

β -Lactame über *N*-Silylcarbodiimide^{1,2)}

Leonhard Birkofer* und Wilfried Lückenhaus

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 15. Dezember 1983

Die Addition der *N*-Alkyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimide **1**–**7** an die Halogenketene **9**–**11** verläuft regioselektiv, wobei die in 3-Position halogenierten 1-Alkyl-4-[(trimethylsilyl)imino]-2-azetidinone **12**–**21** entstehen. Diese lassen sich leicht zu den halogenierten 1-Alkyl-4-imino-2-azetidinonen **22**–**31** entsilylieren. – Diphenylacetylchlorid liefert mit dem Carbodiimid **6** das Säureamid **32**, und Bernsteinsäure-dichlorid gibt mit **4** und **5** die Säureamide **40** und **41**. Aus Oxalsäure-dichlorid werden mit den Carbodiimiden **3**, **4**, **6**, **7** und **8** die Parabansäure-Derivate **33**–**37** sowie aus Malonsäure-dichlorid mit **4** und **8** die Barbitursäure-Derivate **38** und **39** gebildet.

β -Lactams via *N*-Silylcarbodiimides^{1,2)}

The addition of the *N*-alkyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimides **1**–**7** to the haloketenes **9**–**11** proceeds regioselectively to give the 3-halogenated 1-alkyl-4-[(trimethylsilyl)imino]-2-azetidinones **12**–**21**. These can be easily desilylated to the halogenated 1-alkyl-4-imino-2-azetidinones **22**–**31**. – Diphenylacetyl chloride gives with the carbodiimide **6** the carboxamide **32**, and succinyl chloride yields with **4** and **5** the carboxamides **40** and **41**. Oxalyl chloride forms with **3**, **4**, **6**, **7**, and **8** the parabanic acid derivatives **33**–**37**, and the reaction of malonyl chloride with **4** and **8** affords the barbituric acid derivatives **38** and **39**.

Durch Cycloaddition von Diphenylketen an *N*-(Trimethylsilyl)azomethine gelangten wir²⁾ zu *N*-(Trimethylsilyl)-2-azetidinonen, die sich durch Hydrolyse leicht in am Stickstoff unsubstituierte 2-Azetidinone überführen lassen. In Fortsetzung unserer β -Lactam-Arbeiten versuchten wir, 4-Imino-2-azetidinone mit einer unsubstituierten Imino-Gruppe herzustellen.

In bisherigen Untersuchungen^{3–6)} wurden zur Synthese von 1,4-disubstituierten 4-Imino-2-azetidinonen vor allem Diphenyl- und Halogenketene an symmetrisch aliphatisch substituierte Carbodiimide addiert. Zur Erreichung unseres Zieles brachten wir *N*-Alkyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimide mit Ketenen zur Reaktion, um die eventuell erhaltenen 1-Alkyl-4-[(trimethylsilyl)imino]-3-azetidinone anschließend zu 1-Alkyl-4-imino-2-azetidinonen zu entsilylieren.

Wir stellten *N*-Methyl- (**1**), *N*-Ethyl- (**2**), *N*-Isopropyl- (**3**), *N*-Butyl- (**4**), *N*-*sec*-Butyl- (**5**), *N*-*tert*-Butyl- (**6**), *N*-Cyclohexyl- (**7**) und *N*-Benzyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimid (**8**) durch Reaktion der jeweiligen Alkyl(trimethylsilyl)amine mit Bromcyan her und addierten **1**–**7** zunächst an Dichlorketen (**9**), das in situ aus Dichloracetylchlorid und Triethylamin erzeugt wurde.

Da es sich bei **1**–**7** um unsymmetrisch substituierte Carbodiimide handelt, konnten bei der Reaktion mit **9** zwei reaktive Zentren in Konkurrenz treten und 1-Alkyl-4-[(tri-

dichlor-2-azetidinons mit dem bei $\delta = 1.48$ liegenden Signal der *tert*-Butylgruppe von 17, so darf man diese weitgehende Übereinstimmung als Beweis dafür ansehen, daß in 17 die *tert*-Butylgruppe die 1-Position einnimmt und es sich um ein 4-(Silylimino)-2-azetidinon handelt.

Für die Struktur von 12 – 18 als 4-(Silylimino)-Verbindungen spricht ferner die Tatsache, daß nach unseren Beobachtungen *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid⁹⁾ an Dichlorketen nicht addiert wurde, was für die geringe Reaktivität einer SiN=C-Doppelbindung spricht.

