

## 1,3-Dialkyldiazetidin-2,4-dione Struktur und Molekülspektren

Norbert Kuhn<sup>1)</sup>, Wolfgang Schwarz und Armin Schmidt\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart-80

Eingegangen am 18. Juni 1976

1,3-Dimethyl- bzw. 1,3-Diethyldiazetidin-2,4-dion (**1**) bzw. (**2**) werden aus den entsprechenden Isocyanaten und Antimon(V)-chlorid dargestellt. Die Schwingungsspektren werden diskutiert, Daten zur Kristall- und Molekülstruktur von **1** sowie die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **1** und **2** mitgeteilt.

### 1,3-Dialkyldiazetidin-2,4-diones

#### Structure and Molecular Spectra

1,3-Dimethyl- (**1**) and 1,3-diethyldiazetidin-2,4-dione (**2**) are prepared by reaction of the corresponding isocyanates with antimony(V) chloride. The vibrational spectra are discussed. The crystal and molecular structure of **1** and the <sup>1</sup>H n. m. r. data of **1** and **2** are reported.

Aromatische Isocyanate lassen sich leicht und in hohen Ausbeuten zu 1,3-Diaryldiazetidin-2,4-dionen cyclisieren wobei als Katalysatoren Trialkylphosphine<sup>2)</sup> oder auch Bortrichlorid<sup>3)</sup> Anwendung finden. Da aliphatische Isocyanate unter entsprechenden Bedingungen nahezu ausschließlich zu Isocyanursäure-alkylestern trimerisieren, sind sehr wenig 1,3-Dialkyldiazetidin-2,4-dione bekannt<sup>4-7)</sup>. Charakterisiert sind bisher nur die Ethyl-<sup>5)</sup>, Butyl-<sup>5)</sup>, *tert*-Butyl-<sup>4)</sup> sowie verschiedene Benzyl-Verbindungen<sup>7)</sup>, von denen eine<sup>4)</sup> durch Reaktion des *N,N'*-Dialkylharnstoffes mit Phosgen gewonnen wurde.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Donor-Akzeptor-Komplexe haben wir gefunden, daß Methyl- und Ethylisocyanat mit Antimon(V)-chlorid teilweise zum 1,3-Dimethyl- bzw. 1,3-Diethyldiazetidin-2,4-dion (**1**) bzw. (**2**) dimerisieren. Daneben entstehen Polymere, die nicht untersucht wurden, und im Falle der Ethylverbindung auch der Isocyanursäureester. Isopropylisocyanat lieferte unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur Tri- und Polymere.

<sup>1)</sup> N. Kuhn, Teil einer der Univ. Stuttgart einzureichenden Dissertation.

<sup>2)</sup> H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, S. 122, Academic Press, New York 1967.

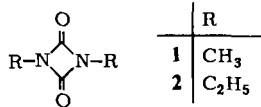
<sup>3)</sup> H. Helfert und A. Fahr, Angew. Chem. **82**, 362 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 372 (1970).

<sup>4)</sup> I. C. Stowell, F. D. Greene und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **36**, 3056 (1971).

<sup>5)</sup> Farbenfabr. Bayer A. G., Franz. Pat. 1532054 (5. Juli 1968) [C. A. **71**, 81328d (1969)]; Farbenfabr. Bayer A. G., D. O. S. 1670720 (14. Januar 1971).

<sup>6)</sup> Union Carbide (Erf. H. E. Johnson), US-Pat. 3671500 (20. Juni 1972) [C. A. **77**, 75833x (1972)].

<sup>7)</sup> R. Richter und H. Ulrich, Synthesis **1975**, 463.



