

Gerwalt Zinner und Rüdiger Vollrath

Addition bifunktioneller Carbonsäurechloride an Carbodiimide und einige Folgereaktionen

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Eingegangen am 9. Oktober 1969)

Durch Addition von Oxalylchlorid und disubstituierten Malonylchloriden an Carbodiimide erhält man cyclische geminale Dichlor-Verbindungen (**2**, **34**, **35**), die sich durch nucleophilen Austausch gegen OH-, SH- und RNH-Gruppen in verschiedenartige Folgeprodukte (**4**–**17**, **38**–**40**) überführen lassen. Aus der Umsetzung der Carbodiimide mit Succinyl- und Phthaloylchlorid wurden nur offenkettige Folgeprodukte (**44**) isoliert.

Addition of Bifunctional Acyl Chlorides to Carbodiimides and some Subsequent Reactions

Addition of oxalyl chloride and disubstituted malonyl chlorides to carbodiimides yields cyclic geminal dichloro compounds (**2**, **34**, **35**) which are convertible to diverse subsequent products (**4**–**17**, **38**–**40**) by nucleophilic exchange with OH-, SH-, and RNH-groups. From reactions of carbodiimides with succinyl and phthaloyl chloride only open-chain products (**44**) could be isolated.

Carbodiimide (**1**) addieren Säurechloride im äquimolaren Verhältnis zu Acylchlorformamidinen¹⁾. Von Oxalylchlorid ist jedoch ein abweichendes Verhalten beschrieben, nämlich eine Umsetzung zu 1.3-disubstituierten 2.2-Dichlor-imidazolidindionen-(4.5) (**2**), die im Falle der 1.3-Diisopropyl-Verbindung (**2a**)²⁾ und der 1.3-Di-*o*-tolyl-Verbindung (**2h**)³⁾ isoliert und wie auch das Rohprodukt der 1.3-Dicyclohexyl-Verbindung (**2b**)³⁾ durch Hydrolyse in die entsprechenden Parabansäuren (**3**) übergeführt worden sind. Weitere Umsetzungen sind für **2a** mit Methanol, Äthanol und Äthylenglykol zu den „Ortho-Derivaten der Kohlensäure“⁴⁾ **4a**, **5a** und **9a** sowie mit Piperidin und Morpholin zu den „Harnstoff-aminen“⁴⁾ **6a** und **7a** in Kurzmitteilungen bekanntgegeben worden.

Auch mit Malonylchlorid und monosubstituierten Malonylchloriden sind Additionsreaktionen an aromatische Carbodiimide beschrieben⁵⁾, bei denen jedoch vermutlich das Carbodiimid mit den durch HCl-Abspaltung entstandenen Ketensäurechloriden Oxazin-Derivate bildet, die sich unter Hydrolyse in 1.3- bzw. 1.3.5-substituierte Barbitursäuren umlagern.

¹⁾ K. Hartke und E. Palou, Chem. Ber. **99**, 3155 (1966).

²⁾ H. D. Stachel, Angew. Chem. **71**, 246 (1959).

³⁾ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry **30**, 2781 (1965).

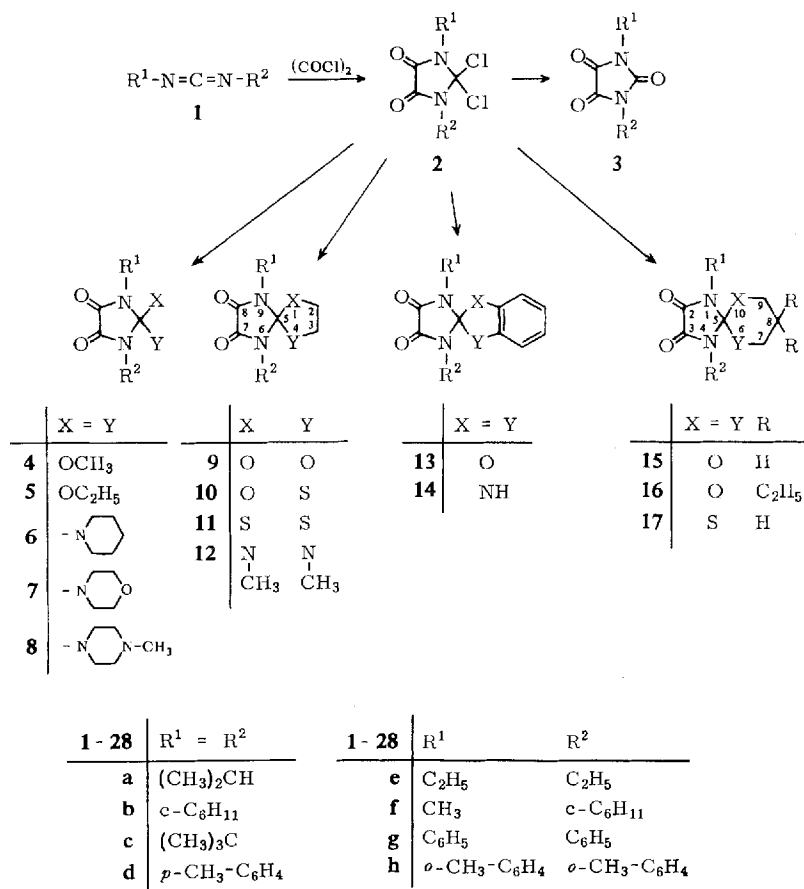
⁴⁾ H. D. Stachel, Angew. Chem. **73**, 64 (1961).

