

Über die Reaktion 1,3-disubstituierter 2,2-Dichlor-4,5-imidazolidindione mit sek. Aminen

Helmut Gross* und Gerwalt Zinner

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
D-3300 Braunschweig, Beethovenstr. 55

Eingegangen am 14. März 1973

Nach der Umsetzung 1,3-disubstituierter 2,2-Dichlor-4,5-imidazolidindione (**2**) mit sek. Aminen lassen sich die Orthokohlensäurederivate **4**, die unsymmetrischen Harnstoffe **5** und Oxamide **6** oder alle drei Verbindungen nebeneinander nachweisen. Das ausschließliche Auftreten dieser Produkte bzw. ihr Mengenverhältnis zueinander hängt von der Art der Substituenten an den Stickstoffatomen des Imidazolidins und der Basizität der eingesetzten Amine ab.

Reaction of 1,3-Disubstituted 2,2-Dichloro-4,5-imidazolidindiones with sec. Amines

The reaction of 1,3-disubstituted 2,2-dichloro-4,5-imidazolidindiones (**2**) with sec. amines yields the orthocarbonic acid derivatives **4**, the unsymmetrical ureas **5** and oxamides **6**, or all three compounds together. The nature of the products and the proportion in which they are formed depend on the nature of the substituents at the nitrogen atoms of the imidazolidine and on the basicity of the amines used in the reaction.

Monocyclische Orthokohlensäureamide sind aus aliphatisch substituierten 2,2-Dichlor-4,5-imidazolidindionen und sek. Aminen dargestellt worden^{1,2)}. In einer analogen Reaktion erhielten wir bei der Umsetzung von 2,2-Dichlor-1,3-bis-(*p*-nitrophenyl)-4,5-imidazolidindion mit Piperidin ein Rohprodukt, in dem wir neben einem geringen Anteil des erwarteten Orthoderivates **4e** zwei Substanzen fanden, die anhand analytischer Daten und durch Vergleich mit authentischem Material als *N*-(*p*-Nitrophenylcarbamoyl)piperidin (**5e**) und das Oxamid-Derivat **6e** identifiziert wurden.

Das zunächst überraschende Ergebnis veranlaßte uns, die Umsetzungen von Addukten aus aliphatischen und aromatischen Carbodiimiden und Oxalylchlorid mit sek. Aminen unterschiedlicher Basizität vergleichend zu untersuchen. Als Carbodiimidderivate verwendeten wir Bis(*p*-nitrophenyl)-, Di-*o*-tolyl-, Dicyclohexyl- und Diisopropylcarbodiimid. Mit Ausnahme des 2,2-Dichlor-1,3-bis-(*p*-nitrophenyl)-4,5-imidazolidindions isolierten wir die Dichlorverbindungen wegen ihrer Neigung zur Hydrolyse nicht, sondern brachten sie unmittelbar in Lösung mit Morphinol, Piperidin und Pyrrolidin zur Reaktion.

¹⁾ H. D. Stachel, Angew. Chem. 73, 64 (1961).

²⁾ G. Zinner und R. Vollrath, Chem. Ber. 103, 766 (1970).

Erwiesen sich die nach Aufarbeiten verbleibenden Rückstände im Übersichts-chromatogramm als Substanzgemische³⁾, so erfolgte die Auftrennung durch fraktio-nierte Kristallisation oder mittels präparativer Schichtchromatographie. Die Tab. 1 zeigt, in welchen Anteilen die Orthoverbindungen **4**, die Harnstoffe **5** und die Oxamide **6** isoliert wurden.

Tab. 1. Gewichtsanteile (%) an **4**, **5** und **6** bei der Umsetzung der Dichlorimidazolidindione **2** mit Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin

R	Morpholin			Piperidin			Pyrrolidin		
	4	5	6	4	5	6	4	5	6
4-O ₂ N—C ₆ H ₄	90	(4)	(4) ^{a)}	4	45	27	—	—	—
2-H ₃ C—C ₆ H ₄	93	—	—	82	5	3	—	50	40
c-C ₆ H ₁₁	89	—	—	87	—	—	+ ^{b)}	<1	<1
i-C ₃ H ₇	89	—	—	88	—	—	50	<1	<1

a) **5** und **6** wurden hier nur einmal gefunden. Bei Wiederholungen entstand ausschließlich das Orthoderivat.

