

# Orthoamide und Iminiums Salze, LXXXI [1]. Orthoamid-Derivate der 1,3-Dimethylparabansäure

Orthoamides and Iminium Salts LXXXI [1]. Orthoamide Derivatives of 1,3-Dimethylparabanic Acid

Willi Kantlehner<sup>a,b</sup>, Erwin Haug<sup>a</sup> und Christophe Bauer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstr. 1, D-73430 Aalen, Germany

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(7361)5762250.

E-mail: [willi.kantlehner@htw-aalen.de](mailto:willi.kantlehner@htw-aalen.de)

*Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 907–912 / DOI: 10.5560/ZNB.2012-0123

Received May 7, 2012

*Herrn Professor Lutz Tietze zum 70. Geburtstag gewidmet*

1,3-Dimethyl-5-imino-imidazolidin-2,4-dione (**7a**) undergoes thiolysis (H<sub>2</sub>S) to give the corresponding imidazolidin-2,4-dione-5-thione derivative **6**. The 5-*N*-methylimino analogue **7b** can be obtained from **7a** by methylation. Further methylation of **7b** affords the crude iminium salt **8c** from which the heterocyclic orthoamide derivatives **10**, **11** can be prepared. The heterocyclic amide acetal **9a** can be obtained from **7a** and dimethyl sulfate in methanol and subsequent addition of sodium methanolate in a one-pot reaction. The aminor ester **10** is converted to the amide acetal **9a** on treatment with hydrogen chloride in methanol.

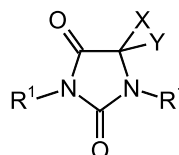
**Key words:** Orthoamide Derivatives, 1,3-Dimethylparabanic Acid, Iminium Salts

## Einleitung

Vor allem im Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz nucleophiler Carbene sind Orthoamid-Derivate von Parabansäuren **1–4** überwiegend in den Jahren zwischen 1958 und 1980 in das Blickfeld der Forschung gelangt [2–14]. So wurden bei der Umsetzung von Isocyanaten mit Orthoameisensäure-ester [2] Parabansäure-*O,O*-acetale **1** erhalten. Parabansäure-*O,N*-acetale **2** entstehen bei der Alkohololyse von Orthoamid-Derivaten **4** [14], aber auch bei der Einwirkung von Isocyanaten [3, 4, 9] oder Acylaziden [5] auf *N,N*-Dimethylformamidacetale. Entsprechend kann man aus *N,N*-Dialkylformamid-dithioacetalen [6, 7] bzw. 2-Piperidino-3-methyl-benzthiazolin [8] und Isocyanaten Parabansäure-*S,N*-acetale **3** gewinnen [6, 7]. Parabansäure-*N,N*-acetale **4** sind aus Isocyanaten und cyclischen Aminoralestern (2-Alkoxy-1,3-diarylimidazolidinen) [8] bzw. Diarylimidazoliniumsalzen [10, 11], Tetraaminoethy-

lenen [8, 12], Tris(dimethylamino)methan [13] und Bis(dialkylamino)acetonitrilen [14] zugänglich.

Bei fast allen genannten Synthesemethoden entstehen die Orthoamide **1–4** im Gemisch mit Kohlen-säurederivaten, denn der Aufbau des Imidazolidin-2,4-dion-Systems aus Orthoameisensäure-Derivaten und Isocyanaten erfolgt unter Abspaltung von Alkoholen,



**1** : X = Y = OR

**2** : X = OR, Y = NR<sub>2</sub><sup>2</sup>

**3** : X = SR, Y = NR<sub>2</sub><sup>2</sup>

**4** : X = Y = NR<sub>2</sub><sup>2</sup>

Thiolen oder *sek.*-Aminen, die mit Isocyanaten zu Urethanen, Thiourethanen bzw. Harnstoffen reagieren. Derartige Gemische sind oft nur schwer zu trennen. Da die Orthoamid-bildenden Reaktionen zumeist nur bei höheren Temperaturen verlaufen, wurden bei den Untersuchungen im Wesentlichen aromatische Isocyanate eingesetzt. Deswegen sind lediglich zwei Orthoamid-Derivate vom Typ **4** bekannt, die an den Stickstoffatomen aliphatische Reste tragen [14]. Es wurden deshalb Versuche unternommen, Orthoamid-Derivate **2** und **4** herzustellen, die sich von der 1,3-Dimethylparabansäure ableiten.

