

Thermisch induzierte Reaktionen von Imidazolderivaten, VII¹⁾

Thermische Umlagerungen von 2,4,4-Triaryl-5-methylthio-4H-imidazolen in Abwesenheit einer Wasserstoffquelle. Ein neues Hexaarylbiimidazolyl

György Domány²⁾, József Nyitrai und Károly Lempert *

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Budapest,
Gellért tér 4., H-1111 Budapest, Ungarn, und

Wolfgang Voelter und Hans Horn

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 18. Juli 1977

Thermolyse von 2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-5-methylthio-4H-imidazol (**1b**) und 2,4,5-Tris(4-chlorphenyl)-1-[2,4,5-tris(4-chlorphenyl)-2H-imidazol-2-yl]imidazol (**4b**) liefert das gleiche neue Hexakis(4-chlorphenyl)-1,1'-biimidazolyl (**8b**). Die Bildung von **8b** wird als zusätzlicher Beweis für den radikalischen Mechanismus der Thermolyse der Titelverbindungen angesehen. — Aufgrund der ¹³C-NMR-Spektren wird gezeigt, daß die den Triarylimidazolyl-Dimeren (Typ C) zugeschriebene Struktur **7** unrichtig und durch die Struktur **6** zu ersetzen ist.

Thermally Induced Reactions of Imidazole Derivatives, VII¹⁾

Thermal Rearrangements of 2,4,4-Triaryl-5-methylthio-4H-imidazoles in the Absence of Hydrogen Sources. A Novel Type of Hexaarylbiimidazolyl

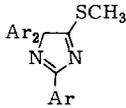
Thermolysis of 2,4,4-tris(4-chlorophenyl)-5-methylthio-4H-imidazole (**1b**) and of 2,4,5-tris(4-chlorophenyl)-1-[2,4,5-tris(4-chlorophenyl)-2H-imidazol-2-yl]imidazole (**4b**) furnishes the same novel hexakis(4-chlorophenyl)-1,1'-biimidazolyl (**8b**). The formation of **8b** is considered as an additional proof of the free radical mechanism of the thermolysis of the title compounds. — On the basis of their ¹³C NMR spectra the triarylbiimidazolyl dimers of type C are shown to possess structure **6** rather than structure **7** as hitherto assumed.

5-Alkylthio-2,4,4-triaryl-4H-imidazole (z. B. **1a**, **b**) lagern sich beim Erhitzen in aromatischen Lösungsmitteln unter Abspaltung der Alkylthiogruppe in 2,4,5-Triarylimidazole (**2a**, **b**) um. Für die Umlagerung hatten wir einen radikalischen Mechanismus [homolytische Spaltung der C-5 – S-Bindung unter höchstwahrscheinlich synchron verlaufender Arylverschiebung; Stabilisierung der entstandenen 2,4,5-Triarylimidazolyl-Radikale **3** durch Wasserstofftransfer von den Alkylthiyl-Radikalen oder ihren Folgeprodukten] angenommen. Diese Annahme wurde in einem Fall durch die Isolierung eines Folgeproduktes der Alkylthiyl-Radikale erhärtet³⁾.

¹⁾ VI. Mitteil.: Gy. Domány und J. Nyitrai, Acta Chim. Acad. Hung. **90**, 109 (1976).

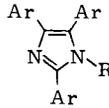
²⁾ Stipendiat des Arzneimittelwerkes Chinoin, Budapest 1973 – 1975.

³⁾ J. Nyitrai und K. Lempert, Chem. Ber. **107**, 1637 (1974).

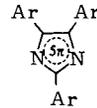


1a: Ar = C₆H₅

b: Ar = *p*-ClC₆H₄

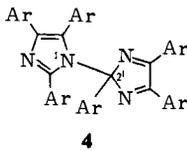


2	Ar	R
a	C ₆ H ₅	H
b	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H
c	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃

