

Über die Reaktionen von Guanidin bzw. Harnstoff mit Aminonitrilen**

Über Heterocyclen, 65. Mitteilung

Winfried Wendelin*, Wolfgang Kern, Ilse Zmölnig
und Hans-Wolfgang Schramm

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Graz, A-8010 Graz,
Österreich

(Eingegangen 11. Dezember 1975. Angenommen 17. Dezember 1975. Von den
Autoren zur Veröffentlichung freigegeben 23. März 1980)

Reactions of Guanidine and Urea with Aminonitriles

The aminonitriles **3 a-f** react with guanidine in *DMF* to yield the 5,5- resp. 5-substituted imidazolidin-2,4-diimines **2 a-d** resp. **2 f**, whereas **2 e** could not be isolated. 7,14-diazadispiro[5.1.5.2]-pentadecan-15-on (**7**)¹, 4-imino-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2-one (**8 a**)¹ and the 2,4-diaminotriazine (**9**)¹ were isolated as byproducts.

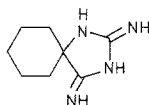
1-Aminocyclohexancarboxitril (**3 a**) reacts with urea to the 4-imino-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2-one (**8 a**)¹; **8 a** can be prepared from (1-cyancyclohexyl)urea (**11 a**) as well. The structures of the new compounds are proved by NMR-, IR- and mass spectra and the mechanism of the reaction is discussed.

(*Keywords: Aminonitriles, reaction with guanidine resp. urea; 1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2-one, 4-imino; 1,3-Diazaspiro[4.4]nonan- resp. [4.5]decan-2,4-diimine; Guanidine, reactions with aminonitriles; Imidazolidin-2,4-diimines, 5-substituted; Urea, reactions with aminonitriles*)

In der vorhergehenden Mitteilung¹ wurde gezeigt, daß die Einwirkung von Guanidin auf Cyanhydrine von Ketonen primär zur Abspaltung von HCN aus dem Cyanhydrin bzw. zur Bildung eines Gemisches von Guanidincyanid und Keton führt. Lediglich bei der Umsetzung des Hydroxycyclohexancarboxitrils



1a



2a

** Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner zum 60. Geburtstag gewidmet.

1 a mit Guanidin reagierte dieses Gemisch (Guanidincyanid und Cyclohexanon) — im Sinne einer Aminonitrilsynthese nach *Zelinsky* und *Stadnikoff*² mit nachfolgender Cyclisierung — zu einem 1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2,4-diimin (**2 a**); in den meisten anderen Fällen hingegen setzten sich das Keton, die Blausäure, durch Hydrolyse der Reaktionsteilnehmer gebildeter Ammoniak und Wasser bzw. Guanidin und die Blausäure zu unerwünschten Nebenprodukten um¹.

Das Wasser, welches bei der Reaktion von Cyanhydrinen mit Guanidin zu unerwünschten Hydrolyse- bzw. Nebenprodukten führt¹, stammt letztlich ohne Zweifel aus dem eingesetzten Cyanhydrin bzw. Keton; aus diesem Grunde ersetzten wir in der vorliegenden Untersuchung die Cyanhydrine durch Aminonitrile (**3 a—f**) und versuchten, durch Umsetzung von **3 a—f** mit Guanidin zu den Imidazolidin-2,4-diiminen **2 a—f** zu gelangen. Die im Folgenden beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß dieses Ziel weitgehend erreicht wurde; allerdings bilden sich auch bei der Umsetzung von Aminonitrilen **3** mit Guanidin stets zahlreiche Nebenprodukte, die nur zum Teil isoliert werden konnten:

