

## Zur Reaktion von Derivaten des Thiosemicarbazids mit Bisimidchloriden der Oxalsäure

Rainer Beckert<sup>1,\*</sup>, Margit Gruner<sup>2</sup>, Ingeborg Seidel<sup>3</sup> und Ralf-Jürgen Kuban<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,  
Deutsche Demokratische Republik

<sup>2</sup> Sektion Chemie, Technische Universität Dresden, DDR-8027 Dresden,  
Deutsche Demokratische Republik

<sup>3</sup> Zentralinstitut für physikalische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR,  
DDR-1199 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

### On the Reaction of Derivatives of Thiosemicarbacide with Bis-Imidochlorides of Oxalic Acid

**Summary.** Arylsubstituted oxalic bis-imidochlorides **1** react with thiosemicarbazones of type **5** as well as **13** to give five-membered-ring heterocycles **8**, **11**, and **16**. <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy, chemical methods and X-ray crystallography have been used to investigate the nature of the structures obtained. The <sup>13</sup>C-chemical shifts of **13** and imidazolidines **16** are correlated with Hammett  $\sigma_p$  constants and dual substituent parameters to evaluate the transmission of the *X* substituent electronic effects via the side-chain iminyl carbon atom into the heterocyclic ring and its neighbouring phenyl groups.

**Keywords.** <sup>13</sup>C-NMR, Derivatives of oxalic acid; DSP-Analysis; NS-Heterocycles; Thiosemicarbazones; X-Ray crystallography.

### Einleitung

Derivate des Thiosemicarbazids dienen in jüngster Zeit öfters als begehrte Ausgangsverbindungen für zahlreiche heterocyclische Verbindungen [1–7]. So wurden mehrfach durch Reaktionen mit bis-elektrophilen Reaktionspartnern via S<sub>N</sub>-Cyclokondensation neuartige Substanzen synthetisiert, deren Applikation vor allem auf dem Wirkstoffsektor angesiedelt ist.

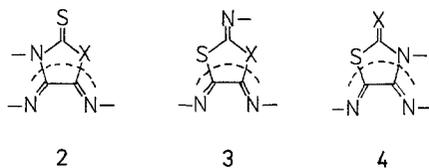
Im Rahmen unserer Arbeiten mit aktivierten C<sub>2</sub>-Bausteinen auf der Oxydationsstufe der Oxalsäure, insbesondere deren Imidchloriden, wurden zahlreiche Umsetzungen mit Molekülen, die zwei oder mehrere nucleophile Zentren aufweisen, vorgenommen [8–11]. Von besonderem Interesse sind dabei die entstehenden Heterocyclen, die neben ihrer potentiellen biologischen Aktivität über Umlagerungsreaktionen den Zugang zu neuartigen Ringsystemen erlauben.

### Zu einigen Problemen der Strukturanalytik

Bedingt durch die Ambidenz der eingesetzten Substrate ist es nicht möglich, allgemeingültige Aussagen über Regio- oder gar Stereoselektivitäten der vorgestellten

Reaktionstypen zu treffen. Die Hauptschwierigkeit bestand im Auffinden einer geeigneten Methode der Strukturaufklärung für die entstandenen Reaktionsprodukte.

Durch das kumulative Auftreten von C=N-, C=O- und C=S-Doppelbindungen kann die sonst recht aussagekräftige IR-Spektroskopie allenfalls Einzelhinweise geben. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Methode spielt bei den relativ protonenarmen Ausgangs- und Endprodukten nur eine untergeordnete Rolle. Erst mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte eine Reihe von Strukturproblemen zufriedenstellend gelöst werden. Da ein Großteil der neuen Heterocyclen durch Cyclisierung von Oxalsäure-bis(imidchloriden) vom Typ **1** mit Thiosemicarbaziden sowie anderen stickstoff- und schwefelhaltigen Kohlensäurederivaten synthetisiert wurde, bestand das Hauptproblem in der Unterscheidung zwischen Thiocarbonyl-C-Atom (wie etwa in **2**) und den isomeren Thioimidat-Substrukturen (**3** und **4**).



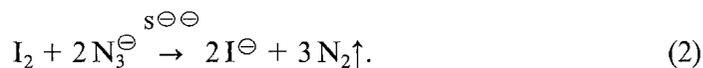
Im allgemeinen erlauben die hohen Werte der  $^{13}\text{C}=\text{S}$ -chemischen Verschiebungen eine unproblematische Zuordnung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Häufig, jedoch nicht in jedem Falle [12], läßt sich die Lage des  $^{13}\text{C}=\text{S}$ -Signales gemäß Gl. (1) sogar aus der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung der analogen C=O-Verbindung vorhersagen:

$$\delta(^{13}\text{C}=\text{S}) = 1.50 \cdot \delta(^{13}\text{C}=\text{O}) - 57.5 \text{ ppm} \quad (1)$$

$$(N=45, r=0.9959) [13].$$

Es zeigte sich aber, daß einige Verbindungen mit bekannter Kristallstruktur in polaren Lösungsmitteln, so auch in denen, deren sich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bedient, durchaus zu Ringöffnungen und Umlagerungen befähigt sind.

Eine große Hilfestellung wurde durch eine fast in Vergessenheit geratene chemische Reaktion gegeben (vgl. auch [14]). Das nach seinem Entdecker benannte Feigl's Reagenz [15] nutzt die katalytische Wirkung von sulfidischem Schwefel bei einer Redoxreaktion zwischen Iod und Azidionen:



Da sulfidischer Schwefel aber nur aus Thiocarbonylsystemen abspaltbar ist, ergibt sich ein spezifischer und sehr empfindlicher Nachweis. Eine stattfindende Reaktion äußert sich durch Entfärbung der Lösung, verbunden mit einer Stickstoffentwicklung. Um die Leistungsfähigkeit dieser Nachweismethode zu testen, wurde eine größere Palette von Substanzen bekannter Struktur dem „Feigl-Test“ unterzogen.