b) Das Orthoamid konnte nicht isoliert, sondern nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Ausbeuten lassen erkennen, daß sowohl die Substituenten an den Stickstoff-atomen des Imidazolidindions als auch die Basenstärke der Amine den Reaktions-verlauf beeinflussen: Mit zunehmend elektronenziehender Wirkung der Substituenten und steigender Basizität der eingesetzten Amine wird der Anteil der Orthoamide im Reaktionsgemisch geringer, während die unsymmetrischen Harnstoffe und Oxamide mengenmäßig überwiegen oder gar ausschließlich vorliegen. Bei weniger elektronen-ziehend wirkenden Substituenten und schwächer basischen Aminen ist eine Um-kehrung der Verhältnisse zu beobachten. Im Zusammenhang mit den quantitativen Unterschieden steht die Bildung der nichtcyclischen Produkte. Sie setzt die Öffnung der substituierten Imidazolidinringe voraus. Als Möglichkeit hierfür ist nur eine Umamidierung — durch nucleophilen Angriff des sek. Amins an einer der äquivalen-ten Carbonylgruppen — denkbar. Die hierbei entstehenden *N*-acylierten Zwischen-produkte zerfallen durch Hydrolyse in die unsymmetrischen Harnstoffe und Oxamide.

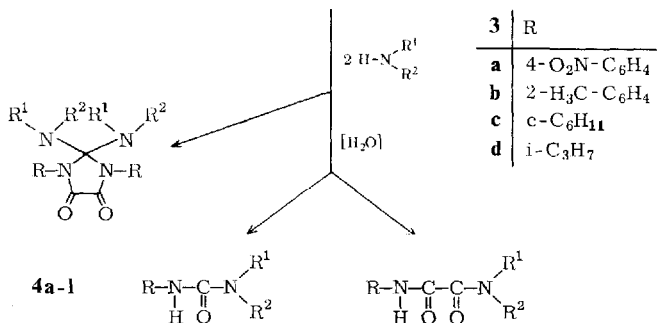
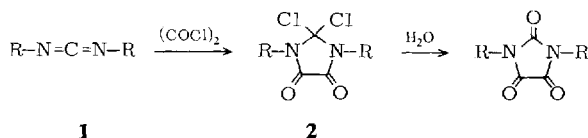
Bei dem Versuch, 1,3-Dicyclohexyl- und 1,3-Diisopropyl-2,2-dipyrrolidino-4,5-imidazolidindion (**4k,l**) aus Äthanol/Wasser kristallisieren zu lassen, wurden die Hydrolyseprodukte *N,N'*-Dicyclohexyl- bzw. *N,N'*-Diisopropylloxamid und die ent-sprechenden Parabansäuren erhalten. Das außerdem vermutete *N*-(Pyrrolidino-carbonyl)pyrrolidin wurde nicht gefunden.

Nach der Umsetzung von Di-*o*-tolylcarbodiimid mit Oxalylchlorid und Pyrrolidin isolierten wir neben **5j** und **6j** im Anteil von ca. 1% aus dem Rohprodukt eine Sub-stanz, der nach IR-, NMR- und massenspektroskopischen Untersuchungen und Ver-gleich mit den Spektren des 1,3-Diphenyl-2,4-bis(phenylimino)-1,3-diazetidins⁴⁾

³⁾ Die in der Dünnschichtchromatographie als Referenzsubstanzen verwendeten unsym-metrischen Harnstoffe wurden außer dem *N*-(*o*-Tolylcarbonyl)morpholin (**5b**), das sich durch Aminolyse des aus Chlorameisensäure-methylester und *o*-Toluidin erhaltenen Urethans mit Morpholin herstellen ließ, durch Addition der sek. Amine an die betreffenden Isocyanate synthetisiert. Die unsymmetrischen Oxamide erhielten wir durch Aminolyse der aus Oxalsäure-diäthylester und den prim. Aminen gebildeten Oxamidsäure-äthylester mit Morpholin, Piperidin und Pyrrolidin.