Dichlorketen (9) scheint nur mit alkylsubstituierten Carbodiimiden zu reagieren, denn es gelang uns nicht, *N*-Aryl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimide mit 9 zu Azetidinonen umzusetzen.

Entsilylierung der 2-Azetidinone 12 – 18

Die Verbindungen 12 – 18 sind sehr zersetzlich und deshalb schwer elementaranalytisch zu identifizieren. Sie lassen sich jedoch durch Behandeln mit absol. Methanol leicht in die silylfreien 4-Imino-2-azetidinone überführen. Hierbei entstanden 3,3-Dichlor-4-imino-1-methyl- (22), 3,3-Dichlor-1-ethyl-4-imino- (23), 3,3-Dichlor-4-imino-1-isopropyl- (24), 1-Butyl-3,3-dichlor-4-imino- (25), 1-*sec*-Butyl-3,3-dichlor-4-imino- (26), 1-*tert*-Butyl-3,3-dichlor-4-imino- (27) und 3,3-Dichlor-1-cyclohexyl-4-imino-2-azetidinon (28).

Reaktionen der Carbodiimide mit den Ketenen 10 und 11

Im Gegensatz zum Dichlorketen (9) reagierte Dibromketen (10) mit den silylierten Carbodiimiden wesentlich langsamer, wobei selbst bei längeren Reaktionszeiten nur schlechte Ausbeuten an Azetidinonen erzielt wurden. So erhielten wir aus den Carbodiimiden 2 und 6 mit 10 3,3-Dibrom-1-ethyl- (19) und 3,3-Dibrom-1-*tert*-butyl-4-[(trimethylsilyl)imino]-2-azetidinon (20), die sich zu 3,3-Dibrom-1-ethyl- (29) und 3,3-Dibrom-1-*tert*-butyl-4-imino-2-azetidinon (30) entsilylieren ließen.

Weiterhin setzten wir noch Chlormethylketen (11) mit den Carbodiimiden 1 – 7 um, wobei jedoch nur mit 6 eine Reaktion eintrat unter Bildung von 1-*tert*-Butyl-3-chlor-3-methyl-4-[(trimethylsilyl)imino]-2-azetidinon (21), das zu 1-*tert*-Butyl-3-chlor-4-imino-3-methyl-2-azetidinon (31) entsilyliert wurde.

Reaktionen der Carbodiimide mit Säurechloriden

Im Gegensatz zu den Halogenketenen 9 – 11 reagierte z. B. Carbodiimid 6 nicht mit Diphenylketen, weshalb wir prüften, ob in situ erzeugtes Diphenylketen eventuell reaktionsfähiger ist. Hierfür wurden 6 sowie Triethylamin vorgelegt und Diphenylacetylchlorid langsam hinzugefügt. Das hierbei in etwa 10proz. Ausbeute anfallende Si-freie Produkt erwies sich jedoch nicht als ein Azetidinon, sondern als *N-tert*-Butyl-*N*-cyan-diphenylacetamid (32), das offenbar aus 6 und nichtumgesetztem Diphenylacetylchlorid gebildet wurde. Zum Beweis wurde 6 direkt mit Diphenylacetylchlorid ohne Zusatz von Triethylamin zur Reaktion gebracht, wobei 32 in 47proz. Ausbeute entstand.

Reaktionen von Carbodiimiden mit Säurechloriden waren bereits bekannt. So konnte Stachel¹⁰⁾ Oxalsäure-dichlorid an *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid addieren und erhielt

phenfreiem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt und innerhalb 3 h unter Rühren eine Lösung von 21.2 g (200 mmol) Bromcyan in 150 ml absol. Benzol zugetropft. Nach weiteren 60 min. Erhitzen unter Rückfluß läßt man 12 h bei Raumtemp. stehen und trennt die organische Phase von dem festen oder schmierigen Rückstand ab. Dieser wird dreimal mit je 100 ml Benzol gewaschen, die Benzollösung vereinigt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand über eine heizbare Vigreux-Kolonnen i. Vak. destilliert (Näheres s. Tab. 1 und 2).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-Alkyl-3-halogen-4-(silylimino)-2-azetidinone 12–21: In eine Lösung von 50 mmol Carbodiimid und 20.2 g (200 mmol) trockenem Triethylamin in 200 ml absol. *n*-Hexan wird getrockneter Stickstoff eingeleitet und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren tropft man innerhalb von 4 h eine Lösung von 7.4 g (50 mmol) Dichloracetylchlorid¹⁹⁾, bzw. 11.8 g (50 mmol) Dibromacetylchlorid²⁰⁾, bzw. 4.35 g (50 mmol) 2-Chlorpropionylchlorid²¹⁾ in 200 ml *n*-Hexan hinzu und rührt noch 3 h weiter. Bei der Darstellung von **19** und **20** wird bei 10°C und bei **21** bei 80°C gearbeitet, und man verwendet bei **21** anstelle von *n*-Hexan absol. Benzol als Lösungsmittel. Nach 12stdg. Stehenlassen filtriert man den Niederschlag ab und wäscht ihn zweimal mit je 50 ml Hexan bzw. Benzol. Nach Trocknen und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert, wobei das Destillat in manchen Fällen zu Kristallen erstarrt (Näheres s. Tab. 3).

