

Heterocyclisierungen, XIV<sup>1)</sup>

## 1,3,5,7-Tetraoxoperhydroimidazo[1,5-c]imidazol, ein neues Brückenstickstoff-Ureid

Lilly Capuano\*, Wolfgang Lazik und Rita Zander

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 22. April 1974

3-Phenyl-5-hydantoincarbonsäure-methylester (**3a**), nach einem vereinfachten Verfahren aus Aminomalonester-hydrochlorid **1a** hergestellt, kondensiert mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin oder Pyridin in der Hitze zur Titelsubstanz **11**. Diese liegt vorwiegend in der Ketoform vor, ist aber durch sauren Charakter des 7a-H und Enolreaktionen (Bildung eines Enoläthers **14** und eines Bromderivats **15**) gekennzeichnet. **14** und **15** reagieren mit Bromwasser bzw. Methanol zu dem stabilen Halbacetal **16**.

Heterocyclizations, XIV<sup>1)</sup>

### 1,3,5,7-Tetraoxoperhydroimidazo[1,5-c]imidazole, a Novel Bridgehead Nitrogen Ureide

Methyl 3-phenyl-5-hydantoincarboxylate (**3a**), generated by a simplified procedure from dimethyl aminomalonate hydrochloride, was condensed with phenyl isocyanate in the presence of triethylamine or pyridine to give the title compound **11**. **11** was shown to exist predominantly in the keto form; however, it is characterized by acidity of the 7a-H and enol reactions (formation of an enol ether **14** and a bromine derivative **15**). **14** and **15** react with bromine water and methanol, respectively, to give the same stable hemiacetal **16**.

Im Rahmen neuer Heterocyclensynthesen untersuchten wir die basenkatalysierte Reaktion von 5-Hydantoincarbonsäureestern **3** mit Isocyanaten: **3** besitzt zwei aktive Wasserstoffe, und seine Cyclocondensation mit 1 bzw. 2 mol Isocyanat könnte analog früherer Erfahrungen<sup>2)</sup> zu den bisher noch nicht beschriebenen Imidazol[1,5-c]imidazoltetronen **11**, Hydantoinspiroazetidindionen **12** oder Barbitursäurespirohydantoinen **13** führen.

Zunächst wurde folgende vereinfachte Darstellungsmethode für **3** ausgearbeitet<sup>3)</sup>: Die Aminomalonester-hydrochloride **1** werden mit Isocyanat/Pyridin in die Ureidomalonester **2** übergeführt (Tab. 1); diese cyclisieren in siedendem Toluol in Gegenwart katalytischer Mengen äthanolischer Kalilauge zu **3** (Tab. 2).

Beim Versuch der direkten Darstellung von **3a** aus **1a** ( $R = CH_3$ ) und Phenylisocyanat/Pyridin in der Hitze wurde als Hauptprodukt eine methoxylfreie Verbindung erhalten, die im NMR-Spektrum ( $(CD_3)_2SO$ ) 15 aromatische, 1 CH- und 2 NH-

