

Joachim Goerdeler und Reinhard Sappelt<sup>1)</sup>

## Über Imidazolin-dione-(4.5), I<sup>2)</sup>

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

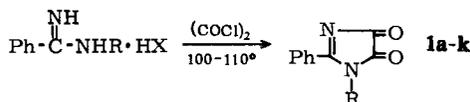
(Eingegangen am 20. Dezember 1966)

Aus *N*-substituierten Benzamidinen und Oxalylchlorid stellten wir verschiedene Imidazolin-dione her, deren thermisches Verhalten (Reaktion zu Chinazolonen), Addition von nucleophilen Agentien (die in 2-Stellung des Ringes erfolgt) und Cycloaddition von Heterodienen (zu Imidazo-thiadiazinen) genauer untersucht wurden.

Erfahrungen mit den Thiazolin-dionen-(4.5)<sup>3,4)</sup> regten uns an, das allgemeine und insbesondere das thermische Verhalten der analogen Imidazolin-dione zu untersuchen. Dieser Typ ist, entgegen einigen Literaturnachrichten (s. unten), bisher unbekannt.

### A. Synthese

Die Darstellung der Verbindungen geschah nach folgendem Schema:



R		R	
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	<i>o</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>b</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>h</b>	<i>m</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>c</b>	Ph	<b>i</b>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>d</b>	PhCH <sub>2</sub>	<b>j</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>e</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>k</b>	β-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>
<b>f</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		

Die Ausbeuten sind, strikter Ausschluß von Feuchtigkeit vorausgesetzt, sehr gut. Hierzu benötigt man eine geschlossene Apparatur (s. Versuchsteil). Die Verbindungen sind im kristallinen Zustand im Exsikkator haltbar. Ihr UV-Spektrum ähnelt weitgehend dem der Thiazolin-dione<sup>4)</sup>, die gelbe Farbe beruht auf einer schwachen Absorption bei 450 mμ. Im IR-Spektrum sind 2 (gelegentlich auch 3) C=O-Banden in den Bereichen von 1760–1785 und 1740–1755/cm (in KBr) zu finden.

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. *R. Sappelt*, Univ. Bonn 1966.

<sup>2)</sup> Vorgetragen auf dem 1. deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie, Stuttgart, Oktober 1966.

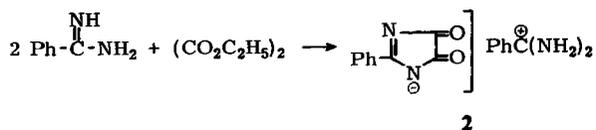
<sup>3)</sup> *J. Goerdeler* und *H. Horstmann*, Chem. Ber. **93**, 671 (1960).

<sup>4)</sup> *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, Chem. Ber. **98**, 2954 (1965).

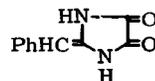
Vor 40 Jahren<sup>5)</sup> wurde angeblich die Grundverbindung der Reihe (1, R = H) durch Umsetzung von Benzamidin mit Oxalsäure-diäthylester in wäßr. Medium dargestellt (farblose Kristalle, Schmp. 174° u. Zers.). Die Nacharbeitung ergab zwar das beschriebene Erscheinungsbild, die isolierte Substanz war aber nach Analyse und unabhängiger Synthese das Benzamidiniumsalz des Oxalsäure-monoäthylesters (Schmp. 210°, Zers.).

Ganz analog führte die Nacharbeitung einer anderen Vorschrift<sup>6)</sup>, bei der 2-Methoxyimidazolin-dion-(4.5) entstehen soll, zu dem *O*-Methyl-isoharnstoff-Salz des Oxalsäure-monoäthylesters.

Setzten wir Benzamidin und Oxalester in Chloroform um, so erhielten wir ein gelbes Benzamidiniumsalz (2),



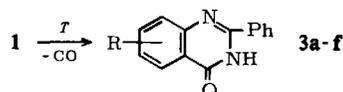
eine Verbindung, die sich auch in ein entsprechendes Silbersalz überführen ließ. Versuche, daraus die korrespondierende Säure (1, R = H) herzustellen, mißlingen aus noch nicht bekannten Gründen. Ähnlich hatten schon andere Autoren<sup>7)</sup> aus Phenacetamidin und Oxalester ein entsprechendes Amidiniumsalz hergestellt. Doch entsteht hier beim Ansäuern nicht, wie in der Literatur angegeben<sup>7)</sup>, das 2-Benzyl-imidazolin-dion-(4.5), sondern die tautomere Verbindung (nebenstehende Formel), die ein Signal für ein Proton bei  $\tau = 3.65$  (in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) aufweist.



Entsprechende Tautomerieverhältnisse wurden früher<sup>4)</sup> beim sogenannten Methyl- und Benzyl-thiazolin-dion beobachtet.

## B. Thermische Spaltung

Die Imidazolin-dione schmelzen bei mittleren bis hohen Temperaturen unter Kohlenmonoxid-Entwicklung. Die hierbei auftretenden Folgeprodukte machen die intermediäre Entstehung von Imidoyl-isocyanaten  $\text{RN}=\overset{\text{C}}{\text{N}}-\text{NCO}$  wahrscheinlich, die jedoch bisher nicht in Substanz erhalten oder IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Dione mit einem Arylrest in 1-Stellung ergaben im allgemeinen Chinazolone:



	R		R
<b>a</b>	H	<b>d</b>	6-NO <sub>2</sub>
<b>b</b>	6-Cl	<b>e</b>	5- oder 7-NO <sub>2</sub>
<b>c</b>	6-CH <sub>3</sub> O	<b>f</b>	8-NO <sub>2</sub>

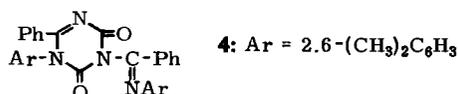
<sup>5)</sup> P. C. Mitter und N. N. Sinha, J. Indian chem. Soc. **3**, 401 (1926).

<sup>6)</sup> W. M. Bruce, J. Amer. chem. Soc. **26**, 456 (1904).

<sup>7)</sup> O. Wintersteiner, H. E. Stavely, J. D. Dutcher und M. A. Spielman in H. T. Clarke et al.: Chemistry of Penicillin, Princeton Univ. Press 1949, S. 207–242, C. A. **44**, 9418 b (1950).

