Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

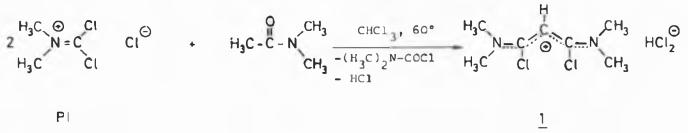
Synthesis and Reactivity of Ynamine Amidines*

B. Caillaux, P. George, F. Tataruch, Z. Janousek and H.G. Viehe**
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain (Belgium)

Summary

Ynamine amidines can be synthesized from the 1,3-dichlorotrimethine cyanine and primary amines. Ammonia affords the reactive ynamine amidine having a free imino group. This compound cyclises readily with carbon dioxide and phenylisocyanate.

The reaction of dichloromethyleniminium chloride (phosgeniminium chloride—*PI)* with N,N-dimethyl acetamide leads to 1,3-dichlorotrimethine cyanine **1** [2,3,4].



PI 1

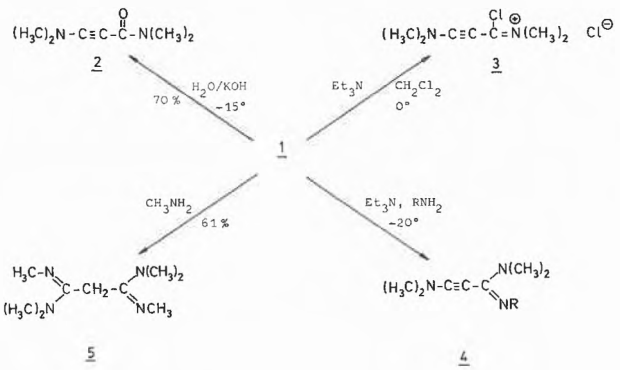
1 is a versatile starting material for many reactions, such as heterocyclisations [3] or elimination to ynamines and tetra-aminoallenes [5,6].

Thus, **1** can be transformed to the ynamine amide **2** with cold aqueous potassium hydroxyde. Triethylamine in CH_2Cl_2 leads to the unstable ynamine amide chloride **3** which can be also prepared from the silylated ynamine and *PI*, the trimethylsilyl chloride being the only by-product [7].

Now, **1** in the presence of both triethylamine and primary amines (ammonia) leads to ynamine amidines **4** which are useful reagents themselves.

3 appears to be intermediate in this reaction since treatment of **1** with methylamine alone yields the hexamethylmalonylamidine **5** [2].

Ynamine amidines **4** are strongly basic compounds and accordingly **4a** undergoes a rapid H—D exchange with $CDCl_3$. Their IR spectra display strong bands at ν = 2200 and 1575 cm^{-1}.



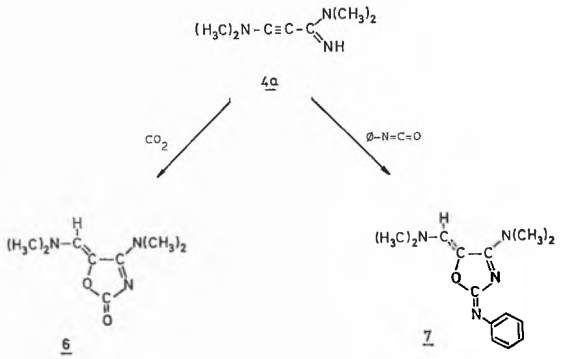
Primary aromatic amines, e.g. aniline behave basically in the same fashion, but the intermediate **4** (R = Aryl) cannot be isolated since they undergo electrocyclisation to 2,4-bisdimethylaminoquinoline derivatives [6, 10].

Table 1: Ynamine Amidines *4* from *1* and Primary Amines

Compound 4	R	Yield [%]	B.P. [°C]*
a	H	53	80/0.005
b	methyl	50	60/0.05
c	isopropyl	63	80/0.05
d	*t*-butyl	49	60/0.05
e	cyclohexyl	54	110/0.05

* Kugelrohrdistillation

Alkyl and aryl ynamines are known to react with carbon dioxide forming allenic diamides [8]. We have found that ynamine amidine **4a** reacts in a different way with CO_2 and phenylisocyanate yielding the previously unknown 4-dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole-2-one **6** and 2-phenylimino-4-dimethylamino-5-dimethylaminomethylidene-1,3-oxazole **7**. The structure of these products was determined by X-rays [9].