Allgemeine Vorschrift zur Entsilylierung von 12–21 zu den Verbindungen 22–31: Jeweils 50 mmol der silylierten Azetidinone **12–21** werden in 50 ml Diethylether gelöst und unter Rühren 3.2 g (100 mmol) Methanol, vermischt mit 25 ml Diethylether, tropfenweise hinzugefügt. Die Temp. des Reaktionsgemisches soll 30°C (bei **19** und **20** 10°C) nicht übersteigen. Nach Beendigung der Zugabe wird weitere 6 h gerührt und nach 12stdg. Stehenlassen das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende Rückstand umkristallisiert oder i. Vak. destilliert (Verb. **25**) (Näheres s. Tab. 4 und 5).

1-tert-Butyl-4-(tert-butylimino)-3,3-dichlor-2-azetidinon: 7.7 g (50 mmol) *N,N'*-Di-*tert*-butylcarbodiimid²²⁾ werden, wie in der Vorschrift zur Darstellung von **12–21** beschrieben, mit dem Keten **9** umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird das zurückbleibende braune Öl i. Vak. destilliert. Die Fraktion 65–77°C/0.05 Torr erstarrt in der Vorlage und wird aus Hexan/Ethanol (3:1) umkristallisiert. Schmp. 72°C, Ausb. 4.5 g (34%). – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (s; 9H, =NC₄H₉), 1.50 (s; 9H, Ring-NC₄H₉). – MS (70 eV): *m/e* = 264 (1%, M⁺), 249 (0.2, M⁺ – CH₃), 208 (10, M⁺ – C₄H₈), 193 (4), 152 (54), 110 (2, Cl₂C = CO⁺), 57 (100, C₄H₇⁺), 41 (29), 29 (12).

C₁₁H₁₈Cl₂N₂O (265.2) Ber. C 49.82 H 6.84 N 10.56 Gef. C 49.73 H 6.75 N 10.69

N-tert-Butyl-N-cyandiphenylacetamid (32): Zu einer Lösung von 8.2 g (50 mmol) **6** in 100 ml absol. Benzol tropft man bei 20°C im Verlauf von 2 h eine Lösung von 11.5 g (50 mmol) Diphenylacetylchlorid in 100 ml absol. Benzol. Anschließend wird noch 3 h auf 60°C erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 11.5 g öliges Rückstand, den man mit Hexan/Ethylacetat (4:1) säulenchromatographisch trennt (Kieselgel E. Merck, 60–200 mesh, Säulenlänge 500 mm, Durchmesser 15 mm). Die 1. Fraktion, etwa 100 ml, wird i. Vak. eingeengt und aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 6.8 g (47%), Schmp. 79°C. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s; 9H, C₄H₉), 5.67 (s; 1H, CH), 7.27 (s; 10H, 2 C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* = 292 (1.2%, M⁺), 167 (100, (C₆H₅)₂CH⁺), 125 (10, M⁺ – 167), 57 (17, C₄H₉⁺).

