

Jürgen Burkhardt und Karl Hamann

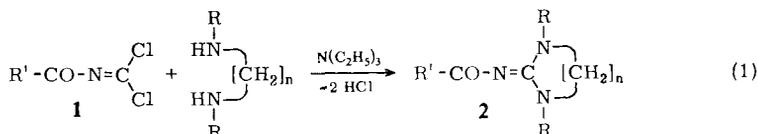
## Synthese und Strukturaufklärung einiger unsymmetrisch substituierter 2.4-Bis-imino-1.3-diazetidine

Aus dem Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart

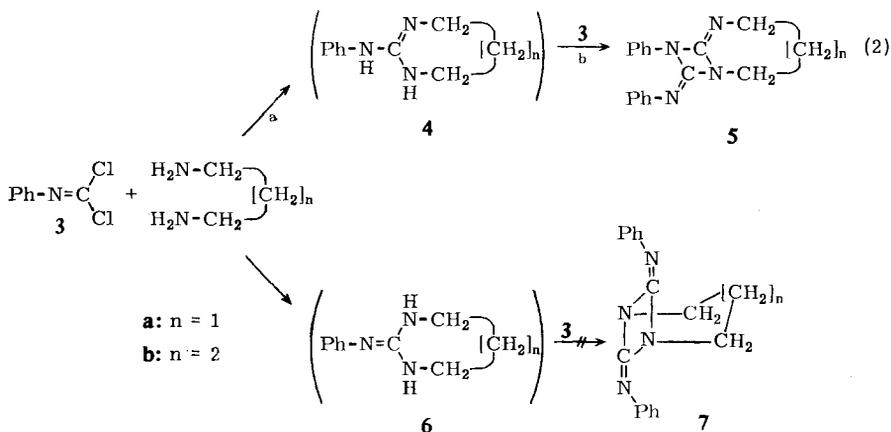
(Eingegangen am 22. April 1968)

Phenylisocyanid-dichlorid (**3**) kondensiert mit primären Alkylendiaminen zu 2.4-Bis-imino-1.3-diazetidinen **5**. Der Strukturbeweis wird an Hand der IR- und NMR-Spektren geführt.

Bei der Kondensation von *N*-Dichlormethylen-carbonsäureamiden (**1**) mit primären oder sekundären Alkylendiaminen<sup>1)</sup> in Gegenwart von Triäthylamin werden cyclische *N*-Acyl-guanidine (**2**) gebildet (Gl. 1).



Die Kondensation von Phenylisocyanid-dichlorid (**3**) mit Diaminen führt nur beim Einsatz von sekundären Alkylendiaminen zu cyclischen *N*-Phenyl-guanidinen. Bei der Umsetzung von **3** mit primären Diaminen, z. B. 1.3-Diamino-propan, reagiert das zunächst gebildete Guanidin **4** mit noch vorhandenem **3** zum 7-Phenylimino-8-phenyl-2.6.8-triaza-bicyclo[4.2.0]octen-(1) (**5a**) weiter<sup>2)</sup>. Ein Produkt **7**, gebildet aus der dem cyclischen Guanidin **4** tautomeren Form **6** mit Phenylisocyanid-dichlorid, konnte nicht nachgewiesen werden.



<sup>1)</sup> J. Burkhardt und K. Hamann, Chem. Ber. 100, 2569 (1967).

<sup>2)</sup> J. Burkhardt, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1967.

## I. Umsetzungen von Phenylisocyanid-dichlorid (3) und *N*-Dichlormethylenbenzamid mit primären Alkylendiaminen

Die beiden Komponenten wurden, mit Äthylacetat verdünnt, gleichzeitig so in die vorgelegte Lösung des Kondensationsmittels (Triäthylamin oder Pyridin) in Äthylacetat getropft, daß zu jedem Zeitpunkt die beiden Reaktionspartner im Verhältnis des Ansatzes im Reaktionsgefäß vorlagen. Aus der Bildungsgeschwindigkeit des Triäthylamin- bzw. Pyridinhydrochlorids war zu ersehen, daß die Reaktionen mit Phenylisocyanid-dichlorid (3) wesentlich langsamer ablaufen als die mit *N*-Dichlormethylenbenzamid (1). Die nach 1- und 2stdg. Rühren der Reaktionsmischung bei 70° isolierten Mengen an Triäthylaminhydrochlorid zeigen dies anschaulich (Tabb. 1 und 2). Nach beendeter Reaktion wurde das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert. Die beim Einengen des Filtrats anfallenden kristallinen Produkte wurden aus Methanol oder Aceton umkristallisiert. Die Reaktion von Phenylisocyanid-dichlorid mit Äthylendiamin fiel aus der Reihe. Hier wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Triäthylamins ein sprödes, lösliches Polymeres erhalten.