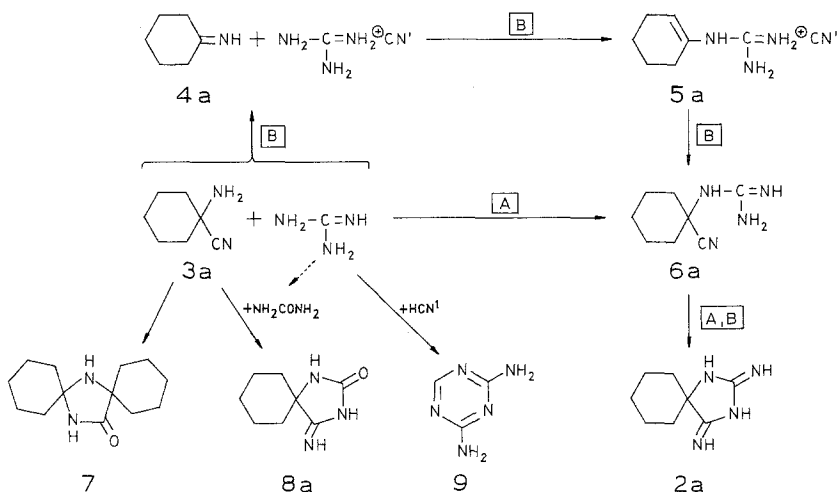
1-Aminocyclohexanarbonitril (**3 a**) reagiert mit Guanidin beim Erhitzen in *DMF* zum 1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2,4-diimin (**2 a**) als Hauptprodukt; **2 a** wurde in 32prozentiger Ausbeute als Sulfat **2 a** · 1/2 H₂SO₄ ausgefällt. Die Struktur des Sulfats von **2 a** ergibt sich aus der weitgehenden Übereinstimmung der IR- bzw. NMR-Spektren mit den entsprechenden Spektren von **2 a** · HCl, das von uns bereits aus **1 a** dargestellt wurde¹, vgl. oben.

Charakteristisch für die C=N-Valenz- bzw. NH-Deformationsschwingungen des Imidazolidin-2,4-diiminringes des Sulfats von **2 a** (und analog der Sulfate von **2 b—d** bzw. **2 f**) sind die Banden bei ca. 1705 (m), 1650/1660 (s) bzw. bei 1605 (w) und 1575 (m) cm⁻¹. Das NMR-Spektrum bzw. die Lage der NH-Protonen im 2-Amino-2-imidazolidinyl-kation von **2 a** · 1/2 H₂SO₄ wurde schon diskutiert¹.

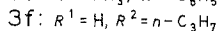
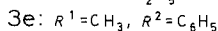
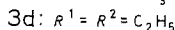
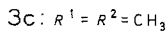
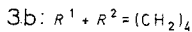
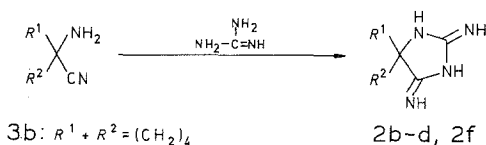
Die Bildung des Diazaspirodecans **2 a** dürfte in jedem Falle über das Zwischenprodukt **6 a**, ein (1-Cyancyclohexyl)guanidin, ablaufen. **6 a** könnte aber entweder direkt durch nukleophile Addition der Aminogruppe des Aminonitrils **3 a** an das Guanidin und nachfolgende Eliminierung von NH₃ (Weg A) oder — wie schon analog für die Umsetzung des Cyanhydrins **1 a** mit Guanidin formuliert¹ — über das Imin **4 a** und das Enamin **5 a** entstehen (Weg B im Formelschema).

Als Nebenprodukte der Einwirkung von Guanidin auf **3 a** fielen das 7,14-Diazadispiro[5.1.5.2]pentadecan-15-on (**7**)³⁻⁵ (Hauptprodukt der Umsetzung von **1 a** mit Guanidin¹) sowie das 4-Imino-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2-on (**8 a**)¹

in geringer und 2,4-Diaminotriazin (**9**)^{6,7} in beträchtlicher Menge an. Die Dispiroverbindung **7** entsteht ohne Beteiligung des Guanidins, das Triazin **9** ohne Teilnahme des Cyclohexanimins **4 a** am Reaktionsgeschehen, vgl.¹ Das Diazaspirodecanon **8 a** hingegen dürfte sich durch Kondensation des Aminonitrils **3 a** mit Harnstoff (der im Reaktionsgemisch aus Guanidin entsteht) bilden, vgl. 1095. Die Strukturformeln der Nebenprodukte **7—9** wurden durch Vergleich der IR-Spektren und der hR_f -Werte (DC) mit jenen authentischer Präparate¹ gesichert.