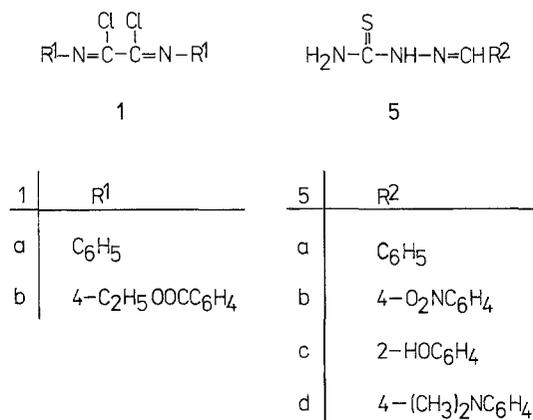
Einen positiven Test ergeben: aliphatische und aromatische Thioharnstoffe unterschiedlichsten Substitutionsgrades, Thiohydantoin, Thiobarbitursäure, Rhodanin, Thiosemicarbazid und Thiosemicarbazone, 4-Phenylthiosemicarbazid und dessen Aldehyd- und Ketonkondensate, 2-Mercapto-benzimidazol bzw. -benzthiazol, verschiedene Dithioester sowie Phenylsenföhl. Negativ reagierten: Mercaptane, Thiophenole, aromatische und aliphatische Sulfide, S-Alkylisothiuroniumsalze, Benzthiazol und Thiophen.

Mittels der Einheit von physikalischen Methoden der Strukturaufklärung ( $^{13}\text{C}$ -NMR, hochauflösende MS u.a.) und dieser aussagekräftigen chemischen Methode, gelang es, die Strukturen der aus der Cycloacylierung von Thiosemicarbazid-Derivaten mit Verbindungen des Typs **1** resultierenden Heterocyclen zu bestimmen.

### Ergebnisse und Diskussion

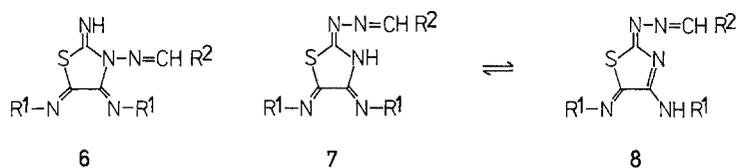
Während Semicarbazone nur mit Oxalylchlorid einen Ringschluß erlauben [15], eignen sich deren Thio-Analoga auch für Cyclisierungen mit den elektrophil abgeschwächten Bisimidchloriden der Oxalsäure. Durch das Vorhandensein von vier nucleophilen Zentren im Thiosemicarbazid erschien die gezielte Blockierung eines Stickstoffatoms durch Umsetzung mit Carbonylgruppen als sinnvoll.

So wurden die Thiosemicarbazone einfacher aromatischer Aldehyde vom Typ **5** mit den Oxalsäurederivaten vom Typ **1** in Gegenwart zweier Äquivalente Triethylamin zur Reaktion gebracht.



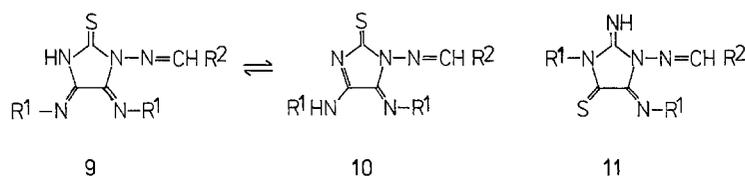
Bei der Aufarbeitung der in allen Fällen dunkelgefärbten Reaktionslösungen wurden stets Gemische zweier unterschiedlich gefärbter Substanzen isoliert. In einigen Fällen gelang dabei durch fraktionierte Kristallisation eine quantitative Trennung. So liefert die Umsetzung von Benzaldehydthiosemicarbazon **5 a** mit **1 b** eine intensiv gelbe Verbindung A mit negativem Feigl-Test sowie eine violett-braune Substanz B, deren positiver Feigl-Test auf die Gegenwart einer C = S-Gruppe deutet. Die Molpeaks beider Substanzen im hochaufgelösten Massenspektrum weisen eine Masse von 527.1646 aus, die in Übereinstimmung mit einem 1:1-Cycloacylierungsprodukt der Bruttozusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S steht.

Bei Annahme einer primären S-Acylierung von **5 a** durch **1 b** sollten prinzipiell zwei Cyclisierungstendenzen möglich sein (**6**, **7** bzw. **8**).



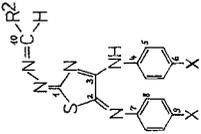
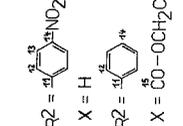
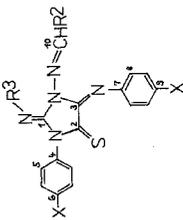
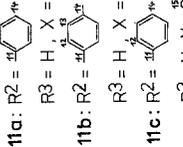
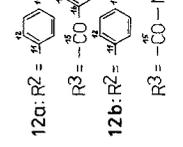
8	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOC C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Die Existenz von Thiocarbonylgruppen wie etwa in **9**, **10** und **11** läßt sich nur mit einer Dimroth-Umlagerung der Kohlensäuresubstruktur (**9**, **10**) bzw. der Oxalylsubstruktur (**11**) erklären. Letzterer Fall wurde unseres Wissens in der Literatur noch nicht beschrieben und sollte somit einen gangbaren Weg zu *s-cis*-konfigurierten Aza-konjugierten Thiocarbonylsystemen darstellen. Heterocyclische Systeme mit vergleichbaren elektronischen Eigenschaften wurden unseres Wissens bislang nur durch cyclisierende Acylierung von Cyanthioformaniliden mit Arylthiocyanaten beschrieben [17].