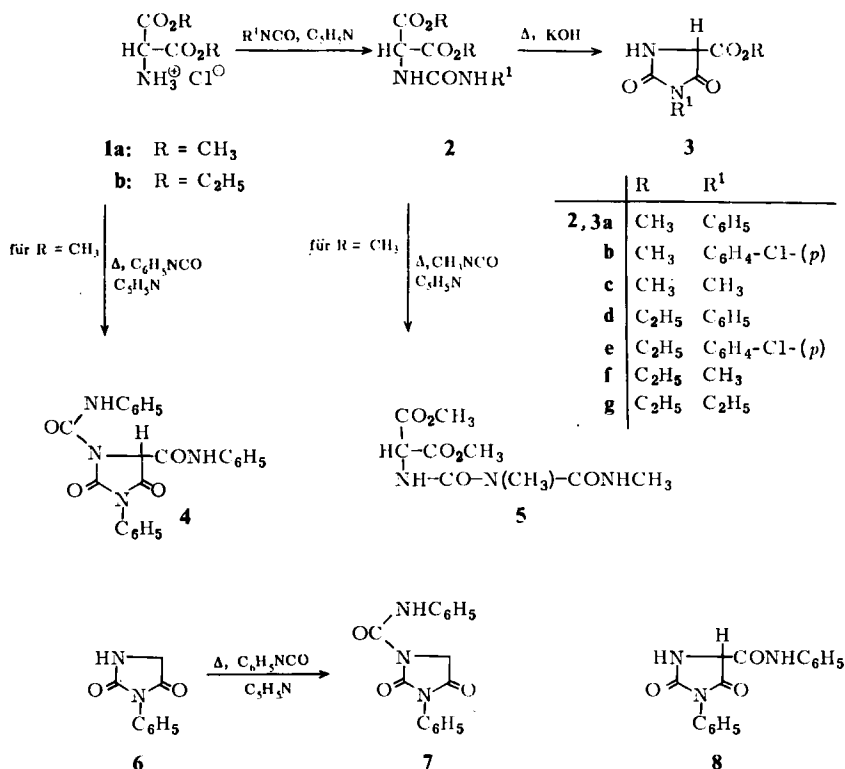
<sup>1)</sup> XIII. Mittel.: L. Capuano, H. J. Schrepfer, K. Müller und H. Roos, Chem. Ber. 107, 929 (1974).

<sup>2)</sup> L. Capuano, P. Boschat, H. W. Heyer und G. Wachter, Chem. Ber. 106, 312 (1973).

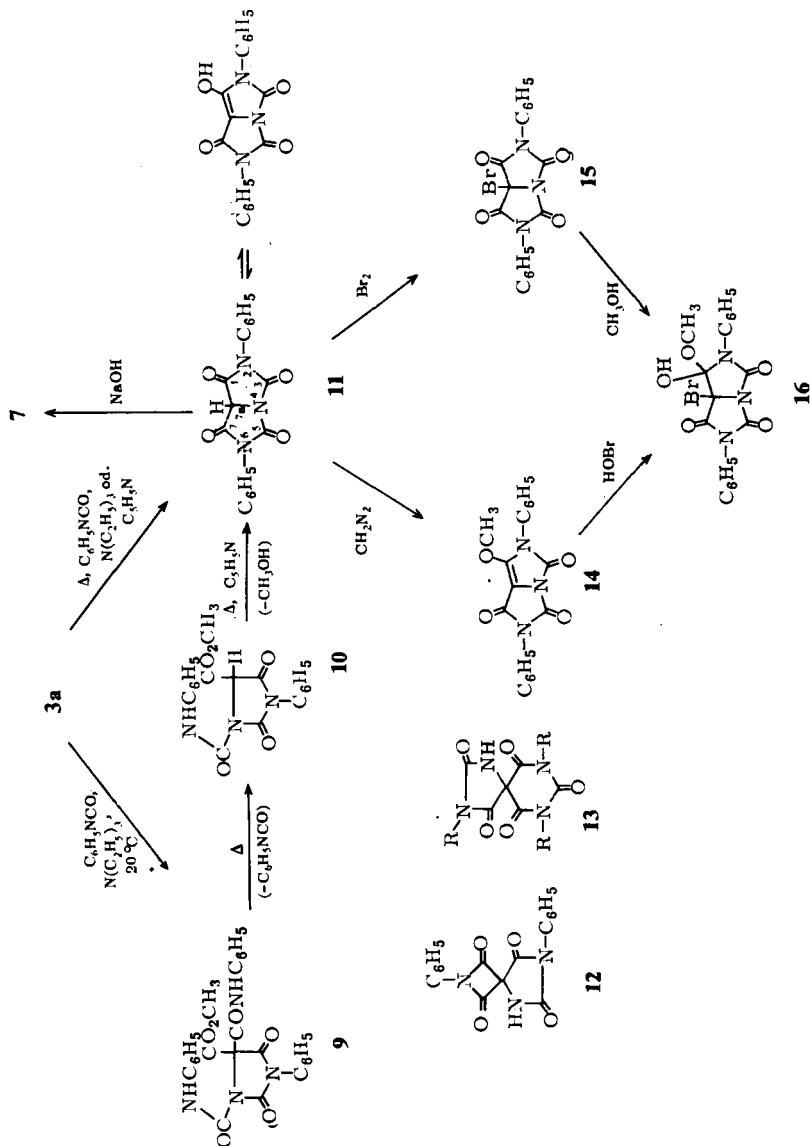
<sup>3)</sup> Vgl. F. Perini und H. Tieckelmann, J. Org. Chem. 35, 812 (1970).