### Kristall- und Molekülstruktur von 1,3-Dimethyldiazetidin-2,4-dion (1)

Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ .

$$\begin{array}{ll}
 a = 5.692 (5) \text{ \AA} & \beta = 94.96 (10)^\circ \\
 b = 6.040 (7) \text{ \AA} & V = 274.97 \text{ \AA}^3 \\
 c = 8.028 (10) \text{ \AA} & Z = 2 \\
 d_{\text{ro}} = 1.378 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} & d_{\text{pyk}} = 1.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}
 \end{array}$$

### Strukturbestimmung

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Mit Hilfe der Programme SINGEN und TANGEN<sup>8)</sup> wurden die Phasen von 356 Reflexen mit einem  $E$ -Wert  $> 1.0$  ermittelt. Einer damit berechneten Fourier-Synthese (E-Map) konnten die Lagen aller Atome außer Wasserstoff entnommen werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu  $R = .147$  und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu  $R = .083$  ( $R = \Sigma w ||F_o| - |F_c|| / \Sigma w |F_o|$ ).

Tab. 1. Ortsparameter. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
C <sub>1</sub>	.4275 (2)	.0841 (2)	.4045 (1)
O	.3392 (2)	.1866 (1)	.2893 (1)
N	.6473 (1)	.0917 (1)	.4990 (1)
C <sub>2</sub>	.8083 (2)	.2734 (2)	.5393 (2)
H <sub>1</sub>	.8562 (38)	.3489 (32)	.4435 (26)
H <sub>2</sub>	.9520 (40)	.2091 (34)	.6003 (27)
H <sub>3</sub>	.7497 (37)	.3843 (38)	.6115 (24)

Tab. 2. Temperaturparameter. Von dem Parameter  $U$  des isotropen Temperaturfaktors  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2)$  und den Parametern  $U_{ij}$  des anisotropen Temperaturfaktors  $\exp(-2\pi^2 (U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kib^*c^*))$  sind die  $10^4$ -fachen Werte angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen

Atom	$U$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C <sub>1</sub>	370	390 (5)	374 (5)	418 (4)	-10 (4)	-10 (4)	-9 (4)
O	549	609 (5)	571 (5)	575 (5)	-38 (4)	-137 (4)	164 (4)
N	371	387 (4)	387 (5)	437 (5)	-78 (4)	-32 (3)	16 (4)
C <sub>2</sub>	512	483 (6)	536 (7)	592 (7)	-197 (6)	12 (5)	-41 (6)
H <sub>1</sub>	1028 (59)						
H <sub>2</sub>	1152 (69)						
H <sub>3</sub>	1111 (64)						

<sup>8)</sup> „X-Ray-System“ J. M. Stewart et al., Computer Science Center University of Maryland, Version Juni 1972.

Mögliche Lagen der Wasserstoffatome wurden mit dem Programm MOLGEO<sup>9)</sup> berechnet, die richtigen konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden.

Bei nochmaliger anisotroper Verfeinerung aller Atome und isotroper Verfeinerung der H-Atome betrug der abschließende *R*-Wert .053. Die dabei gefundenen Orts- und Temperaturparameter sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturparameter kann von den Autoren auf Anfrage erhalten werden.

### Beschreibung und Diskussion

Abb. 1 und Tab. 3 geben die Bindungsabstände und -winkel wieder, Abb. 2 zeigt die Lage der Moleküle in der Elementarzelle.

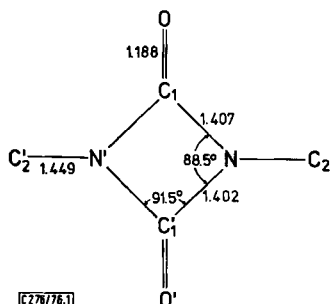


Abb. 1. Bindungsabstände und -winkel im 1,3-Dimethyldiazetidion-2,4-dion (1)

