

C = C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, IV<sup>1)</sup>

## Ungewöhnliche Reaktionen mit Thiophenol, 1,2-Ethandithiol und anderen schwefelhaltigen Verbindungen

Alexander Schönberg, Erich Singer\* und Werner Stephan

Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 8. Dezember 1983

Thiophenol und 1,2-Ethandithiol reagieren mit Imidazolidin-Derivaten sowohl solvolytisch unter Ringöffnung oder -umwandlung [vgl. Gl. (7), (9) oder (10)] als auch teilweise bei Erhaltung des Imidazolidin-Ringes, unter Hydrierung [vgl. Gl. (2), (5), (6), (9) oder (11)]. Diaryldithioacetale des Benzophenons werden durch Thiophenol zu Aryl-benzhydryl-sulfiden reduziert [vgl. Gl. (8)]. 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2}$ -biimidazolidin (9) wirkt entschwefelnd auf Thioessigsäure, Dibenzoyl-disulfid und Dixanthogen [vgl. Gl. (13)].

**Extremely Reactive C = C-Double Bonds, IV<sup>1)</sup>**

**Unusual Reactions with Thiophenol, 1,2-Ethanedithiol, and other Sulfur Compounds**

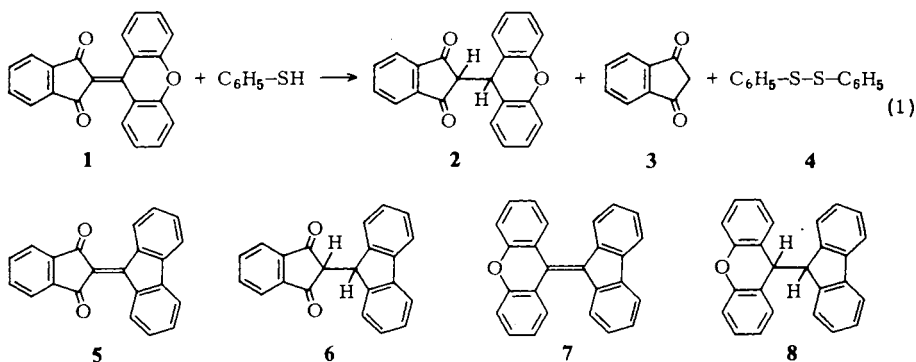
Reactions of thiophenol and 1,2-ethanedithiol with imidazolidine derivatives lead to solvolysis with opening or conversion of the imidazolidine system [eq. (7), (9), or (10)] as well as to hydrogenation, partly without a change in the ring system [eq. (2), (5), (6), (9), or (11)]. Benzophenone diaryl dithioacetals are reduced to aryl benzhydryl sulfides by thiophenol [eq. (8)]. 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2}$ -biimidazolidine (9) desulfurates thioacetic acid, dibenzoyl disulfide, and dixanthogen [eq. (13)].

Im Mittelpunkt der folgenden Arbeit stehen – im Gegensatz zu den ersten Publikationen dieser Serie<sup>1,2,3)</sup>, die jeweils Umsetzungen eines bestimmten C – C-Doppelbindungs-Systems extremer Reaktivität zum Thema hatten – Reaktionen von Thiophenol, 1,2-Ethandithiol, Thioessigsäure und Disulfiden mit Verbindungen unterschiedlicher Reaktivität und Struktur. Eine Zusammenstellung unter diesem Gesichtspunkt erscheint uns wegen der unerwarteten Ergebnisse unserer Untersuchungen und der Bedeutung der genannten Schwefelverbindungen notwendig.

### 1. Umsetzungen mit Thiophenol

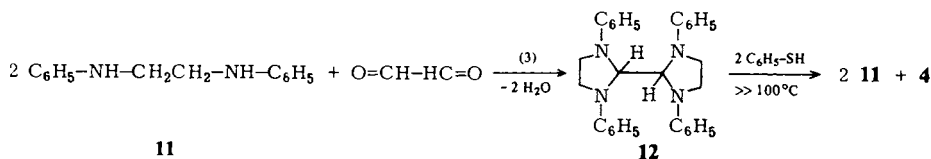
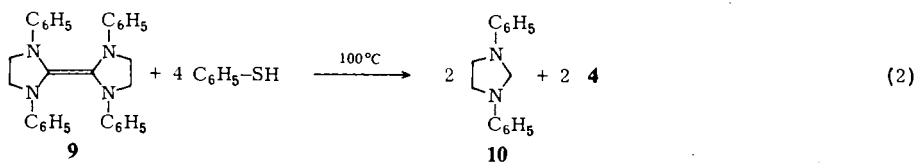
In der I.<sup>3)</sup> und der III. Mittel.<sup>1)</sup> dieser Reihe berichteten wir u. a. über die Einwirkung von Thiophenol auf Verbindungen mit reaktiven C – C-Doppelbindungs-Systemen, vgl. 1, 5 und 7. Im Fall von 1 erhielten wir nach (1) das Hydrierungsprodukt 2 neben 1,3-Indandion (3) und Diphenyldisulfid (4)<sup>3)</sup>. Die Umsetzung von 5 mit Thiophenol lieferte neben 4 das Hydrierungsprodukt 6<sup>3)</sup>. Analog entstand aus 7 und Thiophenol neben 4 das Hydrierungsprodukt 8<sup>1)</sup>.

Die extreme Reaktivität der C – C-Doppelbindungen in den Verbindungen 1, 5 und 7 läßt sich auf ihre Verdrillung zurückführen<sup>1,3)</sup>.



### 1.1. 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin und Thiophenol

Wir haben jetzt 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (9), ein extrem reaktives Ethylen, mit Thiophenol umgesetzt und erhielten nach (2) neben Diphenyldisulfid (4) das 1,3-Diphenylimidazolidin (10).



Die Bildung von 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidin (12), dem formalen Hydrierungsprodukt von 9, als Zwischenstufe der Reaktion (2) können wir mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen. 12 reagiert unter analogen Bedingungen mit Thiophenol uneinheitlich und liefert bei höheren Temperaturen neben 4 *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (11).