⁵⁾ G. Kleineberg und E. Ziegler, Mh. Chem. **94**, 502 (1963).

Im Rahmen unserer Untersuchungen auf dem Gebiet bicyclischer Orthoverbindungen wurde die Addition von Oxalylchlorid an Carbodiimide aufgegriffen und auch mit disubstituierten Malonylchloriden, Succinylchlorid und Phthaloylchlorid weitergeführt. Als Folgereaktion interessierte vornehmlich die Überführung in spirocyclische Derivate.

a) Oxalylchlorid

Nach der Umsetzung von Carbodiimiden (**1**) mit Oxalylchlorid isolierten wir an Derivaten des 2.2-Dichlor-imidazolidindions-(4.5) (**2**) außer der 1.3-Diisopropyl-Verbindung (**2a**)²⁾ auch die 1.3-Dicyclohexyl- (**2b**), 1.3-Di-tert.-butyl- (**2c**) und 1.3-Di-*p*-tolyl-Verbindung (**2d**) in analysenreinem Zustand und führten sie zur weiteren Siche-



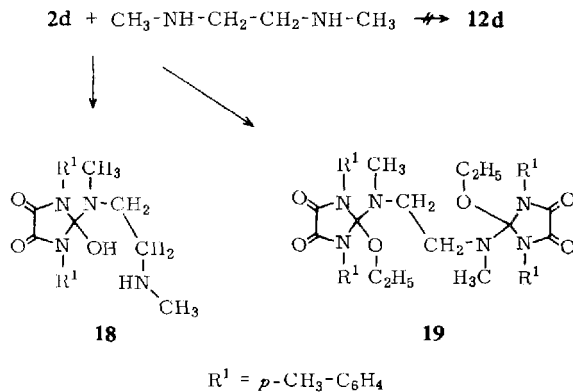
rung der Struktur durch Hydrolyse in die Parabansäure-Derivate **3a**, **b**, **c**, **d** über. Die Umsetzungsprodukte des Oxalylchlorids mit Diäthyl-, Methyl-cyclohexyl- und Diphenyl-carbodiimid wurden dagegen nur nach Hydrolyse zu **3e**, **f**, **g** analysiert*).

*) Diese Fußnote siehe Seite 768.

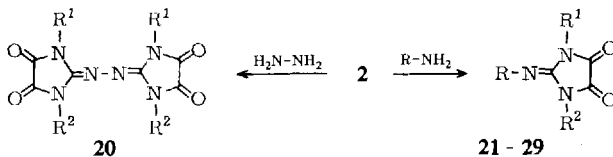
Durch Umsetzung von **2** mit geeigneten Alkoholen, Mercapto-alkoholen, Mercaptanen, Aminen und Phenolen wurden folgende Spiro-Verbindungen hergestellt: **9a–g**; **10a, b, d, e**; **11a, b, d, e, f**; **12a, b, f**; **13a, b, e, f**; **14a, b, d**; **15a, b**; **16b, d** und **17a, b, d**.


17d erwies sich als wenig beständig, beim späteren erneuten Umkristallisieren aus Äthanol wurde **5d** isoliert.

An Stelle von **12d** gewann man aus der Umsetzung von **2d** mit 1.2-Bis-methylamino-äthan nach Umkristallisieren aus Dioxan und Äthanol die Verbindung **19**, bei höherer Reaktionstemperatur **18**:



Als monofunktionelle sek. Amine wurden Morpholin und 1-Methyl-piperazin im Molverhältnis 2 : 1 mit **2b** zu **7b** und **8b** umgesetzt.



	R
21	C ₆ H ₅
22	HO
23	CH ₃ O
24	C ₆ H ₅ -CH ₂ O
25	(CH ₃) ₂ N
26	
27	C ₂ H ₅ O-CO-NH
28	N=C

29: R = R¹ = *p*-CH₃-C₆H₄, R² = C₆H₅

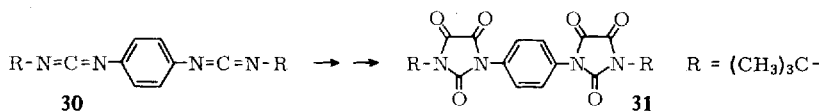
*) *Ergänzung b. d. Korr. (13. I. 1970)*: Auch Di-[adamantyl-(1)]-carbodiimid ließ sich über das nicht isolierte Additionsprodukt in das Parabensäurederivat **3** (R¹ = R² = Adamantyl-(1)) überführen; Schmp. 283-285° (Äthanol + Dioxan); Gesamt-Ausb. etwa 65%.

C₂₃H₃₀N₂O₃ (382.5) Ber. C 72.22 H 7.91 N 7.32 Gef. C 72.00 H 8.02 N 7.22

In Einzelfällen wurden die Verbindungen **2** auch mit prim. Aminen und analogen Hydroxylamin- und Hydrazin-Derivaten unter Ausbildung einer Imino-Funktion zu **21a, b, d**; **22b**; **23b**; **24a, b, d**; **25a, b, d**; **26b, d**; **27a, b, d**; **28a, b, d** umgesetzt. Unsubstituiertes Hydrazin reagierte an beiden NH_2 -Gruppen zu **20a, b, d**.

