

2-Alkylidenimidazolidine – Synthese, Basizität, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren

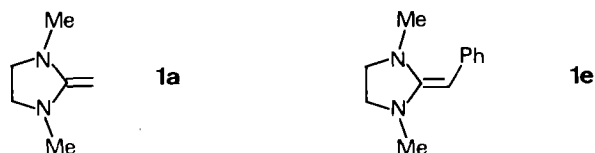
Ursula Gruseck und Manfred Heuschmann*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 23. März 1987

Durch gezielte Alkylierung wurden die 4,5-Dihydroimidazolium-Salze **2**, **3** und **4** aus den 4,5-Dihydroimidazolen **7** und **8** dargestellt. Diese konnten mit Natriumhydrid zu 2-Alkylidenimidazolidinen **1** deprotoniert werden. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erlauben die Strukturzuordnung (*E/Z*) bei den unsymmetrisch substituierten Derivaten **1k**–**r**. Spektroskopische Eigenschaften und Basizität der cyclischen Keten-N,N-acetale **1** werden im Vergleich mit den offenkettigen Analoga **14** diskutiert.

Im Gegensatz zu offenkettigen Keten-N,N-acetalen¹⁾ ist nur wenig über Struktur und Reaktivität ihrer cyclischen alkyl- und aryl-substituierten Analoga, der 2-Alkylidenimidazolidine **1** bekannt. Anderson, Jones und Saunders²⁾ berichteten über die Deprotonierung von 4,5-Dihydroimidazolium-Salzen, ohne die Produkte dieser Nebenreaktion näher zu charakterisieren oder zu isolieren. Böhme und Soldan³⁾ beschreiben die Synthese eines 2-Benzyliden-Derivats **1e** durch Iodwasserstoff-Abspaltung aus einem Dihydroimidazolium-iodid und die hydrolytische Ringöffnung. Ponti, Baldwin und Kaska⁴⁾ stellten durch Umsetzung eines 2-Chlor-4,5-dihydroimidazolium-chlorids mit zwei Äquivalenten Methyllithium das 2-Methylenimidazolidin **1a** dar und verwendeten es als Komplexligand. Die durch den fünfgliedrigen Ring erzwungene, annähernd planare Geometrie sowie die Einschränkung der Rotationsmöglichkeiten der 2-Alkylidenimidazolidine **1** lassen auf erhöhte Reaktionsfähigkeit im Vergleich zu nicht cyclischen Keten-N,N-acetalen und besondere Eigenschaften schließen, die durch gezielte Synthese untersucht werden sollten.



Von den verschiedenen Darstellungsmethoden für Keten-N,N-acetale¹⁾ schien der schon von Böhme und Soldan³⁾ genutzte Weg der Deprotonierung eines 4,5-Dihydroimidazolium-Salzes der variabelste.

4,5-Dihydroimidazolium-Salze

Zur Darstellung von 4,5-Dihydroimidazolium-Salzen eignen sich die meisten für Amidinium-Salze beschriebenen Methoden⁵⁾. Durch Umsetzen von sekundären Aminen mit aktivierten Carbonsäurederivaten erhält man die gesuchten Salze in einer Stufe. Dieses Verfahren eignete sich besonders für die Herstellung der Tetrafluoroborate **3a** und **b** aus käuflichen Orthoestern **6** und *N,N'*-Dimethylethandiamin (**5**). Dabei wählte man Essigsäure⁶⁾ als Katalysator, gab nach

2-Alkylideneimidazolidines – Synthesis, Basicity, ¹H- and ¹³C-NMR Spectra

4,5-Dihydroimidazolium salts **2**, **3**, and **4** were synthesized by carefully directed alkylation of 4,5-dihydroimidazoles **7** and **8**. **2**, **3**, and **4** were deprotonated by sodium hydride to yield 2-alkylideneimidazolidines **1**. ¹H- and ¹³C-NMR spectra allow to assign the structures (*E/Z*) of unsymmetrically substituted derivatives **1k**–**r**. Spectroscopic properties and basicities of the cyclic ketene N,N-acetals **1** are discussed in comparison with the open chain analogues **14**.

der Reaktion Tetrafluoroborsäure in Ether zu und isolierte kristalline Produkte von hoher Reinheit in guten Ausbeuten (Tab. 1, Schema 1, Methode E).

Tab. 1. Ausbeuten und Siedepunkte der 1,2-disubstituierten 4,5-Dihydroimidazole **8**

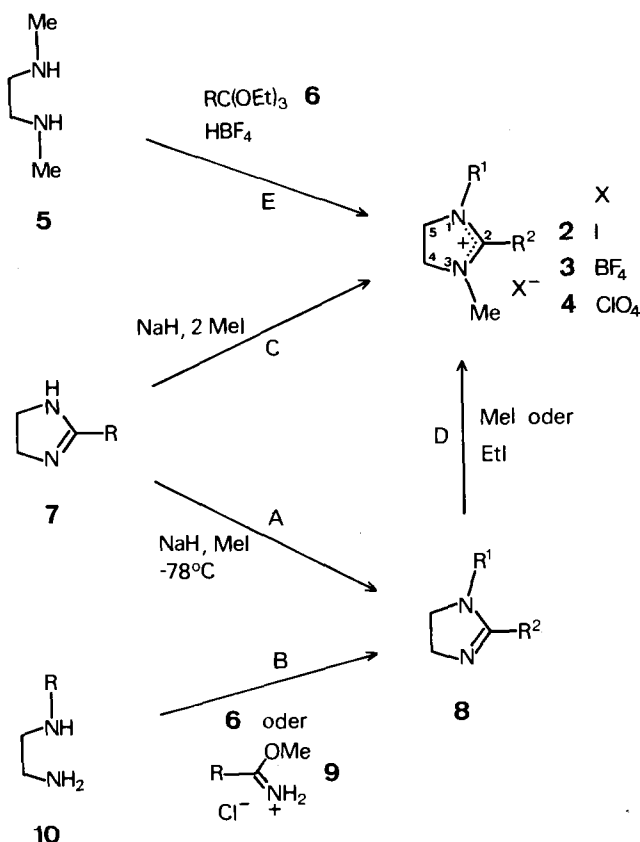
8	R ¹	R ²	Ausbeute (%)	Sdp. (°C)/p (Torr)
a	Me	Et	71	60 – 62/14
b	Me	Pr	71	78 – 81/18
c	Me	iBu	62	76 – 77/15
d	Me	Bzl	70	93 – 95/0.4 [107/1 ⁹⁾]
e	t.Bu	Et	79	95 – 98/14
f	Ph	Et	90	140 – 155 ^{a)} /10 ⁻³ [85 – 86/0.15 ¹⁰⁾]
g	Ph	Pr	89	155 – 165 ^{a)} /10 ⁻³
h	Ph	iPr	84	150 – 160 ^{a)} /10 ⁻³ [77/1 ¹¹⁾]

a) Badtemperatur.

Die 4,5-Dihydroimidazole **7** ließen sich glatt in die *N,N'*-Dimethylimidazolium-iodide **2b**–**i** überführen, wenn man bei Raumtemperatur in THF mit einem Äquivalent Natriumhydrid und einem Überschuß Iodmethan doppelt alkylierte (Tab. 2, Schema 1, Methode C). Für unsymmetrisch substituierte 4,5-Dihydroimidazolium-Salze mußten die beiden *N*-Substituenten in getrennten Schritten eingeführt werden. Das problematische Produktgemisch^{7,9)} bei der Monoalkylierung von 4,5-Dihydroimidazolen **7** konnte man vermeiden, indem man sie zunächst mit Natriumhydrid in THF unter Rückfluß bis zum Ende der Gasentwicklung reagieren ließ, anschließend bei –78 °C genau ein Äquivalent Iodmethan zugab und langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach Destillation erhielt man die 4,5-Dihydro-1-

methylimidazole **8a–d** in brauchbaren Ausbeuten (Tab. 1, Schema 1, Methode A) und sparte den Umweg über *N*-Methyl-1,2-ethandiamin⁸⁾. Die 4,5-Dihydroimidazole **8e–h**, die durch *N*-Alkylierung nicht zugänglich waren, gewann man aus den *N*-substituierten Diaminen **10** und Orthoestern **6** oder Pinner-Salzen **9**.

Schema 1



10	a	b	6	a	b
R	tBu	Ph	R	Me	Et

7, 9	a	b	c	d	e	f	g	h
R	Et	Pr	iBu	Bzl	iPr	cPr	cPen	cHex

Substituentenschlüssel für **2**, **3**, **4** siehe Tab. 2, für **8** siehe Tab. 1

Die unsymmetrisch substituierten 4,5-Dihydroimidazolium-Salze **k–s** wurden mit Ausnahme von **4s** aus den Vorstufen **8** durch Alkylierung mit Iodmethan oder Iodethan in guten Ausbeuten dargestellt (Tab. 2, Schema 1, Methode D). Das *N*-Cyclohexylimidazolium-perchlorat **4p** entstand durch katalytische Hydrierung des *N*-(2-Cyclohexen-1-yl)imidazolium-bromids **t**, das durch *N*-Alkylierung des 4,5-Dihydroimidazols **8a** mit 3-Brom-1-cyclohexen leicht zugänglich war. Alle nach den Methoden C und D dargestellten Iodide **2** waren rein genug für die folgende Deprotonierung. Für die Elementaranalyse werden die Iodide **2** in einzelnen Fällen in Perchlorate **4** übergeführt.