Analog wie das Aminonitril **3 a** reagieren auch das 2-Aminocyclopentancarbonitril (**5 b**) bzw. das acyclische 2-Amino-2-methylpropionitril (**3 c**) mit Guanidin, wobei sich das 1,3-Diazaspiro[4.4]nonan-2,4-diimin (**2 b**) bzw. das 4,4-Dimethylimidazolidin-2,4-diimin (**2 c**) bilden; **2 b** bzw. **2 c** wurden in Form ihrer Sulfate in 5- bzw. 45prozentiger Ausbeute gewonnen. Die Isolierung von — laut DC im Reaktionsgemisch vorhandenen — Nebenprodukten gelang bei diesen Ansätzen nicht.

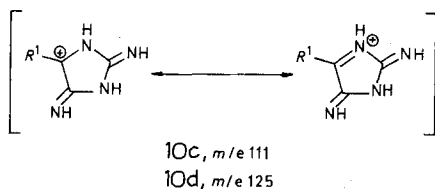


Im IR-Spektrum der Sulfate von **2b** und **2c** treten insbesondere wieder die bereits bei **2a** · 1/2 H₂SO₄ beobachteten Banden für C=N und NH auf; das NMR-Spektrum von **2b** (D₂O) ist fast identisch mit jenem von **2a** · 1/2 H₂SO₄ (breites Signal für die 8 Methylenprotonen bei $\delta = 1,7-2,1$ ppm), während im NMR-Spektrum des Sulfats von **2c** für die sechs äquivalenten Methylprotonen ein Singulett bei $\delta = 1,54$ ppm erscheint. [Freie Base (Rohprodukt): 2 CH₃ 1,25^s ppm (6 H); 4 NH 6,9^{s, b} ppm (4 H).]

Vom Sulfat des Imidazolidindiimins **2c** wurde auch ein Massenspektrum aufgenommen, wobei sich die Base **2c** ($M = 126$) als relativ instabil erwies: M^+ erscheint nur mit der relativen Intensität (R. I.) = 0,5; durch Verlust von CH₃· bildet sich aus M^+ unter Aromatisierung **10c** (m/e 111, R. I. = 2). Bevorzugt zerfallen M^+ bzw. **10c** aber zu kleinen Fragmenten (m/e 46 bzw. 45 bzw. 43 mit R. I. 19 bzw. 52 bzw. 17; m/e 31, base peak).

Auch das 2-Ethyl-2-aminobutyronitril (**3d**) setzt sich mit Guanidin zum entsprechenden Imidazolidin-2,4-diimin (**2d**) um; bei der Fällung mit H₂SO₄ fiel **2d** zusammen mit Guanidin als Doppelsalz der Schwefelsäure aus. Die Struktur von **2d** ergibt sich aber — analog wie die von **2a—c** — eindeutig aus dem IR-, NMR- und Massenspektrum des Doppelsalzes.

Insbesondere findet man im NMR-Spektrum (D₂O) des Doppelsalzes die für die Ethylprotonen des 5,5-Diethyl-2-amino-4-imino-2-imidazolidinylium-Ions (**2dH**⁺) erwarteten Signale, vgl. exper. Teil. Im Massenspektrum des Doppelsalzes tritt analog wie in jenem von **2c** für **2d** ($M = 154$) ein Molekülpeak geringer Intensität (R. I. = 4) auf. Durch Abspaltung von C₂H₅· entstehen Ionen **10d** (m/e 125, base peak). Der Molekülpeak des Guanidins ($M = 59$) hat die rel. Intensität 6.