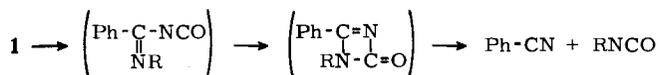
Entsprechend wurde aus dem Naphthylderivat **1k** Benzochinazolone erhalten. Im abgekürzten Verfahren vereinigt man Synthese und Zersetzung der Dione durch Erhitzen der Amidin-hydrochloride mit Oxalylchlorid in *o*-Dichlorbenzol. Beim Abkühlen kristallisieren die Chinazolone in sehr guten Ausbeuten.

Die nicht zu diesem Ringschluß befähigte Substanz **1j** ergab thermisch ein uneinheitliches Produkt, aus dem u. a. eine farblose Verbindung vom Schmp. 242° (Zers.) isoliert wurde. Nach Analyse und Molekulargewicht handelt es sich um ein dimeres Imidoyl-isocyanat, dem wir unter Vorbehalt die Formel **4** zuordnen:



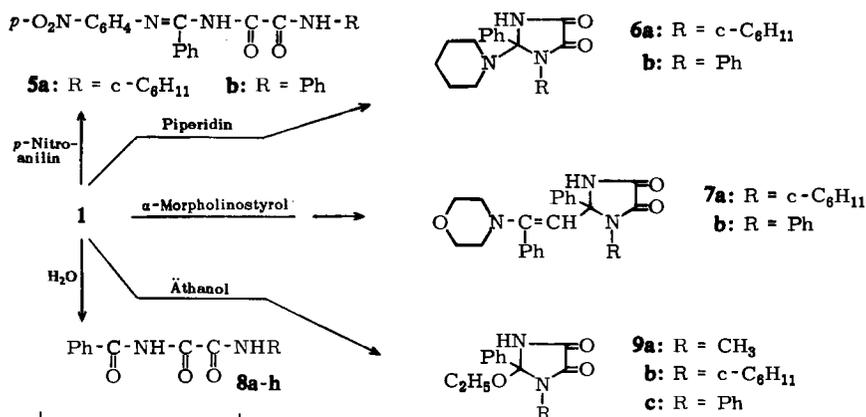
Für diese Struktur sprechen Analogien auf dem Gebiet der dimeren Thioacyl-isocyanate<sup>4)</sup> und Imidoyl-senfole<sup>8)</sup>; **4** zeigt zwei Methylsignale bei 7.55  $\tau$  und 7.90  $\tau$  (in Pyridin, 60-MHz-Gerät).

Die aliphatisch substituierten Dione **1a** und **b** zerfallen thermisch in Benzonitril und Alkylisocyanat, vielleicht auf folgendem Weg:



### C. HX-Additionen

Die ausgeprägte Empfindlichkeit der Dione **1** gegen Feuchtigkeit zeigt bereits den stark elektrophilen Charakter der Verbindungen. Die Prüfung der Frage, an welcher der polaren Doppelbindungen nucleophile Partner bevorzugt angreifen, ergab das folgende Reaktionsbild:



<b>8</b>	R	<b>8</b>	R
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>b</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<b>f</b>	<i>p</i> -O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>c</b>	Ph	<b>g</b>	2.6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>d</b>	<i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>h</b>	$\beta$ -C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>

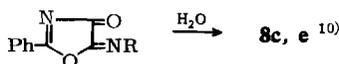
8) J. Goerdeler und D. Weber, Tetrahedron Letters [London] 1964, 799.

Für die getroffenen Formulierungen waren ausschlaggebend das Fehlen von OH-Banden und die Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum (Tab.); ferner das Methylsingulett von **9a** bei 7.38  $\tau$  (in  $\text{CDCl}_3$ , 60-MHz-Gerät). Bei einer Anordnung  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{CO}-\text{CO}-$  wäre ein Dublett zu erwarten, wie es im Fall des *N,N'*-Dimethyl-oxamids bei 7.03/7.15  $\tau$  (in  $\text{CDCl}_3$ ; nach Schütteln mit  $\text{D}_2\text{O}$  Singulett bei 7.10  $\tau$ ) auftritt.

Carbonylbanden ( $\text{cm}^{-1}$ , in KBr)

5a	6a	7	8	9
1665	1750	1735–1740	1740–1765	1760–1780
1640	1700	1708–1720	1660–1695	1705–1730

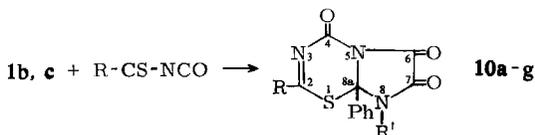
Die physikalischen Ergebnisse werden durch folgende chemische Befunde ergänzt:



Es ist also ersichtlich, daß die 2-Position des Ringes der bevorzugte Reaktionsort ist. Nicht mit gleicher Sicherheit ließen sich die Tautomeriefragen lösen, so daß die angegebenen Strukturen in dieser Hinsicht eine gewisse Toleranz beanspruchen.

#### D. Cyclo-Additionen

Versuche, mit Butadien, Cyclopentadien und mehreren Substitutionsprodukten des Butadiens Diels-Alder-Reaktionen zu erzielen, schlugen fehl. Dagegen addierten sich bereits bei Raumtemperatur Verbindungen aus der Reihe der Thioacyl-isocyanate. Diese Substanzklasse ist in jüngster Zeit als ein wirkungsvolles Diensystem mit einem vom Üblichen abweichenden Anwendungsbereich erkannt worden<sup>11)</sup>.



10	R	R'		R	R'
a	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	e	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O}$	Ph
b	$\text{Ph}_2\text{N}$	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	f	PhO	Ph
c	PhO	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	g	Ph	Ph
d	Ph	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$			

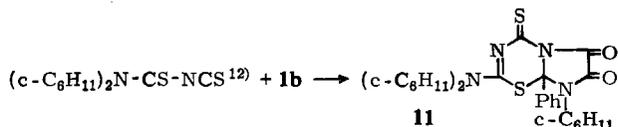
<sup>9)</sup> Durch Vergleich mit authentischer Substanz gesichert.