Tab. 2. Darstellungsmethoden, Ausbeuten und Schmelzpunkte der 4,5-Dihydroimidazolium-iodide **2**, -tetrafluorborate **3** und der aus **2** gewonnenen -perchlorate **4**

	R ¹	R ²	Meth ^{a)}	Ausb. (%)	Schmp. (°C)
3a	Me	Me	E	85	211 – 212
2b	Me	Et	C	90	229 – 231
3b	Me	Et	E	86	205 – 206
4c	Me	Pr	C	88	75 – 76
2d	Me	iBu	C	79	164 – 165
2e	Me	Bzl	C	75	112 – 116 ^{b)}
2f	Me	iPr	C	83	191 – 192
2g	Me	cPr	C	86	244 – 245
2h	Me	cPen	C	96	144 – 145
2i	Me	cHex	C	91	224 – 226
4k	Et	Et	D	89	211 – 213
2l	Et	Pr	D	88	c)
2m	Et	iBu	D	89	117 – 118
4n	Et	Bzl	D	87	115 – 116
4o	tBu	Et	D	87	78 – 79
4p	cHex	Et	D	83	164 – 165
2q	Ph	Et	D	94	118 – 119
4q	Ph	Et	D	83	77 – 78
2r	Ph	Pr	D	93	67 – 69
4s	Ph	iPr	D	89	117 – 118
4t	d)	Et	e)	83	122 – 123

^{a)} Siehe Schema 1 und Text. – ^{b)} Zers., Lit.³⁾ 110–115°C (Zers.). – ^{c)} Öl. – ^{d)} 2-Cyclohexen-1-yl. – ^{e)} Alkylierung von **8a** mit 3-Brom-1-cyclohexen.

2-Alkyldenimidazolidine 1

Die Dihydroimidazolium-Salze **2**, **3** und **4** wurden mit Natriumhydrid bei Raumtemperatur deprotoniert. In der Regel steuerte man die Reaktion durch portionsweise Zugabe des Natriumhydrids zu der Lösung oder Suspension der Salze in trockenem THF so, daß die Wasserstoffentwicklung nach ca. einer Stunde beendet war. Das gespannte Cyclopropyldenimidazolidin **1g** konnte nur nach mehrstündigem Erhitzen in siedendem THF erhalten werden, das schwerlösliche Isopropylderivat **2f** benötigte Dichlormethan als Cosolvens. Dichlormethan kann nur bei sterisch abgeschirmten und deshalb weniger reaktiven 2-Alkyldenimidazolidinen **1** als Lösemittel eingesetzt werden. Löste man z. B. **1a** in Dichlormethan, so kristallisierten nach 36 Stunden bei Raumtemperatur 73% des 2,2'-(1,3-Propan-diyl)bisimidazolium-dichlorids **12** aus, das wahrscheinlich über die nicht faßbare Zwischenstufe **11** gebildet wurde. Eine vergleichbare Reaktion ist bei offenkettigen Ketenaminalen nur mit dem reaktiven Diiodmethan bekannt¹²⁾. Da die Dihydroimidazolium-Salze **2**, **3** oder **4** sich mit Ausnahme des 2-Propylderivats **2l** leicht durch Umkristallisation reinigen ließen und bei der Deprotonierung mit Natriumhydrid keine erkennbaren Nebenreaktionen auftraten, erhielt man die Al-

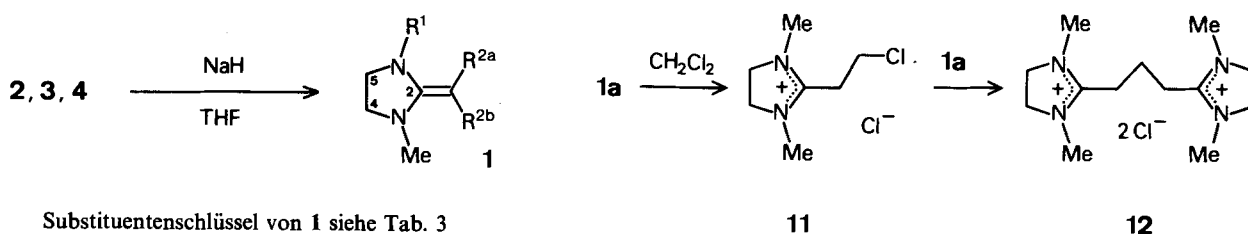
Tab. 3. Ausbeuten, wenn möglich Konfigurationen (in Klammern prozentualer Anteil im Diastereomergemisch) und charakteristische NMR-Daten (N-Me und α -CH von N-R¹) der 2-Alkylidenimidazolidine 1

1	R ¹	R ^{2a}	R ^{2b}	Ausbeute (%)	Konfiguration	δ_H (ppm)		δ_C (ppm)	
						N-Me	N-R ¹	N-Me	N-R ¹
a	Me	H	H	82		2.47 ^{a)}	2.47 ^{a)}	35.5	35.5
b	Me	Me	H	85		2.44	2.76	36.4	40.6
c	Me	Et	H	84		2.35	2.64	36.5	41.0
d	Me	iPr	H	79		2.32	2.63	36.5	41.0
e	Me	Ph	H	87		2.47	2.60	35.7	40.4
f	Me	Me	Me	86		2.58	2.58	42.1	42.1
g	Me	(CH ₂) ₂		90		2.68	2.68	36.6	36.6
h	Me	(CH ₂) ₄		86		2.57	2.57	40.2	40.2
i	Me	(CH ₂) ₅		94		2.55	2.55	43.0	43.0
k	Et	Me	H	81	E (35)	2.67	2.84	40.7	43.5
		H	Me		Z (65)	2.34	3.05	36.4	47.5
l	Et	Et	H	78	E (30)	2.63	2.74	41.0	43.5
		H	Et		Z (70)	2.33	3.01	36.4	47.5
m	Et	iPr	H	68	E (40)	2.75	b)	41.1	43.4
		H	iPr		Z (60)	2.42	3.15	36.3	47.5
n	Et	Ph	H	90	E (40)	2.50	2.50	40.6	43.0
		H	Ph		Z (60)	2.39	2.88	35.5	46.6
o	tBu	Me	H	90	E (65)	2.66	-	42.2	52.5
		H	Me		Z (35)	2.39	-	35.9	58.6
p	cHex	Me	H	86	E (30)	2.76	3.05	40.8	54.9
		H	Me		Z (70)	2.33	3.28	36.4	56.9
q	Ph	Me	H	76	Z (>98)	2.33	-	36.2	148.1
r	Ph	Et	H	68	Z (>98)	2.38	-	36.2	148.2
s	Ph	Me	Me	73		2.48	-	42.2	145.3

^{a)} Lit.⁴⁾: 2.49 ppm. — ^{b)} Signal nicht eindeutig zuzuordnen.

2-Alkylidenimidazolidine 1 durch einfache Vakuumdestillation analysenrein.

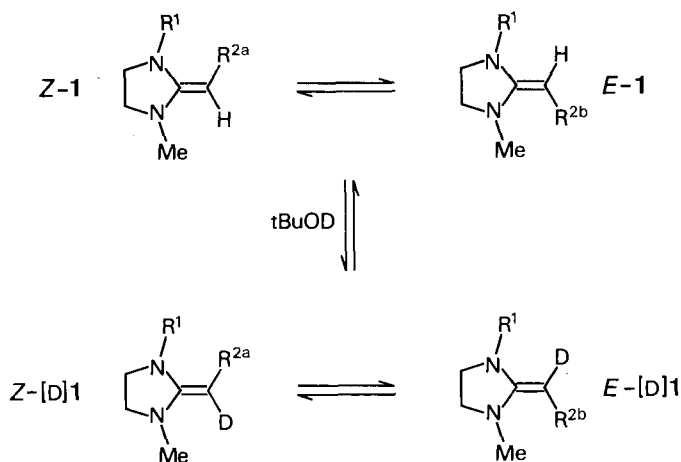
Alle isolierten 2-Alkylidenimidazolidine 1 waren farblose Flüssigkeiten, die sich bei Luftzutritt schnell gelb färbten



und, wie schon von Böhme beschrieben³⁾, von Luftfeuchtigkeit rasch hydrolysiert wurden. Thermisch waren sie sehr beständig. So konnte man z. B. das Ethylidenderivat **1k** in Benzol im abgeschmolzenen Rohr 18 Stunden auf 190°C erhitzen, ohne daß im ¹H-NMR-Spektrum Änderungen auftraten.

Im Gegensatz zu akzeptorsubstituierten Keten-N,N-acetalen¹³⁾ sind die alkyl- und arylsubstituierten 2-Alkylidenimidazolidine **1** bei Ausschluß von Säurespuren bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Bei den unsymmetrisch substituierten Derivaten **1b–e** ($R^1 = \text{Me}$; $R^{2a} \neq R^{2b} = \text{H}$) konnte ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch keine scheinbare Symmetrisierung durch häufige Rotation um die Doppelbindung beobachtet werden. **1k–r** ($R^1 \neq \text{Me}$) lagen als *E/Z*-Diastereomerenmische vor. Die Diastereomerenverhältnisse unterlagen nicht kinetischer, sondern thermodynamischer Kontrolle. Dies bewiesen H/D-Austauschversuche mit 2-Methyl-2-propan-[D]ol. Sofort nach der Zugabe des deuterierten Alkohols zur Probelösung verschwanden die Signale der Vinylprotonen in den ¹H-NMR-Spektren, das *E/Z*-Verhältnis jedoch blieb unverändert (Tab. 3, Schema 2). Lediglich beim *N*-*tert*-Butylderivat **1o** wurde im Rohprodukt ein anderes *E/Z*-Diastereomerenverhältnis bestimmt (90:10) als nach der Destillation (65:35).

