

Synthese und Ringumwandlungen von 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dionen

Synthesis and Ring Transformations of 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-diones

Detlef Geffken, Hans von Zydowitz und Alf Ploetz

Institut für Pharmazie, Abteilung für Pharmazeutische Chemie, Universität Hamburg,
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. D. Geffken. Fax: 49 40 42838 3477.

E-mail: geffken@chemie.uni-hamburg.de

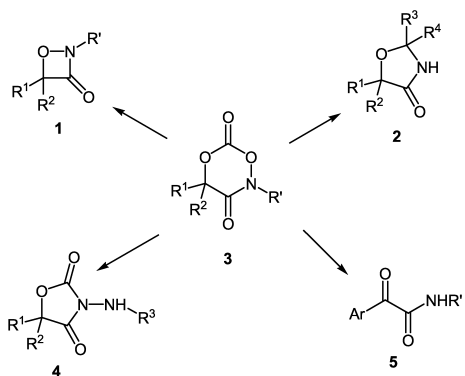
Z. Naturforsch. **60b**, 967–972 (2005); eingegangen am 14. Juli 2005

1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione (**8**), easily available by cyclic carbonylation of α -amino-carbohydroxamic acids **7** with 1,1'-carbonyldiimidazole, are reacted with hydrazine to give 3-aminohydantoin (**10**). Depending on the substituents R^1/R^2 **8** was found to undergo an imidazole catalyzed oxidoreduction to 4-imidazolidinones (**11**) or α -iminophenylacetamides (**12**).

Key words: 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-diones, 3-Aminohydantoins, 4-Imidazolidinones, α -Iminophenylacetamides

Einleitung

Wie vor geraumer Zeit gezeigt, gehen 1,5,2-Dioxazin-3,6-dione **3** in Abhängigkeit von der Natur der Substituenten in Ringposition 2 und 4 sowie den Reaktionsbedingungen verschiedenartige Ringumwandlungen ein, von denen eine Auswahl im Schema 1 zusammengefaßt ist [1–5].



Schema 1.

So erbringt beispielsweise die Decarboxylierung 4-disubstituierter 1,5,2-Dioxazin-3,6-dione **3** entweder 1,2-Oxazetidin-3-one (**1**) oder 4-Oxazolidinone (**2**), während 4-mono-arylsubstituierte Derivate zu Arylglyoxylsäure-amiden **5** decarboxylieren.

Die unter Austritt des betreffenden N-substituierten Hydroxylamins verlaufende Hydrazinolyse von **3** er-

öffnet schließlich einen einfachen Zugang zu 3-Aminooxazolidin-2,4-dionen **4**, die als Pflanzenfungizide Bedeutung erlangt haben [6–8].

Wie nachfolgend dargelegt, fanden wir jetzt für die bislang unbekannten 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione **8**, welche zu **3** in einer azalogen Beziehung stehen, vergleichbare Ringtransformationen zu 3-Aminohydantoinen **10** bzw. 4-Imidazolidinonen **11** sowie – bei Phenylsubstitution von C4 – eine oxidoreduktive Decarboxylierung zu α -Iminophenylacetamiden **12**.

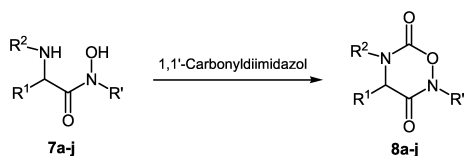
Ergebnisse und Diskussion

Durch cyclisierende Carbonylierung der α -amino-substituierten Carbohydroxamsäuren **7a–j** mit 1,1'-Carbonyldiimidazol erhielt man in Ausbeuten von 53–66 % die 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione **8a–j** (Schema 2) als beständige Verbindungen, deren charakteristische IR-Spektren zwei intensive Carbonylbanden bei 1756–1725 und 1697–1663 cm^{-1} aufweisen.

