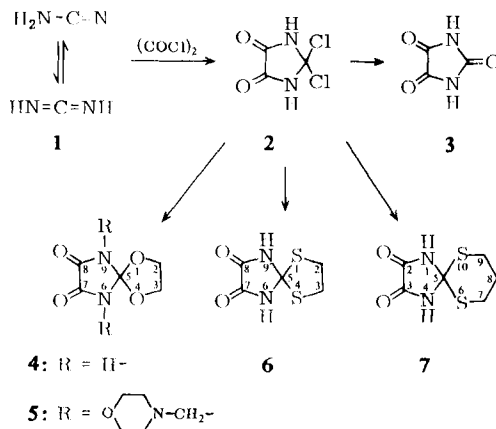


Gerwalt Zinner und Rüdiger Vollrath

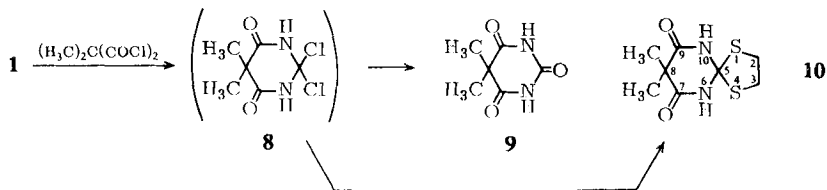
## Notiz über die Cycloacylierung des Cyanamids mit bifunktionellen Carbonsäurechloriden

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Eingegangen am 15. Januar 1970)

Wie die (substituierten) Carbodiimide<sup>1)</sup> reagierte auch Cyanamid (**1**\*) in Dioxan sehr heftig mit Oxalylchlorid und gab eine wenig beständige, bei 55–60° schmelzende Substanz, die als 2.2-Dichlor-imidazolidin-dion-(4.5) (**2**) angesehen wird. Schon an der Luft hydrolysierte sie schnell zu Parabansäure (**3**), und mit Äthylenglykol, Äthandithiol-(1.2) und Propanedithiol-(1.3) bildeten sich die entsprechenden Spirocyclen **4**, **6** und **7**. **4** wurde, auch im äquimolaren Reaktionsansatz, mit Formaldehyd und Morpholin in das Bis-morpholinomethyl-Derivat **5** übergeführt.



Das aus **1** und Dimethylmalonylchlorid erhaltene, sehr feuchtigkeitsempfindliche 2.2-Dichlor-5.5-dimethyl-hexahydropyrimidin-dion-(4.6) (**8**) wurde nicht gereinigt, sondern gleich in weitere Reaktionen eingesetzt: Hydrolyse führte (in 73proz. Ausb.) zu 5.5-Dimethyl-barbitursäure (**9**), Umsetzung mit Äthandithiol-(1.2) zu **10**.



\*) Über die Cyanamid-Carbodiimid-Tautomerie siehe F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, Chem. Reviews **67**, 107 (1967), und zwar S. 115–117.

1) G. Zinner und R. Vollrath, Chem. Ber. **103**, 766 (1970).

## Beschreibung der Versuche

**2,2-Dichlor-imidazolidin-dion-(4.5) (2):** Zu 0.42 g (10 mMol) *Cyanamid* in 50 ccm absol. Dioxan tropft man in 30 Min. unter Feuchtigkeitsausschluß, kräftigem Rühren und leichter Kühlung mit fließendem Wasser 1.27 g (10 mMol) *Oxalychlorid* in 25 ccm absol. Dioxan. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingengt, das ausgefallene Reaktionsprodukt sofort abgenutscht und im Vakuumexsikkator getrocknet: 1.6 g (95%) einer sehr feuchtigkeitsempfindlichen Substanz, Zers.-P. 55--60°.

$C_3H_2Cl_2N_2O_2$  (169.0) Ber. N 16.58 Gef. N 16.86

Beim kurzen Stehenlassen an der Luft bzw. bei Zugabe von *Wasser* zur Reaktionslösung erhält man *Parabansäure* (3), Schmp. 243--244° unter Zers. (Äthanol), Lit.<sup>2)</sup>: 242--244°.

