

Chem. Ber. 115, 1721–1732 (1982)

Orthoamide, XXXVII<sup>1)</sup>**Umsetzungen von 2,2-Bis(dialkylamino)acetonitrilen und 2-(Dialkylamino)-2-methoxyacetonitrilen mit Isocyanaten***Willi Kantlehner*<sup>\*a</sup>, *Erwin Haug*<sup>a</sup>, *Heinz Isak*<sup>a</sup>, *Wolfgang Schulz*<sup>a</sup>, *Silvin Hippich*<sup>a</sup>, *Richard Baur*<sup>b</sup> und *Helmut Hagen*<sup>b</sup>Fachbereich Chemie, Fachhochschule Aalen<sup>a</sup>,  
Beethovenstr. 1, D-7080 Aalen, undAmmoniaklaboratorium BASF AG<sup>b</sup>,  
D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 9. Juni 1981

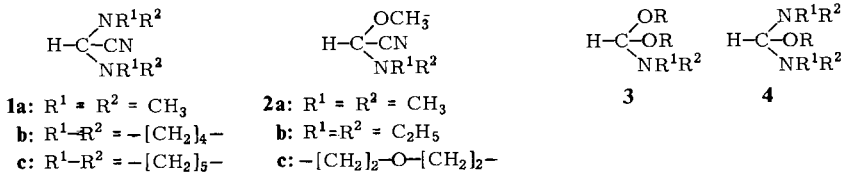
Die Nitrile **1a–c** setzen sich mit Isocyanaten zu den Parabansäure-aminalen **10a–g** um. Durch Alkohololyse der Aminale **10** werden die Parabansäure-*O,N*-acetale **12a–d** dargestellt. Verbindungen des Typs **12** entstehen auch bei der Einwirkung des Amidacetals **3a** auf 5-Imino-2,4-imidazolidindione **13**. Mit Hilfe des <sup>14</sup>C-markierten Nitrils **22** wird nachgewiesen, daß das C-5-Atom des Imidazolidinringes von **10** aus der CN-Gruppe von **1** herrührt. Die zu **10** führenden Reaktionen sind daher mechanistisch nicht verwandt mit den Umsetzungen von Amidacetalen **3** mit Isocyanaten, bei denen Parabansäure-*O,N*-acetale **7** entstehen. Die Nitrile **2** reagieren mit Isocyanaten zu komplexen Produktgemischen, aus denen die Parabansäure-*O,N*-acetale **7a–c** und die 5-Imino-2,4-imidazolidindione **13a,c** isoliert werden.

**Orthoamides, XXXVII<sup>1)</sup>****Reactions of 2,2-Bis(dialkylamino)acetonitriles and 2-(Dialkylamino)-2-methoxyacetonitriles with Isocyanates**

The nitriles **1a–c** react with isocyanates to give the parabanic acid aminals **10a–g**. By alcoholysis of the aminals **10** the parabanic acid *O,N*-acetals **12a–d** are prepared. Compounds of type **12** are also accessible from the amide acetal **3a** and 5-imino-2,4-imidazolidinediones **13**. By means of the <sup>14</sup>C-labelled nitrile **22** it is shown that the C-5 atom of the imidazolidine system in **10** arises from the nitrile group of **1**. Hence, the reactions yielding the compounds **10** are mechanistically not related with the reactions of the amide acetals **3** with isocyanates giving parabanic acid *O,N*-acetals **7**. From the complex product mixtures, formed in the reaction of the nitriles **2** with isocyanates, the parabanic acid *O,N*-acetals **7a–c** and the 5-imino-2,4-imidazolidinediones **13a,c** are isolated.

In mehreren Arbeiten<sup>1–10)</sup> haben wir über die Synthese und über das chemische Verhalten *O,N*-funktioneller 2,2-disubstituierter Carbonsäurenitrile bzw. 2,2,2-trisubstituierter Acetonitrile berichtet. Dabei haben wir unter anderem auch Umsetzungen von 2,2-Bis(dialkylamino)acetonitrilen **1** mit Phenylisothiocyanat beschrieben<sup>9)</sup>. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Reaktionen von **1** und 2-Dialkylamino-2-methoxyacetonitrilen **2** mit Isocyanaten.

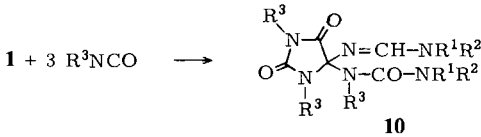
Wie unsere früheren Untersuchungen gezeigt haben, ähneln die Verbindungen **1** und **2** in ihrem chemischen Verhalten den entsprechenden Orthoamidderivaten *N,N*-Dialkylformamid-acetalen **3** und Aminalestern **4**.





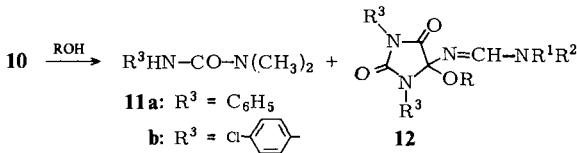
Orthoamide wie **3**<sup>11-13</sup>, deren Thioanaloga **5**<sup>14,15</sup> und Tris(dialkylamino)methane **6**<sup>16</sup> setzen sich mit Isocyanaten zu den Parabansäurederivaten **7-9** um. In einigen Fällen wurden aus Isothiocyanaten und Amidacetalen **3** die entsprechenden Thioparabansäurederivate erhalten<sup>17,18</sup>.






Es war deshalb von Interesse zu klären, ob sich die Nitrile **1** und **2** mit Isocyanaten ebenfalls zu Parabansäurederivaten umsetzen.