C₁₉H₂₀N₂O (292.4) Ber. C 78.06 H 6.89 N 9.58 Gef. C 77.96 H 6.98 N 9.63

1-Isopropyl- (33), 1-Butyl- (34), 1-tert-Butyl- (35), 1-Cyclohexyl- (36) und 1-Benzylparabansäure (37): 7.80 g **3** bzw. 9.82 g **7** werden in 100 ml absol. Acetonitril, 8.50 g **4** bzw. 8.50 g **6** in 100 ml absol. Dioxan bzw. 10.20 g **8** in 100 ml absol. Benzol gelöst (jeweils 50 mmol Carbodiimid)

Tab. 1. Dargestellte *N*-Alkyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimide 1 – 8

R	RNHSiMe ₃	g	Nr.	Ausb. [g] (%)	Sdp. [°C]/Torr	²⁰ n _D	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
CH ₃ ⁽¹⁾		30.9	1	14.0 (55)	58/50 Lit. ⁽²⁾ : 36/14	1.4332	C ₃ H ₁₂ N ₂ Si (128.3)	Ber. 46.83 9.43 21.84 Gef. 46.64 9.62 21.97
C ₂ H ₅ ⁽¹⁾		35.1	2	18.2 (64)	73/60 Lit. ⁽²⁾ : 47/14	1.4298	C ₆ H ₁₄ N ₂ Si (142.3)	Ber. 50.65 9.92 19.69 Gef. 50.49 9.87 19.57
<i>i</i> -C ₃ H ₇ ⁽³⁾		39.3	3	20.2 (64)	52/15	1.4265	C ₇ H ₁₆ N ₂ Si (156.3)	Ber. 53.80 10.32 17.92 Gef. 54.15 10.34 17.31
<i>n</i> -C ₄ H ₉ ⁽⁴⁾		43.2	4	22.5 (66)	79/16	1.4413	C ₈ H ₁₈ N ₂ Si (170.3)	Ber. 56.41 10.65 16.45 Gef. 56.26 10.51 16.54
<i>sec</i> -C ₄ H ₉ ⁽⁵⁾		43.2	5	24.0 (71)	75/18	1.4368	C ₈ H ₁₈ N ₂ Si (170.3)	Ber. 56.41 10.65 16.45 Gef. 56.32 10.52 16.45
<i>t</i> -C ₄ H ₉ ⁽⁶⁾		43.2	6	23.0 (68)	53/15	1.4278	C ₈ H ₁₈ N ₂ Si (170.3)	Ber. 56.41 10.65 16.45 Gef. 56.59 10.50 16.52
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ ⁽⁷⁾		51.3	7	27.0 (69)	112/15	1.4686	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ Si (196.4)	Ber. — — 14.27 Gef. — — 14.13
C ₆ H ₅ CH ₂ ⁽⁸⁾		53.7	8	22.6 (55)	71/0.4	1.5104	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ Si (204.3)	Ber. 64.65 7.89 13.72 Gef. 64.51 7.72 13.87

Tab. 2. ¹H-NMR- und Massenspektren der *N*-Alkyl-*N'*-(trimethylsilyl)carbodiimide 1–8

Nr.	¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ , δ-Werte	MS (70 eV) <i>m/e</i>
1	0.18 (s; 9H, SiMe ₃), 2.80 (s; 3H, CH ₃)	128 (63.0%, M ⁺), 113 (100, M ⁺ - CH ₃), 99 (55, M ⁺ - NCH ₃), 83 (62.0, M ⁺ - (CH ₃) ₃), 73 (29, SiMe ₃ ⁺)
2	0.18 (s; 9H, SiMe ₃), 1.20 (t; 3H, CH ₃), 3.16 (q; 2H, CH ₂)	142 (68%, M ⁺), 127 (100, M ⁺ - CH ₃), 99 (95, M ⁺ - NC ₂ H ₅), 73 (88.1, SiMe ₃ ⁺)
3	0.17 (s; 9H, SiMe ₃), 1.18 (d; 6H, 2 CH ₃), 3.55 (sept; 1H, CH)	156 (25.4%, M ⁺), 141 (100, M ⁺ - CH ₃), 99 (70.3, Me ₃ SiNC ⁺), 73 (50.1, SiMe ₃ ⁺), 69 (25, C ₃ H ₇ NC ⁺), 43 (13, C ₃ H ₇ ⁺)
4	0.19 (s; 9H, SiMe ₃), 0.70–1.65 (m; 7H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 3.15 (t; 2H, NCH ₂)	170 (0.5%, M ⁺), 155 (100, M ⁺ - CH ₃), 127 (33.4, M ⁺ - C ₃ H ₇), 99 (76, M ⁺ - NC ₄ H ₉), 73 (79.2, SiMe ₃ ⁺)
5	0.18 (s; 9H, SiMe ₃), 0.70–1.72 (m; 8H, CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)), 3.24 (m; 1H, N-CH)	170 (1.2%, M ⁺), 155 (13.6, M ⁺ - CH ₃), 141 (66.7, M ⁺ - C ₂ H ₅), 99 (63.6, M ⁺ - NC ₄ H ₉), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
6	0.15 (s; 9H, SiMe ₃), 1.23 (s; 9H, <i>t</i> -C ₄ H ₉)	170 (8.2%, M ⁺), 155 (100, M ⁺ - CH ₃), 99 (66.1, Me ₃ SiNC ⁺), 73 (50, SiMe ₃ ⁺)
7	0.21 (s; 9H, SiMe ₃), 0.85–2.25 (m; 11H, C ₆ H ₁₁)	196 (7.6%, M ⁺), 181 (100, M ⁺ - CH ₃), 99 (95, Me ₃ SiNC ⁺), 73 (80.0, SiMe ₃ ⁺)
8	0.18 (s; 9H, SiMe ₃), 4.22 (s; 2H, CH ₂), 7.25 (s; 5H, C ₆ H ₅)	204 (17%, M ⁺), 189 (43.1, M ⁺ - CH ₃), 91 (100, C ₇ H ₇ ⁺), 73 (20.7, SiMe ₃ ⁺)

