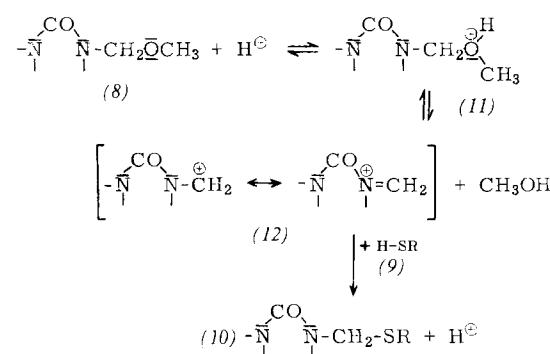
Bei den durch Säuren katalysierten α -Ureidoalkylierungen handelt es sich um eine Kombination von mehreren nacheinander ablaufenden Teilreaktionen, die häufig von Umkehr- und Parallel-Reaktionen begleitet werden. Abgesehen von den analytischen Schwierigkeiten werden reaktionskinetische Untersuchungen dadurch erschwert, daß die Geschwindigkeitskonstanten einiger Teilreaktionen in einer miteinander vergleichbaren Größenordnung liegen. Als Modell für Aminoplastkondensationen haben wir die Reaktion von N-Methoxymethylharnstoffen (8) mit n-Dodecylmercaptan (9) eingehend untersucht [8].

Die starke Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung vom Bruttoschema



lässt sich durch Teilreaktionen über die Zwischenprodukte (11) und (12) mit den experimentell gefundenen Daten in Übereinstimmung bringen.

Unter der Annahme, daß die Protonisierung der Methoxymethylharnstoffe im Vergleich zu den Folgereak-



Schema 2

tionen sehr schnell verläuft, lässt sich die Bildungsgeschwindigkeit der Ureidomethyl-(carbonium-immonium)-Ionen (12) aus der absinkenden Konzentration von (8) oder der Konzentrationszunahme von Methanol

ermitteln. Die experimentell festgestellte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Methanols deutet auf das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen (11), (12) und Methanol. Die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes (10) lässt sich direkt aus dem Mercaptanverbrauch bestimmen. Die Konzentration der intermediär auftretenden Ureidomethyl-(carbonium-immonium)-Ionen (12) lässt sich aus den jeweiligen Konzentrationen von (8) oder Methanol und der Konzentration des Endproduktes (10) bestimmen.

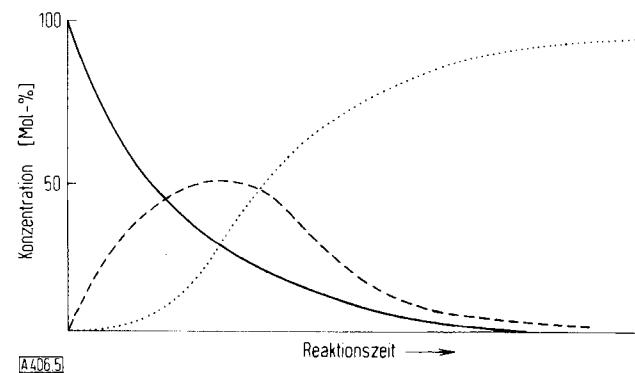
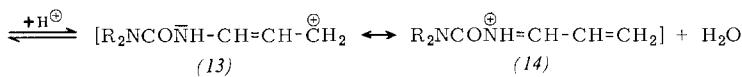
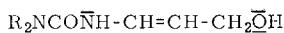


Abb. 5. Allgemeiner Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurve bei der Uridomethylierung nach Schema 2.

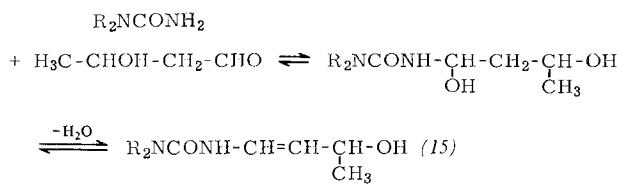
Abbildung 5 zeigt den allgemeinen Verlauf der Konzentrations-Zeit-Kurven für die Reaktion der Methoxy-methylharnstoffe mit n-Dodecylmercaptan. Die Konzentration der Ureidomethyl-(carbonium-immonium)-Ionen (12) durchschreitet ein Maximum, während die Bildungsgeschwindigkeit des Endproduktes einen Höchstwert aufweist. Über Einzelheiten dieser kinetischen Untersuchungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet [8].

2. Vinylogene Ureidoalkylierung

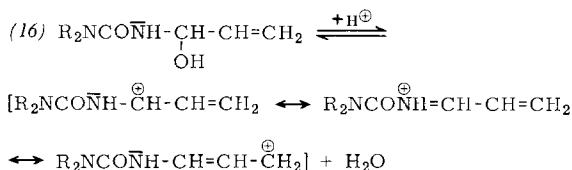
Trennt man das intermediär aus den α -Alkyloolverbindungen entstehende Carbonium-C-Atom durch eine Vinylengruppe vom Stickstoffatom, so bleibt die Mesomerie zwischen Carbonium- (13) und Immonium-Ionen (14) erhalten, z.B.



Von Stoffen, die derartige Ionen bilden können, wird man daher Kondensationen erwarten dürfen, die den α -Ureidoalkylierungen mit α -Alkylohlarnstoffen ähneln. Zu diesen Ureidoalkylierungsmitteln zählen z. B. die α,β -ungesättigten γ -Alkylohlarnstoffe (15), die durch Umsetzung von Harnstoff oder seinen Derivaten mit Aldolen oder β -Hydroxyketonen entstehen.