<b>10</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> - 	Cl- 	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>



<b>12</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>
R	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>1</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl- 		

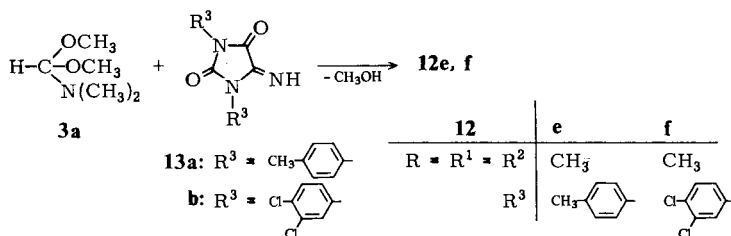
Unverdünnt reagieren 2,2-Bis(dialkylamino)acetonitrile **1** mit aromatischen und aliphatischen Isocyanaten sehr heftig. Bringt man die Nitrile **1** in Dichlormethan, Essigsäure-ethylester, Acetonitril oder in Toluol zur Reaktion, so scheiden sich meist kristalline Produkte ab. Wir haben so die Verbindungen **10a–g** (vgl. Tab. 1) dargestellt.

Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich durch folgende Abbaureaktionen:

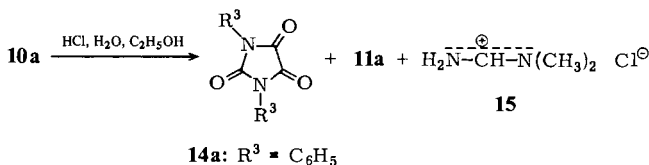
1. Die Ethanolyse von **10a** bzw. **10e** liefert die *O,N*-Acetale **12a** bzw. **12b**; daneben werden die Harnstoffe **11a** bzw. **11b** gebildet. Der Harnstoff muß somit in **10** über den Stickstoff an ein C-Atom gebunden sein, dessen Substitutionsmuster dem eines Tris(amino)methans entspricht. Stabile Tris(amino)methan-Derivate reagieren bekanntlich<sup>19–21</sup> außerordentlich leicht mit Alkoholen unter Substitution einer Dialkylaminogruppe zu den entsprechenden sauerstoffreicheren Orthoamidderivaten. Derartige Alkoholysereaktionen wurden auch bei Aminalestern<sup>7</sup> und Harnstoff-acetalen<sup>20,21</sup> beobachtet.

Die Alkoholysereaktion der Verbindungen **10** verläuft nahezu quantitativ und läßt sich in manchen Fällen zum Nachweis der Bildung der Amine **10** nutzen. So erhielten wir bei der Umsetzung von **1a** mit *m*-Tolylisocyanat ein Öl, das aber bei der Alkoholysereaktion mit Methanol bzw. Benzylalkohol die reinen, kristallisierten *O,N*-Acetale **12c** bzw. **12d** lieferte.

Die Verbindungen **12** werden auch erhalten, wenn man die Imine **13** mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**3a**) zur Reaktion bringt. So gewannen wir aus **3a** und den Iminen **13a,b** die Verbindungen **12e,f**.



2. Die salzsaure Hydrolyse von **10a** ergibt im Einklang mit der für **10** vorgeschlagenen Konstitution 1,3-Diphenyl-2,4,5-imidazolidintrion (**14a**), *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**11a**) und *N,N*-Dimethylformamidinium-chlorid (**15**).



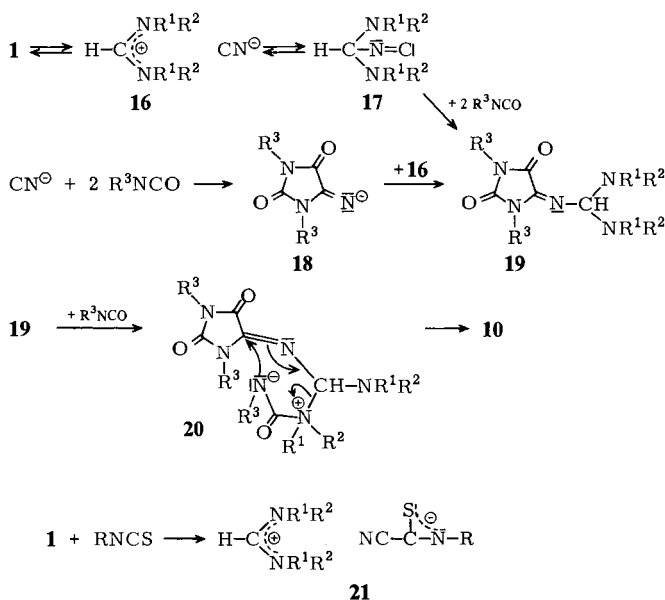
Die Umsetzung von **1a** mit Phenylisocyanat ist Gegenstand einer kürzlich erschienenen vorläufigen Mitteilung<sup>22</sup>. Im Einklang mit den Ergebnissen unserer unabhängig durchgeführten Untersuchungen wurde dem Reaktionsprodukt die Konstitution **10a** zuerkannt. Der Autor stützte sei-

nen Konstitutionsvorschlag auf IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, den Verlauf der Hydrolyse sowie eine Röntgenstrukturanalyse.

Für die Bildung der Verbindungen **10** sind mehrere Mechanismen in Betracht zu ziehen.

Unterstellt man, daß sich die Umsetzungen von **1** mit Isocyanaten wie die bekannten, aber in unterschiedlicher Weise gedeuteten<sup>12,13</sup> Reaktionen von Amidacetalen mit Isocyanaten vollziehen, so sollte stets das C-5-Atom des Imidazolidinringes von **10** aus dem Formamidinium-System von **1** herrühren. In diesem Sinne hat auch *Seckinger*<sup>22)</sup> das Entstehen der Verbindungen **10** gedeutet.