Tab. 3. 1-Alkyl-3-halogen-4-(silylimino)-2-azetidione 12 - 21

Carbodiimid Nr.	g	Nr.	Ausb. [g] (%)	Sdp [°C]/Torr Schmp. [°C]	4-(Silylimino)-2-azetidion 1H-NMR, δ-Werte in CDCl ₃	MS (70 eV) m/e
1	6.4	12	4.2 (35)	52/0.02	0.28 (s; 9H, SiMe ₃), 2.95 (s; 3H, CH ₃)	238 (8%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 240 (5, M ⁺ , ^{35,37} Cl), 223 (1, M ⁺ - CH ₃), 181 (2, M ⁺ - CH ₃ NCO), 73 (67, SiMe ₃ ⁺)
2	7.1	13	4.7 (37)	54/0.06	0.29 (s; 9H, SiMe ₃), 1.37 (t; 3H, CH ₃), 3.60 (q; 2H, CH ₂)	252 (3%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 254 (2, M ⁺ , ^{35,37} Cl), 181 (2, M ⁺ - C ₂ H ₅ NCO), 73 (23, SiMe ₃ ⁺)
3	7.8	14	5.6 (42)	70/0.1 45	0.27 (s; 9H, SiMe ₃), 1.38 (d; 6H, 2 CH ₃), 3.94 (m; 1H, CH)	266 (11%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 268 (7, M ⁺ , ^{35,37} Cl), 224 (44, M ⁺ - C ₃ H ₆), 181 (1, M ⁺ - C ₃ H ₇ NCO), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
4	8.5	15	5.1 (36)	76/0.1	0.28 (s; 9H, SiMe ₃), 0.85 - 1.90 (m; 7H, CH ₃ CH ₂ CH ₂), 3.37 (t; 2H, NCH ₂)	280 (14%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 282 (10, M ⁺ , ^{35,37} Cl), 223 (17, M ⁺ - C ₄ H ₉), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
5	8.5	16	5.6 (40)	80/0.05 39	0.28 (s; 9H, SiMe ₃), 0.92 (t; 3H, CH ₃), 1.38 (d; 3H, CH ₃), 1.55 - 2.05 (m; 2H, CH ₂), 3.65 (m; 1H, N-CH)	280 (4%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 282 (3, M ⁺ , ^{35,37} Cl), 181 (4, M ⁺ - C ₄ H ₉ NCO), 73 (100, SiMe ₃ ⁺), 57 (22, C ₄ H ₉ ⁺)
6	8.5	17	6.3 (45)	64/0.05 45	0.25 (s; 9H, SiMe ₃), 1.48 (s; 9H, t-C ₄ H ₉)	280 (1%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 265 (0.5, M ⁺ - CH ₃), 181 (2, M ⁺ - C ₄ H ₉ NCO), 73 (100, SiMe ₃ ⁺), 57 (83, C ₄ H ₉ ⁺)
7	9.8	18	4.3 (28)	95/0.07	0.28 (s; 9H, SiMe ₃), 0.95 - 2.20 (m; 10H, C ₆ H ₁₀), 3.50 (br s; 1H, N-CH)	306 (4%, M ⁺ , ³⁵ Cl), 181 (4, M ⁺ - C ₆ H ₁₁ NCO), 83 (70, C ₆ H ₁₁ ⁺), 73 (100, SiMe ₃ ⁺)
2	7.1	19	2.6 (15)	70/0.01 39	0.30 (s; 9H, SiMe ₃), 1.25 (t; 3H, CH ₃), 3.38 (q; 2H, CH ₂)	340 (26%, M ⁺ , ⁷⁹ Br), 325 (7, M ⁺ - CH ₃), 73 (98, SiMe ₃ ⁺), 29 (45, C ₂ H ₅ ⁺)
6	8.5	20	5.1 (28)	85/0.05 50	0.28 (s; 9H, SiMe ₃), 1.49 (s; 9H, t-C ₄ H ₉)	368 (8%, M ⁺ , ⁷⁹ Br), 353 (M ⁺ - CH ₃), 73 (100, SiMe ₃ ⁺), 57 (98, C ₄ H ₉ ⁺)
6	8.5	21	3.0 (23)	56/0.2	0.25 (s; 9H, SiMe ₃), 1.37 (s; 9H, t-C ₄ H ₉), 2.01 (s; 3H, CH ₃)	260 (6%, M ⁺), 245 (1, M ⁺ - CH ₃), 90 (85, Cl(CH ₃)C=C=O ⁻), 73 (95, SiMe ₃ ⁺), 57 (75, C ₄ H ₉ ⁺)