Protonen bei  $\tau$  2.16–2.90; 4.40; 0.10 bzw. –1.00 aufweist und daher als das noch nicht beschriebene Bis(phenylcarbamoyl)hydantoin **4** angesehen wird. Der formale Ersatz einer Ester- durch eine Carbonamidgruppe wurde bereits bei der basenkatalysierten Reaktion von Malonester mit Isocyanaten beobachtet<sup>2)</sup>. Dagegen liefert die Carbamoylierung von 3-Phenylhydantoin (**6**) unter analogen Bedingungen nur ein 1:1-Addukt, das im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein  $\text{CH}_2$ -Signal bei  $\tau$  5.48 und ein einziges NH-Signal bei 0.10 aufweist und daher von den möglichen Strukturen **7**, **8** erstere eines 1-Carbamoylhydantoin besitzt.

Im Gegensatz zu Phenylisocyanat bildet Methylisocyanat mit **2c** in Pyridin in der Hitze neben nicht identifiziertem Öl ein acyclisches 2:1-Addukt, dem auf Grund der NMR-Befunde ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , zwei  $\text{CH}_3$ -Singulets und ein  $\text{CH}_3$ -Dublett bei  $\tau$  6.24; 6.90 bzw. 7.30 ( $J = 5 \text{ Hz}$ ) sowie 2 NH-Signale bei 2.52 und 0.00) die Biuretstruktur **5** zugeordnet wird.



Erhitzt man 3-Phenyl-5-hydantoincarbonsäure-methylester (**3a**) in Toluol mit Phenylisocyanat und Pyridin oder Triäthylamin, so erhält man die Salze des 1,3,5,7-Tetraoxo-2,6-diphenylperhydroimidazo[1,5-*c*]imidazols (**11**); aus diesen kann **11** mit Salzsäure befreit werden. Vom Imidazo[1,5-*c*]imidazol-System sind bisher nur sauerstofffreie Vertreter beschrieben. Die Struktur von **11** wurde durch 1. hydrolytischen Abbau; 2. IR- und NMR-Spektren; 3. Derivate; 4. stufenweise Synthese begründet:



Tab. 1. Ureidomalonester 2 aus Aminomalonester-hydrochloriden 1 und Isocyanaten

Nr.	R	R <sup>1</sup>	Ausb. %	Schmp. °C
2a	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	159
b	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(p)	80	156
c	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	80	151
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	quantitat.	119 (Lit. <sup>3)</sup> : 118-119)
e	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-(p)	98	134
f	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	85	140 (Lit. <sup>3)</sup> : 140-141)
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85	114-115 (Lit. <sup>3)</sup> : 114-115)

Tab. 2. 5-Hydantoincarbonsäureester **3** aus Ureidomalonestern **2**

Nr.	R	R <sup>1</sup>	Reaktions- dauer	Ausb. %	Schmp. °C
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	45 min	91	180 (Lit. <sup>4</sup> ): 177–179)
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —Cl( <i>p</i> )	2 h	84	149
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	40 h	75	112
<b>d</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1 h	60–64	110 (Lit. <sup>4</sup> ): 108–110)
<b>f</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	40 h	70	88 (Lit. <sup>3</sup> ): 87–88.5)

1. **11** ist gegen Säuren stabil. Dagegen wird es durch wäßrige Natronlauge zu **7** abgebaut: dessen Bildung schließt für die neue Verbindung die isomere Spiranstruktur **12** aus, deren hydrolytischer Abbau zu **8** führen müßte.

2. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine starke CO-Bande bei 1770 und ein CO-Signal geringerer Intensität bei 1848 cm<sup>-1</sup>, jedoch kein Enolhydroxyl. Das NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) besitzt neben einem aromatischen Signal nahezu als Singulett bei  $\tau$  2.48 ein scharfes Einprotonsignal bei 4.24, das nach Behandlung mit Deuteriumoxid verschwunden ist, jedoch auf Grund der Verschiebung eher dem 7a-H der Keto- als dem OH der Enolform zuzuordnen ist.

3. Obwohl **11** auf Grund der Spektren überwiegend in der Ketoform vorliegt, bildet es mit Diazomethan/Methanol den Enoläther **14**, dessen Struktur durch Methoxylwert und NMR-Daten gesichert ist. In Art der Enole bildet **11** auch ein Bromderivat **15**, charakterisiert in den Spektren durch das Fehlen von aktivem Wasserstoff. **15** addiert in der Hitze 1 mol Methanol zu einem stabilen Halbacetal **16**, das auch aus **14** und Bromwasser gebildet wird und im Massenspektrum einen im Vergleich zu **14** um 97 Masseneinheiten (HOBr) höheren Molekülpeak (432) zeigt; im Einklang mit der angenommenen Struktur besitzt **16** im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) eine OCH<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\tau$  = 6.05 und ein gegen Deuterium austauschbares Proton bei 0.28, das dem OH zugeordnet werden kann; im IR-Spektrum (KBr) neben einer aufgespaltenen und einer scharfen CO-Bande um 1786 bzw. bei 1754 ein OH-Signal bei 3300 cm<sup>-1</sup>.

4. Schließlich gelang es, zwei Zwischenstufen der Synthese von **11** aus **3a** zu isolieren, durch die die Imidazoimidazol-Struktur weitgehend gesichert ist: a) Vorsichtige Carbamoylierung von **3a** mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin bei 20°C führt zum 1,5-Dicarbamoyl-5-hydantoincarbonsäureester **9**; dessen Struktur ist im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) durch ein Methyl-, Phenyl- und zwei NH-Signale bei  $\tau$  6.12; 2.20–2.90; 0.10 und –0.40 im Flächenverhältnis 3:15:1:1 eindeutig erwiesen. b) **9** spaltet in siedendem Toluol 1 mol Isocyanat ab: das Abbauprodukt zeigt im NMR-Spektrum ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) außer der Methylgruppe bei  $\tau$  6.12 und einem gegen Deuterium austauschbaren NH-Proton bei 0.10 noch ein Einprotonsignal bei 4.46, das ebenfalls nach Deuterierung verschwunden ist, jedoch auf Grund der Verschiebung und in Analogie zu **11** einer aktiven CH-Gruppe zugeordnet werden könnte. Diese Daten begründen für das Produkt der Thermolyse von **9** die Struktur eines 1-Carba-

<sup>4</sup>) H. Finkbeiner, J. Org. Chem. **30**, 3414 (1965).

moyl-5-hydantoincarbonsäureesters **10**. Sowohl **9** als auch **10** gehen in siedendem Toluol in Gegenwart katalytischer Mengen Pyridin in **11** über. Die Versuche werden fortgesetzt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*<sup>5)</sup>, die Molekülmassen mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten. In der Lit. bereits beschriebene Verbindungen wurden IR-spektrometrisch identifiziert.

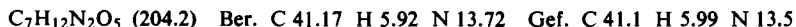
(*N'*-Phenylureido)malonsäure-dimethylester (**2a**): Zu 25.0 g Aminomalonsäure-dimethylester-hydrochlorid (**1a**) in 50 ml Äther wurden 15 ml Pyridin und unter Eiskühlung und Rühren langsam 20.0 g Phenylisocyanat gegeben. Das Gemisch wurde noch 3 h bei Raumtemp. weitergerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 26.0 g und aus der Mutterlauge der Umkristallisation nach Zugabe von Wasser noch 7.8 g (92%) vom Schmp. 159°C.



