

## Über Reaktionen mit cyclischen Oxalylverbindungen, 6. Mitt.:

Synthesen von Heterocyclen, 161. Mitt.

Von

G. Kollenz\*, H. Igel und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 19. April 1971)

*Reactions of cyclic Oxalyl Compounds, VI: Syntheses of Heterocycles, CLXI*

4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-furan-2,3-dione (**1**) reacts with aryl isocyanates with loss of CO to give the oxazine-2,4-diones **3**, **4**, resp. However, the reaction between **1** and p-tolylcarbodiimide goes further, yielding the 4-hydroxyquinoline **9**. The quinolines **9** and **17** are obtained by an independent route by heating the pyrrole-2,3-diones **14** and **15**, which can be synthesized from dibenzoylmethane aniles and oxalyl chloride.  $\alpha$ -Acylheterocumulenes (**2**, **12**, **19**, resp.) are postulated as intermediates for these cyclization reactions.

4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-furan-2,3-dion (**1**) setzt sich mit Arylisocyanaten unter CO-Abspaltung zu den Oxazin-2,4-dionen **3** bzw. **4** um. **1** und p-Tolylcarbodiimid reagieren hingegen zum 4-Hydroxy-chinolin **9** weiter. Die 4-Hydroxy-chinoline **9** bzw. **17** erhält man unabhängig davon durch thermische Belastung der Pyrrol-2,3-dion-Derivate **14** bzw. **15**, die aus den entsprechenden Dibenzoylmethananilen und Oxalylchlorid synthetisierbar sind. Als Zwischenstufen dieser Cyclisierungsreaktionen werden  $\alpha$ -Acylheterocumulene (**2** bzw. **12**, **19**) postuliert.

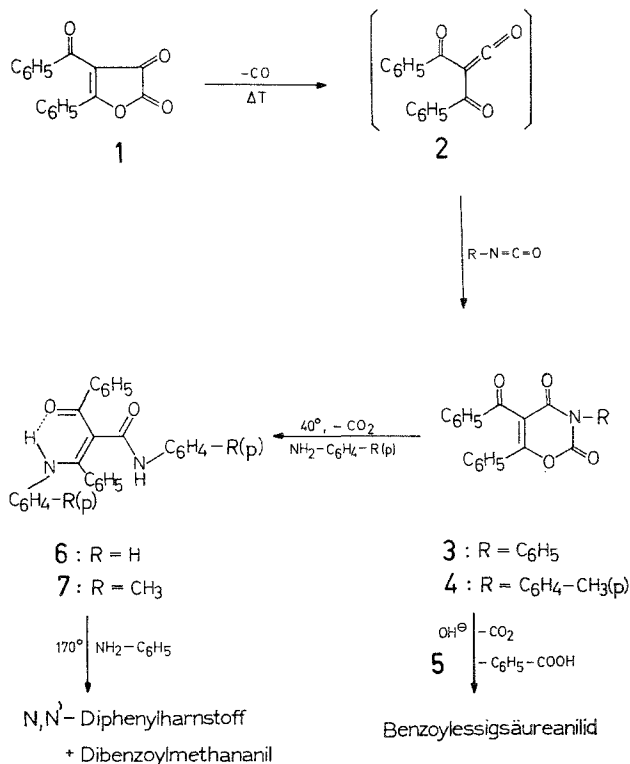
In der 5. Mitt. dieser Reihe haben Ziegler und Mitarb.<sup>1</sup> über thermisch initiierte Folgereaktionen des 4-Benzoyl-5-phenyl-furan-2,3-dions (**1**) berichtet. Die dabei gemachten Beobachtungen deuten darauf hin, daß diese Reaktionen über eine sehr reaktive Acylketen-Zwischenstufe **2** ablaufen. Weitere Versuche haben wir nun angestellt, um dieses intermediär entstehende Dibenzoylketen **2** durch Umsetzung mit polaren Doppelbindungssystemen im Sinne einer 4 + 2-Cycloaddition abzufangen und damit die Annahme seines Entstehens zu sichern. Heterocumulene, wie Arylisocyanate und Arylcarbodiimide, haben sich in diesem Falle als geeignete Additions Komponenten erwiesen.