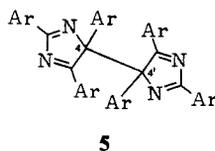


3a: Ar = C₆H₅

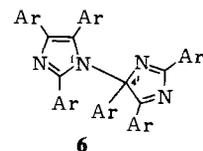
b: Ar = *p*-ClC₆H₄



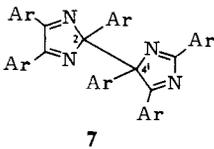
4



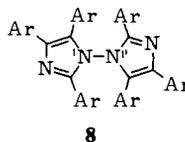
5



6



7



8

4-8	Ar
a	C ₆ H ₅
b	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄

2,4,5-Triarylimidazolyl-Radikale **3** bilden sich bekanntlich⁴⁾ auch bei der Thermolyse oder Photolyse der aus 2,4,5-Triarylimidazolen **2** durch Oxidation gewonnenen Hexaarylbiimidazolyle **4** (den sog. Dimeren des Typs A⁵⁾), um anschließend zu Gemischen von isomeren Hexaarylbiimidazolyle zu dimerisieren. Ein ähnliches Gemisch isomerer Hexaarylbiimidazolyle wurde neben geringen Mengen von **2a** erhalten, als wir die Thermolyse der Verbindung **1a** in Abwesenheit von Lösungsmitteln i. Vak. ausführten³⁾, um dadurch den sonst äußerst schnellen Wasserstofftransfer⁶⁾ auf die Radikale **3a** zurückzudrängen. Da aus dem erhaltenen Gemisch kein einheitliches Dimeres isoliert werden konnte, wurde nun die Thermolyse der Verbindungen **1b** und **4b** (in denen alle Phenylgruppen in den *para*-Stellungen Chlorsubstituenten tragen) untersucht.

Die in Abwesenheit von Lösungsmitteln i. Vak. ausgeführte Thermolyse der Verbindungen **1b** und **4b** führte zu komplexen Gemischen, aus denen dasselbe einheitliche Dimere isoliert werden konnte. Wir halten dies für einen weiteren, einwandfreien Beweis für den vorgeschlagenen Mechanismus der Thermolyse der Verbindungen **1**.

Das erhaltene Dimere unterscheidet sich (DC, Spektren, chemische Eigenschaften) von allen bisher bekannten Typen der Triarylimidazolyl-Dimeren [dem instabilen, piezo-

⁴⁾ D. M. White und J. Sonnenberg, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3825 (1966).

⁵⁾ H. Tanino, T. Kondo, K. Okada und T. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1474 (1972).

⁶⁾ L. A. Cescon, G. R. Coraor, R. Dessauer, E. F. Silversmith und E. J. Urban, J. Org. Chem. **36**, 2262 (1971).

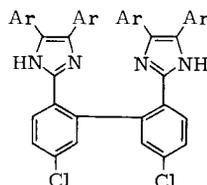
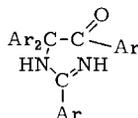
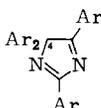
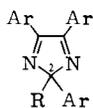
und thermochromen Dimeren **5a**⁴⁾, den thermo- und photochromen Dimeren vom Typ A (**4**)^{4, 5)} und B (**6**)⁵⁾ und den nicht-photochromen Dimeren vom Typ C, für welche aus den ¹H-NMR-, UV- und IR-Spektren die Konstitution **7** abgeleitet wurde⁵⁾; s. jedoch weiter unten]. Das neue Dimere ist äußerst stabil: im Massenspektrum ist der Molekülpeak der Basispeak, und auch die Intensität des doppelt geladenen Molekül-Ions ist groß. Der Stabilität des neuen Dimeren bei Elektronenbeschuß entsprechen die Befunde, daß es, wenigstens bis 155°C, keine Thermochromie aufweist – alle bisher bekannten Hexaarylbiimidazole, einschließlich der sog. C-Dimeren, sind bei oder bereits unterhalb 80°C thermochrom⁵⁾ – und selbst durch 10stdg. Kochen mit α -Toluolthiol in Anisol nicht zu **2b** reduziert wird.

Dem neuen Dimeren konnte aus folgenden spektroskopischen Befunden die Struktur **8b** zugeordnet werden:

a) Die UV-Spektren des neuen Dimeren und der aromatischen Imidazole **2b**⁷⁾ und **2c**⁵⁾ sind einander äußerst ähnlich, unterscheiden sich jedoch beträchtlich von den Spektren der 2*H*-Imidazole **9a**⁸⁾ und **9b** und dem Spektrum des 4*H*-Imidazols **10a**⁷⁾ (s. Tab. 1). (Unsere Versuche zur Synthese von **10b** schlugen fehl, weil sich **11** nicht cyclisieren ließ.)