<sup>10)</sup> Diese Umsetzung wurde von *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965), beschrieben.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965); <sup>11b)</sup> *J. Goerdeler* und *K. Jonas*, Chem. Ber. **99**, 3572 (1966); <sup>11c)</sup> *R. Weiss*, Chem. Ber. **100**, 685 (1967); <sup>11d)</sup> *J. Goerdeler* und *R. Weiss*, Chem. Ber. **100**, 1627 (1967).

Die Struktur des Bicyclus wird, abgesehen von den üblichen analytischen Daten, gestützt durch die Farblosigkeit, das Vorhandensein von drei Carbonylbanden in den Bereichen von 1780–1800 (Position 6), 1730–1745 (Position 7), 1685–1710 (Position 4) und einer Iminbande bei 1500–1550/cm (alles in KBr).

Eine analoge Addition ging ein Thiocarbamoyl-senföl ein:



Dagegen blieben Benzoyl-isocyanat, Benzoyl-senföl und Diphenylcarbamoyl-senföl<sup>13)</sup> inaktiv; die Anwesenheit einer Thioxogruppe beim Heterodien ist also ausschlaggebend. In anderem Zusammenhang werden wir darauf zurückkommen.

Die Addition ist reversibel; wird z. B. **10a** 20 Min. in Toluol erhitzt, kristallisiert beim Abkühlen das entsprechende Imidazolin-dion, in Lösung findet sich eine Senfölbande bei 2000/cm (das Senföl entsteht durch thermische Umlagerung des Thiocarbamoyl-isocyanates<sup>4)</sup>). Verbindung **10g** zerfällt in siedendem *o*-Dichlorbenzol in das Chinazolon **3a** und 2,6-Diphenyl-1,3,5-thiadiazinon-(4), das stabile Endglied der thermischen Zersetzungsreihe von Thiobenzoyl-isocyanat<sup>4)</sup>.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, Zers.-Punkte 3 Sek. nach dem Aufstreuen auf die Kofler-Heizbank, Zers.-Punkte oberhalb 230° im Kupferblock im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Ausbeuten auf das Rohprodukt.

Umsetzungen zu und mit Dionen wurden in Toluol vorgenommen, das zwei Tage über Natrium gekocht und anschließend 14 Tage in einer im Houben-Weyl<sup>14)</sup> abgebildeten Umlaufapparatur über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet worden war.

### A. Neue Amidine

*N*-[3-Nitro-phenyl]-benzamidin: 15.5 g (0.5 Mol) des *p*-toluolsulfonsauren Salzes von *m*-Nitranilin und 6.18 g (0.06 Mol) Benzonitril wurden unter guter Durchmischung solange auf 220° erwärmt, bis eine homogene schwarze Schmelze entstanden war (ca. 5 Min.). Nach Abkühlen löste man den dunklen Sirup in wenig heißem Methanol; das *p*-toluolsulfonsaure Salz des Amidins kristallisierte schwarz aus. Zur Reinigung wurde es in Wasser suspendiert, das Amidin mit NH<sub>3</sub>-Lösung in Freiheit gesetzt, abgesaugt, getrocknet und in CHCl<sub>3</sub> gelöst. Die Lösung kochte man mit Aktivkohle, saugte über Kieselgur ab und extrahierte mit 2*n*

<sup>12)</sup> H. Lüdke, Diplomarb., Univ. Bonn 1966.

<sup>13)</sup> A. E. Dixon, J. chem. Soc. [London] 75, 393 (1899); vgl. auch l. c. 4).

<sup>14)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. I/2, S. 771, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

HCl. Die Operationen – Fälln der Base, Lösen in  $\text{CHCl}_3$  usw. – wurden bis zur völligen Reinigung wiederholt. Ausb. 8.0 g (66 %), gelbe Nadeln (aus Benzol/Cyclohexan) vom Schmp. 135°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$  (241.2) Ber. C 64.72 H 4.60 N 17.42 Gef. C 64.79 H 4.80 N 17.14

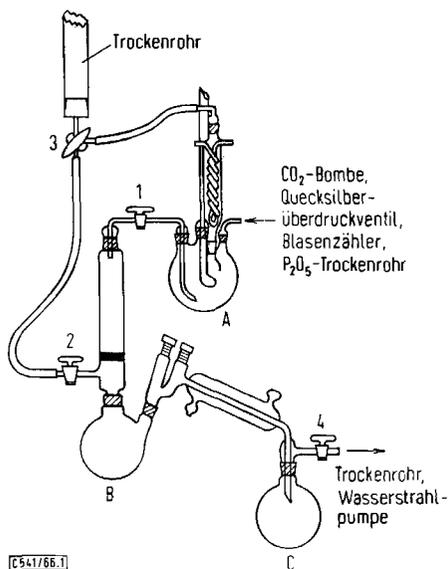
*N*-[2.6-Dimethyl-phenyl]-benzamidin: Über die Lösung von 24.3 g (0.1 Mol) *Benzoessäure*-[2.6-dimethyl-phenylimid]-chlorid<sup>15)</sup> in 200 ccm trockenem Toluol wurde unter starkem Rühren 12 Stdn. trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas geleitet, dann zum Sieden erhitzt, heiß abgesaugt und in die erkaltete Lösung HCl-Gas eingeleitet. Aus dem ausgefallenen Hydrochlorid gewann man die freie Base mit wäßrigem  $\text{NH}_3$ . Ausb. 16.0 g (72 %), farblose Platten (aus Benzol/Cyclohexan), Schmp. 112°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (224.3) Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49 Gef. C 80.57 H 7.13 N 12.02

Die übrigen hier verwendeten Amidine wurden nach Literaturangaben hergestellt.

### B. 1-Substituierte 2-Aryl-imidazolin-dione-(4.5)

*Allgemeine Darstellungsmethode:* Das *Amidin-hydrochlorid*<sup>16)</sup> wurde bei 100° i. Vak. getrocknet, staubfein pulverisiert und in den Vierhalskolben A (Abbild.) durch die Öffnung für den Rückflußkühler im  $\text{CO}_2$ -Strom eingefüllt. In gleicher Weise gab man die angegebene Menge Toluol und *Oxalylchlorid* hinzu (Hähne 1, 2 und 4 geschlossen). Der aufgesetzte Rückflußkühler wurde dann über den Dreiwege-Hahn 3 mit dem mit  $\text{CaCl}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllten Trockenrohr verbunden. Unter  $\text{CO}_2$ -Überleiten wurde unter Kolben A ein thermostatisiertes



Ölbad auf 100–130° geheizt. Sobald durch das Trockenrohr keine HCl-Dämpfe mehr entwichen (Ammoniakflasche), wurde im  $\text{CO}_2$ -Strom abgekühlt. Anschließend öffnete man

<sup>15)</sup> I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. **95**, 126 (1962).