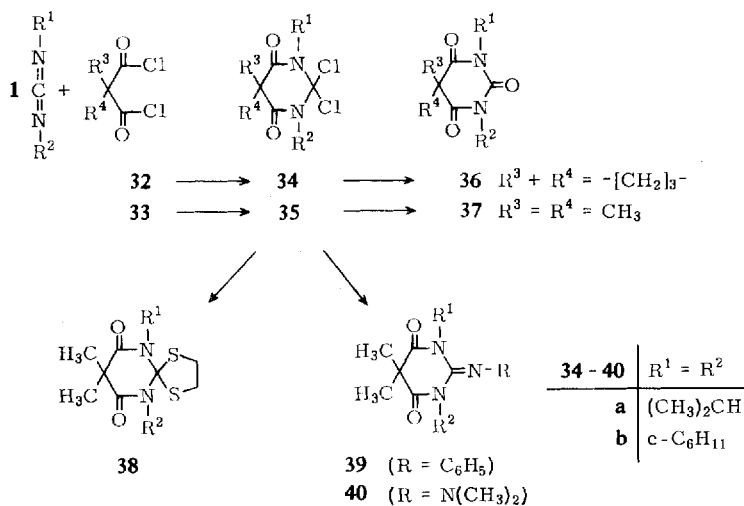
21d war auch bei der Umsetzung von *N*-Phenyl-*N'*.*N''*-di-*p*-tolyl-guanidin mit Oxalylchlorid zu erwarten; isoliert (Ausb. ca. 30%) wurde jedoch nur das „unsymmetrische“ Isomere **29**.

Als Beispiel eines „Bis-carbodiimids“ wurde *p*-Phenylen-bis-[tert.-butyl-carbodiimid] (**30**) mit 2 Mol Oxalylchlorid umgesetzt und das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung zum Parabansäure-Derivat **31** hydrolysiert:



b) Malonylchloride

In der Reihe der Malonylchloride beschränkten wir uns auf wenige Beispiele: Diisopropylcarbodiimid (**1a**) und Dicyclohexylcarbodiimid (**1b**) wurden mit Dimethylmalonylchlorid (**33**) und Cyclobutan-dicarbon säure-(1.1)-dichlorid (**32**) umge-



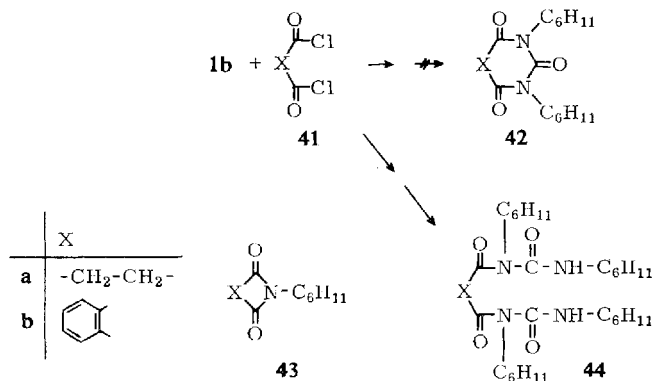
setzt und die Reaktionsprodukte **35** und **34** nach Hydrolyse zu den Barbitursäure-Derivaten **37** und **36** analysiert. Als Beispiele für Spiro-Derivate synthetisierten wir **38a** und **b**, als Imino-Derivate **39a** und **b** und **40b**.

1d konnte mit **33** nicht zur Reaktion gebracht werden, verhielt sich also noch reaktionsträger als bei der von *Bose* und *Mina* durchgeführten Umsetzung mit Dimethylmalonsäure, die nur unter Erhitzen im Dampfbad gelang⁶⁾.

⁶⁾ A. K. Bose und G. Mina, J. org. Chemistry **30**, 812 (1965).

c) Succinylchlorid und Phthaloylchlorid

Succinylchlorid (**41a**) und Phthaloylchlorid (**41b**) wurden mit Dicyclohexylcarbodiimid (**1b**) umgesetzt und die Reaktionsprodukte hydrolysiert, wobei nicht die bei einem der Umsetzung mit Oxalylchlorid und Malonylchloriden analogen Verlauf zu erwartenden Diazepin-Derivate **42** isoliert wurden, sondern die Succinyl- bzw. Phthaloyl-ureide **44**. Diese Harnstoff-Derivate ließen sich nicht durch direkte Reaktion der beiden Säurechloride mit Dicyclohexylharnstoff gewinnen⁷⁾, vielmehr wurden dann nur *N*-Cyclohexyl-succinimid (**43a**) bzw. *N*-Cyclohexyl-phthalimid (**43b**) isoliert.