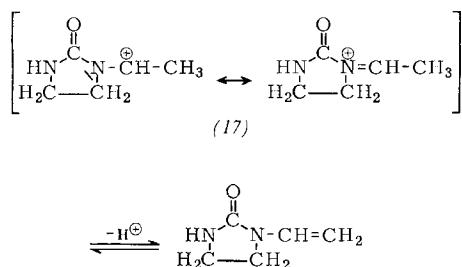
Hierzu gehören ferner die Zwischenprodukte der Umsetzungen von Harnstoff-Derivaten mit α,β -ungesättigten Aldehyden und Ketonen, z. B. (16):



In gleicher Weise lässt sich das Vinylogieprinzip auch auf Alkylohrbindungen übertragen, deren Alkylgruppe durch mehrere $-CH=CH$ -Gruppen vom N-Atom der aminoplastbildenden NH-gruppenhaltigen Verbindung getrennt ist.

3. Eliminierungs-Mechanismus

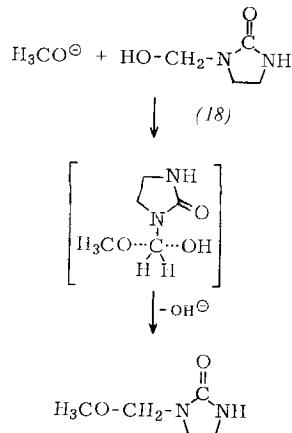
Besitzt bei einer S_N1 -Reaktion das intermediäre β -Ureidoalkyl-(carbonium-immonium)-Ion am α -ständigen C-Atom ein oder mehrere Wasserstoffatome, so kann ein anderer Reaktionstyp Bedeutung erlangen. Statt einer Substitution kann das Carbonium-Ion unter Eliminierung eines Protons reagieren, wobei eine Vinylureido-Verbindung entsteht.



4. α -Ureidoalkylierung nach dem S_N2 -Mechanismus

Bei der nucleophilen Substitution der α -Alkylohrbindung ist noch ein zweiter Reaktionsweg denkbar, bei dem gleichzeitig die neue Bindung gebildet und die alte gespalten wird. Dieser Mechanismus liegt mit großer

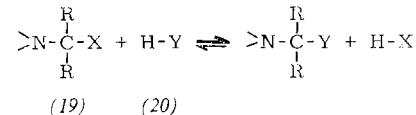
Wahrscheinlichkeit bei der alkalischen Verätherung einiger N-Methylohlarnstoff-Verbindungen vor, z. B. bei (18).



Ebenso sind bei vielen nicht durch Säuren katalysierten Trans- α -ureidoalkylierungen derartige S_N2 -Ureidoalkylierungs-Mechanismen in Betracht zu ziehen.

5. Transureidoalkylierungen

Kondensationsprodukte (19) aus aminoplastbildenden NH-gruppenhaltigen Verbindungen mit einer Carbonylkomponente und einem nucleophilen Reaktionspartner können in Gegenwart anderer nucleophiler Verbindungen die bei ihrer Darstellung verwendete nucleophile Komponente wieder abspalten und den α -Ureidoalkylrest auf die andere nucleophile Komponente (20) übertragen.

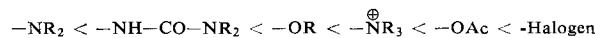


Diese als „Transureidoalkylierung“ bezeichnete nucleophile Substitution einer H-aciden Komponente durch eine andere nucleophile Verbindung ist für die Aminoplastchemie von großer Bedeutung, z. B. auf dem Gebiet der Textilhochveredlung und der Lacke. Die Härtbarkeit von Novolaken durch Zusatz von Polymethylenharnstoff-Harzen beruht auf einer Transureidoalkylierung [14]. Polymethylenharnstoffe können durch Erhitzen mit Phenolsulfonsäuren zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten umgewandelt werden. Weitere Beispiele für Transureidoalkylierungen sind die Umacetalisierungen der α -Alkoxyalkyl-Verbindungen mit Alkoholen, Mercaptanen, Aminen, Harnstoffen und anderen NH- und CH-aciden Verbindungen. Auch die hydrierende Spaltung einiger α -Ureidoalkyl-Verbindungen mit katalytisch erregtem Wasserstoff kann man als Transureidoalkylierung auffassen.

Bei den Transureidoalkylierungen dehnt sich die C-X-Bindung während des Aktivierungsprozesses. Ein leichter Austritt des Substituenten X ist dann zu erwarten, wenn dieser nur schwach an das Ureidoalkyl-C-Atom gebunden ist. Im allgemeinen ist die Austrittstendenz

[14] DRP 652324 (1933), Wien; Erf.: W. Kraus, Chem. Zbl. 1938 I, 746.

der Basizität des Substituenten umgekehrt proportional. Nachstehend sind mehrere funktionelle Gruppen nach steigender Substituierbarkeit geordnet:



Transureidoalkylierungen mit OR^- , NR_2^- und Harnstoff-Resten als austretende Gruppen lassen sich im allgemeinen nur in saurer Lösung durchführen. Dabei entstehen z. B. $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{O}}}^-$ - und $-\text{NHR}_2$ -Gruppen. Durch die

Protonisierung werden die Elektronen vom Ureidoalkyl-C-Atom weggezogen, wodurch die Abspaltung des Substituenten bedeutend erleichtert wird. Die saure Kondensation von N-Methoxymethyl-N'-methylimidazolidon mit N-Methylimidazolidon zur Methylenbisverbindung verläuft nach *del Franco* [15] wie oben erläutert.

C. Kondensationsreaktionen

Die Untersuchungen über die Reaktionsmechanismen bei Aminoplastkondensationen haben der präparativen Chemie neue Wege eröffnet. Die Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Ausgangs- und Zwischenprodukte ermöglicht heute eine Voraussage über die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von Aminoplasten und Aussagen über den Aufbau der Kondensationsprodukte. Insbesondere sind nach dem Prinzip der α -Ureidoalkylierung neue heterocyclische Verbindungen zugänglich geworden [16].