Es sei darauf hingewiesen, daß eine Hydrierung 9  $\rightarrow$  12 u. W. in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Die Synthese von 12 erfolgt durch Umsetzung von Glyoxal mit 11 nach (3)<sup>4)</sup>.

9 ist ein Tetraaminoethylen und reagiert daher als elektronenreiches Ethylen mit zahlreichen unterschiedlichen Verbindungen<sup>5)</sup>. Mit sehr wenigen Ausnahmen entstehen dabei Reaktionsprodukte, die nur noch *einen* Imidazolidinring enthalten. Die Reaktionen verlaufen also unter formaler Spaltung der zentralen Doppelbindung.

Abgesehen von den Spaltungen durch Sauerstoff<sup>6)</sup>, Schwefel<sup>7)</sup> oder Selen<sup>2)</sup>, in deren Verlauf das entsprechende 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinon, -thion oder -selenon entsteht, addiert die nach formaler Spaltung von 9 vorliegende Hälfte entweder zwei Teilchen unterschiedlicher Polarität (Bildung 2-substituierter Imidazolidine) oder bildet

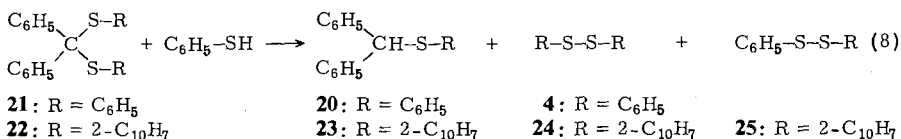
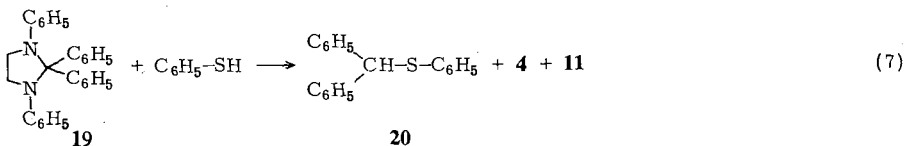
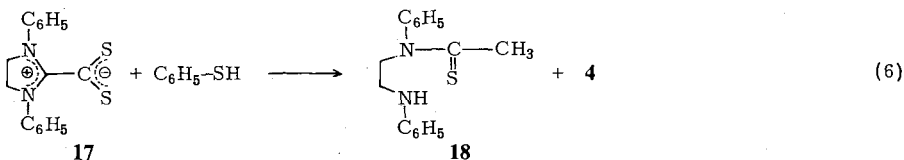
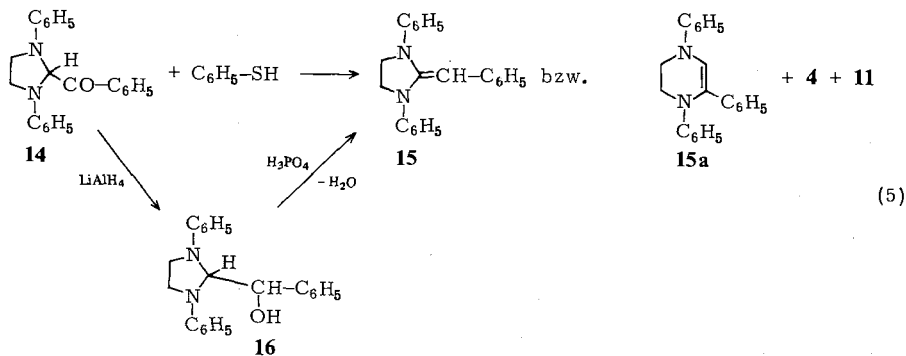
Spiroverbindungen, in denen das 2-ständige Spiro-C-Atom mit zwei Zentren unterschiedlicher Polarität verknüpft ist<sup>9)</sup>.

Die von uns gefundene Reaktion (2), bei der formal zwei Wasserstoffatome an die Hälfte von **9** addiert werden, hat also unter den zahlreichen beschriebenen Reaktionen von **9** kein Analogon.

Dieser Befund veranlaßte uns, die Einwirkung von Thiophenol auf Folgeprodukte von **9** und andere Imidazolidin-Derivate zu untersuchen.

### 1.2. 1,3-Diphenylimidazolidin-Derivate und Thiophenol

In der II. Mitteil. dieser Serie berichteten wir über die Einwirkung von Thiophenol auf das Selenon-Derivat **13**, die nach (4) neben Diphenyldisulfid (**4**) *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) liefert<sup>2)</sup>.



Wir haben jetzt das 2-Benzoyl-1,3-diphenylimidazolidin (**14**)<sup>6</sup> mit Thiophenol umgesetzt und erhielten nach (5) als Reaktionsprodukte **4**, geringe Mengen 1,3-Diphenylimidazolidin (**10**) und eine Verbindung der Summenformel  $C_{22}H_{20}N_2$ , für die die Strukturen **15** und **15a** in Frage kommen.

Die gleiche Verbindung konnten wir durch Reduktion von **14** mit Lithiumalanat zu **16** und anschließende Wasserabspaltung mit Phosphorsäure auf unabhängigem Wege synthetisieren, vgl. (5).

Eine Verbindung der Konstitution **16** haben *Therling* und *Tinapp*<sup>8</sup>) als Reaktionsprodukt der Umsetzung von Mandelaldehyd ( $C_6H_5-CHOH-CHO$ ) mit **11** beschrieben. Wir haben diese Vorschrift nachgearbeitet und erhielten bei etwas abgeänderter Aufarbeitung eine Verbindung, die nach Schmelzpunkt, spektroskopischen Daten und Mischprobe mit unserem nach (5) erhaltenen **16** identisch war<sup>9</sup>). Neben **16** konnten wir dabei auch eine geringe Menge der Verbindung  $C_{22}H_{20}N_2$  (**15** bzw. **15a**) isolieren. Sie ist identisch mit einem von *Garzino*<sup>10</sup>) aus  $\omega$ -Bromacetophenon und **11** hergestelltem Produkt, dem er die Struktur **15a** gab. *Therling* und *Tinapp*<sup>8</sup>) erhielten die gleiche Verbindung aus Mandelaldehyd und **11** bei Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure. Die für die Verbindung  $C_{22}H_{20}N_2$  vorliegenden Daten (IR, MS, <sup>1</sup>H-NMR) reichen nicht aus, eine eindeutige Zuordnung (**15** oder **15a**) zu treffen. Die Synthese von *Garzino* spricht für **15a**, unsere Umsetzung von **14** mit Thiophenol für **15**<sup>11</sup>).

