

Stabile Dipole aus 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden und Acyliso- bzw. Acylisothiocyanaten

Willi Schössler und Manfred Regitz *

Fachbereich Chemie der Universität Trier-Kaiserslautern,
D-6750 Kaiserslautern, Pfaffenbergstraße

Eingegangen am 21. Dezember 1973

Das elektronenreiche Olefin **1** reagiert mit den Acyliso- und Acylisothiocyanaten **4a–f** zu den Dipolen **6a–f**. Diese addieren Perchlorsäure unter Bildung der Imidazolinium-perchlorate **8a–f**. Mit Methyljodid werden die „Isocyanat-Dipole“ **6a** und **b** am Stickstoff (**9a, b**), die „Isothiocyanat-Dipole“ **6c–f** dagegen am Schwefel methyliert (**10a–d**), ebenso wie der aus **1** und Schwefelkohlenstoff erhaltene Dipol (**11** → **12**). Hydrolysereaktionen mit **6a, 8b, 8d** und **10b** lieferten den „CO₂-Dipol“ **13**. Die Dipole **6a–f** sind charakterisiert durch (3 + 2)-Cycloadditionen mit Diacylacetylenen (**14, 18a–h**) und Isocyanaten (**15a, b, 19a–g**); bei der Umsetzung von **6b** mit Chlorsulfonylisocyanat findet nur *N*-Acylierung zu **17** statt. Die Dipolbildung aus **1** und Acyliso- bzw. Acylisothiocyanaten wird limitiert durch Redoxreaktionen, bei denen u. a. die 2,2'-Biimidazolidinium-Salze **20** entstehen.

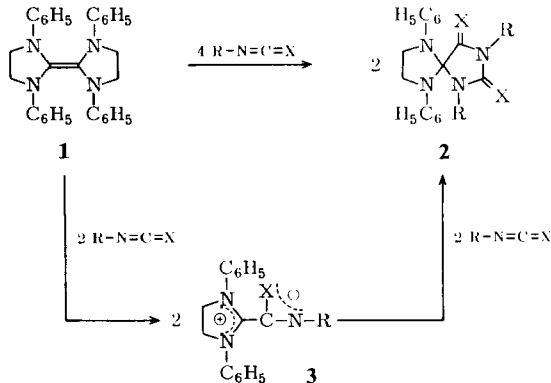
Stable Dipoles from the Reaction of 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylidenes with Acyl Isocyanates or Acyl Isothiocyanates

The electron-rich olefine **1** reacts with the acyl isocyanates and acyl isothiocyanates **4a–f** to give the dipoles **6a–f**. These add perchloric acid to form the imidazolinium perchlorates **8a–f**. With methyl iodide the „isocyanate-dipoles“ **6a** and **b** are methylated at the nitrogen atom (**9a, b**), whereas the „isothiocyanate-dipoles“ **6c–f** are methylated at the sulfur atom (**10a–d**) as is the dipole obtained from **1** and carbon disulfide (**11** → **12**). Hydrolysis reactions with **6a, 8b, 8d** and **10b** yielded the „CO₂-dipole“ **13**. The dipoles **6a–f** are characterized by (3 + 2)-cycloadditions with diacylacetylenes (**14, 18a–h**) and isocyanates (**15a, b, 19a–g**); in the reaction of **6b** with chlorosulfonyl isocyanate only *N*-acylation to **17** takes place. The dipole formation from **1** and acyl isocyanates or acyl isothiocyanates is limited by redox reactions in which, among other products, the 2,2'-biimidazolidinium salts **20** are formed.

Die Reaktionen elektronenreicher Olefine mit Elektrophilen wurden überwiegend am 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**1**) untersucht; sie sind im allgemeinen von einer Spaltung der C=C-Bindung begleitet¹⁾. In diesem Zusammenhang wurde von uns das Verhalten von **1** gegenüber Heterocumulenen bearbeitet. Während Ketene stabile Dipole vom Typ 3 (X = O, CR₂ statt NR) lieferten²⁾, reagierten Alkyl-

¹⁾ Zusammenfassungen: R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 754 (1968); J. Hocker und R. Merten, *Angew. Chem.* **84**, 1022 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 964 (1972).

²⁾ M. Regitz, J. Hocker und B. Weber, *Angew. Chem.* **82**, 394 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 375 (1970).

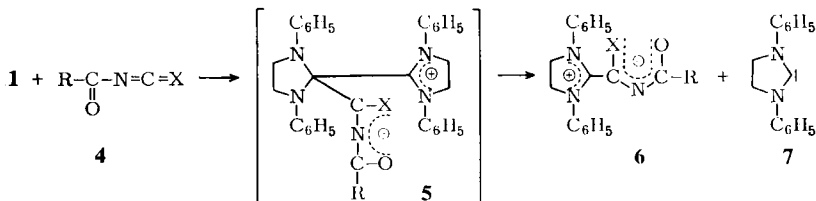


iso- und Aryliso-(bzw. isothio)cyanate zu 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonanen (**2**)^{3,4}. Letztere sollten aus den intermediär auftretenden Dipolen **3** und Heterocumulen durch (3 + 2)-Cycloaddition entstanden sein. In Ausnahmefällen [R = CO-N(C₂H₅)₂ bzw. CO-N(c-C₆H₁₁)₂, X = S] war es möglich, stabile Dipole bei derartigen Umsetzungen zu isolieren⁴).

Die Vermutung, daß Heterocumulenreste R mit Elektronenakzeptoreigenschaften hierfür verantwortlich sind, lag nahe und veranlaßte uns, das Verhalten von **1** gegenüber Acyliso- und Acylisothiocyanaten zu untersuchen.

Dipole

Acyliso- und Acylisothiocyanate (**4a-f**) reagieren wie vermutet mit 1,1',3,3'-Tetra-phenyl-2,2'-biimidazolidinyliiden (**1**) beim Erhitzen in Toluol zu den Dipolen **6a-f**. Da unter unseren Reaktionsbedingungen das elektronenreiche Olefin **1** nicht nachweisbar mit zwei Carbenhälfen gemäß **1** ⇌ **2-7** im Gleichgewicht steht¹⁾, dürfte die Reaktion über **5** eingeleitet werden, das in die Dipole **6** und das nucleophile Carben **7** zerfällt.



4, 5, 6	a	b	c	d	e	f
R	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)
X	O	O	S	S	S	S

Die Richtigkeit dieser Vorstellung vorausgesetzt, muß sich auch die direkte Umsetzung **4** + **7** → **6** abspielen oder **7** nach Dimerisierung zu **1** erneut in die Reaktion

³⁾ M. Regitz und J. Hocker, *Synthesis* **1970**, 301.

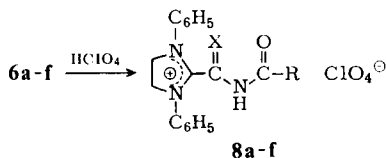
⁴⁾ M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und A. Liedhegener, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 1 (1971).

entretreten, weil die Ausbeute an **6** in allen Fällen 50% wesentlich übersteigt⁵⁾. Die Anwendungsbreite der Dipolbildung wird dadurch begrenzt, daß zwischen **1** und **4** auch eine Redoxreaktion stattfinden kann (s. S. 1938). Der Konstitutionsvorschlag **6** für die Dipole **6** steht mit ihrer Reaktivität (s. nachfolgende Abschnitte), ihrer elementaren Zusammensetzung sowie ihren spektroskopischen Eigenschaften im Einklang.

So findet man in den IR-Spektren (KBr) entsprechend der durch Formel **6** ausgedrückten Elektronendelokalisierung im anionischen Molekülteil nur Carbonylabsorption bei Frequenzen $\leq 1653 \text{ cm}^{-1}$ (s. experimenteller Teil). Ausnahmen bilden die Estergruppen in **6a** und **c** (1672 bzw. 1706 cm^{-1}), in denen die Estermesomerie naturgemäß dieser Verschiebung entgegenwirkt. Aufschluß über die Ladungsverteilung im kationischen Molekülteil geben die NMR-Spektren (CDCl_3 bzw. $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): Infolge verringerter Abschirmung erscheinen die Singulets der Imidazoliumring-Protonen im Bereich von $\tau = 5.42 - 5.64$. Sie liegen somit strukturkonform bei tieferem Feld als entsprechende Signale von Imidazolidinderivaten wie etwa denen der später abzuhandelnden Verbindungen **14 - 16**, **18** und **19** (Zentren der CH_2 -Multipletts von $\tau = 5.88 - 6.37$).

Imidazolium-perchlorate und -jodide

Die Dipole **6a - f** reagieren in Äthanol bzw. n-Butanol mit 70proz. Perchlorsäure zu den Imidazolium-perchloraten **8a - f** (83 - 100%).

