

Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen, 13¹⁾

Hydantoine durch templatgesteuerte Kondensation von Isocyaniden mit Carbenkomplexen und Isocyanaten

Rudolf Aumann* und Eberhard Kuckert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. Mai 1985

Durch Drei-Komponenten-Kondensation von Cyclohexylisocyanid mit $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ und Isocyanaten ($\text{R}-\text{NCO}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $t\text{-C}_4\text{H}_9$) wurden Imidazolidinyliden-Komplexe **4a–d** erhalten und aus diesen durch oxidative Zersetzung mit $\text{KMnO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in hoher Ausbeute die 5-Alkoxyhydantoine **5a–d**. Die Reaktion läuft über einen Keteniminkomplex, der sich aus dem Carbenkomplex und dem Isocyanid bildet und in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung des Isocyanates weiterreagiert.

Organic Syntheses with Transition Metal Complexes, 13¹⁾

Hydantoins via Template Condensation of Isocyanides with Carbene Complexes and Isocyanates

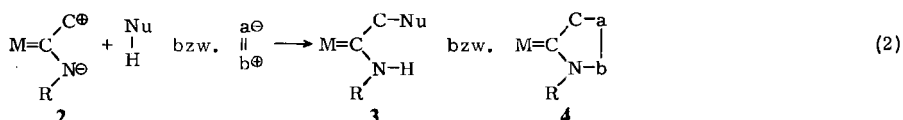
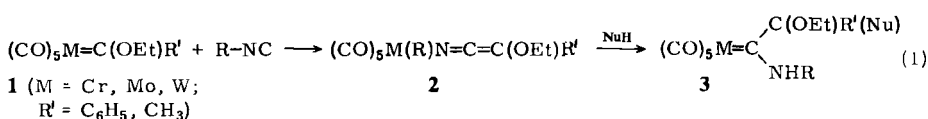
Imidazolidinylidene complexes **4a–d** were obtained by a three-component condensation of cyclohexyl isocyanide with $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{C}_6\text{H}_5$ and isocyanates ($\text{R}-\text{NCO}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$). On oxidative decomposition with $\text{KMnO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, **4a–d** give 5-alkoxyhydantoins **5a–d** in high yields. The reaction involves the intermediate formation of a ketenimine complex from the isocyanide and the carbene complex, which then reacts in a 1,3-dipolar fashion with the $\text{C}=\text{N}$ bond of the isocyanate.

Durch Kondensation von Isocyaniden $\text{R}-\text{NC}$ mit Carbenkomplexen $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{R}'$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$) **1** sind präparativ einfach und in guten Ausbeuten Keteniminkomplexe **2** zugänglich¹⁾.

Ketenimin-Liganden zeigen ein gegenüber metallfreien Keteniminen drastisch geändertes Reaktionsverhalten und ermöglichen damit eine Vielzahl ungewöhnlicher Syntheseschritte. Durch thermisch induzierte Kondensationsreaktionen z. B. lassen sich regioselektiv carbocyclische Vier-, Fünf- und Sechsringe aufbauen^{1,2)}. Reaktionssteuernd hierbei wirkt wahrscheinlich die hohe Bildungstendenz von 1,2-Bis(imino)chelate-Komplexen. Vielfältig nutzbar ist weiterhin die leicht eintretende Ketenimin/Aminocarbon-Umlagerung **2** → **3**, die z. B. durch protische Nucleophile $\text{Nu}-\text{H}$ ($\text{Nu} = \text{OCH}_3, \text{SC}_6\text{H}_5$) induziert wird (1).

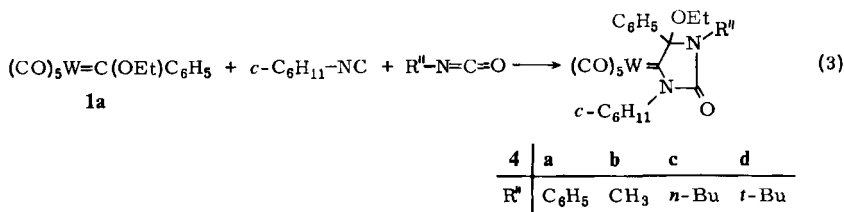
Offensichtlich ist die Reaktivität des Ketenimins im Komplex **2** so umgepolt, daß Nucleophile am terminalen und nicht – wie beim metallfreien Ketenimin in der Fall – am zentralen Kohlenstoff angreifen.