Die <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen einer Reihe von Produkten aus der Umsetzung von **1** mit **5** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Hiernach läßt sich die Verbindung A nur mit Struktur **8** in Einklang bringen. Im protonengekoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von A, in Tabelle 1 als **8c** bezeichnet, lassen sich gut zwei Signale bei 152.1 und 140.7 ppm mit jeweils einer Triplettaufspaltung für die beiden *ipso*-C-Atome erkennen, deren  $\delta$  (<sup>13</sup>C)-Werte für das am -N = gebundene C-7-Atom bzw. für das am -NHR gebundene C-4-Atom typisch sind. Den Nachweis einer exocyclischen NH-Gruppe am C-4-Atom erbringt ein Vergleich der Aufspaltungsbilder der Signale für die C-5- und die C-8-Atome. Eine Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Linie bei 119.5 ppm ist erst möglich, wenn man die Triplettaufspaltung infolge <sup>13</sup>C-5-H-Spin-Spin-Kopplung über drei Bindungen mit dem jeweils gegenüberliegenden H-5-Atom und dem NH-Proton in Rechnung stellt. Die Signale für die C-1-, C-2- und C-3-Ringatome, in den protonengekoppelten Spektren als Singulets mit unterschiedlicher Linienbreite und Intensität erkennbar, sowie auch alle weiteren charakteristischen Signale für die C-4- bis C-8-Atome sind auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden anderen Verbindungen vom Typ **8** in Tabelle 1 zu beobachten.

**Tabelle 1.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **8**, **11** und **12** ( $\delta$ -Werte, bezogen auf TMS, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ) und Angabe der Multiplizitäten<sup>a</sup> der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im protonengekoppelten Spektrum (Bezifferung der C-Atome in den betreffenden Formeln)

									
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9
<b>8b</b> :	173.73 s	156.72 d	162.41 s	140.04 t	120.39 q	125.56 t	149.29 t	121.62 t	127.56 t
<b>8c</b> :	170.39 s	159.04 s	161.76 s	140.63 t	119.53 t	127.03 t	152.14 t	121.10 d	129.10 t
<b>11a</b> :	151.9(d)	177.1 br, s	138.36 s	134.01 t	128.15 t	129.47 t	146.41 t	119.67 t	123.60 t
<b>11b</b> :	151.33 s	176.3 br, s	138.37 s	133.63 t	128.17 t	129.58 t	146.04 t	119.43 t	123.94 t
<b>11c</b> :	151.35(d)	176.66 br, s	137.90 s	137.35 t	128.22 d	131.62 t	150.85 t	119.39 d	125.75 t
<b>12a</b> :	141.90 s	177.1 br, s	138.42 s	133.56 t	128.26 t	129.78 t	146.19 t	119.41 t	123.96 t
<b>12b<sup>c</sup></b> :	141.22 s	176.3 br, s	137.22 s	132.22 t	127.07 t	127.89 t	144.77 t	118.16 t	122.18 t

11a: R<sup>2</sup> = , X = H  
 R<sup>3</sup> = H, X = H  
 11b: R<sup>2</sup> = , X = H  
 R<sup>3</sup> = H, X = H  
 11c: R<sup>2</sup> = , X = H  
 R<sup>3</sup> = H, X = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
 12a: R<sup>2</sup> = , X = H  
 R<sup>3</sup> = -CO-CH<sub>3</sub>  
 12b: R<sup>2</sup> = , X = H  
 R<sup>3</sup> = -CO-NH-  
 R<sup>3</sup> = -CO-

Weitere C-Atome:

- 8b**: *m*-CH<sup>b</sup>: 129.63 d, 129.44 d; C-10 bis C-14: 157.05 t, 139.94 (q), 129.05 t, 123.94 d, 148.12 t  
**8c**: *o*-CH<sup>b</sup>: 131.19 d, 131.06 d; C-10 bis C-14: 160.88 t, 133.90 (q), 128.75 t, 128.77 d, 131.45 t; C-15<sup>b</sup>: 165.86 t, 165.84 t; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>b</sup>: 61.18 (q), 61.04 (q), 14.38 (t)  
**11a**: *m*-CH<sup>b</sup>: 129.48 d, 128.61 d, 128.60 d; C-10 bis C-14: 154.8 br, 133.80 (q), 128.00 t, 131.35 t  
**11b**: *m*-CH<sup>b</sup>: 129.56 d, 128.65 d; C-10 bis C-14: 151.0 br, 140.04 (q), 128.51 q, 123.97 d, 149.26 t  
**11c**: *m*-CH: 128.91 d; *o*-CH: 130.67 d, 130.66 d; C-10 bis C-14: 155.4 br, 133.80 (q), 128.08 t, 131.62 t; C-15<sup>b</sup>: 166.38 t, 165.42 t; OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>: 61.27 (q), 60.66 (q), 14.38 (t), 14.29 (t)  
**12a**: *m*-CH, C-17, C-18<sup>b</sup>: 129.52 d, 129.42 d, 128.97 d, 128.52 d, 128.28 d; C-10 bis C-14: 156.5 br, 133.48 (q), 129.05 t, 131.37 t; C-15: 131.96 t; C-16: 131.96 t; C-19: 143.44 (q); CH<sub>3</sub>: 21.67 t  
**12b<sup>c</sup>**: *m*-CH<sup>b</sup>: 127.65 d, 127.22 d, 127.04 d, 126.93 d; C-10 bis C-14: 153.9 br, 131.67 (q), 126.64 q, 129.75 t; C-15 bis C-19: 155.14 s, 138.04 t, 117.33 q, 121.11 t

<sup>a</sup> Angabe der Multiplizitäten infolge  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung über drei Bindungen ohne Klammern, über zwei Bindungen in Klammern

<sup>b</sup> Zuordnung auf eine bestimmte C-Position nicht möglich

<sup>c</sup> Gemessen in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$  (1:1)

Die Aufklärung der Struktur von **B** bereitete vergleichsweise zu **A** wesentlich größere Schwierigkeiten. Am interessantesten erschien zunächst die im Vergleich zu **A** um 171 nm bathochrom verschobene langwelligste Absorption im UV-Spektrum. Lage und Form dieser Bande gaben den Hinweis auf eine in Konjugation vorliegende Thiocarbonylgruppe (**10** oder **11**).