<sup>16)</sup> Eine beträchtliche Verkürzung der Reaktionszeiten konnte erreicht werden, wenn das freie Amidin eingesetzt und das Hydrochlorid durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Toluol-Lösung im Kolben A erzeugt wurde. Im Fall des *N*-Methyl-benzamidins wurde statt des Hydrochlorids das in situ hergestellte Carbaminat verwendet.

Hahn 4 und legte Vakuum an. Hahn 1 wurde geöffnet und die gelbe *Dion*-Lösung aus Kolben A über die G3-Fritte in Kolben B gesaugt. (Bei evtl. Schäumen Hahn 4 kurzzeitig schließen.) Darauf schloß man Hahn 1 und 4, stellte die Pumpe ab und ließ getrocknetes CO<sub>2</sub> über die Hähne 3 und 2 ein. Sobald Überdruck auftrat (Quecksilberüberdruckventil), wurde Hahn 4 geöffnet und aus Kolben B im CO<sub>2</sub>-Strom die angegebene Menge Toluol in Kolben C destilliert. (Oder Destillation unter vermindertem Druck bei geschlossenen Hähnen 1 und 2.) Nach Abkühlen und Kristallisation des Dions aus der Restlösung (CO<sub>2</sub>-Strom) wurde die Destillationsbrücke entfernt und Kolben B verschlossen (Überdruck durch entsprechende Stellung des Dreiwege-Hahns vermeiden). Anschließend löste man Kolben B von der Fritte und setzte auf ihn — nun mit dem oberen Ende — eine gleichartige getrocknete Fritte auf, die am unteren Ende mit einem trockenen Kolben verschlossen war. Es wurde umgedreht, nach Anlegen von Vakuum über Hahn 2 und Trockenrohr das auskristallisierte Dion abgesaugt und solange Vakuum belassen, bis das Dion auf der Fritte völlig trocken war. Anschließend folgte „Belüften“ mit trockenem CO<sub>2</sub>, schnelles Überführen des Dions in einen Exsikkator und abermaliges Trocknen über Kieselgel und Paraffinschnitzeln i. Vak. Trockenes Dion ist an der Luft unempfindlich, toluolfeuchtes überzieht sich sofort mit einer weißen Schicht von Hydrolyseprodukt, sobald Luft in die Apparatur gelangt.

*1-Methyl-2-phenyl-imidazolin-dion-(4.5) (1a)*: In die Lösung von 8.0 g (0.06 Mol) reinem *N-Methyl-benzamidin* in 200 ccm Toluol wurde solange CO<sub>2</sub> eingeleitet, bis nach Absetzen des feinen Niederschlages keine Trübung der klaren Lösung mehr auftrat (ca. 1/2 Sde.). Darauf wurde innerhalb 10 Min. 2.55 ccm (0.03 Mol) *Oxalylchlorid* unter Rühren eingetroppt, anschließend auf 100° erwärmt. Nach 15 Stdn. ließ man erkalten, filtrierte und destillierte 150 ccm unter vermindertem Druck bei 40° ab. Die eingeengte Lösung blieb über Nacht unter CO<sub>2</sub> bei 0° stehen. Es kristallisierten 2.0 g (36%) gelbe Blättchen, Schmp. 113–115° (ganz schwache Zers.), spielend löslich in Chloroform, Dioxan, Methylenchlorid, gut löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Cyclohexan.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 63.82 H 4.29 N 14.89 Gef. C 64.21 H 4.51 N 14.85

*1-Cyclohexyl-2-phenyl-imidazolin-dion-(4.5) (1b)*: 5.76 g (0.02 Mol) *N-Cyclohexyl-benzamidin-hydrochlorid*, in 200 ccm Toluol suspendiert, wurden mit 1.79 ccm (0.021 Mol) *Oxalylchlorid* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren von 150 ccm Toluol und 10stdg. Stehenlassen wurden 5.1 g (98%) grobe, goldgelbe Prismen isoliert. Schmp. 166–168° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (256.3) Ber. C 70.29 H 6.29 N 10.93 Gef. C 70.34 H 6.19 N 10.97

*1.2-Diphenyl-imidazolin-dion-(4.5) (1c)*: 23.2 g (0.1 Mol) *N-Phenyl-benzamidin-hydrochlorid* und 8.46 ccm (0.1 Mol) *Oxalylchlorid* in 450 ccm Toluol wurden zum Sieden erhitzt, bis die Suspension in eine klare goldgelbe Lösung übergegangen war (ca. 10 Stdn.). Nach Einengen auf 100 ccm und Stehenlassen über Nacht erhielt man 23.4 g (94%) gelbe Prismen. Schmp. 169–170° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (250.3) Ber. C 71.99 H 4.03 N 11.20 Gef. C 71.92 H 4.26 N 10.79

*2-Phenyl-1-benzyl-imidazolin-dion-(4.5) (1d)*: 7.38 g (0.03 Mol) *N-Benzyl-benzamidin-hydrochlorid* und 2.55 ccm (0.03 Mol) *Oxalylchlorid* wurden in 200 ccm Toluol 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 50 ccm und Stehenlassen über Nacht erhielt man 5.8 g (73%) verwachsene gelbe Prismen, Schmp. 110° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 73.09 H 4.74 N 10.41

*2-Phenyl-1-[p-chlor-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (1e)*: 2.66 g (0.01 Mol) *N-[p-Chlor-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid* und 0.85 ccm (0.01 Mol) *Oxalylchlorid* in 200 ccm Toluol

wurden 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 50 ccm kristallisierten über Nacht 2.6 g (91 %) der eigelben, mikrokristallinen Verbindung aus. Schmp. 161–163° (Zers.).