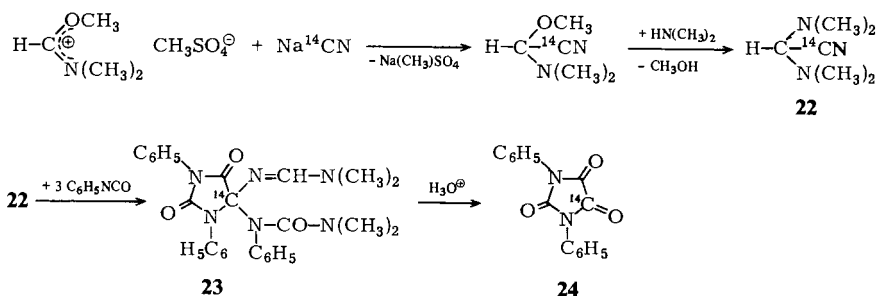
Das C-5-Atom des Imidazolidinringes könnte jedoch auch aus der Nitrilgruppe von **1** stammen. Wie Molmassebestimmungen<sup>23)</sup>, Leitfähigkeitsmessungen<sup>24)</sup> sowie präparative Untersuchungen<sup>2,6-9,25)</sup> gezeigt haben, sind die Nitrile **1** in Formamidinium-Ionen **16** und Cyanid-Ionen dissoziiert. Eine reversible Rekombination dieser Ionen zum Isonitril **17** erscheint möglich. Die im Gleichgewicht mit **1** vorhandenen Cyanid-Ionen setzen sich mit dem Isocyanat zu dem Imid-Ion **18** um, das sich mit dem Formamidinium-Ion **16** zum Tris(amino)methan **19** vereinigt. Greift das Isocyanat direkt am Kohlenstoff der Isonitrilfunktion von **17** an, so entsteht ebenfalls **19**. Weiteres Isocyanat lagert sich an eine Dialkylaminogruppe von **19** an, das so gebildete Addukt wandelt sich dann in **10** um.



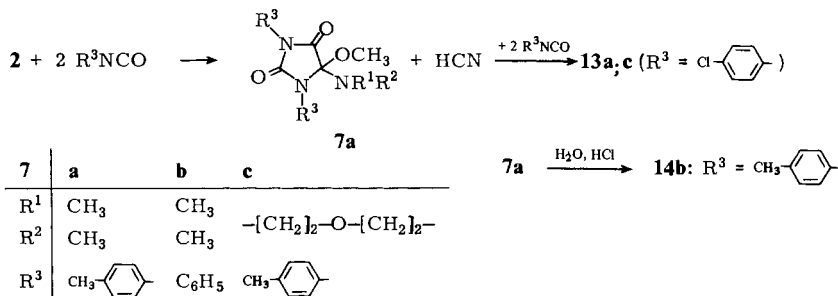
<b>21</b>	a	b	c	d	e
R		$\text{C}_6\text{H}_5$			
R <sup>1</sup>	$\text{CH}_3$			$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
R <sup>2</sup>	$\text{CH}_3$	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$	$-\text{[CH}_2\text{]}_5-$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$

Viele Befunde anderer Autoren sprechen für einen solchen Verlauf. Zum einen reagiert sowohl Blausäure<sup>26)</sup> als auch Acetoncyanhydrin<sup>27)</sup> mit Isocyanaten unter Basenkatalyse spontan zu 5-Imino-2,4-imidazolidindionen **13**, zum anderen wurden durch Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Isocyanaten 1,3-Dialkyl-5-(trimethylsilylimino)-2,4-imidazolidindione dargestellt<sup>28)</sup>. Ferner entstehen bei der Addition von Blausäure an Isothiocyanate 1-Cyanthioformamide<sup>29)</sup>. Entsprechend verläuft die Umsetzung der Nitrile **1** mit Senfölen zu den Formamidiniumsalzen **21**<sup>9)</sup>. Im Zuge der vorliegenden Untersuchungen haben wir so die neuen Verbindungen **21a** – e dargestellt.

Um entscheiden zu können, ob sich die Imidazolidinringbildung unter Einbau des Formamidiniumkohlenstoffs oder des Cyanidkohlenstoffs von **1** vollzieht, haben wir auf dem im Formelschema angegebenen Weg das <sup>14</sup>C-markierte Nitril **22** dargestellt, dieses mit Phenylisocyanat zum <sup>14</sup>C-markierten Parabansäure-aminal **23** umgesetzt und dessen spezifische Aktivität bestimmt. Die Hydrolyse von **23** lieferte die radioaktive Parabansäure **24**, deren spezifische Aktivität zu  $100 \pm 1\%$  mit der von **23** übereinstimmte. Die zu **10** führenden Umsetzungen von **1** mit Isocyanaten sind somit mechanistisch nicht verwandt mit der Bildung von Parabansäurederivaten **7** aus Amidacetalen **3** und Isocyanaten, sie sind daher über den von uns vorgeschlagenen Mechanismus zu deuten.



Die Nitrile **2** sind mit den Amidacetalen **3** enger verwandt als die Nitrile **1**. Bei Umsetzungen mit Isocyanaten war deswegen eher bei den Verbindungen **2** ein Verhalten zu erwarten, das dem der Amidacetale **3** entspricht. In diesem Fall müßte im Verlauf der Bildung von Parabansäure-*O*-N-acetalen **7** Blausäure entstehen, die aber, wie erwähnt, mit Isocyanaten bereitwillig zu 5-Imino-2,4-imidazolidindionen **13** reagiert.



Da jedoch auch die Nitrile **2** in gewissem Umfang in Cyanid-Ionen und *N,N*-Dialkyl(methoxymethylen)iminium-Ionen dissoziiert sind<sup>6,7,30</sup>, können mit Isocyanaten vermutlich Parallelreaktionen analog denen von **1** zu **10** ablaufen. Bei den Umsetzungen war somit die Bildung komplexer Produktgemische zu befürchten. In der Tat führt die Einwirkung von Isocyanaten auf die Nitrile **2** zu äußerst schlecht kristallisierenden Harzen bzw. Gläsern. Um nachzuweisen, daß dabei Derivate des 2,4-Imidazolidindions gebildet werden, hydrolysierten wir einen Teil des aus **2a** und *p*-Tolylisocyanat entstehenden Harzes und erhielten dabei in hoher Ausbeute die Parabansäure **14b**.

Wir versuchten jetzt, Beispiele und Bedingungen zu finden, die es gestatten, Verbindungen wie **7** oder **13** auf einfache Weise zu isolieren.