Tab. 1. UV-Spektren des neuen Dimeren **8b** und einiger Modellverbindungen

	λ_{\max} (nm)	lg ϵ		λ_{\max} (nm)	lg ϵ
2b ⁷⁾	233	4.38	9a ⁸⁾	263	4.07
	311	4.50		9b	224
2c ⁵⁾	226	4.42	10a ⁷⁾		269
	292	4.42		247	4.28
8b	222	4.74		258	4.27
	298	4.62		272	4.26



	Ar	R
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃
c	C ₆ H ₅	CH ₃

10a: Ar = C₆H₅

11: Ar = *p*-ClC₆H₄

b: Ar = *p*-ClC₆H₄

12: Ar = *p*-ClC₆H₄

b) Das IR-Spektrum des neuen Dimeren ist – abgesehen vom Fehlen der NH-Banden – dem von **2b** (s. Tab. 2) sehr ähnlich und wiederum gänzlich verschieden von den Spektren der 2*H*- (**9a, b**) und 4*H*-Imidazole (**10a**).

⁷⁾ D. M. White und J. Sonnenberg, J. Org. Chem. **29**, 1926 (1964).

⁸⁾ M. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **74**, 5193 (1952).

Tab. 2. Lagen (in cm^{-1}) und Intensitäten (s: stark, m: mittelstark, sch: schwach) charakteristischer IR-Banden des neuen Dimeren **8b** und einiger Modellverbindungen

2b ⁷⁾	2c ⁵⁾	8b	9a ⁸⁾	9b	10a ⁷⁾
			1620 ^{a)}	1620 sch	
			1600 sch	1600 s	
1590 sch		1590 sch			1580 s
1560 sch		1550 sch	1560 s	1560 sch	1550 s
1490 s	1500 s	1490 s	1500 s	1500 s	1520 m
1475 s	1480 s, 1460 s, 1450 s	1470 s	1450 s	1460 sch	1480 s
1420 m	1420 m	1420 m		1410 m	1440 s
1380 sch	1380 sch	1390 sch			1300 s
			1270 m	1270 m	1290 m
					1260 s
1120 m	1135 m	1130 sch		1120 sch	1150 sch
1080 s	1095 s	1085 s		1100 s	

a) Schulter.

c) Die ^{13}C -NMR-Spektren des neuen Dimeren und der als Modellverbindungen benutzten aromatischen (**2b**, **c**), *2H*- (**9a**, **b**) und *4H*-Imidazole (**10a**) weisen ihren Strukturen entsprechende charakteristische Signale außerhalb des Bereiches der Resonanzen der Phenyl- und *p*-Chlorphenylgruppen auf (s. Abb.). Die chemische Verschiebung der Signale der Kohlenstoffatome der Imidazolreste im Spektrum des neuen Dimeren beweist eindeutig, daß *beide* Imidazolringe aromatisch sind. Durch Kombination dieses Befundes mit der Abwesenheit von NH-Banden im IR-Spektrum lassen sich für das neue Dimere Strukturen mit nicht unmittelbar verknüpften Imidazolringen (etwa **12**) ebenfalls ausschließen.

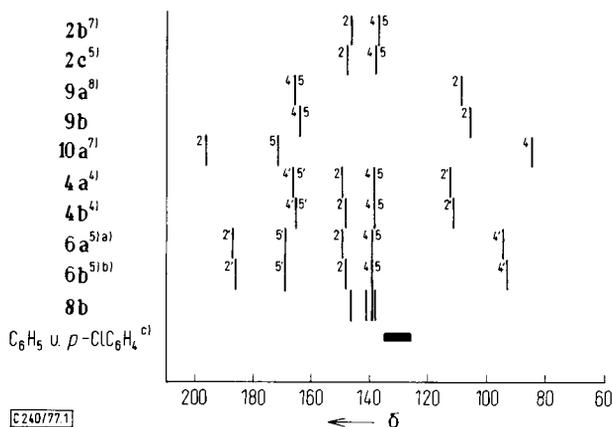


Abb.: ^{13}C -Strichspektren des neuen Dimeren **8b** und einiger Modellverbindungen

a) Bisher als **7a** beschrieben⁵⁾. — b) Bisher als **7b** beschrieben⁵⁾. — c) In obigen Verbindungen.

Unsere ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen ferner die für die sog. Dimeren vom Typ A vorgeschlagene^{4, 5)} Struktur **4**, zwingen jedoch zur Überprüfung der bisher angenomme-

nen Struktur 7⁵⁾ für die Dimeren vom Typ C. Die nach der Vorschrift der japanischen Autoren isolierten Dimeren vom Typ C (Ar = C₆H₅ und *p*-ClC₆H₄), die auf Grund ihrer Schmelzpunkte, UV- und IR-Spektren mit den in der Literatur beschriebenen Produkten identisch sind⁹⁾, weisen in ihren ¹³C-NMR-Spektren die Resonanzen eines aromatischen und eines 4*H*-Imidazolrestes auf, so daß ihnen nicht die Struktur 7, sondern die Struktur 6 zuzuordnen ist. Dies bedeutet zugleich, daß die Konstitution der Dimeren vom Typ B, denen bisher die Struktur 6 zugeordnet wurde⁵⁾, ebenfalls überprüft werden sollte.