### Ergebnisse und Diskussion

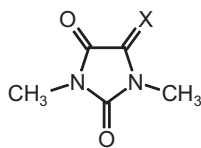
Die meisten der bekannten Synthesen für Orthoamid-Derivate verlaufen über Iminiumsalze [15]. Es war daher naheliegend, zur Synthese von Orthoamid-Derivaten der 1,3-Dimethylparabansäure **5** von der Thioparabansäure **6** oder von der entsprechenden Iminoverbindung **7a** auszugehen.

Iminoverbindungen vom Typ **7a** sind aus Isocyanaten und Blausäure [16] oder Acetoncyanhydrin [17] basenkatalysiert herstellbar. Die Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Isocyanaten liefert 1,3-Dialkyl-5-(trimethylsilylimino)-2,4-imidazolidindione [18, 19]. Wir erhielten die Verbindung **7a** aus Acetoncyanhydrin und Methylisocyanat in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin. Unter den Reaktionsbedingungen trimerisiert ein Teil des Isocyanats. Der dabei entstehende Trimethylisocyanursäureester lässt sich auch durch Sublimation von **7a** im Ölpumpenvakuum nicht vollständig entfernen.

Mehrmaliges Umkristallisieren des rohen **7a** aus Benzol und Dichlormethan/Isopropylalkohol liefert ein für die weiteren Untersuchungen ausreichend reines Produkt.

Die Thiolyse von Gemischen aus *sek.*-Aminen und Chloroform [20], Amidchloriden [21, 22], Amidacetalen [23], 2-Dialkylamino-2-methoxy-alkannitrilen [23], Bis(dialkylamino)acetonitrilen [23, 24] und Amidinen [25–28] führt zu Thioamiden. In Analogie dazu liefert die Thiolyse von **7a** in siedendem Toluol die Thioparabansäure **6**. *N,N*-Disubstituierte Formamide und *N*-monosubstituierte Carbonsäureamide werden beim Erhitzen mit *N,N*-Dialkylcarbaminsäurechloriden in *N,N,N',N'*-tetrasubstituierte Formamidiniumchloride [29–32] bzw. in *N,N,N'*-trisubstituierte Alkanamidiniumchloride und Amidine [33, 34] übergeführt. Die entsprechende Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff mit *N,N*-Dimethylcarbaminsäurechlorid zu *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumchlorid gelingt jedoch nicht. Das Guanidiniumsalz entsteht aber bei der Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylthioharnstoff mit *N,N*-Dimethylcarbaminsäurechlorid [35].

Dementsprechend sollte die Einwirkung von *N,N*-Dimethylcarbaminsäurechlorid auf **6** zum Iminiumsalz **8a** führen. Die erwünschte Reaktion trat jedoch auch bei längerem Erhitzen nicht ein. Bei der Umsetzung wurde in geringer Menge eine schwefelfreie, gelbe Verbindung (Schmp. 211–214 °C) erhalten, die aber nicht weiter untersucht wurde. Der Weg, über die Verbindung **6** zu Orthoamid-Derivaten **9–11** zu gelangen, wurde nicht weiter verfolgt. Die Iminiumsalze **8b,c** sollten sich auch durch Methylierung von

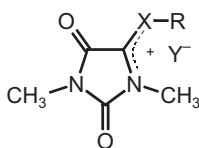


**5** : X = O

**6** : X = S

**7a** : X = NH

**7b** : X = N-CH<sub>3</sub>



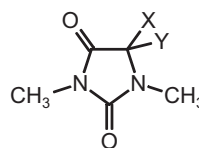
**8a** : Y = Cl

**8b** : XR = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Y = I

**8c** : Y = CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>

**8d** : XR = NH-CH<sub>3</sub>, Y = CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>

**8e** : XR = OCH<sub>3</sub>



**9a** : X = Y = OCH<sub>3</sub>

**9b** : X = X = O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O

**10** : X = NMe<sub>2</sub>, Y = OCH<sub>3</sub>

**11** : X = Y = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

**7a** darstellen lassen. Dazu wurde **7a** zunächst mit Dimethylsulfat umgesetzt. Das dabei resultierende Salz **8d** war nicht einheitlich. Mit Natriummethanolat in Methanol ließ sich daraus jedoch die 5-Methylimino-parabansäure **7b** freisetzen und destillativ isolieren. Die Iminoverbindung **7b** reagiert selbst bei 40-stündigem Erhitzen mit Methyljodid nur mit geringer Ausbeute zum Iminiumsalz **8b**. Die zehnstündige Umsetzung von **7b** mit Dimethylsulfat in Acetonitril liefert nur ein unreines Salz **8c**, das als außerordentlich zähes, gelbes Öl anfällt. Aus den rohen Salzen **8c**, **d** sollten sich die gesuchten Orthoamid-Derivate **9–11** herstellen lassen.