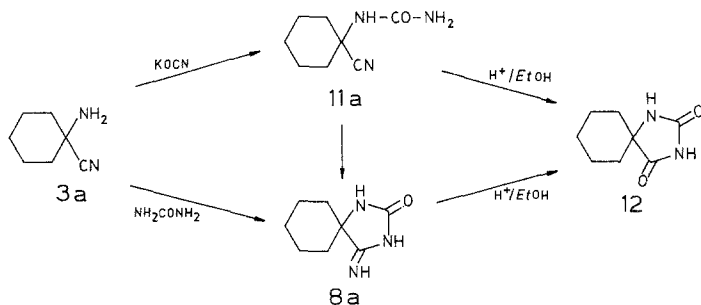


Versuche zur Darstellung von **2e** aus 2-Amino-2-phenylpropionitril (**3e**) und Guanidin blieben bisher ohne Erfolg; aus den entsprechenden Ansätzen konnte lediglich unverändertes Guanidin zurückgewonnen werden.

Versucht man aus Aldehyden (Benzaldehyd, Formaldehyd, Butyraldehyd) dargestellte Aminonitrile mit Guanidin umzusetzen, so tritt — wahrscheinlich wegen gleichzeitiger Nebenreaktionen der primär gebildeten Aldimine — stets starke Verharzung und Dunkelfärbung der Ansätze ein. Lediglich aus dem durch Einwirkung von Guanidin auf 2-

Aminovaleronitril (**3f**) erhaltenen Reaktionsgemisch konnte in geringer Menge das 4-Propylimidazolidin-2,4-diimin (**2f**) als Sulfat gefällt werden. Weitere Versuche zur Darstellung 4-mono- und 4-disubstituierter Imidazolidin-2,4-diimine sind im Gange.

Über die Darstellung von 4-Imino-2-imidazolidinonen **8** aus Cyanhydrinen wurde bereits in der vorhergehenden Mitteilung berichtet¹. Im Rahmen der hier beschriebenen Cyclisierungsreaktionen mit Aminonitrilen haben wir das 4-Imino-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2-on (**8a**) nun auch aus dem 1-Aminocyclohexancarbonitril (**3a**) dargestellt: Die Synthese von **8a** gelang einerseits durch Cyclisierung des (1-Cyancyclohexyl)harnstoffs (**11a**) (dargestellt aus **3a** mit KOCN nach ⁸) und andererseits durch direkte Umsetzung von **3a** mit Harnstoff im Autoklaven in guter Ausbeute. Im sauren Medium wird die Imino-Gruppe von **8a** leicht verseift, wobei das — bereits bekannte⁸ — 1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2,4-dion (**12**) entsteht; **12** bildet sich auch bei der Behandlung von **11a** mit HCl/EtOH, vgl. ⁸. NMR-, IR- und Massenspektrum von **8a**: Vergleiche ¹.



Für die Bildung von **8a** aus **3a** kommen ebenfalls die beiden für das Diimin **2a** diskutierten Wege A und B in Betracht, wobei sinngemäß Guanidin durch Harnstoff ersetzt werden muß.

Mit 2-Amino-2-methylpropionitril (**3c**) reagiert Harnstoff nicht zum 4-Iminoimidazolidinon **8c**¹, sondern zu einem höher kondensierten Produkt vom Molekulargewicht 220, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt werden konnte. Versuche zur Darstellung weiterer, insbesondere 5-monosubstituierter 4-Imino-2-imidazolidinone **8** sind im Gange.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt. DC-Platten: Vgl. ¹. Fließmittel: CHCl₃—MeOH—Eisessig 90 : 30 : 5 (LM 1, für die Reaktionsgemische und Basen) bzw. Ethanol—Eisessig 100 : 10 (LM 2, für die Sulfate). Anfärbung, IR- und NMR-Spektren: Vgl. ¹. Chemische Eigenschaften

von **4a—d** und **4f**: Die Sulfate der Diimine **4a—d** und **4f** sind in viel kaltem Wasser, besser aber in heißem Wasser oder in $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ($\sim 5:1$) löslich, in *EtOH* bzw. Acetons dagegen unlöslich. Sie reduzieren $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O} \text{—} \text{AcOH}$ bzw. $\text{KMnO}_4/\text{AcOH}$ nicht.