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Nowotny, Vorstand des Inst. f. Physik. Chemie der Universität Wien, gewidmet.

Erhitzt man nämlich **1** in einem 4fachen Überschuß an Phenyl- bzw. p-Tolyl-isocyanat in Benzol auf 80°, so gelingt es tatsächlich, die zu erwartenden Oxazin-Derivate **3** bzw. **4** in einer Ausb. von 45% d. Th. zu isolieren (s. Schema I).

Wie sich an Hand zahlreicher Versuche gezeigt hat, ist die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen wesentlich, da bei diesen Umsetzungen mit verschiedenen Nebenreaktionen zu rechnen ist. So vermag man einerseits die Dimerisierung der Acylketen-Zwischenstufe nicht vollständig zu unterdrücken, andererseits ist auch ein direkter nucleophiler Angriff des Isocyanats an dem noch unzersetzten Furan-2,3-dion **1** zu berücksichtigen. (Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.)

Schema I



Die Strukturen dieser Oxazin-2,4-dione **3** und **4** sind zunächst durch die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie durch spektroskop. Untersuchungen bestätigt worden (s. Exper. Teil).

Auch Abbauprobe an **3** bzw. **4** haben zum selben Ergebnis geführt.

So erfolgt bei Einwirkung von 4*n*-NaOH auf **3** vermutlich Ringöffnung unter Bildung eines Carbaminates (**5**). Ein solches Verhalten von Oxazin-Derivaten gegenüber Alkalien ist von verschiedenen Autoren bereits beschrieben worden<sup>2, 3</sup>. **5** wird durch weiteren Angriff der Lauge entbenzoyliert und beim darauffolgenden Ansäuern mit verd. HCl als freie Carbaminsäure sofort decarboxyliert, wobei sich das stabile und damit auch isolierbare Benzoylessigsäureanilid bildet. Eine solche Entbenzoylierung im alkal. Medium entspricht, wie aus der Lit.<sup>4</sup> bekannt, dem allgemeinen Verhalten von Diacylessigsäure-Derivaten.

Löst man hingegen **3** bei 20° bzw. 40° in einem Überschuß von Anilin, so setzt lebhafte CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach ihrer Beendigung läßt sich eine hellgelbe Substanz **6** isolieren. Auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalyse und der NMR- wie IR-spektroskop. Daten ist **6** als 2-Benzoyl-3-phenyl-3-anilino-acrylsäureanilid zu formulieren. Unter den gleichen Bedingungen ist auch **4** durch Reaktion mit p-Toluidin in das entsprechende 2-Benzoyl-3-phenyl-3-p-toluidino-acrylsäure-p-toluidid (**7**) überführbar. Weiteres Erhitzen von **6** in Anilin auf 170° führt nach wenigen Minuten zur Bildung von Dibenzoylmethan-anil und Diphenylharnstoff. Diese Beobachtung steht in völliger Übereinstimmung mit dem Verhalten des 3,5-Dibenzoyl-2,6-diphenyl-4-pyrons<sup>1</sup>, welches bei der Umsetzung mit Anilin — ebenfalls über das Acrylsäureanilid **6** — zu Diphenylharnstoff und Dibenzoylmethan-anil abgebaut wird.