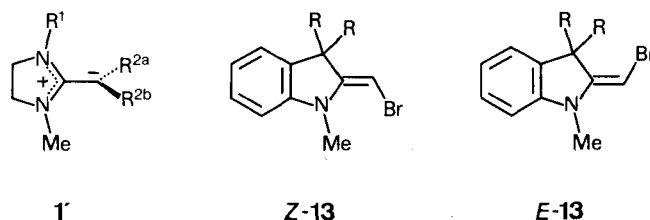
Schema 2



Die Zuordnung der Stereochemie gelang zweifelsfrei mit Hilfe der chemischen Verschiebungen der *N*-Methylgruppen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3). Bei *syn*-ständigen Vinyl-H-Atomen fand man die *N*-Methylresonanzen in einem engen Bereich zwischen 2.32 und 2.47 ppm (¹H) bzw. 35.5 und 36.5 ppm (¹³C), bei einer *syn*-ständigen Alkyl- oder Arylgruppe dagegen lagen die Bereiche bei tieferem Feld zwischen 2.55 und 2.76 ppm bzw. 40.2 und 43.0 ppm. Bei jedem *E/Z*-Diastereomerenpaar betrug der Abstand mindestens 0.27 ppm (¹H), lediglich die 2-Benzylidenimidazolidine **1n** zeigten mit 0.11 ppm eine kleinere Differenz. Auch die beiden *N*-Methylsignale des 2-Benzylidenimidazolidins **1e** unterschieden sich nur um 0.13 ppm. Dies ist wahrscheinlich auf den abschirmenden Ringstromeffekt der

Phenylgruppen zurückzuführen, die sich nicht coplanar zur Doppelbindungsebene einstellen können. Bei den ¹³C-Daten fiel lediglich der Wert des 2-Cyclopropylidenimidazolidins **1g** mit 36.6 ppm aus der Reihe. Hierfür dürfte der kleine Winkel im Dreiring verantwortlich sein, der sterische Wechselwirkungen der Cyclopropanprotonen mit den *N*-Methylgruppen weitgehend ausschließt. Gleichsinnige Effekte wie für die Methylgruppen fand man in den NMR-Spektren auch für die anderen *N*-Substituenten (Tab. 3) und für die *syn*-ständigen Imidazolidin-Atome C-4 oder C-5*) (Tab. 10).

Tiefeldverschiebungen sowohl für ¹H- als auch ¹³C-Werte der *N*-Methylgruppe durch sterische Wechselwirkung, die sich nicht nach dem Modell von Grant und Cheney¹⁴⁾ erklären lassen, fanden auch Reichardt und Gamon¹⁵⁾ beim Vergleich der *E*- und *Z*-Enamine **13**. Die von den Autoren angebotene Erklärung einer Verdrillung um die C=C-Achse und einer damit verbundenen größeren Beteiligung einer polaren Grenzformel am Grundzustand von *Z*-**13** kann nicht auf die 2-Alkylidenimidazolidine **1** übertragen werden. Erstens lagen die *N*-Methyl-¹³C-Signale der 4,5-Dihydroimidazolium-iodide **2** bei 35 ppm (Tab. 7), eine Tieffeldverschiebung durch die positive Ladung wurde also *nicht* beobachtet. Zweitens sollte der Einfluß einer Grenzstruktur **1'** eine Verschiebung für die *N*-Methyl- und *N*- R^1 -Gruppen *gleichermaßen* bewirken. Tatsächlich waren jedoch nur die *syn*-ständigen *N*-Alkylgruppen betroffen. Vermutlich ist eine stärkere Pyramidalisierung des sterisch beanspruchten Stickstoffatoms für die beobachteten Effekte verantwortlich.

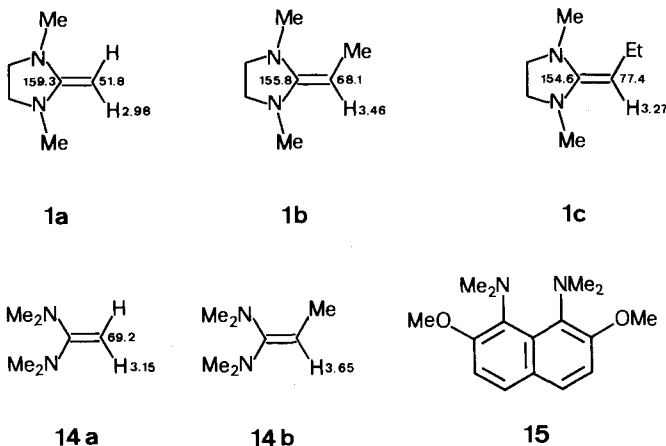


¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen, daß die cyclischen Keten-N,N-acetale in β -Position eine noch höhere Elektrophilie besitzen als die offenkettigen Analoga mit gleicher Kohlenstoffzahl. In Benzol absorbieren die olefinischen Protonen von **1a**⁴⁾ um 0.17 ppm bei höherem Feld als die von **14a**¹⁶⁾, das β -C-Atom von **1a** erfährt im Vergleich zu **14a**⁴⁾ eine Hochfeldverschiebung von 17.4 ppm. Die C-Atome in den Alkylidenresten von **1** üben α - (ca. +16 ppm) und β -Effekte (ca. +9 ppm) auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen der exocyclischen sp^2 -C-Atome aus, die deutlich größer waren als in einfachen Alkenen¹⁷⁾. Geringer fiel dagegen die hochfeldverschiebende Wirkung derselben Substituenten auf die C-2-Atome der 2-Alkylidenimidazolidine **1** aus (ca. -3.5 ppm für β' - und ca. -1 ppm für γ' -C-Atome, vgl. **1a**, **1b** und **1c**).

In den Massenspektren der 2-Alkylidenimidazolidine **1** fand man stets die Signale der Molekülonen mit geringer

*) Die in den Formeln von **1** sowie **2**, **3** und **4** angegebene Numerierung wurde für die Wiedergabe aller NMR-Daten verwendet, um sinnvoll vergleichen zu können. Die Numerierung nach den IUPAC-Regeln unterscheidet sich in einigen Fällen.

bis mittlerer Intensität. Der Zerfall erfolgte – wenn möglich – unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms oder bevorzugt eines Alkyl-Radikals in 2'-Stellung des Alkyliden-rests. Daneben beobachtete man bei geeigneten Vorstufen mit 2'-H-substituierten *N*-Alkylresten die Abspaltung von Alkenen.



2-Alkylidenimidazolidine **1** sind erwartungsgemäß sehr starke Basen. Die pK_A -Werte ihrer konjugierten Säuren ließen sich durch potentiometrische Titration von **1** mit *p*-Toluolsulfonsäure in Acetonitril bestimmen (Tab. 4). Nach der Methode von Fritz¹⁸⁾ wurde die Differenz zweier pK_A -Werte durch die Differenz der Halbneutralisierungspotentiale bei der gemeinsamen Titration von zwei Basen in einer Lösung bestimmt. Als Referenzbase diente Anilin. Die Reproduzierbarkeit der Werte bei verschiedenen Messungen, u. a. auch mit unterschiedlichen Elektroden, lag bei ± 0.4 pK -Einheiten. Die 2-Alkylidenimidazolidine **1** gehören, wie der Vergleich mit **15** nahelegt¹⁹⁾, zumindest in Acetonitril zu den stärksten bekannten Neutralbasen (Tab. 4). Der auffällige Sprung in der Basizität beim Übergang vom offenkettigen Keten-*N,N*-acetal **14b**²⁰⁾ zu den cyclischen Analoga **1** läßt wie schon die NMR-Daten und auch die hohe Nucleophilie allgemein auf erhöhte Reaktivität der 2-Alkylidenimidazolidine **1** hoffen.

Tab. 4. Durch potentiometrische Titration bestimmte pK_A -Werte (± 0.4) einiger 2-Alkylidenimidazolidine **1**, des Keten-*N,N*-acetals **14b** und des Protonenschwamms **15**

	1a	1b	1g	1i	14b	15
pK_A	26.6	26.8	28.2	27.0	23.0	21.6

Wir danken Herrn *H. Schulz* für die Durchführung von Elementaranalysen, Herrn *H. Huber* für die Aufnahme von NMR-Spektren und Herrn *G. Seidl* für die Anfertigung der Massenspektren am Institut für Organische Chemie in München.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Geräte Varian EM 360 und Bruker WP 80. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT (20.15 MHz). – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gittergerät 125 und Bruker-Fourier-

Spektrophotometer IFS 45. – UV-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 3. – Massenspektren: MS 902 der Fa. AEI. – pH-Meter: Dr.-Lange-Mikrocomputer-pH-Meter LEC 75 und Ingold-Glaselektrode 8335; pH-Meter Modell 11 und Glaselektrode 1290/H/S der Fa. L. Pusch, München. – Schmelzpunkte: Reichert-Mikroheiztisch nach Kofler und Gerät der Fa. Büchi.