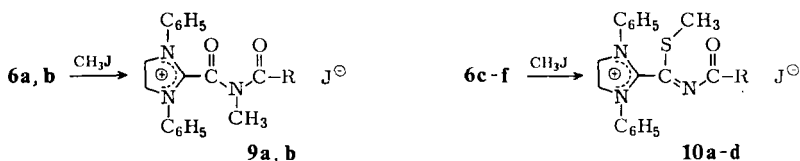


8	a	b	c	d	e	f
R	OC_2H_5	C_6H_5	OC_2H_5	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3-(p)$	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$
X	O	O	S	S	S	S

Daß die Protonierung letztlich am Stickstoff erfolgt, zeigen intensive NH-Banden in den IR-Spektren (KBr, $3145 - 3226 \text{ cm}^{-1}$); dies schließt natürlich nicht aus, daß primär Sauerstoff oder Schwefel protoniert werden. In den NMR-Spektren ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$) zeigen **8a - f** verglichen mit **6a - f** noch stärker paramagnetisch verschobene Fünfring-Protonen ($\tau = 5.20 - 5.28$).

In vergleichbarer Weise reagiert Methyljodid in Methylenchlorid bzw. Chloroform zu Imidazolium-jodiden. Bezüglich des Ortes der Methylierung ist allerdings zwischen den Acylisocyanat- und den Acylisothiocyanat-Dipolen **6a, b** und **6c - f** zu differenzieren. Erstere werden am Stickstoff zu **9a** und **b**, letztere am Schwefel zu **10a - d** methyliert.

⁵⁾ Allgemeine Vorstellungen über mechanistische Aspekte der Umsetzung elektronenreicher Olefine mit Elektrophilen s. *D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. J. Kawano*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2518 (1964).



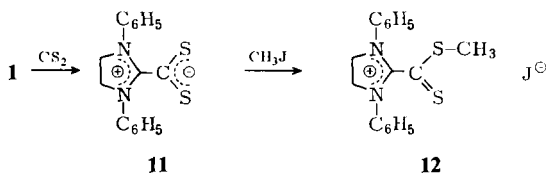
9	a	b
R	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅

10	a	b	c	d
R	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ ⁻ (<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -NO ₂ ⁻ (<i>p</i>)

Allen Methylierungsprodukten ist zunächst gemeinsam, daß die Imidazoliumring-Protonen ebenso wie in **8** wieder bei recht tiefem Feld auftreten (**10**: CDCl₃, $\tau = 5.02 - 5.08$). Ferner schließen die IR-Absorptionen im Carbonylbereich (s. experimenteller Teil) von vornherein *O*-Methylierung aus. Zudem sollten entsprechende OCH₃-Signale im NMR-Spektrum bei tieferem Feld auftreten als dies für **9** und **10** beobachtet wurde (s. experimenteller Teil).

Zieht man die chemische Verschiebung der NCH₃-Signale von **9a** und **b** zum Vergleich heran (CDCl₃, $\tau = 7.11$ bzw. 6.99), so ist plausibel, daß die SCH₃-Signale in **10a-d** auf Grund der geringeren Elektronegativität des Schwefels diamagnetisch verschoben sind (CDCl₃, $\tau = 7.49 - 7.68$).

Zur gleichen Aussage gelangt man, wenn man die Lage der SCH₃-Signale von **10a-d** mit der im Imidazoliumjodid **12** vergleicht (CDCl₃, $\tau = 7.57$).



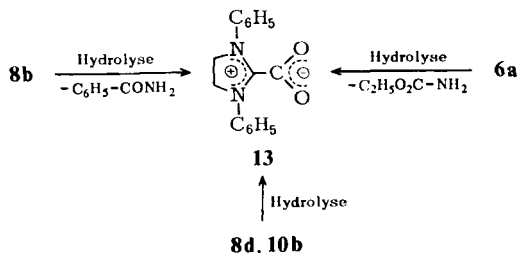
Die Struktur von **12** ist unzweifelhaft, da es aus **11** mit Methyljodid erhalten wurde und die Methylierung in diesem Fall nur an einem Schwefelatom erfolgen kann. Dipol **11** seinerseits wurde in Analogie zur Reaktion $1 + 4 \rightarrow 6$ aus dem Olefin **1** und Schwefelkohlenstoff erhalten⁶⁾ und zeigt im NMR-Spektrum die typische Tiefelf-Verschiebung der Fünfringprotonen ([D₆]DMSO, $\tau = 5.48$).

Schließlich steht auch die im folgenden Abschnitt behandelte Hydrolyse von **10b**, bei der u. a. Benzamid und nicht das für ein isomeres *N*-Methylderivat erwartete *N*-Methylbenzamid erhalten wurde, mit der *S*-Methylierung im Einklang.

Hydrolysen

Das Hydrolyseverhalten der Dipole bzw. ihrer Derivate wurde nur punktuell untersucht. Anlaß hierzu war die Beobachtung, daß sich **8b** in siedendem, nicht absolutiertem Äthanol veränderte. Die präparative Aufarbeitung ergab Benzamid und 1,3-Diphenylimidazolium-2-carboxylat (**13**).

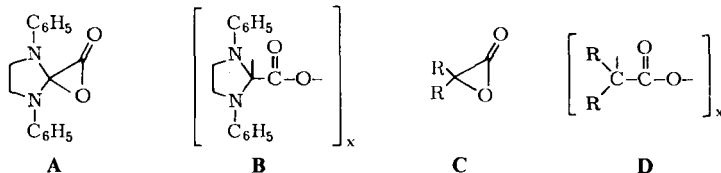
⁶⁾ Die entsprechende Reaktion von 1,1',3,3'-Tetraäthyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**1**, C₂H₅ statt C₆H₅) ist bekannt: H. E. Winberg und D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2776 (1965).



Letzteres entsteht auch neben Äthylcarbamat bei der Chromatographie von **6a** an Kieselgel mit Chloroform/Methanol, wenn nicht streng auf Wasserausschluß geachtet wurde.

Schließlich wurde der „CO₂-Dipol“ **13** auch durch Hydrolyse des Imidazolinium-perchlorats **8d** (Äthanol/Wasser) und des Imidazolinium-jodids **10b** (Salzsäure) erhalten.

Als Strukturalternative für den Dipol **13** ist eine α -Lactonstruktur (A) oder auch ein Polymeres hiervon (B) in Betracht zu ziehen. α -Lactone werden seit kurzem als Zwischenstufen verschiedener Reaktionen postuliert, so etwa bei der Tieftemperatur-ozonolyse von Diphenylketen (C, R = C₆H₅)⁷⁾, bei der allerdings nur ein Polymeres gemäß D isoliert werden konnte.



Erst kürzlich gelang es, durch Bestrahlen von 4,4-disubstituierten 1,2-Dioxolan-3,5-dionen α -Lactone (C, R = Alkyl) bei 77 K IR-spektroskopisch zu erfassen (kurzwellige CO-Absorption bei 1895–1935 cm⁻¹); auch diese polymerisieren zu D beim Auftauen⁸⁾. Die von uns als Dipol **13** angesehene Verbindung zeigt bezüglich ihrer Reaktivität keinerlei Verwandtschaft mit den kurzlebigen und hochreaktiven α -Lactonen⁹⁾. Sie ist, für ein energiearmes Carboxylat nicht überraschend, außerordentlich reaktionsträge. Auch die hohe CO-Frequenz der α -Lactone wird nicht erreicht; die für die Identifizierung einer Carboxylatabsorption geeignete antisymmetrische Schwingung liegt bei 1688 cm⁻¹. Daß sie gegenüber Alkancarboxylaten (bis zu 1610 cm⁻¹) kurzweilig verschoben ist, überrascht nicht: Den gleichen Effekt beobachtet man beim Trifluoacetat-Ion (1680 cm⁻¹), also einer Verbindung mit ebenfalls positiviertem α -Kohlenstoff¹⁰⁾.

⁷⁾ R. Wheland und P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6057 (1970).

⁸⁾ O. L. Chapman, P. W. Wojtkowski, W. Adam, O. Rodriguez und R. Rucktäschel, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1365 (1972).