Wir finden nun, daß polare π -Bindungen $\overset{\delta\ominus}{a} = \overset{\delta\oplus}{b}$ nach gleichem Muster wie protische Nucleophile an **2** addiert werden (2).



Ketenimin-Liganden verhalten sich gegenüber polaren Doppelbindungen also wie 1,3-dipolare Reaktionspartner. Die Umpolung wird im Komplex dadurch ermöglicht, daß sich eine $\text{M}=\text{C}$ -Bindung zum zentralen Kohlenstoff des Ketenimin-Liganden ausbilden kann.

Isocyanate ($\text{a}=\text{b} \cong \text{R}'\text{N}=\text{CO}$) z. B. reagieren mit **2** zu Imidazolidinyliden-Komplexen **4**. Geht man von Carbenkomplexen **1** aus, so läßt sich die Reaktionssequenz (3) durchführen.



Die Isolierung von Ketenimin-Zwischenstufen ist nicht erforderlich. Die Darstellung von **4** erfolgt besonders einfach durch eine Drei-Komponenten-Kondensation. Hierzu wird eine Mischung aus **1** und dem entsprechenden Isocyanat in einem polaren, aprotischen Lösungsmittel wie Ether bei 25°C mit dem Isocyanid umgesetzt. Das Isocyanat muß im Überschuß vorgelegt werden, um die in einer Nebenreaktion sonst ablaufende Dismutation der Ketenimin-Komplexe²⁾ zu (blauen) Dimerisierungsprodukten zurückzudrängen.

Strukturaufklärung der Komplexe **4a–d**

4a–d zeigen im Massenspektrum den jeweils erwarteten Molekülpeak und ein durch sukzessive Abspaltung von insgesamt fünf CO-Gruppen charakterisiertes Fragmentierungsmuster. Der $(\text{CO})_5\text{W}$ -Rest wird durch das IR-Spektrum im $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Bereich sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum (zwei Resonanzsignale um 200 ppm im Verhältnis 4:1, s. Exp. Teil) bestätigt. Auf eine Aminocarben-Gruppe weisen ^{13}C -NMR-Signale bei 265–267, auf eine C=O-Gruppe solche bei 151–153 ppm hin. Für letztere sprechen auch $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden im IR-Spektrum

bei ca. 1760 cm^{-1} . Die NMR-Signale der *ortho*-Wasserstoff(Kohlenstoff)atome der Komplexe **4a–c** sind bei 25°C stark verbreitert, die von **4d** hingegen scharf. Wir führen dies auf gehinderte Rotation um die $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ -Bindung zurück. Ein auf der NMR-Zeitskala rascher Austausch der magnetischen Umgebung der entsprechenden Kerne konnte anhand von Messungen bei verschiedenen Temperaturen sowie durch Spin-Sättigungs-Übertragung nachgewiesen werden (Abb. 1 zeigt dies exemplarisch für **4c**). Wie aus Molekülmodellen ersichtlich, kann der Phenylkern aus sterischen Gründen nur dann rotieren, wenn gleichzeitig eine Drehung um die $\text{W}=\text{C}$ -Bindung erfolgt („Zahnrad-Mechanismus“). Bei **4d** ist dieser Vorgang durch sterische Wechselwirkung mit der $\text{N}(t\text{-Bu})$ -Gruppe zusätzlich eingeschränkt.

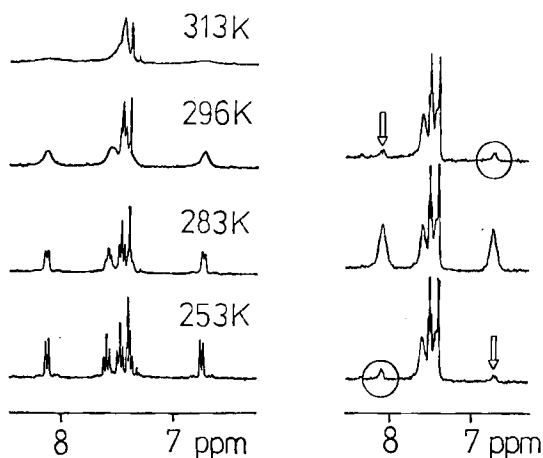
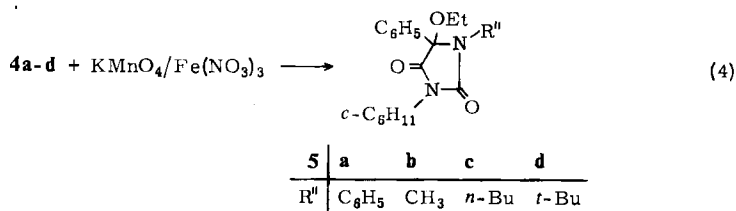


Abb. 1. Links: ^1H -NMR-Spektrum von **4c** (CDCl_3 , 300 MHz) im Aromatenbereich bei verschiedenen Temperaturen. (Die Koaleszenztemperatur der *ortho*-H-Atome liegt oberhalb der Zersetzungstemperatur.)

