

Neue Heterocyclisierungen mit Isocyaniden 2,3-Diiminopyrrole; 4,5-Diiminoimidazole und 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazine

Lilly Capuano^{a*}, Birgit Dahm^a, Volker Port^a, Rudolf Schnur^a und Volker Schramm^b

Fachbereich 13.2, Organische Chemie der Universität des Saarlandes^a,
Fachbereich 11.4, Kristallographie der Universität des Saarlandes^b,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 29. Juli 1987

Die Imidoalketenimine **1** bzw. die im Grundsystem mit **1** isomeren Vinylcarbodiimide **6** addieren Isocyanide zu den 2,3-Diiminopyrrolen **3**, die noch nicht beschrieben sind. Analog werden aus den Imidoalketeniminiden **12** und Isocyaniden die bisher noch nicht bekannten 4,5-Diiminoimidazole **13** gebildet. Die Imidazolsynthese durch Bildung der 1,5- und 4,5-Bindungen ist neu. — Ein erstmalig isoliertes Divinylcarbodiimid **8** reagiert mit Isocyaniden spontan in einer bisher noch nicht beobachteten Cyclodehydrogenierung zu dem neuen 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazin-Ring **10**, dessen Struktur durch Röntgenstrahlbeugungsanalyse belegt wird.

New Heterocyclizations with Isocyanides. — 2,3-Diiminopyrroles; 4,5-Diiminoimidazoles and 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazines

Isocyanides add to the imidoalketenimine **1** or the vinylcarbodiimides **6**, which in the parent system are isomeric with **1**, to give the 2,3-diiminopyrroles **3**. These have not yet been described. Similarly, from isocyanides and the imidoalketeniminide **12** the hitherto unknown 4,5-diiminoimidazoles **13** are obtained. Imidazole syntheses by formation of the 1,5- and the 4,5-bonds have not yet been reported. — A divinylcarbodiimide **8** has been first isolated. This readily reacts with isocyanides in a novel cyclodehydrogenation to afford the new 1*H*-pyrrolo[2,3-*b*]pyrazine ring **10** the structure of which is confirmed by X-ray diffraction analysis.

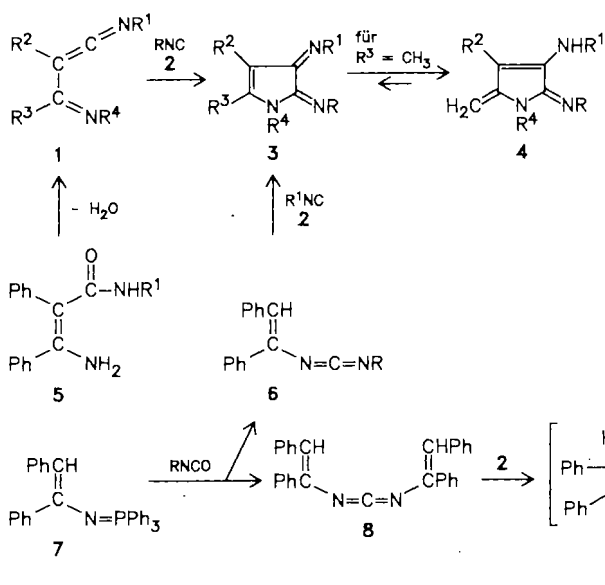
Vor einiger Zeit wurde über die Darstellung von 2,3-Pyrroldionen und 2,3-Diiminofuranen durch den Einbau des Isocyanidkohlenstoffs in Acylheterocumulene berichtet¹⁾. Das Syntheseprinzip wird im folgenden zu einem einfachen Darstellungsverfahren der noch nicht bekannten Titelsubstanzen ausgebaut.