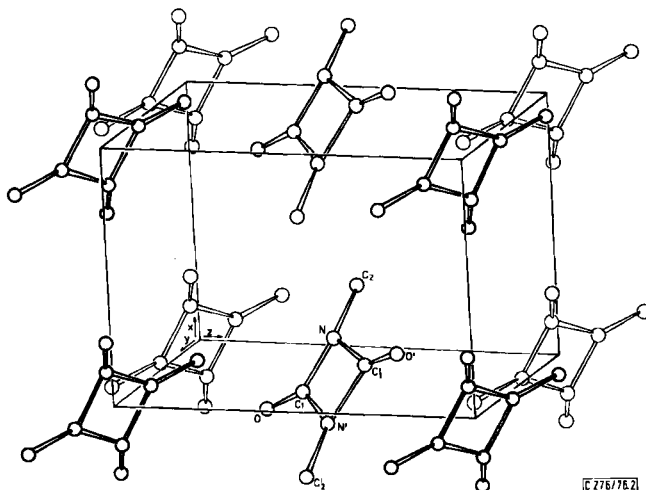


Abb. 2. Lage der Moleküle des 1,3-Dimethyldiazetidion-2,4-dions (1) in der Elementarzelle. (Die Zelle ist in der *x*- und *z*-Richtung gegenüber den Ortsparametern in Tab. 1 um  $\frac{1}{2}$  verschoben)

<sup>9)</sup> „MOLGEO“ Programm Molekülgeometrie, H. Hess, Universität Stuttgart, unveröffentlicht.

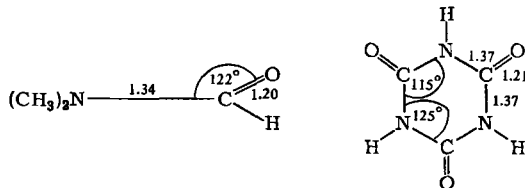
**1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Da in der Elementarzelle nur zwei Moleküle enthalten sind, enthält jede Vierringeinheit zwangsläufig ein Symmetriezentrum. Dies erfordert einen streng planaren Bau der Vierringe. Die beiden Sauerstoffatome liegen ebenfalls in dieser Ebene (Abweichung 0.01 Å), während die beiden Methylgruppen jeweils um ca.  $22^\circ$  gegensinnig aus der Ringebene herausgeneigt sind. **1** besitzt deshalb  $C_{2h}$ -Symmetrie.

Im Gegensatz zum 1,3-Diphenyldiazetid-2,4-dion<sup>10)</sup> sind in **1** sowohl die beiden CN-Abstände des Vierringes als auch die beiden NCO-Winkel innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Tab. 3. Bindungsabstände und -winkel des 1,3-Dimethyldiazetid-2,4-dions (**1**). Die geschätzten Standardabweichungen liegen bei den Bindungslängen bei  $1 \cdot 10^{-3}$  Å und bei den Winkeln bei  $1 \cdot 10^{-1}^\circ$ , bzw. bei Bindungen mit Wasserstoff um  $1 \cdot 10^{-2}$  Å und  $1.5^\circ$ . (Bezeichnungen siehe Abb. 1)

$C_1 - N$	1.407	$C_1 - N - C'_1$	88.54	$H_1 - C_2 - H_2$	107.66
$C'_1 - N$	1.402	$N - C_1 - N'$	91.46	$H_1 - C_2 - H_3$	106.95
$C_2 - N$	1.449	$C_2 - N - C_1$	131.39	$H_1 - C_2 - N$	113.65
$C_1 - O$	1.188	$C_2 - N - C'_1$	131.84	$H_2 - C_2 - H_3$	106.72
$C_1 - C'_1$	1.964	$N - C_1 - O$	134.39	$H_2 - C_2 - N$	106.95
$N - N'$	2.012	$N' - C_1 - O$	134.15	$H_3 - C_2 - N$	114.54
$C_2 - H_1$	.95				
$C_2 - H_2$	.99				
$C_2 - H_3$	.96				

Im Vergleich zu den  $C_2 - N$ -Abständen, die einem normalen Einfachbindungsabstand entsprechen, sind die CN-Abstände im Ringsystem verkürzt. Dies kann aber wahrscheinlich nicht auf einen für Säureamide typischen Ladungsausgleich innerhalb der NCO-Gruppierung zurückgeführt werden, da sowohl im DMF<sup>11)</sup> wie in der Cyansäure<sup>12)</sup> die CN-Abstände noch kürzer und die CO-Abstände dagegen länger sind. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß die Methylgruppen nicht in der Ringebene liegen. Offensichtlich ist eine Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms in die NCO-Gruppierung wegen der Ringspannung nicht möglich.