[*N'*-(*p*-Chlorphenyl)ureido]malonsäure-dimethylester (**2b**): Analog **2a** aus 5.0 g **1a** in 20 ml Äther, 5 ml Pyridin und 5.0 g *p*-Chlorphenylisocyanat. Aus Äthanol 6.6 g (80%) vom Schmp. 156°C.



(*N'*-Methylureido)malonsäure-dimethylester (**2c**): Zu 2.0 g **1a** und 2 ml Pyridin in 5 ml Äther wurden unter Rühren 1.5 g Methylisocyanat eingetragen. Nach 3 h wurde das überschüss. Isocyanat i. Vak. abgedampft, der Rückstand in Petroläther aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (80%) vom Schmp. 151°C.



(*N'*-Phenylureido)malonsäure-diäthylester (**2d**): 2.1 g Aminomalonsäure-diäthylester (**1b**) in 7 ml Äther wurden mit 1 ml Pyridin und unter Eiskühlung und Rühren mit 1.5 g Phenylisocyanat versetzt. Es wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt, in Petroläther aufgeschlämmt und abgesaugt. Aus Äthanol/Wasser 2.9 g (quantitat.) Kristalle vom Schmp. 119°C (Lit.<sup>3)</sup>: 118–119°C).

[*N'*-(*p*-Chlorphenyl)ureido]malonsäure-diäthylester (**2e**): Analog **2d** aus 2.1 g **1b** in 7 ml Äther, 1 ml Pyridin und 1.8 g *p*-Chlorphenylisocyanat; aus Äthanol/Wasser 3.2 g (98%) vom Schmp. 134°C.



(*N'*-Methylureido)malonsäure-diäthylester (**2f**): Analog **2c** aus 5.0 g **1b** in 5 ml Äther, 3 ml Pyridin und 3.0 g Methylisocyanat. Aus Äthanol 4.7 g (85%) Kristalle vom Schmp. 140°C (Lit.<sup>3)</sup>: 140–141°C).

<sup>5)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Tab. 3. Die wichtigsten IR- und NMR-Daten der noch nicht beschriebenen Ureidomalonester, Hydantoine und Imidazoimidazole

Nr.	NH	IR in KBr (cm <sup>-1</sup> ) OH	CO	aromat. H	CH	CH <sub>2</sub>	NMR ( $\tau$ -Werte) <sup>a)</sup> CH <sub>3</sub>	NH	OH
2a	3333 <sup>b)</sup>	—	1745; 1653	2.58	4.86 (8; d)	—	6.24	1.06; 2.90 (8; d)	—
b	3333; 3247	—	1764; 1653	2.58	4.86 (8; d)	—	6.24	0.86; 2.90	—
c	3378	—	1776; 1653	—	4.95 (8; d)	—	6.24; 7.43 (4; d)	3.16 (8; d); 3.71	—
e	3279	—	1727; 1639	2.58	4.95 (8; d)	5.76 (q)	8.76 (t)	0.86; 3.52 (8; d)	—
3b	3311	—	1805; 1748; 1730 <sup>c)</sup>	2.58	5.13	—	6.10	3.18	—
c	3378	—	1783; 1751; 1712 <sup>e)</sup>	—	5.20	—	6.10; 6.95	3.18	—
4	3322	—	1805 <sup>d)</sup> ; 1754; 1724; 1686 <sup>e)</sup>	2.16–2.90	4.40	—	—	—1.00; 0.10	—
5	3378; 3226	—	1770; 1695; 1653	—	4.90 (6.5; d)	—	6.24; 6.90; 7.30 (5; d)	0.00 (6.5; d); 2.52	—
7	3268	—	1736; 1706 <sup>d)</sup>	2.30–2.90	—	5.48	—	0.10	—
9	3311	—	1754	2.20–2.90	—	—	6.12	—0.40; 0.10	—
10	3279	—	1802 <sup>d)</sup> ; 1757; 1742 <sup>e)</sup>	2.30–2.90	4.46	—	6.12	0.10	—
11	—	—	1770; 1848	2.48	4.24	—	—	—	—
14	—	—	1818; 1724; 1664	2.48	—	—	5.50	—	—
15	—	—	1869; 1805	2.35	—	—	—	—	—
16	—	3300	1786 <sup>b)</sup> ; 1754	2.30–2.90	—	—	6.05	—	0.28