In den folgenden Abschnitten werden einige Beispiele von bekannten sowie neuartigen Kondensationen mit ihren Mechanismen beschrieben.

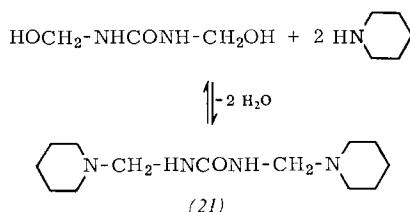
1. α -Ureidoalkylierungen von NH-aciden Verbindungen

a) Kondensationen mit Harnstoff und Thioharnstoff

Die technisch wichtigsten Umsetzungen – Harnstoff mit Formaldehyd oder Melamin mit Formaldehyd – ergeben die bekannten Harze und Preßmassen. Es handelt sich hierbei um Ureidomethylierungen von NH-aciden Verbindungen. Der Mechanismus wurde am Beispiel der Kondensation von asymmetrischem Dimethylharnstoff mit Formaldehyd im Abschnitt B.1 beschrieben.

b) Kondensationen mit Aminen

Die Kondensation der Methyolverbindungen mit sekundären Aminen verläuft im allgemeinen ohne Säurekatalyse. Beispielsweise erhält man aus Dimethylolharnstoff und Piperidin den Dipiperidinomethylharnstoff (21) [17].

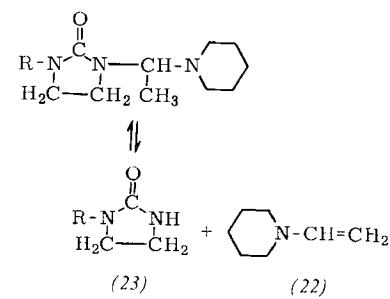


[15] *G. L. del Franco, A. M. Fusco u. E. J. Aronoff, Abstracts of Papers 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963, 131 Q.*

[16] *H. Petersen, unveröffentlicht.*

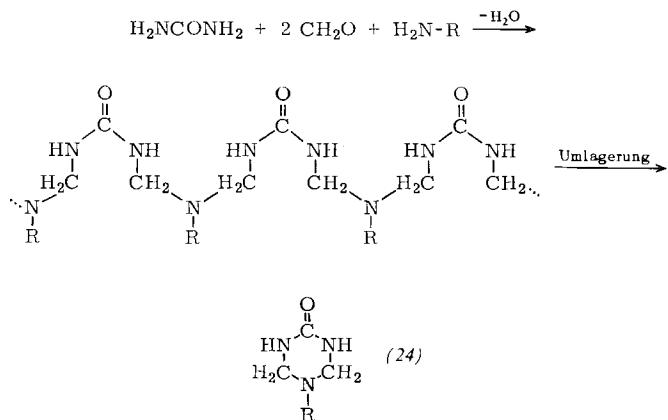
[17] *A. Einhorn, Liebigs Ann. Chem. 361, 139 (1908).*

Enthalten α -Aminoalkylharnstoffe ein oder mehrere H-Atome am β -ständigen Kohlenstoffatom, so sind diese Verbindungen nach unseren Untersuchungen relativ unbeständig. Beim Erwärmen zersetzen sie sich in Enamine, z. B. (22), und die Harnstoffkomponente, z. B. (23).



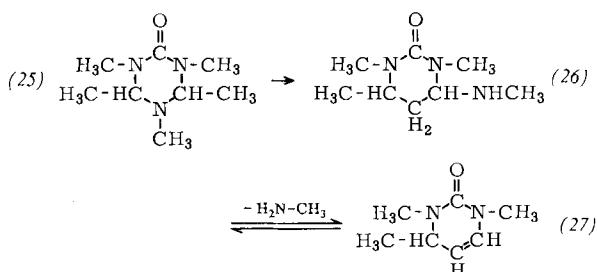
Diese Reaktion ermöglicht eine elegante Darstellung von Enaminen [16]. Die Harnstoffkomponente kann erneut eingesetzt werden und wirkt somit als Katalysator.

Primäre Amine reagieren mit Dimethylolharnstoff bei niedrigen Temperaturen zu harzartigen Polykondensationsprodukten [16], aus denen beim Erwärmen durch eine intramolekulare Umlagerung die bekannten 5-Alkyl-1,3,5-hexahydrotriazone (24) [18] entstehen.



Diese Umwandlung tritt bereits im basischen Medium mit nahezu quantitativer Ausbeute ein. Bei Verwendung eines Formaldehydüberschusses bilden sich die Methyolverbindungen der 5-Alkyl-1,3,5-hexahydrotriazone, die in der Textilhochveredlung eine bedeutende Rolle spielen. In Gegenwart von Säuren lassen sich 5-Alkyl-1,3,5-hexahydrotriazone mit Formaldehyd zu den „Triazonharzen“ kondensieren.

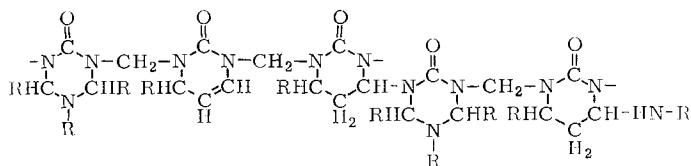
Die Kondensationen von Harnstoff, mono- oder symmetrisch disubstituierten Harnstoffen mit höheren Aldehyden und primären Aminen führen unter milden Bedingungen zu den analog gebauten Hexahydrotriazonen [18].



Bei Hexahydrotriazonen wie (25), die in β -Stellung zum Stickstoff CH-acide Gruppen aufweisen, fanden wir in Gegenwart von Säuren eine Umlagerung zu Hexahydro- (26) und Tetrahydro-pyrimidonen (27), die nach dem Mechanismus einer Transureidoalkylierung verläuft [16].