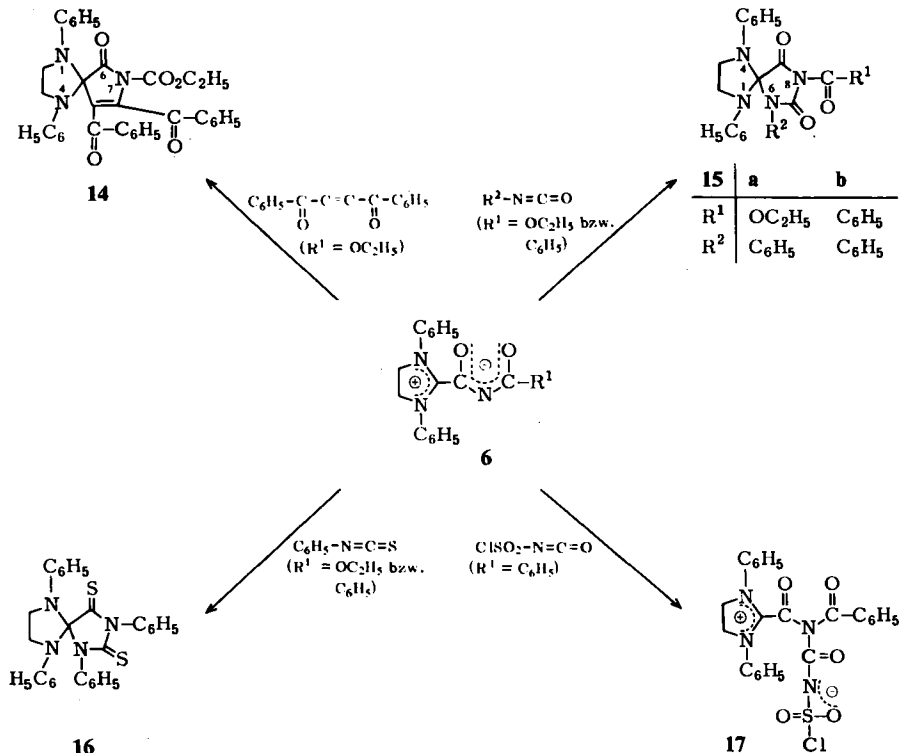
⁹⁾ Die Stabilität von **13** gegenüber protischen Nucleophilen wie Alkoholen und Wasser (auch bei H⁺-Katalyse) wäre völlig unüblich für ein α -Lacton.

¹⁰⁾ L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl., S. 174, Methuen & Co., London 1962.

Es bleibt als letzte Alternative die Polymerenformel **B**. Die Molekülmasse-Bestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in Phenol¹¹⁾ entscheidet aber eindeutig zugunsten einer monomeren Form; zum gleichen Ergebnis gelangt man zwar auch auf massenspektrometrischem Wege, doch wird hierbei nicht die mögliche Umkehrung der Polymerisierung berücksichtigt.

Cycloadditionen

Die dipolaren Eigenschaften von **6a–f** zeigen sich in ihrem Cycloadditionsverhalten, auch wenn dieses zuweilen recht differenziert erscheint. So addiert der „Iso-cyanat-Dipol“ **6a** glatt Dibenzoylacetylen zum 1,4,7-Triazaspiro[4.4]nonen **14**, während die gleiche Umsetzung mit **6b** erfolglos ist. Mit Phenylisocyanat als Dipolarophil dagegen reagieren beide Dipole glatt zu den 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonanen **15a** und **b**. Für das aus **1** und Phenylisocyanat im Molverhältnis 1:4 erhaltene, analog aufgebaute 1,4,6,8-Tetraphenyl-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7,9-dion (**15**, R² = C₆H₅ sowie C₆H₅ statt R¹–CO) war die Konstitution von uns bereits durch Abbau gesichert⁴⁾ worden⁴⁾. Die IR-Spektren (KBr) der Spiroheterocyklen weisen als Charakteristika kurzweilige CO-Absorption für die Lactamgruppierungen auf (1776 bis 1821 cm⁻¹), die NMR-Spektren (CDCl₃) die gegenüber den Dipolen **6a** und **b** diamagnetisch verschobenen Imidazolidinprotonen (s. hierzu S. 1933).

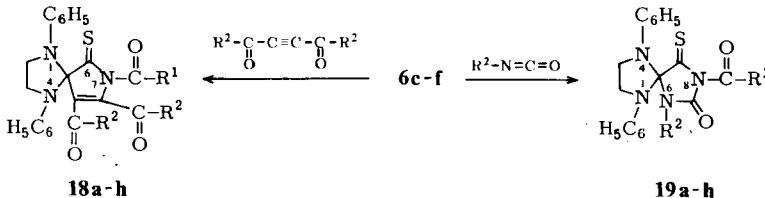


¹¹⁾ **13** ist in den üblichen, für diese Methode geeigneten Solventien schwerlöslich; es kann unverändert aus Phenol zurückgewonnen werden.

Phenylisothiocyanat reagiert mit den Dipolen **6a** und **b** nicht in der für Phenylisocyanat geschilderten Weise (**15**, C=S statt 7-ständigem C=O), sondern liefert in mäßigen Ausbeuten die Dithioxoverbindung **16**; sie wird auch aus **1** und dem Heterocumulen im Molverhältnis 1:4 erhalten^{3,4)}. Nach unseren Vorstellungen muß der Bildung von **16** diejenige eines Phenylisothiocyanat-Dipols (**3**, X = S, R = C₆H₅) vorausgegangen sein unter formaler Verdrängung der anionischen Reste in **6**, d. h. von Acylisocyanaten; wie dies im einzelnen geschieht, sei dahingestellt. Erst dann wird das zweite mol Phenylisothiocyanat als Dipolarophil addiert.

Chlorsulfonylisocyanat reagiert mit dem Dipol **6b** zu einer 1:1-Verbindung, der aus Analogiegründen 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonan-Struktur (**15**, R¹ = C₆H₅, R² = SO₂Cl) zukommen sollte. Hiermit unvereinbar ist aber die im Vergleich mit **15a** und **b** zu langwellige Carbonylabsorption (KBr, ≤1748 cm⁻¹) sowie die chemische Verschiebung der Methylenprotonen ([D₆]DMSO, τ = 5.17). Beides ist in guter Übereinstimmung mit der Dipolformel **17**; **6b** wurde durch Chlorsulfonylisocyanat also lediglich acyliert. Die negative Ladung in **17** wird offenbar durch die Chlorsulfonylgruppe soweit stabilisiert, daß ein Ringschluß **17** → **15** (R¹ = C₆H₅, R² = SO₂Cl) unterbleibt¹²⁾.

Die „Isothiocyanat-Dipole“ **6c–f** gehen mit Dimethyl-acetylendicarboxylat und Dibenzoylacetylen in Methylenchlorid glatt Cycloaddition zu den 1,4,7-Triazaspiro[4.4]nonenen **18a–h** ein. Im Prinzip gilt dies auch für die Bildung der 1,4,6,8-Tetraazaspiro[4.4]nonane **19a–g** aus den gleichen Dipolen und Phenyl- bzw. Cyclohexylisocyanat.



18	R ¹	R ²	19	R ¹	R ²
a	OC ₂ H ₅	OCH ₃	a	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅	OCH ₃	b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	OCH ₃	c	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
d	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	OCH ₃	d	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
e	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	e	OC ₂ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	f	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
g	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	g	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
h	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	h	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁

Für den aus 1,1',3,3'-Tetraäthyl-2,2'-biimidazolidinylen (**1**, C₂H₅ statt C₆H₅) und Phenylisothiocyanat erhaltenen Dipol (**3**, C₂H₅ statt C₆H₅, X = S, R = C₆H₅) und Dimethyl-acetylendicarboxylat sowie Phenylisocyanat sind analoge Cycloadditionen bekannt⁶⁾.

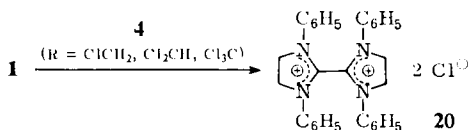
¹²⁾ Eine vergleichbare Acylierung eines Dipols mit Benzolsulfonylisocyanat anstelle einer Cycloaddition beschreiben *R. Gompper* und *B. Wetzel*, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 529.

Verglichen mit **18** lassen die Cycloaddukte **19** aber eine ausgesprochene Tendenz zum Zerfall in die Ausgangskomponenten erkennen, so etwa beim Erwärmen in Äthanol oder n-Butanol. Bei **19b** und **d** beobachtet man dies selbst beim Umkristallisieren aus Chloroform/Äther; **19h** schließlich ist so labil, daß das Rohprodukt nicht mehr gereinigt werden konnte. Vollständiger Zerfall tritt bei der Schmelzpunktsbestimmung von **19f** ein: Während Cyclohexylisocyanat abdestilliert, bleibt reines **6d** zurück. Bezüglich der chemischen Verschiebungen der Imidazolidinring-Protonen in den NMR-Spektren von **18** und **19** sowie der CO-Absorption in den IR-Spektren von **19** gilt das bereits für **14** und **15** Gesagte.

