

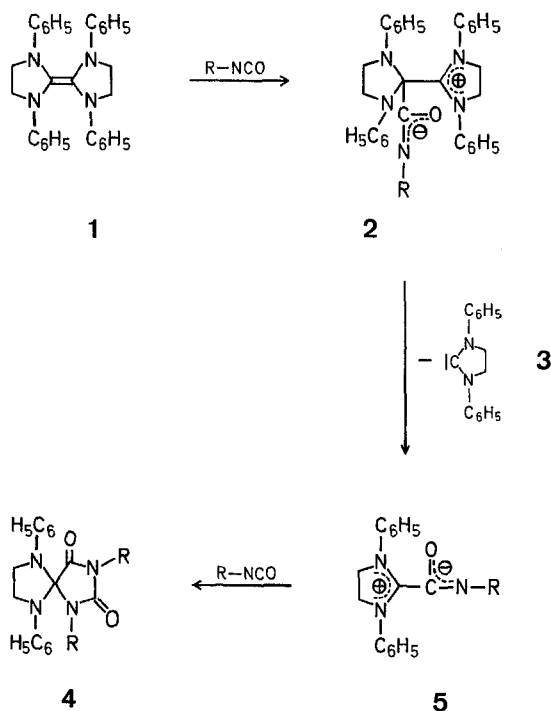
COMMUNICATIONS

1,3,6,9-Tetraaza-spiro[4.4]nonane aus Bi-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] und Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten

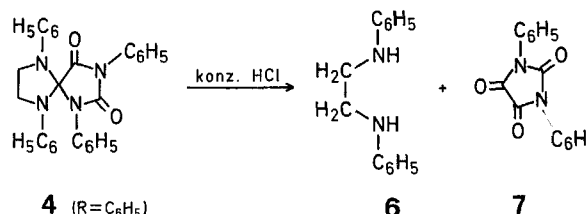
Manfred REGITZ und Jürgen HÖCKER

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-66 Saarbrücken 11

Die Umsetzung von Bi-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**1**)^{1,2} mit Isocyanaten im Molverhältnis 1:4 liefert analog einer schon beschriebenen Reaktion der entsprechenden 1,3-Diäthyl-Verbindung mit Phenylisothiocyanat³ unter Spaltung der elektronenreichen Doppelbindung die Tetraaza-spiro[4.4]nonane **4a-g** (2,4-Dioxo-imidazolidin-(5-spiro-2)-1,3-diphenyl-imidazolidine; siehe Tab. 1). Da sich unter unseren Reaktionsbedingungen eine Dissoziation von **1** in nucleophile Carbene (**3**) nicht nachweisen ließ², nehmen wir als einleitenden Reaktionsschritt die Bildung von **2** an. Bei dessen spontanem Zerfall entsteht **3** auf „reaktivem“ Wege neben dem Dipol **5**⁴, dessen rasche Cycloaddition an weiteres Isocyanat zur Spiroverbindung **4** führt. Ob das Carben **3** mit dem Isocyanat die gleiche Reaktionsfolge zu **4** eingeht oder über das Dimere **1** abreagiert, sei dahingestellt:



Mit Formel **4** der Cycloaddukte stehen die analytischen und spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1) im Einklang⁵ sowie eine exemplarisch mit **4d** durchgeführte saure Hydrolyse (konz. Salzsäure, 80°), die 1,2-Dianilino-äthan (**6**) und Diphenyl-parabansäure (**7**) zu 63 bzw. 83% liefert:



Tab. 1. 2,4-Dioxo-6,9-diphenyl-1,3,6,9-tetraaza-spiro[4.4]nonane (**4**)

R	Ausbeute [%]	F	IR (KBr), CO [cm ⁻¹]	NMR (CDCl ₃), δ _{CH₂} -7,8 [ppm]
a -CH ₃	87	173–174°	1761, 1706	3.78 (m)
b -CH ₂ -CH=CH ₂	85	143°	1773, 1721	3.80 (m) ^a
c -C ₆ H ₅	94	198°	1779, 1718	3.79 (s)
d -C ₆ H ₅	87	245–248°	1799, 1742	3.71 (m)
e -C ₆ H ₄ -Cl ^b	83	201–206°	1795, 1739	3.70 (m)
f -C ₆ H ₄ -NO ₂ ^b	58	198°	1797, 1745	3.90 (m)
g -C ₆ H ₄ -OCH ₃ ^b	89	226–229°	1792, 1739	3.60 (m)

^a Überlagert mit den aliphatischen Protonen der Allyl-Gruppe.

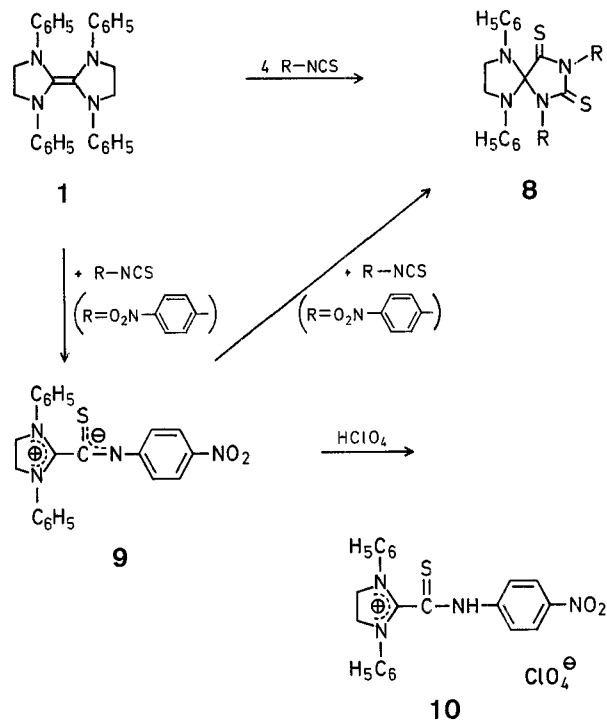
^b Es werden entsprechende Acylazide eingesetzt, die sich unter den Reaktionsbedingungen in Isocyanate umlagern.