[18] *H. Petersen, unveröffentlicht; A. M. Paquin, Angew. Chem. 60, 267 (1948).*

Bei der Polykondensation solcher Hexahydrotriazone mit Formaldehyd werden nicht nur Polymethylen-hexahydrotriazone erhalten, sondern auch Kondensationsprodukte, bei denen in der Kette die durch Umlagerung dieser Hexahydrotriazone gebildeten Tetra- und Hexahydropyrimidon-Ringe



(28), R = z. B. CH₃

enthalten sind. Das Harzmolekül kann beispielsweise die Strukturelemente (28) aufweisen.

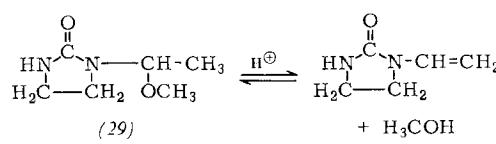
Neben den Kondensierungen treten auch Ringaufspaltungen ein.

2. α -Ureidoalkylierungen von OH-aciden Verbindungen

a) Kondensationen mit Alkoholen

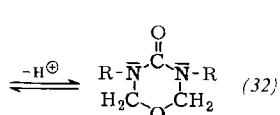
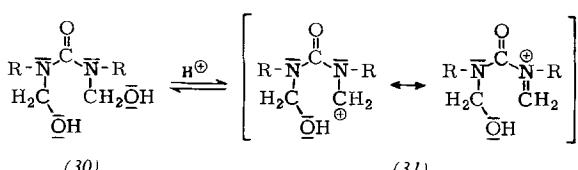
Allgemein gilt, daß primäre Alkohole leichter als sekundäre Alkohole ureidomethyliert werden. Besonders reaktionsfähige α -Alkyolverbindungen, z. B. die Methylol-imidazolidone [8], lassen sich im alkalischen Medium mit Alkoholen veräthern. Ein Teil der Methylolgruppen des Hexamethylolmelamins wird im alkalischen Medium bei der Umsetzung mit Methanol in Methoxymethylgruppen übergeführt. α -Äthylo- und α -Isobutylo-harnstoffe reagieren bereits in Gegenwart geringer Mengen K₂CO₃ mit Methanol zu den α -Alkoxyalkyl-harnstoffen [8].

Zur Darstellung der Äther höhermolekularer Alkohole macht man oft von einer Umätherung (Transureidoalkylierung) Gebrauch, wobei man im schwach sauren Medium arbeitet und den freiwerdenden niedriger siedenden Alkohol abdestilliert. α -Alkoxyalkyl-Verbindungen wie (29), die am β -ständigen C-Atom ein Wasserstoffatom besitzen, spalten beim Erwärmen nach dem Eliminierungsmechanismus Alkohol ab und gehen in Vinylderivate [19] über.



b) Kondensationen mit Halbacetalen

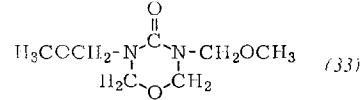
Die Umsetzung von symmetrisch disubstituierten Harnstoffen mit Formaldehyd führt unter der Einwirkung von Säuren zu cyclischen Harnstoff-Derivaten vom Urontyp [4] (Ureido-methylierung von Halbacetalen). Z. B. entsteht aus der Di-



[19] DAS 1057126 (1957), Rohm & Haas Comp., Erf.: R. S. Yost.

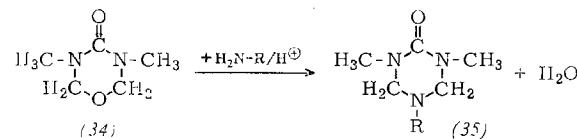
methylolverbindung (30) das Ureidomethyl-(carbonium-immonium)-Ion (31). Sofern diesem Ion kein anderer nucleophiler Reaktionspartner angeboten wird, addiert es sich an ein ungebundenes Elektronenpaar des Sauerstoffes der benachbarten Methylolgruppe unter Bildung des Urons (32).

Nach diesem Mechanismus bildet sich z. B. Dimethoxymethyluron (33) aus Harnstoff, Formaldehyd und Methanol im sauren Medium.

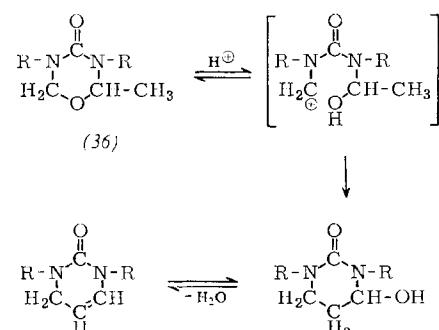


Dieses Uron wird technisch für die Knitterfestausstattung von Cellulosegeweben angewendet.

Urone können auch als Transureidoalkylierungsmittel verwendet werden. Setzt man z. B. 1,3-Dimethyluron (34) mit primären Aminen um, so tritt eine Kondensation zu 1,3-Dimethyl-5-alkyl-1,3,5-hexahydrotriazonen (35) ein.



Neuerdings haben wir Urone dargestellt, die sich von höheren Aldehyden ableiten [16]. Mit Säuren erleiden Urone, die CH-acide Gruppen in β -Stellung zum Uron-Sauerstoff aufweisen, eine intramolekulare Umlagerung nach dem Mechanismus einer Transureidoalkylierung zu 4-Hydroxy-hexahydropyrimidonen oder nach Abspaltung von Wasser zu Tetrahydropyrimidonen [16]. Ebenso wie bei der Umlagerung der Hexahydrotriazone (vgl. Abschnitt C. 1. b) tritt das Uron (36) hierbei einerseits als α -Ureidoalkylierungsmittel und andererseits in Form der CH-aciden Gruppen als nucleophiler Reaktionspartner auf.