Die regioselektive Ringöffnung von **8a–c, g** mit Hydrazin in THF als Lösemittel führte über die nicht isolierten Intermediate **9** in 48–64 % Ausbeute zu den 3-Aminohydantoinen **10a–d**. Der Ringschluß des intermediären Hydrazids **9** zu **10** konnte gut IR-spektroskopisch an dem Verschwinden der beiden Carbonylbanden von **9** bei 1685–1680 und 1635–1630 cm^{-1} zugunsten des für **10** typischen Imid-Bandenpaares bei 1783–1765 und 1706–1720 cm^{-1} verfolgt werden.

Tab. 1. α -Aminocarbohydroxamsäuren **7** und 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione **8**.

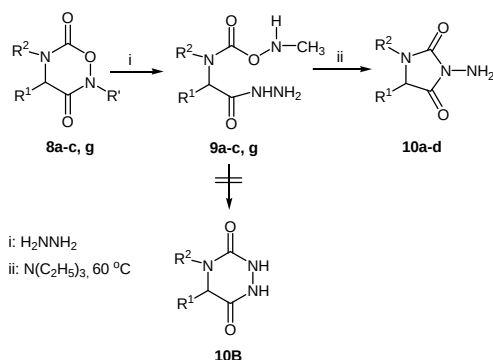
7, 8	R ¹	R ²	R ³
a	H	4-MeO-C ₆ H ₄	CH ₃
b	H	Ph	CH ₃
c	H	PhCH ₂ CH ₂	CH ₃
d	H	PhCH ₂	Ph ₂ CH
e	H	PhCH ₂	PhCH ₂
f	H	Ph	Ph(CH ₃)CH
g	H	PhCH ₂	2,4-C ₆ H ₃ Cl ₂
h	Ph	Ph	CH ₃
i	Ph	PhCH ₂	CH ₃
j	Ph	PhCH ₂ CH ₂	CH ₃



Schema 2.

Tab. 2. 3-Aminohydantoine **10**.

10	R ¹	R ²
a	H	4-MeO-C ₆ H ₄
b	H	Ph
c	H	PhCH ₂ CH ₂
d	Ph	Ph



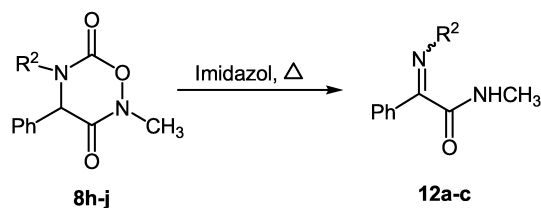
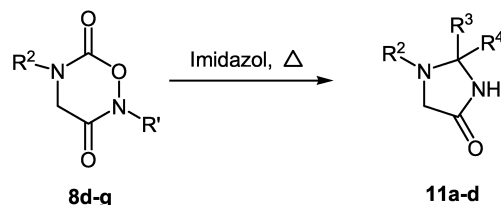
Schema 3.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung der Mutterlaugen von **10** boten keinen Hinweis auf das Vorliegen eines (isomeren) 1,2,5-Triazinan-3,6-dions **10B**, für welches eine Carbonylabsorption bei 1680 cm⁻¹ zu erwarten ist [9] (Schema 3).

Erhitzte man eine Lösung von **8d-g** in Gegenwart katalytischer Mengen von Imidazol, so verschwanden allmählich im IR-Spektrum die für **8** charakteristischen Carbonylbanden (s.o.) zugunsten nur einer (C=O)-Absorption bei 1700 cm⁻¹ sowie einer schwachen (NH)-Valenzschwingung bei 3200–3150 cm⁻¹. Nach Chromatographie der Verdamp-

Tab. 3. 4-Imidazolidinone **11**.