Das Betain **17**<sup>12</sup>) liefert mit Thiophenol neben Diphenyldisulfid (**4**) nach (6) eine Verbindung der Summenformel  $C_{16}H_{18}N_2S$ , für die wir auf Grund ihrer spektroskopischen Daten die Struktur **18** vorschlagen.

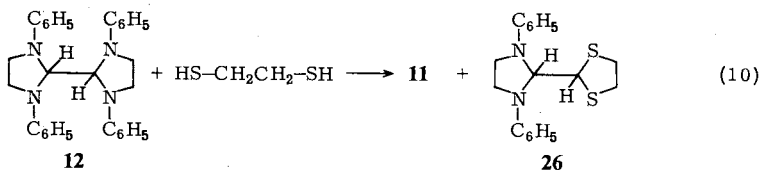
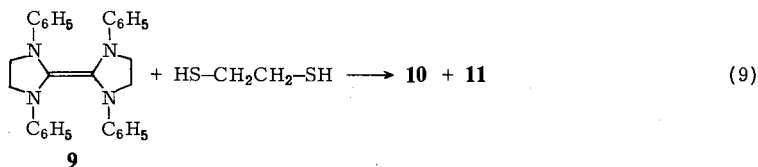
Die Umsetzung von 1,2,2,3-Tetraphenylimidazolidin (**19**)<sup>2</sup>) mit Thiophenol verläuft nach (7). Dabei ist die Bildung von Benzhydryl-phenyl-sulfid (**20**) ungewöhnlich. Postuliert man als Primärschritt der Reaktion (7) eine Solvolyse des Imidazolidin-Ringes durch das Thiophenol, so müßte neben *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) das Diphenyldithioacetal des Benzophenons (**21**) entstehen. Wir untersuchten daher die Einwirkung von Thiophenol auf die Dithioacetale **21** und **22**. Tatsächlich werden die Dithioacetale **21** und **22** durch Thiophenol nach (8) zu den entsprechenden Benzhydryl-sulfiden **20** und **23** reduziert. Als Oxidationsprodukte konnten im ersten Fall Diphenyldisulfid (**4**) und im zweiten Fall Di-2-naphthyl-disulfid (**24**) isoliert werden. Nach dem Massenspektrum einer durch Chromatographie abgetrennten, ungereinigten Probe von **24** entstand daneben auch 2-Naphthyl-phenyl-disulfid (**25**).

Wir schließen aus diesen Befunden, daß die eingangs postulierte Solvolyse stattfindet und **21** Zwischenprodukt der Reaktion (7) ist.

## 2. Umsetzungen mit 1,2-Ethandithiol

### 2.1. 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin und 1,2-Ethandithiol

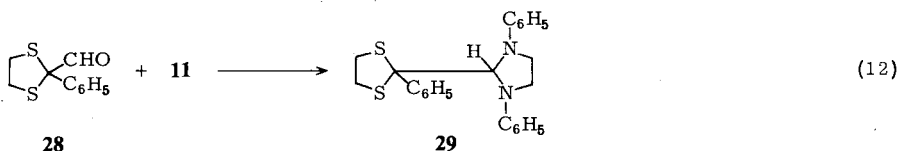
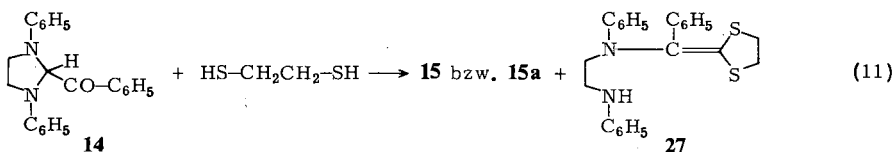
Bei der Umsetzung von 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**9**) mit 1,2-Ethandithiol konnten wir nach (9) aus dem Reaktionsgemisch das 1,3-Diphenylimidazolidin (**10**) und *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) isolieren. Der zur Bildung von **10** führende Reaktionsverlauf ist als Analogiefall zur entsprechenden Umsetzung mit Thiophenol zu sehen, vgl. (2). Allerdings gelang es uns im vorliegenden Fall nicht, ein Oxidationsprodukt des eingesetzten 1,2-Ethandithiols zu finden. Für die Entstehung von **11** nehmen wir als Sekundärreaktion eine Solvolyse von **10** durch 1,2-Ethandithiol an, die langsamer abläuft als die Primärreaktion.



1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidin (**12**), das formale Hydrierungsprodukt von **9**, ist auch in diesem Fall als Zwischenprodukt der Reaktion (9) mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen. **12** reagiert mit 1,2-Ethandithiol unter vergleichbaren Bedingungen in eindeutiger Weise nach (10). Dabei wird durch eine Solvolyse einer der beiden Imidazolidin-Ringe in **12** durch einen 1,3-Dithiolan-Ring ersetzt. Unser Strukturvorschlag für das Reaktionsprodukt **26** stützt sich auf die ermittelten Analysenwerte und die spektroskopischen Daten.

## 2.2. 2-Benzoyl-1,3-diphenylimidazolidin und 1,2-Ethandithiol

Bei der Einwirkung von 1,2-Ethandithiol auf 2-Benzoyl-1,3-diphenylimidazolidin (**14**) konnten wir in Analogie zur entsprechenden Umsetzung mit Thiophenol, vgl. (5), nach (11) 2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin (**15**) bzw. 1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin (**15a**) isolieren. Daneben erhielten wir jedoch eine Verbindung der Summenformel  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_2$ , für die wir die Struktur **27** vorschlagen.