1. 2,3-Diiminopyrrole bzw. Tautomere

a) Als CumulenkompONENTEN bieten sich zunächst die Imidoalketenimine **1** an. Der leicht zugängliche 3-Imino-2-(iminomethylen)butansäure-ethylester **1a**²⁾ reagiert mit Isocyanid **2** spontan zu einem nahezu schwarzen kristallinen

1:1-Addukt, das indessen auf Grund des IR- [NH-Bande bei 3360, zwei CO-Banden bei 1690 (s) und 1660 cm⁻¹ (w)] und ¹H-NMR-Spektrums [CDCl₃, 2/3 NH- bei δ = 6.58; 1/3 CH₃-Signal bei 1.98 neben Methylensignalen bei 4.03 und 5.10] aus nur wenig 2,3-Diiminopyrrol **3a** neben dem Alkyliden-amin-Tautomeren **4** besteht. „Echte“ 2,3-Diiminopyrrole **3b,c** erhält man, wenn man die bisher noch nicht beschriebenen, am Imidoalketenkohlenstoff aromatisch substituierten, am Imidoalketenstickstoff unsubstituierten Imidoalketenimine **1b,c** — dargestellt durch Dehydratisierung von 3-Aminoacrylamiden **5** — in situ mit Isocyaniden umsetzt^{3,4)}. Die Diiminopyrrole **3b,c** sowie auch die weiter unten be-

Schema 1



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R bzw. R ¹
1a	Ph	CO ₂ Et	Me	2,6-Xyl	2a 2,6-Xyl
b	2,6-Xyl	Ph	Ph	H	b <i>t</i> -Bu
c	4-Tol	Ph	Ph	H	c Ph

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	R ¹
3a, 4	Ph	CO ₂ Et	Me	2,6-Xyl	2,6-Xyl	5a 2,6-Xyl
3b	4-Tol	Ph	Ph	H	<i>t</i> -Bu	b 4-Tol
3c	2,6-Xyl	Ph	Ph	H	Ph	R
3d	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	H	Ph	
3e	<i>t</i> -Bu	Ph	Ph	H	4-Tol	6a Ph
						b 4-Tol

10a: R¹ = 2,6-Xyl
b: R¹ = *t*-Bu

schriebenen Vertreter der Reihe besitzen ähnlich wie **4** sehr dunkle Farbe. Sie sind im IR-Spektrum durch die NH-Bande bei 3300–3330 und ein Muster von zwei bis drei Banden um 1615 (C=N), 1590 bzw. 1580 cm^{-1} , im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch das NH-Signal bei $\delta = 6.48\text{--}6.53$ charakterisiert.

b) Alternativ ist auch der Einbau des Isocyanidkohlensstoffes in die Vinylcarbodiimide **6** möglich, die sich von **1** im Grundgerüst formal nur durch die Stellung eines Stickstoffs unterscheiden. Die Verbindungen **6** wurden kürzlich als Produkte der Wittig-Reaktion von (Vinylimino)phosphoran **7** mit Isocyanat erhalten⁵. Führt man diese Wittig-Reaktion in Gegenwart von Isocyaniden durch, so reagiert das primär gebildete **6** in situ zu den Diiminopyrrolen **3c–e** weiter.

2. Divinylcarbodiimid und 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazine

Die fraktionierte Umkristallisation der nach 1b) dargestellten 2,3-Diiminopyrrole liefert stets geringe Mengen schwerlöslicher roter Nebenprodukte, die in den Spektren durch das Fehlen von NH-Signalen auffallen. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse werden sie als Derivate des noch nicht bekannten 1*H*-Pyrrolo[2,3-*b*]pyrazin-Rings **10** ge-

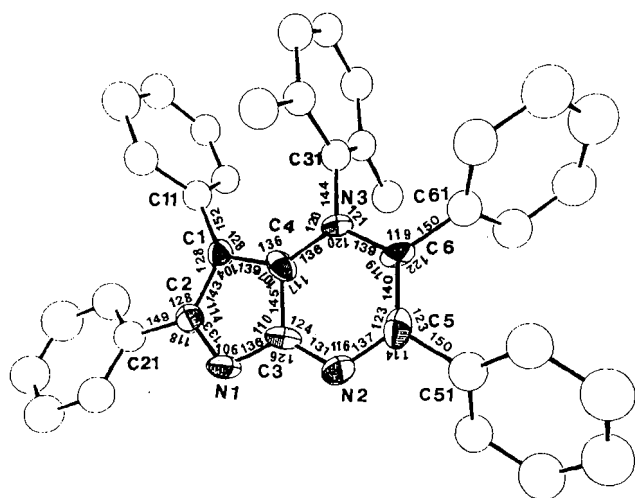


Abb. 1. ORTEP-Plot von **10a** mit Abständen (pm) und Winkeln ($^\circ$) der Nicht-Phenylatome