Positiver Feigl-Test sowie ein bei tiefem Feld liegendes  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal (176.5 ppm, in Tabelle 1 unter **11c** angegeben) erhärten diese These, jedoch weisen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der anderen tieffarbigen Verbindungen vom Typ **11** häufig Linienverbreiterungen im Niederfeldbereich auf, die auf dynamische Prozesse, wie z. B. Ringinversionen, schließen lassen und die die Zuordnung der Signale erschweren. Aus diesem Grunde wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse des aus der Reaktion von **1a** mit **5a** resultierenden Produktes **B** angefertigt, um zu genauen Aussagen bezüglich der Feinstruktur zu gelangen [18].

Abb. 1 zeigt das Ergebnis dieser Strukturanalyse in Form eines Numerierungsschemas aller im Molekül befindlichen Atome sowie zugleich einer perspektivischen Darstellung. Das Schwefelatom befindet sich in *exo*-Position in Konjugation mit einer Phenyliminogruppe. Das somit entstandene 1,4-Dihetero-Dien ist deutlicher Ausdruck einer Umlagerung unter Einbeziehung der Oxalylsubstruktur und beweist somit die Richtigkeit der Alternativstruktur **11**. Auch dürfte durch eine derartige Anordnung der Thiocarbonylgruppe die langwellige Absorption im UV-Spektrum verständlich sein (Abb. 1).

Durch Acylierung mittels Acylhalogeniden bzw. Arylisocyanaten entstehen noch tieffarbigere Verbindungen, die durch ihre  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (nunmehr scharfe Signale) als am exocyclischen NH-Fragment substituierte Strukturen **12** ausgewiesen werden.

Während einfache Thiosemicarbazone des Typs **5** mit den Bis-Imidchloriden **1** stets Produktgemische zweier unterschiedlicher Heterocylen lieferten, verliefen analoge Reaktionen mit 4-arylsubstituierten Thiosemicarbazonen **13** erstaunlich regioselektiv unter Bildung nur eines Produktes. Bedingt durch die drei reaktiven

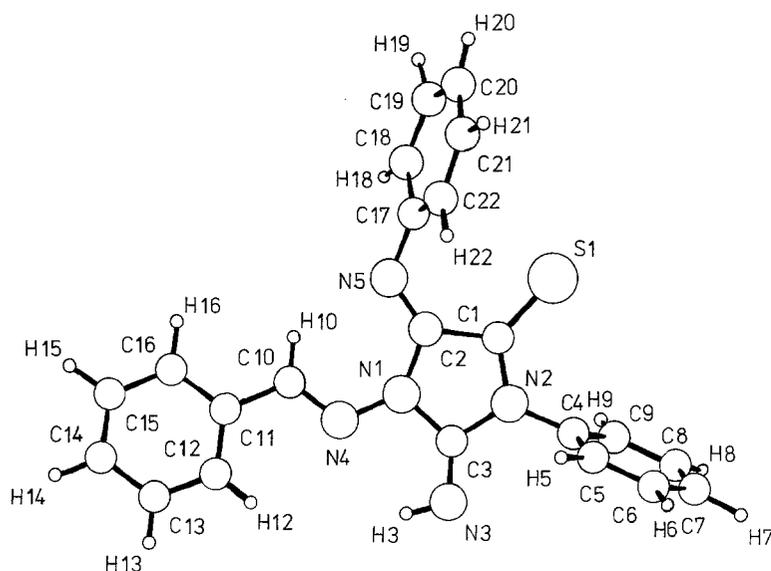
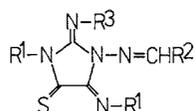


Abb. 1

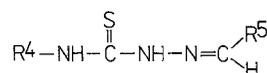


11,12

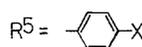
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
11a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
11b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
11c	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
11d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
11e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H
12a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO
12b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCO
12c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NHCO

Zentren von **13** stehen hierbei die beiden Thiazolidinstrukturen **14** und **15** sowie eine Imidazolidinstruktur **16** zur Diskussion.

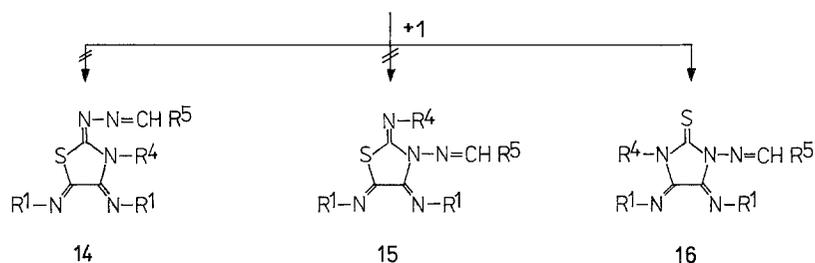
Aus den <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen, welche in Tabelle 2 zusammen mit den zu vergleichenden Werten von **13** und **17** dargestellt sind, geht hervor, daß die erhaltenen Umsetzungsprodukte nur mit Struktur **16** zu vereinbaren sind. Zudem



13



X = O<sub>2</sub>N, CN, Cl, H, OCH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



fällt der Feigl-Test aller Proben positiv aus. Jedoch weist die Lage der <sup>13</sup>C-NMR-Linien um 160 ppm, die in den protonengekoppelten Spektren als Singulets erscheinen und im Vergleich zu **13** und **17** bei relativ hohem Feld zu finden sind (s. Tabelle 2), zunächst nicht auf das Vorhandensein einer C=S-Gruppe hin. Die Thiazolidinstruktur **15** kann aufgrund der Lage der Triplets bei 146, 147 und 136 ppm in diesen Spektren, die auf zwei *ipso*-C-Atome an den exocyclischen