$C_{15}H_9ClN_2O_2$  (284.7) Ber. Cl 12.41 N 9.85 Gef. Cl 12.53 N 9.41

2-Phenyl-1-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1f**): 2.62 g (0.01 Mol) *N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid und 0.85 ccm (0.01 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 50 ccm und Stehenlassen über Nacht kristallisierten 2.56 g (92 %) gelbe Blättchen. Schmp. 226° (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_2O_3$  (280.3) Ber. C 68.56 H 4.32 N 10.00 Gef. C 68.27 H 4.50 N 9.51

2-Phenyl-1-[*o*-nitro-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1g**): 2.77 g (0.01 Mol) nicht reines *N*-[*o*-Nitro-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid und 0.85 ccm (0.01 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol 6 Stdn. auf 100° (Badtemperatur) erwärmt. Nach Einengen auf 50 ccm kristallisierten 2.65 g (90 %) gelbe, verwachsene, nicht analysenreine Prismen. Schmp. 133° (Zers.).

2-Phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1h**): 5.54 g (0.02 Mol) *N*-[3-Nitro-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid und 1.70 ccm (0.02 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus der heißen Reaktionslösung kristallisierten bereits gelbe, wollige Nadelchen, die auf der Fritte (Abbild.) gesammelt wurden. Ausb. 5.6 g (95 %), Schmp. 218° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Dioxan, mäßig in *o*-Dichlorbenzol, unlöslich in Äther und Cyclohexan.

$C_{15}H_9N_3O_4$  (295.3) Ber. C 61.02 H 3.07 N 14.23 Gef. C 60.94 H 2.91 N 14.12

2-Phenyl-1-[*p*-nitro-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1i**): 2.77 g (0.01 Mol) *N*-[*p*-Nitro-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid und 0.85 ccm (0.01 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (ca. 6 Stdn.) zum Sieden erhitzt. Nach Einengen auf 50 ccm und Stehenlassen über Nacht kristallisierten 2.71 g (92 %) kurze, gelbe Prismen, Schmp. 100°, darauf Verfestigung und nochmaliges Schmelzen bei 172° (Zers.).

$C_{15}H_9N_3O_4$  (295.3) Ber. C 61.02 H 3.07 N 14.23 Gef. C 61.32 H 3.35 N 14.45

2-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1j**): 5.02 g (0.02 Mol) *N*-[2.6-Dimethyl-phenyl]-benzamidin-hydrochlorid und 1.70 ccm (0.02 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten aus der klaren, gelben Reaktionslösung gelbe, wollige Nadelchen, die auf der Fritte (Abbild.) gesammelt wurden. Ausb. 5.23 g (94 %), Schmp. 196° (Zers.).

$C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.07 Gef. C 73.77 H 5.04 N 10.26

2-Phenyl-1-[ $\beta$ -naphthyl]-imidazolin-dion-(4.5) (**1k**): 5.64 g (0.02 Mol) *N*-[ $\beta$ -Naphthyl]-benzamidin-hydrochlorid und 1.70 ccm (0.02 Mol) *Oxalychlorid* wurden in 200 ccm Toluol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (ca. 6 Stdn.) zum Sieden erhitzt. Aus der heißen Reaktionslösung fiel **1k** als kanariengelbes, mikrokristallines Pulver aus. Ausb. 5.4 g (90 %), Schmp. 260° (Zers.).

$C_{19}H_{12}N_2O_2$  (300.3) Ber. C 75.99 H 4.03 N 9.33 Gef. C 75.92 H 4.19 N 9.02

### C. Amidine und Oxalsäure-diäthylester

*Benzamidiniumsalz des Oxalsäure-monoäthylesters*: (Es wurde der Ansatz von Mitter und Sinha<sup>5</sup>) nachgearbeitet, der 2-Phenyl-imidazolin-dion-(4.5) ergeben sollte.) 3 g (0.019 Mol) wasserfreies *Benzamidin-hydrochlorid* wurden in einer Lösung von 1.12 g (0.02 Mol) KOH in 15 ccm Wasser gelöst. Anschließend gab man 3 ccm (0.019 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* schnell hinzu. Die sich gelb färbende Reaktionsmischung wurde drei Tage stehengelassen, die farblose

ausgefallene Substanz abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1 g, Schmp. 210° (Zers.). Feine biegsame Nadeln (aus Äthanol) (Lit.<sup>5)</sup>: Kristalle aus Äthanol, Schmp. 174° (Zers.).

$C_7H_9N_2]C_4H_5O_4$  (238.2) Ber. C 55.50 H 5.90 N 11.80 Gef. C 55.38 H 6.00 N 11.92

*O-Methyl-isuronium-Salz des Oxalsäure-monoäthylesters*: (Nacharbeitung des Ansatzes, der angeblich 1*H*-2-Methoxy-imidazolin-dion-(4.5) ergibt<sup>6)</sup>) 0.4 g (5.4 mMol) *O-Methyl-isoharnstoff* wurden mit 1 g (6.8 mMol) *Oxalsäure-diäthylester* gemischt. Nach drei Tagen wurde die feste Masse mit Äthanol, Benzol und Petroläther gewaschen. Ausb. 0.2 g Platten (Äthanol), Schmp. 166° (Lit.: Prismen aus Äthanol, Schmp. 137°).

$C_2H_7N_2O]C_4H_5O_4$  (192.2) Ber. C 37.50 H 6.29 N 14.58 Gef. C 37.27 H 6.17 N 14.58

#### 1*H*-2-Phenyl-imidazolin-dion-(4.5)

a) *Benzamidiniumsalz* (2): 3.6 g (0.03 Mol) *Benzamidin* wurden in 100 ccm über  $P_2O_5$  getrocknetem Chloroform mit 2.19 g (0.015 Mol) *Oxalsäure-diäthylester* versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb, nach 3 Stdn. saugte man den Niederschlag ab. Ausb. 4.0 g (91%). Zur Umkristallisation wurde in Dimethylsulfoxid gelöst, tropfenweise mit Chloroform bis zur ersten Trübung versetzt und spätestens nach 1 Stde. abgesaugt. Gelbe Stäbchen, Schmp. 192° (Zers. unter Gasentwicklung zu einem festen farblosen Produkt). Löslich in Wasser und Äthanol unter Entfärbung.