The reaction with other heterocumulenes is under investigation.

Experimental

Ynamine Amidines **4b–e**

A solution of 1 eq. of primary amine and 5 eq. triethylamine in dry ether is added dropwise to a saturated solution of 1 eq. of **1** in dry dichloromethane at − 20°. The mixture is then stirred for 30 min. at 20° and dry

* Received November 13, 1975

** Prof. Dr. G.H. Viehe, Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain, Place Louis-Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgium

ether is added to precipitate triethylamine hydrochloride contaminated with a small amount of the chloride of **4**. The precipitate is collected, suspended in dry ether and treated with a saturated aqueous solution of KOH at − 10°. The combined ethereal solutions are dried over $MgSO_4$, the solvent is evaporated and the oily residue is distilled in a horizontal bulbs (Kugelrohr) apparatus at 0.05 Torr.

N,N,N′,N′-Tetramethylynamine Amidine **4a**

30g of triethylamine are added dropwise to a stirred solution of **1** (20g, 0.07mole) in 180ml dry CH_2Cl_2 at 0°. Gaseous ammonia is then introduced in small portions at 0° until the temperature of the mixture remains constant. The solvent is evaporated at T < 20°, 100 ml ether are added to the residue and the suspension is cooled to − 5°. To this is added a solution of 36g NaOH in 100 ml H_2O, the vigorously stirred mixture is allowed to warm up, the organic layer separated and the aqueous phase is throughly extracted with ether. The combined extracts are dried over Na_2SO_4, evaporated, and **4a** is distilled in Kugelrohr, Yield: 5,5 g (53%).
NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 2.82 and 2.97 (2s, 6H each); 7.40 (s, 1H—$CHCl_3$).

4-*Dimethylamino*-**5**-*dimethylaminomethylidene*-**1,3**-*oxazole*-**2**-*one* **6**

A slow stream of CO_2 is introduced into a solution of **4a** in ether during ~ 1 hr at 20°. The solid is collected and recrystallised (CH_2Cl_2/ether)
M.P.: 163°, yield: 70%
NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 3.15 and 3.20 (2s, 6H each); 6.51 (s, 1H).

2-*Phenylimino*-**4**-*dimethylamino*-**5**-*dimethylaminomethylidene*-**1,3**-*oxazole* **7**

This compound is obtained when reacting equimolar amounts of **4a** and phenylisocyanate in ether. The solid is collected and recrystallised from ethylacetate. M.p.: 117°; Yield: 60%. NMR ($CDCl_3$) : δ (ppm) = 3.05 and 3.14 (2s, 6H each); 6.15 (s, 1H); 6.87 (m, 1H); 7.2–7.4 (m, 4H).

References

1 Phosgeniminium Chemistry, Part 15, Part 14: H.G. Viehe and J.S. Baum, Chimia *29* (1975) 300.
2 *Z. Janousek* and *H.G. Viehe:* Angew. Chem. *83* (1971) 615; Angew. Chem. Internat. Ed. *10* (1971) 574.
3 *G.J. de Voghel, T.L. Eggerichs, Z. Janousek* and *H.G. Viehe:* J. Org. Chem. *39* (1974) 1233.
4 For a review see *H.G. Viehe* and *Z. Janousek:* Angew. Chem. *85* (1973) 837.
5 *H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper* and *D. Lach:* Angew. Chem. *85* (1973) 581; Angew. Chem. Internat. Ed. *12* (1973) 566.
6 *H.G. Viehe, G.J. de Voghel* and *F. Smets:* Chimia, *30* (1976) 189.
7 *J.C. Motte:* Dissertation, Louvain-la-Neuve 1974.
8 *J. Ficini* and *J. Pouliquen:* J. Am. Chem. Soc. *93* (1971) 3295.
9 We are greatly indebted for this measurements to Drs. *G. Germain, J.P. Declercq* and Prof. *M. Van Meerssche* from this Institute.
10 *cf. E.B. Pedersen:* Acta Chem. Scand. *30* (1976) 133.