Eine gegenseitige Wechselwirkung der Moleküle im Kristallgitter braucht wegen deren Abstände nicht diskutiert zu werden.

<sup>10)</sup> C. J. Brown, J. Chem. Soc. 1955, 2931.

<sup>11)</sup> L. Brun und C. I. Bränden, Acta Crystallogr. 20, 749 (1966).

<sup>12)</sup> G. C. Verschoor und E. Keulen, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 134 (1971); P. Coppens und A. Vos, ebenda 27, 146 (1971).

## Molekülspektren der 1,3-Dimethyl- und 1,3-Diethyldiazetidindione (1) bzw. (2)

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden bisher nur am dimeren Phenyl- und Trifluormethansulfonyl-<sup>13)</sup> sowie am dimeren Chlorisocyanat<sup>14)</sup> durchgeführt. Die Spektren des dimeren Chlorisocyanats, das wahrscheinlich  $C_{2v}$ -Struktur besitzt<sup>14)</sup>, werden jedoch nur unvollständig diskutiert. Drei für Diazetidindione charakteristische IR-Absorptionsbereiche werden in Lit.<sup>5)</sup> angegeben.

1 besitzt  $C_{2h}$ -Symmetrie, was in erster Näherung auch für 2 zutreffen dürfte. Dies geht daraus hervor, daß sich die IR- und Raman-Spektren von 2 bezüglich der Ringschwingungen erwartungsgemäß alternativ verhalten. In Tab. 4 wird ein Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsspektren von 1 und 2 wiedergegeben.

Von den inneren Schwingungen der Methylgruppen von 1 und 2 lassen sich die Valenz- und  $\delta$ -Deformationsschwingungen völlig sicher zuordnen. Die in den Spektren zwischen 1025 und 1227  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden dürften sicher durch  $\rho$ - bzw.  $\gamma$ -CH-Deformationsbewegungen und nicht durch Schwingungen des Ringgerüsts bedingt sein.

Für das  $(\text{NCO})_2$ -Gerüst von 1 sollten im Raman-Spektrum fünf polarisierte Linien von Schwingungen der Rasse  $A_g$  auftreten, von denen vier mit Sicherheit gefunden werden. Eindeutig läßt sich die bei 1928  $\text{cm}^{-1}$  gefundene Linie der C=O-Gleichtakt-Valenzschwingung zuordnen. Die beiden Linien bei 738 und 642  $\text{cm}^{-1}$  werden durch die Ringpulsations- und eine Ringdeformationsschwingung bedingt. Da diese Schwingungen miteinander koppeln, kann keine der beiden Linien nur einer Schwingung zugeschrieben werden. Wir neigen dazu, der kurzwelligeren mehr Charakter der Valenzschwingung zuzusprechen. Eine bei 228  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachtende polarisierte Linie ist wiederum charakteristisch und dürfte weitestgehend durch die  $\Gamma$ -NC-Gleichtaktsschwingung bedingt werden. Die NC-Gleichtakt-Valenzschwingung könnte eine extrem schwache Raman-Linie bei 1132  $\text{cm}^{-1}$ , die nur bei hoher Verstärkung gefunden wird, verursachen. Deren Polarisationsgrad läßt sich wegen der geringen Intensität nicht bestimmen, so daß die Zuordnung der NC-Schwingung sehr unsicher ist.