$C_7H_9N_2]C_9H_5N_2O_2$  (294.3) Ber. C 65.29 H 4.80 N 19.04 O 10.87  
Gef. C 65.54 H 5.12 N 18.20 O 11.40

b) *Silbersalz*: 2.94 g (0.01 Mol) *Benzamidiniumsalz 2* wurden in 25 ccm trockenem Dimethylformamid gelöst. Dazu tropfte man eine Lösung von 1.70 g (0.01 Mol) *Silbernitrat* in 25 ccm trockenem Dimethylformamid. Es fiel sofort ein feiner Niederschlag aus, der mit 100 ccm heißem absol. Äthanol behandelt und unter Lichtabschluß auf einer G4-Fritte gesammelt wurde. Ausb. 2.6 g (93%) gelbes mikrokristallines Pulver, Schmp. >400°.

$Ag[C_9H_5N_2O_2]$  (281.0) Ber. Ag 38.39 N 9.99 Gef. Ag 38.0 N 9.64

### D. 2-Aryl-3*H*-chinazolon-(4)

*Darstellungsmethode a)*: 0.01 Mol des isolierten *Dions* wurde in einem thermostatierten Metallbad solange auf seinen Schmp. erhitzt, bis sich die Schmelze wieder verfestigt hatte. Nach weiteren 5 Min. wurde abgekühlt und mit 15 ccm *o*-Dichlorbenzol bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte das jeweilige Produkt meist leicht gefärbt aus; es wurde aus *o*-Dichlorbenzol umkristallisiert.

*Darstellungsmethode b)*: In der in der Abbild. beschriebenen Apparatur wurden 0.01 Mol des jeweiligen *Amidin-hydrochlorids* mit 0.01 Mol *Oxalylchlorid* in 100 ccm trockenem *o*-Dichlorbenzol auf 140° erhitzt, bis kein HCl mehr entwich. Anschließend wurde die Temp. bis zum Sieden des Lösungsmittels gesteigert. Nach 5 Stdn. wurde abgekühlt, wobei das *Chinazolon* analysenrein auskristallisierte und auf der Fritte gesammelt wurde.

*2-Phenyl-3*H*-chinazolon-(4)* (3a): Nach Methode a) 90%, farblose Nadeln (Äthanol), Schmp. 234° (Zers.), identisch mit Literaturpräparat<sup>17)</sup>.

*6-Chlor-2-phenyl-3*H*-chinazolon-(4)* (3b): Nach Methode b) 92%, farblose Nadeln (*o*-Dichlorbenzol), Schmp. 298° (Zers.).

$C_{14}H_9ClN_2O$  (256.7) Ber. Cl 13.81 N 10.91 Gef. Cl 13.49 N 10.79

<sup>17)</sup> B. Pawlewski, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2385 (1903).

**6-Methoxy-2-phenyl-3H-chinazolon-(4) (3c):** Nach Methode a) 92%, farblose Nadeln (*o*-Dichlorbenzol), Schmp. 245° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (252.3) Ber. C 71.44 H 4.80 N 11.11 Gef. C 71.40 H 5.00 N 10.85

**6-Nitro-2-phenyl-3H-chinazolon-(4) (3d):** Nach Methode a) 94%, blaßgelbe Nadeln (*o*-Dichlorbenzol), Schmp. 306° (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 62.92 H 3.39 N 15.73 Gef. C 62.50 H 3.47 N 15.80

**5- oder 7-Nitro-2-phenyl-3H-chinazolon-(4) (3e):** Nach Methode b) 90%, blaßgelbe Nadeln (*o*-Dichlorbenzol), Zers. ab 310° ohne Schmelzen.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 62.92 H 3.39 N 15.73 Gef. C 63.04 H 3.37 N 15.63

**8-Nitro-2-phenyl-3H-chinazolon-(4) (3f):** Nach Methode a) 96%, blaßgelbe Nadeln (*o*-Dichlorbenzol), Schmp. 260° (Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 62.92 H 3.39 N 15.73 Gef. C 63.37 H 3.47 N 15.76

### E. Dimeres Imidoyl-isocyanat

**6-Phenyl-1-[2.6-dimethyl-phenyl]-3-[ $\alpha$ -(2.6-dimethyl-phenyl-imino)-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-1.3.5-triazin-dion-(2.4) (?) (4):** In einer Kurzweg-Destillationsapparatur wurden 2.78 g (10 mMol) **Dion 1j** mit V2A-Spiralen gemischt und bei 3 Torr Pumpenvakuum auf 200° erhitzt. In der Vorlage sammelte sich ein braunes Öl, das sich bald zu einem Harz verfestigte. Als nichts mehr überging, wurde der abgekühlte, ölige Destillationsrückstand in wenig Benzol gelöst und über 150 g Kieselgel (0.02–0.2 mm Merck) chromatographisch aufgearbeitet. Elutionsmittel: Benzol, Benzol/Chloroform (8 : 4, 6 : 4, 4 : 6), Chloroform. Die 15-ccm-Fractionen (Fraktionssammler) wurden dünnschichtchromatographisch auf Einheitlichkeit untersucht. Außer mehreren Substanzen mit NH-Banden im IR-Spektrum wurden 500 mg (20%) **4** isoliert. Farblose Stäbchen (aus Pyridin/Benzol), Schmp. 242° (Zers.), kaum bis schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, gut in Pyridin und Dimethylformamid.

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (500.6) Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19

Gef. C 77.02 H 5.84 N 11.24 Mol.-Gew. 500 (Massenspektrum)

### F. Addition von Aminen, Enamin und Äthanol an Dione

**Allgemeine Darstellungsmethode:** Unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß wurden die **Dione** in 50 ccm trockenem Toluol unter trockenem CO<sub>2</sub> heiß gelöst und nach Abkühlung im CO<sub>2</sub>-Strom mit der äquivalenten Menge Reagens versetzt. Das unmittelbar oder nach Einengen i. Vak. ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und umkristallisiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf die reinen Verbindungen.