11	R ²	R ³	R ⁴
a	PhCH ₂	Ph	Ph
b	PhCH ₂	Ph	CH ₃
c	PhCH ₂	Ph	H
d	PhCH ₂	2,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	H



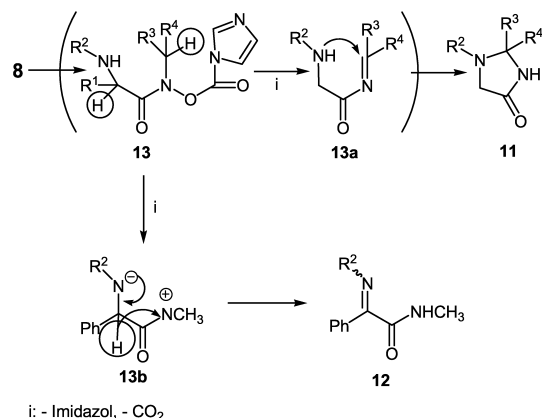
Schema 4.

fungsrückstände resultierten die 4-Imidazolidinone **11a-d** als kristalline Substanzen in 53–68 % Ausbeute, deren Konstitution durch die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten (IR, ¹H-NMR und ¹³C-NMR, s. Exp. Teil) zweifelsfrei gesichert wird (Schema 4).

Unter gleichen Bedingungen erfuhren die 4-phenylsubstituierten 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione **8h-j** eine oxidoreduktive Decarboxylierung zu den 2-imino-substituierten Phenylacetamiden **12a-c**, deren Konstitution ebenfalls durch die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) gesichert wird (Schema 4).

Die Imidazol-katalysierte Decarboxylierung von **8** zu entweder **11** oder **12** widerspiegelt die in Schema 1 aufgeführten Oxidoreduktionen der 1,5,2-Dioxazinan-3,6-dione **3** zu 4-Oxazolidinonen **2** oder Phenylglyoxylsäureamiden **5** und kann in entsprechender Weise [2,4] auf der Grundlage literaturbekannter Oxidoreduktionen von N-substituierten Hydroxamsäuren [10,11] über ein ringgeöffnetes Intermediat **13** gedeutet werden: Nach Deprotonierung des am N-Atom haftenden, benzylichen C-Atoms durch Imidazol und Eliminierung von CO₂ sowie Imidazol cyclisiert das Acylimin **13a** zu **11**.

Hingegen ist für die Entstehung von **12** die Decarboxylierung von **13** zu **13b** sowie eine Hydrid-Ver-



Schema 5.

schiebung vom α -ständigen C-Atom zur intermediären (Acyl)Nitreniumgruppe anzunehmen (Schema 5).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mettler FP 62-Gerät ermittelt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem ATI Mattson Genesis FTIR-Gerät. Die Messung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (TMS als interner Standard) wurde an einem Bruker AMX 400-Gerät vorgenommen. Die Säulenchromatographie (Höhe 10 cm, $\varnothing$ 1,5 cm) erfolgte mit Kieselgel ICN Silica 100-200, aktiv, 60 Å. Die Elementaranalysen erfolgten mit einem Heraeus CHN-O-Rapid-Gerät.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dione 8a–j

5 mmol der betreffenden α -Aminocarboxyhydroxamsäure 7 [12] werden in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan suspendiert und unter Rühren mit 0.89 g (5,5 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol versetzt. Man rührt 2 h bei R. T., fügt 50 ml Diethylether hinzu und extrahiert mit 15 ml eisgekühlter 0,1 M HCl. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der verbleibende ölige Rückstand wird chromatographiert. Elution mit 100 ml Dichlormethan/Diethylether (10:1) liefert 8a–j als farblose Öle, die aus Diethylether/Petrolether kristallisieren.

5-(4-Methoxybenzyl)-2-methyl-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8a)

Ausb. 53 %. – Schmp. 155 °C. – IR (KBr): ν = 1735, 1682 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 3,22 (s, 3H, NCH₃), 3,74 (s, 3H, OCH₃), 3,93 (s, 2H, PhCH₂), 4,40 (s, 2H, NCH₂), 6,93 (d, J = 8,7 Hz, 2 Ar-H), 7,27 (d, J = 8,7 Hz, 2 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 34,02 (NCH₃), 47,54 (PhCH₂), 55,00

(OCH₃), 114,00, 129,57 (4 Ar-C, tert.), 127,16 (1 Ar-C, quart.), 152,25 (C=O), 158,91 (1 Ar-C, quart.), 165,63 (C=O). – C₁₂H₁₄N₂O₄ (250,3): ber. C 57,59, H 5,64, N 11,19; gef. C 57,39, H 5,97, N 11,20.