Phenyl- und Cyclohexylisothiocyanat sowie die Acylisothiocyanate **4c–f** reagieren nicht mit **6c–f**.

Redoxreaktionen

Redoxreaktionen im System **1/4**¹³⁾ sind maßgebend für die Grenzen der Dipolbildung. So entstehen aus **1** und Chlor-, Dichlor- bzw. Trichloracetylisocyanat nicht die erwarteten Dipole **6** (R = CH₂Cl, CHCl₂ bzw. CCl₃), sondern unter Oxidation des elektronenreichen Olefins das bereits bekannte 2,2'-Biimidazolindium-dichlorid **20**¹⁴⁾. Analog reagiert Acetylisothiocyanat mit **1** zu einem 2,2'-Biimidazolindium-dirhodianid (**20**, SCN[⊖] statt Cl[⊖]) [IR (KBr): 2066 cm⁻¹ (SCN[⊖]); NMR ([D₆]DMSO): τ = 5.20 (CH₂-Imidazolium)]. Anionenaustausch mit Perchlorsäure zu dem ebenfalls bekannten Diperchlorat (**20**, ClO₄[⊖] statt Cl[⊖])¹⁵⁾ bestätigt die Struktur.



Unklar bezüglich des Redoxvorganges bleibt das Schicksal der Heterocumulene, wenn man von der Bildung der Chlorid- bzw. Rhodanid-Ionen absieht.

Ein qualitativer Hinweis darauf, ob Acyliso- bzw. Acylisothiocyanate mit **1** Dipolbildung oder die Redoxreaktion eingehen, läßt sich aus deren Verhalten gegenüber Kaliumjodid in wasserfreiem Acetonitril ableiten: In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen geben nur solche Heterocumulene die Redoxreaktion mit **1**, die auch Jodid zu Jod oxidieren; alle anderen bevorzugen die Dipolbildung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 (Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Massenspektren mit dem Gerät MAT 311 (70 eV) aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode¹⁶⁾ durchgeführt.

¹³⁾ Zusammenfassung über elektronenreiche Olefine als Elektronendonatoren: N. Wiberg, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 766 (1968).

¹⁴⁾ H.-W. Wanzlick, B. Lachmann und E. Schikora, Chem. Ber. **98**, 3170 (1965).

Ausgangsverbindungen

1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**1**)¹⁷. — Äthoxycarbonylisocyanat (**4a**)^{18,19,20} (um **4a** chloridfrei zu erhalten, wurde es zweimal über Silbernitrat destilliert), Benzoylisocyanat (**4b**)¹⁸, Chlor-, Dichlor-, Trichloracetylisocyanat¹⁸), Äthoxycarbonylthioisocyanat (**4c**)²¹), Benzoylthioisocyanat (**4d**)²²), 4-Methoxybenzoylthioisocyanat (**4e**)^{22,23}), 4-Nitrobenzoylthioisocyanat (**4f**)^{22,23}), Acetylthioisocyanat²⁴). — Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Phenylthioisocyanat sind käuflich, Chlorsulfonylisocyanat ist ein Geschenk der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen. — Dibenzoylacetylen²⁵), Dimethyl-acetylendi-carboxylat ist käuflich.

Dipole

2-Äthoxycarbonylcarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-betain (**6a**): 16.05 g (139.2 mmol) **4a** in 300 ml wasserfreiem Toluol und 30.94 g (69.6 mmol) **1** werden unter Stickstoff und bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf 115°C (Badtemp.) erhitzt. Nach 8 h wird heiß vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 28.87 g (59%) farbloses **6a** vom Zers.-P. 168°C. Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ändert den Zers.-P. nicht.

IR (KBr): 1672, 1621, 1595, 1550 cm⁻¹ (Doppelbindungsbereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.93 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 6.08 (q, J = 7.0 Hz, CH₂-Ester), 5.57 (s, CH₂-Imidazolin).

C₁₉H₁₉N₃O₃ (337.4) Ber. C 67.64 H 5.68 N 12.46 Gef. C 67.4 H 5.70 N 12.4

2-Benzoylcarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-betain (**6b**): Aus 1.50 g (10.2 mmol) **4b** und 2.26 g (5.1 mmol) **1** in 50 ml wasserfreiem Toluol erhält man analog **6a** (vorstehend) nach 6 h 3.35 g (89%) **6b** vom Zers.-P. 157°C. Aus Chloroform/Äther (2:3) farbloses Kristallpulver vom Zers.-P. 165°C.

IR (KBr): 1653, 1600, 1570, 1550 cm⁻¹ (Doppelbindungsbereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.53 (s, CH₂).

C₂₃H₁₉N₃O₂ (369.4) Ber. C 74.78 H 5.18 N 11.38 Gef. C 74.4 H 5.10 N 11.2

2-Äthoxycarbonylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-betain (**6c**): 1.31 g (10.0 mmol) **4c** in 40 ml wasserfreiem Toluol und 2.22 g (5.0 mmol) **1** werden unter Stickstoff und bei Ausschluß der Feuchtigkeit auf 110°C (Badtemp.) erhitzt. Nach 6 h wird unter Anreiben auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 2.06 g (58%) **6c** vom Zers.-P. 160°C. Aus Chloroform/Äther, dann aus Äthanol gelbe Kristalle vom Zers.-P. 182–184°C.

IR (KBr): 1706, 1669, 1546 cm⁻¹ (Doppelbindungsbereich). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.84 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.93 (q, J = 7.0 Hz, CH₂-Ester), 5.64 (s, CH₂-Imidazolin).

C₁₉H₁₉N₃O₂S (353.5) Ber. C 64.56 H 5.42 N 11.89 Gef. C 64.1 H 5.32 N 11.6

2-Benzoylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-betain (**6d**): Aus 1.69 g (10.4 mmol) **4d** und 2.31 g (5.2 mmol) **1** in 30 ml wasserfreiem Toluol erhält man analog **6c** (vorstehend) nach

¹⁵) D. M. Lemal und K. J. Kawano, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1761 (1962).

¹⁶) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹⁷) H.-W. Wanzlick, Org. Syn. **47**, 14 (1967).

¹⁸) A. J. Speziale und L. R. Smith, J. Org. Chem. **27**, 3742 (1962).

¹⁹) A. J. Speziale, L. R. Smith und J. E. Fedder, J. Org. Chem. **30**, 4306 (1965).

²⁰) R. W. Lamon, J. Heterocycl. Chem. **6**, 261 (1969).

²¹) J. Goerdeler und J. Neuffer, Chem. Ber. **104**, 1606 (1971).

²²) J. Goerdeler und J. Neuffer, Chem. Ber. **104**, 1580 (1971).

²³) E. Hoggarth, J. Chem. Soc. **1949**, 1160.

²⁴) P. Miquel, Ann. Chim. (Paris) **11**, 295 (1877).

²⁵) H. G. Dupont, Bull. Soc. Chim. France **15**, 606 (1914).

Filterieren des heißen Reaktionsgemisches 3.34 g (83%) **6d** vom Zers.-P. 195–197°C. Aus Chloroform/Äther, dann aus Äthanol gelbe Kristalle vom Zers.-P. 204–205°C.

IR (KBr): 1616, 1543 cm^{-1} (Doppelbindungsbereich). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 5.44$ (s, CH_2).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$ (385.4) Ber. C 71.67 H 4.97 N 10.90 Gef. C 71.7 H 5.04 N 11.1

2-(4-Methoxybenzoylthiocarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-betain (6e): Aus 1.93 g (10.0 mmol) **4e** und 2.22 g (5.0 mmol) **1** in 40 ml wasserfreiem Toluol erhält man analog **6c** nach Filterieren des heißen Reaktionsgemisches 3.73 g (90%) **6e** vom Zers.-P. 178°C. Aus Chloroform/Äther, dann aus Äthanol gelbe Kristalle vom Zers.-P. 176–178°C.

IR (KBr): 1608, 1538 cm^{-1} (Doppelbindungsbereich). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.19$ (s, OCH_3), 5.63 (s, CH_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (415.5) Ber. C 69.38 H 5.10 N 10.12 Gef. C 68.9 H 5.21 N 9.7

2-(4-Nitrobenzoylthiocarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-betain (6f): 1.04 g (5.0 mmol) **4f** in 60 ml wasserfreiem Toluol und 1.11 g (2.5 mmol) **1** werden unter Stickstoff und bei Ausschluß von Feuchtigkeit auf 105°C (Badtemp.) erhitzt. Nach 2 h wird auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit Petroläther (50–70°C) nachgewaschen. Ausb. 1.33 g (61%) **6f**, das sich >160°C langsam zu zersetzen beginnt. Aus Chloroform/Äther, dann aus Äthanol/Wasser (1:1) orange Kristalle vom Zers.-P. 193–194°C.