**Tabelle 2.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **13e**, **16** und **17** ( $\delta$ -Werte bezogen auf TMS, 0.1 molare Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ ) und Angabe der Multiplizitäten<sup>a</sup> der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in den betreffenden Formeln

	13,16													X
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-7'	C-8	C-8'	C-9	C-9'		
<b>13e</b>	175.50 s	—	—	138.03 t	124.60 t	126.09 t	—	—	—	—	—	—	—	
<b>16a</b>	162.40 s	<sup>d</sup>	145.0 s	136.12 t	128.55 t	128.78 t	147.80 t	148.87 t	119.36 t	119.94 t	122.86 t	126.74 t	—	
<b>16b</b>	162.01 s	142.1 s	145.0 s	136.12 t	128.58 t	128.75 t	147.84 t	148.97 t	119.36 t	119.91 t	122.79 t	126.68 t	—	
<b>16c</b>	160.42 s	<sup>d</sup>	145.1 s	136.39 t	128.68 t	128.68 t	148.00 t	149.13 t	119.49 t	120.01 t	122.73 t	126.58 t	—	
<b>16d</b>	160.04 s	<sup>d</sup>	145.2 s	136.35 t	128.68 t	128.68 t	148.10 t	149.20 t	119.56 t	120.04 t	122.66 t	126.51 t	—	
<b>16e</b>	158.84 s	<sup>d</sup>	145.2 s	136.38 t	128.68 t	128.52 t	148.13 t	149.26 t	119.59 t	120.01 t	122.57 t	126.42 t	—	
<b>16f</b>	157.16 s	<sup>d</sup>	145.2 s	136.48 t	128.71 t	128.45 t	148.23 t	149.36 t	119.69 t	120.04 t	122.44 t	126.29 t	—	
<b>16g</b>	159.00 s	145.54 t	149.46 t	137.06 t	128.75 t	127.65 t	51.38 (t)	60.31 (t)	23.32 (m)	24.39 (m)	11.64 (t)	11.90 (t)	—	
<b>17</b>	181.74 s	139.0 s	—	134.97 t	128.67 t	128.90 m	145.44 m	—	119.60 t	—	123.33 t	—	—	
	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	X	<i>m</i> -CH							
<b>13e</b>	143.31 q	125.87 (q)	129.17 t	114.41 d	161.78 m	55.43 s	128.78 d							
<b>16a</b>	155.76 t	139.91 (q)	128.55 t	123.86 d	148.90 t	—	129.43 d, 129.17 d, 128.20 d							
<b>16b</b>	156.25 t	138.16 (q)	128.29 t	132.34 d	113.73 t	118.39 s	129.43 d, 129.17 d, 128.16 d							
<b>16c</b>	157.25 t	132.66 (q)	129.00 t	129.26 d	136.80 t	—	129.39 d, 129.13 d, 128.16 d							
<b>16d</b>	158.68 t	134.18 (q)	128.16 <sup>b</sup>	128.68 <sup>b</sup>	130.82 t	—	129.39 d, 129.13 d, 128.16 <sup>b</sup>							
<b>16e</b>	158.19 t	126.93 (q)	129.07 t	114.22 d	161.95 m	55.33 s	129.78 d, 129.36 d, 128.10 d							
<b>16f</b>	158.94 t	121.95 (q)	129.00 t	111.66 d	152.24 m	40.05 q	129.72 d, 129.33 d, 128.07 d							
<b>16g</b>	156.19 t	127.19 (q)	129.23 m	113.89 d	161.36 m	54.94 s	128.49 d							
<b>17</b>	—	—	—	—	—	—	128.90, 127.85 d							

<sup>a, b</sup> S. Tab. 1

<sup>c</sup> Beispiel für Reihe **13**

<sup>d</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR-Linie nicht sichtbar

**Tabelle 3.**  $\sigma_p$ -Hammett- und DSP-Korrelationen der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von **13** und **16** gemäß Gl. (3) und (4)

	<b>13 a–f</b>		<b>16 a–f</b>		$\rho_I$	$\rho_R$	$r$
	$\rho(\sigma_p)$	$r$	$\rho(\sigma_p)$	$r$			
C-11	11.59	0.970 <sup>a</sup>	11.00	0.974 <sup>c</sup>	4.65	21.22	0.998 <sup>c</sup>
C-10	-2.05	0.934	-2.00	0.920 <sup>d</sup>	-3.94	-1.30	0.994 <sup>d</sup>
C-1	0.66	0.919 <sup>b</sup>	3.25	0.998 <sup>e</sup>	2.78	5.05	0.997
C-4	-0.43	0.982	-0.23	0.977			
C-7	–	–	-0.27	0.975			
C-7'	–	–	-0.29	0.972			
C-6	0.64	0.973	0.21	0.968			
C-9	–	–	0.25	0.993			
C-9'	–	–	0.27	0.998			

<sup>a</sup>  $\rho(\sigma_p^+) = 7.40$ ,  $r = 0.987$

<sup>b</sup>  $\rho(\sigma_p^+) = 0.425$ ,  $r = 0.939$

<sup>c</sup>  $\rho(\sigma_p^+) = 7.16$ ,  $r = 0.989$ ; C-1 von 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{-CH=N-NH-C}_6\text{H}_5$ :  $\rho(\sigma_p) = 11.69$ ,  $r = 0.969$  [21]

<sup>d</sup>  $-\text{CH} =$  von 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{-CH=N-NH-C}_6\text{H}_5$ :  $\rho(\sigma_p) = -2.94$ ,  $r = 0.967$  [20]

<sup>e</sup>  $\rho(\sigma_p^+) = 2.06$ ,  $r = 0.989$

–N = –Atomen und auf ein *ipso*-C-Atom am endocyclischen Stickstoff deuten, ausgeschlossen werden.

