

Synthesen von Heterocyclen, 62. Mitt.:

Über Reaktionen mit Betain

Von

E. Ziegler, Helga Wittmann und F. Orlinger

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 10. Oktober 1964)

Beim Erhitzen von Betain mit Phenylisocyanat (1:2) auf 140—160° entsteht Diphenylimidazolidin-dion-(2,4) (I).

Diphenylimidazolidine-dion-2,4 (I) was obtained by the reaction of betaine with phenylisocyanate (1:2) at 140—160°.

Dimethylaminoessigsäure-methylbetain, das allgemein als „Betaïn“ bezeichnet wird, ist eine in der Natur weit verbreitete Verbindung. Über ihre chemischen Eigenschaften ist bisher erstaunlich wenig bekannt geworden, wie aus der einschlägigen Literatur zu ersehen ist. So hat z. B. Willstätter¹ beobachtet, daß beim Erhitzen des Betaïns auf 300° (Schmp. 293°) eine Umlagerung zum Dimethylaminoessigsäure-methylester einsetzt. Staněk² teilt hingegen mit, daß sich aus Betaïn bei 290° neben CO₂ und (CH₃)₃N Huminsubstanzen und ein nicht näher identifizierter Körper bilden. In konz. H₂SO₄ bei 120—130° wird Betaïn nicht oder nur unbedeutend angegriffen, wie ebenfalls vom oben genannten Autor³ beobachtet wurde. Von Bedeutung mag noch die Umsetzung des Betains mit aromatischen prim. und sek. Aminen⁴ sein, wobei sich Mono-N-methyl-Verbindungen und Arylaminoaceto-arylamide bilden.

Daher war die von uns gemachte Beobachtung überraschend, daß Betaïn schon bei relativ tiefen Temperaturen (140—160°) mit Phenylisocyanat heftig unter Entbindung von CO₂ und N(CH₃)₃ zu 1,3-Di-

¹ R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 584 (1902).

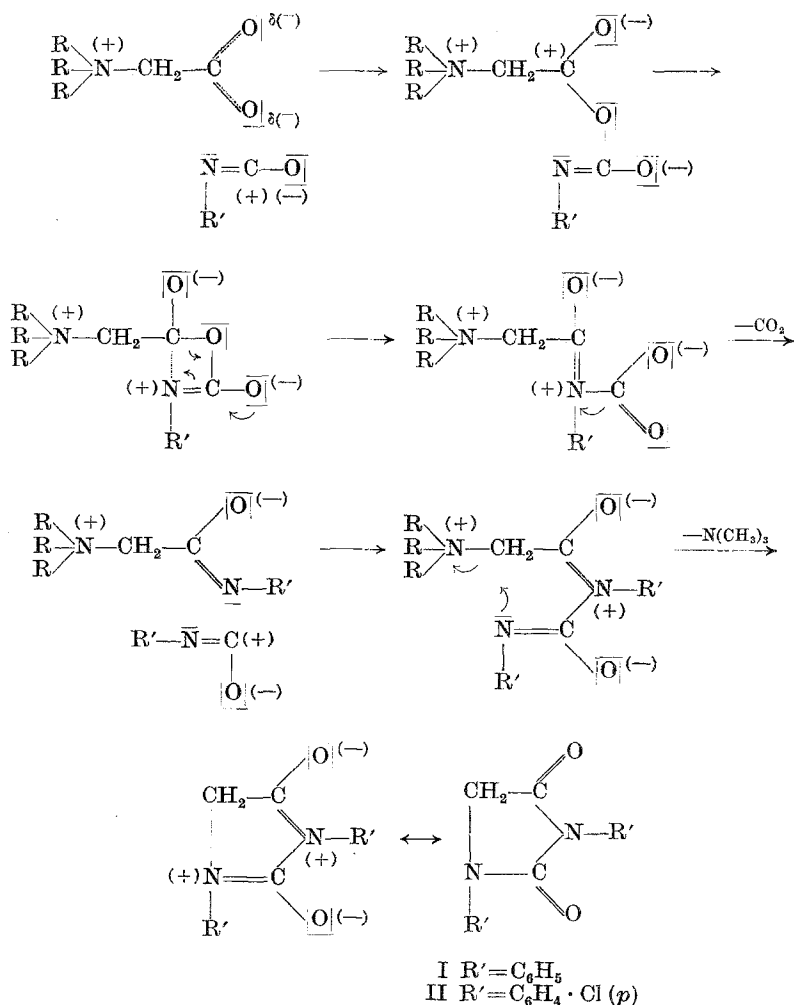
² Vl. Staněk, Chem. Zbl. **1903** II, 34.

³ Vl. Staněk, Chem. Zbl. **1902** I, 1050.

⁴ F. Challenger, P. Taylor und B. Taylor, J. Chem. Soc. [London] **1942**, 48.