1. *1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2,4-diimin* · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (**2a** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$)

a) 2,95 g Guanidin und 6,2 g 1-Aminocyclohexanarbonitril (**3a**) werden in 15 ml *DMF* 12 h auf 90° erhitzt. Nach dem Abkühlen fallen aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch 0,9 g Diazaspiropentadecanon **7** aus; **7** wurde durch Vergleich der IR-Spektren und der hR_f -Werte (DC) sowie des Schmelzpunktes mit den Daten eines authentischen Präparates¹ identifiziert. Aus dem Filtrat von **7** kristallisiert nach einigem Stehen 0,5 g eines Gemisches aus, welches laut DC aus wenig **7** und viel Iminodiazaspirodecanon **8a** (vgl. **6**) zusammengesetzt war. Das Filtrat von **7** und **8a** wird zur Trockene verdampft, der Rückstand in *EtOH* aufgenommen und mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$ versetzt, bis der p_H der Lösung 5 beträgt; das ausgefallene Sulfat **2a** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Rohausb. 3,5 g. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in $\text{H}_2\text{O} \text{—} \text{EtOH}$ gelöst, mit Kohle entfärbt, filtriert, eingengt und **2a** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ mit Aceton ausgefällt. Milchigweiße, uncharakteristische Kriställchen, Schmp. nach Braunfärbung $301\text{—}302^\circ$ (Zers.); bettet man das bei $120^\circ/3$ Torr getrocknete Sulfat in trockenes Paraffinöl ein, so läßt sich beim Erwärmen ab 120° das Entweichen von Dampfbläschen beobachten. Chemische Eigenschaften: Vgl. Einleitung zum exper. Teil. DC (LM 2): $hR_f = 57$ (hR_f von Guanidin: 50).

$(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 38,93, H 7,56, N 22,70, S 6,50.
Gef. C 39,06, H 6,72, N 22,76, S 6,54.

IR (vgl. auch allgem. Teil, in cm^{-1}): 3 000—3 400 (s, breit), 2 940/2 960 (w), 1705 (m), 1 665/1 650 (s), 1 605 (w), 1 570 (m), 1 480 (m), 1 430 (m), 1 130 (s), 1 130—1 080 (s, breit).

NMR- und Massenspektrum: Vgl. ¹.

b) Man erhitzt eine Lösung von 5,9 g Guanidin und 12,4 g **3a** in 10 ml *DMF* und 20 ml absol. Diethylether in einem 100-ml-Autoklaven 15 min auf 190° , wobei ein Druck von 14 atü auftritt. Nach Verdünnen des erhaltenen dunkelbraunen Öles mit 10 ml *DMF* und 20 ml absol. Ether fallen 50 mg **7** in groben Plättchen und 2 g (36% bezogen auf Guanidin) Diaminotriazin **9** feinkristallin aus; **7** und **9** wurden in der Nutsche getrennt und durch Vergleich der IR-Spektren bzw. hR_f -Werte in der DC mit jenen von authentischen Präparaten¹ identifiziert. Man verdampft das Filtrat zur Trockene (19 g Rückstand), nimmt in absol. *EtOH* auf und fällt **4a** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ wie unter 1. a) aus. Rohausb. 4 g (18,7%). Das gereinigte Produkt ist laut DC, IR-Spektrum, Schmp. und Mischschmp. identisch mit dem nach 1. a) dargestellten **2a** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$.

2. *1,3-Diazaspiro[4.4]nonan-2,4-diimin* · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (**2b** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$)

Eine Lösung von 5,5 g 1-Aminocyclopentancarbonitril (**3b**) und 2,95 g Guanidin in 30 ml *DMF* wird 8 h auf 90° erhitzt und **2b** · $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ entsprechend 1. a) gefällt und gereinigt (bei diesem Ansatz fällt kein Nebenprodukt aus). Ausb. 0,2 g. Amorphe, hygroskopische, milchigweiße Körnchen, Schmp. 295° (Zers.). DC (LM 2): $hR_f = 55$.

$(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Ber. C 41,78, H 6,51, N 27,84, S 7,97.
Gef. C 41,26, H 6,76, N 27,66, S 7,78.

NMR: Vgl. allgem. Teil.