a) 3b, c; 7; 9; 14; 16 in CDCl<sub>3</sub>, die anderen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; Tetramethylsilan als innerer Standard.

b) Aufgespalten.

c) Spitzen einer aufgespaltenen Bande.

d) Schulter.

(*N'*-Äthylureido)malonsäure-diäthylester (**2g**): Analog **2c** aus 2.0 g **1b** in 5 ml Äther, 2 ml Pyridin und 1.5 g Äthylisocyanat. Aus Äthanol/Wasser 2.0 g (85%) vom Schmp. 114–115°C (Lit.<sup>3</sup>): 114–115°C).

3-Phenyl-5-hydantoincarbonsäure-methylester (**3a**): Die Suspension von 2.0 g **2a** in 20 ml Toluol wurde mit 0.4 ml 10proz. äthanol. KOH 45 min gekocht. Nach Erkalten wurden 1.6 g (91%) Kristalle vom Schmp. 180°C (aus Essigester) (Lit.<sup>4</sup>): 177–179°C) abgesaugt.

3-(*p*-Chlorphenyl)-5-hydantoincarbonsäure-methylester (**3b**): 2.0 g **2b** in 20 ml Toluol wurden mit 0.4 ml 10proz. äthanol. KOH 2 h gekocht. Nach Erkalten wurden 1.5 g (84%) Kristalle vom Schmp. 149°C (aus Essigester/Petroläther) abgesaugt.

$C_{11}H_9ClN_2O_6$  (268.7) Ber. C 49.30 H 3.39 N 10.45 Gef. C 48.9 H 3.37 N 10.4

3-Methyl-5-hydantoincarbonsäure-methylester (**3c**): 1.0 g **2c** in 10 ml Toluol wurde mit 0.2 ml 10proz. äthanol. KOH 40 h gekocht. Aus der von einem geringen Rückstand heiß filtrierten Lösung schieden sich nach Eiskühlung und Ankratzen 0.6 g (75%) **3c** vom Schmp. 112°C (aus Essigester/Petroläther) aus.

$C_6H_8N_2O_4$  (172.1) Ber. C 41.86 H 4.68 N 16.28 Gef. C 41.6 H 4.72 N 16.3

3-Phenyl-5-hydantoincarbonsäure-äthylester (**3d**): 3.0 g **2d** in 30 ml Toluol wurden mit 0.6 ml 10proz. äthanol. KOH 1 h gekocht. Die von etwas Rückstand filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Äther gelöst, mit Petroläther gefällt, und nach Dekantieren der Äther/Petrolätherphase noch 1–2mal ähnlich behandelt, bis das nunmehr sehr dickflüssige Produkt sich beim Ankratzen in Äther nicht mehr löste sondern kristallisierte. Nach Absaugen 1.5–1.6 g (60–64%) vom Schmp. 110°C (aus Essigester/Petroläther), (Lit.<sup>4</sup>): 108–110°C).

3-Methyl-5-hydantoincarbonsäure-äthylester (**3f**): 2.0 g **2f** wurden in 20 ml Toluol mit 0.4 ml 10proz. äthanol. KOH 40 h gekocht. Dann wurde von einem ungelösten Anteil filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Äther. Ausb. 1.7 g (70%) vom Schmp. 88°C (aus Essigester/Petroläther) (Lit.<sup>3</sup>): 87–88.5°C).