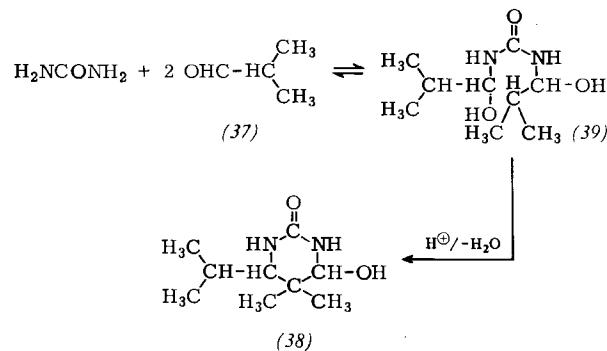
Während durch Polykondensation der Dialkoxymethylurone, die aus Harnstoff, Formaldehyd und Alkoholen hergestellt werden, Produkte entstehen, in denen die Uronringe durch Methylenbrücken miteinander verknüpft sind, führt die Polykondensation von Uronen mit CH-aciden Gruppen zu Kondensationsprodukten, die neben den Uronringen auch Ringe mit der Struktur der Tetra- und Hexahydropyrimidone enthalten können. In beiden Fällen kann ein Teil der Uronringe zu linearen Ketten aufspalten.

3. α -Ureidoalkylierungen von CH-aciden Verbindungen

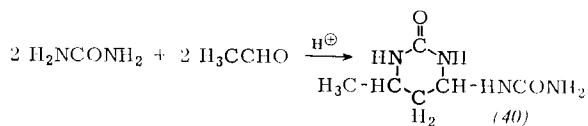
Unter den CH-aciden Verbindungen nehmen die Aldehyde und Ketone eine besondere Stellung ein, da sie nicht nur als nucleophile, sondern gleichzeitig als Carbonyl-Komponente eingesetzt werden können. Obwohl bei Aldehyden die Gefahr von Nebenreaktionen durch Aldolisierungen sehr groß ist, gelingt die α -Ureidoalkylierung in vielen Fällen recht glatt.

a) Kondensationen mit Aldehyden

α -Ureidoalkylierungen von Aldehyden lassen sich im allgemeinen nur im sauren Medium durchführen, da im basischen Medium die Aldolisierung der Aldehyde schneller abläuft als die α -Ureidoalkylierung. An Methylen- und Methylgruppen kann die α -Ureidoalkylierung ein- oder zweimal

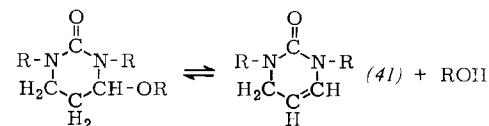


stattfinden. So konnten wir Aldehyde wie (37), die in α -Stellung zur Carbonylgruppe mindestens ein aktivierbares H-Atom aufweisen, mit Harnstoff oder geeigneten Derivaten (Molverhältnis 2:1) in Gegenwart von katalytischen Säuremengen oder Kationenaustauschern zu 4-Hydroxy- (38) und

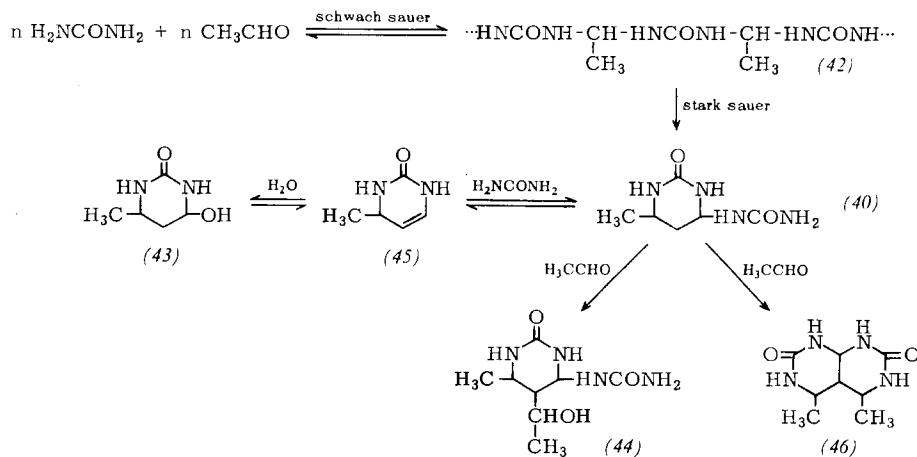


einander *Zigeuner* [11] und einem Arbeitskreis der BASF [20]. Das 4-Ureido-6-methyl-hexahydropyrimidone (40) ist z. B. ein wertvoller Stickstoff-Depotdünger [21].

Verbindungen vom Typ der 4-Hydroxy- oder 4-Alkoxy-hexahydropyrimidone mit beweglichem Wasserstoff am β -ständigen Kohlenstoffatom neigen nach einer β -Eliminierung zur Abspaltung von Wasser bzw. Alkohol, wobei die Tetrahydropyrimidone (41) [16] entstehen.