Untersuchung über die Bildung von 1,1′-Dichlordimethyläther bei der Applikation von Kunstharzausrüstungen auf Baumwollgewebe*

D. Ellgehausen **
Farbenforschung der SANDOZ AG, Basel

Summary

The potential evolution of bis-(chloromethyl)-ether during the application of 1,3-bis-hydroxymethyl-4,5-dihydroxyimidazolidone-2 onto cotton textiles was studied on a laboratory scale under carefully controlled conditions. The presence of bis-(chloromethyl)-ether could not be detected at any time during the application. The detection limit of the experiments was 0.1 ppb.

1,1′-Dichlordimethyläther (DCMA) erwies sich in Tierexperimenten als karzinogen [1]. Die Gesundheitsbehörden beziehen auf Grund epidemiologischer Studien den Standpunkt, dass DCMA auch beim Menschen karzinogen wirkt [2]. Der Möglichkeit einer DCMA-Bildung bei industriellen Prozessen wurde deshalb starke Aufmerksamkeit geschenkt. Die ersten Warnungen, dass, immer wenn ppm-Konzentrationen von Formaldehyd und HCl zusammentreffen, DCMA-Konzentrationen im ppb-Bereich entstehen [3], erwiesen sich als unzutreffend. Im wässrigen Milieu konnte keine DCMA-Bildung festgestellt werden [4]. Dagegen wurde DCMA im ppb-Bereich in der Gasphase nachgewiesen, wenn die Formaldehyd- und HCl-Konzentrationen im Bereich von 100 ppm oder mehr lagen [5,6]. Die Reaktion verläuft vermutlich folgendermassen:

$$CH_2O + HCl \rightleftharpoons ClCH_2OH$$

$$2\ ClCH_2OH \rightleftharpoons 2\ ClCH_2\text{-}O\text{-}CH_2Cl + H_2O$$

1,3-Dihydroxymethyl-4,5-dihydroxyimidazolidon-2 (Dimethylol-4,5-dihydroxyäthylenharnstoff) (I) spaltet in wässriger Lösung z.T. Formaldehyd ab.
Im anwendungstechnischen Bereich von 0,4–1,2 molaren wässrigen Lösungen dieser Verbindung betragen die Konzentrationen an freiem Formaldehyd bei

* Eingegangen am 6. Juli 1976

** Dr. D. Ellgehausen, Farbenforschung der Sandoz AG, Postfach, CH-4002 Basel



(I)

Raumtemperatur einige Prozente, bezogen auf die eingesetzte Menge der Verbindung.

Bei den Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen mit den OH-Gruppen der Zellulose kann ebenfalls Formaldehyd frei werden. Da für den Ausrüstungsprozess häufig chloridhaltige Katalysatoren verwendet werden bzw. die Gewebe mit chlorhaltigen Farbstoffen eingefärbt sind, ist an sich die Möglichkeit einer DCMA-Bildung gegeben.

Für die Untersuchungen wurden wässrige Lösungen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

120 g/l	Verbindung (I)	(≙ 0.67 Mol/l)
8 g/l	Na-Acetat	(Puffer)
40 g/l	($MgCl_2$ + $6H_2O$)	(Katalysator)
1 ml/l	Eisessig	

Der *p*H-Wert der Lösung lag zwischen 3,8 und 4; für einen anderen Versuch wurde mit Eisessig auf *p*H 2 gestellt. Die Atmosphäre über den Lösungen wurde bei 22 °C und 60 °C auf DCMA untersucht. Die Messungen wurden unmittelbar nach dem Ansetzen der Lösung und nach 30 Minuten durchgeführt; die Lösung wurde dabei in einem geschlossenen Glasgefäss aufbewahrt. Bei einer Nachweisgrenze von 0.1 ppb konnte kein DCMA festgestellt werden. Die Analysen wurden mit Hilfe eines GC/MS-Systems [7] durchgeführt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden mit einem chlorhaltigen Farbstoff gefärbte bzw. gebleichte Baumwollgewebestücke (Trockengewicht 5,2 bis 5,8 g) in der Lösung (Flotte) getränkt und dann bis auf ca. 100 % Flottenaufnahme abgequetscht. Die nassen Gewebe wurden bei 90 °C unter einem Stickstoffstrom (0,5 l/Min) bis auf ca. 10 % Restfeuchtigkeit in der in Abb. 1 dargestellten apparativen Anordnung getrocknet. Nach Abscheiden des Wassers wurde der Gasstrom durch zwei in Serie geschaltete, mit Porapak Q gefüllte Adsorberröhrchen geleitet, wobei die gasförmigen organischen Bestandteile, abgesehen vom Formaldehyd, auf dem Adsorber angereichert wurden. Die gesamte Gasmenge wurde mit einer Gasuhr gemessen. Für die Trocknung wurden ca. 20 l Stickstoff benötigt. Die getrockneten Gewebe wurden entsprechend den Praxisbedingungen mehrere Tage klimatisiert und dann in der gleichen Apparatur bei 165 °C 15 Minuten lang kondensiert (Vernetzung). Während dieser Operation wurden 4 l Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Die beladenen Adsorberröhrchen wurden nach jeder Operation auf ihren DCMA-Gehalt analysiert. In einigen Versuchen wurden die Operationen auch in mehreren Schritten durchgeführt. In keiner Analyse konnte DCMA gefunden werden. Die Nachweisgrenze lag bei diesen Experimenten bei 0,1 ppb oder darunter.