Rechts: Nachweis des Austauschs der magnetischen Umgebungen der *ortho*-H-Atome von **4c** durch Spin-Sättigungs-Übertragung (25°C , 300 MHz). Der Pfeil kennzeichnet die jeweilige Einstrahlung, der Kreis das entsprechend geänderte Resonanzsignal

2,4-Imidazolidindione (Hydantoin) **5** durch oxidative Zersetzung von **4**

Durch oxidative Zersetzung der Komplexe **4a–d** mit $\text{KMnO}_4/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ erhält man in sehr guten Ausbeuten die Hydantoin **5a–d** (4).



Die beiden Carbonylgruppen von **5** lassen sich im IR-Spektrum anhand der $\nu\text{C}=\text{O}$ -Banden bei ca. 1770 und 1710 cm^{-1} , im ^{13}C -NMR-Spektrum durch Re-

sonanzlinien bei 170 (N–C=O) und 155 ppm (N–CO–N) nachweisen³⁾. Die ¹H-NMR-Signale von **5d** sind im Aromatenbereich bereits bei 25°C (300 MHz) stark verbreitert, als Folge einer durch sterische Wechselwirkung von Phenyl- und *tert*-Butylgruppe gehinderten Rotation.

Hydantoine sind biologisch interessante Wirkstoffe⁴⁾, zu deren Gewinnung zahlreiche Synthesen entwickelt wurden (darunter eine metallorganische, die von Alkinen, Isocyanaten und Eisencarbonyl ausgeht⁵⁾). Nach unserem Verfahren lassen sich bisher nicht beschriebene Substitutionsmuster in äußerst einfacher Weise erhalten.

Diese Arbeit wurde unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Umsetzung und Aufarbeitung unter Inertgas mit sorgfältig (!) getrockneten Lösungsmitteln. ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren mit Bruker WM 300; IR-Schwingungsspektren mit Perkin-Elmer 298 bzw. 457; Massenspektren mit Finnigan MAT 312. Elementaranalysen mit Perkin-Elmer 240 Elemental Analyser. Säulenchromatographie mit Merck Kieselgel 100; Dünnschichtchromatographie mit Merck DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254.

1. Drei-Komponenten-Kondensation von **1a** mit Cyclohexylisocyanid und Isocyanaten

1.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 0.50 g (1.09 mmol) **1a** und 5.00 mmol des jeweiligen Isocyanats in 10 ml trockenem Diethylether tropft man bei 25°C innerhalb von 10 min unter lebhaftem Rühren 0.12 g (0.13 ml, 1.09 mmol) Cyclohexylisocyanid. Nach 24 h wird eingedampft, in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule 20 × 2.5 cm, Petrolether (40–60°C)/Ether 20:1). Die Komplexe **4** sind in der orangefarbenen Fraktion enthalten.

1.2. *Pentacarbonyl(3-cyclohexyl-5-ethoxy-2-oxo-1,5-diphenyl-4-imidazolidinyliden)wolfram(0)* (**4a**): 0.65 g Phenylisocyanat werden nach 1.1. umgesetzt. Ausb. 0.52 g (69%) **4a**, Schmp. 168°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.11 (1H, s br.), 7.45–7.10 (8H, m), 6.58 (1H, s, aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 5.10 (1H, m, CH–N), 3.48 (2H, m, OCH₂), 2.64–1.28 (10H, m, CH₂), 1.42 (3H, t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 267.16 (s, W=C), 202.20 (s, CO *trans*), 196.06 (s, CO *cis*), 151.15 (s, C=O), 137.28 und 135.15 (s, quartäre C der Aromaten), 129.42 (d), 128.75 (d), 127.09 (d, *ortho*-C, br. infolge dynamischer Effekte), 126.17 (d), 125.02 (d, *ortho*-C, br. infolge dynamischer Effekte), 122.21 (d), 103.18 (s, C(OEt)Ph), 68.26 (d, CH–N), 58.20 (t, OCH₂), 30.53 (t), 29.42 (t), 25.85 (t), 25.13 (t), 24.85 (t), 14.37 (q, CH₃). – IR (Hexan): νC≡O 2067 cm⁻¹ (70%), 1986 (50), 1950 (100), 1939 (100), 1932 (90); νC=O (KBr) 1766. – MS (70 eV): m/z = 686 (M⁺, 17%), 602 (20, – 3 CO), 546 (94, – 5 CO), 544 (100), 318 (30), 236 (71), 180 (46), 105 (40), 77 (90), 55 (66).