**N-[*p*-Nitro-phenyl]-N'-[N-cyclohexyl-oxamoyl]-benzamidin (5a):** Nach der allgemeinen Methode erhielt man durch 2stdg. Erwärmen von 0.64 g (2.5 mMol) **1b** mit 0.345 g (2.5 mMol) *p*-Nitranilin 0.97 g (98%) farblose, mikrokristalline verfilzte Nadelchen (aus Methylenchlorid), unlöslich in Äther und Cyclohexan.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (394.4) Ber. C 63.94 H 5.62 N 14.21 Gef. C 64.34 H 6.03 N 14.10

**N-[*p*-Nitro-phenyl]-N'-[N-phenyl-oxamoyl]-benzamidin (5b):** Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 345 mg (2.5 mMol) *p*-Nitranilin analog **5a**. Ausb. 0.95 g (98%) blaßgelbe, filzige Nadelchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (388.4) Ber. C 64.94 H 4.15 N 14.43 Gef. C 65.02 H 4.39 N 13.98

*2-Piperidino-1-cyclohexyl-2-phenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**6a**): Aus 0.64 g (2.5 mMol) **1b** und 0.22 g (2.5 mMol) *Piperidin*. Nach mehrstündigem Stehenlassen kristallisierten 0.74 g (86%) kubische Prismen (aus Acetonitril). Schmp. 216°, löslich in Äthanol, Acetonitril, unlöslich in Essigester, Toluol, Aceton, Chloroform.

$C_{20}H_{27}N_3O_2$  (341.4) Ber. C 70.35 H 7.95 N 12.31 Gef. C 70.80 H 8.11 N 12.09

*2-Piperidino-1,2-diphenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**6b**): Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 0.22 g (2.5 mMol) *Piperidin*. Nach mehrtägigem Aufbewahren der Reaktionslösung wurde i. Vak. verdampft, das zurückbleibende Öl mit Cyclohexan verrieben und stehengelassen. Nach 3 Wochen (bei gelegentlichen Kratzen) waren erst 84 mg (10%) Kristalle entstanden, die nach Lösen des Öles in Benzol abgesaugt wurden. Verwachsene Prismen, Schmp. 154°.

$C_{20}H_{21}N_3O_2$  (335.4) Ber. C 71.62 H 6.31 N 12.53 Gef. C 71.75 H 6.40 N 12.34

*2-[2-Morpholino-2-phenyl-vinyl]-1-cyclohexyl-2-phenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**7a**): Aus 2.56 g (0.01 Mol) **1b** und 1.89 g (0.01 Mol) *1-Morpholino-1-phenyl-äthyl*en. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Stehenlassen wurden die gebildeten Kristalle aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.25 g (51%) farblose Stäbchen, Schmp. 208° (Zers.), löslich in Benzol, Essigester, Äthanol, Chloroform, unlöslich in Cyclohexan.

$C_{27}H_{31}N_3O_3$  (445.5) Ber. C 72.78 H 7.01 N 9.43 Gef. C 73.19 H 7.09 N 9.27

*2-[2-Morpholino-2-phenyl-vinyl]-1,2-diphenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**7b**): Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 475 mg (2.5 mMol) *1-Morpholino-1-phenyl-äthyl*en. Nach Stehenlassen über Nacht, Absaugen und Umkristallisation aus Äthanol/Aceton erhielt man 600 mg (54%) flache farblose Stäbchen, Schmp. 221° (Zers.).

$C_{27}H_{25}N_3O_3$  (439.5) Ber. C 73.78 H 5.73 N 9.56 Gef. C 74.36 H 5.99 N 9.42

*2-Äthoxy-1-methyl-2-phenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**9a**): Aus 0.94 g (5 mMol) **1a** und 0.29 ccm (5 mMol) 99-proz. *Äthanol* erhielt man 1.02 g (87%) farblose Blättchen (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 151°, leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Äthanol, Aceton, Essigester, unlöslich in Wasser, Cyclohexan und Äther.

$C_{12}H_{14}N_2O_3$  (234.3) Ber. C 61.52 H 6.02 N 11.96 Gef. C 61.15 H 6.13 N 11.94

*2-Äthoxy-1-cyclohexyl-2-phenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**9b**): Aus 1.28 g (5 mMol) **1b** erhielt man analog **9a** 1.35 g (90%) farblose Blättchen (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 220° (Zers.).

$C_{17}H_{22}N_2O_3$  (302.3) Ber. C 67.52 H 7.33 N 9.27 Gef. C 67.26 H 6.95 N 9.21

*2-Äthoxy-1,2-diphenyl-imidazolidin-dion-(4.5)* (**9c**): Aus 1.25 g (5 mMol) **1c** erhielt man analog **9a** 1.22 g (82%) farblose Spieße (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 175° (Zers.).

$C_{17}H_{16}N_2O_3$  (296.3) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 69.22 H 5.12 N 9.81

### G. N-Substituierte N'-Benzoyl-oxamide

*Allgemeine Darstellungsmethode*: 5 mMol des *Dions* wurden in 25 ccm gewöhnlichem Aceton erwärmt, wobei Entfärbung eintrat. Nach Verdampfen i. Vak. wurde der Rückstand umkristallisiert. Ausbeuten 90% und höher.

*N-Methyl-N'-benzoyl-oxamid* (**8a**): Nadeln (aus Wasser), Schmp. 128°, leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$C_{10}H_{10}N_2O_3$  (206.2) Ber. C 58.25 H 4.89 N 13.58 Gef. C 57.97 H 4.95 N 13.66

*N*-Cyclohexyl-*N'*-benzoyl-oxamid (**8b**): Nadeln aus Aceton/Wasser, Schmp. 147°<sup>18)</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (274.3) Ber. C 65.67 H 6.61 N 10.21 Gef. C 65.90 H 6.64 N 10.08

*N*-Phenyl-*N'*-benzoyl-oxamid (**8c**): Nadeln aus Äthanol, Schmp. 230° (Zers.)<sup>18)</sup>, schwer löslich in Benzol, Äthanol; identisch mit anders hergestelltem Präparat<sup>11a)</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (268.3) Ber. C 67.00 H 4.49 N 10.50 Gef. C 66.94 H 4.58 N 10.09

*N*-[*p*-Chlor-phenyl]-*N'*-benzoyl-oxamid (**8d**): Nadeln (aus Toluol), Schmp. 254° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (302.7) Ber. Cl 11.74 N 9.26 Gef. Cl 12.24 N 8.86

*N*-[*p*-Methoxy-phenyl]-*N'*-benzoyl-oxamid (**8e**): Nadeln (aus Toluol), Schmp. 202° (Zers.), identisch mit anders hergestelltem Präparat<sup>11a)</sup>.