Beschreibung der Versuche

Addition von Oxalylchlorid an Carbodiimide zu 1,3-disubstituierten 2,2-Dichlor-imidazolidindionen-(4.5) (**2**) und Hydrolyse zu 1,3-disubstituierten Parabensäuren (**3**)

Zu einer Lösung von 10 mMol des betreffenden Carbodiimids **1** in 50 ccm absol. Dioxan tropft man unter Rühren, leichter Kühlung und Ausschluß von Feuchtigkeit 10 mMol Oxalylchlorid in 25 ccm absol. Dioxan, rührt noch 15 Min. bei Raumtemp. und gewinnt die Substanzen **2** durch Einengen der Reaktionslösung. Beim Stehenlassen an der Luft bzw. durch Zusatz von Wasser erhält man die Substanzen **3** (Tab. 1).

Umsetzung von **2** mit OH- und SH-Gruppen zu 1,4-Dioxa-6,9-diaza-spiro[4.4]nonandionen-(7.8) (**9**), 1-Oxa-4-thia-6,9-diaza-spiro[4.4]nonandionen-(7.8) (**10**), 1,4-Dithia-6,9-diaza-spiro[4.4]nonandionen-(7.8) (**11**), Spiro[1.3-benzodioxol-2.2'-imidazolidindionen-(4'.5')] (**13**), 6.10-Dioxa-1,4-diaza-spiro[4.5]decandionen-(2.3) (**15** und **16**), 6.10-Dithia-1,4-diaza-spiro[4.5]decandionen-(2.3) (**17**)

Zu 10 mMol **2** in 75 ccm absol. Dioxan tropft man unter Ausschluß von Feuchtigkeit 10 mMol A in 25 ccm absol. Dioxan, rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. und gewinnt die Substanzen durch Einengen der Reaktionslösung. A für **9**: Äthylenglykol, für **10**: 2-Mercapto-äthanol-(1), für **11**: Äthandithiol-(1.2), für **13**: Brenzcatechin, für **15**: Propandiol-(1.3), für **16**: 2,2-Diäthyl-propandiol-(1.3), für **17**: Propandithiol-(1.3) (Tab. 2).

Umsetzung von **2** mit NH- und NH₂-Gruppen zu 2,2-Diamino-imidazolidindionen-(4.5) (**7** und **8**), 1,4.6.9-Tetraaza-spiro[4.4]nonandionen-(7.8) (**12**), Spiro[benzimidazol-2.2'-imidazol-

⁷⁾ G. Losse, E. Wottgen und H. Just, J. prakt. Chem. (4) 7, 28 (1958).

Tab. 1. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Verbindungen
2, 3 und 31

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	Cl
2a	79	163—166 ^{a)}	C ₉ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ (253.1)	Ber. 42.70 Gef. 42.89	5.58 5.76	11.07 10.95	28.01 27.44
2b	75	149—152°	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ (333.3)	Ber. 54.06 Gef. 54.75	6.65 6.76	8.41 8.35	
2c	78	135—138° (Zers.)	C ₁₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (281.2)	Ber. 46.99 Gef. 46.92	6.45 6.26	9.96 9.95	25.22 25.38
2d	66	205—210° (absol. Dioxan)	C ₁₇ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ (349.2)	Ber. 58.47 Gef. 58.60	4.04 4.27	8.02 7.87	
2e, f, g wurden nicht gereinigt und analysiert							
3a		94° ^{b)} (Äthanol)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ (198.2)	Ber. 54.53 Gef. 54.60	7.12 7.16	14.12 14.15	— —
3b		176—177° ^{c)}	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃ (278.4)	Ber. 64.72 Gef. 64.96	7.97 7.50	10.06 10.02	— —
3c		97° ^{d)} (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ (226.3)	Ber. 58.38 Gef. 58.39	8.02 7.95	12.38 12.28	— —
3d		158—159° ^{e)} (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ (294.3)	Ber. 69.38 Gef. 69.75	4.80 4.92	9.52 9.56	— —
3e		47—48° ^{f)} (Äthanol)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃ (170.3)	Ber. 49.41 Gef. 49.22	5.92 6.01	16.46 16.74	— —
3f		132° (Äthanol)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₃ (210.2)	Ber. 57.13 Gef. 57.23	6.71 6.58	13.33 13.63	— —
3g		206—207° ^{g)} (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₃ (266.3)	Ber. 67.66 Gef. 68.03	3.79 3.92	10.52 10.63	— —
31h)		Verkohlung (Äthanol)	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₆ (414.4)	Ber. 57.96 Gef. 57.79	5.35 5.90	13.52 13.67	— —

a) Lit.²⁾: 173—175° (ohne Analyse und exp. Daten). — b) Lit.²⁾: 93—94°. — c) Lit.^{3,9)}: 174—175°. — d) Lit.^{3,9)}: 95°. — e) Lit.¹⁰⁾: 144°. — f) Lit.¹¹⁾: 49—51°. — g) Lit.¹²⁾: 202° (korr.). — ^{b)} Ausgehend von 5 mMol *p*-Phenylbis-[*tert*-butylcarbodiimid] (30)⁸⁾

dindionen-(4',5')] (**14**), *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis-[2-äthoxy-4,5-dioxo-1,3-di-*p*-tolyl-imidazolidinyl-(2)]-äthylendiamin (**19**), *N,N'*-Dimethyl-*N*-[2-hydroxy-4,5-dioxo-1,3-di-*p*-tolyl-imidazolidinyl-(2)]-äthylendiamin (**18**), *N,N'*-Bis-[4,5-dioxo-imidazolidinyliden-(2)]-hydrazinen (**20**), 2-Phenylimino-, 2-Oximino-, 2-Methoxyimino-, 2-Benzoyloxyimino-imidazolidindionen-(4,5) (**21**, **22**, **23**, **24**), 2-Hydrazono-imidazolidindionen-(4,5) (**25**, **26**, **27**) und 2-Cyanimino-imidazolidindionen-(4,5) (**28**).