2-Methyl-5-phenyl-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8b)

Ausb. 66 %. – Schmp. 154 °C. – IR (KBr): ν = 1735, 1697 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 3,31 (s, 3 H, NCH₃), 4,49 (s, 2H, NCH₂), 7,31–7,44 (m, 5 H, Ar-H). ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 34,14 (NCH₃), 50,61 (NCH₂), 124,42, 126,78, 128,91 (Ar-C, tert.), 139,50 (Ar-C, quart.), 151,55, 165,93 (C=O). – C₁₀H₁₀N₂O₃ (206,2): ber. C 58,25, H 4,85, N 13,59; gef. C 58,02, H 4,73, N 13,33.

2-Methyl-5-(2-phenylethyl)-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8c)

Ausb. 61 %. – Schmp. 151 °C. – IR (KBr): ν = 1728, 1690 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, CDCl₃): δ = 2,84 (t, J = 7,1 Hz, 2H, CH₂), 3,20 (s, 3H, NCH₃), 3,49 (t, J = 7,1 Hz, PhCH₂), 4,04 (s, 2H, NCH₂), 7,22–7,32 (m, 5 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61, CDCl₃): δ = 32,23 (CH₂), 33,97 (NCH₃), 48,18 (PhCH₂), 48,82 (NCH₂), 126,31, 128,34, 128,62 (5 Ar-C, tert.), 138,12 (Ar-C, quart.), 151,94, 165,67 (C=O). – C₁₂H₁₄N₂O₃ (234,3): ber. C 61,54, H 5,98, N 11,97; gef. C 61,55, H 6,03, N 11,90.

5-Benzyl-2-(diphenylmethyl)-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8d)

Ausb. 55 %. – Schmp. 121 °C. – IR (KBr): ν = 1753, 1692 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 4,13 (s, 2H, PhCH₂), 4,48 (s, 2 H, CH₂N), 6,88 (s, 1H, CH), 7,15–7,44 (m, 15 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 53,88 (CH₂Ph), 56,41 (NCH₂), 67,53 (CH), 133,45, 133,48, 133,62, 133,97, 134,17, 134,33 (Ar-C, tert.), 141,07, 142,80 (Ar-C, quart.), 158,55, 170,47 (C=O). – C₂₃H₂₀N₂O₃ (372,4): ber. C 74,19, H 5,38, N 7,53; gef. C 74,04, H 5,43, N 7,55.

2,5-Dibenzyl-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8e)

Ausb. 64 %. – Schmp. 117 °C. – IR (KBr): ν = 1725, 1663 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 4,05 (s, 2H, CH₂), 4,50 (s, 2H, CH₂), 4,90 (s, 2H, CH₂), 7,20–7,30 (m, 10 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 48,03 (CH₂), 49,93 (CH₂), 50,74 (CH₂), 127,72, 127,83, 128,54, 128,63 (Ar-C, tert.), 134,81, 135,32 (Ar-C, quart.), 152,51, 164,71 (C=O). – C₁₇H₁₆N₂O₃ (296,3): ber. C 68,91, H 5,44, N 9,45; gef. C 66,35, H 5,57, N 9,57.

5-Benzyl-2-(1-phenylethyl)-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8f)

Ausb. 56 %. – Schmp. 58 °C. – IR (KBr): ν = 1754, 1688 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 1,60 (d, J = 7,1 Hz), 3H, CH₃), 4,03–4,47 (m, 2H,

NCH₂), 5,66 (q, $J = 7,1$ Hz, CHPh), 7,24–7,38 (m, 10 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 16,69$ (CH₃), 48,03 (CH₂), 49,93 (CH₂), 50,74 (CH₂), 48,20 (PhCH₂), 50,66 (NCH₂), 54,16 ((CH), 126,75, 127,72, 127,74, 127,76, 128,44, 128,63 (Ar-C, tert.), 135,38, 138,87 (Ar-C, quart.), 152,99, 164,37 (C=O). – C₁₈H₁₈N₂O₃ (310,4): ber. C 69,68, H 5,81, N 9,03; gef. C 69,59, H 6,09, N 8,85.

