

4,6-Bis[dialkylamino]-2-oxo-2*H*-1,3,5-oxadiazine

Rudolf GOMPPER, Friedrich TOWAE

Institut für Organische Chemie der Universität München, D-8
München 2, Karlstraße 23

Nur wenige 2-Oxo-2*H*-1,3,5-oxadiazine sind bisher beschrieben^{1, 2, 3}. 4,6-Bis[dialkylamino]-2-oxo-2*H*-1,3,5-oxadiazine (**2**) lassen sich durch Umsetzung der bekannten Guanidinium-Salze **1** (hergestellt aus Dialkylcyanamiden und Chlorwasserstoff⁴) mit Natrium-hydrogencarbonat synthetisieren.

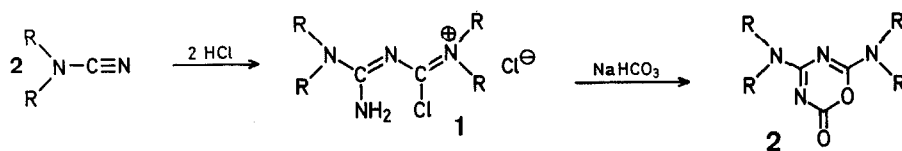
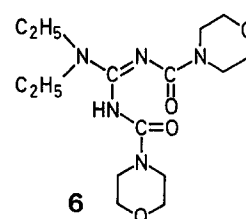
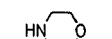
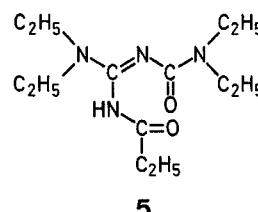
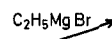
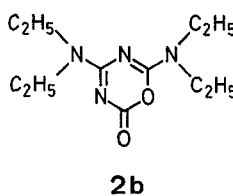
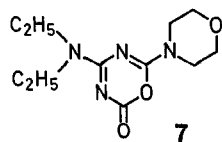
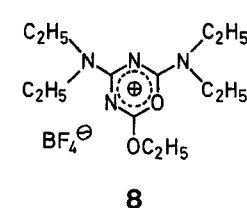
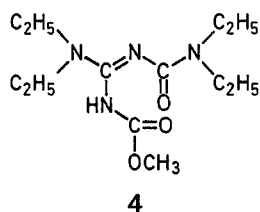
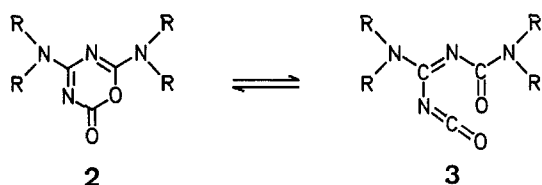


Tabelle. 4,6-Bis[dialkylamino]-2-oxo-2H-1,3,5-oxadiazine (**2**) aus *N*-(Chlorodialkylaminomethylen)-*N*',*N*'-dialkylguanidinium-chloriden (**1**).

—NR ₂	Ausbeute %	F	Bruttoformel	Analysenwerte
a	78	161–162°	C ₇ H ₁₂ N ₄ O ₂ (184.2)	ber. C 45.64 H 6.58 N 30.40 gef. 45.64 6.66 29.65
b	83	109–110°	C ₁₁ H ₂₀ N ₄ O ₂ (240.3)	ber. C 54.97 H 8.41 N 23.30 gef. 54.91 8.56 23.32
c	45	222–223°	C ₁₅ H ₂₈ N ₄ O ₂ (296.4)	ber. C 60.77 H 9.54 N 18.89 gef. 61.04 9.59 18.28
d	78	203–204°	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₄ (268.3)	ber. C 49.72 H 6.22 N 20.64 gef. 49.25 6.02 20.87
e	71	155–157°	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ O ₂ (264.3)	ber. C 59.07 H 7.64 N 21.19 gef. 59.51 7.76 21.52
f	53	94–95°	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₂ (236.3)	ber. C 55.91 H 6.84 N 23.70 gef. 56.36 7.09 23.92

Verbindung **2a** zeigt eine charakteristische I.R.-Bande bei 1765 cm⁻¹; die Methyl-Protonen erscheinen im ¹H-N.M.R.-Spektrum (CDCl₃) als zwei Singulett bei δ=3.10 und 3.16 ppm.

Nucleophile Additionen an die 2-Oxo-1,3,5-oxadiazine **2** verlaufen möglicherweise über die Isocyanate **3**. Durch Gasphasen-Pyrolyse (560°, 10⁻⁴ torr) läßt sich **3c** als sehr instabiles Produkt herstellen und durch das I.R.-Spektrum (Kumulen-Bande bei 2240 cm⁻¹) charakterisieren. Ähnliche Reaktionen werden auch bei α-Pyronen und 1,3-Oxazinonen diskutiert⁵⁻⁸.