Zu 10 mMol **2** und 20 mMol wasserfreiem Triäthylamin in 75 ccm Dioxan tropft man unter Ausschluß von Feuchtigkeit 10 mMol **A** in 25 ccm absol. Dioxan, rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemp. und gewinnt die Substanzen nach Abtrennen des Triäthylaminhydrochlorids durch Einengen der Reaktionslösung. Bei Nichtanspringen der Reaktion wird vorsichtig kurze Zeit erwärmt. **A** für **7**: 20 mMol (!) *Morpholin*, für **8**: 20 mMol (!) *1-Methyl-piperazin*, für **12**:

⁸⁾ Y. Iwakura und K. Noguchi, Bull. chem. Soc. Japan **40**, 2383 (1967).

⁹⁾ H. Ulrich und A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. **78**, 761 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 704 (1966).

¹⁰⁾ O. Landgrebe, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1587 (1877).

¹¹⁾ H. Biltz und G. Topp, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 1387 (1913).

Tab. 2. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Spiroverbindungen 9, 10, 11, 13, 15, 16 und 17

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				
				C	H	N	S	
9a	54	248—249 ^{°a)} (Isopropyl- alkohol)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₄ (242.3)	Ber.	54.53	7.49	11.56	—
				Gef.	54.52	7.40	11.44	—
9b	65	286—288 [°] (Isopropyl- alkohol)	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₄ (322.4)	Ber.	63.33	8.13	8.69	—
				Gef.	62.94	7.87	8.84	—
9c	43	197—198 [°] (Äthanol)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₄ (270.3)	Ber.	57.76	8.20	10.36	—
				Gef.	57.81	8.21	9.94	—
9d	74	282—283 [°] (Äthanol)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₄ (338.4)	Ber.	67.45	5.36	8.28	—
				Gef.	67.50	5.07	8.40	—
9e	79	159 [°] (Äthanol)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₄ (214.2)	Ber.	50.46	6.59	13.08	—
				Gef.	50.33	6.65	12.95	—
9f	79	177 [°] (Äthanol)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ (254.3)	Ber.	56.68	7.13	11.02	—
				Gef.	56.94	7.09	11.15	—
9g	74	228 [°] (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₄ (310.2)	Ber.	65.80	4.55	9.03	—
				Gef.	65.38	4.44	8.80	—
10a	27	242 [°] (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (258.4)	Ber.	51.14	7.02	10.84	12.41
				Gef.	51.48	6.89	10.94	12.71
10b	41	264—265 [°] (Isopropyl- alkohol)	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₃ S (338.5)	Ber.	60.32	7.44	8.28	9.47
				Gef.	60.15	7.44	8.00	9.42
10d	59	159 [°] (Äthanol)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₃ S (354.5)	Ber.	64.38	5.12	7.90	9.05
				Gef.	64.24	5.25	7.99	8.99
10e	26	138 [°] (Äthanol)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ S (230.3)	Ber.	46.94	6.13	12.17	13.92
				Gef.	46.97	5.96	12.20	14.02
11a	29	265 [°] (Zers.), dann 291—292 [°] (Isopropylalkohol)	C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (274.4)	Ber.	48.15	6.61	10.21	23.37
				Gef.	48.07	6.43	10.30	23.58
11b	45	256—258 [°] (Isopropyl- alkohol)	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (354.5)	Ber.	57.59	7.39	7.90	18.09
				Gef.	57.60	7.41	7.89	18.06
11d	24	268 [°] (Isopropyl- alkohol)	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (370.5)	Ber.	61.60	4.90	7.56	17.31
				Gef.	61.32	4.99	7.52	17.33
11e	20	201 [°] (Äthanol)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂ (246.4)	Ber.	43.88	5.73	11.37	26.03
				Gef.	44.02	5.66	11.62	25.93
11f	14	196—197 [°] (Äthanol)	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (286.4)	Ber.	50.32	6.33	9.78	—
				Gef.	50.49	6.39	10.09	—
13a	55	148 [°] (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₄ (290.3)	Ber.	62.06	6.25	9.65	—
				Gef.	61.77	6.20	9.69	—
13b	38	202—203 [°] (Äthanol)	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄ (370.5)	Ber.	68.09	7.07	7.56	—
				Gef.	68.32	7.14	7.65	—
13e	69	135 [°] (Äthanol)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ (262.3)	Ber.	59.53	5.38	10.68	—
				Gef.	59.84	5.24	10.73	—
13f	86	206 [°] (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₄ (302.3)	Ber.	63.57	6.00	9.27	—
				Gef.	63.52	6.07	9.32	—