5-Benzyl-2-(2,4-dichlorbenzyl)-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8g)

Ausb. 64 %. – Schmp. 104 °C. – IR (KBr): $\nu = 1738, 1665$ cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 4,10$ (s, 2 H, CH₂Ph), 4,48 (s, CH₂N), 4,95 (s, 2H, CH₂N), 7,30–7,69 (m, 8 H, Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, DMSO-d₆): $\delta = 47,31$ (PhCH₂), 48,05 (CH₂N), 50,83 (CH₂N), 127,53, 127,77, 127,85, 128,61, 129,00, 131,15 (Ar-C, tert.), 131,57, 133,46, 135,30 (Ar-C, quart.), 152,27, 165,06 (C=O). – C₁₇H₁₄Cl₂N₂O₃ (365,2): ber. C 55,91, H 3,86, Cl 19,41, N 7,67; gef. C 55,85, H 3,91, Cl 19,41, N 7,69.

2-Methyl-4,5-diphenyl-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8h)

Ausb. 59 %. – Schmp. 126 °C. – IR (KBr): $\nu = 1756, 1688$ cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 3,36$ (s, 3H, NCH₃), 5,70 (s, 1H, CHPh), 7,26–7,44 (m, 10 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 34,60$ (CH₃), 64,92 (CH), 125,40, 126,52, 127,27, 128,86, 128,99, 129,16 (Ar-C, tert.), 134,41, 138,69 (Ar-C, quart.), 150,90, 164,41 (C=O). – C₁₆H₁₄N₂O₃ (282,3): ber. C 68,08, H 5,00, N 9,92; gef. C 67,90, H 5,11, N 9,94.

5-Benzyl-2-methyl-4-phenyl-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8i)

Ausb. 62 %. – Schmp. 109 °C. – IR (KBr): $\nu = 1725, 1681$ cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 3,30$ (s, 3H, NCH₃), 4,20–4,80 (m, 2H, CH₂N), 5,23 (s, 1H, CHPh), 7,27–7,44 (m, 10 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 34,42$ (CH₃), 50,12 (CH₂), 62,18 (CH), 126,56, 127,73, 127,91, 128,16, 128,49, 128,84, 129,13 (Ar-C, tert.), 134,06, 135,33 (Ar-C, quart.), 152,00, 164,40 (C=O). – C₁₇H₁₆N₂O₃ (296,3): ber. C 68,91, H 5,44, N 9,45; gef. C 68,86, H 5,45, N 9,48.

2-Methyl-4-phenyl-5-(2-phenylethyl)-1,2,5-oxadiazinan-3,6-dion (8j)

Ausb. 57 %. – Schmp. 108 °C. – IR (KBr): $\nu = 1737, 1677$ cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 2,93$ (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, CH₂), 3,25 (s, 3H, NCH₃), 3,66 (t, $J = 7,6$ Hz, CH₂Ph), 5,35 (s, 1H, CHPh), 7,11–7,46 (m, 10 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 24,74$ (NCH₃), 36,75 (CH₂), 55,12 (CH₂Ph), 125,90,

126,53, 126,90, 127,59, 127,71, 128,18, 128,42, 128,61, 129,18, 130,53 (Ar-C, tert.), 134,91, 139,93 (Ar-C, quart.), 163,97, 165,89 (C=O). – C₁₈H₁₈N₂O₃ (310,4): ber. C 69,66, H 5,85, N 9,03; gef. C 69,95, H 5,94, N 9,05.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Herstellung der 3-Aminohydantoine 10a–d

3 mmol des betreffenden 1,2,5-Oxadiazinan-3,6-dions **8** werden in 10 ml frisch destilliertem THF mit 6 mmol Hydrazinhydrat versetzt und 1 h bei R.T. gerührt. Anschließend gibt man 0,5 ml Triethylamin hinzu und erhitzt die Mischung 5 h zum Rückfluß. Das Lösemittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand chromatographiert. 30 ml Dichlormethan-Eluat werden verworfen. Die anschließende Elution mit Dichlormethan/Diethylether (5:1) liefert **10a–d** als ölige Substanzen, die aus Diethylether/Petrolether bei 5 °C kristallisieren.