Acetonitril, 1,2-Ethandiamin, *N,N*-Dimethyl-1,2-ethandiamin (**5**), Triethylamin und Anilin destillierte man über Calciumhydrid. THF wurde mit KOH vorgetrocknet und zweimal über Natriumhydrid destilliert. Das Kristallwasser aus *p*-Toluolsulfonsäure entfernte man bei 90°C/0.1 Torr über P₄O₁₀. Alle Operationen mit luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in geschlossenen Apparaturen unter Stickstoff durchgeführt.

Vorstufen und Vergleichsverbindungen

N,N,N',N'-Tetramethyl-1-propen-1,1-diamin (**14b**)²⁰⁾ und 2,7-Dimethoxy-*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,8-naphthalindiamin (**15**)¹⁹⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt und gereinigt. Die Imid säure-methylester-hydrochloride **9** [Propan- (**9a**)²¹⁾, Butan- (**9b**)²¹⁾, 3-Methylbutan- (**9c**)²²⁾, Phenylethan- (**9d**)²¹⁾, 2-Methylpropan- (**9e**)²¹⁾, Cyclopropancarbox- (**9f**)²³⁾, Cyclopentancarbox- (**9g**)²⁴⁾ und Cyclohexancarbox- (**9h**)²⁵⁾] wurden nach Lit.²¹⁾ ohne Lösemittel dargestellt und nach Kristallisation bei 0°C ohne Reinigung weiterverwendet. Die 4,5-Dihydro-1*H*-imidazole [2-Ethyl- (**7a**), 74%, Schmp. 45–47°C, Lit.²⁶⁾ 48°C; 2-Propyl- (**7b**), 81%, Schmp. 34–35°C, Lit.²⁷⁾ 35.5°C; 2-(2-Methylpropyl)- (**7c**)²⁸⁾, 75%, Sdp. 106–108°C/16 Torr; 2-(Phenylmethyl)- (**7d**), 79%, Schmp. 66–67°C, Lit.²⁹⁾ 68°C; 2-(1-Methylethyl)- (**7e**)³⁰⁾, 73%, Sdp. 99–100°C/15 Torr, Lit.^{30a)} 85°C/1 Torr; 2-Cyclohexyl- (**7h**), 84%, Schmp. 131–133°C, Lit.³¹⁾ 134°C] wurden in Anlehnung an Lit.³²⁾ aus den Pinner-Salzen **9** und wasserfreiem 1,2-Ethandiamin, wie unten für **7f** und **g** beschrieben, hergestellt.

2-Cyclopropyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**7f**): Zu einer Suspension von 47.5 g (350 mmol) **9f** in 100 ml Acetonitril gab man bei 0°C 21.0 g (350 mmol) 1,2-Ethandiamin und erhitze die Mischung 30 ml unter Rückfluß. Man entfernte das Acetonitril i. Vak., gab 80 ml 40proz. KOH zu, extrahierte dreimal mit je 50 ml Dichlormethan und trocknete über festem KOH. Das Dichlormethan wurde i. Vak. abdestilliert, der feste Rückstand aus Toluol/Petrol ether umkristallisiert. Man erhielt 28.9 g (75%) **7f** mit Schmp. 92–93°C. – ¹H-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 0.86 (m_s, 2 CH₂, *cPr*), 1.52 (m_s, CH, *cPr*), 3.53 (s, 2 N–CH₂), 4.77 (s, NH). – IR (KBr): ν = 3160 cm⁻¹ (NH), 1604 (C=N). – MS (70 eV): m/z (%) = 110 (100, M⁺).

C₆H₁₀N₂ (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43
Gef. C 65.41 H 9.14 N 25.25
Molmasse 110(MS)

2-Cyclopentyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol (**7g**): Zu einer Suspension von 12.4 g (75.8 mmol) **9g** in 40 ml Acetonitril gab man bei 0°C 4.56 g (75.9 mmol) 1,2-Ethandiamin und erhitze 30 min unter Rückfluß. Man gab 25 ml 40proz. KOH zu, extrahierte dreimal mit je 20 ml Dichlormethan, trocknete über festem KOH und entfernte das Lösemittel i. Vak. Der Rückstand wurde bei $< 10^{-3}$ Torr/120–140°C Badtemp. destilliert und aus Toluol/Petrol ether umkristallisiert. Man erhielt 7.66 g (73%) **7g** mit Schmp. 94–95°C. – ¹H-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 1.5–1.9 (m, 4 CH₂, *cPen*), 2.50 (m_s, CH, *cPen*), 3.42 (s, 2 N–CH₂), 4.44 (s, NH). – IR (KBr): ν = 3133 cm⁻¹ (NH), 1606 (C=N). – MS (70 eV): m/z (%) = 138 (37, M⁺).

C₈H₁₄N₂ (138.2) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27
Gef. C 69.39 H 10.01 N 20.26
Molmasse 138(MS)

Tab. 5. Analytische Daten und IR-Banden (KBr, C=N) der 4,5-Dihydroimidazolium-iodide **2**, -tetrafluoroborate **3** und -perchlorate **4**

	Summen- formel	Mol- masse	Elementaranalyse						IR $\nu_{\text{C=N}}$ (cm^{-1})
			C		H		N		
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
3a	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_2$	(200.0)	36.04	36.19	6.55	6.45	14.01	13.82	1635
2b	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{IN}_2$	(254.1)	33.09	33.09	5.95	6.03	11.02	10.84	1625
3b	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BF}_4\text{N}_2$	(214.0)	39.29	39.41	7.06	6.89	13.09	13.28	1626
4c	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(240.7)	39.92	40.03	7.12	7.18	11.64	11.43	1623
2d	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{IN}_2$	(282.2)	38.31	38.44	6.79	6.69	9.93	9.81	1619
2f	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{IN}_2$	(268.1)	35.84	35.86	6.39	6.37	10.45	10.19	1606
2g	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{IN}_2$	(266.1)	36.11	35.96	5.68	5.79	10.53	10.29	1613
2h	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{IN}_2$	(294.2)	40.83	41.01	6.51	6.52	9.52	9.35	1604
2i	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{IN}_2$	(308.2)	42.87	42.88	6.87	7.02	9.09	8.82	1602
4k	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(240.7)	39.92	39.96	7.12	7.08	11.64	11.23	1624
2l	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{IN}_2$	(282.2)	38.31	37.84	6.79	7.02	9.93	9.52	
2m	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{IN}_2$	(296.2)	40.55	40.65	7.15	7.14	9.46	9.26	1618
4n	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(302.8)	51.57	51.50	6.33	6.38	9.25	9.06	1622
4o	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(268.7)	44.69	44.85	7.88	7.77	10.39	10.42	1599
4p	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(294.8)	48.89	48.91	7.86	7.76	9.50	9.56	1617
2q	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{IN}_2$	(316.2)	45.58	45.61	5.42	5.59	8.86	8.65	1624
4q	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(288.8)	49.92	50.07	5.93	6.03	9.70	9.50	
2r	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{IN}_2$	(330.2)	47.29	46.71	5.80	5.94	8.48	8.32	1622
4s	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(302.8)	51.57	51.94	6.33	6.36	9.25	9.07	1627
4t	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_4$	(292.8)	49.23	49.44	7.23	7.15	9.57	9.49	1619

1-Alkyl- und 1-Phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazole 8

Allgemeine Vorschrift A: Eine Mischung von *a* mmol **7** und 1.05 *a* mmol NaH in ca. *a* ml THF wurde bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf -78°C gab man *a* mmol Iodmethan zu und ließ unter kräftigem Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Nach 10–14 h gab man ca. 0.5 *a* ml 40proz. KOH zu, extrahierte mehrmals mit Dichlormethan, trocknete über festem KOH, entfernte das Lösemittel i. Vak. und destillierte über eine kurze Vigreux-Kolonnen. Ausbeuten und Siedepunkte sind in Tab. 1 aufgeführt. Die 4,5-Dihydroimidazole **8a–e** wurden nur durch NMR-Spektren charakterisiert und sofort alkyliert.

2-Ethyl-4,5-dihydro-1-methyl-1H-imidazol (8a): *a* = 33.3 (8.54 g **7a**, 0.839 g NaH, 4.73 g MeI). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; C_6H_6): δ = 1.22 (t, J = 7.3 Hz, CH_3 , Et), 2.06 (m, CH_2 , Et), 2.44 (s, N- CH_3), 2.96 (m, 5- CH_2), 3.64 (m, 4- CH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 10.6 (q), 20.9 (t, Et); 33.8 (q, N-Me); 52.2, 55.3 (2 t, C-4, C-5); 169.0 (s, C-2).

4,5-Dihydro-1-methyl-2-propyl-1H-imidazol (8b): *a* = 41.0 (4.60 g **7b**, 1.03 g NaH, 5.82 g MeI). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; C_6H_6): δ = 0.93 (t, J = 7.0 Hz, CH_3 , Pr), 1.72 (m, 2'- CH_2 , Pr), 1.98 (m, 1'- CH_2 , Pr), 2.35 (s, N- CH_3), 2.83 (m, 5- CH_2), 3.58 (m, 4- CH_2).

4,5-Dihydro-1-methyl-2-(2-methylpropyl)-1H-imidazol (8c): *a* = 39.5 (6.33 g **7c**, 1.00 g NaH, 5.61 g MeI). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CDCl_3): δ = 0.84 (d, J = 6.2 Hz, 2 CH_3 , iBu), 1.32 (m, CH, iBu), 2.35 (m, CH_2 , iBu), 2.60 (s, N- CH_3), 3.1–3.5 (m, 2N- CH_2).