Wir gingen davon aus, dass bei der Umsetzung von **7a** mit Dimethylsulfat in Methanol zunächst das Salz **8d** entsteht, dessen Methanolyse das Iminiumsalz **8e** liefern könnte, das dann mit Natriummethanolat zum Parabansäure-*O,O*-acetal **9a** reagieren sollte. Diese Vorstellung konnte durch eine Eintropfsynthese verifiziert werden. Wird **7a** mit Dimethylsulfat im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 in Methanol 15 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend die äquivalente Menge Natriummethanolat in Methanol zugesetzt, so erhält man nach destillativer Aufarbeitung das *O,O*-Acetal **9a** mit Ausbeuten zwischen 70 und 80%. Nach dem gleichen Prinzip lässt sich das spirocyclische Acetal **9b** aus **7a**, etherischer HCl und Glycol herstellen (Ausb. 50%).

*N,N,N',N'*-Tetraalkyl-formamidiniumsalze reagieren mit alkoholfreien Alkoholaten zu Aminalestern, mit alkoholischen Alkoholaten werden Amidacetale gebildet [36–38]. Dagegen kann man das rohe Salz **8c** sowohl mit methanolfreiem Natriummethanolat (in THF) als auch mit methanolischem Natriummethanolat zum Aminalester **10** umsetzen, wobei die einfachere durchzuführende Reaktion in Methanol mit wesentlich besseren Ausbeuten verläuft.

Für einen Aminalester ist **10** überraschend alkoholseestabil, selbst 7-stündiges Erhitzen mit Methanol unter Rückfluss lässt **10** unverändert. Der Aminalester **10** lässt sich aber mit Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff in das Amidacetal **9a** umwandeln.

Die Umwandlung des rohen Iminiumsalzes **8c** in das Orthoamid **11** in THF gelingt mit einer Aminierungsmethode, die schon vor geraumer Zeit beschrieben wurde [15]. Dabei wird **8c** in THF mit dem System Dimethylamin/Natriumhydrid/Trimethylborat behandelt (Ausb. 28–40%).

## Schlussfolgerung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass Orthoamid-Derivate der Parabansäure mit den gleichen Methoden hergestellt werden können, die auch zur Synthese von Orthoamid-Derivaten von Carbonsäuren Anwendung finden. Die Orthoamid-Derivate der Parabansäure sind stabiler als vergleichbare offenkettige Orthocarbonyl-ester-derivate. Auffällig ist die außerordentliche Alkoholseestabilität des Parabansäure-Derivats **10**, das eine Aminalesterstruktur aufweist. Die Orthoamid-Derivate **10**, **11** sollten sich verwenden lassen, um die 1,3-Dimethyl-2,4-dioxo-imidazolidin-5-yliden-Einheit in NH<sub>2</sub>- oder CH<sub>2</sub>-acide Verbindungen einzuführen.

## Experimenteller Teil

### *1,3-Dimethyl-5-imino-imidazolidin-2,4-dion (7a)*

Zu einer Lösung von 85,1 g (91 mL, 1 mol) Acetoncyanhydrin und 114,1 g (124 mL, 2 mol) Methylisocyanat in 380 mL trockenem Benzol wird unter Feuchtigkeitsausschluss (KOH-Trockenrohr) und Rühren eine Lösung von 3,60 g (5 mL, 36 mmol) Triethylamin in 20 mL trockenem Benzol getropft, wobei sich die Mischung erhitzt und lebhaft unter Rückfluss siedet. Nach beendeter Zugabe wird noch 5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das sich beim Abkühlen ausscheidende Produkt wird abgetrennt. Durch Einengen der Mutterlauge lässt sich weiteres **7a** gewinnen. Nach Umkristallisieren aus Benzol und Dichlormethan/Isopropylalkohol erhält man 91–113 g (65%–80%) **7a**; farblose Kristalle mit Schmp. 113–115 °C (Lit. [17]: Schmp. 119–120 °C). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3240, 1650 \text{ cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 3,10, 3,20$  (je s, 3H, NMe), 8,8 (s, 1H, NH) ppm.