Wir haben daher versucht, auch aus den durch die Substituenten  $X$  in  $R^5$  bedingten Änderungen der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen Rückschlüsse auf die Struktur der synthetisierten Produkte zu ziehen. Als ein Maß für die Weiterleitung Linien um 160 ppm, die in den protonengekoppelten Spektren als Singulets er- $\sigma_p$  (Hammett)-Korrelation

$$\Delta \delta(^{13}\text{C})(X) = \rho(\sigma_p) \cdot \sigma_p + C \quad (3)$$

sowie  $\rho_I$  und  $\rho_R$  aus der linearen DSP-Analyse (DSP = dual substituent parameter [18, 19]) der  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte

$$\Delta \delta(^{13}\text{C})(X) = \rho_I \cdot \sigma_I + \rho_R \cdot \sigma_R + C \quad (4)$$

mit  $\Delta \delta(^{13}\text{C})(X=\text{H}) = 0$  ppm verwendet.

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur **16**. Die relative hochfeldige Lage des C=S-Signales, das im Vergleich zu dem von **13** eine hohe Empfindlichkeit  $\rho$  gegenüber dem Substituenteneinfluß von  $X$  aufweist, sowie die positiven  $\rho$ -Werte der C-6-, C-9- und C-9'-Positionen der Phenylgruppen lassen sich hiernach aus der starken Beteiligung von Resonanzhybriden und der damit verbundenen zunehmenden Einbebnung des heterocyclischen Ringes erklären (s. Abb. 2).

Die etwas schwächere Elektronenakzeptorfunktion eines solchen Imidazolidinringes vom Typ **16** gegenüber der einer Phenylgruppe in den Phenylhydrazonen [21] belegt ein Vergleich der  $\rho$ -Werte beider Gruppen für die C-10- und C-11-Position (siehe Tabelle 3).

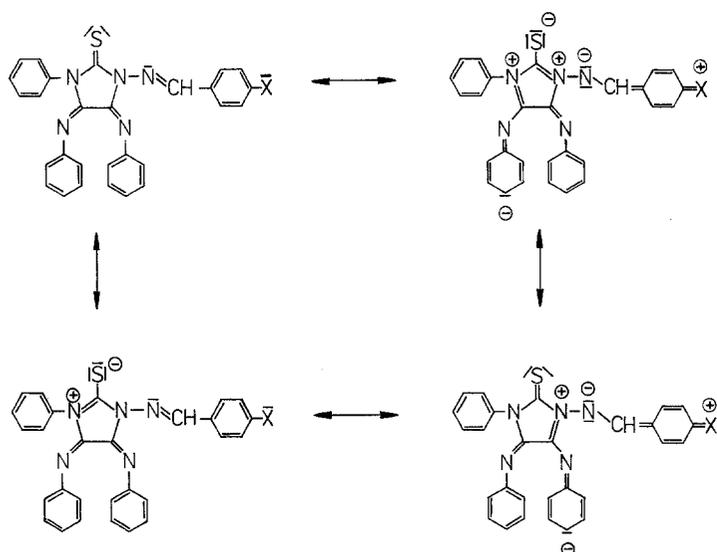


Abb. 2

## Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch nach Kofler bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte an einem UV/VIS-Spektrometer der Firma VEB Carl Zeiss Jena. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden an dem Gerät JMS-D 100 der Firma Jeol aufgenommen.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: FT-NMR-Spektrometer MSL-300 oder WH-90 der Firma Bruker,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel [ $\delta(^{13}\text{C}) = 77.07$  ppm gegen  $TMS$ ]. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei 75.475 MHz bzw. 22.63 MHz erfolgte entweder mit Protonenrauschentkopplung oder in  $^1\text{H}$  „gated-decoupling“-Technik, um protonengekoppelte Spektren zu erhalten. Die digitale Auflösung betrug 0.01 ppm (bei 22.63 MHz-Meßfrequenz 0.04 ppm).

Die *Bis-imidchloride der Oxalsäure* wurden nach Literaturvorschriften [11, 22] synthetisiert.

Alle eingesetzten *Thiosemicarbazone* des Typs **5** wurden durch Erhitzen der entsprechenden Aldehyde mit Thiosemicarbazid in Eisessig, nachfolgendem Eingießen in Eiswasser und Umkristallisation aus Acetonitril gewonnen. Die Synthese der 4-Phenyl-thiosemicarbazone vom Typ **13** erfolgte durch kurzes Erhitzen von 4-Phenylthiosemicarbazid und dem entsprechenden Aldehyd in Ethanol unter Zugabe eines Tropfens konzentrierter Salzsäure. Die in der Regel sofort ausfallenden Kondensationsprodukte wurden nach Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Acetonitril/ $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert. Die Synthese von Verbindung **17** wurde schon früher [23] von uns beschrieben.

*Allgemeine Vorschrift für die 1-Arylidenamino-2-imino-3-aryl-4-thioxo-5-arylimino-imidazolidine von Typ 11 und die Isomeren von Typ 8*

20 mmol des entsprechenden Aldehydthiosemicarbazons **5** werden in 200 ml Acetonitril mit 20 mmol des jeweiligen Bis-imidchlorids und 40 mmol (5.6 ml) Triethylamin eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, mit Ethanol versetzt und abgesaugt. Die Trennung der beiden Isomeren **8** und **11** gelingt durch fraktionierte Umkristallisation aus Ethanol oder Acetonitril.

*2-(Benzylidenamino)imino-4-phenylamino-5-phenylimino- $\Delta^3$ -thiazolin (8a)*

Gelbe Kristalle, Schmp.: 195 – 197 °C (Ethanol). UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda = 284$  (4.11), 310 s (4.11), 287 (4.48) nm (lg  $\epsilon$ ).  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}$  (383.5); ber. C 68.84, H 4.43, N 18.25, S 8.34; gef. C 68.69, H 4.40, N 18.18, S 8.50.

*2-(4-Nitrobenzylidenamino)imino-4-phenylamino-5-phenylimino- $\Delta^3$ -thiazolin (8b)*

Gelbe, verfilzte Kristalle, Schmp.: 254–256 °C (Toluol/*n*-Hexan). C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (428.5); ber. C 61.68, H 3.74, N 19.63, S 7.48; gef. C 61.52, H 3.66, N 19.72, S 7.62.