C₂₈H₂₆N₂O₇W (686.4) Ber. C 49.00 H 3.82 N 4.08 Gef. C 48.64 H 3.87 N 4.08

1.3. *Pentacarbonyl(3-cyclohexyl-5-ethoxy-1-methyl-2-oxo-5-phenyl-4-imidazolidinyliden)wolfram(0)* (**4b**): 0.31 g Methylisocyanat werden nach 1.1. umgesetzt. Ausb. 0.45 g (66%) **4b**, Schmp. 120°C (aus Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.10 (1H, s br.), 7.54–7.30 (3H, m), 6.51 (1H, s, aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 4.97 (1H, m, CH–N), 3.35 und 3.15 (je 1H, m, diastereotope OCH₂), 2.58 (3H, s, NCH₃), 2.6–1.3 (10H, m, CH₂), 1.40 (3H, t, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 267.26 (s, W=C), 202.20 (s, CO *trans*), 196.09 (s, CO *cis*), 152.34 (s, C=O), 136.67 (s, quartäre C des Aromaten),

129.47 (d), 128.97 (d, 2C), 127.09 und 124.47 (d, *ortho*-C, br. infolge dynamischer Effekte), 101.20 (s, C(OEt)Ph), 67.64 (d, CH-N), 57.93 (t, OCH₂), 30.50 (t), 29.41 (t), 26.22 (q, N-CH₃), 25.72 (t), 25.01 (t), 24.75 (t), 14.50 (q, CH₃). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2064 cm⁻¹ (30%), 1983 (20), 1949 (100), 1939 (100), 1930 (70); $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1757. — MS (70 eV): m/z = 624 (M⁺, 20%), 540 (38, - 3 CO), 482 (100), 451 (43), 118 (50), 105 (28), 77 (47), 55 (42).

C₂₃H₂₄N₂O₇W (624.3) Ber. C 44.25 H 3.87 N 4.49 Gef. C 44.11 H 3.78 N 4.22

1.4. (*1-Butyl-3-cyclohexyl-5-ethoxy-2-oxo-5-phenyl-4-imidazolidinyliden*)pentacarbonylwolfram(0) (**4c**): 0.54 g Butylisocyanat werden nach 1.1. umgesetzt. Ausb. 0.46 g (63%) **4c**, Schmp. 114°C (aus Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.09 und 6.51 (je 1H, „s“ br. bei 25°C, aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 7.41 und 7.32 (je 1H, „d“ br., *meta*-H), 7.39 (1H, t, *para*-H), 3.95 (1H, m, CH-N), 3.39 (1H, m), 3.16–3.08 (2H, m), 2.88 (1H, m), 2.55 (2H, m), 1.37 (3H, t, CH₃ aus Ethyl), 1.96–1.13 (12H, m, Cyclohexyl und Butyl), 0.79 (3H, t, CH₃ aus Butyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 267.12 (s, W=C), 202.16 (s, CO *trans*), 196.14 (s, CO *cis*), 152.64 (s, C=O), 137.35 (s, quartäre C des Aromaten), 129.45 (d), 129.01 (d, br.), 128.57 (d, br.), 126.69 (d, br.), 125.15 (d, br., Signale der *ortho*- und *meta*-ständigen C-Atome aufgrund dynamischer Effekte verbreitert), 101.65 (s, C(OEt)Ph), 67.65 (d, CH-N), 57.82 (t, OCH₂), 41.58 (t, N-CH₂), 30.47 (t), 29.48 (2C, t), 25.72 (t), 25.06 (t), 24.80 (t), 20.16 (t), 14.35 (q), 13.36 (q). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2066 cm⁻¹ (70%), 1986 (50), 1949 (100), 1938 (100), 1933 (90); $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1770. — MS (70 eV): m/z = 666 (M⁺, 24%), 582 (84, - 3 CO), 527 (100), 524 (100), 493 (46), 161 (27), 104 (72), 55 (74).