### *1,3-Dimethyl-imidazolidin-2,4-dion-5-thion (6)*

In die siedende Lösung von 7,1 g (50 mmol) **7a** in 75 mL trockenem Toluol wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis kein Ammoniumhydrogensulfid mehr absublimiert, und die Lösung eine rote Farbe angenommen hat. Der Ansatz wird filtriert und das Filtrat im Vak. eingedampft. Zur Entfernung von nicht umgesetztem **7a** wird der Rückstand in der minimalen Menge Dichlormethan gelöst und mit derselben Menge Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan-Cyclohexan (1 : 3) umkristallisiert. Ausb.: 4,7–5,5 g (59–70%) an **6**; orangefarbene Kristalle

mit Schmp. 82–84 °C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1320$  (C=S)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3,40, 3,20$  (je s, 3 H, NMe) ppm. –  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (158,2): ber. C 37,97, H 3,82, N 17,71, S 20,27; gef. C 38,10, H 4,04, N 17,68, S 20,28. – Molmasse (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CHCl}_3$ ): 154  $\text{g mol}^{-1}$ .

#### *1,3-Dimethyl-5-methylimino-imidazolidin-2,4-dion (7b)*

Zu einer Lösung von 20,0 g (0,14 mol) der Iminoparabansäure (**7a**) in 100 mL trockenem Acetonitril werden 17,9 g (0,14 mol) Dimethylsulfat gegeben. Das Gemisch wird 12 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die ausgefallenen Salze abgetrennt und im Vak. bei 50 °C getrocknet. Ausb.: 29,4 g farblose Kristalle mit einem Schmelzbereich von 122–140 °C. Die Kristalle werden in 20 mL trockenem Methanol suspendiert. Dazu tropft man unter Rühren bei 0 °C eine Natriummethanolat-Lösung zu, die durch Auflösen von 2,55 g (0,11 mol) Natrium in 50 mL trockenem Methanol erhalten wurde. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum vom Methanol befreit und der Rückstand zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethan-Auszüge werden eingedampft und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 10,9–13,0 g (50%–60%) **7b**; farbloses Öl mit Sdp. 110–115 °C/ca. 0,1 Torr, das beim Stehen erstarrt (Schmp. 34–37 °C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3,0$  (s, 6 H, NMe), 3,5 (s, 3 H, NMe) ppm.

*Sicherheitshinweis:* Dimethylsulfat ist hochgiftig, karzinogen und ätzend. Mit der Verbindung darf nur in einem gut ziehenden Abzug gearbeitet werden. Dabei sind Schutzbrille und spezielle Schutzhandschuhe zu tragen.

#### *N,N-Dimethyl-(1,3-dimethyl-2,4-dioxo-imidazolidin-5-yliden)ammonium-iodid (8b)*

Ein Gemisch aus 5,0 g (32 mmol) der 5-Methylimino-parabansäure (**7b**) und 10,0 g (70 mmol) Methyljodid wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit 40 h unter Rückfluss erhitzt, wobei es sich braun färbt. Nach dem Abkühlen werden 20 mL trockener Ether zugegeben. Das ausgeschiedene Salz wird abgetrennt und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb.: 1,2 g (12%) **8b**; farblose Kristalle mit Schmp. 105 °C (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS):  $\delta = 3,10$  (s, 3H, NMe), 3,35 (s, 9H, NMe) ppm.

*Sicherheitshinweis:* Methyljodid ist eine leichtflüchtige, hautpenetrierende Flüssigkeit. Als starkes Methylierungsmittel hat es sich im Tierversuch als karzinogen erwiesen. Mit der Verbindung darf nur in einem gut ziehenden Abzug gearbeitet werden. Dabei sind Schutzbrille und spezielle Schutzhandschuhe zu tragen.

#### *N,N-Dimethyl-(1,3-dimethyl-2,4-dioxo-imidazolidin-5-yliden)ammonium-methylsulfat (8c) (Rohprodukt)*

Ein Gemisch aus 9,3 g (60 mmol) 5-Methylimino-parabansäure **7b**, 7,6 g (60 mmol) Dimethylsulfat und 40 mL trockenem Acetonitril wird bei Ausschluss von Feuchtigkeit 10 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird der Ansatz im Vak. eingedampft. Der zähflüssige Rückstand wird zweimal mit je 20 mL Ether digeriert und dann im Ölpumpenvakuum bei 45 °C getrocknet. Ausb.: 16,7 g (99%) rohes **8**; gelbes, außerordentlich zähes Öl, das nicht weiter gereinigt wurde.