IR (KBr): 1616, 1587, 1536 cm^{-1} (Doppelbindungsbereich). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 5.42$ (s, CH_2).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ (430.5) Ber. C 64.18 H 4.22 N 13.02 Gef. C 63.8 H 4.14 N 12.8

Imidazolium-perchlorate

2-Äthoxycarbonylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8a): Zur Suspension von 1.00 g **6a** in 50 ml n-Butanol tropft man unter magnetischem Rühren 1.2 ml 70proz. Perchlorsäure. Es entsteht eine farblose Lösung, aus der alsbald das Perchlorat ausfällt. Nach 15 min wird auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.08 g (83%) **8a** vom Zers.-P. 183°C. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 192–194°C.

IR (KBr): 3145 (NH), 1764 (CO-Ester), 1727 cm^{-1} (CO-Carbamoyl). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 8.85$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 5.81 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester), 5.25 (s, CH_2 -Imidazolin).

$[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_3]\text{ClO}_4$ (437.9) Ber. C 52.12 H 4.60 N 9.60 Gef. C 51.8 H 4.60 N 9.3

2-Benzoylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8b): Aus 1.00 g **6b** in 40 ml Äthanol und 1.2 ml 70proz. Perchlorsäure erhält man analog **8a** (vorstehend) 1.8 g (93%) **8b** vom Zers.-P. 189°C. Aus Aceton/Äther (wasserfrei) blaßgelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 190°C.

IR (KBr): 3226, 3135 (NH), 1742 (CO-Carbamoyl), 1704 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 5.20$ (s, CH_2).

$[\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2]\text{ClO}_4$ (469.9) Ber. C 58.78 H 4.30 N 8.94 Gef. C 58.7 H 4.42 N 8.7

2-Äthoxycarbonylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8c): Aus 1.06 g **6c** in 80 ml Äthanol und 1.4 ml 70proz. Perchlorsäure erhält man analog **8a** nach 30 min und Zusatz von 150 ml Äther 1.23 g (90%) **8c** vom Zers.-P. 209°C. Aus n-Butanol gelborange Blättchen vom Zers.-P. 211–212°C.

IR (KBr): 3175 (NH), 1754 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\tau = 8.75$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 5.66 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester), 5.28 (s, CH_2 -Imidazolin).

$[\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]\text{ClO}_4$ (453.9) Ber. C 50.27 H 4.44 N 9.26 Gef. C 50.0 H 4.46 N 9.1

2-Benzoylthiocarbamoyl-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8d): Aus 0.65 g **6d** in 50 ml n-Butanol und 0.8 ml 70proz. Perchlorsäure erhält man analog **8a** 0.72 g (88%) **8d** vom Zers.-P. 182–184°C. Aus n-Butanol rote Nadelchen vom Zers.-P. 185–187°C.

IR (KBr): 3195 (NH), 1695 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): τ = 5.22 (s, CH₂).

[C₂₃H₂₀N₃OS]ClO₄ (486.0) Ber. C 56.84 H 4.15 N 8.65 Gef. C 56.4 H 4.18 N 7.9

2-(4-Methoxybenzoylthiocarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8e): Aus 1.08 g **6e** in 60 ml Äthanol und 1.2 ml 70proz. Perchlorsäure erhält man analog **8a** nach 2 h 1.29 g (100%) **8e** vom Zers.-P. 217–219°C. Aus Acetonitril/Äther (wasserfrei) rotes Kristallpulver vom Zers.-P. 220–221°C.

IR (KBr): 3205 (NH), 1689 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): τ = 6.12 (s, CH₃), 5.24 (s, CH₂).

[C₂₄H₂₂N₃O₂S]ClO₄ (516.0) Ber. C 55.86 H 4.30 N 8.14 Gef. C 55.9 H 4.32 N 7.8

2-(4-Nitrobenzoylthiocarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-perchlorat (8f): Aus 0.94 g **6f** in 30 ml Äthanol und 1.1 ml 70proz. Perchlorsäure erhält man analog **8a** 1.13 g (97%) **8f** vom Zers.-P. 184–187°C. Aus n-Butanol rote Blättchen vom Zers.-P. 209–210°C.

IR (KBr): 3195 (breit, NH), 1709 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): τ = 5.24 (s, CH₂).

[C₂₃H₁₉N₄O₃S]ClO₄ (531.0) Ber. C 52.10 H 3.60 N 10.58 Gef. C 51.9 H 3.65 N 10.5

Imidazolium-jodide

2-(N-Äthoxycarbonyl-N-methylcarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-jodid (9a): Die Lösung von 0.48 g **6a** in 40 ml Methylenchlorid wird mit 3.5 ml Methyljodid versetzt und nach 3 d eingedampft. Es verbleiben 0.57 g (87%) **9a**, die sich > 131°C zu zersetzen beginnen. Aus Äthanol/Äther blaßgelbe Blättchen vom Zers.-P. 145–146°C.

IR (KBr): 1745 (CO-Ester), 1704 cm⁻¹ (CO-Carbamoyl). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.72 (t, J = 7.0 Hz, CH₃-Ester), 7.11 (s, NCH₃), 4.78–5.28 (breit, aufgespalten, CH₂)*.

[C₂₀H₂₂N₃O₃]J (479.3) Ber. C 50.11 H 4.63 N 8.77 Gef. C 49.9 H 4.55 N 8.5

2-(N-Benzoyl-N-methylcarbamoyl)-1,3-diphenylimidazolium-jodid (9b): Die Lösung von 1.00 g **6b** in 60 ml Chloroform wird mit 5.2 ml Methyljodid versetzt und nach 6 d eingedampft. Der teils kristalline Rückstand wird mit 10 ml Äthanol verrieben und nach Maßgabe der Kristallisation mit 25 ml Äther versetzt. Nach Köhlen auf 0°C, Absaugen und Waschen mit Äther erhält man 1.03 g (75%) **9b** vom Zers.-P. 193°C. Aus Aceton/Äther (wasserfrei) blaßgelbe Kristalle vom Zers.-P. 206°C.

IR (KBr): 1712 (CO-Carbamoyl), 1686 cm⁻¹ (CO-Benzoyl). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.99 (s, CH₃), 4.79–5.36 (breit, aufgespalten, CH₂).

[C₂₄H₂₂N₃O₂]J (511.4) Ber. C 56.37 H 4.34 N 8.22 Gef. C 56.4 H 4.35 N 8.2

2-Äthoxycarbonylimino(methylthio)methyl-1,3-diphenylimidazolium-jodid (10a): Die Lösung von 1.06 g **6c** in 45 ml Methylenchlorid wird mit 7 ml Methyljodid versetzt und nach 8 d eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Äthanol aufgenommen, nach Köhlen auf 0°C abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.22 g (82%) analysenreines gelbes **10a** vom Zers.-P. 155–156°C.

*) Zusatz bei der Korrektur (22. 4. 74): Die 5proz. Lösung von **9a** in CDCl₃ zeigt, wie man auf Grund der Struktur erwartet, ein Singulett bei τ = 4.98 ppm, während die 10proz. Lösung obiges aufgespaltenes Signal aufweist. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

IR (KBr): 1712 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.73$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3 -Ester), 7.68 (s, SCH_3), 5.77 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester), 5.02 (s, CH_2 -Imidazolin).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]_2$ (495.4) Ber. C 48.49 H 4.48 N 8.48 Gef. C 48.6 H 4.47 N 8.1

2-[(Benzoylimino(methylthio)methyl)-1,3-diphenylimidazolium-jodid (**10b**): Die Suspension von 1.00 g **6d** in 25 ml Methylenchlorid wird unter Rühren mit 6.0 ml Methyljodid versetzt und nach 8 d eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 7 ml Äthanol gelöst, bis zur Trübung mit Äther versetzt und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Nach Kühlen auf 0°C , Absaugen und Waschen mit Äther erhält man 1.34 g (98%) **10b** vom Zers.-P. $180-182^\circ\text{C}$. Lösen in wenig Chloroform, Zusatz von Äther bis zur Trübung, Anreiben zur Kristallisation und rasches Absaugen (sonst Zersetzung) liefert ein gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. $184-185^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1686 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.55$ (s, CH_3), 5.04 (s, CH_2).