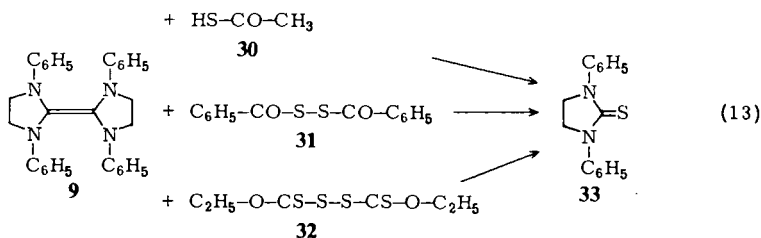
Wir nahmen zunächst für das 2. Reaktionsprodukt die Konstitution **29** an und setzten daher das bekannte Dithioacetal des Phenylglyoxals **28**<sup>13</sup> mit *N,N*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) um. Das erhaltene Reaktionsprodukt – nach den spektroskopischen Daten **29** – erwies sich jedoch als *nicht* identisch mit **27**. Formal kann **27** als Umlagerungsprodukt aufgefaßt werden, dessen Bildung durch eine Phenylwanderung aber nur schwer verständlich erscheint. Eine andere Erklärungsmöglichkeit bietet die Annahme einer Solvolyse des Imidazolidin-Ringes in **14** durch das 1,2-Ethandithiol mit

nachfolgender Addition des dadurch freiwerdenden **11** an die Carbonylgruppe des entstehenden 2-Benzoyl-1,3-dithiolans und anschließender Wasserabspaltung.

Für die vorgeschlagene Struktur **27** spricht u. a. das Auftreten eines Molekülpeaks bei  $m/e = 404$  im Massenspektrum. 2-Monosubstituierte 1,3-Dithiolane – wie z. B. **26** – und 2,2-disubstituierte – wie z. B. **29** – zeigen in der Regel keinen Molekülpeak.

### 3. 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin und Thioessigsäure bzw. Disulfide

1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**9**) wirkt in der Wärme auf Thioessigsäure (**30**), Dibenzoyldisulfid (**31**) und Dixanthogen (**32**) entschwefelnd. In allen drei Fällen entsteht dabei das 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion (**33**), vgl. (13). Folgeprodukte der eingesetzten Schwefelverbindungen ließen sich nicht isolieren. Die Reaktion (13) entspricht der von *Wanzlick* und *König*<sup>7)</sup> beschriebenen Spaltung von **9** durch elementaren Schwefel.



**33** entsteht auch bei der thermischen Zersetzung des inneren Salzes **17** unter geeigneten Bedingungen. Die Sublimation von **17** im Hochvakuum liefert dagegen – wie wir in einer früheren Arbeit<sup>14)</sup> berichteten – **9** (Retro-Bildungsreaktion).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, unkorrigiert. – IR: Beckman IR 9. – Massenspektren: MAT 711 der Fa. Varian, 70 eV, unterschiedliche Einlaßtemperaturen. – NMR-Spektren: WM 400 der Fa. Varian, TMS interner Standard.

#### Versuche mit Thiophenol

*1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (9) und Thiophenol*: 1.10 g (2.5 mmol) **9**<sup>15)</sup> und 5 ml Thiophenol wurden in einem geschlossenen Kolben 5 h auf 100°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und chromatographierte den verbleibenden Rückstand an Kieselgel. Mit  $\text{CCl}_4$  als Laufmittel wurde ein gelbliches Öl erhalten, das in wenig Methanol gelöst bei –20°C 580 mg (53%) *Diphenyldisulfid (4)* als farblose Kristalle vom Schmp. 60–61°C (Lit.<sup>16)</sup> 60–61°C) lieferte (Mischprobe).

Mit  $\text{CHCl}_3$  als Laufmittel konnte eine 2. Fraktion abgetrennt werden, die nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser (4:1 Vol.) 470 mg (42%) *1,3-Diphenylimidazolidin (10)* als farblose Kristalle vom Schmp. 122–124°C (Lit.<sup>4)</sup> 126°C (korr.)) ergab (Mischprobe).

*1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidin (12) und Thiophenol*: 2.00 g (4.5 mmol) **12**<sup>4)</sup> und 10 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 4 h auf 170°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und chromatographierte den verbleibenden Rückstand an Kieselgel mit

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel. Die 1. Fraktion enthielt ein braunes Öl, das kristallisierte. Durch erneute Chromatographie an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  als Laufmittel wurden daraus 1.77 g (67% bezogen auf 1 mol **12**: 6 mol Thiophenol) *Diphenyldisulfid* (**4**) in Form bräunlicher, nahezu farbloser Kristalle vom Schmp. 57–60 °C (Lit.<sup>16</sup>) 60–61 °C) gewonnen (Mischprobe).

Eine 2. Fraktion lieferte ebenfalls ein braunes Öl, das nach einigem Stehenlassen kristallisierte. 880 mg (46%) *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) in Form farbloser Kristalle aus Benzin (50–70 °C) vom Schmp. 64–66 °C (Lit.<sup>4</sup>) 67.5 °C, Mischprobe).

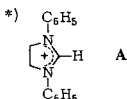
*2-Benzoyl-1,3-diphenylimidazolidin* (**14**) und Thiophenol: 1.00 g (3.0 mmol) **14**<sup>6</sup>) und 5 ml Thiophenol wurden 4 h unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thiophenols i. Vak. verblieb ein brauner Sirup, der bei Raumtemp. mit 10 ml Ethanol gerührt wurde. Es schied sich farblose Kristalle aus. Man filtrierte sie ab (Filtrat A) und kristallisierte aus Ethanol um. 530 mg (57%) *2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin* (**15**) bzw. *1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin* (**15a**) vom Schmp. 128–130 °C. – IR (KBr): 3020 (aromat. CH), 2940, 2860 ( $\text{CH}_2$ ), 1635 (exocycl. C=C), 1605, 1500  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.61 und 3.88 (2 × t; 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 6.88–7.09 (7H), 7.12–7.30 (5H) und 7.34–7.47 (4H) (3 × m; aromat. H, C=CH). – MS:  $m/e$  = 312 (13.3%,  $\text{M}^+$ ), 180 (11.3), 111 (18.0), 105 (18.7,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}^+$ ), 99 (12.0), 97 (24.7), 95 (16.0), 91 (11.3,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ ), 85 (35.3), 83 (25.3), 81 (16.7), 77 (27.3,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ), 71 (44.0), 69 (32.0), 67 (15.3), 57 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$  (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97 Gef. C 84.03 H 6.86 N 8.89