4,5-Dihydro-1-methyl-2-(phenylmethyl)-1H-imidazol (8d)^{3,9)}: *a* = 40.0 (5.04 g **7d**, 1.01 g NaH, 5.86 g MeI). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz; CCl_4): δ = 2.83 (s, N- CH_3), 3.2–4.2 (m, 2N- CH_2), 3.70 (m, CH_2 , Bzl), 7.29 (s, Ph).

Allgemeine Vorschrift B: Eine Mischung von *b* mmol **9** in ca. *b* ml Acetonitril (bzw. *b* mmol **6b** und *b* mmol Essigsäure) mit *b* mmol Diamin **10** wurde 30 min zum Rückfluß erhitzt. Man engte i. Vak. bei 40°C ein, gab ca. 0.5 *b* ml 40proz. KOH zu, extrahierte mehr-

Tab. 6. In den ^1H -NMR-Spektren (80 MHz) bestimmte chemische Verschiebungen δ_{H} [ppm] und in Klammern Multiplizität und Kopplungskonstanten [Hz] der 4,5-Dihydroimidazolium-Salze **2**, **3** und **4** in CDCl_3

	4H, 5H	N-Me	N-R ¹	R ²
3a	3.84 (s)	3.07 (s)	3.07 (s)	2.17 (s)
3b	3.87 (s)	3.11 (s)	3.11 (s)	2.57 (q, 7.7), 1.22 (t)
4c	4.74 (s)	3.23 (s)	3.23 (s)	2.67 (m _c), 1.77 (m _c), 1.09 (t, 7.0)
2d	4.08 (s)	3.21 (s)	3.21 (s)	2.60 (m _c), 2.13 (m _c), 1.10 (d, 6.4)
2e	4.08 (s)	3.17 (s)	3.17 (s)	4.09 (s), 7.3 (m _c)
2f	4.04 (s)	3.28 (s)	3.28 (s)	3.24 (sept, 7.3), (1.48 (d)
2g	3.99 (s)	3.27 (s)	3.27 (s)	1.73 (m _c), 1.05 (m _c)
2h	4.09 (s)	3.27 (s)	3.28 (s)	2.61 (m _c), 1.2 - 2.2 (m)
2i	3.94 (s)	3.15 (s)	3.15 (s)	2.61 (m _c), 1.1 - 2.1 (m)
4k	4.00 (m _c)	3.21 (s)	3.56 (q, 7.1), 1.28 (t)	2.67 (q, 7.4), 1.24 (t)
2l	4.06 (m _c)	3.24 (s)	3.61 (q, 7.3), 1.31 (t)	2.68 (m _c), 1.70 (m _c), 1.08 (t, 7.4)
2m	4.10 (m _c)	3.25 (s)	3.60 (q, 7.2), 1.34 (t)	2.62 (d, 7.5), 2.07 (tsept), 1.10 (d, 6.4)
4n	4.00 (m _c)	3.12 (s)	3.48 (q, 7.1), 1.15 (t)	4.01 (s), 7.0 - 7.3 (m)
4o	4.05 (m _c)	3.23 (s)	1.54 (s)	2.85 (q, 7.4), 1.32 (t)
4p	3.88 (m _c)	3.15 (s)	3.53 (m _c), 1.3 - 2.0 (m)	2.61 (q, 7.3) 1.26 (t)
4q	4.22 (m _c)	3.27 (s)	7.45 (m _c)	2.50 (q, 7.7), 1.34 (t)
4r	4.33 (m _c)	3.33 (s)	7.3 - 7.7 (m)	2.53 (m _c), 1.64 (m _c), 0.90 (t, 7.1)
4s	4.14 (m _c)	3.30 (s)	7.40 (m _c)	2.90 (sept, 6.8), 1.27 (d)
4t	3.86 (m _c)	3.16 (s)	4.35 (m _c), 5.99 (m _c), 5.51 (m _c), 1.7 - 2.2 (m)	2.63 (q, 7.4), 1.27 (t)

Tab. 7. In den $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestimmte chemische Verschiebungen δ_{C} der 4,5-Dihydroimidazolium-iodide **2**. In einer Gruppe sind die δ_{C} -Werte in der Reihenfolge ihrer Verknüpfung 1', 2', 3' aufgelistet. Alle Signale zeigten in den Off-resonance-Spektren die erwartete Multiplizität

2	C-2	C-4	C-5	N-R ¹	N-Me	R ²
a	166.2	50.4	50.4	34.9	34.9	12.5
b	169.3	50.4	50.4	34.7	34.7	18.4, 10.1
c	168.2	50.3	50.3	34.9	34.9	26.2, 19.1, 14.0
f	170.6	51.0	51.0	35.5	35.5	25.0, 18.0
g	166.6	50.2	50.2	34.8	34.8	5.5, 6.2
h	170.3	50.9	50.9	35.6	35.6	34.3, 29.7, 26.9
k	168.8	50.3	47.3	42.3, 13.3	34.7	18.4, 10.5
l	167.6	50.2	47.2	42.3, 13.2	34.9	26.1, 19.5, 14.0
o	169.4	49.4	47.3	57.9, 29.9	34.9	20.1, 10.6

mals mit Dichlormethan und trocknete über festem KOH. Das Dichlormethan wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand destilliert. Ausbeuten und Siedepunkte sind in Tab. 1 aufgeführt.

1-(1,1-Dimethylethyl)-2-ethyl-4,5-dihydro-1H-imidazol (8e): $b = 43.0$ (7.58 g **6b**, 2.58 g HOAc, 5.00 g **10a**³³). — ¹H-NMR (80 MHz; C₆H₆): $\delta = 1.07$ (s, N-tBu), 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, CH₃, Et), 2.22 (m, CH₂, Et), 3.02 (m, 5-CH₂), 3.53 (m, 4-CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.6$ (q), 24.9 (t, Et); 29.2 (q), 52.9 (s, tBu); 48.9, 51.0 (2 t, C-4, C-5); 168.9 (s, C-2).

*2-Ethyl-4,5-dihydro-1-phenyl-1H-imidazol (8f)*¹⁰: $b = 62.0$ (8.15 g **6b**, 3.72 g HOAc, 8.45 g **10b**). — ¹H-NMR (80 MHz; C₆D₆): $\delta = 1.13$ (t, $J = 7.3$ Hz, CH₃, Et), 2.19 (m, CH₂, Et), 3.3–3.8 (m, 2N-CH₂), 6.8–7.2 (m, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.3$ (q), 22.7 (t, Et); 51.4, 52.7 (2 t, C-4, C-5); 122.5 (d, C-2', Ph); 123.8 (d, C-4', Ph); 129.6 (d, C-3', Ph); 142.8 (s, C-1', Ph); 163.1 (s, C-2).

4,5-Dihydro-1-phenyl-2-propyl-1H-imidazol (8g): $b = 14.7$ (2.02 g **9b**, 2.00 g **10b**). — ¹H-NMR (80 MHz; CCl₄): $\delta = 0.88$ (t, $J = 7.5$ Hz, CH₃, Pr), 1.56 (m, 2'-CH₂, Pr), 2.17 (m, 1'-CH₂, Pr), 3.65 (s, 2N-CH₂), 6.9–7.3 (m, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.2$ (q, C-3', Pr); 20.3 (t, C-2', Pr); 31.2 (t, C-1', Pr); 52.8, 52.9 (2 t, C-4, C-5); 122.8 (d, C-2', Ph); 123.9 (d, C-4', Ph); 129.3 (d, C-3', Ph); 142.8 (s, C-1', Ph); 163.1 (s, C-2).

C₁₂H₁₆N₂ (174.2) Ber. C 76.55 H 8.57 N 14.88
Gef. C 76.64 H 8.55 N 14.63

*4,5-Dihydro-2-(1-methylethyl)-1-phenyl-1H-imidazol (8h)*¹¹: $b = 67.1$ (9.23 g **9e**, 9.14 g **10b**). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.94$ (d, $J = 6.7$ Hz, 2CH₃, iPr), 2.46 (sept, CH, iPr), 3.57 (m, 2N-CH₂), 6.8–7.2 (m, Ph) [Lit.¹¹: 1.10 ($J = 7.0$ Hz), 2.61, 3.7–3.8, 7.0–7.4].

1,3-Disubstituierte 4,5-Dihydroimidazolium-Salze **2**, **3** und **4**

Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tab. 2, Analysenwerte, ¹H-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren in den Tab. 5, 6 und 7 aufgeführt. Die Rohprodukte wurden einmal aus Ethanol oder Ethanol/Ethylacetat umkristallisiert.

4,5-Dihydroimidazolium-iodide **2**

Allgemeine Vorschrift C: Zu einer eisgekühlten Lösung von c mmol **7** in ca. c ml THF tropfte man unter Rühren in etwa 30 min 2.4 c mmol Iodmethan und gab anschließend c mmol NaH in etwa 1 h portionsweise zu. Nach 12–16 h entfernte man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. und digerierte den Rückstand mit ca. 3 c ml Dichlormethan. Man saugte den Niederschlag ab, wusch mit Dichlormethan, trocknete über Calciumchlorid und entfernte das Lösemittel i. Vak.

4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-2-(2-methylpropyl)imidazolium-iodid (2d): $c = 18.9$ (2.39 g **7c**, 0.454 g NaH, 6.44 g MeI).