Tab. 1. Atomparameter von **10a**. $U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

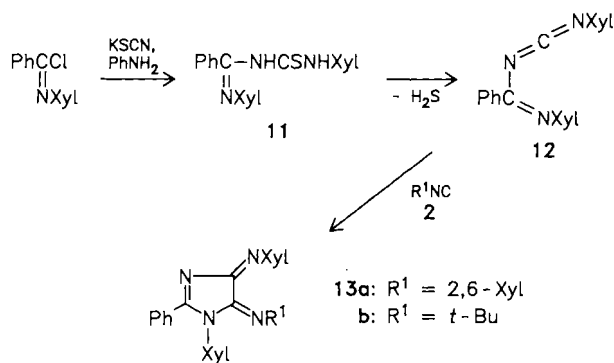
Atom	x	y	z	U_{eq}
C 1	-.1504(9)	.1469(6)	.125(1)	.036(8)
C 2	-.198(1)	.1446(6)	-.001(1)	.039(9)
N 1	-.1377(9)	.1218(5)	-.093(1)	.040(7)
C 3	-.046(1)	.1088(6)	-.034(1)	.041(9)
C 4	-.151(1)	.1243(6)	.104(1)	.039(8)
N 2	.0369(9)	.0875(5)	-.091(1)	.042(7)
C 5	.122(1)	.0791(6)	-.012(1)	.046(10)
C 6	.123(1)	.0910(6)	.122(1)	.039(8)
N 3	.0335(8)	.1135(4)	.1789(9)	.033(6)
	x	y	z	U
C11	-.196(1)	.1703(6)	.251(1)	.039(3)
C12	-.156(1)	.2249(6)	.307(1)	.042(3)
C13	-.198(1)	.2446(7)	.425(1)	.051(4)
C14	-.278(1)	.2101(7)	.488(2)	.059(4)
C15	-.321(1)	.1551(7)	.430(2)	.052(4)
C16	-.280(1)	.1357(6)	.309(1)	.046(4)
C21	-.303(1)	.1657(6)	-.040(1)	.044(4)
C22	-.352(1)	.2097(8)	.033(2)	.069(5)
C23	-.450(2)	.2318(9)	-.012(2)	.088(6)
C24	-.492(1)	.2078(8)	-.130(2)	.073(5)
C25	-.442(1)	.1647(7)	-.202(2)	.068(5)
C26	-.346(1)	.1432(7)	-.157(1)	.055(4)
C35	-.038(1)	.1007(6)	.529(1)	.046(4)
C36	-.031(1)	.0852(6)	.397(1)	.039(3)
C37	.139(1)	.2260(7)	.276(1)	.054(4)
C38	-.087(1)	.0284(6)	.343(1)	.037(4)
C51	.218(1)	.0597(6)	-.084(1)	.050(4)
C52	.243(1)	.0901(7)	-.202(1)	.053(4)
C53	.335(1)	.0718(8)	-.271(2)	.072(5)
C54	.395(1)	.0272(8)	-.220(2)	.078(5)
C55	.368(1)	.0036(8)	-.107(2)	.073(5)
C56	.276(1)	.0114(7)	-.035(2)	.059(4)
C61	.217(1)	.0821(6)	.206(1)	.043(3)
C62	.310(1)	.1195(7)	.181(2)	.062(4)