⁴⁾ R. Richter, Chem. Ber. **101**, 174 (1968).

wahrscheinlich die Struktur des 1,3-Di-*o*-tolyl-2,4-bis(*o*-tolylimino)-1,3-diazetidins zukommt. Das Ergebnis war reproduzierbar. Es ist bisher nicht geklärt, auf welcher Stufe der Reaktion die Vierring-Bildung erfolgte.



4-6	R	R ¹ R ² N	5a-l	6a-l
a	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Morpholino		
b	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	"		
c	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	"		
d	<i>i</i> -C ₃ H ₇	"		
e	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Piperidino		
f	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	"		
g	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	"		
h	<i>i</i> -C ₃ H ₇	"		
i	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Pyrrolidino		
j	2-H ₃ C-C ₆ H ₄	"		
k	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	"		
l	<i>i</i> -C ₃ H ₇	"		

$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

$\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$

Herrn Dr. H. M. Schiebel, Gesellschaft für molekularbiologische Forschung mbH in Stöckheim, verdanken wir die NMR- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Linström-Block, unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 700. NMR-Spektrum: HA-100 der Fa. Varian (in Deuteriochloroform gegen internes Tetramethylsilan). Massenspektren: MS 9 der Fa. AEI bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Dünnschichtchromatographie: für Übersichtschromatogramme: Polygram SIL G/UV 254 Fertigfolien der Fa. Macherey, Nagel & Co; für präparative Trennungen: Kieselgel HF 254 „Merck“, Schichtdicke 1.5 mm, Laufmittel Cyclohexan/Äthylacetat/Äther (40:20:20); Detektion: UV-Licht, J₂-Dampf.

Tab. 2. 1,3-Disubstituierte Parabansäuren **3a—d**

-parabansäure	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		IR (KBr) (cm ⁻¹)
				C	H	N
3a 1,3-Bis(<i>p</i> -nitrophenyl)-	96	337—340°C (Nitromethan)	C ₁₅ H ₉ N ₄ O ₇ (356.3)	Ber. 50.57 Gef. 50.49	2.26 2.54	15.73 15.81
3b 1,3-Di- <i>o</i> -tolyl-	95	201—203°C ^{a)} (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₃ (294.3)	Ber. 69.38 Gef. 69.21	4.80 4.85	9.52 9.51
3c 1,3-Dicyclohexyl-	76	176—177°C ^{b)} (Äthanol)	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₃ (278.4)	Ber. 64.72 Gef. 64.96	7.97 7.50	10.06 10.02
3d 1,3-Diisopropyl-	81	94°C ^{c)} (Äthanol)	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃ (198.2)	Ber. 54.53 Gef. 54.60	7.12 7.16	14.13 14.15

a) Lit.²⁾: 202—203°Cb) Lit.²⁾: 176—177°C.c) Lit.²⁾: 94°C.s) F. Berger, Ber. Deut. Chem. Ges. **12**, 1854 (1879).