Fräulein K. Ófalvi, Frau S. Simon-Viszt und Frau I. Zauer-Csüllög danken die Autoren für die Ausführung der Mikroanalysen. Fräulein M. Csirke sei für die IR-, Frau I. Balogh-Batta und Herrn Dr. L. Láng für die UV-Spektren und Frau J. Hegedüs-Vajda für ein Massenspektrum gedankt. Dr. J. Ny. bedankt sich bei Herrn Prof. Dr. H. Musso für die Möglichkeit zur Aufnahme einiger ¹³C-NMR-Spektren während seines Aufenthalts im Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe als Humboldt-Stipendiat. Gy. D. dankt der Arzneimittelfabrik „Chinoin“ (Budapest) für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät Spektromom 201, die IR-Spektren mit einem Gerät Spektromom 2000 der Firma Magyar Optikai Művek, Budapest, die ¹³C-NMR-Spektren mit Geräten HFX-90 bzw. WP-60 der Firma Bruker, Karlsruhe, und das Massenspektrum von 7b wurde mit einem AEI MS-902 Spektrographen aufgenommen.

2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-2-imidazolin-5-on: Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in Anlehnung an das durch Rio und Ranjon¹⁰⁾ für die Synthese der chlorfreien Grundverbindung beschriebene Verfahren durch Kondensation von 1.3 g (4.6 mmol) 4,4'-Dichlorbenzil¹¹⁾ mit 1.0 g (5.1 mmol) 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid¹²⁾ in 40 ml Ethanol in Gegenwart von 0.6 g (10.7 mmol) Kaliumhydroxid in 1 ml Wasser. Ausb. 1.7 g (90%), Schmp. 205–206°C (Methanol).

IR (KBr): 3100 (NH), 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 185.95 (C-5), 158.03 (C-2), 126.46 (C-4).

C₂₁H₁₃Cl₃N₂O (415.7) Ber. C 60.68 H 3.15 Cl 25.59 N 6.73
Gef. C 60.74 H 3.34 Cl 25.86 N 6.74

2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-2-imidazolin-5-thion: 4.1 g (10 mmol) 2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-2-imidazolin-5-on und 2.3 g (10 mmol) P₂S₅ wurden in 40 ml wasserfreiem Pyridin in einem Einschmelzrohr 13 h auf 180°C erhitzt. Die klare Lösung wurde von den ungelösten Phosphorverbindungen dekantiert und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde durch eine Kieselsäule (30 g, Korngröße 0.2–0.06 mm, Merck) mit Benzol chromatographiert. Die Hauptzone lieferte 2.5 g (58%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 177–178°C (Benzin, Sdp. 100–140°C).

IR (KBr): 3300 (NH), 1620 cm⁻¹ (C=N).

C₂₁H₁₃Cl₃N₂S (431.8) Ber. C 58.42 H 3.03 N 6.48 S 7.42
Gef. C 58.56 H 3.16 N 6.37 S 7.92

2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-5-methylthio-4*H*-imidazol (1b): Die Darstellung erfolgte nach unserem¹³⁾ für das 2,4,4-Triphenyl-Derivat beschriebenen Verfahren. Das Rohprodukt wurde durch

⁹⁾ Die Autoren danken Herrn Professor Tanino für die Überlassung der ¹H-NMR-, IR- und UV-Spektren der Dimeren vom Typ C.

¹⁰⁾ G. Rio und A. Ranjon, Bull. Soc. Chim. Fr. **1958**, 543.

¹¹⁾ A. Hantzsch und W. M. Glower, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 1519 (1907).

¹²⁾ J. B. Ekeley, D. V. Tieszen und A. Ronzio, J. Am. Chem. Soc. **57**, 381 (1935).

¹³⁾ J. Nyitrai und K. Lempert, Tetrahedron **25**, 4265 (1969).