Die *O,N*-Acetale **7a** – **c** lassen sich gewinnen, wenn die aus den Nitrilen **2a** bzw. **2c** und *p*-Tolylisocyanat bzw. Phenylisocyanat resultierenden Harze mit Alkoholen behandelt werden (Näheres siehe experimenteller Teil). Die Konstitution der so gewonnenen Verbindungen ergibt sich aus der Elementaranalyse in Verbindung mit den spektroskopischen Daten. Im Einklang mit der vorgeschlagenen Konstitution liefert die salzsaure Hydrolyse von **7a** die Parabansäure **14b**. Aus dem bei der Einwirkung von 4 mol *p*-Tolylisocyanat auf 1 mol **2a** entstehenden Gemisch konnte sowohl reines **7a** als auch reines **13a** isoliert werden. Bringt man 4-Chlorphenylisocyanat mit **2a** bzw. **2b** im Molverhältnis 2:1 zur Reaktion, so läßt sich reines **13c** gewinnen. Daneben wurde der Harnstoff **11b** gefunden, der u. U. im Verlauf der Aufarbeitung durch Alkohololyse einer nicht isolierten, z. B. **10** entsprechenden Verbindung entstanden sein könnte. In jedem Fall beweist die Bildung der Verbindungen **7** das zu Amidacetalen **3** analoge Verhalten der Nitrile **2**. Ob die für die – ebenfalls zu *O,N*-Acetalen **7** führenden – Umsetzungen von Isocyanaten mit **3** vorgeschlagenen Mechanismen<sup>12,13</sup> auch hier zutreffen, soll an dieser Stelle offenbleiben.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, wofür wir an dieser Stelle danken.

## Experimenteller Teil

*Parabansäure-aminale 10a* – *g* (vgl. Tab. 1). Allgemeine Vorschrift: Bei Feuchtigkeitsausschluß tropft man unter Rühren zu 0.1 mol des betreffenden 2,2-Bis(dialkylamino)acetonitrils **1** in 50 ml trockenem Essigsäure-ethylester (bei der Herstellung von **10f,g** werden nur 15 ml Essigester verwendet) 0.3 mol des Isocyanats zu (4-Chlorphenylisocyanat wird zuvor in 20 ml trockenem Essigsäure-ethylester gelöst). Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird unter Rühren 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der beim Erkalten ausgeschiedene Feststoff wird abgesaugt und mit wenig absol. Ether gewaschen. Durch Einengen und Abkühlen der Mutterlauge auf –18°C erhält man weiteres **10**. Die so erhaltenen Parabansäurederivate **10** sind analysenrein.

*Ethanolyse von 10a*: 40.0 g (83.0 mmol) **10a** werden unter Rühren mit 70 ml absol. Ethanol 15 min unter Rückfluß erhitzt. Das beim Erkalten ausgefallene Produkt wird aus absol. Ethanol umkristallisiert. Ausb. 22.1 g (73%) 5-[[*Dimethylamino*]methylenamino]-5-ethoxy-1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindion (**12a**) mit Schmp. 140–141°C.

$C_{20}H_{22}N_4O_3$  (366.4) Ber. C 65.55 H 6.05 N 15.29 O 13.10  
Gef. C 65.3 H 6.0 N 15.4 O 13.1

Tab. 1. Parabansäure-aminale **10a** - **g** aus Isocyanaten und 2,2-Bis(dialkylamino)acetonnitrilen **1a** - **c**

Edukte	Produkt	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Cl	N	O
Phenylisocyanat + <b>1a</b>	5-[(Dimethylamino)methylenamino]- 5-( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -phenylureido)- 1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindion ( <b>10a</b> )	81	157	$C_{27}H_{28}N_6O_3$ (484.5)	Ber. 66.92 Gef. 66.9	5.82 6.0	-	17.35 17.0	9.91 10.1
Phenylisocyanat + <b>1b</b>	5-[(1-Pyrrolidiny)methylenamino]- 5-( <i>N,N'</i> -tetramethylen- <i>N</i> -phenyl- ureido)-1,3-diphenyl-2,4-imidazo- lidindion ( <b>10b</b> )	76	148 (Zers.)	$C_3H_{36}N_6O_3$ (536.6)	Ber. 69.39 Gef. 69.2	6.01 6.1	-	15.66 15.6	8.95 9.4
Phenylisocyanat + <b>1c</b>	5-(Piperidinomethylenamino)-5-( <i>N,N'</i> - pentamethylen- <i>N</i> -phenylureido)- 1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindion ( <b>10c</b> )	77	151 (Zers.)	$C_{33}H_{36}N_6O_3$ (564.7)	Ber. 70.19 Gef. 70.1	6.43 6.3	-	14.88 14.8	8.50 8.7
<i>p</i> -Tolylisocyanat + <b>1a</b>	5-[(Dimethylamino)methylenamino]- 5-[ <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N</i> -( <i>p</i> -tolyl)- ureido]-1,3-di( <i>p</i> -tolyl)-2,4-imidazo- lidindion ( <b>10d</b> )	85	170	$C_{30}H_{34}N_6O_3$ (526.6)	Ber. 68.42 Gef. 68.5	6.51 6.5	-	15.96 16.1	9.11 9.2
4-Chlorphenylisocyanat + <b>1a</b>	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-5-[ <i>N</i> -(4-chlor- phenyl)- <i>N,N'</i> -dimethylureido]-5- [(dimethylamino)methylenamino]- 2,4-imidazolidindion ( <b>10e</b> )	79	156	$C_{27}H_{22}Cl_3N_6O_3$ (587.9)	Ber. 55.16 Gef. 55.3	4.29 4.1	18.09 18.1	14.30 14.2	8.16 8.6
Methylisocyanat + <b>1a</b>	5-[(Dimethylamino)methylenamino]- 1,3-dimethyl-5-( <i>N,N'</i> -trimethyl- ureido)-2,4-imidazolidindion ( <b>10f</b> )	62	135	$C_{12}H_{22}N_6O_3$ (298.3)	Ber. 48.31 Gef. 48.2	7.43 7.4	-	28.17 28.4	16.09 15.8
<i>n</i> -Butylisocyanat + <b>1a</b>	1,3-Dibutyl-5-( <i>N</i> -butyl- <i>N,N'</i> -di- methylureido)-5-[(dimethylamino)- methylenamino]-2,4-imidazolidin- dion ( <b>10g</b> )	54	95	$C_{24}H_{40}N_6O_3$ (424.6)	Ber. 59.40 Gef. 59.7	9.50 9.5	-	19.80 19.7	11.31 11.3

Das nach der Abtrennung des rohen **12a** erhaltene Filtrat wird vom Ethanol befreit und der Rückstand mit Cyclohexan versetzt. Der sich langsam abscheidende Harnstoff wird aus wenig Toluol umkristallisiert. Ausb. 11.5 g (85%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylharnstoff (**11a**) mit Schmp. 134°C (Lit.<sup>31</sup>) 134°C).