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	N	S
15a	31	245° (Äthanol)	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ (256.3)	Ber.	10.93		—
				Gef.	11.22		—
15b	27	245—246° (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ (336.4)	Ber.	64.26	8.39	8.33
				Gef.	64.08	8.17	8.21
16b	56	180—181° (Äthanol)	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₄ (392.6)	Ber.	67.31	9.24	7.14
				Gef.	67.06	8.98	6.99
16d	90	281—282° (Isopropyl- alkohol)	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ (408.5)	Ber.	70.57	6.91	6.86
				Gef.	70.52	6.42	6.86
17a	24	206—207° (Äthanol)	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (288.4)	Ber.	49.97	6.99	9.71
				Gef.	50.59	7.04	9.74
17b	30	277° (Isopropyl- alkohol)	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₂ S ₂ (368.6)	Ber.	58.66	7.66	7.60
				Gef.	58.06	7.32	7.46
17d	57	263—266° ^{b)} (Zers.) (Äthanol)	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (384.5)	Ber.	7.29		16.68
				Gef.	7.03		16.02

a) Lit. 4): 245° (Zers.).

b) Die Substanz zersetzt sich nach kurzer Zeit, beim erneuten Umkristallisieren isoliert man 2,2-Diäthoxy-1,3-di-p-tolyl-imidazolidindion-(4.5) (5d), Schmp. 236—237° (Äthanol).

C₂₁H₂₄N₂O₄ (368.4) Ber. C 68.46 H 6.57 N 7.60 Gef. C 68.52 H 6.47 N 7.77

1,2-Bis-methylamino-äthan, für **14**: *o*-Phenylendiamin, für **20**: 5 mMol (!) wasserfreies Hydrazin, für **21**: Anilin, für **22**: wasserfreies Hydroxylamin, für **23**: *O*-Methyl-hydroxylamin, für **24**: *O*-Benzyl-hydroxylamin, für **25**: *N,N*-Dimethyl-hydrazin, für **26**: 1-Amino-piperidin, für **27**: Kohlensäure-äthylester-hydrazid, für **28**: Cyanamid (Tab. 3).

2-p-Tolylimino-1-phenyl-3-p-tolyl-imidazolidindion-(4.5) (**29**): Analog *N,N,N'*-Triphenyl-guanidin¹²⁾ werden Phenylisocyaniddichlorid und *p*-Toluidin zu *N*-Phenyl-*N',N''*-di-*p*-tolyl-guanidin umgesetzt; Schmp. 115—117° (Äthanol)¹³⁾.

C₂₁H₂₁N₃ (315.4) Ber. C 79.97 H 6.71 N 13.32 Gef. C 79.86 H 6.82 N 13.16

0.8 g des Guanidins werden in 25 ccm absol. Dioxan unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit mit 0.3 g Oxalylchlorid in 25 ccm absol. Dioxan 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt. Man bringt i. Vak. zur Trockne und kristallisiert aus Äthanol. Schmp. 134—135°; Ausb. 0.3 g (ca. 30%).

C₂₃H₁₉N₃O₂ (369.4) Ber. C 74.78 H 5.18 N 11.38 Gef. C 74.25 H 5.54 N 11.15

Addition von Dimethylmalonylchlorid (**33**) an Carbodiimide zu 1,3-disubstituierten 2,2-Dichlor-5,5-dimethyl-hexahydropyrimidindionen-(4.6) (**35a, b**) und Hydrolyse zu 5,5-Dimethyl-1,3-diisopropyl- (**37a**) sowie 5,5-Dimethyl-1,3-dicyclohexyl-harbitursäure (**37b**): Zu einer Lösung von 10 mMol des betreffenden Carbodiimids **1** in 50 ccm absol. Dioxan tropft man unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 10 mMol Dimethylmalonylchlorid in 25 ccm absol.

¹²⁾ G. M. Dyson und T. Harrington, J. chem. Soc. [London] 1940, 191.

¹³⁾ W. Wille, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 1485 (1881), sowie R. P. Sieg und W. M. Dehn, J. Amer. chem. Soc. 62, 3506 (1940), geben davon abweichende Schmp. an.

Tab. 3. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Verbindungen
7, 8, 12, 14, 18, 19 und 20–28