*N*-[*p*-Nitro-phenyl]-*N'*-benzoyl-oxamid (**8f**): Nadeln (aus Toluol), Schmp. 255° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (313.3) Ber. C 57.51 H 3.54 N 13.42 Gef. C 57.75 H 3.75 N 13.22

*N*-[2.6-Dimethyl-phenyl]-*N'*-benzoyl-oxamid (**8g**): Prismen (aus Toluol), Schmp. 158°.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (296.3) Ber. C 68.90 H 5.44 N 9.45 Gef. C 69.24 H 5.48 N 9.48

*N*-β-Naphthyl-*N'*-benzoyl-oxamid (**8h**): Bläßgelbe Stäbchen (aus Toluol), Schmp. 172°.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (318.1) Ber. C 71.69 H 4.43 N 8.80 Gef. C 71.65 H 4.09 N 8.81

## H. Imidazo[2.1-*b*]thiadiazine

*Allgemeine Darstellungsmethode*: 2.5 mMol des jeweiligen *Thiazolin-dions*<sup>4,11b)</sup> wurden in 10 ccm trockenem Toluol bei 100° im thermostatierten Ölbad zersetzt. Nach Aufhören der Gasentwicklung (ca. 3 Min.) wurde die *Isocyanat*-Lösung in Eiswasser schnell abgekühlt und zu einer Lösung des jeweiligen *Imidazolin-dions* (2.5 mMol) in 30 ccm trockenem Toluol gefügt. Die Operationen wurden im trockenen CO<sub>2</sub>-Strom durchgeführt. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurden die Kristalle abgesaugt (Kristallisation evtl. durch Schütteln usw. einleiten) und bei Raumtemperatur aus Methylenchlorid mit Cyclohexan umgefällt.

2-Diäthylamino-8-cyclohexyl-8a-phenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4*H*-imidazo[2.1-*b*]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (**10a**): In Abwandlung der allgemeinen Darstellungsmethode wurden 0.446 g (2.5 mMol) 2-Diäthylamino-thiazolin-dion-(4.5)<sup>11b)</sup> und 0.64 g (2.5 mMol) **1b** gemeinsam in 25 ccm Toluol bis zum Aufhören der Gasentwicklung (ca. 3 Min.) auf 100° erhitzt, darauf abgeschreckt. Es kristallisierten 480 mg (47%) farblose Plättchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 201° (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (414.5) Ber. N 13.17 S 7.63 Gef. N 13.32 S 7.68

2-Diphenylamino-8-cyclohexyl-8a-phenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4*H*-imidazo[2.1-*b*]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (**10b**): Aus 0.64 g (2.5 mMol) **1b** und 0.705 g (2.5 mMol) 2-Diphenylamino-thiazolin-dion-(4.5)<sup>4)</sup>. Ausb. 1.06 g (84%) farblose Plättchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 220° (Zers.).

C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S (510.8) Ber. N 11.01 S 6.27 Gef. N 10.73 S 6.21

2-Phenoxy-8-cyclohexyl-8a-phenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4*H*-imidazo[2.1-*b*]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (**10c**): Aus 0.64 g (2.5 mMol) **1b** und 0.513 g (2.5 mMol) 2-Phenoxy-thiazolin-dion-(4.5)<sup>11b)</sup>. Ausb. 600 mg (55%), farblose, kurze Prismen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 181° (Zers.).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (435.5) Ber. N 9.65 S 7.37 Gef. N 9.16 S 7.72

<sup>18)</sup> Spaltet beim Erhitzen mit Methanol in Benzamid und *N*-Cyclohexyl-oxamidsäuremethylester bzw. *N*-Phenyl-oxamidsäuremethylester.

8-Cyclohexyl-2.8a-diphenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4H-imidazo[2.1-b]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (10d): Aus 0.64 g (2.5 mMol) **1b** und 0.477 g (2.5 mMol) 2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5). Ausb. 0.52 g (50%) splittrige Stäbchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 196° (Zers.).

$C_{23}H_{21}N_3O_3S$  (419.7) Ber. N 10.01 S 7.64 Gef. N 9.45 S 7.88

2-Cyclohexyloxy-8.8a-diphenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4H-imidazo[2.1-b]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (10e): Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 535 mg (2.5 mMol) 2-Cyclohexyloxy-thiazolin-dion-(4.5)<sup>11b)</sup>. Nach Verdampfen des Toluols i. Vak. blieb ein Öl, das beim Verreiben mit Cyclohexan kristallisierte. Ausb. 1.07 g (98%) farblose Plättchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 156° (Zers.).

$C_{23}H_{21}N_3O_4S$  (435.5) Ber. N 9.65 S 7.37 Gef. N 9.84 S 7.18

2-Phenoxy-8.8a-diphenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4H-imidazo[2.1-b]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (10f): Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 513 mg (2.5 mMol) 2-Phenoxy-thiazolin-dion-(4.5)<sup>11b)</sup>. Ausb. 1.0 g (93%) flache schmale Klingen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 174° (Zers.).

$C_{23}H_{15}N_3O_4S$  (429.4) Ber. N 9.78 S 7.47 Gef. N 9.76 S 7.13

2.8.8a-Triphenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4H-imidazo[2.1-b]-1.3.5-thiadiazin-trion-(4.6.7) (10g): Aus 625 mg (2.5 mMol) **1c** und 477 mg (2.5 mMol) 2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5). Ausb. 1.0 g (97%), farblose Stäbchen (aus Methylenchlorid/Cyclohexan), Schmp. 184° (Zers.).

$C_{23}H_{15}N_3O_3S$  (413.4) Ber. N 10.02 S 7.75 Gef. N 10.12 S 7.84

2-Dicyclohexylamino-6.7-dioxo-4-thioxo-8-cyclohexyl-8a-phenyl-6.7.8.8a-tetrahydro-4H-imidazo[2.1-b]-1.3.5-thiadiazin (**11**): 0.64 g (2.5 mMol) **1b**, 0.705 g (2.5 mMol) Dicyclohexylthiocarbamoyl-senföl<sup>12)</sup> und 5 ccm trockenes Methylenchlorid blieben 2 Tage stehen. Bei Zusatz von Cyclohexan bis zur Trübung kristallisierten 800 mg (60%) orangefarbene Blättchen, Schmp. 206° (Zers.).

$C_{29}H_{38}N_4O_2S_2$  (538.6) Ber. N 10.41 S 11.88 Gef. N 10.16 S 11.29

[541/66]