$[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]_2$ (527.4) Ber. C 54.65 H 4.21 N 7.97 Gef. C 54.7 H 4.21 N 7.7

2-[(4-Methoxybenzoylimino(methylthio)methyl)-1,3-diphenylimidazolium-jodid (**10c**): Die Lösung von 1.08 g **6e** in 40 ml Methylenchlorid wird mit 6 ml Methyljodid versetzt und nach 6 d eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 10 ml Äthanol zur Kristallisation gebracht, auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 1.22 g (88%) **10c** vom Zers.-P. $171-173^\circ\text{C}$. Aus Chloroform/Äther gelbes Kristallpulver vom gleichen Zers.-P.

IR (KBr): 1661 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.57$ (s, SCH_3), 6.1 (s, OCH_3), 5.06 (s, CH_2).

$[\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}]_2$ (557.5) Ber. C 53.86 H 4.34 N 7.54 Gef. C 53.6 H 4.30 N 7.3

2-[(4-Nitrobenzoylimino(methylthio)methyl)-1,3-diphenylimidazolium-jodid (**10d**): Die Lösung von 0.90 g **6f** in 30 ml Methylenchlorid wird mit 6.0 ml Methyljodid versetzt und nach 4 d eingedampft. Der ölige Rückstand wird mit 10 ml Äthanol zur Kristallisation gebracht, auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 1.13 g (95%) **10d** vom Zers.-P. $186-190^\circ\text{C}$. Aus Chloroform/Äther gemäß **10b** gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 189 bis 190°C .

IR (KBr): 1687 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.49$ (s, CH_3), 5.02 (s, CH_2).

$[\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}]_2$ (572.4) Ber. C 50.34 H 3.70 N 9.79 Gef. C 49.9 H 3.63 N 9.4

1,3-Diphenylimidazolium-2-dithiocarboxylat (**11**): Die Suspension von 2.22 g **1** in 50 ml Toluol/20 ml Schwefelkohlenstoff wird unter Stickstoff und bei Ausschluß von Feuchtigkeit unter Rühren auf 115°C (Badtemp.) erhitzt. Nach 5 d wird gekühlt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 2.94 g (98%) **11** vom Zers.-P. $206-211^\circ\text{C}$. Aus n-Butanol rote Kristalle vom Zers.-P. $210-212^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ (298.4) Ber. C 64.42 H 4.73 N 9.39 Gef. C 63.8 H 4.75 N 9.3

2-[(Methylthio)thiocarbonyl]-1,3-diphenylimidazolium-jodid (**12**): Die Suspension von 1.00 g **11** in 45 ml Methylenchlorid wird mit 8.0 ml Methyljodid versetzt und die alsbald entstehende rote Lösung nach 7 d eingedampft. Der Rückstand wird mit Äthylacetat ausgekocht, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.41 g (96%) analysenreines **12** als rotes Kristallpulver vom Zers.-P. $151-152^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.03$ (s, CH_2).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2]_2$ (440.4) Ber. C 46.36 H 3.89 N 6.36 Gef. C 46.3 H 3.87 N 6.2

Hydrolysen

1,3-Diphenylimidazolium-2-carboxylat (13)

a) *Aus 8b*: 3.00 g **8b** in 750 ml Äthanol werden unter Stickstoff 24 h unter Rückfluß erhitzt. Abkühlen auf Raumtemp., Absaugen und Waschen mit Äthanol und Äther liefert 1.22 g (72%) **13** vom Zers.P. 266–267°C. Aus Äthanol farblose Nadeln vom gleichen Zers.-P.

¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO, 2:1): τ = 5.33 (s, CH₂).

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266.3) Ber. C 72.16 H 5.30 N 10.52

Gef. C 72.3 H 5.28 N 10.5

Mol.-Masse 261 ± 8 (kryoskop. in Phenol)

266 (massenspektrometr.)

Die Mutterlauge von **13** wird auf ca. 100 ml eingedampft, mit 200 ml Äther versetzt und auf 0°C gekühlt, wobei 0.48 g (16%) nicht umgesetztes Perchlorat **8b** ausfallen. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem Ausgangsprodukt.

Die Mutterlauge wird erneut eingedampft und der ölige Rückstand aus heißem Wasser zur Kristallisation gebracht, wobei man 0.25 g (38%, bezogen auf hydrolysiertes **8b**) Benzamid vom Schmp. 126–127°C erhält. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe.

b) *Aus 6a*: 18.00 g **6a** werden durch Chromatographie an 500 g Kieselgel Woelm (0.05 bis 0.2 mm) mit 4 Liter Chloroform/Methanol (49:1) gespalten. Eindampfen des Eluates und Aufnehmen des kristallinen Rückstandes in 30 ml Chloroform liefert 12.0 g (85%) **13** vom Zers.-P. 266–267°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Die Mutterlauge wird eingedampft, der ölige Rückstand in Äther aufgenommen, mit Petroläther (50–70°C) bis zur Trübung versetzt und bei +5°C zur Kristallisation belassen. Ausb. 3.37 g (60%) Äthylcarbamit vom Schmp. 46–48°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe.

c) *Aus 8d*: 1.50 g **8d** werden in 320 ml Äthanol/Wasser (9:1) 5 d unter Rückfluß erhitzt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht (Nachweis mit Blei(II)-acetat-Papier). Kühlen auf 0°C, Absaugen und Waschen mit Äther liefert 0.40 g (49%) **13** vom Zers.-P. 264–266°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

d) *Aus 10b*: 2.00 g **10b** werden mit 250 ml 6 N HCl 2.5 h unter Rückfluß erhitzt, wobei offenbar Methylmercaptan entweicht (Nachweis mit Blei(II)-acetat-Papier). Abkühlen und Neutralisieren mit Natriumcarbonat liefert ein harziges Produkt, aus dem man beim Umkristallisieren aus Wasser 0.25 g (25%) **13** vom Zers.-P. 266–267°C erhält. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet und mit heißem Chloroform extrahiert. Aus der Chloroform-Phase erhält man nach Eindampfen und Umkristallisieren des Rückstandes aus wenig Wasser 0.14 g (30%) Benzamid vom Schmp. 126–127°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe.

Cycloadditionen

8,9-Dibenzoyl-6-oxo-1,4-diphenyl-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-7-carbonsäure-äthylester (14): Die Lösung von 0.44 g (1.31 mmol) **6a** und 0.33 g (1.41 mmol) Dibenzoylacetylen in 35 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird nach 9 d eingedampft, der gelbbraune Rückstand in Petroläther (50–70°C) suspendiert, abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Ausb. 0.71 g (95%) **14** vom Schmp. 119°C. Lösen in wenig Chloroform, Verdünnen mit der fünffachen Menge Äther, Zusatz von Petroläther (50–70°C) bis zur Trübung und Kühlen auf 0°C liefert gelbe Kristalle vom Schmp. 121–122°C.

IR (KBr): 1821, 1789, 1754, 1681 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.86$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 5.80–6.50 (m, CH_2 -Imidazolidin), 5.76 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_5$ (571.6) Ber. C 73.54 H 5.11 N 7.35 Gef. C 73.2 H 5.15 N 6.9

7,9-Dioxo-1,4,6-triphenyl-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-8-carbonsäure-äthylester (15a): Die Lösung von 1.01 g (3.00 mmol) **6a** und 1.86 g (15.6 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylchlorid wird nach 11 d eingedampft, der kristalline Rückstand in 10 ml Äther suspendiert, abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Ausb. 1.27 g (93%) **15a** vom Schmp. 145–146°C. Aus Chloroform/Äther farblose Kristalle vom Schmp. 149–150°C.

IR (KBr): 1828, 1792 (CO-Ring), 1736 cm^{-1} (CO-Ester). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.69$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 6.00–6.75 (m, CH_2 -Imidazolidin), 5.62 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_4$ (456.5) Ber. C 68.41 H 5.30 N 12.27 Gef. C 68.4 H 5.29 N 11.9

8-Benzoyl-1,4,6-triphenyl-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7,9-dion (15b): Die Suspension von 1.00 g (2.71 mmol) **6b** in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird mit 1.55 g (13.0 mmol) Phenylisocyanat versetzt und die alsbald klare Lösung nach 11 h eingedampft. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird der Rückstand mit 10 ml Äthanol verrieben, abgesaugt und mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Ausb. 1.15 g (87%) **15b** vom Schmp. 165°C. Aus Aceton/Wasser farblose Kristalle vom gleichen Schmp. (>152°C Gelb-, dann Braunfärbung).