*2-(Benzylidenamino)imino-4-(4-carbethoxyphenylamino)-5-(4-carbethoxyphenylimino)- $\Delta^3$ -thiazolin (8c)*

Gelbe, verfilzte Kristallnadeln, Schmp.: 232–234 °C (Acetonitril). UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 271 (4.44), 389 (4.49) nm (lg  $\epsilon$ ). MS [*m/e* (Fragment)]: 527.1646 (C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S, M<sup>+</sup>), 482.1288 (C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub>S), 424.1242 (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S), 351.0873 (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S), 319.1196 (C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>), 208.0458 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>S), 176.0683 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>), 161.9988 (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NOS), 145.0394 (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O). C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S (527.6); ber. C 63.68, H 4.74, N 13.27, S 6.06; gef. C 63.60, H 4.68, N 13.19, S 5.97.

*1-Benzylidenamino-2-imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (11a)*

Schwarze Kristalle mit rotbrauner Lösungsfarbe, Schmp.: 184 °C (Ethanol), Ausbeute 55–65%. UV (Acetonitril):  $\lambda$  = 233 s (4.29), 290 (4.25), 321 s (4.23), 545 (2.37) nm (lg  $\epsilon$ ). MS [*m/e* (Fragment)]: 383.1179 (C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S, M<sup>+</sup>), 280.0749 (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S), 279.0688 (C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>S), 237.0473 (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>S), 144.0577 (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>), 135.0167 (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS). C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>S (383.5); ber. C 68.84, H 4.43, N 18.25, S 8.34; gef. C 68.76, H 4.39, N 18.32, S 8.26.

*1-(4-Nitrobenzylidenamino)-2-imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (11b)*

Braune Kristalle, Schmp.: 144–148 °C (Acetonitril), sintert ab ca. 135 °C, Ausbeute 52–55%. UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 337 (4.40), 392 (4.04), 523 s (3.45) nm (lg  $\epsilon$ ). C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (428.5); ber. C 61.68, H 3.74, N 19.63, S 7.48; gef. C 61.57, H 3.70, N 19.70, S 7.40.

*1-Benzylidenamino-2-imino-3-(4-carbethoxyphenyl)-4-thioxo-5-(4-carbethoxyphenylimino)-imidazolidin (11c)*

Braune Kristalle, Schmp.: 174–176 °C (Ethanol), Ausbeute 57%, UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 278 (4.60), 325 s (4.27), 560 (2.50) nm (lg  $\epsilon$ ). MS [*m/e* (Fragment)]: 527.1646 (C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S, M<sup>+</sup>), 424.1170 (C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S), 396.1591 (C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S), 308.1289 (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S), 263.0962 (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), 208.0749 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>S), 207.0336 (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S), 165.0825 (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>), 161.9963 (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>NOS), 120.0439 (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NO). C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S (527.6); ber. C 63.68, H 4.74, N 13.27, S 6.06; gef. C 63.59, H 4.71, N 13.21, S 6.00.

*1-(2-Hydroxybenzylidenamino)-2-imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (11d)*

Schwarze Nadeln mit rotbrauner Lösungsfarbe, Schmp.: 175–178 °C (Methanol), Ausbeute 42–47%. C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>OS (399.5); ber. C 66.08, H 4.26, N 17.52, S 8.01; gef. C 66.01, H 4.22, N 17.58, S 7.88.

*1-(4-Dimethylaminobenzylidenamino)-2-imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (11e)*

Dunkelrote Nadeln, Schmp.: 211–215 °C (Acetonitril), Ausbeute 67%. UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda$  = 319 s (4.36), 357 (4.61), 408 s (3.63), 560 s (2.57) nm (lg  $\epsilon$ ). C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>S (426.5); ber. C 67.53, H 5.16, N 19.70, S 7.50; gef. C 67.48, H 5.09, N 19.72, S 7.38.

*1-Benzylidenamino-2-(4-methylbenzoyl)imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (12a)*

5 mmol (1.92 g) **11a** werden mit 10 mmol (1.54 g) 4-Methylbenzoylchlorid in 15 ml wasserfreiem Pyridin eine Stunde auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in kaltes Wasser gegossen, abgesaugt,

mit Wasser und Methanol gewaschen und anschließend aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält in fast quantitativer Ausbeute **12a** in Form von graugrünen Nadeln, Schmp. 244 °C. C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>OS (501.6); ber. C 72.37, H 4.58, N 13.96, S 6.38; gef. C 72.27, H 4.53, N 13.84, S 6.26.

*1-Benzylidenamino-2-(phenylcarbamoyl)imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (12b)*

5 mmol (1.92 g) **11a** werden mit 5.5 mmol (0.66 g) Phenylisocyanat 30 min in wenigen ml *o*-Dichlorbenzen auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Diethylether versetzt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Umkristallisation aus Acetonitril liefert **12b** in Form von grünen Nadeln mit rotbrauner Lösungsfarbe, Schmp.: 246 °C. UV (DMF): λ = 288 (4.29), 331 (4.25), 574 (2.57) nm (lg ε). C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>OS (502.6); ber. C 69.24, H 4.38, N 16.71, S 6.37; gef. C 69.18, H 4.36, N 16.67, S 6.33.

*1-Benzylidenamino-2-(α-naphthylcarbamoyl)imino-3-phenyl-4-thioxo-5-phenylimino-imidazolidin (12c)*

Analog **12b** erhält man aus 4 mmol **11a** und 5.5 mmol (0.33 g) α-Naphthylisocyanat **12c** in Form grüner Nadeln, Schmp.: 237 °C. C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>OS (552.7); ber. C 71.65, H 4.34, N 15.20, S 5.79; gef. C 71.60, H 4.29, N 15.15, S 5.67.