#### *1,3-Dimethyl-5,5-dimethoxyimidazolidin-2,4-dion (9a) – Eintropfsynthese ausgehend von*

#### *1,3-Dimethyl-5-imino-imidazolidin-2,4-dion (7a)*

Ein Gemisch aus 3,25 g (24 mmol) Iminoparabansäure (**7a**), 3,00 g (24 mmol) Dimethylsulfat und 40 mL trockenem Methanol wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit 15 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von Natriummethanolat, erhalten aus 0,57 g (25 mmol) Natrium und 15 mL trockenem Methanol, zugegeben. Der Ansatz wird im Rotationsverdampfer vom Methanol befreit und der Rückstand zweimal mit je 20 mL trockenem Tetrahydrofuran extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden vom THF befreit und der Rückstand über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 3,15–3,55 g (70%–80%) **9a**; farbloses Öl mit Sdp. 84–88 °C/0,5 Torr. Wird eine Lösung des Öls in wenig trockenem Diethylether gelöst, so scheidet sich beim Abkühlen auf –15 °C **9a** kristallin ab. Die Wiederholung des Vorgangs liefert **9a** als farblose Kristalle mit Schmp. 36–40 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2,85$  und 3,05 (je s, 3H, NMe), 3,40 (s, 6H, OMe) ppm. –  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (188,2): ber. C 44,68, H 6,43, N 14,89; gef. C 44,69, H 6,44, N 15,07.

#### *6,8-Dimethyl-6,8-diaza-1,4-dioxa-7,9-dioxo-spiro[4.4]nonan (9b)*

Bei 0 °C werden unter Rühren 4 mL (20 mmol) HCl in Diethylether ( $c = 5 \text{ mol L}^{-1}$ ) zu einem Gemisch aus 2,82 g (20 mmol) **7a**, 1,50 g (24 mmol) Ethylenglycol und 7 mL Xylol gegeben. Nach 5 Min. wird der Ether entfernt und der Rückstand 7 h auf 140 °C erhitzt. Der erkaltete Ansatz wird mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und der Rückstand zweimal aus Dichlormethan-Diethylether umkristallisiert. Ausb.: 1,90 g (30%) **9b**; farblose Kristalle mit Schmp. 117–119 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 2,8$  und 3,8 (je s, 3H, NMe), 4,1–4,5 [m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ] ppm.

*1,3-Dimethyl-5-dimethylamino-5-methoxyimidazolidin-2,4-dion (10)*

16,9 g (60 mmol) des rohen Iminiumsalzes **8c** werden in 70 mL trockenem Methanol gelöst. Dazu tropft man bei 0 °C unter Rühren eine auf 0 °C abgekühlte Lösung von 1,38 g (60 mmol) Natrium in 70 mL trockenem Methanol. Nach 1 h wird das Methanol im Vak. abdestilliert und der Rückstand dreimal mit je 50 mL trockenem THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden vom THF befreit und der Rückstand über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Das Produkt siedet bei 75–79 °C/0,1 Torr und erstarrt beim Erkalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man ein analysenreines Produkt. Ausb.: 9,1 g (75 %) **10**; farblose Kristalle mit Schmp. 40–44 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2,40 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 2,80 und 3,05 (je s, 3H, NMe), 3,20 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>) ppm. – C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (201,2): ber. C 47,75, H 7,51, N 20,88; gef. C 47,82, H 7,58, N 21,09.

*1,3-Dimethyl-5,5-dimethoxyimidazolidin-2,4-dion (9a) aus 1,3-Dimethyl-5-dimethylamino-5-methoxyimidazolidin-2,4-dion (10)*

Zu einer Lösung von 4,3 g (21 mmol) **10** in 20 mL trockenem Methanol werden bei 0 °C unter Rühren 4,4 mL (22 mmol) einer eiskalten etherischen Lösung von Chlorwasserstoff (*c* = 5 mol L<sup>-1</sup>) getropft. Danach wird im Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal mit je 20 mL trockenem THF extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden vom

THF befreit und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert (Sdp. 86–90 °C/0,6 Torr). Nachdem das Destillat erstarrt ist, wird es zweimal aus Ether umkristallisiert (Lösung auf –15 °C abkühlen). Ausb.: 3,2 g (80 %) **9a**; farblose Kristalle mit Schmp. 36–40 °C.