Unterhalb von 1000  $\text{cm}^{-1}$  findet man von vier zu erwartenden nur zwei depolarisierte Linien, die durch  $B_g$ -Schwingungen bedingt werden. Eine im Festkörperspektrum bei 354  $\text{cm}^{-1}$  auftretende schwache Linie wird in Schmelz- oder Lösungsaufnahmen nicht gefunden. Sie müßte aber zu einer  $B_g$ -Schwingung gehören, da für die Schwingungen der Rasse  $A_g$  alle Linien im langwelligeren Bereich beobachtet werden. Die kurzwelligste depolarisierte Linie bei 813  $\text{cm}^{-1}$  muß zur antisymmetrischen Ringvalenzschwingung gehören, die Linie bei 681  $\text{cm}^{-1}$  paßt dagegen am besten auf die NCO-Gegentakt-Deformationsschwingung. Die Linie bei 354  $\text{cm}^{-1}$ , deren Polarisationsgrad unbekannt ist, kann durch die  $\Gamma$ CO- oder die  $\rho$ -NC-Gegentaktsschwingung bedingt werden.

Im IR-Spektrum absorbiert die CO-Gegentaktvalenzschwingung bei 1778  $\text{cm}^{-1}$ . Eine bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  zu beobachtende Absorption entspricht einer Kombinationsschwingung (950 + 785), da sie im Lösungsspektrum ebenfalls gefunden wird. Das Auftreten zweier Linien für die CO-Gleichtaktsschwingung im Raman-Festkörperspektrum ist dagegen sicher ein Gittereffekt, da eine davon im Lösungsspektrum fehlt. Die im Mittel

<sup>13)</sup> A. J. Downs und A. Haas, Spectrochim. Acta, 23A, 1023 (1967).

<sup>14)</sup> R. E. Hester, R. B. Girling und W. Gottardi, Spectrochim. Acta, Part A 26, 2363 (1970).

Tab. 4. Schwingungsspektren der 1,3-Dimethyl- bzw. 1,3-Diethyldiazetid-2,4-dione (1) bzw. (2)

Zuordnung	(CH <sub>3</sub> NCO) <sub>2</sub> 1			(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCO) <sub>2</sub> 2			
	IR <sub>ext</sub>	IR <sub>in</sub> CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	R <sub>a,ext</sub>	R <sub>a,ext</sub> meizl	R <sub>a,in</sub> CH <sub>3</sub> CN	IR <sub>fl.</sub>	R <sub>a,fl.</sub>
νCH	2984 s		3012 (20)			2999 m	2988 (109) dp
	2942 m		2996 (39)			2959 sm	2945 (968) p
	2900 Sch		2956 (134)			2899 s	2923 (325) p
	2870 ss		2896 (15)				2885 (50) p
	—		2856 (9)				
νCO Gl.-T. (A <sub>g</sub> )	—	—	2810 (16)	1928 (240) p	1930 (200) p	—	1918 (189) tp
			1928 (169)** 1908 (244)**				
νCO Geg.-T. (A <sub>u</sub> )	1778 sst	1778 sst	—	—	—	1763 sst b	—
	1730 st*	1731 m*					
δCH	1450 m	1450 m	1476 (19)			1470 ss	1456 (69) tp
	1380 s		1453 (6)			1460 sm	1386 (15) p
			1440 (38)			1406 sm	1362 (5) dp
			1402 (17) 1358 (7)			1386 mst	1311 (23) dp
νRing as (B <sub>u</sub> )	1360 mst	1370 mst	—	—	—	1340 st	—
	1227 s	1230 ss	—	—	—	1190 s	1188 (Sch)
p,γCH	1125 sm	?	1191 (13)	?	?	1170 Sch	1166 (8) dp
	1080 Sch	?	—	—	—	1100 s	1094 (94) p
						1025 ss b	1025 (6) dp

Tab. 4 (Fortsetzung)