kennzeichnet (siehe Exp. Teil). Auf der Suche nach einer potentiellen Vorstufe von **10** läßt sich aus rohem Vinylcarbodiimid **6** chromatographisch eine kristalline Beimengung isolieren, der die Struktur des symmetrischen Divinylcarbodiimids **8** zugeschrieben wird (im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei gleichwertige Vinylprotonen bei $\delta = 6.30$). Divinylcarbodiimide sind noch nicht beschrieben. Es ist denkbar, daß das neben **6** in situ gebildete **8** seinerseits mit dem vorgelegten Isocyanid zu einem intermediären 3,4-Dihydro-3-imino-2-(vinylimino)-2*H*-pyrrol **9** weiterreagiert, und daß dieses sich in einer intramolekularen Cyclodehydrogenierung (Valenzisomerisierung gefolgt von Dehydrierung) zu **10** stabilisiert. Setzt man isoliertes Divinylcarbodiimid mit Isocyanid um, so erhält man **10** in guter Ausbeute (Schema 1).

3,4-Diiminoimidazole

Das Imidoylcarbodiimid **12** – dargestellt durch H_2S -Abspaltung aus dem Imidoylthioharnstoff **11** – geht mit Isocyaniden eine [4 + 1]-Cyclisierung zu den 4,5-Diiminoimidazolen **13** ein (Schema 2). Diese sind nur mehr orangegelb bis rot. Der Aufbau des Imidazolrings durch die gleichzeitige Bildung der 1,5- und 4,5-Bindungen ist noch nicht beschrieben.

Schema 2



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmp.-Apparat Gallenkamp. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — IR-Spektren: Beckman IR-4230. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 90 und AM 400. — Massenspektren: Varian MAT 311, 70 eV.

4-Anilino-2,5-dihydro-1-(2,6-dimethylphenyl)-5-(2,6-dimethylphenylimino)-2-methylen-3-pyrrolcarbonsäure-ethylester (**4**): Der aus 1.8 g (4.9 mmol) 2-(2,6-Dimethylphenyl)-2,5-dihydro-3-methyl-5-(phenylimino)isothiazol erzeugte 3-[[2,6-Dimethylphenyl]imino]-2-(phenyliminomethylen)butansäure-ethylester (**1a**)²⁾ wird ohne Reinigung in 10 ml Xylol unter Rühren mit 0.50 g (3.8 mmol) 2,6-Dimethylphenylisocyanid (**2a**) versetzt. Es wird noch 12 h weitergerührt. Die rote Lösung wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand durch Anreiben mit wenig Ether kristallisiert und abgesaugt. Ausb. 0.80 g (45%) tiefweinrote bis schwarze, derbe Kristalle, Schmp. 139°C (aus Hexan oder 2-Propanol). — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3360 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}} = 1690 \text{ (s)}$ und 1660 (w) ; weitere charakteristische Banden: 1610 (s); 1585 (w). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.62\text{--}7.19$ (m, arom. H); 6.58 (2/3 NH); 5.10 und 4.03 (je 2/3 H, zusammen 2/3 CH₂); 3.89 und 3.59 (2 q, zusammen CH₂); 2.21 (2 CH₃); 2.06 (2 CH₃); 1.98 (1/3 CH₃); 0.88 (t, CH₃).

C₃₀H₃₁N₃O₂ (465.6) Ber. C 77.39 H 6.71 N 9.09
Gef. C 77.11 H 6.68 N 8.99
Molekülpeaks 465, 467 (MS)

3-Amino-N-(2,6-dimethylphenyl)-2,3-diphenylacrylamid (**5a**): Die Mischung von 1.72 g (5.0 mmol) 2-Benzoyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenylacetamid⁴⁾ in 50 ml Benzol, 4.0 ml konz. Ammoniaklösung und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure wird 4 h am Wasserabscheider gekocht. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit 4 ml Ethanol verrührt, abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.78 g (45%), Schmp. 182.5°C. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3420$; $\nu_{\text{CO}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$.