Tab. 2. 2,4-Di-thiono-6,9-diphenyl-1,3,6,9-tetraaza-spiro[4.4]nonane (**8**)

R	Ausbeute [%]	F	NMR (CDCl ₃), δ _{CH₂} -7,8 [ppm]
a -CH ₃	87	176°	3.92 (m)
b -CH ₂ -CH=CH ₂	95	97°	3.95 (m) ^a
c -C ₆ H ₅	71	180–181°	3.86 (m)
d -CH ₂ -C ₆ H ₅	83	119°	3.75 (m)
e -C ₆ H ₅	96	201–204°	3.65 (m)
f -C ₆ H ₄ -CH ₃	92	172–174°	3.46 (m)
g -C ₆ H ₄ -NO ₂	93	184–185°	3.80 (m)
h -C ₆ H ₄ -OCH ₃	93	196–198°	3.63 (m)

^a Überlagert mit den aliphatischen Protonen der Allylgruppe.

Analoge Ergebnisse werden bei der 4:1-Umsetzung von Isothiocyanaten mit dem Olefin **1** erzielt; in einheitlicher Reaktion entstehen 2,4-Dithiono-6,9-diphenyl-1,3,6,9-tetraaza-spiro[4.4]nonane (**8a–h**) (siehe Tab. 2). Die Isolierung der Dipol-Stufe **9** neben **8g** gelingt im Fall der 2:1-Umsetzung mit 4-Nitro-phenylisothiocyanat (gelbe Kristalle, F: 216–218°, Chloroform/Äther)⁵. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) von **9** erscheinen die Protonen des Imidazolinium-Ringes infolge verringerter Abschirmung bei tieferem Feld ($\delta = 4.5$ ppm) als bei den Imidazolidinen (siehe Tab. 1 und 2).



Der Dipol addiert glatt Perchlorsäure zum Imidazolinium-perchlorat **10** (orange Kristalle, F: 203–205°; IR (KBr): NH-Absorption bei 3215 und 3247 cm⁻¹); mit 4-Nitrophenylisothiocyanat entsteht das Cycloaddukt **8g**. Auch Phenylisocyanat (F: 207–209°), Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester (F: 141–143°) und Dibenzoyl-acetylen (F: 185°) als Dipolarophile liefern Cycloaddukte.

2,4-Dioxo-1,3-diallyl-6,9-diphenyl-1,3,6,9-tetraaza-spiro[4.4]nonan (4b): Allyl-isocyanat (1,66 g, 20 mmol) und Bi-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliiden-(2)] (**1**; 2,22 g, 5 mmol) werden in absol. Toluol (20 ml) unter Stickstoff 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Kühlen auf 0° und Anreiben liefert 3,0 g reines **4b**; aus dem Filtrat erhält

man nach Eindampfen, Aufnehmen in Chloroform und Zusatz von Äther weitere 0,3 g Spiroverbindung; Gesamtausbeute: 3,3 g (85%) **4b**; aus Toluol farblose Blättchen, F: 143°.

2,4-Dithiono-1,3,6,9-tetraphenyl-1,3,6,9-tetraaza-spiro[4.4]nonan (8e): Phenylisothiocyanat (2,70 g, 20 mmol) und Bi-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliiden-(2)] (**1**; 2,22 g, 5 mmol) werden in absol. Toluol (20 ml) unter Stickstoff 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog der vorstehenden Arbeitsvorschrift ergibt 4,7 g (96%) **8e**. Durch Lösen in Chloroform und Zusatz von Äther erhält man gelbe Nadeln; F: 201–204°.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Eingang: 6. April 1970

¹ Zur Reaktivität von **1** siehe: B. LACHMANN, H. W. WANZLICK, Liebigs Ann. Chem. **729**, 27 (1969), und vorhergehende Arbeiten.

² Zusammenfassung:
N. WIBERG, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem., Internat. Edit. **7**, 766 (1968).
R. W. HOFFMANN, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Internat. Edit. **7**, 754 (1968).

³ H. E. WINBERG, D. D. COFFMAN, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2776 (1965); dort ist auch die Dipol-Bildung aus Bi-[1,3-diäthyl-imidazolidinyliiden-(2)] und Schwefelkohlenstoff bzw. Phenylisothiocyanat beschrieben.

⁴ Zum Zerfallsmechanismus von **1** mit Elektrophilen siehe D. M. LEMAL, R. A. LOVALD, K. J. KAWANO, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2518 (1964).

⁵ **4a** und **4g** zeigen darüber hinaus, wie die vorgesehene Struktur verlangt, zwei verschiedene CH₃-Signale im NMR-Spektrum (CDCl₃): $\delta = 2.69$ bzw. 2.87 und 3.23 bzw. 3.88 ppm.