Säulenchromatographie (basisches Al_2O_3 , Brockmann I) gereinigt. Ausb. 81%, Schmp. 115–116°C (Ethanol/Wasser).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS): δ = 201.94 (C-5), 169.96 (C-2), 94.24 (C-4), 15.85 (CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{S}$ (445.8) Ber. C 59.25 H 2.69 N 6.25 S 7.19

Gef. C 59.14 H 3.26 N 6.53 S 6.83

2,4,5-Tris(4-chlorphenyl)-1-[2,4,5-tris(4-chlorphenyl)-2H-imidazol-2-yl]imidazol (**4b**): 6.0 g (15 mmol) **2b**⁷⁾ wurden in 200 ml Chlorbenzol suspendiert und mit der Lösung von 9.0 g (160 mmol) Kaliumhydroxid und 20 g (60 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) in 100 ml Wasser 24 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Die blaue Chlorbenzol-Phase wurde abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 4.4 g (73%), Schmp. 208–209°C (Lit.⁴⁾ Schmp. 205–210°C).

^{13}C -NMR (CDCl_3): s. Abb.

Thermolyse des 2,4,4-Tris(4-chlorphenyl)-5-methylthio-4H-imidazols (**1b**): 892 mg (2 mmol) **1b** wurden i. Vak. (10–15 Torr) auf 200–210°C erwärmt und bis zum Verschwinden der blauen Farbe der intermediär gebildeten Radikale erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Schmelze mit 4 ml Benzol aufgekocht und auf Raumtemp. abgekühlt. Die unlösliche Substanz wurde abgesaugt und mit 1 ml Benzol gewaschen. Dieses Produkt erwies sich nach seinem IR-Spektrum, Schmp. und der DC-Analyse (Kieselgel $\text{PF}_{254+366}$ Merck, Laufmittel Benzol/Essigester, 20:1) als **2b**. Ausb. 306 mg (38%), Schmp. 278°C (Lit.⁷⁾ Schmp. 275–276.5°C).

Die benzolische Mutterlauge wurde auf eine Kieselgelsäule (20 g, Korngröße 0.2–0.06 mm, Merck) gegeben und mit Benzol/Essigester (20:1) eluiert. Die **2b** unmittelbar vorangehende Zone ergab nach anschließender DC-Reinigung (Kieselgel $\text{PF}_{254+366}$ Merck, Plattengröße 20 × 20 cm, Schichtdicke 1.5 mm, Laufmittel Benzol/Essigester, 20:1) 106 mg (13%) **8b** vom Schmp. 259 bis 260°C (Benzol/Petrolether).

UV (Ethanol), IR (KBr): s. Tab. 1 und 2. — MS (70 eV): m/e = 794 (100%, M^+), 507 (17%), 397 (10%, M^{++}), 199 (58%), 190 (40%), 123 (90%). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): s. Abb.

Thermolyse des 2,4,5-Tris(4-chlorphenyl)-1-[2,4,5-tris(4-chlorphenyl)-2H-imidazol-2-yl]imidazols (**4b**): 200 mg (0.25 mmol) **4b** wurden bis zum Verschwinden der blauen Farbe der Triaryl-imidazolyl-Radikale (≈ 25 min) in einer Ampulle auf 200–210°C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Schmelze auf zwei 20 × 20-cm-DC-Platten (Kieselgel $\text{PF}_{254+366}$ Merck, Schichtdicke 1.5 mm, Laufmittel Benzol/Essigester, 20:1) aufgearbeitet. Die in der **2b** unmittelbar vorangehenden Zone enthaltene Substanz (80 mg, 40%) vom Schmp. 259–260°C (Benzol/Petrolether) erwies sich mit dem durch Thermolyse von **1b** gewonnenen **8b** als identisch.

Versuch der Thermolyse des 2,2',4,4',5,5'-Hexakis(4-chlorphenyl)-1,1'-biimidazolyls (**8b**) in Gegenwart von α -Toluolthiol: Man erhitzte ein Gemisch von 53 mg (0.07 mmol) **8b**, 0.05 ml α -Toluolthiol und 1 ml Anisol in einer abgeschmolzenen Ampulle 10 h auf 155°C. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 5 ml Petrolether verdünnt, wobei 40 mg (76%) nicht-umgesetztes **8b** kristallisierten, wie auf Grund des Schmp. (259–260°C), IR-Spektrums und der DC-Analyse festgestellt wurde.

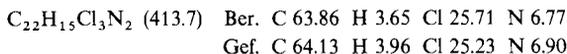
Darstellung einiger Modellverbindungen: Die Darstellung der Modellverbindungen **2b**⁷⁾, **2c**⁵⁾, **4a**⁴⁾, **9a**⁸⁾ und **10a**⁷⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften.