Tab. 3. 1,3-Disubstituierte 2,2-Diamino-4,5-imidazolidindione **4a**–**4l**

	-4,5-imidazolidin- dion	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	IR (KBr) (cm ⁻¹)
4a	2,2-Dimorpholino- 1,3-bis(<i>p</i> -nitrophenyl)-	75	217°C (Äthylacetat)	C ₂₃ H ₂₄ N ₆ O ₈ (512.5)	Ber. 53.90 4.72 16.40 Gef. 53.58 4.60 16.40	1780, 1725 (C=O)
4b	2,2-Dimorpholino- 1,3-di- <i>o</i> -tolyl-	87	236–239°C (Benzol)/Petroläther	C ₂₅ H ₃₀ N ₄ O ₄ (450.5)	Ber. 66.65 6.71 12.44 Gef. 66.59 6.39 12.61	1770, 1720 (C=O)
4c	1,3-Dicyclohexyl- 2,2-dimorpholino-	63	183°C a) (Isopropylalkohol)	C ₂₃ H ₃₈ N ₄ O ₄ (434.6)	Ber. 63.57 8.81 12.89 Gef. 63.64 8.96 12.60	1760, 1710 (C=O)
4d	1,3-Diisopropyl- 2,2-dimorpholino-	86	140°C b) (Äthanol)	C ₁₇ H ₃₀ N ₄ O ₄ (354.4)	Ber. 57.61 8.53 15.81 Gef. 58.03 8.42 15.99	1760, 1710 (C–O)
4e	1,3-Bis(<i>p</i> -nitrophenyl)- 2,2-dipiperidino-	4	190°C (Zers.) (Äthylacetat – Petroläther)	C ₂₅ H ₂₈ N ₆ O ₆ (508.5)	Ber. 59.04 5.55 16.52 Gef. 58.86 5.62 16.50	1780, 1725 (C=O)
4f	2,2-Dipiperidino- 1,3-di- <i>o</i> -tolyl-	79	173–174°C (Äthanol)	C ₂₇ H ₃₄ N ₄ O ₂ (446.6)	Ber. 72.62 7.67 12.55 Gef. 72.78 7.33 12.88	1780, 1725 (C=O)
4g	1,3-Dicyclohexyl- 2,2-dipiperidino-	77	172–173°C (Äthanol)	C ₂₅ H ₄₂ N ₄ O ₂ (430.6)	Ber. 69.73 9.83 13.01 Gef. 70.51 9.28 13.04	1760, 1705 (C=O)
4h	1,3-Diisopropyl- 2,2-dipiperidino-	81	148–150°C c) (Äthanol)	C ₁₉ H ₃₄ N ₄ O ₂ (350.5)	Ber. 65.11 9.78 15.98 Gef. 65.63 9.61 16.24	1760, 1710 (C=O)
4l	1,3-Diisopropyl- 2,2-dipyrrolidino-	46	80°C (Petroläther)	C ₁₇ H ₃₀ N ₄ O ₂ (322.4)	Ber. 63.32 9.38 17.38 Gef. 63.09 8.72 17.30	1760, 1710 (C=O)

a) Lit. 2): 183°C.

b) Lit. 2): 141–142°C.

c) Lit. 2): 148–149°C.

Tab. 4. Unsymmetrische Harnstoffe (Carbamoylierte sek. Amine) **5a—l**

		% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analyse H N	IR (KBr) (cm ⁻¹)
5a	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl- carbamoyl)-morpholin	4	220°C ^{a)} (Aceton + Methanol)	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₄ (251.2)	Ber. 52.59 Gef. 52.64	5.21 16.72 5.17 16.75	3300 (NH), 1640 (C=O)
5b	<i>N</i> -(<i>o</i> -Tolylcarbamoyl)- morpholin	—	150—151°C (Ligroin)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ (220.3)	Ber. 65.44 Gef. 65.05	7.32 12.72 7.25 12.31	3270 (NH), 1640 (C=O)
5c	<i>N</i> -(Cyclohexylcarbamoyl)- morpholin	—	172—173°C ^{b)} (Äthanol)	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂ (212.3)	Ber. 62.23 Gef. 62.63	9.50 13.20 9.58 13.35	3300 (NH), 1630 (C=O)
5d	<i>N</i> -(Isopropylcarbamoyl)- morpholin	—	135—136°C (Benzol + Petroläther)	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ (172.2)	Ber. 55.80 Gef. 55.95	9.36 16.27 9.47 16.84	3300 (NH), 1630 (C=O)
5e	<i>N</i> -(<i>p</i> -Nitrophenyl- carbamoyl)-piperidin	83	164°C ^{c)} (Benzol)	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ (249.3)	Ber. 57.82 Gef. 57.30	6.06 16.86 6.03 16.91	3205 (NH), 1630 (C=O)
5f	<i>N</i> -(<i>o</i> -Tolylcarbamoyl)- piperidin	7	114—115°C ^{d)} (Äthanol + Wasser)	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O (218.3)	Ber. 71.53 Gef. 71.39	8.31 12.83 8.19 12.97	3300 (NH), 1625 (C=O)
5g	<i>N</i> -(Cyclohexyl- carbamoyl)-piperidin	—	135°C ^{e)} (Äthanol)	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O (210.3)	Ber. 68.54 Gef. 68.20	10.55 13.32 10.73 13.35	3300 (NH), 1620 (C=O)
5h	<i>N</i> -(Isopropyl- carbamoyl)-piperidin	—	127—128°C (Benzol + Petroläther)	C ₉ H ₁₈ N ₂ O (170.3)	Ber. 63.49 Gef. 63.53	10.66 16.45 10.28 16.29	3310 (NH), 1610 (C=O)