Das Filtrat A wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  als Laufmittel chromatographiert. Die 1. Fraktion enthielt ein schwach gelbes Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 420 mg (64%, bezogen auf 1 mol **14**: 2 mol Thiophenol) *Diphenyldisulfid* (**4**) vom Schmp. 58–60 °C (Lit.<sup>16</sup>) 60–61 °C, Mischprobe). Die 2. Fraktion enthielt eine geringe Menge **15** (DC) und die 3. ein gelbliches Öl, das beim Verreiben mit Ethanol farblose Kristalle ausschied. 10 mg (1.5%) *1,3-Diphenylimidazolidin* (**10**) vom Schmp. 118–121 °C (Lit.<sup>4</sup>) 126 °C, kor., Mischprobe).

*2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin* (**15**) bzw. *1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin* (**15a**) auf unabhängigem Wege

a) *Reduktion*: Zu einer Lösung aus 2.50 g (7.6 mmol) **14**<sup>6</sup>) in 80 ml absol. Ether gab man unter Rühren in kleinen Portionen 150 mg  $\text{LiAlH}_4$ . Nach weiteren 2 h bei Raumtemp. wurde mit Wasser hydrolysiert, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase extrahierte man 2 mal mit Benzol, vereinigte die Extrakte mit der organischen Etherphase, wusch mit Wasser neutral und trocknete über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Die Lösungsmittel wurden i. Vak. verjagt und der verbleibende gelbe Sirup aus Benzin (50–70 °C) umkristallisiert. Man erhielt 1.95 g (78%) *2-( $\alpha$ -Hydroxybenzyl)-1,3-diphenylimidazolidin* (**16**) als farblose Kristalle vom Schmp. 101–104 °C (Lit.<sup>8</sup>) 140–141 °C). – IR (KBr): 3545 (scharf, OH), 3410 (breit, OH assoz.), 3050 und 3020 (aromat. CH), 2900 und 2860 ( $\text{CH}_2$ ), 1595 und 1500 (aromat. C=C), 750, 695  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.52 (d,  $J$  = 1.4 Hz; 1H, OH), 3.11–3.29 und 3.39–3.56 (2 × m; 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 5.13 (t, vermutlich dd; 1H, CH–O), 5.67 (d,  $J$  = 0.8 Hz; 1H, CH), 6.66 (d,  $J$  = 2.1 Hz; 2H, aromat. CH), 6.74–6.84 und 7.18–7.31 (2 × m; 13H, aromat. CH). – MS:  $m/e$  = 330 (0.16%,  $\text{M}^+$ ), 312 (0.24,  $\text{M} - \text{H}_2\text{O}$ ), 223 (100,  $\text{A}^*$ ), 120 (15.3,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}^+$ ), 104 (11.7,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$ ), 91 (10.7,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$ ), 77 (53.3,  $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ).



b) *Wasserabspaltung*: 1.00 g (3.0 mmol) **16**, 0.3 ml 80proz. Phosphorsäure und 20 ml Dioxan wurden in einer Destillationsapparatur unter Rühren auf 120–130 °C Badtemp. erhitzt, bis etwa 15 ml des Lösungsmittels abdestilliert waren. Den Rückstand neutralisierte man mit wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte mehrmals mit Benzol. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man verdampfte das Lösungsmittel i. Vak., verrieb den verbleibenden braunen Sirup mit wenig Ethanol, filtrierte die dabei entstandenen bräunlichen Kristalle ab und kristallisierte aus Ethanol um. Ausb. 580 mg (62%) *2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin (15)* bzw. *1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin (15a)* als farblose Kristalle vom Schmp. 124–127 °C. Mischprobe mit authentischem Material.

*1,3-Diphenylimidazolium-2-dithiocarboxylat (17) und Thiophenol*: 500 mg (1.7 mmol) **17**<sup>12</sup> und 2 ml Thiophenol wurden in einem verschlossenen Kolben 12 h bei Raumtemp. gerührt. Danach chromatographierte man das Reaktionsgemisch direkt an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel. Als 1. Fraktion wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Stehenlassen kristallisierte. Aus Ethanol 1.50 g *Diphenyldisulfid (4)*, farblose Kristalle vom Schmp. 58–60 °C (Lit.<sup>16</sup>) 60–61 °C, Mischprobe).

Die 2. Fraktion hinterließ nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. einen Feststoff, der 2 mal aus Benzin (60–80 °C) umkristallisiert wurde. Ausb. 90 mg (20%) *N,N'-Diphenyl-N-(thioacetyl)-1,2-ethandiamin (18)* in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 103–104 °C. – IR (KBr): 3410 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–NH–R), 3070, 3020 (aromat. CH), 2940, 2965 (CH<sub>2</sub>), 1605, 1515 (aromat. C=C), 1495 (N–C=S), 1465, 1410, 1303 (Amid III), 1268, 1220, 773, 717 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO/CDCl<sub>3</sub>)<sup>17</sup>): δ = 2.28 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 3.2–3.6 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 4.2–4.5 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 5.4–5.6 (m; 1H, NH), 6.4–6.7 (m; 3H, aromat. CH), 6.85–7.15 (m; 2H, aromat. CH), 7.2–7.6 (m; 5H, aromat. CH). – MS: *m/e* = 270 (2%, M<sup>+</sup>), 237 (1, M–SH), 164 (2.0, M–C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N), 152 (3.0), 119 (100, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup>), 118 (53.0, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 106 (30.0, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 91 (13.0, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (56.3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 59 (34.7, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>S<sup>+</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S (270.4) Ber. C 71.07 H 6.71 N 10.36 S 11.86  
Gef. C 71.23 H 6.80 N 10.39 S 11.92

*1,2,2,3-Tetraphenylimidazolidin (19) und Thiophenol*: 550 mg (1.5 mmol) **19**<sup>2</sup> und 5 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 4 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thiophenols i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit CCl<sub>4</sub> als Laufmittel. Die 1. Fraktion lieferte nach Verjagen des Lösungsmittels ein farbloses Öl, das nach einigem Stehenlassen kristallisierte. Das Material wurde mit wenig Methanol verrieben und abfiltriert. 170 mg (52%) *Diphenyldisulfid (4)* vom Schmp. 58–60 °C (Lit.<sup>16</sup>) 60–61 °C, Mischprobe).