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
7b	28	183° (Isopropylalkohol)	C ₂₃ H ₃₈ N ₄ O ₄ (434.6)	Ber. 63.57 Gef. 63.60	8.81 8.96	12.89 12.61
8b	63	208–209° (Äthanol)	C ₂₅ H ₄₄ N ₆ O ₂ (460.7)	Ber. 65.18 Gef. 64.92	9.63 9.77	18.24 18.25
12a	45	74° (Äthanol + Wasser)	C ₁₃ H ₂₄ N ₄ O ₂ (268.4)	Ber. 58.18 Gef. 58.18	8.01 8.90	20.88 20.81
12b	52	112° (Äthanol)	C ₁₉ H ₃₂ N ₄ O ₂ (348.5)	Ber. 65.49 Gef. 65.77	9.26 9.38	16.08 16.08
12f	11	83° (Äthanol)	C ₁₄ H ₂₄ N ₄ O ₂ (280.4)	Ber. 59.97 Gef. 59.86	8.63 8.39	19.99 19.63
12d*)						
14a	76	200–203° (Dioxan + Äthanol)	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ O ₂ (288.4)	Ber. 62.48 Gef. 62.55	6.99 7.05	19.43 19.64
14b	92	174–175° (Dioxan + Äthanol)	C ₂₁ H ₂₈ N ₄ O ₂ (368.5)	Ber. 68.45 Gef. 68.86	7.66 7.62	15.21 15.47
14d	65	206–207° (Zers.)	C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O ₂ (384.4)	Ber. 71.86 Gef. 71.64	5.24 5.36	14.58 14.62
18*)	42	206–207° (Dioxan + Wasser)	C ₂₁ H ₂₆ N ₄ O ₃ (382.5)	Ber. 65.95 Gef. 66.25	6.85 6.77	14.65 14.69
19*)	33	188° (Dioxan + Wasser)	C ₄₂ H ₄₈ N ₆ O ₆ (732.9)	Ber. 68.83 Gef. 68.61	6.60 6.67	11.47 11.37
20a	54	148–149° (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₈ N ₆ O ₄ (392.5)	Ber. 55.09 Gef. 55.28	7.19 7.40	21.41 21.65
20b	63	260–261° (Isopropylalkohol)	C ₃₀ H ₄₄ N ₆ O ₄ (552.7)	Ber. 65.19 Gef. 65.04	8.02 8.09	15.21 15.23
20d	55	296–298° (Dioxan + Äthanol)	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O ₄ (584.6)	Ber. 69.85 Gef. 69.30	4.83 4.90	14.38 14.27
21a	26	83–84° (Äthanol)	C ₁₅ H ₁₉ N ₃ O ₂ (273.3)	Ber. 65.91 Gef. 65.82	7.01 6.93	15.37 15.37
21b	82	136° (Isopropylalkohol)	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₂ (353.5)	Ber. 71.36 Gef. 71.31	7.70 7.34	11.89 12.04
21d	79	206–208° (Äthanol)	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ (369.4)	Ber. 74.78 Gef. 74.65	5.18 5.33	11.38 11.29
22b	17	262–266° (Äthanol)	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₃ (293.4)	Ber. 61.41 Gef. 61.68	7.90 7.49	14.32 13.74
23b	42	185° (Äthanol)	C ₁₆ H ₂₅ N ₃ O ₃ (307.4)	Ber. 62.52 Gef. 62.51	8.20 7.92	13.67 13.52
24a	76	82–83° (Äthanol)	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ (303.4)	Ber. 63.35 Gef. 63.49	6.98 6.67	13.85 14.02
24b	91	147–148° (Äthanol)	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O ₃ (383.5)	Ber. 68.90 Gef. 68.96	7.62 7.46	10.96 11.04
24d	58	140° (Äthanol)	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃ (399.5)	Ber. 72.16 Gef. 72.37	5.30 5.25	10.52 10.53
25a	21	58–61° (Benzol)	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ (240.3)	Ber. 54.98 Gef. 54.51	8.39 8.01	23.32 22.71
25b	16	159° (Äthanol)	C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O ₂ (320.5)	Ber. 63.72 Gef. 63.62	8.81 8.68	17.49 17.66

*) Statt **12d** wurden bei normaler Reaktionsführung und Umkristallisieren aus Äthanol **19** und bei 2 stdg. Erwärmen auf 50–60° **18** erhalten.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
25d	57	171° (Äthanol)	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ (336.4)	Ber. 67.84 Gef. 67.65	5.99 6.10	16.66 16.72
26b	58	99° (Äthanol)	C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ (360.5)	Ber. 66.63 Gef. 67.07	8.95 8.77	15.54 15.46
26d	61	164° (Äthanol)	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ (376.5)	Ber. 70.19 Gef. 70.36	6.43 6.38	14.88 14.72
27a	70	168–171° (Äthanol)	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₄ (284.3)	Ber. 50.69 Gef. 50.70	7.09 7.25	19.71 19.73
27b	58	192–193° (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ O ₄ (364.5)	Ber. 59.32 Gef. 59.15	7.74 7.73	15.37 15.32
27d	45	202–204° (Äthanol)	C ₂₀ H ₂₀ N ₄ O ₄ (380.4)	Ber. 63.15 Gef. 63.36	5.30 5.34	14.73 14.90
28a	72	208–209° (Äthanol)	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ O ₂ (222.3)	Ber. 54.04 Gef. 53.90	6.35 6.21	25.21 25.38
28b	26	285–286° (Sublimation) (Dioxan + Äthanol)	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₂ (302.4)	Ber. 63.56 Gef. 62.88	7.33 7.21	18.53 18.67
28d	53	263–264° (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₄ (318.3)	Ber. 67.92 Gef. 67.74	4.43 4.55	17.60 17.94

Dioxan, erwärmt kurz auf etwa 70° und gewinnt die Substanzen **35** durch Einengen der Reaktionslösung: **35a** Schmp. 103–105°, **35b** Schmp. 160–164°. Durch Zusatz von Wasser erhält man die Substanzen **37**:

	Ausb. (%)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
37a	83	83–84° (Äthanol)	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ (240.3)	Ber. 59.98 Gef. 60.07	8.39 8.09	11.66 11.72
37b	50	86° (Äthanol)	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃ (320.4)	Ber. 67.47 Gef. 68.09	8.81 8.89	8.74 8.40

In gleicher Weise wird *Dicyclohexylcarbodiimid* mit *Cyclobutan-dicarbon säure-(1.1)-dichlorid (32)* umgesetzt, nach Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung isoliert man *1.3-Dicyclohexyl-5.5-trimethylen-barbitursäure(6.8-Dicyclohexyl-6.8-diaza-spiro[3.5]nonantrion-(5.7.9)) (36b)*, Schmp. 90° (Äthanol) (Lit.¹⁴): 87–89°).