Tab. 1. Umsetzung von Phenylisocyanid-dichlorid (3) mit primären Diaminen im Verhältnis  $x : y$

| -diamin       | $x : y$ | % Umsatz *) nach |         | Produkt   | % Ausb. | Schmp.   |
|---------------|---------|------------------|---------|-----------|---------|----------|
|               |         | 1 Stde.          | 2 Stdn. |           |         |          |
| Äthylen-      | 1 : 1   | 57               | 79      | Polymer   | —       | —        |
| 1.3-Propylen- | 1 : 1   | 75               | 91.5    | <b>5a</b> | 23      | 81°      |
|               | (2 : 1) | (62)             | (78)    |           | (21)    |          |
| 1.4-Butylen-  | 1 : 1   | 69               | 80      | <b>5b</b> | 66      | 105—106° |
|               | (2 : 1) | (54.5)           | —       |           | (29)    |          |

\*) Umsatz, bez. auf die eingesetzte Menge an Isocyanid-dichlorid.

Tab. 2. Umsetzung von *N*-Dichlormethylenbenzamid mit primären Diaminen im Verhältnis  $x : y$ <sup>1)</sup>

| -diamin       | $x : y$ | % Umsatz *) nach 1 Stde. | Produkt                              | % Ausb. | Schmp.   |
|---------------|---------|--------------------------|--------------------------------------|---------|----------|
| Äthylen-      | 1 : 1   | 98                       | 2-Benzoyliminoimidazolidin           | 79      | 185°     |
| 1.3-Propylen- | 1 : 1   | 100                      | 2-Benzoyliminohexahydropyrimidin     | 52      | 170.5°   |
|               | (2 : 1) | (68)                     |                                      | (27)    |          |
| 1.4-Butylen-  | 1 : 1   | 96                       | 2-Benzoylimino-perhydro-1.3-diazepin | 51.5    | 194—195° |

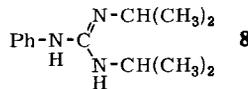
\*) Umsatz, bez. auf die eingesetzte Menge an *N*-Dichlormethylenbenzamid.

## II. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, wirkt sich das Verhältnis  $x : y$  der beiden Reaktionspartner lediglich auf die Ausbeuten und nicht auf das Reaktionsprodukt aus. Selbst bei einem 100proz. Überschuß von *N*-Dichlormethylenbenzamid bei der Reaktion nach Gl. (1) reagiert das cyclische *N*-Acyl-guanidin **2** nicht weiter zum

entsprechenden Diazetidin, obwohl das Acylisocyanid-dichlorid wesentlich reaktionsfähiger ist als das Phenylisocyanid-dichlorid. Der Grund ist die durch die Carbonylgruppe verminderte Basizität des Guanidinstickstoffes. Das stark basische phenylsubstituierte Guanidin **4** dagegen reagiert in dem Maße, wie es gebildet wird, sofort weiter zum Diazetidin **5** (Gl. (2)). Aus der Tatsache, daß bei dieser Reaktion selbst bei einem großen Überschuß an Diamin kein Guanidin **4** isoliert werden kann, ist zu schließen, daß die Reaktion b wesentlich schneller abläuft als a. Bei der Reaktion von **3** mit Diaminen ist also der Reaktionsschritt a geschwindigkeitsbestimmend. Dies erklärt die Tatsache, daß bei einem zur Bildung von Diazetidin stöchiometrischen Ansatz von Phenylisocyanid-dichlorid und Diamin nach einer Reaktionszeit von 2 Std. ein geringerer Umsatz und eine schlechtere Ausbeute (bezogen auf **3**) resultierte als bei einem Ansatz mit einem 100proz. Überschuß an Diamin (Tab. 1), da nur beim Reaktionsschritt a die Diaminkonzentration von Bedeutung ist. Der große Überschuß an Diamin im Reaktionsgemisch stört den Ablauf der Reaktion b nicht, da das gebildete stark basische Guanidin **4** eher mit noch vorhandenem Phenylisocyanid-dichlorid reagiert als das weniger basische Diamin.

Wird die Umsetzung von Phenylisocyanid-dichlorid mit einem primären Amin durchgeführt, bei dem der Reaktionsschritt vom Guanidin zum Diazetidin wesentlich langsamer abläuft als die Bildung des Guanidins, so läßt sich das Guanidin in guten Ausbeuten isolieren. Bei der Umsetzung von **3** mit Isopropylamin wurde *N*-Phenyl-*N',N''*-diisopropyl-guanidin (**8**) erhalten.