Aus der 2. Fraktion konnten durch Verjagen des Lösungsmittels direkt 320 mg (77%) *Benzhydryl-phenyl-sulfid (20)*, farblose Kristalle vom Schmp. 77–79 °C (Lit.<sup>18</sup>) 78 °C, gewonnen werden (Mischprobe).

Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel wurde eine 3. Fraktion erhalten, die nach Vertreiben des Lösungsmittels ein bräunliches Öl lieferte, das langsam kristallisierte. 280 mg (88%) *N,N'-Diphenyl-1,2-ethandiamin (11)*, farblose Kristalle aus Benzin (50–70 °C) vom Schmp. 64–66 °C (Lit.<sup>4</sup>) 67.5 °C, Mischprobe).

*Diphenylbis(phenylthio)methan (21) und Thiophenol*: 500 mg (1.3 mmol) **21**<sup>19</sup> und 5 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 4 h auf 160–170 °C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit CCl<sub>4</sub> als Laufmittel. Die 1. Fraktion lieferte nach Verdampfen des Lösungsmittels ein schwach gelbes Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Methanol wurden 160 mg (56%) *Diphenyldisulfid (4)* vom Schmp. 60–63 °C (Lit.<sup>16</sup>) 60–61 °C gewonnen (Mischprobe).



Die 2. Fraktion enthielt ein schwach gelbes Öl, das zu einer farblosen kristallinen Masse erstarrte. 280 mg (78%) *Benzhydryl-phenyl-sulfid* (**20**) vom Schmp. 75–77°C (Lit.<sup>18</sup>) 78°C, Mischprobe).

*Bis(2-naphthylthio)diphenylmethan* (**22**) und *Thiophenol*: 500 mg (1.03 mmol) **22**<sup>20</sup> und 5 ml Thiophenol wurden unter Stickstoff 4 h auf 170°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thiophenols i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit CCl<sub>4</sub> als Laufmittel. Die 1. Fraktion enthielt eine farblose Substanz, die aus Ethanol umkristallisiert wurde. 50 mg (15%) *Di-2-naphthyl-disulfid* (**24**) vom Schmp. 130–133°C (Lit.<sup>21</sup>) 136–137°C, Mischprobe). Ein Massenspektrum dieses Reaktionsproduktes zeigte durch ein Signal bei  $m/e = 268$  eine Verunreinigung durch *2-Naphthyl-phenyl-disulfid* (**25**) an.

Die 2. Fraktion lieferte ebenfalls eine farblose Verbindung, die aus Ethanol umkristallisiert wurde. 130 mg (39%) *Benzhydryl-2-naphthyl-sulfid* (**23**) vom Schmp. 120–122°C (Lit.<sup>22</sup>) 120–121°C).

### Versuche mit 1,2-Ethandithiol

*1,1',3,3'-Tetraphenyl-Δ<sup>2,2'</sup>-biimidazolidin* (**9**) und *1,2-Ethandithiol*: 666 mg (1.5 mmol) **9**<sup>15</sup> und 5 ml 1,2-Ethandithiol wurden unter Stickstoff 3 h auf 140°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige 1,2-Ethandithiol i. Vak. ab und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel. Die 1. Fraktion enthielt eine farblose kristalline Verbindung, die aus Ethanol/Wasser (4:1 Vol.) umkristallisiert wurde. Ausb. 160 mg (48%) *1,3-Diphenylimidazolidin* (**10**) vom Schmp. 115–118°C (Lit.<sup>4</sup>) 126°C, korr., Mischprobe).

Die 2. Fraktion lieferte ein weiteres farbloses kristallines Produkt, das aus Benzin (50–70°C) umkristallisiert wurde. Ausb. 160 mg (50%) *N,N'-Diphenyl-1,2-ethandiamin* (**11**) vom Schmp. 66–68°C (Lit.<sup>4</sup>) 67.5°C, Mischprobe).

*1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidin* (**12**) und *1,2-Ethandithiol*: 1.00 g (2.2 mmol) **12**<sup>4</sup> und 5 ml 1,2-Ethandithiol wurden unter Stickstoff 3 h auf 160°C erhitzt. Nach Verjagen des überschüssigen 1,2-Ethandithiols i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel. Aus der 1. Fraktion wurde eine geringe Menge **12** zurückgewonnen. Die 2. Fraktion enthielt einen bräunlichen Feststoff, der aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausb. 180 mg (25%) *2-(1,3-Dithiolan-2-yl)-1,3-diphenylimidazolidin* (**26**) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 155–156°C. – IR (KBr): 3050 (aromat. CH), 2920, 2880, 2860 (N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–N und S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–S), 1602, 1505 (aromat. C=C), 1330, 753, 745, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.18 (s; 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 3.68–3.74 und 3.98–4.03 (2 × m; 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 5.14 und 5.81 (2 × d, J = 0.5 Hz; 2H, CH(S)<sub>2</sub> bzw. CH(N)<sub>2</sub>), 6.8–7.33 (3 × m; 10H, aromat. CH). – MS:  $m/e = 328$  (0.8%, M<sup>+</sup>), 267 (0.2), 223 (100, A<sup>\*</sup>), 120 (12.0, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>), 105 (11.0, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 104 (14.0, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 91 (7.3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (36.0, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328.5) Ber. C 65.81 H 6.14 N 8.53 S 19.52  
Gef. C 65.78 H 6.17 N 8.56 S 19.72

Die 3. Fraktion lieferte ein farbloses Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte und aus Benzin (50–70°C) umkristallisiert wurde: 210 mg (45%) *N,N'-Diphenyl-1,2-ethandiamin* (**11**) vom Schmp. 61–63°C (Lit.<sup>4</sup>) 67.5°C, Mischprobe).