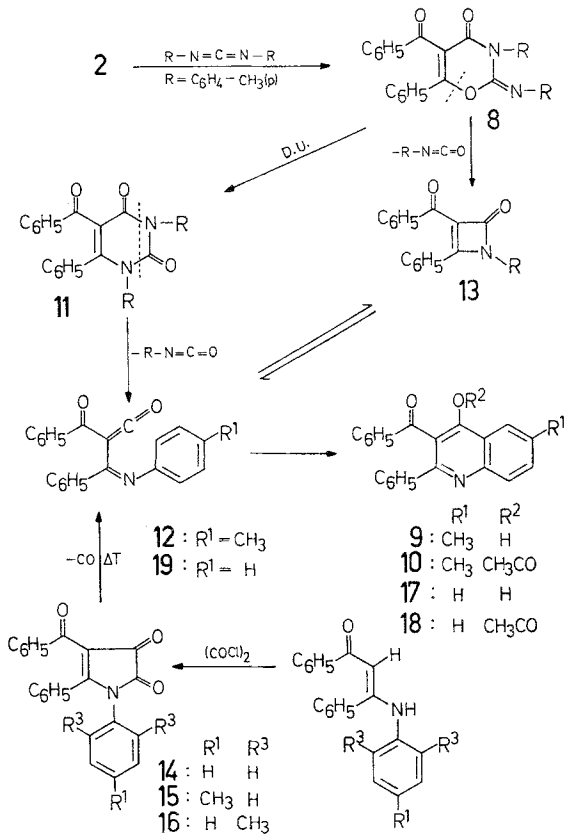
Einen anderen Verlauf nimmt jedoch die Reaktion zwischen p,p'-Ditolylcarbodiimid und dem aus **1** intermediär gebildeten  $\alpha$ -Acylketen **2**:

Beim Erhitzen von p,p'-Ditolylcarbodiimid mit **1** in Toluol (100°) entsteht wohl auch primär das zu erwartende 2,3-Dihydro-2-imino-4-oxo-1,3-oxazin-Derivat **8**, welches jedoch nicht isolierbar ist, da es unter Abspaltung von p-Tolylisocyanat zu einem farblosen Körper der Summenformel C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (Ausb. 60% d. Th.) weiterreagiert. Die Auswertung der IR- und NMR-Spektren hat gezeigt, daß es sich um das 4-Hydroxychinolin **9** handelt (s. Exper. Teil). Für diese Struktur spricht u. a. die Resistenz von **9** gegenüber sauren und alkalischen Reagentien.

Der Reaktionsablauf für die Bildung von **9** läßt sich, wie folgt, deuten: Nach Addition des Carbodiimids an das Dibenzoylketen **2** könnte sich eine thermisch ausgelöste *Dimroth*-Umlagerung anschließen, wobei das Oxazin **8** in das stabilere Pyrimidin **11** übergehen müßte. Ein solches Reaktionsverhalten ist auch von anderen Autoren an ähnlich gebauten Verbindungen beobachtet worden<sup>5, 6</sup>. In einem weiteren Reaktionsschritt müßte **11** p-Tolylisocyanat unter Bildung des N-Phenylimino-ketens **12** abspalten, worauf der für diese Art von  $\alpha$ -Acylheterocumulenen charakteristische, intramolekulare Angriff der Heterocumulenen-Gruppierung am aktivierten Kern erfolgt<sup>7-9</sup>. Die Entstehung

von p-Tolylisocyanat läßt sich auch experimentell (gaschromatographisch) nachweisen.

Schema II



Daß eine solche Isocyanat-Abspaltung aus geeignet gebauten Heterocyclen möglich ist, zeigten *Gizycki* und *Oertel*<sup>10</sup>, die aus 1,3,5-Triazin-2,4-dionen Isocyanat eliminierten, was zur Ausbildung von reaktiven  $\alpha$ -Acylheterocumulenen-Zwischenstufen führte, die sich letztlich in Art einer 4 + 2-Cycloaddition dimerisieren. In diesen Fällen ist eine Stabilisierung durch Kern-Angriff wegen des Fehlens der hierzu notwendigen N-Aryl-Gruppierung nicht möglich.