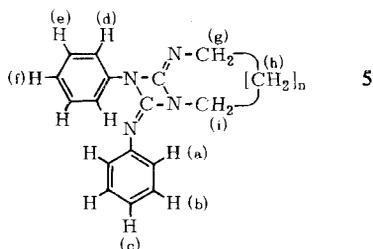


Die Weiterreaktion zum Diazetidin ist durch den sterischen Effekt der Isopropylgruppe stark behindert.

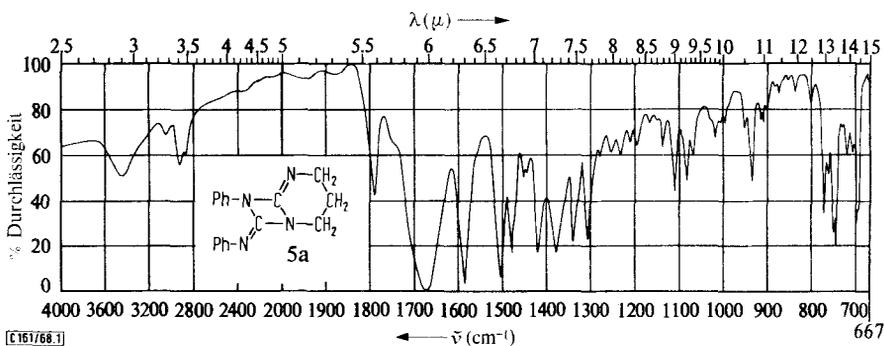
### III. Strukturaufklärung

Das Fehlen von NH-Banden in den IR-Spektren der Produkte aus den Reaktionen von primären Alkylendiaminen mit Phenylisocyanid-dichlorid zeigt, daß die beiden Reaktionspartner im Verhältnis 1 : 2 reagieren. Die ungewöhnlich hohe Frequenz der CN-Doppelbindung von 1680/cm (im obigen Guanidin **8** dagegen nur 1640/cm) läßt ihre exocyclische Stellung an einem stark gespannten Ringsystem erkennen. Analysen und Molekulargewichte bestätigten die Annahme der Bildung der 2,4-Bis-imino-1,3-diazetidine.

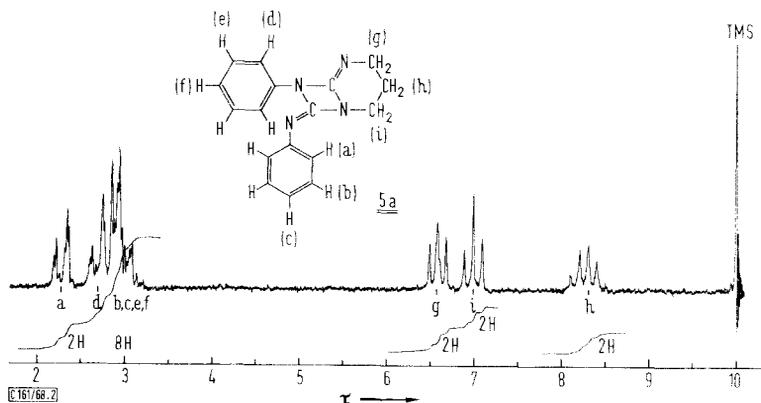
Wie aus Gl. (2) ersichtlich, können über die beiden tautomeren Formen **4** und **6** des cyclischen Guanidins die beiden Diazetidine **5** und **7** gebildet werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum läßt eindeutig die Bildung der Struktur **5** erkennen. Läge Struktur **7** vor, so müßten die Signale, die den Methylengruppen (g) und (i) in der Formel **5** entsprechen, zusammenfallen. Das Spektrum zeigt jedoch zwei Triplets mit je einer, zwei Protonen entsprechenden Integrationsstufe bei  $\tau = 6.57$  und 7.00 ( $n = 1$ ). Das Signal der (g)-Protonen erscheint infolge geringerer Abschirmung durch den stark elektronegativen Iminostickstoff bei kleineren  $\tau$ -Werten als das



Signal der durch die Nähe des weniger stark elektronegativen Aminstickstoffs stärker abgeschirmten (i)-Protonen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den beiden Aromaten. Während die Signale der entsprechenden Protonen in den beiden Phenylgruppen in Struktur 7 zusammenfallen müßten, weist das Spektrum eine scharfe Trennung der (a)- und (d)-Protonensignale auf. Wie bei den Methylengruppen beschrieben, erscheint die Absorption der (a)-Protonen, bedingt durch die geringere abschirmende Wirkung des Iminostickstoffs, bei kleineren  $\tau$ -Werten (2.27 für  $n = 1$ ) als die der stärker abgeschirmten (d)-Protonen (2.70).