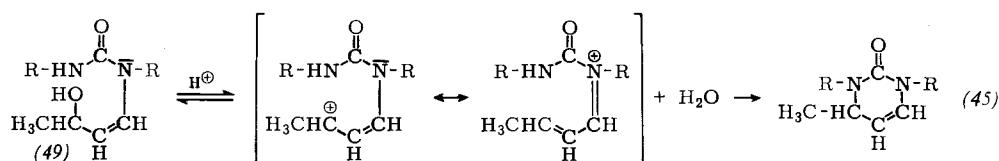
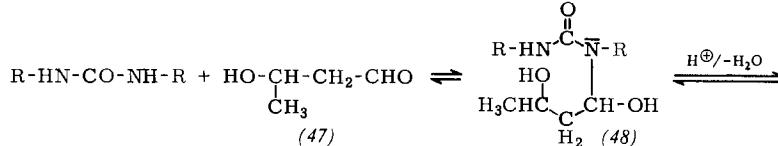


Bei der Polykondensation von Harnstoff mit CH-aciden Aldehyden entstehen daher nicht nur die in Analogie zu den Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationen zu erwartenden Polyalkylenharnstoffe vom Typ (42), sondern im stärker sauren Reaktionsmedium auch Kondensationsprodukte, die Ringe



bei Anwesenheit von Alkoholen zu 4-Alkoxy-hexahydropyrimidonen kondensieren [16]. Zunächst werden die Di-alkylolderivate (39) gebildet. Sie enthalten alle für eine α -Ureidoalkylierung erforderlichen Funktionen (Harnstoff-, Carbonyl- und nucleophile Komponente). Die CH-acide

vom Typ der 4-Hydroxy-hexahydro- (43) [16], 4-Ureido-hexahydro- (40) [11, 16, 20], 4-Ureido-5-hydroxyäthyl-hexahydro- (44) [16] und Tetrahydropyrimidone (45) [16] sowie die unten beschriebenen Dekahydro-pyrimido-pyrimidone (46) [11, 16] enthalten.



Gruppe der einen Alkylolderivat wird über das Kohlenstoffatom der zweiten Alkylolderivat mit dem N-Atom des Harnstoffrestes unter Cyclisierung verknüpft.

Wird die Harnstoffkomponente im Überschuss angewendet, so erhält man die technisch interessanten 4-Ureidohexahydropyrimidone.

Die Synthese der 4-Ureido-hexahydropyrimidone aus Harnstoffen und CH-aciden Aldehyden gelang unabhängig von-

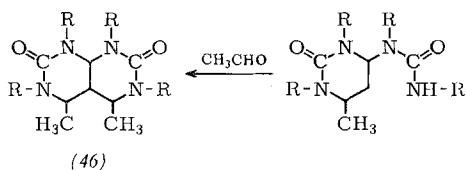
Die Tetrahydropyrimidone (45) [16] und 4-Ureidohexahydropyrimidone (40) [18] können auch nach dem „Prinzip der vinylogen Ureidoalkylierung“ durch Umsetzung von Harnstoff sowie seinen mono- oder symmetrisch disubstituierten Derivaten mit Aldolen (47) oder α , β -ungesättigten Alde-

[20] H. Petersen, unveröffentlicht.

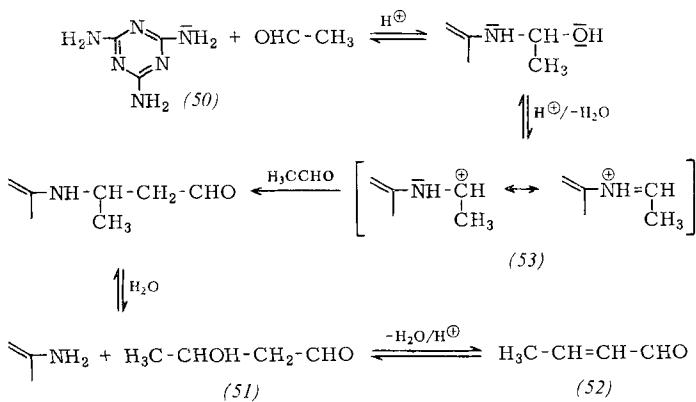
[21] DAS 1081482 (1959), BASF, Erf.: J. Jung, H. O. Müller v. Blumencron, C. Pfaff u. H. Scheuermann.

hyden erhalten werden. Hierbei reagiert das Aldol mit der NH-Gruppe eines Harnstoffs zur α -Alkylolverbindung (48), aus der in Gegenwart von Säuren durch β -Eliminierung Wasser zur vinylogen Alkylolverbindung (49) abgespalten wird. Nach dem Vinylogieprinzip reagiert als nucleophiler Reaktionspartner vorwiegend die noch freie NH-Gruppe des Harnstoffrestes, wobei unter Cyclisierung das Tetrahydropyrimidone [(45) R = H] entsteht. Bei einem Überschuß der Harnstoffkomponente erhält man die 4-Ureidohexahydropyrimidone.

Aldehyde, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe mehr als eine CH-acide Gruppe aufweisen, können mehrmals ureidoalkyliert werden. So erhält man z. B. durch zweimalige α -Ureidoalkylierung des Acetaldehyds Dekahydro-pyrimidopyrimidone [(46), R = H] [11, 16]. Die Synthese dieser bicyclischen Derivate ist auch durch Umsetzung geeigneter 4-Ureido-hexahydropyrimidone mit Aldehyden gelungen.



Während Harnstoffe mit höheren Aldehyden im neutralen und sauren Medium im allgemeinen zu definierten Kondensationsprodukten reagieren, gelingen die entsprechenden Umsetzungen mit Melamin (50) nur in wenigen Fällen. Die α -Alkylolverbindungen des Melamins sind sehr hydrolyseempfindlich und werden in Gegenwart von Säuren in ihre



Ausgangskomponenten gespalten. Höhere Aldehyde mit α -ständigen CH-aciden Gruppen, z. B. Acetaldehyd und Butyraldehyd, reagieren mit Melamin in Gegenwart von Säuren zu Aldolen (51) und α, β -ungesättigten Aldehyden (52) [8]. Bei diesen Reaktionen addiert sich zunächst der Aldehyd an die NH₂-Gruppe des Melamins, wobei sich die α -Alkylolverbindungen bilden. In Gegenwart von Säuren reagiert die α -Alkylolverbindung über das intermedial auftretende α -N-Alkyl-carbonium-Ion (53) mit einer CH-aciden Gruppe eines Aldehydmoleküls unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung. Bei der anschließenden Hydrolyse entsteht daraus das Aldol oder der α, β -ungesättigte Aldehyd.