IR (KBr): 1795, 1776 (CO-Ring), 1742, 1721 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.00$ –6.52 (m, CH_2 -Imidazolidin).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$ (488.5) Ber. C 73.75 H 4.95 N 11.47 Gef. C 73.7 H 5.05 N 11.4

1,4,6,8-Tetraphenyl-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7,9-dithion (16): Die Lösung von 1.01 g (3.00 mmol) **6a** und 2.10 g (15.6 mmol) Phenylisothiocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylchlorid wird nach 12 d i. Vak. eingedampft. Man behandelt den öligen Rückstand mit 20 ml Äthanol und dampft erneut i. Vak. ein²⁶⁾. Den jetzt grobenteils kristallinen Rückstand suspendiert man in 15 ml Äthanol, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Das rohe **16** (0.72 g vom Schmp. 175°C) wird durch Chromatographie an Kieselgel Woelm (0.05–0.2 mm) mit Chloroform gereinigt. Ausb. 0.52 g (35%) reines **16** als gelbe Nadelchen vom Schmp. 200 bis 202°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe⁴⁾.

Aus **6b** und Phenylisothiocyanat erhält man auf gleichem Wege nur 6% **16**.

2-[N-Benzoyl-N-(chlorsulfonylcarbamoyl)carbamoyl]-1,3-diphenylimidazolium-betain (17): Die Lösung von 1.16 g (3.20 mmol) **6b** und 0.47 g (3.32 mmol) Chlorsulfonylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylchlorid, aus der sich rasch ein farbloser Niederschlag abscheidet, wird 2 d gerührt, auf 20 ml eingengt und mit 30 ml Äther versetzt. Kühlen auf 0°C, Absaugen und Waschen mit Äther liefert 1.16 g (71%) **17** vom Zers.-P. 137–138°C. Durch Suspendieren in Äthanol erhält man ein farbloses Kristallpulver vom Zers.-P. 138–139°C.

IR (KBr): 1748, 1692, 1681 (CO), 1346, 1309, 1277, 1174, 1161, 1131 cm^{-1} (SO_2 -Bereich).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ClN}_4\text{O}_5\text{S}$ (511.0) Ber. C 56.40 H 3.75 N 10.95 Gef. C 56.5 H 3.74 N 11.0

1,4-Diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-7,8,9-tricarbonsäure-7-äthylester-8,9-dimethylester (18a): Die Lösung von 1.06 g (3.00 mmol) **6c** und 0.50 g (3.52 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat in 45 ml wasserfreiem Methylchlorid wird nach 7 d eingedampft und der rote ölige Rückstand mit 15 ml Äthanol zur Kristallisation gebracht. Kühlen auf 0°C,

²⁶⁾ Zur Entfernung von überschüssigem Phenylisothiocyanat als *O*-Äthyl-*N*-phenylthiocarbamat.

Absaugen und Waschen mit Petroläther (50–70°C) liefert 1.43 g (96%) **18a** vom Schmp. 143–144°C. Aus n-Butanol orange Nadelchen vom Schmp. 144–145°C.

IR (KBr): 1751, 1733 1701 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.74$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3 -Äthylester), 6.33, 6.15 (s, CH_3 -Methylester), 5.76 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester), 5.50 bis 6.50 (m, CH_2 -Imidazolidin).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (495.6) Ber. C 60.60 H 5.09 N 8.48 Gef. C 60.6 H 5.10 N 8.2

7-Benzoyl-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (18b): Aus 1.00 g (2.60 mmol) **6d** und 0.44 g (3.10 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat in 65 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** (vorstehend) 1.33 g (97%) **18b** vom Schmp. 162–163°C. Aus n-Butanol orange Nadeln vom Schmp. 166–167°C.

IR (KBr): 1736, 1718 (CO-Ester), 1661 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.30$, 6.14 (s, CH_3), 5.70–6.40 (m, CH_2).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (527.6) Ber. C 66.03 H 4.78 N 7.97 Gef. C 65.7 H 4.82 N 7.7

7-(4-Methoxybenzoyl)-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (18c): Aus 1.08 g (2.50 mmol) **6e** und 0.44 g (3.10 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** 1.39 g (100%) **18c** vom Schmp. 113–115°C. Aus Chloroform/Äther/Petroläther (50–70°C) (1:1:2) orange Kristalle vom Schmp. 116–118°C.

IR (KBr): 1736, 1718 (CO-Ester), 1661 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.30$, 6.15 (s, CH_3 -Ester), 6.18 (s, OCH_3), 5.77–6.45 (m, CH_2).

$\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ (557.6) Ber. C 64.62 H 4.88 N 7.54 Gef. C 64.3 H 4.84 N 7.0

7-(4-Nitrobenzoyl)-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (18d): Die Lösung von 0.90 g (2.09 mmol) **6f** und 0.36 g (2.50 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat in 50 ml Methylenchlorid wird nach 27 d eingedampft und der ölige Rückstand in 20 ml Äthanol bei 5°C zur Kristallisation gebracht. Zusatz von Äther bis zur Trübung, Kühlen auf 0°C, Absaugen und Waschen mit Äther und Petroläther (50–70°C) liefert 0.77 g (64%) analysenreines **18d** als rote Kristalle vom Schmp. 147–149°C.

IR (KBr): 1742, 1733 (CO-Ester), 1664 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.26$, 6.13 (s, CH_3), 5.80–6.40 (m, CH_2).

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$ (572.6) Ber. C 60.84 H 4.23 N 9.79 Gef. C 60.9 H 4.19 N 9.6

8,9-Dibenzoyl-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en-7-carbonsäure-äthylester (18e): Aus 1.06 g (3.00 mmol) **6c** und 0.73 g (3.10 mmol) Dibenzoylacetylen in 45 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** 1.72 g (98%) **18e** vom Schmp. 168–169°C. Aus n-Butanol rote Kristalle mit unverändertem Schmp.

IR (KBr): 1704 (CO-Ester), 1658 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.70$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 5.70 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester), 5.50–6.30 (m, CH_2 -Imidazolidin).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (587.7) Ber. C 71.54 H 4.97 N 7.15 Gef. C 71.5 H 4.96 N 6.8

7,8,9-Tribenzoyl-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en (18f): Aus 1.00 g (2.60 mmol) **6d** und 0.66 g (2.80 mmol) Dibenzoylacetylen in 65 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** 1.58 g (98%) **18f** vom Schmp. 177–179°C. Aus n-Butanol rotbraune Kristalle mit unverändertem Schmp.

IR (KBr): 1669 cm^{-1} (aufgespalten, CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.58$ –6.17 (m, CH_2).

$\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$ (619.8) Ber. C 75.59 H 4.72 N 6.78 Gef. C 75.2 H 4.85 N 6.0

8,9-Dibenzoyl-7-(4-methoxybenzoyl)-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en (**18g**): Aus 1.08 g (2.50 mmol) **6e** und 0.64 g (2.73 mmol) Dibenzoylacetylen in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** 1.62 g (100%) **18g** vom Schmp. 177–178°C. Aus Chloroform/Petroläther (50–70°C) rote Kristalle mit unverändertem Schmp.

IR (KBr): 1669 cm⁻¹ (aufgespalten, CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.17 (s, CH₃), 5.60–6.25 (m, CH₂).

C₄₀H₃₁N₃O₄S (649.8) Ber. C 73.95 H 4.81 N 6.47 Gef. C 73.5 H 4.82 N 6.1

8,9-Dibenzoyl-7-(4-nitrobenzoyl)-1,4-diphenyl-6-thioxo-1,4,7-triazaspiro[4.4]non-8-en (**18h**): Aus 0.84 g (1.96 mmol) **6f** und 0.48 g (2.05 mmol) Dibenzoylacetylen in 45 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man analog **18a** 1.20 g (92%) **18h** vom Schmp. 144–146°C. Aus Chloroform/Petroläther (50–70°C) rote Kristalle vom Schmp. 152–154°C.

IR (KBr): 1672, 1660 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.55–6.45 (m, CH₂).

C₃₉H₂₈N₄O₅S (664.8) Ber. C 70.47 H 4.25 N 8.43 Gef. C 70.3 H 4.23 N 7.9

7-Oxo-1,4,6-triphenyl-9-thioxo-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-8-carbonsäure-äthylester (**19a**): Die Lösung von 1.06 g (3.00 mmol) **6c** und 1.78 g (15.0 mmol) Phenylisocyanat in 45 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird nach 17 d unter Kühlen und Rühren mit 10 ml Äthanol versetzt und i. Vak. eingedampft. Den öligen Rückstand bringt man mit 15 ml Äther zum Kristallisieren, setzt dann 30 ml Petroläther (50–70°C) zu, saugt ab und wäscht mit dem gleichen Lösungsmittel nach. Ausb. 0.87 g (62%) analysenreines gelbes **19a** vom Schmp. 168°C.

IR (KBr): 1776 cm⁻¹ (breit, CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.63 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 5.90–6.65 (m, CH₂-Imidazolidin), 5.53 (q, J = 7.0 Hz, CH₂-Ester).