IR: 3 420 (m), 3 340 (s), 3 200 (s), 2 950 (s), 1 760 (m), 1 660/1 630 (s), 1 565 (s), 1 460 (m), 1 390 (m), 1 335 (s), 1 310/1 300 (s), 1 150/1 120 (m).

3. 5,5-Dimethylimidazolidin-2,4-diimin · 1/2 H₂SO₄ (**2c** · 1/2 H₂SO₄)

Man erhitzt 4,2 g 2-Amino-2-methylpropionitril (**3c**), 2,95 g Guanidin und 30 ml DMF 6 h auf 90°, dampft ein und fällt **2c** · 1/2 H₂SO₄ wie unter *I. a*) aus. Ausb. 4 g. Nach Reinigung entsprechend *I. a*) wird **2c** · 1/2 H₂SO₄ in Form eines milchigweißen amorphen Pulvers vom Schmp. 265—266° (Zers.) erhalten. DC (LM 2): *hR_f* = 50 (wie Guanidinsulfat). Chemische Eigenschaften: Vgl. Einleitung zum exper. Teil.

(C₅H₁₀N₄)₂ · H₂SO₄ · 2 H₂O. Ber. C 31,08, H 6,78, N 29,00, S 8,30.
Gef. C 31,08, H 5,98, N 28,65, S 8,68.

NMR: Vgl. allgem. Teil.

IR: 3 400 (s), 3 300 (s), 3 110 (s), 2 980 (w), 2 920 (w), 1 708 (s), 1 665/1 655 (s), 1 606 (m), 1 573 (s), 1 465/1 430 (m), 1 360 (m), 1 200 (m), 1 130—1 110 (s).

MS: *m/e* 31 43 45 46 55 57 69 71 81 83 95 97 109 111 126
R. I. 100 11 52 18 1,5 1,7 1,5 1 1 1 0,5 0,5 0,5 1,5 0,5

4. 5,5-Diethylimidazolidin-2,4-diimin · 1/2 H₂SO₄ (als Doppelsalz mit Guanidin) (**2d** · NH₂C(=NH)NH₂ · H₂SO₄)

2,95 g Guanidin und 5,6 g 2-Ethyl-2-aminobutyronitril (**d**) werden in 25 ml DMF 5 h auf 90° erhitzt, die Lösung eingedampft und aus dem Rückstand (schwarzbraunes Öl) die basischen Anteile mit ethanolscher H₂SO₄ ausgefällt. Das Rohprodukt (**2g**) enthält laut DC viel Guanidinsulfat neben **2d** · 1/2 H₂SO₄. Nach mehrmaligem Umfällen nach *I. a*) wird ein Doppelsalz der Zusammensetzung **2d** · NH₂C(=NH)NH₂ · H₂SO₄ erhalten. Milchigweißes amorphes Pulver; bettet man die bei 130°/3 Torr getrocknete Substanz in Paraffinöl ein, so läßt sich beim Erhitzen ab 130° das Entweichen von Dampfbläschen beobachten; Braunfärbung ab 275°, Schmp. 287° (Zers.). DC (LM 2): *hR_f* = 56 (**2d**) bzw. 50 (Guanidin).

C₁₇H₁₄N₄ · CH₅N₃ · H₂SO₄ · 0,7 H₂O. Ber. C 29,57, H 7,04, N 29,77, S 9,73.
Gef. C 29,75, H 6,99, N 30,36, S 9,83.

NMR: 2 CH₃ 0,75^t ppm (*J* = 7 Hz, 6 H); 2 CH₂ 1,85^q ppm (*J* = 7 Hz, 4 H).

IR: 3 100—3 400 (s, breit), 2 970/2 930 (w), 1 700—1 660 (s), 1 600 (w), 1 575 (w), 1 490 (m), 1 450 (s), 1 430 (m), 1 380 (w), 1 305 (w), 1 130/1 110/1 080 (s).