Die Bildung von **12** bzw. letztlich von **9** wäre auch über einen anderen Weg denkbar. Das primäre Additionsprodukt **8** könnte nämlich noch vor Einsetzen der *Dimroth*-Umlagerung direkt p-Tolylisocyanat abspalten und sich anschließend zum instabilen  $\beta$ -Lactam **13** cyclisieren. Letzteres würde durch Valenzisomerisierung **12** liefern, welches sich sofort zum Hydroxychinolin **9** stabilisiert. Diese Reaktionsvariante stünde in Einklang mit Beobachtungen von *Ege* und *Beisiegel*<sup>7</sup>, die, ausgehend von einem stabilen

$\beta$ -Lactam, ebenfalls über eine Keten-Zwischenstufe Chinolin-Abkömmlinge isolieren.

Einen endgültigen Beweis für die Richtigkeit der Struktur von **9** hat eine unabhängige und eindeutige Synthese erbracht:

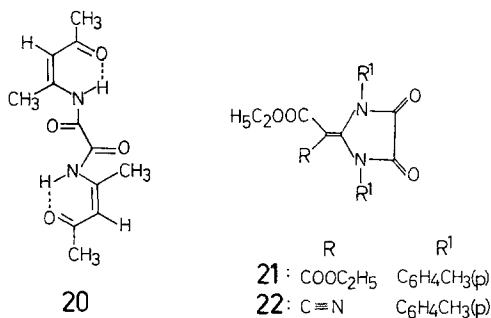
Nach *Goerdeler* und *Sappelt*<sup>8</sup> entstehen bei thermischer Belastung von N-Aryl-imidazolidin-2,3-dionen unter CO-Abspaltung, wahrscheinlich nach Bildung einer sehr reaktiven Imidoyl-isocyanat-Zwischenstufe, Chinazolon-Derivate. In analoger Weise sollten sich also geeignet substit. N-Aryl-pyrrol-2,3-dione nach Verlust von CO über eine kurzlebige Imidoylketen-Zwischenverbindung (z. B. **12**) zu den erwarteten Chinolinen (z. B. **9**) cyclisieren.

Die Synthese dieser als Ausgangsverbindungen benötigten N-Aryl-pyrrol-2,3-dione **14**, **15** und **16** (Ausb. 82—92% d. Th.) gelingt leicht durch Umsetzung der entsprechenden Dibenzoylmethan-anile<sup>11</sup> mit Oxalylchlorid.

Auf diese Weise haben vor einiger Zeit *Ziegler* und Mitarb.<sup>12, 13</sup> hydroaromatische Keton-anile bzw. -hydrazone sowie auch Benzoyl-acetonanile mit Oxalylchlorid zu den entsprechenden Pyrrol-2,3-dionen umgesetzt.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, daß nach den bisherigen Ergebnissen lediglich die Anile der genannten Verbindungsgruppen mit Oxalylchlorid zu Pyrrol-Abkömmlingen ringschließen, wohingegen z. B. Acetylacetonimin oder Benzoylacetonimin mit Oxalylchlorid spontan zu harzigen Produkten reagieren, deren Aufarbeitung nur im Fall des Acetylacetonimins zur Isolierung einer einheitlichen Substanz geführt hat. Da diese Substanz das 4,9-Dimethyl-5,8-diaza-3,9-dodekadien-2,6,7,11-tetraon (**20**) ist, hat ein Mol Oxalylchlorid mit 2 Molen Acetylacetonimin intermolekular unter Ausbildung einer offenkettigen Verbindung reagiert (s. Schema III).

Schema III



Erhitzt man nun **14** oder **15** auf 250°, so setzt starke CO-Entwicklung ein und aus dem Reaktionsgemisch sind in einer Ausb. von 74% bzw.

79% d. Th. hoch schmelzende, farblose Produkte isolierbar. Sowohl die Ergebnisse der Elementaranalyse als auch die Daten der spektroskop. Untersuchung haben, wie erwartet, die Bildung der Chinoline **9** und **17** bestätigt. Die aus **15** hergestellte Verbindung **9** hat sich letztlich mit der aus **1** und p-Tolylcarbodiimid synthetisierten Substanz (s. oben) tatsächlich als identisch erwiesen, womit ihre Struktur wohl endgültig als gesichert anzusehen ist.