C₂₆H₂₄N₄O₃S (472.6) Ber. C 66.09 H 5.12 N 11.86 Gef. C 66.2 H 5.15 N 11.8

8-Benzoyl-1,4,6-triphenyl-9-thioxo-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7-on (**19b**): Aus 1.00 g (2.60 mmol) **6d** und 1.55 g (13.0 mmol) Phenylisocyanat erhält man analog **18a** nach 11 h / (Waschen mit Äthanol und Äther) 1.26 g (96%) gelbes **19b** vom Zers.-P. 200–201°C. Beim Umkristallisieren aus warmem Chloroform/Äther tritt teilweiser Zerfall in die Ausgangsverbindungen ein.

IR (KBr): 1767 (CO-Ring), 1721 cm⁻¹ (CO-Benzoyl). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.90 bis 6.50 (m, CH₂).

C₃₀H₂₄N₄O₂S (504.6) Ber. C 71.41 H 4.80 N 11.11 Gef. C 71.3 H 4.85 N 10.9

8-(4-Methoxybenzoyl)-1,4,6-triphenyl-9-thioxo-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7-on (**19c**): Die Lösung von 1.08 g (2.50 mmol) **6e** und 1.55 g (13.0 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird nach 6 d bis auf 5 ml i. Vak. eingedampft und mit 10 ml Äthanol versetzt, wobei Kristallisation einsetzt. Kühlen auf 0°C, Absaugen und Waschen mit Petroläther (50–70°C) liefert 1.30 g (97%) **19c** vom Schmp. 163°C. Aus Chloroform/Äther/Petroläther (50–70°C) (1:1:2) gelbe Blättchen vom Schmp. 164°C (>143°C Sintern und Orangefärbung).

IR (KBr): 1773 (CO-Ring), 1715 cm⁻¹ (CO-Benzoyl). — ¹H-NMR (CDCl₃): 5.83–6.58 (m, CH₂), 6.21 (s, CH₃).

C₃₁H₂₆N₄O₃S (534.6) Ber. C 69.65 H 4.90 N 10.48 Gef. C 69.2 H 4.91 N 9.9

8-(4-Nitrobenzoyl)-1,4,6-triphenyl-9-thioxo-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7-on (**19d**): Aus 0.90 g (2.09 mmol) **6f** und 1.25 g (10.4 mmol) Phenylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man nach 3 d analog **18a** 0.84 g (73%) gelbes **19d** vom Zers.-P. 181–183°C. Beim Umkristallisieren aus Chloroform/Äther oder Aceton/Wasser bzw. bei der Herstellung

des KBr-Preßlings tritt teilweiser Zerfall in die Ausgangsverbindungen ein. Weder IR- noch NMR-Spektrum wurden aus diesem Grunde aufgenommen.

$C_{30}H_{23}N_5O_4S$ (549.6) Ber. C 65.57 H 4.22 N 12.75

Gef. C 64.8 H 4.19 N 12.5 Mol.-Masse 550 (massenspektrometr.)

6-Cyclohexyl-7-oxo-1,4-diphenyl-9-thio-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-8-carbonsäure-äthylester (19e): Die Lösung von 1.06 g (3.00 mmol) **6c** und 1.95 g (15.6 mmol) Cyclohexylisocyanat in 45 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird nach 20 d i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 10 ml Äther gelöst und nach Maßgabe der Kristallisation (Anreiben) mit Petroläther (50–70°C) versetzt. Kühlen auf 0°C, Absaugen und Nachwaschen mit Petroläther (50–70°C) liefert 0.90 g (63%) **19e** vom Zers.-P. 105–106°C. Aus Äther/Petroläther (50 bis 70°C) (1:6) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 107–108°C.

IR (KBr): 1799 (CO-Ring), 1757 cm^{-1} (CO-Ester). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.70$ bis 9.40 (m, CH_2 -Cyclohexyl), 9.15 (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 6.67–7.37 (m, CH-Cyclohexyl), 6.15 (s, CH_2 -Imidazolidin), 5.58 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2 -Ester).

$C_{26}H_{30}N_4O_3S$ (478.6) Ber. C 65.26 H 6.32 N 11.71 Gef. C 65.1 H 6.29 N 11.4

8-Benzoyl-6-cyclohexyl-1,4-diphenyl-9-thio-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7-on (19f): Aus 1.00 g (2.60 mmol) **6d** und 1.63 g (13.0 mmol) Cyclohexylisocyanat in 60 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man nach 4 d analog **18a** 1.27 g (96%) **19f** vom Zers.-P. 201–202°C. Aus Äther/Petroläther (50–70°C) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 202–203°C (>126°C Sintern und Kondensation von Cyclohexylisocyanat im Schmelzpunktsröhrchen; der Zers.-P. entspricht dem von **6d**).

IR (KBr): 1757 (CO-Ring), 1718 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.70$ bis 9.30 (m, CH_2 -Cyclohexyl), 6.50–7.15 (m, CH-Cyclohexyl), 5.80–6.30 (m, CH_2 -Imidazolidin).

$C_{30}H_{30}N_4O_2S$ (510.7) Ber. C 70.57 H 5.92 N 10.97 Gef. C 70.6 H 5.89 N 10.8

6-Cyclohexyl-8-(4-methoxybenzoyl)-1,4-diphenyl-9-thio-1,4,6,8-tetraazaspiro[4.4]nonan-7-on (19g): Aus 1.08 g (2.50 mmol) **6e** und 1.63 g (13.0 mmol) Cyclohexylisocyanat in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid erhält man nach 5 d analog **18a** 1.35 g (100%) **19g** vom Schmp. 120°C. Aus Chloroform/Äther/Petroläther (50–70°C) (1:1:2) gelbe Kristalle vom Schmp. 121–123°C (>127°C zersetzt sich die Schmelze, erstarrt wieder und schmilzt endgültig bei 168°C).

IR (KBr): 1767 (CO-Ring), 1712 cm^{-1} (CO-Benzoyl). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 7.80$ bis 9.30 (m, CH_2 -Cyclohexyl), 6.70–7.20 (m, CH-Cyclohexyl), 5.87–6.25 (m, CH_2 -Imidazolidin), 6.16 (s, CH_3).

$C_{31}H_{32}N_4O_3S$ (540.7) Ber. C 68.87 H 5.97 N 10.36 Gef. C 68.7 H 6.00 N 9.9

Redoxreaktionen

1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolindinium-dichlorid (20): Die Lösung von 20.00 mmol Chlor-, Dichlor- bzw. Trichloracetylisocyanat in 150 ml wasserfreiem Toluol wird unter Stickstoff und bei Feuchtigkeitsausschluß mit 4.44 g (10.00 mmol) **1** versetzt, die Suspension 30 d bei Raumtemp. gerührt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man erhält 5.5, 7.1 bzw. 8.2 g stark verunreinigtes **20**. Aus Dimethylformamid/Äther gelbes Kristallpulver vom Schmp. 191°C (gemörsert). Misch-Schmp., IR- und NMR-Vergleich mit authent. Probe¹⁴).

Die Ausb. an reinem **20** beträgt 28, 38 bzw. 56%; sie wurde durch Umwandlung der obigen Rohprodukte in das schwerlösliche 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolindinium-diperchlorat (**20**, ClO_4^- statt Cl^-) bestimmt²⁷. Die Lösung des Rohproduktes in Acetonitril wird

²⁷ Mit authent. **20** verläuft diese Reaktion mit 97proz. Ausbeute.

mit überschüssiger 70proz. Perchlorsäure versetzt, nach Maßgabe der Kristallisation mit Äther verdünnt, auf 0°C gekühlt und abgesaugt, wobei man ein gelbes Kristallpulver vom Zers.-P. 324°C erhält (aus Acetonitril/Äther). Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe¹⁵⁾.

1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolindium-dirhodanid (20, SCN[⊖] statt Cl[⊖]): 1.01 g (10.0 mmol) Acetylisothiocyanat in 50 ml wasserfreiem Toluol werden unter Stickstoff und bei Feuchtigkeitsausschluß zum Sieden erhitzt und mit 2.22 g (5.00 mmol) I versetzt. Nach 2 h wird abgekühlt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 2.02 g (72%) Dirhodanid vom Zers.-P. 176–180°C. Aus Methanol/Äther orange Kristalle vom Zers.-P. 216–217°C.

[C₃₀H₂₈N₄](SCN)₂ (560.8) Ber. C 68.56 H 5.03 N 14.99 Gef. C 68.3 H 4.99 N 14.8

Mit Perchlorsäure, gemäß vorstehendem Versuch, erhält man das Diperchlorat vom Zers.-P. 324°C. Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent. Probe¹⁵⁾.

[507/73]