C₂₃H₂₂N₂O (342.4) Ber. C 80.67 H 6.48 N 8.18
Gef. C 80.70 H 6.38 N 8.09

3-Amino-N-(4-methylphenyl)-2,3-diphenylacrylamid (**5b**): Dargestellt analog **5a** aus 1.65 g (5 mmol) 2-Benzoyl-N-(4-methylphenyl)-2-phenylacetamid⁴⁾. Ausb. 1.10 g (67%), Schmp. 153.5°C. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3400$; $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$.

C₂₂H₂₀N₂O (328.4) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53
Gef. C 80.57 H 6.12 N 8.60

(1,2-Diphenylvinyl)phenylcarbodiimid (**6a**) und Bis(1,2-diphenylvinyl)carbodiimid (**8**): Die Mischung von 2.28 g (5.0 mmol) [(1,2-Diphenylvinyl)imino]triphenylphosphoran (**7**)⁶⁾ und 0.60 g (5.0 mmol) Phenylisocyanat in 40 ml Benzol wird 12 h gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand 6mal mit Hexan verrieben. Die Hexanextrakte hinterlassen nach Eindampfen i. Vak. 0.95 g (64%) **6a**, nach chromatographischer Reinigung identifiziert auf Grund der IR-Spektren mit authent. **6a**⁵⁾. Das nach der Hexanextraktion ungelöst zurückbleibende Gemisch aus Triphenylphosphanoxid, Triphenylphosphanimid und **8** wird chromatographisch getrennt (Kieselgel/Dichlormethan). Der Eindampfrückstand der 1. Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus Ethanol 0.14 g (9%) Kristalle von **8**, Schmp. 134°C. — IR: $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{N}} = 2220 \text{ cm}^{-1}$. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.02\text{--}7.79$ (aromat. H, m); 6.30 (2 CH).

C₂₉H₂₂N₂ (398.5) Ber. C 87.41 H 5.56 N 7.06
Gef. C 87.11 H 5.59 N 7.15
Molekülmasse 398 (MS)

4,5-Diphenyl-2,3-pyrroldiimine **3b**–**e**

a) *Allgemeine Arbeitsvorschrift AV1*: Zu der Lösung von 3.0 mmol **5** in 10 ml Dichlormethan werden unter Rühren 1.30 g (5.0

mmol) Triphenylphosphan, 0.50 g (5.0 mmol) Triethylamin, 0.80 g (5.0 mmol) Tetrachlormethan⁷⁾ und dann 3.0 mmol Isocyanid gegeben. Es wird 12 h weitergerührt, bis im IR-Spektrum die Isocyanid- und Ketenimin-Banden bei 2070 bzw. 2040 cm^{-1} verschwunden sind. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand dreimal mit je 50 ml Petrolether verrieben. Die vereinigten Petroletherextrakte werden i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert nach Verreiben mit Hexan und 12 h Kühlen bei -10°C .

b) *Allgemeine Arbeitsvorschrift AV2*: Die Mischung von 2.28 g (5.0 mmol) **7**⁶⁾ und 5.0 mmol Isocyanat in 40 ml Benzol wird 12 h und nach Zugabe von 5.0 mmol Isocyanid noch weitere 12 h gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand, wie jeweils beschrieben, aufgearbeitet.

*N*³-*tert*-Butyl-*N*²-(4-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2,3-pyrroldiimin (**3b**): Dargestellt nach AV1 aus 0.99 g **5b** und 0.25 g *tert*-Butylisocyanid (**2b**). Ausb. 0.83 g (70%) permanganatfarbene derbe Kristalle, Schmp. 177°C (aus Hexan). Die Lösungen sind violett. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3308 \text{ cm}^{-1}$; weitere charakteristische Banden bei 1615 und 1590. — ¹H-NMR [(CD₃)₂SO]: $\delta = 7.17\text{--}7.66$ (aromat. H, m); 6.53 (NH); 2.34 (CH₃); 1.11 (3 CH₃).