3-Amino-1-(4-methoxybenzyl)imidazolidin-2,4-dion (10a)

Ausb. 48 %. – Schmp. 104 °C. – IR (KBr): $\nu = 3351, 3285$ (NH), 1773, 1710 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,4 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 3,74$ (s, 3 H, OCH₃), 3,78 (s, 2H, CH₂Ph), 4,40 (s, 2H, NH₂), 6,91 (d, $J = 8,7$ Hz, 2 Ar-H), 7,20 (d, $J = 8,7$ Hz, 2 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 45,39$ (CH₂Ph), 47,60 (CH₂N), 54,99 (OCH₃), 128,10, 129,07 (Ar-C, tert.), 128,12 (Ar-C, quart.), 158,62, 168,45 (C=O). – C₁₁H₁₃N₃O₃ (235,2): ber. C 56,16, H 5,57, N 17,86; gef. C 56,43, H 5,77, N 18,01.

3-Amino-1-phenylimidazolidin-2,4-dion (10b)

Ausb. 64 %. – Schmp. 217 °C. (Lit. [13]: 218–219 °C). – IR (KBr): $\nu = 3339, 3254, 3195$ (NH), 1765, 1725, 1706 cm⁻¹ (C=O).

3-Amino-1-(2-phenylethyl)imidazolidin-2,4-dion (10c)

Ausb. 51 %. – Schmp. 154 °C. – IR (KBr): $\nu = 3342, 3284, 3220$ (NH), 1768, 1708 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 2,81$ (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H, CH₂), 3,52 (t, $J = 7,1$ Hz, 2 H, CH₂Ph), 3,86 (s, 2H, NCH₂), 4,72 (s, 2H, NH₂), 7,21–7,30 (m, 5 Ar-H). – ¹³C-NMR (100,61 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 33,12$ (CH₂), 43,71 (CH₂Ph), 54,99 (OCH₃), 48,04 (NCH₂), 126,23, 128,34, 128,52 (Ar-C, tert.), 138,58 (Ar-C, quart.), 156,13, 168,53 (C=O). – C₁₁H₁₃N₃O₂ (219,3): ber. C 60,27, H 5,94, N 19,18; gef. C 60,38, H 6,12, N 18,98.

3-Amino-1,5-diphenylimidazolidin-2,4-dion (10d)

Ausb. 54 %. – Schmp. 201 °C. – IR (KBr): $\nu = 3304, 3174$ (NH), 1783, 1720 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (400,14 MHz, [D₆]-DMSO): $\delta = 5,01$ (s, 2H, NH₂), 5,99 (s, 1H, NCH),

7,05–7,53 (m, 10 Ar-H). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 61,57,12 (CH_2), 120,60, 124,18, 127,25, 128,53 (Ar-C, tert.), 133,73, 136,37 (Ar-C, quart.), 154,26, 168,69 (C=O). – $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (267,3): ber. C 67,42, H 4,87, N 15,73; gef. C 67,44, H 5,00, N 15,42.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur imidazolkatalysierten Umwandlung von 8d – g und 8h – j in 4-Imidazolidinone (11a – d) bzw. α -Iminophenylacetamide (12a – c)

3 mmol **8** werden mit 0,14 g Imidazol in 30 ml wasserfreiem Toluol rückfließend erhitzt, bis im IR-Spektrum des Reaktionsgemischs die für **8** typischen Carbonylbanden zugunsten einer (C=O)-Bande bei 1720–1700 cm^{-1} (**11**) bzw. einer (C=O)-Bande bei 1630 cm^{-1} (**12**) verschwunden sind. Anschließend wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand chromatographiert. 50 ml Dichlormethan-Eluat werden verworfen. Elution mit Dichlormethan/Diethylether (5:1) liefert **11a–d** bzw. **12a–c** als ölige Substanzen, die aus Diethylether/Petrolether kristallisieren.