Zuordnung	IR <sub>rest</sub>	IR <sub>in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub>	(CH <sub>3</sub> NCO) <sub>2</sub> I		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCO) <sub>2</sub> 2	
			IR <sub>rest</sub>	R <sub>a</sub> <sub>rest</sub>	IR <sub>fl.</sub>	R <sub>a</sub> <sub>fl.</sub>
vNC Gl.-T. (A <sub>g</sub> )	—	—	?	1132 (0) ?	—	?
vCC Gl.-T.	—	—	—	—	967 sm	972 (44) tp
vCC Geg.-T.	—	—	—	—	868 s	863 (8) dp
vRing as (A <sub>u</sub> )	950 s	?	—	—	967 sm	—
vNC Geg.-T. (B <sub>u</sub> )	919 st	920 m	—	—	868 s	—
vRing as (B <sub>g</sub> )	—	—	813 (97)	800 (31) dp	—	—
ANCO Gl.-T. (B <sub>u</sub> )	785 st	785 sm	—	—	788 m	793 (48) dp
vRing puls (A <sub>g</sub> )	—	—	740 (1000)	738 (1000) p	—	—
ANCO Geg.-T. (B <sub>g</sub> )	—	—	681 (71)	685 (0) ?	(690 ss)	730 (1000) p
ΔRing (A <sub>g</sub> )	—	—	643 (298)	641 (178) p	—	684 (11) dp
ΓCO Gl.-T. (B <sub>u</sub> )	354 m	?	—	—	?	622 (78) p
ΔCC (A <sub>g</sub> )	—	—	—	—	—	—
ΓCO Geg.-T. (B <sub>g</sub> )	—	—	354 (9)	?	—	345 (49) p
Δ	—	—	—	—	—	320 (Sch) dp
ΓNC Gl.-T. (A <sub>g</sub> )	—	—	?	228 (454) tp	—	260 (Sch) dp
						228 (100) dp

\*) Kombinationston 950 + 785 = 1735 cm<sup>-1</sup>.

\*\*) Gitteraufspaltung.

sehr kurzweilige Lage der C=O-Valenzschwingungen ist einmal eine Folge der Ringspannung und andererseits darauf zurückzuführen, daß, wie die Strukturanalyse zeigt, wegen fehlendem Bindungsausgleich der CO-Bindungsgrad vergleichsweise hoch ist. Die beiden antisymmetrischen Ringvalenzschwingungen der Rassen A<sub>u</sub> und B<sub>u</sub> absorbieren bei 1360 und bei 950 oder 919 cm<sup>-1</sup>. Zwischen diesen beiden Banden kann nicht entschieden werden, da eine davon zur ebenfalls in diesem Bereich zu erwartenden NC-Gegentakt-Valenzschwingung gehören dürfte. Von den beiden Ringvalenzschwingungen koppelt die zur Rasse B<sub>u</sub> gehörende mit der NC-Schwingung. Man kann deshalb schließen, daß wegen der Kopplungsabstoßung die Absorption bei 1360 cm<sup>-1</sup> zur Ringschwingung der Rasse B<sub>u</sub> gehört. Die Absorption bei 785 cm<sup>-1</sup> ist am besten mit der NCO-Gleichtakt-Deformationsschwingung vereinbar. Von den noch verbleibenden vier Deformationsschwingungen dürfte die Γ-CO-Gleichtaktsschwingung bei 354 cm<sup>-1</sup> absorbieren, während für drei Ringbewegungen keine Banden gefunden werden.

Die Schwingungsspektren von **2** lassen sich durch Vergleich mit denen von **1** relativ sicher interpretieren. Wie aus Tab. 4 ersichtlich, weichen die Gerüstschwingungen nur wenig voneinander ab.

Da insbesondere die langwelligeren Schwingungen des Grüstes nicht unabhängig voneinander sind, werden die beobachteten IR-Banden und Raman-Linien stets durch gemischte Schwingungen verursacht. Wenn in Tab. 4 die Zuordnung zu bestimmten Schwingungen erfolgt, dann soll damit der vornehmliche Schwingungscharakter, der den Absorptionen zukommt, angegeben werden.