Abbild. 1. IR-Spektrum (fest in KBr) von 7-Phenylimino-8-phenyl-2,6,8-triaza-bicyclo[4.2.0]-octen-1-ol (5a)



Abbild. 2. NMR-Spektrum von 5a in CCl<sub>4</sub>

Bei der Umsetzung von Phenylisocyanid-dichlorid mit Alkylendiaminen reagiert somit die primär gebildete tautomere Form **4** des cyclischen Guanidins mit noch vorhandenem Phenylisocyanid-dichlorid zu **5** weiter.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

*7-Phenylimino-8-phenyl-2.6.8-triaza-bicyclo[4.2.0]octen-(1)<sup>2</sup>* (**5a**): Die beiden Lösungen von 8.7 g *Phenylisocyanid-dichlorid* (**3**) (0.05 Mol) und 3.7 g *Trimethyldiamin* (0.05 Mol) in je 60 ccm Äthylacetat wurden gleich schnell aus zwei Tropftrichtern in die vorgelegte Lösung von 20.0 g *Triäthylamin* (0.2 Mol) in 60 ccm Äthylacetat unter Rühren eingetropft. Nach einer Stde. bei 70° wurde das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert (10.3 g  $\cong$  75 % Umsatz) und das Filtrat eine weitere Stde. auf 70° erhitzt. Die dabei entstandenen 2.3 g Triäthylaminhydrochlorid erhöhten den Umsatz auf 91.5 %. Vollständiges Einengen des Filtrats ergab 5 g einer hellbraunen, zähen Masse, die langsam durchkristallisierte. Aus Methanol 1.6 g Kristalle (23 %) vom Schmp. 81°.

IR (KBr):  $\nu_{C=N}$  1680/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard): (h) 8.30  $\tau$ , (i) 7.00, (g) 6.57, (d) 2.70, (a) 2.27 (vgl. Abbild. 2).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (276.3) Ber. C 73.89 H 5.84 N 20.28

Gef. C 73.6 H 5.8 N 20.4 Mol.-Gew. 268 (dampfdruckosmetr. in CHCl<sub>3</sub>)

*8-Phenylimino-9-phenyl-2.7.9-triaza-bicyclo[5.2.0]nonen-(1)<sup>2</sup>* (**5b**): 5.80 g **3** (0.033 Mol), 2.93 g *Tetramethyldiamin* (0.033 Mol) und 15.0 g *Triäthylamin* (0.15 Mol) wurden wie vorstehend umgesetzt. Nach 2stdg. Rühren bei 70° wurden 7.3 g Triäthylaminhydrochlorid ( $\cong$  80 % Umsatz) isoliert. Vollständiges Einengen des Filtrats ergab 5.3 g einer hellbraunen, viskosen Masse, die langsam durchkristallisierte. Aus Methanol 3.2 g farblose Kristalle (66 %) vom Schmp. 105–106°.

IR (KBr):  $\nu_{C=N}$  1680/cm.

NMR (in CCl<sub>4</sub>, TMS als innerer Standard): (h) 8.40  $\tau$ , (i) 7.30, (g) 6.52, (d) 2.70, (a) 2.13.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> (290.4) Ber. C 74.46 H 6.25 N 19.30

Gef. C 74.8 H 6.2 N 19.1 Mol.-Gew. 291 (dampfdruckosmetr. in CHCl<sub>3</sub>)

*N-Phenyl-N'-N''-diisopropyl-guanidin* (**8**): Die beiden Lösungen von 17.4 g **3** (0.1 Mol) und 11.8 g *Isopropylamin* (0.2 Mol) in je 100 ccm Äthylacetat wurden gleichzeitig aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren in die vorgelegte Lösung von 50 g *Triäthylamin* (0.5 Mol) in 300 ccm Äthylacetat eingetropft. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Triäthylaminhydrochlorid (26 g  $\cong$  95 % Umsatz) abfiltriert und das Filtrat vollständig eingengt. Der feste Rückstand lieferte aus Hexan 12.6 g Nadeln (57 %) vom Schmp. 132–133°.

IR (KBr):  $\nu_{C=N}$  1640/cm.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub> (219.3) Ber. C 71.20 H 9.65 N 19.15

Gef. C 71.31 H 9.76 N 18.83 Mol.-Gew. 216 (kryoskop. in Benzol)

[161/68]