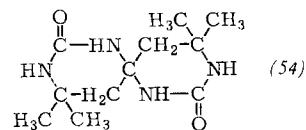
b) Kondensation mit Ketonen

Ebenso wie bei den Aldehyden sind auch bei den Ketonen neben der für eine α -Ureidoalkylierung erforderlichen Carbonylkomponente im allgemeinen CH-acide Gruppen im Molekül enthalten. Wichtig ist hier die Frage, an welcher Stelle des Ketons die α -Ureidoalkylierung eintritt, da normalerweise bei den Ketonen mehrere CH-acide Gruppen als nucleophile Reaktionspartner zur Verfügung stehen. Er-

fahrungsgemäß [16] werden bei acyclischen Ketonen maximal zwei Wasserstoffatome substituiert.

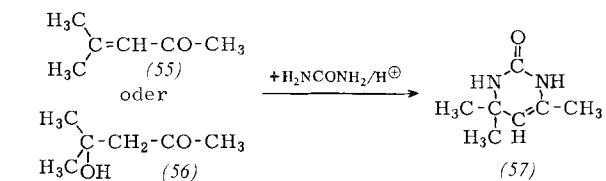
Weinschenk erhielt bereits 1901 [12] durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aceton und Harnstoff eine kristalline Verbindung.

Dieser „Triacetondiharnstoff“ weist jedoch Eigenschaften auf, die mit der vorgeschlagenen Struktur nicht vereinbar sind. Die Kenntnis des Reaktionsmechanismus und der Gesetzmäßigkeiten der α -Ureidoalkylierung ermöglichen die Strukturaufklärung [16]. Danach entstehen durch Kondensation von Harnstoff mit acyclischen Ketonen, die auf beiden Seiten in α -Stellung zur Carbonylgruppe aktive Wasserstoffatome aufweisen, bicyclische Spiroverbindungen vom Typ des „Triacetondiharnstoffs“ (54).

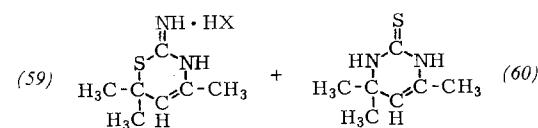
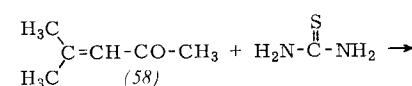


Durch Kondensation von cyclischen Ketonen mit Harnstoff werden komplizierte polycyclische Kondensationsprodukte erhalten, in denen ebenfalls das Grundgerüst der Hexahydropyrimidone enthalten ist [16].

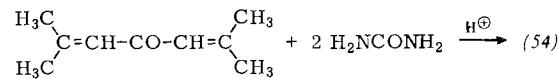
Durch vinyloge Ureidoalkylierung erhält man bei der Umsetzung von α, β -ungesättigten Ketonen wie (55) oder β -Hydroxyketonen wie (56) mit Harnstoffen cyclische Harnstoffe vom Typ der Tetrahydropyrimidone (57) [22].



β -Hydroxyketone wie (58) und α, β -ungesättigte Ketone reagieren in Gegenwart von Säuren mit Thioharnstoff zu 2-Imino-tetrahydro-1.3-thiazin-Salzen (59) und 2-Thiono-tetrahydropyrimidonen (60) [23].



Bei der Kondensation von Phoron mit Harnstoff tritt in Gegenwart von Säuren eine doppelte vinyloge Ureidoalkylierung ein. Es entsteht dabei der „Triacetondiharnstoff“ (54).



c) Kondensationen mit aromatischen CH-aciden Verbindungen

Die große Reaktionsfähigkeit der α -Ureidoalkylierungsmittel zeigt sich auch bei den Umsetzungen mit aromatischen CH-aciden Verbindungen, z. B. Phenolen [6, 24] und heterocyclischen Aromaten [25]. Die symmetrischen Dimethyolverbin-

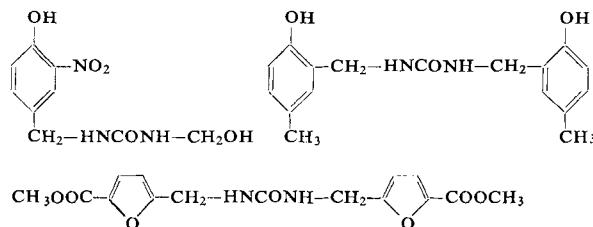
[22] US.-Pat. 2782197 u. 2782198 (1957), Harvel Research Corp. Erf.: M. T. Harvey.

[23] R. Zimmermann, Angew. Chem. 75, 1025 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 738 (1963).

[24] H. de Diesbach, O. Wanger u. A. v. Stockalper, Helv. chim. Acta 14, 355 (1931).

[25] O. Moldenhauer, W. Irion u. H. O. Marwitz, Liebigs Ann. Chem. 583, 37 (1953).

dungen des Harnstoffs und Thioharnstoffs ergeben im allgemeinen Kondensatioen an beiden Methylolgruppen; es sind aber auch einseitige Kondensatioen beschrieben worden.

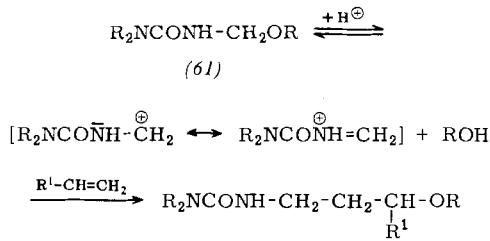


Zweifellos gehören die Aldehyde, Ketone und Aromaten zu den wichtigsten CH-aciden Verbindungen bei Aminoplastkondensationen. Aminoplastkondensationen können aber auch mit vielen anderen CH-aciden Verbindungen durchgeführt werden, beispielsweise mit Malonsäure, Malonsäure-Derivaten, Cyanwasserstoff und α -Cyancarbonsäuren. Auf diese Reaktionen kann hier nicht näher eingegangen werden.