C₂₇H₂₇N₃ (393.5) Ber. C 82.41 H 6.92 N 10.68
Gef. C 82.17 H 6.79 N 10.84
Molekülmasse 393 (MS)

*N*³-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*²-4,5-triphenyl-2,3-pyrroldiimin (**3c**)

a) Dargestellt nach AV1 aus 1.03 g **5a** und 0.31 g Phenylisocyanid (**2c**). Ausb. 0.70 g (54%) dunkelweinrote bis schwarze, derbe Kristalle, Schmp. 168°C (aus Hexan oder 2-Propanol). Die Lösungen sind weinrot. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$; Bandenmuster bei 1610 mit Schulter bei 1615; 1590; 1580. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.66\text{--}8.04$ (aromat. H, m); 6.53 (NH); 2.01 (2 CH₃).

C₃₀H₂₅N₃ (427.5) Ber. C 84.28 H 5.89 N 9.83
Gef. C 84.19 H 5.95 N 9.87
Molekülpeaks 427, 429 (MS)

b) Dargestellt nach AV2 aus 7, 0.60 g Phenylisocyanat und 0.66 g **2a**. Der Eindampfrückstand wird chromatographiert (Kieselgel/Essigester). Die 1. Fraktion liefert nach Eindampfen i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus 2-Propanol 0.99 g (46%) **3c**, IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **3c**.

1-(2,6-Dimethylphenyl)-2,3,6,7-tetraphenyl-1H-pyrrolo[2,3-*b*]-pyrazin (**10a**)

a) Der Eindampfrückstand der 2. Fraktion der chromatographischen Reinigung von **3c** nach b) liefert nach Umkristallisieren aus Essigester 0.11 g (4%) leuchtend rote Würfel, Schmp. 281°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.60\text{--}7.77$ (aromat. H, m); 1.89 (2 CH₃).

C₃₈H₂₉N₃ (527.7) Ber. C 86.50 H 5.54 N 7.96
Gef. C 86.52 H 5.56 N 7.98
Molekülmasse 527 (MS)

b) Die Mischung von 130 mg **8** und 43 mg **2a** (je 0.33 mmol) in 30 ml Benzol wird 1 Woche bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand chromatographiert (Kieselgel/Dichlormethan). Die am Start verbleibende rote Zone wird mit Essigester eluiert. Nach Eindampfen des Eluats i. Vak. Ausb. 80 mg (46%) **10a**, IR-identisch mit dem bei a) beschriebenen **10a**.

*N*³-*tert*-Butyl-*N*²-4,5-triphenyl-2,3-pyrroldiimin (**3d**) und 1-*tert*-Butyl-2,3,6,7-tetraphenyl-1H-pyrrolo[2,3-*b*]pyrazin (**10b**): Dargestellt nach AV2 aus 7, 0.60 g Phenylisocyanat und 0.42 g **2b**. Der Eindampfrückstand wird in Ethanol aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.86 g (45%) nahezu schwarze Kristalle von **3d**, Schmp. 192°C. Die Lösungen sind tiefviolett. — IR: $\nu_{\text{NH}} = 3380 \text{ cm}^{-1}$; weitere charakteristische Banden: 1615 (breit

mit einer Spitze bei 1635); 1595; 1585. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.14–7.73 (aromat. H, m); 6.48 (NH); 1.16 (3 CH₃).

C₂₆H₂₅N₃ (379.5) Ber. C 82.29 H 6.64 N 11.07
Gef. C 82.28 H 6.77 N 10.95
Molekülmasse 379 (MS)

Bei der Umkristallisation von rohem **3d** aus Ethanol verbleiben 0.10 g (4%) orangefarbene Kristalle von **10b** ungelöst, Schmp. 285 °C (aus Essigester). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.93–7.52 (aromat. H, m); 1.74 (3 CH₃).