Durch Erhitzen in  $Ac_2O$  lassen sich **9** und **17** in die zugehörigen O-Acetyl-derivate **10** bzw. **18** überführen, was vor allem IR-spektroskop. Daten beweisen (s. Exper. Teil).

Die CO-Abspaltung aus den Pyrrol-2,3-dionen **14** und **15** dürfte zunächst zur Bildung der sehr reaktiven, nicht isolierbaren Imido-yl-ketene **12** bzw. **19** führen, die sich dann unter Angriff der Keten-Gruppierung am aktivierten Kern zu den entsprechenden Chinolinen **9** bzw. **17** stabilisieren. Wird eine solche intramolekulare Cyclisierungsmöglichkeit an den ortho-Stellen des Phenylkerns durch Blockierung verhindert — wie im Fall von **16** durch zwei Methylgruppen —, so verläuft die thermische Zersetzung uneinheitlich und es gelingt nicht, ein Folgeprodukt zu isolieren.

Im Zusammenhang mit dieser Umlagerung „Pyrrol-2,3-dion zu 4-Hydroxy-chinolin“ über Imido-yl-keten-Zwischenstufen ist eine Beobachtung *Gomppers*<sup>14</sup> von Interesse, daß nämlich Ketenaminale, hergestellt aus Malon-, Acetessig- bzw. Cyanessig-ester und Carbodiimiden, sich bei thermischer Belastung unter Alkoholabspaltung zu  $\gamma$ -Chinolon-Derivaten cyclisieren. Auch diese Reaktionsfolge könnte über eine Imido-yl-keten-Stufe ablaufen, da nach Blockierung der beiden H-Atome, z. B. durch Ringschluß mit Oxalylchlorid und Bildung der Imidazolidin-4,5-dione **21** und **22**, eine Cyclisierung zu Chinolonen nicht mehr möglich ist; d. h. diese Substanzen sind thermisch weitgehend stabil.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, zu Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

#### 1. 5-Benzoyl-3,6-diphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin-2,4-dion (**3**)

Eine Lösung von 5,6 g 4-Benzoyl-5-phenyl-2,3-dihydro-furan-2,3-dion (**1**) und 2,4 g Phenylisocyanat in 50 ml Benzol wird 1 Min. auf 80° erwärmt; daraufhin werden neuerlich 7,2 g Phenylisocyanat zugesetzt. Aus der orange gefärbten, am Rückfluß erhitzten Lösung beginnen nach 4 Stdn. farblose Nadeln auszufallen, die nach weiteren 2 Stdn. aus dem noch warmen Reaktionsgemisch abgesaugt werden. Umkristallisation aus Äthanol ergibt farbл. Nadeln; Schmp. 242°, Ausb. 3 g (43% d. Th.).

$C_{23}H_{15}NO_4$ . Ber. C 74,79, H 4,09, N 3,79.  
Gef. C 74,95, H 3,81, N 3,92.

IR (in KBr): 1790/cm (—O—CO—), 1680/cm (—N—CO—), 1660/cm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).  
|

NMR ( $\delta$  in ppm): 7,2—8,1 (Aromat).

2. *5-Benzoyl-6-phenyl-3-p-tolyl-3,4-dihydro-2H-1,3-oxazin-2,4-dion* (4)

Analog zu 1. erhitzt man 5,6 g **1** in 50 ml Benzol mit 2,7 g p-Tolylisocyanat 1 Min. auf 80° und fügt daraufhin weitere 8 g p-Tolylisocyanat zu. Nach 6 Stdn. Sieden unter Rückfluß sind aus der noch warmen Lösung 3,4 g (45% d. Th.) **4** (farbl. Nadeln) isolierbar; Schmp. (aus Benzol) bei 243°.

C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 75,15, H 4,47, N 3,65.  
Gef. C 75,41, H 4,63, N 3,45.

IR (in KBr): 1780/cm (—O—CO—), 1680/cm (—N—CO—), 1660/cm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO).  
|

NMR ( $\delta$  in ppm): 2,4 (CH<sub>3</sub>), 7,2—8,0 (Aromat).