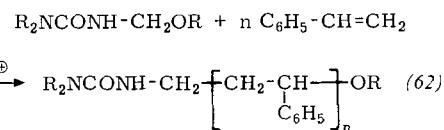
4. α -Ureidoalkylierungen von Olefinen [16]

Neuerdings sind auch Verbindungen mit geeignet polarisierten oder polarisierbaren Doppelbindungen der α -Ureidoalkylierung zugänglich. Die direkte α -Ureidoalkylierung der Olefine muß wegen ihres schwach nucleophilen Charakters in saurer Lösung vorgenommen werden. Geeignete Olefinkomponenten sind z.B. Styrol, Isobutylen und Isopren. Als α -Ureidoalkylierungsmittel

können die leicht zugänglichen α -Alkyloolverbindungen des Harnstoffs (61) und anderer NH-gruppenhaltiger Verbindungen eingesetzt werden. α -Alkyloläther sind in vielen Fällen wegen günstigerer Löslichkeitsverhältnisse den α -Alkyloolverbindungen vorzuziehen.



Durch Verwendung von überschüssigem Olefin kann auf diese Weise eine kationische Telomerisation ausgelöst werden, die beispielsweise zur Bildung einer homologen Reihe von α,ω -Ureidoalkyläthern (62) führen kann.



In einigen Fällen wurden bei der Umsetzung von Methoxymethylharnstoffen mit Olefinen Cyclisierungen zu Hexahydropyrimidonen [16] beobachtet. Über α -Ureidoalkylierungen von Olefinen werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 12. Juni 1964 [A 406]

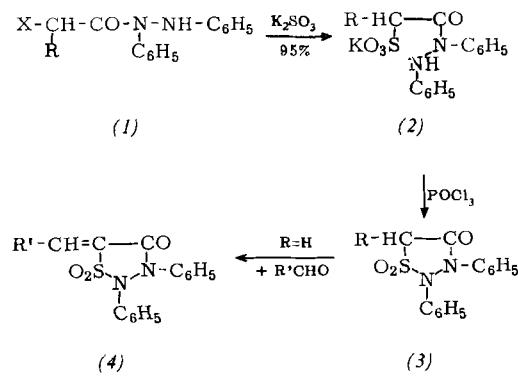
ZUSCHRIFTEN

Synthese von 2,3-Diphenyl-1,1,4-trioxo-1,2,3-thiadiazolidinen

Von Prof. Dr. A. Mustafa, Dr. M. Kira und H. Hanna

National Research Centre, Dokki, und Faculty of Science,
Cairo University, Giza (V.A.R.)

Bei dreistündigem Kochen von N-Chloracetyl-hydrazobenzol (1), R = H, X = Cl, [1] mit Kaliumsulfit in Äthanol: H₂O = 2:1 unter Rückfluß erhält man mit 95 % Ausbeute das Kaliumsalz (2), R = H, farblose Kristalle, Fp = 245 °C, aus wäßrigem Äthanol. Phosphoroxychlorid cyclisiert diese Verbindung mit etwa 50 % Ausbeute zu (3), R = H, Fp = 150 °C [2].



Ähnlich erhält man aus $N\text{-}\alpha\text{-Brombutyryl-hydrazobenzol}$ (1), $R = C_2H_5$, $X = Br$ [3], 5-Äthyl-2,3-diphenyl-1,1,4-trioxo-1,2,3-thiadiazolidin (3), $R = C_2H_5$, $Fp = 109^\circ C$. 5-Aralkyl-Derivate von (3) lassen sich mit nahezu quantitativer Ausbeute durch katalytische Hydrierung (10-proz. Pd-Kohle; in Dioxan bei Raumtemperatur; 10 Std.) der aus Aldehyden und (3), $R = H$, leicht zugänglichen gelben 5-Arylidien-Verbindungen (4) gewinnen. Dargestellt wurden:

(4), R' = C ₆ H ₅ ,	Fp = 176 °C
(4), R' = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ —,	Zers. ≈ 290 °C
(4), R' = 2-Furyl,	Fp = 183 °C
(4), R' = o-HOC ₆ H ₄ —,	Fp = 230 °C
(4), R' = C ₆ H ₅ —CH=CH—,	Fp = 197 °C
(3), R = C ₆ H ₅ —CH ₂ —,	Fp = 181 °C
(3), R = p-CH ₃ OC ₆ H ₄ —CH ₂ —,	Zers. ≈ 290 °C
(3), R = 2-Furfuryl,	Fp = 116 °C

Die Verbindungen (3), R = H oder Alkyl, wirken entzündungshemmend. Hydrazine oder Amine öffnen den heterocyclischen Ring nicht, wogegen Alkalihydroxyd ihn spaltet und dabei Hydrazobenzol freisetzt. Auch der Versuch, (3) mit Alkylhalogenid und NaOH zu alkylieren, führte nur zu Hydrazobenzol.

Eingegangen am 9. September 1964 [Z 822]

- [1] *St. Goldschmidt*, Liebigs Ann. Chem. 437, 213 (1924).
 [2] Über die Synthese von (3), R = H, aus Hydrazobenzol und Sulfoessigsäure-dichlorid berichteten kürzlich ohne Angabe einer Ausbeute *R. Doson u. V. Papesch*, US.-Pat. 3037027; Chem. Abstr. 57, 12502 (1962).
 [3] *A. Michaelis u. F. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. 252, 308 (1889).