Tab. 4. 1-Alkyl-3-halogen-4-imino-2-azetidinone 22 - 31

4-(Silylimino)- 2-azetidinone Nr.	g	Nr.	Ausb. [g] (%)	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	4-Imino-2-azetidinone Umkrist. aus	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
12	11.9	22	3.5 (42)	79	Benzol/Hexan (1:4)	C ₄ H ₆ Cl ₂ N ₂ O (167.0)	Ber. 28.78 2.41 16.77 Gef. 28.58 2.45 16.72
13	12.7	23	4.5 (50)	62	Benzol/Hexan (1:4)	C ₃ H ₆ Cl ₂ N ₂ O (181.0)	Ber. 33.18 3.34 15.47 Gef. 33.19 3.37 15.61
14	13.4	24	5.2 (53)	70	Dioxan/Hexan (1:5)	C ₆ H ₈ Cl ₂ N ₂ O (195.1)	Ber. 36.95 4.13 14.36 Gef. 36.96 4.17 14.39
15	14.1	25	7.5 (72)	— (86/0.1) ^{a)}	—	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O (209.1)	Ber. 40.21 4.82 13.40 Gef. 40.18 4.92 13.66
16	14.1	26	4.7 (45)	32 (52/0.01)	erstarrt nach dem Destillieren	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O (209.1)	Ber. 40.21 4.82 13.40 Gef. 40.43 4.85 13.73
17	14.1	27	4.5 (43)	105	Dioxan/Hexan (1:5)	C ₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O (209.1)	Ber. 40.21 4.82 13.40 Gef. 40.01 4.88 13.40
18	15.4	28	5.5 (47)	79	Benzol/Hexan (1:4)	C ₉ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O (235.1)	Ber. 45.98 5.14 11.91 Gef. 45.98 5.14 12.07
19	17.1	29	4.9 (35)	99	Benzol/Hexan (1:3)	C ₅ H ₆ Br ₂ N ₂ O (269.9)	Ber. 22.25 2.24 10.38 Gef. 22.27 2.36 10.70
20	18.5	30	6.6 (43)	69	Benzol/Hexan (1:4)	C ₇ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O (298.0)	Ber. 28.22 3.38 9.40 Gef. 28.45 3.42 9.69
21	13.0	31	6.6 (69)	60	Petrolether (60 - 80 °C)	C ₈ H ₁₃ ClN ₂ O (188.7)	Ber. 50.93 6.95 14.85 Gef. 50.52 6.94 14.84

a) n_D²⁰ = 1.4744.

Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der 1-Alkyl-3-halogen-4-imino-2-azetidione 22 – 31

Nr.	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 , δ -Werte	MS (70 eV) m/e
22	2.98 (s; 3H, CH_3), 6.95 (br s; 1H, NH)	166 (0.8%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 110 (20, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CO}^+$), 28 (50, CO^+)
23	1.28 (t; 3H, CH_3), 3.35 (q; 2H, CH_2), 7.15 (br s; 1H, NH)	180 (0.2%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 165 (8, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 29 (85, C_2H_5^+)
24	1.35 (d; 6H, 2 CH_3), 4.25 (m; 1H, CH), 6.90 (br s; 1H, NH)	194 (0.1%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 179 (6, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 110 (5, $\text{Cl}_2\text{CC}=\text{O}^+$), 43 (100, C_3H_7^+)
25	0.98 (t; 3H, CH_3), 1.20 – 1.95 (m; 4H, $(\text{CH}_2)_2$), 3.50 (t; 2H, NCH_2), 6.90 (br s; 1H, NH)	208 (0.1%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 193 (0.1, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 110 (6, $\text{Cl}_2\text{CC}=\text{O}^+$), 57 (100, C_4H_9^+)
26	1.00 (t; 3H, CH_3), 1.30 (d; 3H, CH_3), 1.70 (m; 2H, CH_2), 4.05 (m; 1H, CH), 6.85 (br s; 1H, NH)	208 (1%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 193 (9.5, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 110 (28, $\text{Cl}_2\text{CC}=\text{O}^+$), 57 (95, C_4H_9^+)
27	1.45 (s; 9H, $t\text{-C}_4\text{H}_9$), 6.50 (br s; 1H, NH)	208 (1%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 193 (25, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 110 (5, $\text{Cl}_2\text{CC}=\text{O}^+$), 57 (100, C_4H_9^+)
28	1.10 – 2.40 (m; 10H, C_6H_{10}), 3.55 (br s; 1H, CH), 6.85 (br s; 1H, NH)	234 (0.1%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 83 (100, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$), 67 (17), 55 (60), 41 (33)
29	1.28 (t; 3H, CH_3), 3.45 (q, 2H, CH_2), 6.65 (br s; 1H, NH)	268 (0.1%, $\text{M}^{+ \cdot 79}\text{Br}$), 253 (0.1, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 197 (1), 72 (100), 29 (12, C_2H_5)
30	1.42 (s; 9H, $t\text{-C}_4\text{H}_9$), 6.30 (br s; 1H, NH)	296 (0.1%, $\text{M}^{+ \cdot 79}\text{Br}$), 281 (2, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 198 (4, $\text{Br}_2\text{CC}=\text{O}^+$), 57 (100, C_4H_9^+)
31	1.37 (s; 9H, $t\text{-C}_4\text{H}_9$), 2.07 (s; 3H, CH_3), 6.35 (br s; 1H, NH)	188 (0.5%, $\text{M}^{+ \cdot 35}\text{Cl}$), 173 (2, $\text{M}^{+ \cdot}$ – CH_3), 132 (100, $\text{M}^{+ \cdot}$ – C_4H_9), 90 (42, $\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{CC}=\text{O}^+$), 57 (95, C_4H_9^+)

und bei etwa 5°C 6.35 g (50 mmol) Oxalsäure-dichlorid (bei **3** und **7** gelöst in 100 ml Acetonitril, bei **4** und **6** in 100 ml Dioxan, bei **8** in 100 ml Benzol) zugefügt. Nach 1 h wird die jeweilige Reaktionsmischung mit 20 g Eis/Wasser hydrolysiert, i. Vak. zur Trockne eingedampft und umkristallisiert.

33: Ausb. 6.0 g (77%); Schmp. 92°C (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_6H_8N_2O_3$ (156.2) Ber. C 46.15 H 5.16 N 17.94 Gef. C 45.92 H 5.02 N 18.25

34: Ausb. 5.5 g (65%); Schmp. 97°C (aus Tetrachlorkohlenstoff).

35: Ausb. 6.0 g (70%); Schmp. 127°C (aus Tetrachlorkohlenstoff).

$C_7H_{10}N_2O_3$ (170.2) Ber. C 49.41 H 5.92 N 16.47

34: Gef. C 49.51 H 5.88 N 16.60

35: Gef. C 49.62 H 5.76 N 16.34

36: Ausb. 7.5 g (84%); Schmp. 186°C (aus Ethanol).

$C_9H_{12}N_2O_3$ (196.2) Ber. C 55.09 H 6.16 N 14.28 Gef. C 54.79 H 6.27 N 14.62

37: Ausb 7.2 g (71%); Schmp. 169°C (aus Ethanol/Wasser) (Lit.²³) 167 – 169°C).