4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-2-(phenylmethyl)imidazolium-iodid (2e): $c = 14.0$ (2.24 g **7d**, 0.336 g NaH, 4.77 g MeI).

4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-2-(1-methylethyl)imidazolium-iodid (2f): $c = 19.0$ (2.13 g **7e**, 0.456 g NaH, 6.47 g MeI).

2-Cyclopropyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazolium-iodid (2g): $c = 162$ (17.9 g **7f**, 3.90 g NaH, 55.2 g MeI).

2-Cyclopentyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazolium-iodid (2h): $c = 31.8$ (4.46 g **7g**, 0.763 g NaH, 10.8 g MeI).

2-Cyclohexyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazolium-iodid (2i): $c = 27.2$ (4.20 g **7h**, 0.653 g NaH, 9.27 g MeI).

Allgemeine Vorschrift D: Man löste d mmol **8** in THF oder Benzol, gab bei 0°C 1.2 d mmol Iodmethan oder Iodethan zu und ließ in 12–15 h auf Raumtemp. erwärmen. Feststoffe wurden abge-

saugt, von Ölen wurde dekantiert, das restliche Lösemittel entfernte man i. Vak.

1-Ethyl-4,5-dihydro-3-methyl-2-propylimidazolium-iodid (2l): $d = 19.0$ (2.40 g **8b**, 3.56 g EtI, 10 ml THF).

1-Ethyl-4,5-dihydro-3-methyl-2-(2-methylpropyl)imidazolium-iodid (2m): $d = 14.1$ (1.98 g **8c**, 2.64 g EtI, 5 ml C₆H₆).

2-Ethyl-4,5-dihydro-1-methyl-3-phenylimidazolium-iodid (2q): $d = 10.8$ (1.88 g **8f**, 1.84 g MeI, 10 ml THF).

4,5-Dihydro-1-methyl-3-phenyl-2-propylimidazolium-iodid (2r): $d = 46.2$ (8.70 g **8g**, 7.87 g MeI, 30 ml THF).

4,5-Dihydroimidazolium-tetrafluoroborate **3**

Allgemeine Vorschrift E: e mmol *N,N*-Dimethyl-1,2-ethandiamin (**5**), e mmol Orthoester **6** und e mmol Essigsäure wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung gab man e mmol 54proz. HBF₄ in Ether und 100 ml Ethylacetat zu und saugte ab.

4,5-Dihydro-1,2,3-trimethylimidazolium-tetrafluoroborat (3a): $e = 340$ (30.0 g **5**, 52.2 g **6a**, 20.4 g HOAc, 47 ml HBF₄).

2-Ethyl-4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat (3b): $e = 185$ (16.3 g **5**, 32.6 g **6b**, 11.1 g HOAc, 25.5 ml HBF₄).

4,5-Dihydroimidazolium-perchlorate **4**

Allgemeine Vorschrift: Die Rohprodukte der nach Methode C oder D dargestellten Iodide **2** wurden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 1.2 Äquivv. NaClO₄ in Wasser versetzt. Feststoffe wurden abgesaugt, Öle mit Dichlormethan extrahiert, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. vom Lösemittel befreit.

4,5-Dihydro-1,3-dimethyl-2-propylimidazolium-perchlorat (4c): $c = 93.6$ (10.5 g **7b**, 2.25 g NaH, 31.9 g MeI, 13.8 g NaClO₄).

1,2-Diethyl-4,5-dihydro-3-methylimidazolium-perchlorat (4k): $d = 20.5$ (2.30 g **8a**, 3.84 g EtI, 10 ml THF, 3.01 g NaClO₄).

1-Ethyl-4,5-dihydro-3-methyl-2-(phenylmethyl)imidazolium-perchlorat (4n): $d = 27.5$ (4.79 g **8d**, 5.15 g EtI, 15 ml C₆H₆, 4.04 g NaClO₄).

1-(1,1-Dimethylethyl)-2-ethyl-4,5-dihydro-3-methylimidazolium-perchlorat (4o): $d = 27.2$ (4.20 g **8e**, 4.63 g MeI, 15 ml C₆H₆, 4.00 g NaClO₄).

2-Ethyl-4,5-dihydro-1-methyl-3-phenylimidazolium-perchlorat (4q): $d = 10.8$ (1.88 g **8f**, 1.84 g MeI, 7 ml C₆H₆, 1.59 g NaClO₄).

4,5-Dihydro-1-methyl-2-(1-methylethyl)-3-phenylimidazolium-perchlorat (4s): $d = 53.6$ (10.1 g **8h**, 9.13 g MeI, 25 ml C₆H₆, 7.88 g NaClO₄).

1-(2-Cyclohexen-1-yl)-2-ethyl-4,5-dihydro-3-methylimidazolium-perchlorat (4t): Man löste 7.00 g (62.4 mmol) **8a** und 10.2 g (63.3 mmol) 3-Brom-1-cyclohexen³⁴ bei 0°C in 25 ml Benzol. Nach 16 h bei Raumtemp. saugte man ab und erhielt 16.1 g (94%) farblose Kristalle mit Schmp. 123–130°C. 1.00 g wurde in 3 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.612 g NaClO₄ in 1 ml Wasser versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde mit 3mal 10 ml Dichlormethan extrahiert, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. vom Lösemittel befreit. Nach Umkristallisation aus Ethanol/Ethylacetat erhielt man 0.942 g **4t**.

1-Cyclohexyl-2-ethyl-4,5-dihydro-3-methylimidazolium-perchlorat (4p): Eine Lösung von 10.1 g vom Rohprodukt (Bromid) des voranstehenden Versuchs in 30 ml Essigsäure wurde 70 min mit 0.800 g 10% Pd/C bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach Entfernen der Essigsäure i. Vak. löste man in 20 ml Wasser und versetzte mit 5.90 g (48.2 mmol) NaClO₄ in 5 ml Wasser. Man

Tab. 8. Analytische Daten und Siedepunkte der 2-Alkylidenimidazolidine 1

1	Elementaranalyse						Summen- formel	Mol- masse	Sdp. (°C)/ p (Torr)
	C		H		N				
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
b	66.62	66.86	11.18	11.40	22.20	22.09	C ₇ H ₁₄ N ₂	(126.2)	72 - 74/30
c	68.52	68.61	11.50	11.70	19.98	19.59	C ₈ H ₁₆ N ₂	(140.2)	91 - 93/20
d	70.08	70.46	11.76	11.80	18.16	18.19	C ₉ H ₁₈ N ₂	(154.3)	81 - 84/15
f	68.52	68.64	11.50	11.43	19.98	19.73	C ₈ H ₁₆ N ₂	(140.2)	89 - 92/15
g	69.52	69.39	10.21	10.24	20.27	20.00	C ₈ H ₁₄ N ₂	(138.2)	82 - 83/14
h	72.24	71.31	10.91	10.94	16.85	16.87	C ₁₀ H ₁₈ N ₂	(166.3)	119 - 120/14
i	73.28	73.14	11.18	11.02	15.54	15.69	C ₁₁ H ₂₀ N ₂	(180.3)	95 - 100 ^{a)} /10 ⁻³
k	68.52	68.48	11.50	11.53	19.98		C ₈ H ₁₆ N ₂	(140.2)	76 - 77/15
l	70.08	70.34	11.76	11.88	18.16	18.06	C ₉ H ₁₈ N ₂	(154.3)	92 - 94/14
m	71.37	71.38	11.98	12.11	16.65	16.74	C ₁₀ H ₂₀ N ₂	(168.3)	103 - 104/16
n	77.18	76.86	8.97	9.08	13.85	14.14	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	(202.3)	125 - 130 ^{a)} /10 ⁻³
o	71.37	71.64	11.98	11.81	16.65		C ₁₀ H ₂₀ N ₂	(168.3)	85 - 87/14
p	74.17	73.82	11.41	11.41	14.42	14.49	C ₁₂ H ₂₂ N ₂	(194.3)	120 - 124 ^{a)} /10 ⁻³
q	76.55	76.45	8.57	8.52	14.88	14.75	C ₁₂ H ₁₆ N ₂	(188.3)	118 - 124 ^{a)} /10 ⁻³
r	77.18	77.20	8.97	8.87	13.85	13.57	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	(202.3)	123 - 129 ^{a)} /10 ⁻³
s	77.18	77.30	8.92	9.27	13.85	13.94	C ₁₃ H ₁₈ N ₂	(202.3)	126 - 135 ^{a)} /10 ⁻³

^{a)} Badtemperatur.

saugte ab, trocknete i. Vak. und erhielt nach der Umkristallisation aus Ethanol 9.58 g **4p**.

2-Alkylidenimidazolidine 1

Allgemeine Vorschrift F: Zu einer Suspension von *f* mmol 4,5-Dihydroimidazolium-Salz **2**, **3** oder **4** in ca. *f* ml THF gab man portionsweise 1.1 *f* mmol Natriumhydrid und rührte bis zum Ende der Gasentwicklung. Man filtrierte unter Stickstoff, entfernte das THF i. Vak. und destillierte aus dem festen Rückstand (bei **1a** und **b** über eine kurze Vigreux-Kolonnen). Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse von **1** sind in Tab. 3, Analysenwerte und Siedepunkte in Tab. 8, NMR-Daten in Tab. 3, 9 und 10 angegeben.