Die Umsetzung von **2b** mit Methanol, Äthylmagnesium-bromid bzw. Morpholin führt zu den Guanidin-Derivaten **4**, **5** und **6**. Verbindung **6** entsteht wahrscheinlich über das intermediär gebildete 2-Oxo-2H-1,3,5-oxadiazin **7**. Die Strukturen von **4**, **5** und **6** sind durch unabhängige Synthesen gesichert.

Durch Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat entsteht aus **2b** das 1,3,5-Oxadiazinium-Salz **8**.

Die 2-Oxo-2H-1,3,5-oxadiazine sind potentielle Ausgangsstoffe für die Synthese von 1,3-Diazet-Derivaten (1,3-Diazacyclobutadiene).

4,6-Bis[diäthylamino]-2-oxo-2H-1,3,5-oxadiazin (**2b**):

Zu einer Lösung von *N*-(Chlorodiäthylaminomethylen)-*N*',*N*'-diäthylguanidinium-chlorid (**1b**; 26.9 g) in Dichloromethan (200 ml) läßt man unter starkem Rühren eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (17 g) in Wasser (200 ml) tropfen. Nach ~4 h

ist die Gas-Entwicklung beendet. Die organische Schicht wird abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgedampft, wobei **2b** auskristallisiert; Zugabe von Äther vervollständigt die Abscheidung. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert; Ausbeute: 19.9 g (83%); farblose Quader. F: 109–110°.

***N,N*-Diäthyl-*N''*-diäthylaminocarbonyl-*N'*-methoxycarbonylguanidin (4):**

Verbindung **2b** (2.4 g) wird 30 min in siedendem Methanol (50 ml) erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur entfernt und das zurückbleibende feste farblose Produkt in wenig Äther gelöst. Nach Zusatz von etwas Petroläther und Abkühlen auf -60° kristallisiert **4** in farblosen Quadern aus; Ausbeute: 2.6 g (95%); F: 93–95°.

$C_{12}H_{24}N_4O_3$	ber.	C 52.92	H 8.90	N 20.56
(272.3)	gef.	53.07	8.86	20.75

***N,N*-Diäthyl-*N''*-diäthylaminocarbonyl-*N'*-propanoylguanidin (5):**

Zu einer Lösung von Äthylmagnesium-bromid (0.01 mol) in absolutem Äther (100 ml) läßt man bei Raumtemperatur eine Lösung von Verbindung **2b** (2.4 g, 0.01 mol) in trockenem Benzol (25 ml) tropfen. Das Gemisch wird anschließend noch 30 min gerührt, mit 2*N* Schwefelsäure hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Petroläther angerieben; Ausbeute: 1.75 g (65%); farblose Nadelchen, F: 79–81°.

$C_{13}H_{26}N_4O_2$	ber.	C 57.74	H 9.71	N 20.71
(270.4)	gef.	57.99	9.69	20.72

***N,N'*-Bis[morpholinocarbonyl]-*N,N*-diäthylguanidin (6):**

Verbindung **2b** (2.4 g, 0.01 mol) wird zusammen mit Morpholin (1.75 g, 0.02 mol) in Benzol (100 ml) 1 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert; Ausbeute: 2.32 g (68%); farblose Nadeln, F: 113–114°.

$C_{15}H_{27}N_5O_4$	ber.	C 52.76	H 7.99	N 20.50
(341.4)	gef.	52.75	7.96	20.47

2-Äthoxy-4,6-bis[diäthylamino]-1,3,5-oxadiazinium-tetrafluoroborat (8):

Verbindung **2b** (1.2 g) wird unter Stickstoff mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat (0.95 g) verrieben. Die langsam erweichende Mischung wird 30 min auf $\sim 40^{\circ}$ erwärmt. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man **8** als leicht gelbliche, schlecht kristallisierende Masse.

Eingang: 14. Mai 1975

¹ D. S. Deorha, P. Gopla, *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 199 (1965).

² O. Tsuge, R. Mizuguchi, *Kogyo Kagaku Zasshi* **69**, 939 (1966); *C. A.* **66**, 85552 (1967).

³ I. Matsuda, K. Itoh, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. [C]* **1971**, 1870.

⁴ I. Hechenbleickner, *U.S.-Patent* 2768 204 (1956), American Cyanamid Co.; *C. A.* **51**, 16544 (1957).

⁵ W. H. Pirkle, L. H. McKendry, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1179 (1969).

⁶ A. Krantz, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4992 (1974).

⁷ H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem.* **84**, 107 (1972); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **11**, 128 (1972).

⁸ W. Steglich, E. Buschmann, O. Hollitzer, *Angew. Chem.* **86**, 596 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 533 (1974).