**Ethanolise von 10e:** 30.0 g (51.0 mmol) **10e** werden unter Rühren mit 80 ml absol. Ethanol 15 min unter Rückfluß erhitzt. Der beim Erkalten ausgefallene Niederschlag von rohem **12b** wird abgesaugt und in der Kälte mit 80 ml Chloroform digeriert. Der so erhaltene Chloroformauszug wird eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 18.4 g (83%) *1,3-Bis-(4-chlorphenyl)-5-[(dimethylamino)methylenamino]-5-ethoxy-2,4-imidazolidindion* (**12b**) mit Schmp. 174°C.

$C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_3$  (435.3) Ber. C 55.18 H 4.63 Cl 16.29 N 12.87 O 11.03  
Gef. C 55.5 H 4.6 Cl 16.1 N 13.0 O 11.3

Die nach dem Absaugen des rohen **12b** erhaltene ethanolische Mutterlauge wird i. Vak. vom Ethanol befreit und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 7.2 g (71%) *N'*-(4-Chlorphenyl)-*N,N*-dimethylharnstoff (**11b**) mit Schmp. 174°C.

$C_9H_{11}ClN_2O$  (198.7) Ber. C 54.42 H 5.58 N 14.10 O 8.05  
Gef. C 54.0 H 5.5 N 14.1 O 8.2

**5-[(Dimethylamino)methylenamino]-5-methoxy-1,3-di(*m*-tolyl)-2,4-imidazolidindion** (**12c**): Unter Rühren werden zu 6.35 g (50.0 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan 20.0 g (0.15 mol) *m*-Tolylisocyanat getropft. Danach wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt; das nach dem Abdestillieren des Dichlormethans zurückbleibende Öl wird mit 100 ml absol. Methanol 5 min unter Rückfluß erhitzt. Das sich beim Erkalten ausscheidende rohe **12c** wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 11.6 g (61%) mit Schmp. 109–110°C.

$C_{21}H_{24}N_4O_3$  (380.4) Ber. C 66.30 H 6.36 N 14.73 Gef. C 66.3 H 6.3 N 14.8

**5-Benzoyloxy-5-[(dimethylamino)methylenamino]-1,3-di(*m*-tolyl)-2,4-imidazolidindion** (**12d**): Wie vorstehend beschrieben werden 6.35 g (50.0 mmol) **1a** in 20 ml Essigsäure-ethylester mit 20.0 g (0.15 mol) *m*-Tolylisocyanat umgesetzt. Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird mit 10 ml trockenem Chloroform und 5.4 g (50.0 mmol) Benzylalkohol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der sich beim Erkalten ausscheidende Feststoff wird aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 12.5 g (55%) **12d** mit Schmp. 156°C.

$C_{27}H_{28}N_4O_3$  (456.5) Ber. C 71.03 H 6.18 N 12.27 O 10.51  
Gef. C 71.4 H 6.0 N 12.5 O 11.1

**Umsetzung von *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (3a) mit 5-Imino-1,3-di(*p*-tolyl)-2,4-imidazolidindion (13a):** Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 14.7 g (50.0 mmol) **13a** mit 11.9 g (0.1 mol) **3a** in 50 ml trockenem Cyclohexan 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Methanol-Cyclohexan-Azeotrop, sowie restliches Cyclohexan werden über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird mit ca. 20 ml Methanol versetzt. Das sich beim Abkühlen auf 0°C langsam ausscheidende Produkt wird abgesaugt. Ausb. 11.5 g (61%) *5-[(Dimethylamino)methylenamino]-5-methoxy-1,3-di(*p*-tolyl)-2,4-imidazolidindion* (**12e**) mit Schmp. 170–171°C.

$C_{21}H_{24}N_4O_3$  (380.4) Ber. C 66.30 H 6.36 N 14.73 O 12.62  
Gef. C 66.9 H 6.4 N 14.7 O 12.3

**1,3-Bis(3,4-dichlorphenyl)-5-[(dimethylamino)methylenamino]-5-methoxy-2,4-imidazolidindion** (**12f**): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 20.15 g (50.0 mmol) **13b** und 23.8 g (0.2 mol) **3a** in 20 ml trockenem Toluol 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete Methanol, überschüssiges **3a** und das Toluol werden zunächst bei Normaldruck, dann i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit trockenem Ether versetzt und auf ca. 0°C abgekühlt. Man läßt 12 h bei



dieser Temp. stehen. Der sich abscheidende Feststoff wird abgesaugt. Ausb. 10.7 g (44%) **12f** mit Schmp. 112 °C.

$C_{19}H_{17}Cl_4N_4O_3$  (490.2) Ber. C 46.56 H 3.29 Cl 28.93 N 11.43 O 9.79  
Gef. C 46.6 H 3.5 Cl 27.7 N 11.3 O 10.1

*Salzsaure Hydrolyse von 10a*: Unter Rühren werden 25.0 g (51.0 mmol) **10a** mit einem Gemisch aus 10 ml konz. Salzsäure und 90 ml Ethanol 10 min unter Rückfluß erhitzt. Der sich beim Erkalten ausscheidende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 12.0 g (90%) *1,3-Diphenyl-2,4,5-imidazolidintrion (14a)* mit Schmp. 206 °C (Lit.<sup>27</sup>) Schmp. 206 – 207 °C.