6a und **6b** wurden nach der in Lit.³⁾ beschriebenen Methode, jedoch statt aus **5a** bzw. **5b** aus **4a** bzw. **4b** dargestellt.

6a: Ausb. 22%, Schmp. 212–214°C (Benzol/Petrolether) (Lit.⁵⁾ Schmp. 207–209°C). — UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 227 (4.59), 270 nm (4.42). — IR (KBr): 1610 s, 1570 m, 1550 m, 1482 m, 1450 cm^{-1} s. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): s. Abb.

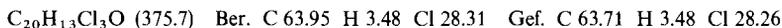
6b: Ausb. 31%, Schmp. 155°C (Benzol/Petrolether) (Lit.⁵⁾ Schmp. 155°C). — UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 231 (4.70), 279 nm (4.53). — IR (KBr): 1610 s, 1560 m, 1480 s (breit), 1400 cm^{-1} s. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): s. Abb.

2,4,5-Tris(4-chlorphenyl)-2-methyl-2H-imidazol (**9b**): Die Darstellung von **9b** erfolgte, in Anlehnung an das Verfahren von White und Sonnenberg⁷⁾ (Synthese vom chlorfreien **9c**) durch Kondensation von 4-Chloracetophenon¹⁴⁾ mit 4,4'-Dichlorbenzil¹¹⁾ in Gegenwart von Ammoniumacetat in Eisessig. Ausb. 40%, Schmp. 119–120°C (Ethanol). – UV (Ethanol), IR (KBr) und ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tab. 1 und 2 und Abb.



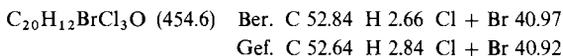
4-Chlor- α,α -bis(4-chlorphenyl)acetophenon: Die Lösung von 7.0 g (20 mmol) α -Brom-4,4'-dichlordeoxybenzoin¹⁵⁾ in 50 ml Chlorbenzol wurde zu einer Suspension von 3.2 g (24 mmol) Aluminiumchlorid in 50 ml Chlorbenzol unter Rühren und Eis-Wasser-Kühlung zugetropft und das Reaktionsgemisch bei Raumtemp. 1 h nachgerührt. Man goß die dunkle Lösung in ein Gemisch von 100 g Eis und 10 ml konz. Salzsäure, trennte die organische Phase ab, dampfte sie i. Vak. ein und verrieb den Rückstand mit Methanol. Das erstarrte Produkt lieferte nach Umkristallisation aus Ethanol 6.3 g (84%) der Titelsubstanz vom Schmp. 120–121°C.

IR (KBr): 1690 cm⁻¹ (C=O).



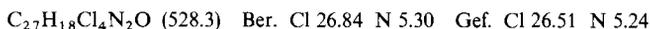
α -Brom-4-chlor- α,α -bis(4-chlorphenyl)acetophenon: Man versetzte die siedende Lösung von 8.0 g (21 mmol) 4-Chlor- α,α -bis(4-chlorphenyl)acetophenon in 60 ml CCl₄ mit einer Lösung von 1.2 ml (3.5 g; 22 mmol) Brom in 30 ml CCl₄, rührte das Gemisch anschließend 1 h auf dem Wasserbad, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und verrieb den Rückstand mit Petrolether. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Ausb. 8.8 g (92%), Schmp. 144–145°C (Benzol).

IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=O).



4-Chlor-N-[1,1,2-tris(4-chlorphenyl)-2-oxoethyl]benzamidin (**11**): 4.6 g (10 mmol) α -Brom-4-chlor- α,α -bis(4-chlorphenyl)acetophenon und 3.8 g (25 mmol) 4-Chlorbenzamidin¹²⁾ wurden in 60 ml Chloroform 4 h gekocht. Das entstandene 4-Chlorbenzamidin-hydrochlorid wurde abfiltriert und die Mutterlauge i. Vak. eingengt. Man verrieb den öligen Rückstand mit Wasser, saugte das erstarrte Produkt ab und wusch es mit Wasser. Ausb. 4.2 g (80%) **11**, Schmp. 94–95°C (wäßriges Ethanol).

IR (KBr): 3200 (NH), 1610 cm⁻¹ (C=O + C=N).



¹⁴⁾ R. Adams und C. R. Noller, Org. Synth., Coll. Vol. I, S. 109, J. Wiley and Sons, New York 1941.

¹⁵⁾ J. Nyitrai, R. Markovits-Kornis und K. Lempert, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **60**, 141 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 38 860j (1969)].