*2-Benzoyl-1,3-diphenylimidazolidin* (**14**) und *1,2-Ethandithiol*: 1.00 g (3.0 mmol) **14**<sup>6</sup> und 5 ml 1,2-Ethandithiol wurden unter Stickstoff 4 h auf 160°C erhitzt. Man verdampfte das überschüssige 1,2-Ethandithiol i. Vak. und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel. Nach einem Vorlauf, der sich an der Luft blau färbte, konnte aus der 1. Fraktion ein

\*) Siehe die Formel auf S. 3394.

gelbliches Öl erhalten werden, das nach einigem Stehenlassen kristallisierte. Ausb. 390 mg (42%) *2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin* (**15**) bzw. *1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin* (**15a**), farblose Kristalle vom Schmp. 125 – 127 °C aus Ethanol (Mischprobe).

Die 2. Fraktion lieferte ebenfalls ein gelbliches, kristallisierendes Öl. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 290 mg (24%) *N-[ $\alpha$ -(1,3-Dithiolan-2-ylidene)benzyl]-N,N'-diphenyl-1,2-ethandiamin* (**27**), farblose Kristalle vom Schmp. 105 – 108 °C. – IR (KBr): 3345 (NH), 3040, 3010 (aromat. CH), 2915, 2850 (CH<sub>2</sub>), 1602, 1493 (aromat. C=C), 1443, 753, 692 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.33 – 3.51 (m, davon 2  $\times$  q; 6H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S, und 1 breites m; CH<sub>2</sub>N), 3.60 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.33 (breites m; 1H, NH), 6.73 – 6.80, 6.82 – 6.96, 7.15 – 7.41 (3  $\times$  m; 15H, aromat. CH). – MS: *m/e* = 404 (12.7%, M<sup>+</sup>), 298 (20.0, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>), 270 (73.3, 298 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 180 (25.3, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>, 270 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>), 165 (16.7, 270 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>2</sub>), 121 (76.7, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>S<sup>+</sup>), 119 (17.3, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sup>+</sup>), 106 (58.7, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>?), 91 (15.3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (404.6) Ber. C 71.25 H 5.98 N 6.92 S 15.85

Gef. C 71.09 H 6.05 N 6.94 S 15.85

*1,3-Diphenyl-2-(2-phenyl-1,3-dithiolan-2-yl)imidazolidin* (**29**): Eine Mischung aus 420 mg (2.0 mmol) 2-Phenyl-1,3-dithiolan-2-carbaldehyd (**28**)<sup>13</sup>, 424 mg (2.0 mmol) *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**), 1 ml Eisessig und 15 ml Ethanol wurde in einem verschlossenen Kolben unter gelegentlichem Umschütteln 2 d bei Raumtemp. stehengelassen. Die Reaktionslösung schied bei – 15 °C eine farblose Kristallmasse aus, die aus Ethanol umkristallisiert wurde. 190 mg (24%) **29** vom Schmp. 126 – 127 °C. – IR (KBr): 3040, 3020 (aromat. CH), 2925, 2875 (CH<sub>2</sub>), 1600, 1505 (aromat. C=C), 757 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.02 – 3.17 und 3.27 – 3.40 (2  $\times$  m; 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N bzw. SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 6.38 (s; 1H, NCHN), 6.77 (t, *J* = 2 Hz; 2H), 6.84 – 6.91 (d; 4H), 7.16 – 7.28 (m; 7H), 7.76 – 7.84 (m; 2H) (zusammen 15H, aromat. CH). – MS: *m/e* = 312 (1.1%, 15<sup>+</sup>, M – SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S), 223 (100, A<sup>+</sup>), 120 (19.3, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>), 104 (12.0, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>), 91 (8.0, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (35.3, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (404.6) Ber. C 71.25 H 5.98 N 6.92 S 15.85

Gef. C 71.07 H 6.01 N 6.89 S 15.84

### Versuche mit Thioessigsäure, Dibenzoyledisulfid und Dixanthogen

*1,1',3,3'*-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**9**) und Thioessigsäure (**30**): 888 mg (2.0 mmol) **9**<sup>15</sup>, 0.6 ml **30** und 20 ml Benzol wurden 2 h unter Rühren und Rückfluß in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Man destillierte die Lösungsmittel i. Vak. ab, vertrieb den Rückstand mit wenig Ethanol und kristallisierte die entstandenen Kristalle aus Ethanol um. 210 mg (21%) *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion* (**33**) vom Schmp. 180 – 183 °C (Lit.<sup>7</sup>) 187 – 188 °C, Mischprobe).

*1,1',3,3'*-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**9**) und Dibenzoyledisulfid (**31**): 444 mg (1.0 mmol) **9**<sup>15</sup>, 548 mg (2.0 mmol) **31** und 10 ml absol. Toluol wurden unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. kristallisierten über Nacht 430 mg Rohprodukt aus, das aus Ethanol umkristallisiert wurde. 390 mg (77%, bezogen auf **9**) *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion* (**33**) vom Schmp. 178 – 180 °C (Lit.<sup>7</sup>) 187 – 188 °C, Mischprobe).

*1,1',3,3'*-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**9**) und Dixanthogen (**32**): 444 mg (1.0 mmol) **9**<sup>15</sup>, 484 mg (2.0 mmol) **32** und 15 ml absol. Toluol wurden unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, vertrieb den Rückstand mit wenig Methanol und kristallisierte die entstandenen Kristalle aus Ethanol um. 310 mg (61%) *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion* (**33**) vom Schmp. 178 – 180 °C (Lit.<sup>7</sup>) 187 – 188 °C, Mischprobe).

\*) Siehe die Formel auf S. 3394.

*Thermische Zersetzung des 1,3-Diphenylimidazolium-2-dithiocarboxylats (17):* 500 mg (1.7 mmol) **17**<sup>12)</sup> wurden in einem Stickstoffstrom langsam auf 230 °C aufgeheizt. Ein in den Abgasstrom eingeschaltetes Teströhrchen<sup>23)</sup> zeigte dabei ab etwa 180 °C die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff. Nach dem Erkalten der Schmelze chromatographierte man an Kieselgel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel und erhielt eine gelbliche, fast farblose Substanz, die aus Ethanol umkristallisiert wurde. 90 mg (21%) *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion (33)* vom Schmp. 184–186 °C (Lit.<sup>7)</sup> 187–188 °C, Mischprobe).