$C_3H_2N_2O_3$  (114.1) Ber. C 31.59 H 1.77 N 24.56 Gef. C 31.66 H 1.70 N 24.49

**1,4-Dioxa-6,9-diaza-spiro[4.4]nonan-dion-(7.8) (4):** Durch Zugabe von *Äthylenglykol* zu 2, beides gelöst in absol. Dioxan; bei 10mmol. Ansatz 76% Ausb. Zers.-P. 198--199° (Äthanol).

$C_5H_6N_2O_4$  (158.1) Ber. C 37.98 H 3.83 N 17.72 Gef. C 38.11 H 4.10 N 17.90

Mit wäßr. *Formaldehyd* und *Morpholin* in Äthanol erhält man *6,9-Bis-morpholinomethyl-1,4-dioxa-6,9-diaza-spiro[4.4]nonan-dion-(7.8) (5)*, Schmp. 150--151° (Äthanol); Ausb. 67% (bei 3:6:6 mMol).

$C_{15}H_{24}N_4O_6$  (356.4) Ber. C 50.55 H 6.79 N 15.72 Gef. C 50.93 H 6.55 N 15.71

**1,4-Dithia-6,9-diaza-spiro[4.4]nonan-dion-(7.8) (6):** Aus 2 und *Äthandithiol-(1.2)*, beides gelöst in absol. Dioxan; bei 10mmol. Ansatz 68% Ausb., Schmp. 208--209° (Äthanol).

$C_5H_6N_2O_2S_2$  (190.3) Ber. C 31.57 H 3.18 N 14.73 S 33.71  
Gef. C 31.91 H 3.25 N 14.68 S 33.67

**6,10-Dithia-1,4-diaza-spiro[4.5]decan-dion-(2.3) (7):** Aus 2 und *Propandithiol-(1.3)*, beides gelöst in absol. Dioxan, unter Erwärmen auf etwa 70°; bei 10mmol. Ansatz 24% Ausb., Schmp. 210--212° unter Zers. (Äthanol).

$C_6H_8N_2O_2S_2$  (204.3) Ber. C 35.28 H 3.95 N 13.71 S 31.39  
Gef. C 35.43 H 3.95 N 13.81 S 31.36

**Umsetzung von Cyanamid mit Dimethylmalonylchlorid:** Zu 0.42 g (10mMol) *Cyanamid* in 50 ccm absol. Dioxan tropft man in 15 Min. unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von 1.69 g (10 mMol) *Dimethylmalonylchlorid* in 25 ccm absol. Dioxan und erwärmt kurz auf etwa 70°. Man erhält das sehr feuchtigkeitsempfindliche *2,2-Dichlor-5,5-dimethylhexahydropyrimidin-dion-(4.6) (8)*, das an der Luft bzw. bei Zugabe von *Wasser* zur Reaktionslösung *5,5-Dimethyl-barbitursäure (9)* gibt, Schmp. 276--278° unter Sublimation (Äthanol); Lit.<sup>3)</sup>: 278° Subl.

$C_6H_8N_2O_3$  (156.2) Ber. C 46.15 H 5.16 N 17.94 Gef. C 46.11 H 5.32 N 18.10

**8,8-Dimethyl-1,4-dithia-6,10-diaza-spiro[4.5]decan-dion-(7.9) (10):** Den zu 8 führenden 10mmol. Reaktionsansatz von *Cyanamid* und *Dimethylmalonylchlorid* in 75 ccm absol. Dioxan versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit 0.94 g (10 mMol) *Äthandithiol-(1.2)* in 25 ccm absol. Dioxan, erwärmt langsam auf 80° und rührt noch 2 Stdn. bei dieser Temp. Nach Einengen i. Vak. kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol, wobei auf Abtrennung von mitgebildetem 9 zu achten ist. 10 wird in mindestens 30proz. Ausb. isoliert; Schmp. 215° (Äthanol).

$C_8H_{12}N_2O_2S_2$  (232.3) Ber. C 41.36 H 5.21 N 12.06 S 27.60  
Gef. C 40.63 H 5.16 N 11.87 S 27.64

<sup>2)</sup> R. Behrend und R. Grünwald, Liebigs Ann. Chem. 323, 178 (1902).

<sup>3)</sup> F. Fischer und A. Dilthey, Liebigs Ann. Chem. 335, 334 (1904).