3. *Benzoyl-essigsäureanilid*<sup>15</sup>

Erhitzen (30 Min.) einer Suspension von 1 g **3** in 20 ml 4*n*-Äthanol. NaOH unter Rückfluß führt zur Bildung einer klaren Lösung. Nach Einengen und Ansäuern mit konz. HCl fällt beim Abkühlen eine farblose Substanz an; Ausb. 0,3 g (50% d. Th.), Schmp. 107° (Benzol).

Ein Vergleich mit dem nach Knorr<sup>15</sup> hergestellten Präparat zeigt die Identität der beiden Substanzen.

4. *3-Anilino-2-benzoyl-3-phenyl-acrylsäureanilid* (6)

Man erwärmt 1,8 g **3** in 10 ml Anilin bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf 40° (15 Min.). Die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle sind nach Aufnehmen in Äther/Petroläther (1:1) filtrierbar; Ausb. 1,8 g (80% d. Th.), aus Äthanol Schmp. 189°.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80,36, H 5,30, N 6,69.  
Gef. C 80,45, H 5,40, N 6,59.

5. *2-Benzoyl-3-phenyl-3-p-toluidino-acrylsäure-p-toluidid* (7)

1,9 g **4** setzen sich mit einem Überschuß an p-Toluidin unter den Bedingungen von Punkt 4. um. Die aus dem Reaktionsgemisch isolierbaren gelben Nadeln (2,2 g, 92% d. Th.) schmelzen bei 175° (Äthanol).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80,70, H 5,86, N 6,27.  
Gef. C 80,81, H 5,96, N 6,13.

IR (in KBr): 1620/cm (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CO).

NMR ( $\delta$  in ppm): 2,2, 2,4 (CH<sub>3</sub>), 6,6—7,8 (Aromat), 11, 13 (acide Protonen).

6. *3-Benzoyl-6-methyl-2-phenyl-4-chinolinol* (9)

a) 5,6 g **1** und 4,5 g p,p'-Ditylcarbodiimid reagieren in 50 ml Toluol 5 Stdn. bei 110°. Der aus der erkalteten Lösung isolierte Niederschlag ergibt, aus Eisessig umkristallisiert, farbl. Blättchen; Schmp. 295°, Ausb. 4 g (59% d. Th.).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 81,40, H 5,05, N 4,13.  
Gef. C 81,59, H 4,80, N 4,15.

IR (in KBr): 1670/cm ( $C_6H_5-CO$ ), 1500/cm ( $\gamma$ -Pyridon).

NMR ( $\delta$  in ppm): 2,5 ( $CH_3$ ), 7,4—8,1 (Aromat).

b) Man erhitzt 3,7 g **15** auf 250°. Nach 30 Min. ist die Gasentwicklung beendet; die erkaltete Schmelze wird mit Methanol angerieben und der Rückstand aus Eisessig gereinigt; Schmp. 295°, Ausb. 2,7 g (79% d. Th.).

Ein Vergleich mit der unter a) isolierten Substanz zeigt ihre Identität.

#### 7. 4-Acetoxy-3-benzoyl-6-methyl-2-phenyl-chinolin (**10**)

Nach Erhitzen von 1,7 g **9** in 30 ml  $Ac_2O$  (48 Stdn.) unter Rückfluß und Entfernen des überschüss.  $Ac_2O$  läßt sich durch Anreiben mit Petroläther eine Substanz isolieren, die, aus Ligroin/Aktivkohle umkristallisiert, bei 144° schmilzt; Ausb. 1,7 g (89% d. Th.).

$C_{25}H_{19}NO_3$ . Ber. C 78,74, H 5,01, N 3,67.

Gef. C 78,75, H 5,01, N 3,47.

IR (in KBr): 1755/cm ( $-O-COCH_3$ ), 1660/cm ( $C_6H_5-CO$ ).

NMR ( $\delta$  in ppm): 2,3, 2,7 ( $CH_3$ ), 7,3—8,4 (Aromat).