$C_{10}H_8N_2O_3$ (204.2) Ber. C 58.82 H 3.94 N 13.72 Gef. C 58.63 H 3.89 N 13.70

l-Butyl- (**38**) und *l*-Benzylbarbitursäure (**39**): Zur Lösung von 8.5 g **4** bzw. 10.2 g **8** (jeweils 50 mmol) in 100 ml absol. Dioxan gibt man innerhalb 1 h eine Lösung von 7.05 g (50 mmol) Malonsäure-dichlorid in 100 ml absol. Dioxan tropfenweise hinzu. Nach weiteren 30 min wird das Reaktionsgemisch mit 20 ml Wasser unter Kühlung hydrolysiert und i. Vak. zur Trockne gedampft. Bei **38** bleibt ein Öl zurück, während bei **39** der Rückstand fest ist. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man in beiden Fällen farblose Nadeln.

38: Ausb. 3.5 g (38%); Schmp. 137°C (Lit.²⁴) 138°C).

39: Ausb. 3.9 g (36%); Schmp. 148 – 150°C (Lit.²⁴) 124 – 150°C).

N,N'-Dibutyl-*N,N'*-dicyan- (**40**) und *N,N'*-Di-*sec*-butyl-*N,N'*-dicyansuccindiamid (**41**): 8.5 g (50 mmol) **4** bzw. **5** werden in 150 ml trockenem Dioxan gelöst und unter Rühren 7.75 g (50 mmol) Bernsteinsäure-dichlorid in 100 ml trockenem Dioxan zugetropft. Nach 1 h fügt man 20 g Wasser hinzu und dampft zur Trockne ein. Das jeweils zurückbleibende Öl wird aus Methanol/Ligroin (1:1) umkristallisiert.

40: Ausb. 2.5 g (36%); Schmp. 33°C.

41: Ausb. 2.0 g (29%); Schmp. 51°C.

$C_{14}H_{22}N_4O_2$ (278.4) Ber. C 60.36 H 7.97 N 20.12

40: Gef. C 59.77 H 7.89 N 19.60

41: Gef. C 60.27 H 7.90 N 20.13

1) LXXXIV. Mitteilung über siliciumorganische Verbindungen; LXXXIII. Mitteilung: *L. Birkofer* und *A. Kopp*, *J. Organomet. Chem.* **264**, 87 (1984).

2) III. Mitteilung über β-Lactame; II. Mitteilung: *L. Birkofer* und *J. Schramm*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 760.

3) *C. Metzger* und *J. Kurz*, *Chem. Ber.* **104**, 50 (1971).

4) *W. T. Brady* und *E. D. Dorsey*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1638.

5) *W. T. Brady*, *E. D. Dorsey* und *F. H. Parry*, *J. Org. Chem.* **34**, 2846 (1969).

6) *W. T. Brady* und *E. D. Dorsey*, *J. Org. Chem.* **35**, 2732 (1970).

7) *H. B. Kagan* und *J. L. Luche*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3093.

8) *R. Huisgen*, *B. A. Davis* und *M. Morikawa*, *Angew. Chem.* **80**, 802 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 826 (1968).

- ⁹⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 195.
- ¹⁰⁾ H. D. Stachel, *Angew. Chem.* **71**, 246 (1959).
- ¹¹⁾ R. O. Sauer und R. H. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 241 (1946).
- ¹²⁾ I. Ruppert, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1987.
- ¹³⁾ L. Birkofer und D. Brokmeier, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1325.
- ¹⁴⁾ E. W. Abel, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4933.
- ¹⁵⁾ E. W. Abel und G. R. Willey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1528.
- ¹⁶⁾ R. M. Pike, *J. Org. Chem.* **26**, 232 (1961).
- ¹⁷⁾ K. Rühlmann, *J. Prakt. Chem.* **16** [4], 172 (1962).
- ¹⁸⁾ D. Mjörne, *Sven. Kem. Tidskr.* **62**, 120 (1950) [*Chem. Abstr.* **44**, 9342^d (1950)].
- ¹⁹⁾ W. T. Brady, H. G. Liddell und W. L. Vaughn, *J. Org. Chem.* **31**, 626 (1966).
- ²⁰⁾ M. T. Brady, *J. Org. Chem.* **31**, 2676 (1966).
- ²¹⁾ O. Hromotka, L. H. Schlager und F. Sauter, *Monatsh. Chem.* **88**, 234 (1957).
- ²²⁾ E. Schmidt, W. Striewsky und F. Hitzler, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 222 (1948).
- ²³⁾ H. Biltz und E. Topp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **46**, 1387 (1913).
- ²⁴⁾ G. Brückmann und S. D. Isaacs, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 390 (1949).

[286/83]