MS: *m/e*

41 42 43 55 56 57 69 83 95 97 98 108 111 125 126 139 154

R. I.

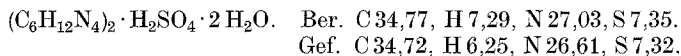
16 15 74 14 40 21 13 24 2 3,5 2 2 12 100 28 2 4

Das Filtrat des Rohproduktes gibt nach Eindampfen und Digerieren mit absol. EtOH ein weiteres Produkt, dessen Struktur noch nicht geklärt ist (*M* laut Massenspektrum wahrscheinlich 249).

5. 5-Propylimidazolidin-2,4-diimin · 1/2 H₂SO₄ (**2f** · 1/2 H₂SO₄)

Man erhitzt 5 g 2-Aminovaleronitril (**3f**) und 3,79 g Guanidin in 30 ml DMF 4 h auf 80°; nach dem Abkühlen fallen aus der dunklen Lösung 0,5 g eines

Gemisches zweier Substanzen aus, die abfiltriert werden (die beiden Substanzen konnten nicht getrennt und identifiziert werden). Das Filtrat wird eingedampft und $2\mathbf{f} \cdot 1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ nach Aufnehmen des Rückstandes in *EtOH* entsprechend *I. a*) gefällt und mit Kohle gereinigt. Ausb. 1 g. Milchigweißes Pulver, welches sich beim Erhitzen zunächst ab 100° bräunlich färbt und dann verkohlt. DC (LM 2): $hR_f = 52$.



IR: 3000—3400 (s), 2960/2930 (w), 1705 (m), 1670 (s), 1570 (m), 1480/1450 (m), 1100 (s, breit), 1040 (m), 975 (w).

6. 4-Imino-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2-on (**8a**)

a) 1 g 1-Cyancyclohexylharnstoff (**11a**) wird in 15 ml *DMF* 2 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösung abgekühlt und das ausgefallene **8a** abgesaugt. Ausb. 0,6 g. Farblose Würfel aus Ethanol, Schmp. $283\text{—}285^\circ$; **8a** ist laut DC [hR_f (LM 1) = 57], IR-Spektrum, Schmp. und Mischschmp. identisch mit dem nach ¹ aus dem Cyanhydrin **1a** und Harnstoff dargestellten Produkt **8a**. Analyse, NMR-Spektrum, IR- und Massenspektrum sowie chemische Eigenschaften: Vgl. ¹. Behandelt man 1 g **11a** wie oben, aber mit 2 ml 3 *n* ethanol. HCl statt mit *DMF* als Lösungsmittel, so werden 0,5 g 1,3-Diazaspiro[4.5]decan-2,4-dion (**12**) vom Schmp. $215\text{—}218^\circ$ (Zers.), identisch laut IR-Spektrum und hR_f (DC) [hR_f (LM 1) = 80] mit einem nach ⁸ dargestellten Produkt **8a** vom Schmp. $215\text{—}217^\circ$, erhalten.

b) Man erhitzt 6,2 g 1-Aminocyclohexanarbonitril (**3a**) und 3 g Harnstoff in 5 ml *DMF* und 10 ml Ether im 100 ml-Autoklaven 15 min auf 110° , kühlt und erhält 7 g rohes **8a**, identisch laut IR-Spektrum und hR_f (DC) mit dem nach 6. a) dargestellten Produkt.

Literatur

- ¹ Wendelin, W., Schramm, H. W., Zmölnig, I., Mh. Chem. **112**, 853 (1981) (64. Mitt. dieser Reihe).
- ² Zelinsky, N., Stadnikoff, G., Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1722 (1906).
- ³ Sudo, R., Ichihara, S., Bull. chem. Soc. Japan **36**, 34 (1963).
- ⁴ Noland, W. E., Sundberg, R. J., Michaelson, M. L., J. org. Chem. **28**, 3576 (1963).
- ⁵ Keisuke, M., Shoji, M., Toshimasa, T., Saburo, A., Tomoyuki, K., Ichiro, W., Chem. Abstr. **71**, 124 491 (1967).
- ⁶ Nencki, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1584 (1874).
- ⁷ Rackmann, K., Ann. Chem. **376**, 163 (1910).
- ⁸ Herbst, R. M., Johnson, T. B., J. Amer. Chem. Soc. **54**, 2463 (1932).