Die nach dem Absaugen des rohen **14a** erhaltene salzsaure ethanolische Mutterlauge wird mit ca. 80 ml Wasser versetzt und auf 0 °C abgekühlt. Der sich abscheidende Harnstoff wird abgesaugt und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 6.8 g (81%) **11a** mit Schmp. 133 – 134 °C (Lit.<sup>31</sup>) Schmp. 134 °C).

Die nach dem Abtrennen des rohen **11a** erhaltene Mutterlauge wird i. Vak. zur völligen Trockene eingedampft. Der Rückstand wird zweimal aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 4.1 g (74%) *N,N-Dimethylformamidinium-chlorid (15)* mit Schmp. 174 °C (Lit.<sup>32</sup>) Schmp. 168 – 169 °C, Lit.<sup>33</sup>) Schmp. 180 – 182 °C).

*N,N,N',N'-Tetraalkylformamidinium-(N-aryl-1-cyanthioformamidate) (21)*. Allgemeine Vorschrift: In 20 ml trockenem Acetonitril werden 0.1 mol des Nitrils **1** mit 0.1 mol des betreffenden Isothiocyanats 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fügt man unter Rühren 30 ml trockenen Essigsäure-ethylester zu, kühlt auf – 18 °C ab und läßt 12 – 48 h bei dieser Temperatur stehen. Das sich ausscheidende rohe **21** wird abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in der Wärme aus Acetonitril mit Ether gefällt.

*N,N,N',N'-Tetramethylformamidinium-[1-cyan-N-(p-tolyl)thioformamidat] (21a)*: Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 12.7 g (0.1 mol) **1a** und 14.9 g (0.1 mol) *p*-Tolylisothiocyanat 14.6 g (53%) **21a** mit Schmp. 88 – 90 °C.

$C_{14}H_{20}N_4S$  (276.4) Ber. C 60.84 H 7.29 N 20.27 S 11.60  
Gef. C 60.8 H 7.2 N 20.4 S 10.9

*(Dipiperidinocarbenium)-[1-cyan-N-(phenyl)thioformamidat] (21b)*: Aus 20.3 g (0.1 mol) **1c** und 13.5 g (0.1 mol) Phenylisothiocyanat erhält man 20.2 g (59%) **21b** mit Schmp. 77 °C.

$C_{19}H_{26}N_4S$  (342.5) Ber. C 66.63 H 7.65 N 16.36 S 9.36  
Gef. C 65.7 H 7.8 N 16.6 S 9.8

*(Dipiperidinocarbenium)-[1-cyan-N-(p-tolyl)thioformamidat] (21c)*: Aus 20.3 g (0.1 mol) **1c** und 14.9 g (0.1 mol) *p*-Tolylisothiocyanat erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 20.0 g (56%) **21c** mit Schmp. 85 – 87 °C.

$C_{20}H_{28}N_4S$  (356.5) Ber. C 67.38 H 7.92 N 15.72 S 8.98  
Gef. C 66.9 H 8.0 N 15.5 S 9.5

*N,N,N',N'-Tetramethylformamidinium-[1-cyan-N-(o-tolyl)thioformamidat] (21d)*: Nach der allgemeinen Vorschrift gewinnt man aus 12.7 g (0.1 mol) **1a** und 14.9 g (0.1 mol) *o*-Tolylisothiocyanat 8.0 g (29%) **21d** mit Schmp. 89 °C.

$C_{14}H_{20}N_4S$  (276.4) Ber. C 60.84 H 7.29 N 20.27 S 11.60  
Gef. C 59.9 H 7.2 N 20.2 S 11.0

*N,N,N',N'-Tetramethylformamidinium-[N-(4-chlorphenyl)-1-cyanthioformamidat] (21e)*: 12.7 g (0.1 mol) **1a** werden mit 17.0 g (0.1 mol) 4-Chlorphenylisothiocyanat nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Ausb. 5.5 g (19%) **21e** mit Schmp. 110 °C.

$C_{13}H_{17}ClN_4S$  (296.8) Ber. C 52.60 H 5.77 Cl 11.94 N 18.88 S 10.80  
Gef. C 51.2 H 5.9 Cl 12.6 N 18.4 S 10.3

**2,2-Bis(dimethylamino)-[1-<sup>14</sup>C]acetonitril (22):** In die Lösung von 12.25 g (0.25 mol) Natriumcyanid in 40 ml Wasser werden 500  $\mu\text{C}$  (18.5 MBq)  $\text{Na}^{14}\text{CN}$  (Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig) eingebracht. Die Lösung wird mit 60 ml Benzol überschichtet und auf +5 °C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren tropft man bei dieser Temp. 49.8 g (0.25 mol) *N,N*-Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukt zu. Nach beendeter Zugabe wird die Benzolphase (obere Phase) abgetrennt und mit frisch geglühtem Natriumsulfat 0.5 h getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels leitet man unter Rühren in die benzolische Lösung des gebildeten 2-Dimethylamino-2-methoxyacetonitrils ca. 12.0 g (0.26 mol) trockenes Dimethylamin ein. Methanol und Benzol werden abdestilliert und der Rückstand i. Vak. über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausb. 21.5 g (68%) **22**. Sdp. 52–53 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1.4285$  (nicht markierte Verbindung; Lit.<sup>5)</sup>  $n_D^{20} = 1.4280$ ).

**5-[(Dimethylamino)methylenamino]-5-(*N,N'*-dimethyl-*N*-phenylureido)-1,3-diphenyl-[5-<sup>14</sup>C]-2,4-imidazolidindion (23):** Die Verbindung **23** wurde, wie bei der Darstellung von **10a** beschrieben, aus **22** und Phenylisocyanat mit 80% Ausb. erhalten, Schmp. 155 °C. Die spezifische Aktivität von **23** (bestimmt in einem Flüssig-Szintillationszähler der Fa. Packard Instrument GmbH, Frankfurt) betrug als Mittelwert aus vier Proben:  $(1.295 \pm 0.007) \cdot 10^6$  Impulse/min · mmol.