C₂₆H₃₀N₂O₇W (666.4) Ber. C 46.86 H 4.54 N 4.20 Gef. C 46.95 H 4.56 N 4.06

1.5. (*1-tert-Butyl-3-cyclohexyl-5-ethoxy-2-oxo-5-phenyl-4-imidazolidinyliden*)pentacarbonylwolfram(0) (**4d**): 0.54 g *tert*-Butylisocyanat werden nach 1.1. in Ether umgesetzt. Ausb. 0.15 g (10%) **4d**, Schmp. 128°C (aus Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.00 und 6.49 (je 1H, d scharf bei 25°C); 7.42, 7.32 und 7.22 (je 1H, t), 4.87 (1H, m, CH-N), 3.41 und 3.18 (je 1H, diastereotope OCH₂), 1.35 (3H, t, CH₃ aus Ethyl), 1.18 (9H, s, *t*-Bu), 2.50–1.14 (10H, m, Cyclohexyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 264.80 (s, W=C), 202.05 (s, CO *trans*), 196.24 (s, CO *cis*), 151.90 (s, C=O), 139.07 (s, quartäres C des Aromaten), 129.24 (2C, d), 128.17 (d), 127.05 (d), 125.21 (d), 103.33 (s, C(OEt)Ph), 68.02 (d, CH-N), 58.01 (t, OCH₂), 57.79 (s, CMe₃), 30.47 (t), 29.32 (t), 27.42 (3C, *t*-Bu), 25.79 (t), 24.99 (t), 24.83 (t), 14.32 (q, Et). — IR (Hexan): $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 2065 cm⁻¹ (70%), 1984 (50), 1946 (100), 1936 (100), 1929 (100); $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1760. — MS (70 eV): m/z = 666 (M⁺, 10%), 582 (20, - 3 CO), 526 (61), 468 (18), 160 (22), 148 (26), 105 (43), 70 (61), 55 (100).

C₂₆H₃₀N₂O₇W (666.4) Ber. C 46.86 H 4.54 N 4.20 Gef. C 46.96 H 4.62 N 4.15

2. Abspaltung der Imidazolidindione **5** von **4**

2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 0.30 mmol des Aminocarbenkomplexes **4** werden in 15 ml Aceton gelöst und mit 0.50 g KMnO₄ in 3 ml Wasser versetzt. Unter starkem Rühren gibt man portionsweise 0.15 g Fe(NO₃)₃ zu, wobei eine lebhafte Gasentwicklung einsetzt. Nach 1 h wird zentrifugiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (Säule 10 × 2 cm, Petrolether (40–60°C)/Ether 4:1) chromatographiert. **5** befindet sich jeweils in der ersten Fraktion.

2.2. *3-Cyclohexyl-5-ethoxy-1,5-diphenyl-2,4-imidazolidindion* (**5a**): 0.21 g **4a** werden nach 2.1. umgesetzt. Ausb. 0.08 g (73%) **5a**, Schmp. 128°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.52–7.10 (10H, m), 4.11 (1H, m, CH-N), 3.66 und 3.60 (je 1H, m, diastereotope OCH₂), 1.36 (3H, t, CH₃), 2.24–1.22 (10H, Cyclohexyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 169.22 (s, N-C=O), 154.04 (s, N-CO-N), 135.18 und 134.92 (s, quartäre C der Phenylgruppen); 128.99, 128.52, 125.82, 125.14, 122.20 (d, insgesamt 10C), 91.72 (s, C(OEt)Ph), 59.29 (t, OCH₂),

51.95 (d, CH-N); 29.30, 29.22, 25.57 (2C), 24.77 (jeweils t, CH₂ des Cyclohexylrests), 15.56 (q, CH₃). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1770 und 1705 cm⁻¹. — MS (70 eV): m/z = 378 (M⁺, 33%), 334 (20), 252 (14), 251 (14), 180 (36), 176 (73), 105 (100), 77 (66).