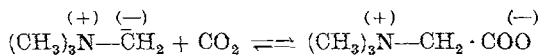
phenylimidazolidin-dion-(2,4) reagiert. Dabei müssen 2 Moleküle Phenylisocyanat und 1 Molekül Betain zusammengetreten sein, wobei vom letzteren im Reaktionsprodukt lediglich die CH_2 -Gruppe verblieben ist. Die Konstitution des Endproduktes ergibt sich aus der Identität mit einem Präparat, das auf anderem Wege bereits von *Gulbins, Roth* und *Hamann*⁵ hergestellt worden ist.

Soweit wir feststellen konnten, wird bei dieser eigenartigen Reaktion vorerst CO_2 und dann erst $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ abgespalten. Daraus kann vielleicht auf folgenden Reaktionsmechanismus geschlossen werden:



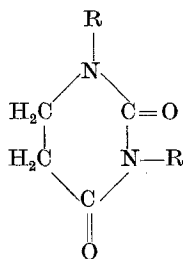
⁵ K. Gulbins, M. Roth und K. Hamann, Angew. Chem. **73**, 434 (1961).

Aus welchen Teilen der Reaktionspartner das entstehende CO_2 stammt, wird wohl nur durch den Einsatz markierter Komponenten festzustellen sein. Es könnte das CO_2 auch nur aus dem Betaïn gebildet werden, was die Entstehung des Trimethylammoniummethylds zur Folge hätte. Dieser Vorgang wäre eine Umkehr der von Weygand⁶ aufgefundenen Reaktion zwischen dem genannten Ylid und CO_2 zum Betaïn.



Schließlich könnte dieses Ylid in $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und in das Carben $|\text{CH}_2$ zerfallen, welches letztlich mit Phenylisocyanat zu I reagiert. An Stelle von Phenylisocyanat kann auch p-Chlorphenylisocyanat eingesetzt werden.

Aus α -Naphthylisocyanat und β -Propiobetaïn entsteht ein Produkt, das auf Grund der Elementaranalyse aus zwei Isocyanatbausteinen und einer Äthylengruppe zusammengesetzt ist und dem voraussichtlich die Struktur eines 1,3-Dinaphthyl-4,5-dihydrouracils zukommt.



III: $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$

Die vorliegende Arbeit wurde von der J. R. Geigy AG, Basel, unterstützt. Herrn Dr. E. Renk danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. 1,3-Diphenylimidazolidin-dion-(2,4) (I)

Zu einer Suspension von 2,5 g Betaïn in 20 ml Dekalin läßt man bei 160° unter Rühren 5 g Phenylisocyanat zutropfen. Bald entwickelt sich CO_2 und später auch Trimethylamin. Nach 4 Stdn. wird die gelb gefärbte Reaktionslösung von teilweise harzigen Produkten durch Filtration in der Hitze befreit. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen Kristalle ab. Farblose Blättchen aus Alkohol. Schmp. 135° . Ausb. 82% d. Th.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 71,41, H 4,79, N 11,10. Gef. C 71,73, H 4,85, N 11,04.

Vermindert man die Reaktionszeit auf 2 Stdn., so sinkt die Ausbeute auf 57% d. Th. ab. Ebenfalls kleinere Ausbeuten werden mit Xylol (Sdp. 140°) als Lösungsmittel gefunden (48% d. Th.). Setzt man die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 um, so erhält man nur 27% d. Th. an I.

⁶ F. Weygand, H. Daniel und A. Schroll, Chem. Ber. **97**, 1217 (1964).

2. 1,3-Di-[*p*-chlorphenyl]-imidazolidin-dion-(2,4) (II)

1 g Betaïn und 2,06 g *p*-Chlorphenylisocyanat werden in 10 ml eines hochsiedenden Benzingemisches erhitzt, wobei ab 150° CO₂ und bei 180° Trimethylamin entweichen. Man hält die Temp. 2 Stdn. auf 180° und isoliert nach dem Abkühlen das farblose Rohprodukt, welches nach Auskochen mit Aceton 0,5 g II ergibt. Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 188°; Ausb. 23% d. Th.

C₁₅H₁₀Cl₂N₂O₂. Ber. C 56,10, H 3,14, N 8,72, Cl 22,08.

Gef. C 56,32, H 3,30, N 8,82, Cl 21,88.

3. 1,3-Dinaphthyl-4,5-dihydrouracil (III)

Man erhitzt ein Gemisch von 1,5 g β-Propiobetain und 3,87 g α-Naphthylisocyanat langsam auf 120° und hält bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei dieser Temp. Der erkaltete Ansatz wird in Nitrobenzol aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat fällt durch Zusatz von Benzol ein farbloses Produkt an, welches aus *n*-Butanol oder Dekalin in farblosen Spießen vom Schmp. 321° kristallisiert. Ausb. 17% d. Th.

C₂₄H₁₈N₂O₂. Ber. C 78,76, H 4,95, N 7,65. Gef. C 78,38, H 4,81, N 7,61.