**1,3-Diphenyl-[5-<sup>14</sup>C]-2,4,5-imidazolidintrion (24):** 2.5 g (5.0 mmol) **23** werden unter Rühren mit einem Gemisch aus 12 ml Ethanol und 1 ml konz. Salzsäure 5 min erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich **24** aus, das nochmals aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.2 g (82%) **24** mit Schmp. 206 °C (nicht markierte Verbindung Lit.<sup>27)</sup> Schmp. 206–207 °C). Spezifische Aktivität von **24** (Mittelwert aus 4 Proben):  $(1.291 \pm 0.005) \cdot 10^6$  Impulse/min · mmol.

**Umsetzung von 2-(Dimethylamino)-2-methoxyacetonitril (2a) mit *p*-Tolylisocyanat in *N,N*-Dimethylformamid:** Unter Rühren und Kühlen tropft man bei 0 °C zu 17.1 g (0.15 mol) **2a** in 100 ml absol. *N,N*-Dimethylformamid 39.9 g (0.3 mol) *p*-Tolylisocyanat. Danach wird ohne Kühlung 1 h gerührt und das *N,N*-Dimethylformamid i. Vak. abdestilliert. Vom zurückbleibenden zähen Harz werden 10.0 g (31 mmol, falls nur **7a** und **13a** entstanden ist) entnommen und in 50 ml siedendem Ethanol gelöst. Dann gibt man in der Siedehitze unter Rühren 3 ml konz. Salzsäure und 10 ml Wasser zu, wobei sich **14b** abscheidet. Nach dem Erkalten wird **14b** abgesaugt und nochmals aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 8.2 g (90%) **14b** mit Schmp. 136 °C (Lit.<sup>6)</sup> Schmp. 136 °C).

Der restliche Teil des Harzes wird in der Hitze in Ethanol/Isopropylalkohol (1:1) gelöst. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Kristalle werden abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 12.2 g (58%) 5-(Dimethylamino)-5-methoxy-1,3-di(*p*-tolyl)-2,4-imidazolidindion (**7a**) mit Schmp. 156–157 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.34$  (breites s, 6H;  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2.50 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.43 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.0–7.7 (m, 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$  (353.4) Ber. C 67.97 H 6.56 N 11.89 O 13.58  
Gef. C 67.8 H 6.7 N 12.0 O 13.6

**5-(Dimethylamino)-5-methoxy-1,3-diphenyl-2,4-imidazolidindion (7b):** Unter Rühren tropft man zu 11.4 g (0.1 mol) **2a** in 30 ml trockenem Acetonitril 47.6 g (0.4 mol) Phenylisocyanat. Danach wird 0.5 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 40 ml trockenem Methanol versetzt. Das ausgeschiedene Produkt wird abgesaugt und aus trockenem Methanol umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (57%) **7b** mit Schmp. 135 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.50$  (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.42 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.1–7.9 (m, 10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$  (325.4) Ber. C 66.44 H 5.89 N 12.92 O 14.75  
Gef. C 66.1 H 5.8 N 13.1 O 14.8

*Umsetzung von 2a mit p-Tolylisocyanat in Dichlormethan:* Zu 11.4 g (0.1 mol) **2a** in 20 ml trockenem Dichlormethan tropft man unter Rühren 26.6 g (0.2 mol) *p*-Tolylisocyanat, wobei das Gemisch ins Sieden gerät. Man erhitzt noch 0.5 h unter Rückfluß und entfernt im Rotationsverdampfer das Dichlormethan. Der Rückstand wird mit 20 ml trockenem Methanol versetzt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 16.2 g (92%) **7a** mit Schmp. 156°C. Die Verseifung von 2.0 g (5.6 mmol) **7a** mit ethanolischer Salzsäure liefert 1.5 g (90%) **14b** mit Schmp. 136°C (Lit.<sup>6</sup>) Schmp. 136°C).

*5-Methoxy-5-morpholino-1,3-di(p-tolyl)-2,4-imidazolidindion (7c):* Unter Rühren tropft man zu 7.8 g (50.0 mmol) 2-Methoxy-2-morpholinoacetonitril (**2c**) in 20 ml trockenem Dichlormethan 13.3 g (0.1 mol) *p*-Tolylisocyanat und erhitzt 0.5 h unter Rückfluß. Danach wird auf -18°C abgekühlt, nach 12 h das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, aus Acetonitril und nochmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 8.6 g (87%) **7c** mit Schmp. 157°C. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.35 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 2.75-3.15 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.45-3.8 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>), 3.43 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.0-7.8 (m, 8H, Aromaten-H).

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (395.4) Ber. C 66.82 H 6.37 N 10.63 O 16.18  
Gef. C 66.5 H 6.5 N 10.6 O 16.5

*1,3-Bis(4-chlorphenyl)-5-imino-2,4-imidazolidindion (13c):* Unter Rühren tropft man zu 5.7 g (50.0 mmol) **2a** in 20 ml trockenem Dichlormethan 15.3 g (0.1 mol) 4-Chlorphenylisocyanat, erhitzt danach 0.5 h unter Rückfluß und kühlt auf -18°C ab. Das nach 12 h ausgefallene Produkt wird abgesaugt, aus Acetonitril und nochmals aus Ethylmethylketon umkristallisiert. Ausb. 6.7 g (80%) **13c** mit Schmp. 225-227°C.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (334.2) Ber. C 53.92 H 2.71 Cl 21.22 N 12.57 O 9.58  
Gef. C 53.9 H 2.9 Cl 21.7 N 12.7 O 9.6

Wie vorstehend beschrieben erhält man aus 6.9 g (50 mmol) **2b** in 20 ml trockenem Dichlormethan und 15.3 g (0.1 mol) 4-Chlorphenylisocyanat 6.3 g **13c** mit Schmp. 225°C.