C₁₉H₂₈N₂O₃ (332.5) Ber. C 68.65 H 8.49 N 8.43 Gef. C 68.09 H 8.13 N 8.23

8.8-Dimethyl-6.10-diisopropyl-1.4-dithia-6.10-diaza-spiro[4.5]decandion-(7.9) (38a): Aus je 10 mMol **35a** und *Äthandithiol-(1.2)* in absol. Dioxan unter Erwärmen auf 70°. Schmp. 200–201° (Äthanol); Ausb. 44%.

C₁₄H₂₄N₂O₂S₂ (316.5) Ber. C 53.13 H 7.64 N 8.85 S 20.26
Gef. C 52.98 H 7.62 N 8.78 S 20.42

8.8-Dimethyl-6.10-dicyclohexyl-1.4-dithia-6.10-diaza-spiro[4.5]decandion-(7.9) (38b): Aus je 10 mMol **35b** und *Äthandithiol-(1.2)* in absol. Dioxan unter Erwärmen auf 70°. Schmp. 213° (Zers.) (Äthanol); Ausb. 23%.

C₂₀H₃₂N₂O₂S₂ (396.6) Ber. C 60.57 H 8.13 N 7.06 S 16.17
Gef. C 60.31 H 8.03 N 7.13 S 16.32

¹⁴ A. K. Bose, S. Garrett und J. J. Pelosi, J. org. Chemistry **28**, 730 (1963).

2-Phenylimino-5,5-dimethyl-1,3-diisopropyl-hexahydropyrimidindion-(4,6) (**39a**): Aus je 10 mMol **35a** und Anilin mit Zusatz von 20 mMol wasserfreiem Triäthylamin in absol. Dioxan unter kurzzeitigem Erwärmen auf 70°. Schmp. 84–85° (Äthanol); Ausb. 22%.

$C_{18}H_{25}N_3O_2$ (315.4) Ber. C 68.54 H 7.99 N 13.32 Gef. C 68.65 H 8.24 N 13.51

2-Phenylimino-5,5-dimethyl-1,3-dicyclohexyl-hexahydropyrimidindion-(4,6) (**39b**): Ausgehend von **35b** analog vorstehender Umsetzung. Schmp. 170–171° (Äthanol); Ausb. 10%.

$C_{24}H_{33}N_3O_2$ (395.6) Ber. C 72.87 H 8.41 N 10.62 Gef. C 72.54 H 8.41 N 11.00

2-Dimethylhydrazono-5,5-dimethyl-1,3-dicyclohexyl-hexahydropyrimidindion-(4,6) (**40b**): Aus je 10 mMol **35b** und *N,N*-Dimethylhydrazin mit Zusatz von 20 mMol wasserfreiem Triäthylamin in absol. Dioxan unter Erwärmen bis zur beginnenden Ausfällung von Triäthylaminhydrochlorid und 1stdg. Nachrühren bei Raumtemp.; Schmp. 136° (Äthanol); Ausb. 30%.

$C_{20}H_{34}N_4O_2$ (362.5) Ber. C 66.26 H 9.45 N 15.46 Gef. C 66.49 H 9.16 N 15.32

Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid (1b) mit Succinylchlorid: Zu einer Lösung von 2.06 g (10 mMol) **1b** in 50 ccm absol. Dioxan tropfte man unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit 1.54 g (10 mMol) Succinylchlorid in 25 ccm absol. Dioxan, setzte nach 15 Min. 20 mMol Wasser (in etwas Dioxan) hinzu und engte die Lösung i. Vak. ein. Nach Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 1.5 g Bernsteinsäure-bis-[*N,N'*-dicyclohexyl-ureid] (**44a**), Schmp. 187–188° (bei 190° wieder erstarrend und bei 240–241° erneut schmelzend). — IR (KBr): 3322, 1681, 1650, 1529/cm.

$C_{30}H_{50}N_4O_4$ (530.8) Ber. C 67.89 H 9.50 N 10.56 Gef. C 68.09 H 9.54 N 10.58
Mol.-Gew. 530 (osmometr. in $CHCl_3$)

Umsetzung von Dicyclohexylcarbodiimid (1b) mit Phthaloylchlorid: Ausgehend von Phthaloylchlorid wie vorstehend. Man erhielt 1.4 g Phthalsäure-bis-[*N,N'*-dicyclohexyl-ureid] (**44b**), Schmp. 203° (Äthanol). — IR (KBr): 3279, 1709, 1626, 1541/cm.

$C_{34}H_{50}N_4O_4$ (578.8) Ber. C 70.56 H 8.71 N 9.68 Gef. C 70.56 H 8.68 N 9.68
Mol.-Gew. 561 (osmometr. in $CHCl_3$)

[386/69]