Zur Überprüfung der Analysenmethode wurden in jeder Stufe des Versuchsablaufs verschiedene Tests durchgeführt.

1. Vor bzw. nach der Probenahme wurden die Adsorberröhrchen mit bekannten Mengen DCMA beladen (1,5–7 ng).

2. In die Trocknungsapparatur wurde durch das Septum M1 (Fig. 1) ebenfalls DCMA injiziert und unter den Versuchsbedingungen gesammelt.

In allen Fällen konnte das zugesetzte DCMA wieder nachgewiesen werden.

Literatur

1 *S. Laskin, M. Kuschner, R. T. Drew, V. P. Cappiello* und *N. Nelson:* Arch, Environ. Health *23* (1971) 135.
2 «Rules and Regulations»: Federal Register *39* (1974) 3757.
3 Rohm & Haas Company: Reaction of Formaldehyde and HCl forms bis-CME, news release, Dez. 27, 1972.
4 *J. C. Tou, G. J. Kallos:* Amer. Ind. Hyg. Ass. J. *35* (1974) 419.
5 *G. J. Kallos, R. A. Solomon:* Amer. Ind. Hyg. Ass. J. *34* (1973) 469.
6 *L. S. Frankel, K. S. McCallum, L. Collier:* Environ. Science & Techn. *8* (1974) 356.
7 *D. Ellgehausen:* Analyt. Lett. *8* (1975) 11.

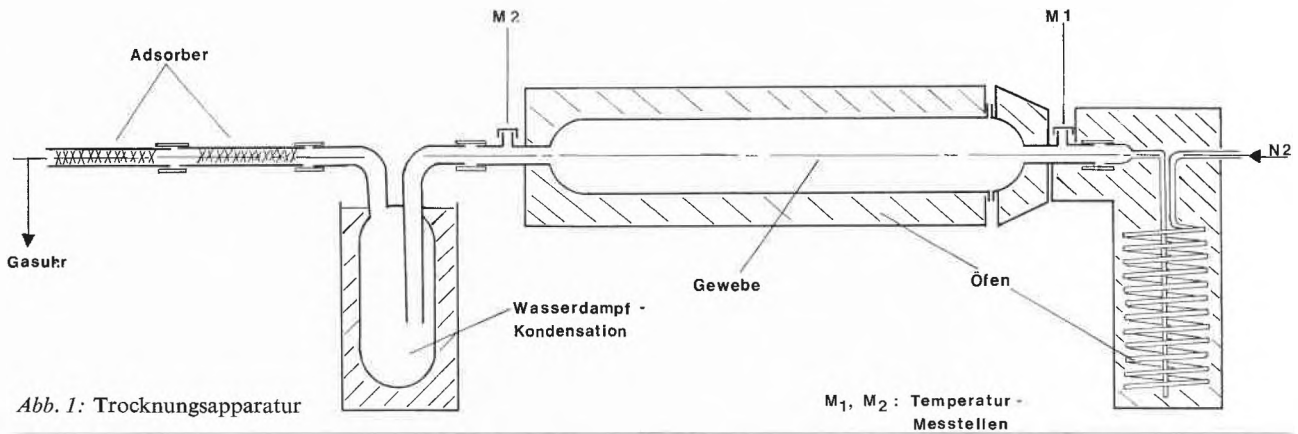


Abb. 1: Trocknungsapparatur