C₃₄H₂₉N₃ (479.6) Ber. C 85.14 H 6.09 N 8.76
Gef. C 85.06 H 6.05 N 9.04

*N*³-*tert*-Butyl-*N*²-(4-methylphenyl)-4,5-diphenyl-2,3-pyrroldiimin (**3e**): Dargestellt nach AV2 aus **7**, 0.67 g (4-Methylphenyl)isocyanat und 0.42 g **2b**. Aufarbeitung wie bei **3d**. Ausb. 0.65 g (33%) nahezu schwarze Kristalle, Schmp. 174 °C. Die Lösungen sind braun. — IR: ν_{NH} = 3310 cm⁻¹; weitere charakteristische Banden: 1615 breit mit einer Spitze bei 1640; 1592; 1582. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.14–7.73 (aromat. H, m); 6.48 (NH); 2.37 (CII₃); 1.16 (3 CII₃).

C₂₇H₂₇N₃ (393.5) Ber. C 82.41 H 6.92 N 10.68
Gef. C 82.15 H 7.12 N 10.62

N-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-[*N*-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]thioharnstoff (**11**): Dargestellt analog Lit.⁸⁾ aus 5.42 g (22 mmol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoylchlorid, 2.10 g (22 mmol) Kaliumrhodanid und 2.70 g (22 mmol) Dimethylanilin in Aceton, 12 h bei 0 °C. Ausb. 5.45 g (64%) gelbe Kristalle, Schmp. 146 °C (aus Essigester). — IR: ν_{NH} um 3150 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.82–7.50 (aromat. H, m); 13.40 (NH); 8.40 (NII); 2.38 (2 CH₃); 2.10 (2 CII₃).

C₂₄H₂₅N₃S (387.6) Ber. S 8.27 Gef. S 8.25

(2,6-Dimethylphenyl)[*N*-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]-carbodiimid (**12**): Dargestellt analog Lit.⁸⁾ aus 1.16 g (3.0 mmol) **11** in 25 ml Dichlormethan, 3.03 g (30 mmol) Triethylamin und 1.11 g (6.0 mmol) Cyanurchlorid. Ausb. 0.93 g (88%) gelbe Kristalle, Schmp. 104 °C (aus Benzin A). — IR: ν_{N=C=N} = 2130 cm⁻¹ (breit). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.55–8.27 (aromat. H, m); 2.15 (2 CH₃); 2.08 (2 CH₃).

C₂₄H₂₃N₃ (353.5) Ber. C 81.53 H 6.56 N 11.89
Gef. C 81.46 H 6.42 N 11.94

4,5-Imidazoldiimine 13

Allgemeine Arbeitsvorschrift AV3: Zu 0.46 g (1.3 mmol) **12** in 25 ml Toluol wird die Lösung von 1.3 mmol **2** in 20 ml Toluol getropft. Es wird die angegebene Zeit bei Siedetemp. erhitzt, dann wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand, wie jeweils angegeben, aufgearbeitet.

1, *N*⁴, *N*⁵-Tris(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,5-imidazoldiimin (**13a**): Dargestellt nach AV3 aus **12** und 0.17 g **2a**, 20 h. Der rote ölige Rückstand wird an Kieselgel/Dichlormethan chromatographiert. Der Eindampfrückstand der roten Fraktion ergibt nach Umkristallisieren aus Hexan 0.28 g (44%) rubinrote Kristalle, Schmp. 195 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.77–7.56 (aromat. H, m); 2.28 (2 CH₃); 2.12 (2 CH₃); 1.99 (2 CII₃).

C₃₃H₃₂N₄ (484.6) Ber. C 81.79 H 6.65 N 11.56
Gef. C 81.90 H 6.83 N 11.46

*N*⁵-*tert*-Butyl-1, *N*⁴-bis(2,6-dimethylphenyl)-2-phenyl-4,5-imidazoldiimin (**13b**): Dargestellt nach AV3 aus **12** und 0.11 g **2b**, 2 h. Der Eindampfrückstand liefert nach Umkristallisieren aus Hexan

0.51 g (89%) orangegelbe Kristalle, Schmp. 193 °C. — ¹H-NMR: δ = 6.96–7.53 (aromat. H, m); 2.20 (2 CH₃); 2.15 (2 CH₃).