Tab. 5. Valenzschwingungen des 1,3-Diazetidindion-Gerüstteiles verschiedener Verbindungen

	(CH <sub>3</sub> NCO) <sub>2</sub> <b>1</b>		(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCO) <sub>2</sub> <b>2</b>		(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NCO) <sub>2</sub> <sup>1,3)</sup>		(CF <sub>3</sub> SNCO) <sub>2</sub> <sup>1,3)</sup>	
	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra
vCO Gl.-T.	—	1928	—	1918	—	1933	—	1956
vCO Geg.-T.	1778	—	1763	—	1781	—	1824	—
vRing as	1360	—	1340	—	1379	—	1263	—
vRing as	950/919	—	967/868	—	978	—	985	—
vRing as	—	813	—	793	—	1439	—	≈1200
vRing puls.	—	740	—	730	—	817	—	821
vN – R Gl.-T.	—	1132?	—	?	—	729	—	711
vN – R Geg.-T.	919/950	—	868/967	—	769	—	770	—

In Tab. 5 sind die Gerüstschwingungen von **1** und **2** denen der dimeren Phenyl- und Trifluormethansulfonylisocyanate gegenübergestellt. Auch hier findet man von zwei Ausnahmen abgesehen eine sehr gute Übereinstimmung. *Downs* und *Haas* ordnen eine antisymmetrische Ringvalenzschwingung zwischen 1200 und 1440 cm<sup>-1</sup> zu, während wir die gleiche Schwingung auf ca. 800 cm<sup>-1</sup> legen, da uns diese Raman-Linie für eine CH-Schwingung zu langwellig, für die in Frage kommenden Gerüstdeformationen der Rasse B<sub>g</sub> dagegen zu kurzweilig erscheint. Die zweite Abweichung betrifft die NC-Gleichtakt-Valenzschwingung, für die wir jedoch selbst unsere Zuordnung insofern nicht belegen können, als der Polarisationsgrad der entsprechenden Raman-Linie nicht bekannt ist.

In Tab. 6 wird die chemische Verschiebung der CH-Protonen von **1** und **2** mitgeteilt und der der entsprechenden Isocyanate bzw. Trimeren gegenübergestellt. Vom trimeren Ethylisocyanat waren wegen dessen extremer Schwerlöslichkeit keine Daten erhältlich.



Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von Methyl- und Ethylisocyanat sowie der entsprechenden Di- und Trimeren in CDCl<sub>3</sub> gegen TMS als internen Standard

	CH <sub>3</sub> [ppm]	CH <sub>2</sub> [ppm]	J <sub>H,H</sub> [Hz]
CH <sub>3</sub> NCO	2.97	—	—
(CH <sub>3</sub> NCO) <sub>2</sub> (1)	2.81	—	—
(CH <sub>3</sub> NCO) <sub>3</sub>	3.32	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCO	1.25	3.28	7.2
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NCO) <sub>2</sub> (2)	1.21	3.23	7.4

Wir danken dem *Institut für Anorganische Chemie* für die Überlassung von Geräten und Chemikalien und Herrn Professor *J. Strähle*, Universität Tübingen, für die Meßmöglichkeiten am Diffraktometer CAD 4. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Dimethyldiazetid-2,4-dions wurden durch Sublimation erhalten. Die aus Schwenk-, Weißenberg- und Präzessionsaufnahmen ermittelten Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer verfeinert. Aus den systematischen Auslöschungen ( $h0l$ :  $1 = 2n + 1$  und  $0k0$ :  $k = 2n + 1$ ) ergab sich die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ .

Die Messung der Intensitäten erfolgte mit einem CAD-4-Diffraktometer der Firma Nonius ( $M\alpha_{Cu}$ -Strahlung,  $\Theta_{max} = 35^\circ$ ). Es wurden 1214 unabhängige Reflexe vermessen, von denen 425 die Intensität Null hatten. Die Umrechnung in  $F_o$ -Werte sowie die Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden mit einem auf die Kappa-Geometrie des Diffraktometers abgestimmten Programm<sup>15)</sup> vorgenommen. Zur Berechnung der Gewichte der einzelnen Reflexe diente die Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung.

Alle weiteren Rechnungen wurden mit dem Programmsystem „X-Ray 72“<sup>8)</sup> auf der Rechenanlage CDC 6600 des Universitätsrechenzentrums Stuttgart durchgeführt. Für die Berechnung der Atomformfaktoren wurden die Koeffizienten von *Cromer* und *Mann*<sup>16)</sup> verwendet.

Die IR-Spektren wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hostaflonöl oder kapillar zwischen NaCl- bzw. CsBr-Scheiben mit einem IR-Spektrophotometer PE 457 (Perkin-Elmer) aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg Laser-Gerät PHO registriert. Die Anregung erfolgte mit der 4880 Å-Linie eines Argon-Gaslasers.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem WP 60 der Firma Bruker bei 60 MHz gegen TMS als internen Standard in 10proz. CDCl<sub>3</sub>-Lösungen vermessen.

*1,3-Dimethyldiazetid-2,4-dion* (1): Zu 4.27 g (14.3 mmol) Antimon(V)-chlorid wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit bei 0°C 40.0 g (0.7 mol) Methylisocyanat unter Rühren langsam zugetropft und anschließend bei Raumtemp. 12 h gerührt. Während der Isocyanatzugabe erhöhte sich die Viskosität des Reaktionsgemisches und nahm ölige Konsistenz an. Nach Abziehen des unumgesetzten Isocyanants und vollständigem Trocknen i. Vak. verblieb ein gelber, fester Rückstand, aus dem 1 durch Extraktion im Soxhlet mit Ether gewonnen wurde. Sublimation i. Vak. bei 40°C Badtemp. ergab 1 in großen, farblosen rautenförmigen Plättchen. 1 ist unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, löslich in Ether, Benzol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan und

<sup>15)</sup> „CADLP“, Programm zur Auswertung und LP-Korrektur von Daten aus dem Nonius Diffraktometer CAD-4, *U. Mueller*, Fachbereich Chemie, Univ. Marburg 1971.

<sup>16)</sup> *D. T. Cromer* und *J. B. Mann*, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **24**, 321 (1968).

Alkohol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Umkristallisation aus Ether möglich. Ausb. 8.2 g (21%), Schmp. 94–95°C.

$C_4H_6N_2O_2$  (114.1) Ber. C 42.11 H 5.30 N 24.55

Gef. C 41.86 H 5.24 N 24.32 Mol.-Masse 121 (kryoskop. in Benzol)

*1,3-Diethyldiazetidin-2,4-dion* (**2**): 4.27 g (14.3 mmol) Antimon(V)-chlorid wurden mit 50.0 g (0.7 mol) Ethylisocyanat wie oben umgesetzt. Nach 12stdg. Kochen unter Rückfluß wurde unumgesetztes Isocyanat abdestilliert und die zurückgebliebene, orangerot gefärbte, zähe Masse mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Abdestillieren des Ethers bei Normaldruck wurde die verbleibende Flüssigkeit i. Vak. über eine Kolonne fraktioniert. **2** ist eine farblose, gegen Luftfeuchtigkeit unempfindliche Flüssigkeit. Mischbar mit Ether, Alkohol, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan. Ausb. 16.0 g (32%); Sdp. 27°C/0.1 Torr (Lit.<sup>5)</sup> 47°C/2.5 Torr; 74°C/14 Torr).

$C_6H_{10}N_2O_2$  (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 Gef. C 50.22 H 7.01 N 19.51

[276/76]