1,3-Dimethyl-2-methylenimidazolidin (1a): *f* = 62.0 (12.4 g **3a**, 1.64 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (≥ 3.6). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 112 (81, M⁺).

2-Ethyliden-1,3-dimethylimidazolidin (1b): *f* = 30.0 (6.42 g **3b**, 0.792 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 126 (91, M⁺), 125 (100, M - H).

1,3-Dimethyl-2-propylidenimidazolidin (1c): *f* = 43.0 (10.4 g **4c**, 1.14 g NaH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (43, M⁺), 139 (26, M - H), 125 (100, M - Me).

1,3-Dimethyl-2-(2-methylpropyliden)imidazolidin (1d): *f* = 2.98 (0.811 g **2d**, 0.079 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1643 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 154 (17, M⁺), 153 (8, M - H), 139 (100, M - Me).

1,3-Dimethyl-2-(phenylmethyliden)imidazolidin (1e): *f* = 14.4 (4.35 g **2e**, 0.380 g NaH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 188 (52, M⁺).

1,3-Dimethyl-2-(1-methylethyliden)imidazolidin (1f): 19.0 (5.09 g **2f**, 0.502 g NaH, 10 ml THF und 10 ml Dichlormethan, 90 min 50°C). — IR (Film): $\nu = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 140 (64, M⁺), 139 (100, M - H).

2-Cyclopropyliden-1,3-dimethylimidazolidin (1g): *f* = 46.3 (12.3 g **2g**, 1.22 g NaH, 5 h Rückfluß). — IR (Film): $\nu = 1760 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 139 (22, M + H), 138 (3, M⁺).

2-Cyclopentyliden-1,3-dimethylimidazolidin (1h): *f* = 22.0 (6.47 g **2h**, 0.581 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1660 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 166 (33, M⁺), 165 (77, M - H).

2-Cyclohexyliden-1,3-dimethylimidazolidin (1i): *f* = 31.0 (9.55 g **2i**, 0.818 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 180 (8, M⁺), 179 (9, M - H).

1-Ethyl-2-ethyliden-3-methylimidazolidin (1k): *f* = 12.0 (2.89 g **4k**, 0.317 g NaH).

Tab. 9. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80 MHz) bestimmte chemische Verschiebungen δ_{H} [ppm] und in Klammern Multiplizitäten und Kopplungskonstanten J [Hz] der 2-Alkylidenimidazolidine **1** in C_6D_6 . Die fehlenden Daten sind in Tab. 3 aufgelistet

1	4-H	5-H	$\text{R}^{2\text{a}}$	$\text{R}^{2\text{b}}$	R^1	
a	2.73 (s) ^{a)}		2.98 (s) ^{b)}	2.98 (s) ^{b)}		
b	2.83 (m _c)		1.91 (d, 6.8)	3.46 (q)		
c	2.83 (m _c)		2.27 (dq), 1.09 (t, 7.3)	3.27 (t, 6.7)		
d	2.83 (m _c)		2.80 (dsept), 1.18 (d, 6.4)	3.24 (d, 8.9)		
e	2.80 (m _c)		7.0 - 7.3 (m)	4.63 (s)		
f	2.82 (s)		1.90 (s)	1.90 (s)		
g	2.80 (s)		1.28 (s)	1.28 (s)		
h	2.77 (s)		2.40 (m _c), 1.65 (m _c)	2.40 (m _c), 1.65 (m _c)		
i	2.85 (s)		1.5 - 2.2 (m)	1.5 - 2.2 (m)		
k	E	2.8 (m _c)	1.86 (d, 6.9)	3.51 (q)	0.97 (t, 7.2)	
	Z	2.77 (m _c)	3.47 (q, 6.9)	1.81 (d)	1.02 (t, 7.1)	
l	E	2.8 (m _c)	2.22 (dq), 1.11 (t, 7)	3.32 (t, 6.6)	1.00 (t, 7.0)	
	Z	2.74 (m _c)	1.00 (t, 7.2)	2.15 (dq), 1.10 (t, 7)	0.98 (t, 7)	
m	E	2.8 (m _c)	c), 1.2 (d, 6)	3.40 (d, 8.5)	0.9 (t, 7)	
	Z	2.80 (m _c)	3.36 (d, 8.7)	c), 1.28 (d, 6.3)	0.91 (t, 7.0)	
n	E	2.8 (m _c)	6.7 - 7.4 (m)	4.46 (s)	0.96 (t, 7.0)	
	Z	2.82 (m _c)	4.42 (s)	6.7 - 7.4 (m)	0.89 (t, 7.0)	
o	E	2.84 (m _c)	1.86 (d, 7.0)	3.78 (q)	1.29 (s)	
	Z	2.8 (m _c)	4.00 (d, 6.8)	1.95 (d)	1.22 (s)	
p	E	2.8 (m _c)	1.91 (d, 6.9)	3.44 (q)	1.0 - 2.0	
	Z	2.85 (m _c)	3.42 (q, 7.0)	1.91 (d)	1.0 - 2.0	
q	Z	2.63 (m _c)	3.27 (m _c)	1.52 (d, 6.8)	3.71 (q)	6.7 - 7.5 (m)
r	Z	2.69 (m _c)	3.28 (m _c)	1.89 (dt), 0.99 (q, 7.2)	3.62 (t, 6.5)	6.7 - 7.5 (m)
s		2.66 (m _c)	3.28 (m _c)	1.57 (s)	1.92 (s)	6.7 - 7.5 (m)

^{a)} Lit.⁴⁾ 2.57 ppm. — ^{b)} Lit.⁴⁾ 2.97 ppm. — ^{c)} Signal nicht eindeutig zuzuordnen.

1-Ethyl-3-methyl-2-propylidenimidazolidin (1l): $f = 16.0$ (4.52 g **2l**, 0.422 g NaH). — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (52, M^+), 153 (30, $\text{M} - \text{H}$), 139 (100, $\text{M} - \text{Me}$), 126 (14, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$).

1-Ethyl-3-methyl-2-(2-methylpropyliden)imidazolidin (1m): $f = 3.50$ (1.04 g **2m**, 0.092 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 168 (17, M^+), 153 (100, $\text{M} - \text{Me}$), 140 (36, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$).

1-Ethyl-3-methyl-2-(phenylmethylen)imidazolidin (1n): $f = 22.5$ (6.81 g **4n**, 0.594 g NaH).

1-(1,1-Dimethylethyl)-2-ethyliden-3-methylimidazolidin (1o): $f = 25.0$ (6.72 g **4o**, 0.660 g NaH). — MS (70 eV): m/z (%) = 168 (42, M^+), 112 (81, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 111 (100, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$).

1-Cyclohexyl-2-ethyliden-3-methylimidazolidin (1p): $f = 17.0$ (5.01 g **4p**, 0.449 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1647 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 194 (33, M^+), 193 (14, $\text{M} - \text{H}$), 112 (100, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}$).

2-Ethyliden-1-methyl-3-phenylimidazolidin (1q): $f = 30.0$ (9.49 g **2q**, 0.792 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1663 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 188 (56, M^+), 187 (100, $\text{M} - \text{H}$).

1-Methyl-3-phenyl-2-propylidenimidazolidin (1r): $f = 43.0$ (14.2 g **2r**, 1.14 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1651 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 202 (36, M^+), 201 (26, $\text{M} - \text{H}$), 187 (100, $\text{M} - \text{Me}$).

Tab. 10. In den $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (20.1 MHz) bestimmte chemische Verschiebung δ_{C} der 2-Alkylidenimidazolidine **1** in C_6D_6 . Die Signale von Phenyl- bzw. Alkylgruppen sind in der Reihenfolge *i*, *o*, *m*, *p* bzw. 1', 2', 3' usw. aufgelistet. Alle Signale zeigten die erwartete Multiplizität in den Off-resonance-Spektren. Die fehlenden Werte sind in Tab. 3 aufgeführt

1	Imidazolidin				2-Substituent		N-R ¹
	C-2	C-4	C-5	=C	R ^{2a}	R ^{2b}	
a	159.3	50.3	50.3	51.8			
b	155.8	51.7	52.9	68.1	11.9		
c	154.6	51.7	52.9	77.4	20.1, 17.3		
d	153.4	51.5	52.7	84.5	25.6, 26.2		
e	157.1	50.5	52.2	76.3	140.2, 127.8, 127.2, 121.4		
f	154.2	52.8	52.8	84.1	20.5	20.5	
g	146.3	51.4	51.4	94.2	2.1	2.1	
h	148.9	53.8	53.8	88.9	31.5, 28.4	31.5, 28.4	
i	153.0	52.6	52.6	93.7	30.8, 29.0, 27.7	30.8, 29.0, 27.7	
k	E 154.6	53.0	48.1	67.8		12.2 ^{a)}	12.0 ^{a)}
	Z 154.4	51.7	49.9	68.5	12.2		12.2
l	E 153.4	53.0	48.0	77.1		20.2, 17.4	12.1
	Z 153.2	51.8	49.3	77.8	20.2, 17.0		12.3
m	E 152.0	52.9	47.7	84.2		25.7, 26.3	11.8
	Z 151.9	51.5	49.1	85.0	25.9, 25.9		12.1
n	E 155.9	52.2	47.1	76.4		140.4, 127.1, 127.8, 121.2	11.8
	Z 155.7	50.4	48.7	77.1	140.4, 126.8, 127.8, 121.5		12.0
o	E 152.9	52.7	45.3	73.8		13.3	27.5
	Z 153.0	51.2	44.9	84.0	15.9		28.4
p	E 152.7	53.1	42.5	66.9		12.2	28.9, 26.4, 26.6
	Z 153.2	51.6	42.6	67.9	12.2		29.0, 26.3, 26.6
q	Z 149.4	51.4 ^{a)}	51.6 ^{a)}	75.0	13.9		120.4, 128.9, 121.2
r	Z 148.5	51.4 ^{a)}	51.7 ^{a)}	83.6	21.9, 16.0		120.6, 128.9, 121.4
s	148.9	52.6	51.7	95.1	21.3	19.7	119.2, 128.8, 120.1

^{a)} Zuordnung unsicher.