*Umsetzung von Mandelaldehyd mit N,N'-Diphenyl-1,2-ethandiamin (11):* Ein Gemisch aus 2.5 g (18.4 mmol) monomerem Mandelaldehyd<sup>24)</sup>, 1.9 g (9.0 mmol) **11** und 60 ml Methanol wurde nach Zusatz einiger Tropfen Eisessig über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bei Raumtemp. hinterblieb ein brauner Sirup, der an einer Kieselgelsäule mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als Laufmittel chromatographiert wurde.

Die 1. Fraktion lieferte ein Öl, das auf Zusatz von wenig Methanol kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 70 mg (2.5%, bezogen auf **11**) *2-Benzyliden-1,3-diphenylimidazolidin (15)* bzw. *1,2,3,4-Tetrahydro-1,4,5-triphenylpyrazin (15a)* vom Schmp. 126–130 °C (Mischprobe).

Eine 2. Fraktion enthielt einen gelben Sirup, der nach Auflösen in Isopropylalkohol bei längerem Stehenlassen im offenen Becherglas kristallisierte. Durch Umkristallisieren aus Benzin (50–70 °C) erhielt man 790 mg (27%, bezogen auf **11**) *2-(α-Hydroxybenzyl)-1,3-diphenylimidazolidin (16)* vom Schmp. 104–106 °C (Mischprobe).

*Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit N,N'-Diphenyl-1,2-ethandiamin (11) nach L. Garzino*<sup>10)</sup>: Ein Gemisch aus 470 mg (2.4 mmol) ω-Bromacetophenon, 250 mg (1.2 mmol) **11** und 2 g wasserfreiem Natriumacetat wurde etwa 15 min auf 100 °C erhitzt. Nach dem Erkalten extrahierte man den Rückstand mehrfach mit CHCl<sub>3</sub>, filtrierte die vereinigten Extrakte und verdampfte das Lösungsmittel i. Vak. Der braune, halbkristalline Rückstand wurde mit Ethanol verrieben, die Kristalle abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 140 mg (37%, bezogen auf **11**) **15** bzw. **15a** vom Schmp. 125–127 °C. Das Produkt stimmte in allen Daten mit den Reaktionsprodukten anderer Darstellung überein.

<sup>1)</sup> III. Mittell.: A. Schönberg, E. Singer und W. Stephan, Chem. Ber. **116**, 3762 (1983).

<sup>2)</sup> II. Mittell.: A. Schönberg, E. Singer und W. Stephan, Chem. Ber. **116**, 2068 (1983).

<sup>3)</sup> I. Mittell.: A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan und W. S. Sheldrick, Tetrahedron **39**, 2429 (1983).

<sup>4)</sup> H.-W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. **86**, 1463 (1953).

<sup>5)</sup> Angaben zur Reaktivität von **9** finden sich in folgenden Reviews: H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. **74**, 129 (1962); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 754 (1968); N. Wiberg, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 766 (1968); J. Hocker und R. Merten, Angew. Chem. **84**, 1022 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 964 (1972); D. M. Lemal, in S. Patai, The Chemistry of the Amino Group, Interscience, New York 1968.

<sup>6)</sup> H.-W. Wanzlick und E. Schikora, Chem. Ber. **94**, 2389 (1961).

<sup>7)</sup> H.-W. Wanzlick und B. König, Chem. Ber. **97**, 3513 (1964).

<sup>8)</sup> K. Therling und P. Tinapp, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **312**, 1042 (1979).

<sup>9)</sup> Der in der Arbeit von Therling und Tinapp<sup>8)</sup> angegebene, um 40 °C höher liegende Schmp. von **16** ist auf einen Übertragungsfehler zurückzuführen (Privatmitteilung P. Tinapp).

<sup>10)</sup> L. Garzino, Gazz. Chim. Ital. **21**, 497 (1891).

<sup>11)</sup> Untersuchungen zur Strukturklärung der Verbindung C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> – **15** oder **15a** – sind von P. Tinapp begonnen worden.

<sup>12)</sup> W. Schössler und M. Regitz, Chem. Ber. **107**, 1931 (1974).

<sup>13)</sup> Ch. M. Leir, J. Org. Chem. **37**, 887 (1972).

<sup>14)</sup> W. S. Sheldrick, A. Schönberg, E. Singer und Ph. Eckert, Chem. Ber. **113**, 3605 (1980).

<sup>15)</sup> H.-W. Wanzlick, Org. Synthesis, Vol. **47**, 14 (1967).

- 16) *J. Stenhouse*, *Ann. Chem. Pharm.* **149**, 247 (1869).
- 17) Dieses Spektrum wurde mit dem XL 100 der Fa. Varian aufgenommen; TMS interner Standard.
- 18) *A. Schönberg*, *O. Schütz* und *J. Peter*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 1663 (1929).
- 19) *A. Schönberg*, *O. Schütz* und *J. Peter*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 440 (1929).
- 20) *A. Schönberg*, *O. Schütz*, *V. Bruckner* und *J. Peter*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 2550 (1929).
- 21) *R. Leuckart*, *J. Prakt. Chem.* [2] **41**, 179 (1890).
- 22) *T. Nakabayashi* und *J. Tsurugi*, *J. Org. Chem.* **26**, 2482 (1961).
- 23) Prüfröhrchen „Schwefelkohlenstoff“ 30/a der Draegerwerke AG, Lübeck. Die hellblaue Anzeigeschicht färbt sich bei Gegenwart von CS<sub>2</sub> (Standardmeßbereich: 0.1 bis 10 mg CS<sub>2</sub>/l) braun.
- 24) Eingesetzt wurde ein durch Hydrolyse (Citronensäure/H<sub>2</sub>O) von  $\alpha$ -Hydroxyphenylacetaldehyd-dimethylacetal hergestellter Mandelaldehyd. *A. Kirrmann*, *R. Muths* und *J. J. Riehl*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 1469.

[398/83]