#### 8. 4-Benzoyl-1,5-diphenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion (**14**)

3 g  $\beta$ -Anilinochalkon setzt man mit 1,26 g Oxalylechlorid in 50 ml Äther 3 Stdn. bei 20° um. Aus der äther. Lösung fallen unter Eiskühlung orangefarbene Kristalle an, die, aus Benzol gereinigt, bei 181° schmelzen; Ausb. 3 g (82% d. Th.).

$C_{23}H_{15}NO_3$ . Ber. C 78,18, H 4,28, N 3,98.

Gef. C 77,87, H 3,98, N 4,00.

IR (in KBr): 1760/cm, 1725/cm ( $-CO-CO-$ ), 1700/cm ( $C_6H_5CO$ ).

NMR ( $\delta$  in ppm): 7,1—8,2 (Aromat).

#### 9. 4-Benzoyl-5-phenyl-1-p-tolyl-2,3-dihydro-2,3-pyrrol-2,3-dion (**15**)

Die in Analogie zu 8. durchgeführte Umsetzung von 3,13 g  $\beta$ -p-Tolylaminochalkon mit 1,26 g Oxalylechlorid führt zur Isolierung von 3,4 g (92% d. Th.) roter Prismen, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 173° schmelzen.

$C_{24}H_{17}NO_3$ . Ber. C 78,37, H 4,65, N 3,80.

Gef. C 78,33, H 4,83, N 3,73.

IR (in KBr): 1760/cm, 1720/cm ( $-CO-CO-$ ), 1700/cm ( $C_6H_5CO$ ).

NMR ( $\delta$  in ppm): 2,3 ( $CH_3$ ), 6,9—8,0 (Aromat).

#### 10. 4-Benzoyl-1-(2,6-dimethylphenyl)-5-phenyl-2,3-dihydro-pyrrol-2,3-dion (**16**)

In gleicher Weise wie unter 8. bzw. 9. beschrieben, erhält man aus 3,27 g  $\beta$ -2,6-Dimethylanilinochalkon und 1,26 g Oxalylechlorid orangefarbene Prismen, die aus wenig Benzol umkristallisiert werden; Schmp. 215°, Ausb. 3,5 g (92% d. Th.).

$C_{25}H_{19}NO_3$ . Ber. N 3,67. Gef. N 3,53.



11. *3-Benzoyl-2-phenyl-4-chinolinol* (17)

Nach 30 Min. ist die Gasentwicklung beim Erhitzen von 3,5 g **14** auf 250° beendet. Die Schmelze wird mit Methanol aufgenommen und das Rohprodukt aus Äthanol gereinigt. Farbl. Blättchen; Schmp. 280°, Ausb. 2,4 g (74% d. Th.).

$C_{22}H_{15}NO_2$ . Ber. C 81,21, H 4,65, N 4,30.  
Gef. C 81,05, H 4,45, N 4,29.

IR (in KBr): 1680/cm ( $C_6H_5CO$ ), 1630/cm, 1520/cm ( $\gamma$ -Pyridon).

12. *4-Acetoxy-3-benzoyl-2-phenyl-chinolin* (18)

1,6 g **17** werden analog Punkt 7. in 30 ml  $Ac_2O$  umgesetzt und aufgearbeitet. Farbl. Nadeln; Schmp. 126°, Ausb. 1,6 g (82% d. Th.).

$C_{24}H_{17}NO_3$ . Ber. C 78,37, H 4,65, N 3,80.  
Gef. C 78,68, H 4,66, N 3,59.

IR (in KBr): 1770/cm ( $-O-CO-$ ), 1660/cm ( $C_6H_5CO$ ).

13. *4,9-Dimethyl-5,8-diaza-3,9-dodekadien-2,6,7,11-tetraon* (20)

Man fügt zu einer heißen Lösung von 1 g Acetylacetonimin in 30 ml Xylol unter Rühren 1,26 g Oxalylchlorid und erhitzt 15 Min. unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels nimmt man mit Äthanol auf. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert glänzende Schuppen; Schmp. 203°, Ausb. 0,5 g (20% d. Th.).