C₂₃H₂₆N₂O₃ (378.6) Ber. C 72.99 H 6.92 N 7.40 Gef. C 72.98 H 6.96 N 7.19

2.3. 3-Cyclohexyl-5-ethoxy-1-methyl-5-phenyl-2,4-imidazolidindion (**5b**): 0.19 g **4b** werden nach 2.1. umgesetzt. Ausb. 0.08 g (78%) **5b**, Schmp. 95°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.3 (5H, m), 3.89 (1H, m, CH-N), 3.38 (2H, m, diastereotope OCH₂), 2.69 (3H, s, NCH₃), 1.28 (3H, t, CH₃), 2.08–1.16 (10H, Cyclohexyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 170.44 (s, N-C=O), 155.81 (s, N-CO-N), 134.61 (s, quartäres C der Phenylgruppen); 129.21, 128.68 (2C), 125.77 (2C), insgesamt 5C des Aromaten; 90.41 (s, C(OEt)Ph), 59.20 (t, OCH₂), 51.70 (d, CH-N); 29.48, 29.40, 25.63 (2C), 24.82 (jeweils t, CH₂ des Cyclohexylrests), 24.44 (q, NCH₃), 14.77 (q, CH₃). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1770 und 1715 cm⁻¹. — MS (70 eV): m/z = 316 (M⁺, 0.06%), 314 (2.6), 272 (94), 235 (54), 189 (92), 162 (78), 118 (80), 105 (100), 77 (80).

C₁₈H₂₄N₂O₃ (316.4) Ber. C 68.33 H 7.65 N 8.86 Gef. C 68.05 H 7.63 N 8.73

2.4. 1-Butyl-3-cyclohexyl-5-ethoxy-5-phenyl-2,4-imidazolidindion (**5c**): 0.20 g **4c** werden nach 2.1. umgesetzt. Ausb. 0.08 g (80%) **5c**, farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.36–7.44 (5H, m), 3.97 (1H, m, CH-N), 4.49 (2H, q, NCH₂), 3.32 und 2.89 (je 1H, m, diastereotope OCH₂), 1.45 (2H, m), 1.36 (3H, t, CH₃), 2.16–1.21 (12H, m, Cyclohexyl und Butyl), 0.84 (3H, t, CH₃ aus Butyl). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 170.31 (s, N-C=O), 156.00 (s, N-CO-N), 135.38 (s, quartäres C der Phenylgruppen); 129.11, 128.54 (2C), 125.84 (2C), insgesamt 5C des Aromaten; 91.02 (s, C(OEt)Ph), 58.96 (t, OCH₂), 51.63 (d, CH-N), 39.86 (2H, m, NCH₂); 30.81, 29.48, 29.41, 25.65 (2C), 24.85 (2C, jeweils t, CH₂ des Cyclohexyl- und Butylrests), 14.64 (q), 13.46 (q). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1775 und 1706 cm⁻¹. — MS (70 eV): m/z = 358 (M⁺, 0.3%), 314 (100), 271 (12), 232 (24), 231 (23), 105 (74), 77 (25).

C₂₁H₃₀N₂O₃ (358.5) Ber. C 70.35 H 8.44 N 7.82 Gef. C 70.58 H 8.05 N 7.72

2.5. 1-tert-Butyl-3-cyclohexyl-5-ethoxy-5-phenyl-2,4-imidazolidindion (**5d**): 0.20 g **4d** werden nach 2.1. umgesetzt. Ausb. 0.09 g (84%) **5d**, Schmp. 118°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.48–7.34 (5H, m), 3.94 (1H, m, CH-N), 3.60 und 3.50 (je 1H, m, diastereotope OCH₂), 1.39 (3H, t, CH₃ aus Ethyl), 1.38 (9H, t-Bu), 2.20–1.18 (10H, m, Cyclohexyl). — IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1764 und 1708 cm⁻¹. — MS (70 eV): m/z = 358 (M⁺, 0.5%), 343 (46), 314 (27), 258 (26), 176 (60), 148 (56), 105 (100), 84 (52), 77 (42), 70 (53), 57 (52).

C₂₁H₃₀N₂O₃ (358.5) Ber. C 70.35 H 8.44 N 7.82 Gef. C 70.16 H 8.30 N 7.20

¹) 12. Mittel.: R. Aumann und H. Heinen, Angew. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.

²) R. Aumann und H. Heinen, Chem. Ber. **118**, 952 (1985).

³) J. Moskal und A. Moskal, Synthesis **1979**, 794.

⁴) J. K. Landquist, in Comprehensive Heterocyclic Chemistry, S. 166ff., Pergamon Press, Oxford 1984.

⁵) Y. Ohshiki, K. Kinugasa, T. Minami und T. Aqawa, J. Org. Chem. **35**, 2136 (1970).