Tab. 4 (Fortsetzung)

		% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			IR (KBr) (cm ⁻¹)
					C	H	N	
5i	N-(p-Nitrophenyl- carbamoyl)-pyrrolidin	—	185—186°C (Äthanol)	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (235.2)	Ber. 56.17 Gef. 56.30	5.57	17.86 17.94	3300 (NH), 1620 (C=O)
5j	N-(o-Tolylcarbamoyl)- pyrrolidin	92	91—92°C (Ligroin)	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.3)	Ber. 70.56 Gef. 70.58	7.89 7.17	13.71 13.69	3300 (NH), 1630 (C=O)
5k	N-(Cyclohexyl- carbamoyl)-pyrrolidin	—	133—134°C (Benzol + Petroläther)	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O (196.3)	Ber. 67.31 Gef. 67.47	10.27 10.52	14.27 14.22	3310 (NH), 1640 (C=O)
5l	N-(Isopropyl- carbamoyl)-pyrrolidin	—	110°C (Benzol + Petroläther)	C ₈ H ₁₆ N ₂ O (156.2)	Ber. 61.51 Gef. 61.46	10.32 9.79	17.93 17.98	3300 (NH), 1620 (C=O)

a) Lit.6): 219°C.
 b) Lit.2): 174°C.
 c) Lit.6): 166°C.
 d) Lit.8): 113°C.
 e) Lit.9): 139°C.

6) H. J. Schaeffer und P. S. Bhargava, J. Pharmac. Sci. **53**, 141 (1964).

7) M. Miyano, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 3958 (1965).

8) M. Bouchet de la Roche, Bull. Soc. Chim. France (3) **29**, 410 (1903).

9) G. Zinner, N.-P. Lüpke und U. Dybowski, Arch. Pharm. (Weinheim) **305**, 64 (1972).

Tab. 5. Unsymmetrische Oxamide 6a–l

		% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analys. C H N	IR (KBr) (cm ⁻¹)
6a	N-(<i>p</i> -Nitrophenyloxamoyl)- morpholin	4	202°C (Äthylacetat)	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₅ (279.3)	Ber. 51.61 4.69 15.05 Gef. 51.36 4.82 15.21	3300 (NH), 1700, 1640 (C=O)
6b	N-(<i>o</i> -Tolyloxamoyl)- morpholin	—	81–82°C (Äther + Petroläther)	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ (248.3)	Ber. 62.89 6.49 11.28 Gef. 63.23 6.66 11.50	3240 (NH), 1650, 1640 (C=O)
6c	N-(Cyclohexyloxamoyl)- morpholin	—	131–133°C (Benzol + Petroläther)	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₃ (240.3)	Ber. 59.98 8.39 11.66 Gef. 60.09 8.36 11.62	3250 (NH), 1670, 1630 (C=O)
6d	N-(Isopropyloxamoyl)- morpholin	—	48–49°C (Ligroin)	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₃ (200.2)	Ber. 53.99 8.05 13.99 Gef. 53.92 8.05 13.29	3300 (NH), 1680, 1630 (C=O)
6e	N-(<i>p</i> -Nitrophenyloxamoyl)- piperidin	50	213–214°C (Äthanol)	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ O ₄ (277.3)	Ber. 56.31 5.45 15.16 Gef. 55.98 5.31 15.18	3260 (NH), 1700, 1620 (C=O)
6f	N-(<i>o</i> -Tolyloxamoyl)- piperidin	4	85–86°C (Isopropylalkohol + Wasser)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3)	Ber. 68.27 7.37 11.37 Gef. 68.56 7.13 11.68	3220 (NH), 1680, 1620 (C=O)
6g	N-(Cyclohexyloxamoyl)- piperidin	—	78–79°C (Ligroin)	C ₁₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ (238.3)	Ber. 65.52 9.30 11.75 Gef. 65.46 9.17 11.79	3300 (NH), 1660, 1620 (C=O)
6h	N-(Isopropyloxamoyl)- piperidin	—	49–50°C (Petroläther)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (198.3)	Ber. 60.59 9.15 14.13 Gef. 60.62 9.02 13.92	3300 (NH), 1670, 1630 (C=O)
6i	N-(<i>p</i> -Nitrophenyloxamoyl)- pyrrolidin	—	230–231°C (Äthylacetat)	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ (263.3)	Ber. 54.75 4.97 15.96 Gef. 54.29 4.85 15.88	3290 (NH), 1700, 1630 (C=O)
6j	N-(<i>o</i> -Tolyloxamoyl)- pyrrolidin	74	67°C (Ligroin)	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₂ (232.3)	Ber. 67.23 6.94 12.06 Gef. 67.65 7.32 12.30	3300 (NH), 1690, 1640 (C=O)
6k	N-(Cyclohexyloxamoyl)- pyrrolidin	—	67–68°C (Ligroin)	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ (224.3)	Ber. 64.26 8.98 12.49 Gef. 64.33 8.93 12.48	3300 (NH), 1690, 1630 (C=O)
6l	N-(Isopropyloxamoyl)- pyrrolidin	—	88°C (Ligroin)	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₂ (184.2)	Ber. 58.68 8.75 15.21 Gef. 58.66 8.81 14.92	3300 (NH), 1680, 1620 (C=O)