3-Phenyl-1,5-bis(phenylcarbamoyle)hydantoin (**4**): 1.5 g **1a** wurden mit 3.6 g Phenylisocyanat und 1 ml Pyridin 15 h bei 110°C erhitzt. Das überschüss. Isocyanat und Pyridin wurden i. Wasserstrahlvak. bei 80°C weitgehend abgedampft, der glasige Rückstand in Äthanol in der Hitze gelöst und durch Zugabe von Wasser und Salzsäure ein dickflüssiges Öl ausgefällt, dieses wurde nach Dekantieren aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 1.85 g (62%) vom Schmp. 224°C.

$C_{23}H_{18}N_4O_4$  (414.4) Ber. C 66.66 H 4.38 N 13.52

Gef. C 66.3 H 4.29 N 13.6 Mol.-Masse 414

[*N'*-Methyl-*N'*-(methylcarbamoyle)ureido]malonsäure-dimethylester (**5**): 1.0 g **2c** in 5 ml Benzol wurden mit 1.0 g Methylisocyanat und 1.5 ml Pyridin 1 d gekocht. Das Gemisch wurde i. Wasserstrahlvak. bei 80°C eingedampft, der schmierige Rückstand mit wenig Äthanol verrieben, mit Äther aufgeschlämmt und abgesaugt. Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand ähnlich behandelt: Gesamtausb. 0.80 g (62%) vom Schmp. 156°C (aus wenig Äthanol). Die letzte Mutterlauge lieferte ein nicht identifiziertes Öl.

$C_9H_{15}N_3O_6$  (261.2) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09 Gef. C 41.3 H 5.70 N 16.2

3-Phenyl-1-(phenylcarbamoyle)hydantoin (**7**): 0.5 g 3-Phenylhydantoin (**6**) wurden mit 1.0 g Phenylisocyanat und 0.5 ml Pyridin 6 h auf 110°C erhitzt. Nach Erkalten wurde der Kristallbrei mit Äthanol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Äther gewaschen: Ausb. 0.84 g (quantitat.) vom Schmp. 181°C (aus Äthanol).

$C_{16}H_{13}N_3O_3$  (295.3) Ber. C 65.08 H 4.44 N 14.23

Gef. C 64.8 H 4.37 N 14.2 Mol.-Masse 295

**3-Phenyl-1,5-bis(phenylcarbamoyl)-5-hydantoincarbonsäure-methylester (9):** 1.5 g **3a** in 15 ml Äther wurden mit 1.5 g Phenylisocyanat und 1.5 ml Triäthylamin 12 h bei Raumtemp. gerührt. Es hatten sich dann 2.7 g (89 %) **9** ausgeschieden, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Essigester/Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 153°C.

$C_{25}H_{20}N_4O_6$  (472.4) Ber. C 63.55 H 4.27 N 11.06 Gef. C 63.3 H 4.39 N 11.2

**3-Phenyl-1-phenylcarbamoyl-5-hydantoincarbonsäure-methylester (10):** 1.0 g **9** wurde mit 10 ml Toluol 12 h gekocht. Der nach Abdampfen des Toluols i. Vak. verbleibende Rückstand wurde mit Äther aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 0.6 g (80 %) vom Schmp. 135°C (aus Äthanol oder Essigester/Petroläther).

$C_{18}H_{15}N_3O_5$  (353.3) Ber. C 61.19 H 4.28 N 11.89  
Gef. C 61.1 H 4.35 N 11.8 Mol.-Masse 353

**1,3,5,7-Tetraoxo-2,6-diphenylperhydroimidazo[1,5-c]imidazol (11)**

a) 1.0 g **3a** in 5 ml Toluol wurden mit 1.0 g Phenylisocyanat und 1 ml Pyridin bzw. Triäthylamin 12 h gekocht. Nach Erkalten kristallisierten 1.30 g gelbes **11** ·  $C_5H_5N$  bzw. 1.65 g farbloses  $11 \cdot N(C_2H_5)_3$ . Diese Salze sind manchmal durch geringe Mengen **4** verunreinigt und fallen dann schmierig an, werden aber nach Verreiben mit Essigester pulvrig. Die Salze wurden in Äther aufgeschlämmt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit 60 ml *n* HCl kurz aufgekocht. Der Niederschlag wurde nach Kühlen abgesaugt und noch einmal mit HCl ähnlich behandelt. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser 1.00 g (73 %) bzw. 1.15 g (82 %), die aus Acetonitril/Äther umkristallisiert wurden. Andere Lösungsmittel wie Äthanol oder Essigester werden im Kristall zurückbehalten und können nur durch mehrstdg. Trocknen bei 80°C/14 Torr entfernt werden. **11** schmilzt bis 300°C nicht.