*1,3-Dimethyl-5,5-bis(dimethylamino)-imidazolidin-2,4-dion (11)*

In 70 mL trockenes THF werden unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei –22 °C 5 g (0,11 mol) trockenes Dimethylamin eingeleitet. Danach werden 1,0 g (42 mmol) Natriumhydrid zugegeben, das durch Waschen von 1,25 g 80%igem Natriumhydrid mit Cyclohexan vom Paraffinöl befreit wurde. Anschließend werden unter Rühren 0,8 g (8 mmol) Trimethylborat zugegeben, wobei Wasserstoff entwickelt wird. Nach ungefähr 1 h fügt man 10 g (36 mmol) rohes **8c** zu. Das Kühlbad wird entfernt und der Ansatz noch 30 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Filterkuchen mit trockenem THF (20 mL) ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft und der Rückstand zweimal aus Cyclohexan und einmal aus Cyclohexan-THF (2 : 1) umkristallisiert. Ausb.: 2,1–3,0 g (28%–40%) **11**; farblose Kristalle mit Schmp. 93,5–97 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 2,35 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 2,9 und 3,0 (je s, 3H, NMe) ppm. – C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (214,3): ber. C 50,45, H 8,47, N 26,15; gef. C 50,66, H 8,52, N 25,88.

- [1] Orthoamide LXXX: K. Drandarov, W. Kantlehner, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 699–716.
- [2] C. W. Whitehead, J. Traverso, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 962–965.
- [3] H. Bredereck, G. Simchen, E. Göknel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 704.
- [4] H. Bredereck, G. Simchen, E. Göknel, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 236–244.
- [5] H. Bredereck, G. Simchen, G. Beck, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3794–3803.
- [6] T. A. Ivanova, B. P. Fedorov, F. M. Stoyanovic, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim.* **1968**, *3*, 576–583; *Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 96579u; *Chem. Zentralbl.* **1967**, *19*, 1026.
- [7] H. Bredereck, G. Simchen, H. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3725–3731.
- [8] R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 23–36.
- [9] M. Reiffen, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 37–48.
- [10] H. E. Winberg, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2776–2777.
- [11] J. Hocker, R. Merten, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *751*, 145–154.
- [12] M. Regitz, J. Hocker, W. Schösser, B. Weber, A. Liedhegener, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *748*, 1–19.
- [13] T. Brendle, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **1967**.
- [14] W. Kantlehner, E. Haug, H. Isak, W. Schulze, S. Hippich, R. Baur, H. Hagen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1721–1732.
- [15] Eine Zusammenstellung von Übersichtsartikeln findet sich unter Lit. [2] in: W. Kantlehner, R. Stieglitz, M. Hauber, E. Haug, C. Regele, *J. Prakt. Chem.* **2000**, *342*, 256–268.
- [16] W. Dieckmann, H. Kämmer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 2977–2896.
- [17] T. L. Patton, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 383–388.
- [18] I. Ojima, S. Inaba, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 826–827.

- [19] S. Inaba, T. Ojima, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 171–184.
- [20] W. Walter, G. Maerten, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *669*, 66–75.
- [21] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *73*, 836–845.
- [22] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2671–2690.
- [23] W. Kantlehner, E. Haug, M. Farkas, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1582–1587.
- [24] M. Seefelder, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2678–2685.
- [25] A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1238–1242.
- [26] P. Reynaud, R.-C. Moreau, P. Fodor, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, *23*, 788–791.
- [27] M. Tišler, B. Stanovnik, Z. Zrinšek, C. Stropnik, *Synthesis* **1981**, 299–300.
- [28] A. Wiatschka, K.-H. Ongania, *Monatsh. Chem.* **1982**, *113*, 593–602.
- [29] Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1959**, *24*, 760–765.
- [30] H. Gold, O. Bayer, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2594–2596.
- [31] H. Gold (Bayer AG), German Patent 1 146 892 **1963**; *Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 10070.
- [32] K. H. König, H. Pommer (BASF AG) German Patent 1173087 **1964**; *Chem. Abstr.* **1965**, *61*, 11899.
- [33] M. Seefelder (BASF AG) German Patent (DOS) 1078568 **1957**; *Chem. Zentralbl.* **1961**, 4162.
- [34] E. Haug, W. Kantlehner, P. Speh, H.-J. Bräuner, *Synthesis* **1983**, 35–37.
- [35] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 108–126.
- [36] W. Kantlehner in *Iminium Salts in Organic Chemistry (Adv. Org. Chem. 9/2)* (Ed. H. Böhme, H. G. Viehe), Wiley, New York, London, Sydney, Toronto **1979**, p. 369.
- [37] G. Simchen in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* (Ed. J. Falbe), Vol. E5/1, Thieme Verlag, Stuttgart **1985**, p. 1.
- [38] W. Kantlehner, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 418–421.