*Umsetzung von 2a mit p-Tolylisocyanat im Molverhältnis 1:4:* Unter Rühren und Kühlen tropft man bei 0°C zu 11.4 g (0.1 mol) **2a** in 20 ml trockenem Dichlormethan 53.2 g (0.4 mol) *p*-Tolylisocyanat in 80 ml trockenem Dichlormethan. Danach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, das Gemisch auf -18°C abgekühlt und nach 12 h abgesaugt. Man erhält so 56.1 g Gemisch. Dieses wird 5mal mit je 100 ml warmem Ether digeriert, wobei der Ether jedesmal dekantiert wird. Die vereinigten Etherphasen werden vom Ether befreit, der Rückstand wird aus Chloroform und dann noch 2mal aus trockenem Methanol umkristallisiert. Ausb. 12.9 g (37%) **7a** mit Schmp. 156°C.

Der nach dem Digerieren mit Ether verbleibende Rückstand wird aus Chloroform, dann aus Aceton und nochmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 10.1 g (34%) 5-Imino-1,3-di(p-tolyl)-2,4-imidazolidindion (**13a**) mit Schmp. 151°C.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (293.3) Ber. C 69.61 H 5.15 N 14.33 O 10.91  
Gef. C 69.8 H 5.3 N 14.1 O 11.2

*Umsetzung von 2a mit 4-Chlorphenylisocyanat in Acetonitril:* Unter Rühren und Kühlen tropft man bei 20°C zu 42.8 g (0.375 mol) **2a** in 200 ml trockenem Acetonitril 115.1 g (0.75 mol) 4-Chlorphenylisocyanat. Nach 2stdg. Stehenlassen wird abgesaugt, das Produkt aus Acetonitril und Ethylmethylketon umkristallisiert. Ausb. 24.8 g (23%) **13c** mit Schmp. 225°C.

Die beim Absaugen des rohen **13c** erhaltene acetonitrilische Mutterlauge wird i. Vak. vom Acetonitril befreit. Das zurückbleibende Öl wird mit 100 ml Ethanol und 200 ml Hexan versetzt und auf -18°C abgekühlt. Beim Anreiben fallen 78 g eines mehligten Produkts aus, das abgesaugt, aber nicht weiter untersucht wurde. Das Filtrat wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens

eingengt, mit ca. 100 ml Ether versetzt und auf  $-18^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Das sich abscheidende Produkt wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 11.0 g (30%) *N'*-(4-Chlorphenyl)-*N,N*-dimethylharnstoff (**11b**) mit Schmp.  $174-175^{\circ}\text{C}$ .

- 1) XXXVI. Mitteil.: W. Kantlehner, E. Haug und H. Hagen, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 298.
- 2) W. Kantlehner, T. Maier und J. J. Kapassakalidis, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 70.
- 3) W. Kantlehner, T. Maier und J. J. Kapassakalidis, Synthesis **1981**, 380.
- 4) W. Kantlehner und J. J. Kapassakalidis, Synthesis **1981**, 480.
- 5) H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, Chem. Ber. **104**, 924 (1971).
- 6) H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, Chem. Ber. **104**, 932 (1971).
- 7) W. Kantlehner und P. Speh, Chem. Ber. **105**, 1340 (1972).
- 8) W. Kantlehner, T. Maier und P. Speh, Synthesis **1979**, 342.
- 9) W. Kantlehner, R. Baur und H. Bredereck, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 358.
- 10) W. Kantlehner, U. Dinkeldein und H. Bredereck, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1354.
- 11) H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknel, Angew. Chem. **76**, 861 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 704 (1964).
- 12) H. Bredereck, G. Simchen und E. Göknel, Chem. Ber. **103**, 236 (1970).
- 13) M. Reiffen und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **110**, 37 (1977).
- 14) I. A. Ivanova, B. P. Federov und F. M. Stoyanovich, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 576 [Chem. Abstr. **69**, 96579u (1968)].
- 15) H. Bredereck, G. Simchen und H. Hoffmann, Chem. Ber. **106**, 3725 (1973).
- 16) T. Brendle, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1964.
- 17) H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Angew. Chem. **77**, 507 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 523 (1965).
- 18) H. Bredereck, G. Simchen und S. Rebsdats, Chem. Ber. **101**, 1863 (1968).
- 19) W. Kantlehner, L. Kienitz, H. Jaus und H. Bredereck, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 2089.
- 20) W. Kantlehner, B. Funke, E. Haug, P. Speh, L. Kienitz und T. Maier, Synthesis **1977**, 73.
- 21) Übersichtsartikel bei: W. Kantlehner in The Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B, Part 1 (Ed. S. Patai), S. 533, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1979; G. Simchen, Adv. Org. Chem., Bd. 9/2, Iminium Salts in Organic Chemistry (Ed. H. Böhme und H. G. Viehe), S. 393, Wiley, New York, London, Sidney, Toronto 1979.
- 22) K. Seckinger, Helv. Chim. Acta **63**, 1958 (1980).
- 23) M. Seefelder, Chem. Ber. **99**, 2678 (1966).
- 24) R. Baur, Dissertation, Univ. Stuttgart 1973.
- 25) H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, Chem. Ber. **103**, 210 (1970).
- 26) W. Dieckmann und H. Kämmerer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2977 (1905).
- 27) T. L. Patton, J. Org. Chem. **32**, 383 (1967).
- 28) I. Ojima, S. Inaba und Y. Nagai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 826; S. Inaba und I. Ojima, J. Organomet. Chem. **169**, 171 (1979).
- 29) A. Reissert und K. Brüggemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 981 (1924); B. Kumelj und M. Tišler, Vešt. Slov. Kem Druš. **5**, 69 (1958) [Chem. Zentralbl. **1961**, 12804]; W. Walter und K. D. Bode, Angew. Chem. **78**, 525 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 455 (1966); S. E. J. Glue und I. T. Kay, Synthesis **1977**, 607; K. Friedrich und M. Zamkanej, Tetrahedron Lett. **1977**, 2139.
- 30) P. Horn, Dissertation, Univ. Stuttgart 1967.
- 31) H. Stollé, J. Prakt. Chem. **117**, 185 (1927).
- 32) A. Pinner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1643 (1883).
- 33) M. D. Scott und H. Spedding, J. Chem. Soc. C **1968**, 1604.

[222/81]