$C_{17}H_{11}N_3O_4$  (321.3) Ber. C 63.55 H 3.45 N 13.08  
Gef. C 63.8 H 3.44 N 12.9 Mol.-Masse 321

b) 0.2 g **10** in 1 ml Toluol wurden mit 0.2 ml Pyridin 12 h gekocht. Nach Erkalten kristallisierten 0.1 g (55 %) **11** aus, IR-identisch mit dem oben beschriebenen.

c) Aus 0.5 g **9**, 2 ml Toluol und 0.3 ml Pyridin wurden analog b) 0.3 g (88 %) **11** erhalten, IR-identisch mit dem beschriebenen.

**Hydrolyse:** 0.1 g **11** in 5 ml Wasser wurden mit 2 Tropfen 2 *N* NaOH 5 min gekocht. Nach Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Produkt ist IR-identisch mit dem oben beschriebenen **7**.

**Methoxyderivat 14:** Zu 320 mg **11** in 10 ml Methanol wurde eine dest. äther. Diazomethanlösung aus 5 g Nitrosomethylharnstoff<sup>6)</sup> gegeben und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Es hatten sich dann 300 mg (89 %) **14** gebildet, aus Methanol oder Essigester Schmp. bei langsamem Erhitzen 229°C und nach Wiedererstarren 278°C.

$C_{18}H_{13}N_3O_4$  (335.3) Ber. C 64.47 H 3.91 N 12.53 1OCH<sub>3</sub> 9.26  
Gef. C 64.1 H 3.92 N 12.5 OCH<sub>3</sub> 9.35  
Mol.-Masse 335

**7a-Brom-1,3,5,7-tetraoxo-2,6-diphenylperhydroimidazo[1,5-c]imidazol (15):** In die Suspension von 400 mg **11** in 100 ml Chloroform wurde unter Rühren eine 20proz. Lösung von Brom in Chloroform eingetropf, bis keine Entfärbung mehr beobachtet wurde. Nach Abdampfen des Chloroforms i. Vak. hinterblieb ein kristalliner Rückstand, aus Chloroform 300 mg (60 %) **15** vom Schmp. 268°C.

$C_{17}H_{10}BrN_3O_4$  (400.2) Ber. C 51.02 H 2.52 N 10.50 Gef. C 51.3 H 2.62 N 10.2

<sup>6)</sup> F. Arndt, Org. Syn. Coll. Vol. II, 165 (1943).



*7a-Brom-1-hydroxy-1-methoxy-3,5,7-trioxo-2,6-diphenylperhydroimidazo[1,5-c]imidazol (16)*

a) In die Lösung von 200 mg **14** in 30 ml Aceton und 10 ml Wasser wurde die Lösung von 200 mg Brom in 10 ml Wasser eingetropfelt. Nach 4 h wurde die Lösung i. Vak. auf etwa  $\frac{1}{3}$  ihres Vol. eingeeengt, wobei 200 mg **16** (77%) auskristallisierten. Schmp. 157°C (aus Äthanol).

$C_{18}H_{14}BrN_3O_5$  (432.3) Ber. C 50.01 H 3.26 N 9.72  $1OCH_3$  7.19

Gef. C 49.9 H 3.28 N 9.7  $OCH_3$  7.43

Mol.-Masse 432

b) Eine Probe **15** wurde mit Methanol gekocht, bis alles gelöst war. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wurde i. Vak. eingedampft: Der Rückstand war IR-identisch mit dem oben beschriebenen **16**.

[159/74]