1-Benzyl-2,2-diphenylimidazolidin-4-on (11a)

Ausb. 63 %. – Schmp. 224 °C. – IR (KBr): ν = 3153 (NH), 1709 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 3,03 (s, 2H, CH_2Ph), 3,21 (s, 2H, NCH_2), 7,22–7,48 (m, 15 Ar-H), 9,33 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 52,81 (CH_2Ph), 54,17 (CH_2N), 83,09 (CPh_2 , quart.), 125,21, 127,10, 127,37, 127,89, 127,99, 128,01, 128,10, 128,45, 128,80 (Ar-C, tert.), 137,52, 141,09 (Ar-C, quart.), 171,75 (C=O). – $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (328,4): ber. C 80,49, H 6,10, N 8,54; gef. C 80,17, H 6,10, N 8,81.

1-Benzyl-2-methyl-2-phenylimidazolidin-4-on (11b)

Ausb. 53 %. – Schmp. 168 °C. – IR (KBr): ν = 3184 (NH), 1701 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 3,24 (s, 3H, CH_3), 2,97–3,10 (m, 2H, NCH_2), 3,20–3,60 (m, 2H, CH_2Ph), 3,21 (s, 2H, NCH_2), 7,22–7,48 (m, 15 Ar-H), 9,33 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 21,44 (CH_3), 54,17 (CH_2N), 51,71 (NCH_2), 77,58 (PhC-Me , quart.), 126,49, 126,87, 127,10, 127,85, 128,01, 128,21 (Ar-C, tert.), 138,44, 142,36 (Ar-C, quart.), 171,34 (C=O). – $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (266,4): ber. C 76,69, H 6,77, N 10,53; gef. C 76,95, H 6,86, N 10,46.

1-Benzyl-2-phenylimidazolidin-4-on (11c)

Ausb. 61 %. – Schmp. 163 °C. – IR (KBr): ν = 3203 (NH), 1705 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 3,00–3,19 (m, 2H, NCH_2), 3,45–3,73 (m, 2H, CH_2Ph), 5,04 (s, 1H, PhCH), 7,22–7,48 (m, 10 Ar-H), 9,33 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 54,56 (PhCH_2), 55,18 (CH_2N), 126,95, 127,90, 128,03,

128,21, 128,27, 128,78 (Ar-C, tert.), 137,87, 139,59 (Ar-C, quart.), 171,85 (C=O). – $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (252,3): ber. C 76,20, H 6,35, N 11,11; gef. C 76,10, H 6,37, N 11,12.

1-Benzyl-2-(2,4-dichlorphenyl)imidazolidin-4-on (11d)

Ausb. 58 %. – Schmp. 154 °C. – IR (KBr): ν = 3187 (NH), 1719 cm^{-1} (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 3,08–3,24 (m, 2H, NCH_2), 3,56–3,72 (m, 2H, CH_2Ph), 5,50 (s, 1H, PhCH), 7,22–7,77 (m, 8 Ar-H), 8,68 (s, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 54,32 (PhCH_2), 55,83 (CH_2N), 127,04, 127,78, 128,15, 128,17, 128,61, 131,12 (Ar-C, tert.), 133,78, 134,15, 135,96, 137,54 (Ar-C, quart.), 171,97 (C=O). – $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$ (321,2): ber. C 59,83, H 4,39, N 8,72, Cl 22,07; gef. C 59,55, H 4,39, N 8,62, Cl 22,49.

N-Methyl- α -(phenylimino)phenylacetamid (12a)

Ausb. 72 %. – Schmp. 143 °C. – IR (KBr): ν = 3264 (NH), 1636 (C=O), 1611 cm^{-1} (C=N). – ^1H -NMR (400,14 MHz, CDCl_3): δ = 2,99 (d, J = 5,1 Hz, 3H, NCH_3), 6,68–7,49 (m, 10 Ar-H), 7,95 (q, J = 5,1 Hz, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, CDCl_3): δ = 24,74 (NCH_3), 119,77, 124,20, 127,50, 127,71, 128,46, 128,64, 129,07, 129,42, 129,73, 131,44 (Ar-C, tert.), 134,52, 135,02, 149,66 (Ar-C, quart.), 163,39 (C=N), 165,11 (C=O). – $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (238,3): ber. C 75,63, H 5,88, N 11,77; gef. C 75,33, H 6,00, N 11,71.