Darstellung der 1,3-disubstituierten 2,2-Dichlor-4,5-imidazolidindione und Umsetzung mit den sek. Aminen

Allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 10 mmol Carbodiimid **1** in 20 ml absol. Dioxan wird unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise mit 10 mmol Oxalylchlorid in 10 ml absol. Dioxan versetzt und 2 h bei Raumtemp. stehengelassen.

a) Man hydrolysiert mit 10 mmol Wasser und gewinnt die Substanzen **3** durch Einengen.

b) Man läßt unter weiterem Rühren langsam 40 mmol sek. Amin in 20 ml absol. Dioxan zutropfen und gewinnt nach mehrstündigem Stehenlassen das Rohprodukt durch Einengen der filtrierten Reaktionslösung. Bereits vorher ausgefallenes Produkt hinterbleibt nach Auswaschen des abgesaugten Niederschlags mit Wasser.

Das nach der Umsetzung von 2,2-Dichlor-1,3-bis(*p*-nitrophenyl)-4,5-imidazolidindion (**2a**) mit Piperidin erhaltene Rohprodukt wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol aufgearbeitet. Alle übrigen Ansätze wurden chromatographisch getrennt. Die R_F -Werte steigen jeweils in der Reihenfolge Harnstoff, Oxamid, Orthoderivat.

Hydrolyse des 1,3-Dicyclohexyl- und 1,3-Diisopropyl-2,2-dipyrrolidino-4,5-imidazolidindions (4k, l) in Äthanol/Wasser: **4k** bzw. **4l** wurde unter Erwärmen in verd. Äthanol gelöst. Nach dem Erkalten kristallisierte zunächst *N,N'*-Dicyclohexyl- bzw. *N,N'*-Diisopropylloxamid (ca. 50%), aus der Mutterlauge auf weiteren Wasserzusatz **3c** bzw. **3d** (ca. 50%).

*1,3-Di-*o*-tolyl-2,4-bis(*o*-tolylimino)-1,3-diazetidin:* 2.4 g des nach der Umsetzung von 10 mmol Di-*o*-tolylcarbodiimid mit 10 mmol Oxalylchlorid und 40 mmol Pyrrolidin (s. allg. Vorschrift) verbleibenden Rückstandes werden in wenig Chloroform aufgenommen und chromatographiert. Die Zone mit dem R_F -Wert 0.7 wird mit Chloroform eluiert und das Eluat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in wenig Ligroin kristallin. 20 mg (0.9%) farblose Kristalle vom Schmp. 114–115°C.

IR (KBr): 1680 cm^{-1} (C=N). — NMR (CDCl_3): τ = 2.88 m (8); 3.28 m (8); 7.58 s, CH_3 (6); 7.80 s, CH_3 (6). — Hochaufgelöstes Massenspektrum: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4$ Mol.-Masse: Ber. 444.590; Gef. 444.322.

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (444.6) Ber. C 81.05 H 6.34 N 12.60 Gef. C 81.04 H 6.23 N 12.58

[84/73]