C₂₉H₃₂N₄ (436.6) Ber. C 79.78 H 7.39 N 12.83
Gef. C 79.80 H 7.42 N 12.81

Röntgenstrukturanalyse von **10a** (V. Schramm)⁹⁾: Die Verbindung **10a** bildet rote stengelige Kristalle mit rautenförmigem Querschnitt. Bürger-Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen ließen die monokline Raumgruppe P2₁/b, Nr. 14, erkennen. Die Gitterkonstanten wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer Philips PW 1100 and Hand von 5 zentrierten Reflexen mittlerer Beugungswinkel einschließlich ihrer symmetrisch äquivalenten bestimmt. Zur Intensitätsmessung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer Siemens STADI 4¹⁰⁾ diente ein Einkristall mit Abmessungen von ca. 0.1 × 0.25 × 0.25 mm. Im Bereich von Θ = 3–25° wurden mit ω/Θ-scan und monochromatischer Mo-K_α-Strahlung 4101 Reflexe gemessen, von denen nach der Messung 3511 für die Strukturrechnungen zur Verfügung standen. Die Strukturlösung gelang mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen mittels SHELX-76¹¹⁾. Eine Verfeinerung (2287 Reflexe mit |F| ≥ 3σ(|F|)) des Modells ohne H-Atome führte unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für die Atome des Doppelring-Kerns und isotroper Temperaturfaktoren für die Phenyl-C-Atome zu einem R-Wert von 0.12.

Kristalldaten von **10a**: Formel C₃₈H₂₉N₃; Molmasse 527.7; Kristallsystem monoklin; Raumgruppe P2₁/b; Gitterkonstanten a = 12.69(8), b = 22.03(15), c = 10.25(6) Å, γ = 93.21(9)°; Zellvolumen V = 2861.0 Å³, Formeleinheiten Z = 4, Dichte D_x = 1.23 gcm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1a: 51736-09-5 / **2a**: 2769-71-3 / **2b**: 7188-38-7 / **2c**: 931-54-4 / **3b**: 110613-99-5 / **3c**: 110614-08-9 / **3d**: 110614-09-0 / **3e**: 110614-11-4 / **4**: 110614-00-1 / **5a**: 110614-01-2 / **5b**: 110614-07-8 / **6a**: 105516-48-1 / **7**: 26740-23-8 / **8**: 110614-02-3 / **10a**: 110614-03-4 / **10b**: 110614-10-3 / **11**: 110614-04-5 / **12**: 110614-05-6 / **13a**: 110614-06-7 / **13b**: 110614-12-5 / Phenylisocyanat: 103-71-9 / (4-Methylphenyl)isocyanat: 622-58-2 / 2-Benzoyl-*N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-phenylacetamid: 70375-98-3 / 2-Benzoyl-*N*-(4-methylphenyl)-2-phenylacetamid: 70375-95-0 / *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoylchlorid: 59387-01-8

¹⁾ L. Capuano, Th. Tammer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 456; L. Capuano, P. Mörsdorf, H. Scheidt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 741.

²⁾ J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner, R. Losch, *Chem. Ber.* **107** (1974) 102.

³⁾ Um der intramolekularen Cyclisierung von **1** zu Chinolinen vorzubeugen (vgl. Lit.⁴⁾), werden nur Imidoylketenimine ohne anelieerbare Reste am Imidoylstickstoff eingesetzt.

⁴⁾ L. Capuano, G. Urhahn, A. Willmes, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1012.

⁵⁾ T. Saito, M. Nakane, M. Endo, H. Yamashita, Y. Oyamada, S. Motoki, *Chem. Lett.* **1986**, 135.

⁶⁾ E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3631.

⁷⁾ Analog der Darstellung von Imidoylketenimininen nach J. Goerdeler, Ch. Lindner, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1519.

⁸⁾ J. Goerdeler, H. Lohmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2996.

⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52402, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁰⁾ Für die Durchführung der Messung danken wir Herrn Dr. V. Huch, FB 13.1, Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

¹¹⁾ SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, Anorganisch-Chemisches Institut III der Universität Göttingen.

[209/87]