α -(Benzylimino)-N-methylphenylacetamid (12b)

Ausb. 49 %. – Schmp. 91 °C. – IR (KBr): ν = 3262 (NH), 1634 (C=O), 1623 cm^{-1} (C=N). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 2,82 (d, J = 4,6 Hz, 3H, NCH_3), 4,64 (s, 2H, NCH_2), 7,24–7,75 (m, 10 Ar-H), 8,74 (q, J = 4,6 Hz, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 24,83 (NCH_3), 57,06 (NCH_2), 126,61, 127,08, 127,83, 127,95, 128,16, 128,22, 128,47, 130,68 (Ar-C, tert.), 130,68, 134,87, 139,42 (Ar-C, quart.), 164,16 (C=N), 165,93 (C=O). – $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (252,3): ber. C 76,16, H 6,39, N 11,10; gef. C 76,31, H 6,39, N 10,97.

N-Methyl- α -(2-phenylethylimino)phenylacetamid (12c)

Ausb. 64 %. – Schmp. 86 °C. – IR (KBr): ν = 3265 (NH), 1631 (C=O). – ^1H -NMR (400,14 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 2,76 (d, J = 4,6 Hz, 3H, NCH_3), 2,93 (t, J = 6,1 Hz, 2H, CH_2), 3,66 (t, J = 6,1 Hz, PhCH_2), 7,19–7,69 (m, 10 Ar-H), 8,56 (q, J = 4,6 Hz, 1H, NH). – ^{13}C -NMR (100,61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): δ = 24,74 (NCH_3), 36,75 (CH_2), 55,13 (NCH_2), 125,90, 126,91, 127,71, 128,18, 128,43, 128,62, 130,54 (Ar-C, tert.), 130,68, 134,90, 139,93 (Ar-C, quart.), 163,97 (C=N), 165,90 (C=O). – $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (266,4): ber. C 76,66, H 6,81, N 10,52; gef. C 76,29, H 6,78, N 10,55.

- [1] D. Geffken, *Synthesis* **38** (1981).
- [2] D. Geffken, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **315**, 802 (1982).
- [3] D. Geffken, *Chem.-Ztg.* **106**, 442 (1982); *Chem.-Ztg.* **108**, 293 (1984).
- [4] D. Geffken, *Z. Naturforsch.* **38b**, 531 (1983).
- [5] G. Schwarz, D. Geffken, *Liebigs Ann. Chem.* **35** (1988).
- [6] D. Geffken, *Pharm. Unserer Zeit* **28**, 240 (1999).
- [7] D. B. Jordan, R. S. Livingstone, J. J. Bisaha, K. E. Duncan, S. O. Pember, M. A. Piccollelli, R. S. Schwartz, J. A. Sternberg, X.-S. Tang, *Pestic. Sci.* **55**, 197 (1999).
- [8] J. A. Sternberg, D. Geffken, J. B. Adams Jr., R. Pöstges, C. G. Sternberg, C. L. Campbell, W. K. Moberg, R. S. Livingstone, *Pest Manag. Sci.* **57**, 143 (2001).
- [9] R. V. Hoffmann, N. K. Nayyar, *J. Org. Chem.* **60**, 5992 (1995); T. J. Schwan, *J. Heterocycl. Chem.* **20**, 547 (1983).
- [10] L. W. Jones, M. C. Sneed, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 674 (1917); G. Zinner, O. Hantelmann, *Chem.-Ztg.* **97**, 269 (1973); R. V. Hoffmann, E. L. Belfoure, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2183 (1982).
- [11] L. Horner, H. Steppan, *Liebigs Ann. Chem.* **606**, 24 (1957).
- [12] D. Geffken, A. Ploetz, H. v. Zydowitz, *Sci. Pharm.* **70**, 325 (2002).
- [13] B. T. Gillis, J. G. Dain, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 339 (1971).