1-Methyl-2-(1-methylethyliden)-3-phenylimidazolidin (1s): *f* = 28.0 (9.25 g **2s**, 0.739 g NaH). — IR (Film): $\nu = 1684 \text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS (70 eV): m/z (%) = 202 (47, M⁺), 201 (73, M — H).

2,2'-(1,3-Propandiyl)bis(4,5-dihydro-1,3-dimethylimidazolium)-dichlorid (12): Man löste 1.12 g (10.0 mmol) **1a** unter Stickstoff in 5 ml trockenem Dichlormethan. Nach 36 h bei Raumtemp. saugte man ab und kristallisierte aus Ethanol um. Man trocknete bei 80°C/

10^{-3} Torr über P_4O_{10} und erhielt 1.13 g (73%) **12** mit Schmp. 229–231°C. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, D_2O , Natrium-3-(trimethylsilyl)-[D₄]propionat = 0 ppm): $\delta = 1.90$ (m_s, 2-CH₂), 2.79 (m_s, 1,3-CH₂), 3.12 (s, 4N-CH₃), 3.84 (s, 4N-CH₂). — IR (KBr): $\nu = 1628 \text{ cm}^{-1}$ (C=N).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_4$ (309.3) Ber. C 50.49 H 8.47 N 18.11
Gef. C 50.02 H 8.54 N 17.85

pK-Messungen

0.2 M Lösungen von wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure in Acetonitril wurden stets frisch bereitet und innerhalb 2 h verwendet. Lösungen von etwa 1 mmol Substanz und 1 mmol Anilin in 20 ml Acetonitril wurden unter Stickstoff hergestellt und titriert. Die Messungen wurden bei $22 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Vor jeder Meßreihe wurde eine Eichgerade aus den Differenzwerten für Triethylamin ($pK_A = 18.5^{18}$)/Anilin ($pK_A = 10.6^{18}$) und 1,1,3,3-Tetramethylguanidin ($pK_A = 23.3^{18}$)/Anilin aufgestellt.

CAS-Registry-Nummern

1a: 68738-47-6 / **1b:** 109153-21-1 / **1c:** 109153-22-2 / **1d:** 109153-23-3 / **1e:** 91556-65-9 / **1f:** 109153-24-4 / **1g:** 109153-25-5 / **1h:** 109153-26-6 / **1i:** 109153-27-7 / **(E)-1k:** 109153-28-8 / **(Z)-1k:** 109153-37-9 / **(E)-1l:** 109153-29-9 / **(Z)-1l:** 109153-38-0 / **(E)-1m:** 109153-30-2 / **(Z)-1m:** 109153-39-1 / **(E)-1n:** 109153-31-3 / **(Z)-1n:** 109153-40-4 / **(E)-1o:** 109153-32-4 / **(Z)-1o:** 109153-41-5 / **(E)-1p:** 109153-33-5 / **(Z)-1p:** 109182-06-1 / **(Z)-1q:** 109153-34-6 / **(Z)-1r:** 109182-05-0 / **1s:** 109153-35-7 / **2d:** 109152-92-3 / **2e:** 95467-25-7 / **2f:** 109152-93-4 / **2g:** 109152-94-5 / **2h:** 109152-95-6 / **2i:** 109152-96-7 / **2l:** 109152-97-8 / **2m:** 109152-98-9 / **2q:** 109152-99-0 / **2r:** 109153-13-1 / **2s:** 109153-42-6 / **3a:** 109153-00-6 / **3b:** 109153-02-8 / **4c:** 109153-04-0 / **4k:** 109153-06-2 / **4n:** 109153-08-4 / **4o:** 109153-10-8 / **4p:** 109153-20-0 / **4q:** 109153-12-0 / **4s:** 109153-15-3 / **4t:** 109153-17-5 / **4t · Br⁻:** 109153-18-6 / **5a:** 110-70-3 / **6a:** 78-39-7 / **6b:** 115-80-0 / **7a:** 930-52-9 / **7b:** 15450-05-2 / **7c:** 76500-88-4 / **7d:** 59-98-3 / **7e:** 930-52-9 / **7f:** 109152-85-4 / **7g:** 109152-87-6 / **7h:** 40029-86-5 / **8a:** 109152-88-7 / **8b:** 109152-89-8 / **8c:** 109152-90-1 / **8d:** 65248-65-9 / **8e:** 93111-61-6 / **8f:** 13670-24-1 / **8g:** 109152-91-2 / **8h:** 61047-12-9 / **9b:** 57583-92-3 / **9e:** 39739-60-1 / **9f:** 77570-14-0 / **9g:** 109152-86-5 / **10a:** 24424-63-3 / **10b:** 1664-40-0 / **12:** 109153-36-8 / $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$: 107-15-3 / 3-Brom-1-cyclohexen: 1521-51-3

¹⁾ D. Borrmann, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 74, S. 340, Thieme, Stuttgart 1968.

²⁾ M. W. Anderson, R. F. C. Jones, J. Saunders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 282; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1995.

³⁾ H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* **94** (1961) 3109.

⁴⁾ P. P. Ponti, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *Inorg. Chem.* **18** (1973) 873.

⁵⁾ W. Kantlehner, in *Advances in Organic Chemistry* (E. C. Taylor, Hrsg.), Vol. 9, *Iminium Salts in Organic Chemistry* (H. Böhme, H. G. Viehe, Hrsg.), Part 2, S. 321, Wiley, New York 1979.

⁶⁾ E. C. Taylor, W. A. Ehrhart, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 1108.

⁷⁾ J. A. King, F. H. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1774.

⁸⁾ S. R. Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 852.

⁹⁾ P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1950**, 859.

¹⁰⁾ W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angew. Chem.* **78** (1966) 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 875.

¹¹⁾ N. Murai, M. Komatsu, T. Yagii, H. Nishihara, Y. Ohshiro, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 847.

¹²⁾ C. F. Hobbs, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 918.

¹³⁾ G. Isaksson, J. Sandström, I. Wennerbeck, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2233; H. O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* **7** (1973) 295.

¹⁴⁾ D. M. Grant, B. V. Cheney, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 5315.

¹⁵⁾ C. Reichardt, N. Gamon, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1746.

¹⁶⁾ H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2874; ¹H-NMR (C_6D_6 , Vinyl-H): **14a:** $\delta = 3.40$, **14b:** $\delta = 2.54$, Lit.⁴⁾ **14a:** $\delta = 3.15$, **1a:** $\delta = 2.97$.

¹⁷⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.

¹⁸⁾ J. S. Fritz, *Anal. Chem.* **25** (1953) 407; I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni jr., in *Treatise on Analytical Chemistry* (I. M. Kolthoff, P. J. Elving, Hrsg.), 2. Aufl., Part 1, Vol. 2, S. 239 und S. 349, Wiley, New York 1979.

¹⁹⁾ R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K. P. P. Hunte, H. J. Robbins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 89.

²⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlein, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3081.

²¹⁾ A. Pinner, *die Imidoäther und ihre Derivate*, R. Oppenheim, Berlin 1892.

²²⁾ A. Ostrogovich, G. Gheorghiu, *Gazz. Chim. Ital.* **62** (1932) 318.

²³⁾ Ethylester: J. B. Cloke, E. C. Knowles, R. J. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 2547.

²⁴⁾ S. M. McElvain, R. E. Starn jr., *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4571.

²⁵⁾ K. Wegner, W. Schunack, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **309** (1976) 391.

²⁶⁾ H. C. Chitwood, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 2224.

²⁷⁾ A. J. Hill, S. R. Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 822.

²⁸⁾ V. I. Frolov, P. S. Belov, L. G. Safina, *Izv. Vyssh. Uchben. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **23** (1980) 1185 [*Chem. Abstr.* **94** (1981) 83411z].

²⁹⁾ S. R. Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 3195.

³⁰⁾ ^{30a)} BASF AG (H. Hagen, F. Becke, Erf.), D.O.S. 2132079 (11.1.73) [*Chem. Abstr.* **78** (1973) P97699f]. — ^{30b)} Z. T. Fomum, P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 706; S. R. Landor, P. D. Landor, Z. T. Fomum, G. W. P. Mpango, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2289.

³¹⁾ G. Levesque, J.-C. Gressier, M. Proust, *Synthesis* **1981**, 963.

³²⁾ A. Sonn, US-Pat. 2149473 [*Chem. Abstr.* **33** (1939) 4380]; W. Klarer, E. Urech, *Helv. Chim. Acta* **27** (1944) 1762.

³³⁾ K. Körmendy, *Acta Chim. Hung.* **17** (1958) 255 [*Chem. Abstr.* **55** (1961) 4414f].

³⁴⁾ M. C. Ford, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2240.

[96/87]