$C_{12}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 57,13, H 6,39, N 11,15.  
Gef. C 57,20, H 6,44, N 11,03.

IR (in KBr): 1700/cm, 1650/cm ( $-CO-$ ).

NMR ( $\delta$  in ppm): 1,2, 1,3 ( $CH_3$ ), 3,0 ( $CH=$ ), 7,3 ( $-NH$ ).

14. *(4,5-Dioxo-1,3-di-p-tolyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-imidazolyliden)-malonsäurediäthylester* (21)

Bei der Umsetzung von 3,8 g  $N,N'$ -Di-p-tolyl-diamino-methylen-malonsäurediäthylester mit 1,26 g Oxalylchlorid in 100 ml Äther (Reaktionsdauer 2 Stdn.) scheiden sich unter starker HCl-Entwicklung hellgelbe Nadeln ab; Schmp. 228° (aus Benzol), Ausb. 3,8 g (87% d. Th.).

$C_{23}H_{24}N_2O_6$ . Ber. C 66,00, H 5,54, N 6,42.  
Gef. C 65,99, H 5,63, N 6,49.

IR (in KBr): 1760/cm, 1740/cm ( $-CO-CO-$ ), 1700/cm ( $RO-CO-$ ).

NMR ( $\delta$  in ppm): 1,1, 3,5 ( $CH_2CH_3$ ), 2,5 ( $CH_3$ ), 7,2—7,4 (Aromat).

15. *(4,5-Dioxo-1,3-di-p-tolyl-2,3,4,5-tetrahydro-2-imidazolyliden)-cyanessigsäureäthylester* (22)

3,3 g  $N,N'$ -Di-p-tolyl-diamino-methylen-cyanessigsäureäthylester werden analog 14. zur Reaktion gebracht. Aus Benzol farbl. Nadeln; Schmp. 245°, Ausb. 3,2 g (82% d. Th.).

$C_{22}H_{19}N_3O_4$ . Ber. C 67,86, H 4,92, N 10,79.  
Gef. C 68,15, H 4,96, N 10,83.

## Literatur

- <sup>1</sup> *E. Ziegler, G. Kollenz und H. Igel*, Mh. Chem. **102**, 1769 (1971).
- <sup>2</sup> *G. Wagner*, Arch. Pharm. **290**, 520 (1957).
- <sup>3</sup> *G. Kollenz, E. Ziegler und Th. Kappe*, Mh. Chem. **100**, 1736 (1969).
- <sup>4</sup> *R. Meyer und O. Spengler*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 951 (1905).
- <sup>5</sup> *M. Kurihara und N. Yoda*, Tetrahedron Lett. **1965**, 2597.
- <sup>6</sup> *R. N. Warrener und E. N. Cain*, Tetrahedron Lett. **1966**, 3231.
- <sup>7</sup> *G. Ege und E. Beisiegel*, Angew. Chem. **80**, 316 (1968).
- <sup>8</sup> *J. Goerdeler und R. Sappelt*, Chem. Ber. **100**, 2064 (1967).
- <sup>9</sup> *J. Goerdeler und D. Weber*, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).
- <sup>10</sup> *U. Gizycki und G. Oertel*, Angew. Chem. **80**, 362 (1968).
- <sup>11</sup> *E. Roberts und E. Turner*, J. Chem. Soc. [London] **1927**, 1857.
- <sup>12</sup> *E. Ziegler, M. Eder, C. Belegreatis und E. Prewedourakis*, Mh. Chem. **98**, 2249 (1967).
- <sup>13</sup> *E. Ziegler, F. Hradetzky und M. Eder*, Mh. Chem. **97**, 1391 (1966).
- <sup>14</sup> *R. Gompper, G. Seybold und R. Schmolke*, Angew. Chem. **80**, 404 (1968).
- <sup>15</sup> *L. Knorr*, Ann. Chem. **245**, 374 (1888).