*Allgemeine Vorschrift für 1-Arylidenamino-2-thioxo-3-phenyl-4,5-bis(phenylimino)-imidazolidine 16a–f*

20 mmol des entsprechenden Thiosemicarbazons **13** werden zusammen mit 20 mmol (5.54 g) Bisimidchlorid **1a** und 40 mmol (5.6 ml) Triethylamin in 150 ml Acetonitril 3 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Ethanol versetzt, scharf abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Die schon jetzt in hoher Reinheit anfallenden Verbindungen werden aus Acetonitril oder Aceton umkristallisiert.

**Tabelle 4.** Neusynthetisierte Imidazolidin-Derivate vom Typ **16**

Nr.	Ausb. %	Schmp. °C Habitus	Summenformel Molmasse	Analyse (%) Ber./Gef.			
				C	H	N	S
<b>16a</b>	70	219–221 gelbe Krist.	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	66.59	3.96	16.65	6.39
			504.6	66.50	4.01	16.49	6.21
<b>16b</b>	49	241 gelbe Nadeln	C <sub>29</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> S	71.81	4.13	17.33	6.60
			484.6	71.85	4.21	17.39	6.42
<b>16c</b>	66	191 gelbe Nadeln	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>5</sub> S	68.02	4.05	14.17	6.48
			494.0	67.93	4.11	14.25	6.52
<b>16d</b>	60	223 gelbe Krist.	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> S	73.11	4.57	15.23	6.96
			459.6	73.03	4.49	15.30	6.81
<b>16e</b>	86	174–176 gelbe Krist.	C <sub>29</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> OS	71.08	4.70	14.30	6.54
			489.6	70.98	4.72	14.35	6.49
<b>16f</b>	62	194–196 braune Krist.	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> S	71.63	5.17	16.71	6.37
			502.6	71.58	5.22	16.75	6.29

*1-(4-Methoxybenzylidenamino)-2-thioxo-3-phenyl-4,5-bis(n-propylimino)-imidazolidin (16 g)*

10 mmol (2.85 g) des 4-Phenylthiosemicarbazons **13e** werden in 100 ml trockenem Acetonitril zusammen mit 10 mmol (2.1 g) Oxalsäure-bis(*n*-propyl)imidchlorid [24] und 20 mmol (2.8 ml) Triethylamin eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird eingeengt, der feste Rückstand mit wenig Ethanol versetzt und abgesaugt. Nach Waschen mit wenig kaltem Ethanol und Wasser wird aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält **16 g** in Form von blaßgelben Nadeln, Schmp.: 141 – 143 °C; Ausbeute 47%. C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>OS (421.6); ber. C 65.46, H 6.40, N 16.60, S 7.59; gef. C 65.38, H 6.45, N 16.63, S 7.62.

**Literatur**

- [1] Mahmoud A. M., Abdel-Rahman A. E., El-Naggar G. M., El-Sherief H. A. (1984) *Indian J. Chem. Sect. B* **23**: 379
- [2] Omar A., Mohsen M. E., Eshba N. H., Salama H. M. (1984) *Arch. Pharm.* **317**: 701
- [3] Nakayama Y., Sanemitsu Y. (1984) *Synthesis*: 771
- [4] Elmoghayar M. R. H., Ghali E. A., Ramiz M. M. M., Elnagdi M. H. (1985) *Liebigs Ann. Chem.*: 1962
- [5] Singh I. P., Saxena A. K., Sinha J. N., Shanker K. (1985) *Eur. J. Med. Chem.-Chem. Ther.* **20**: 283
- [6] Okawara T., Kato R., Yamasaki T., Yasuda N., Furukawa M. (1986) *Heterocycles* **24**: 885
- [7] Desai N. C., Parekh B. R., Thaker K. A. (1987) *J. Ind. Chem. Soc.* **64**: 491
- [8] Beckert R., Mayer R. (1987) *Wiss. Z. TU Dresden* **36**: 87
- [9] Beckert R., Fabian J. (1986) *J. Prakt. Chem.* **328**: 805
- [10] Beckert R. (1987) Dissertation B. Technische Universität Dresden
- [11] Fülöp V., Kalman A., Beckert R., Fabian J. (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 561
- [12] Poleschner H., Radeglia R., Fanghänel E. (1981) *J. Prakt. Chem.* **323**: 737
- [13] Kalinowski H. O., Berger S., Braun S. (1984) <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie. Thieme, Stuttgart New York, S. 171 und darin zitierte Literatur
- [14] Goerdeler J., Bartsch H.-J. (1985) *Chem. Ber.* **118**: 4196
- [15] Bauer K. H. (1954) *Die Organische Analyse*, 3. Aufl. Geest & Portig, Leipzig, S. 389
- [16] White R. L., Schwan T. J. (1976) *J. Pharm. Sci.* **65**: 135
- [17] Huang J., Graves M. D. (1987) *J. Heterocycl. Chem.* **24**: 1781
- [18] Seidel I., Kuban R. J., Leibnitz P., Beckert R. (1987) *Z. Chem.* **27**: 220
- [19] Charton M. (1981) *Progr. Phys. Org. Chem.* **13**: 119
- [20] Bromilow J., Brownlee R. T. C., Craik D. J., Sadek M., Taft R. W. (1980) *J. Org. Chem.* **45**: 2429; Bromilow J., Brownlee R. T. C., Lopez V. O., Taft R. W. (1979) *J. Org. Chem.* **44**: 4766
- [21] Gordon S., Sojka S. A., Krause J. G. (1984) *J. Org. Chem.* **49**: 97
- [22] Bauer A. (1907) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**: 2650; (1908) **41**: 450; (1909) **42**: 2111
- [23] Beckert R., Mayer R. (1982) *J. Prakt. Chem.* **324**: 227
- [24] Kotschergin P. M., Palei R. M. (1968) *Zh. Obsh. Khim.* **38**: 1132

*Eingegangen 22. März 1989. Angenommen 7. Juni 1989*