

ÜBER ADDITIONEN VON ISOCYANATEN AN N-SUBSTITUIERTE GUANIDINE

Reinhard Richter

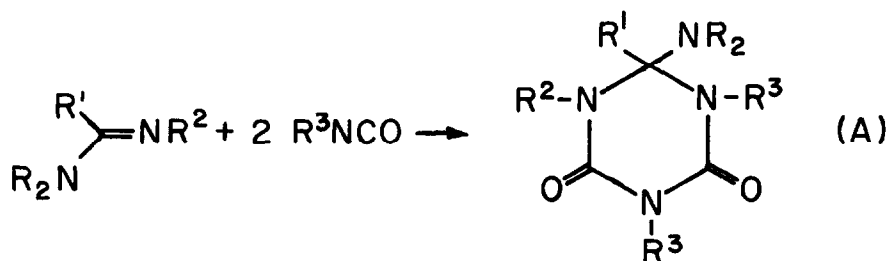
Mellon Institute der Carnegie-Mellon University

Pittsburgh, Pa., USA

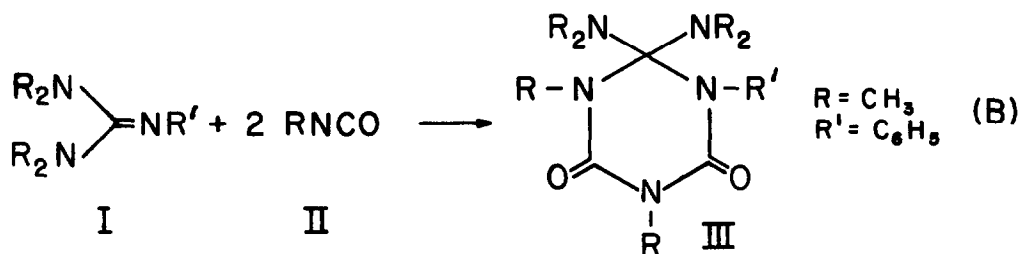
(Received in USA 27 July 1968; received in UK for publication 2 September 1968)

Ulrich und Mitarbeiter (1) berichteten kürzlich über Additionsreaktionen von Isocyanaten und Isothiocyanaten an N-substituierte Amidine und Guanidine. In einigen Fällen wurden dabei cyclische 1:1-Addukte als thermisch instabile Zwischenprodukte isoliert.

Es wurde gefunden, dass N-substituierte Amidine jedoch auch in der Lage sind, mit aromatischen Isocyanaten unter milden Bedingungen cyclische 1:2-Addukte (Hexahydro-s-triazine) zu bilden (2).

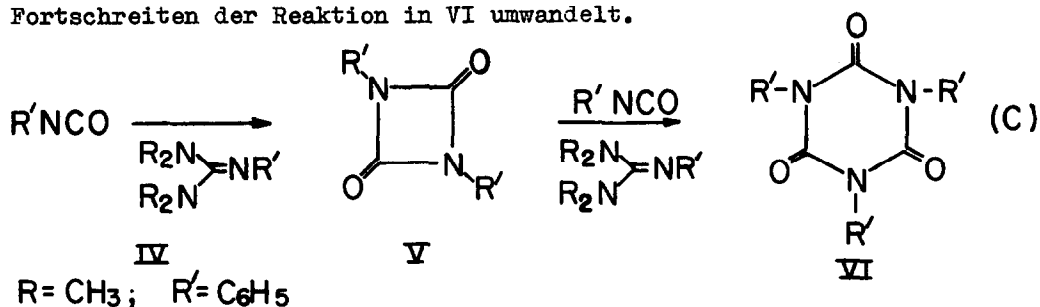


Zur Prüfung einer erweiterten Anwendbarkeit dieser Cycloadditionsreaktion wurden auch N-substituierte Guanidine mit Isocyanaten umgesetzt. N.N.N'-Tetramethyl-N''-phenyl-guanidin (I) bildet mit Methylisocyanat (II) ein cyclisches 1:2-Addukt (III) mit s-Triazinstruktur; Schmp.155-156° (Zers.).



Die Darstellung von III erfolgt durch Mischen von I und II in Äther bei Raumtemperatur, Ausbeute 63%. III zeigt in Analogie zu allen nach Gleichung A dargestellten Verbindungen ähnlichen Typs im IR-Spektrum (in KBr) im Doppelbindungsbereich Banden bei 1680 und 1640 cm^{-1} ; das NMR-Spektrum (in CDCl_3 mit TMS als inneren Standard) zeigt drei Banden für die verschiedenen Methylgruppen-Protonen im Intensitätsverhältnis 4:1:1 ($\tau = 7.72$ für $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\tau = 6.93$ für $\text{CH}_3\text{N}-$ mit einer benachbarten C=O-Gruppe und $\tau = 6.76$ ppm für $\text{CH}_3\text{N}-$ mit zwei benachbarten C=O-Gruppen).

Mit Phenylisocyanat (IV) bildet I unter den gleichen Bedingungen kein Cycloaddukt. IV wird vielmehr in Gegenwart katalytischer Mengen von I und in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur in Triphenylisocyanurat (VI) umgewandelt (77% nach Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. 280°). Intermediär wird bei dieser Reaktion das Phenylisocyanat-Dimere (1.3-Diphenyl-diazetidindion-2.4) (V) gebildet, welches sich beim Fortschreiten der Reaktion in VI umwandelt.



Pentamethyl-guanidin (VII) bildet mit IV bei Raumtemp. in Äther das sehr instabile 1:2-Addukt VIII, Schmp. $85-87^\circ$ (Zers.), Ausbeute 45%. Die gleiche Verbindung VIII entsteht, wenn I mit IV und II in der genannten Rei-

