

Liebigs Ann. Chem. 1981, 521 – 531

Mesoionische Sechsringheterocyclen, III¹⁾Reaktionen *o*-chinoider Verbindungen mit 6-Oxo-6*H*-1,3-diazin-1-ium-4-olatenWilly Friedrichsen^{*a}, Regine Schmidt^a, Gerrit J. van Hummel^b und Dirk M. W. van den Ham^bInstitut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40 – 60, D-2300 KielTwente University of Technology, Chemical Physics Laboratory^b,
P. O. Box 217, 7500 AE Enschede, Holland

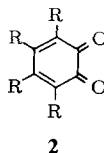
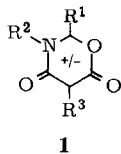
Eingegangen am 23. Juni 1980

Mesoionische 6-Oxo-6*H*-1,3-diazin-1-ium-4-olate **9** reagieren mit Tetrachlor-*o*-benzochinon (**2**, R = Cl) unter Bildung von 1:1-Addukten **12**, die sich formal von den Ketentautomeren **13** von **9** ableiten. Die Struktur von **12f** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt.

Mesoionic Six-membered Heterocycles, III¹⁾. – Reactions of *o*-Quinonoid Compounds with 6-Oxo-6*H*-1,3-diazin-1-ium-4-olates

Mesoionic 6-oxo-6*H*-1,3-diazin-1-ium-4-olates **9** react with tetrachloro-*o*-benzoquinone (**2**, R = Cl) to give 1:1 adducts **12** which can formally be derived from ketene tautomers **13** of **9**. The structure of **12f** has been clarified by X-ray crystallography.

Überraschenderweise reagiert eine Reihe mesoionischer Fünfringheterocyclen [wie 1,3-Oxazolium-5-olate („Münchnone“)^{2,3,5)}, 1,3-Oxazolium-4-olate („Isomünchnone“)⁴⁾, 1,3-Diazolium-4-olate⁴⁾, 1,3-Thiazolium-4-olate und -5-olate^{5,6)} und 1,3-Dithiolium-4-olate⁶⁾] sowie 1,4-dipolarer mesoionischer Sechsringheterocyclen [wie 1,3-Oxazinium-4-olate **1**¹⁾] bemerkenswert leicht mit *o*-Chinonen **2** unter Bildung von Cycloaddukten bzw. – wie **1** – von um CO₂ ärmeren Folgeprodukten **6**. Die Bildung dieser letzteren



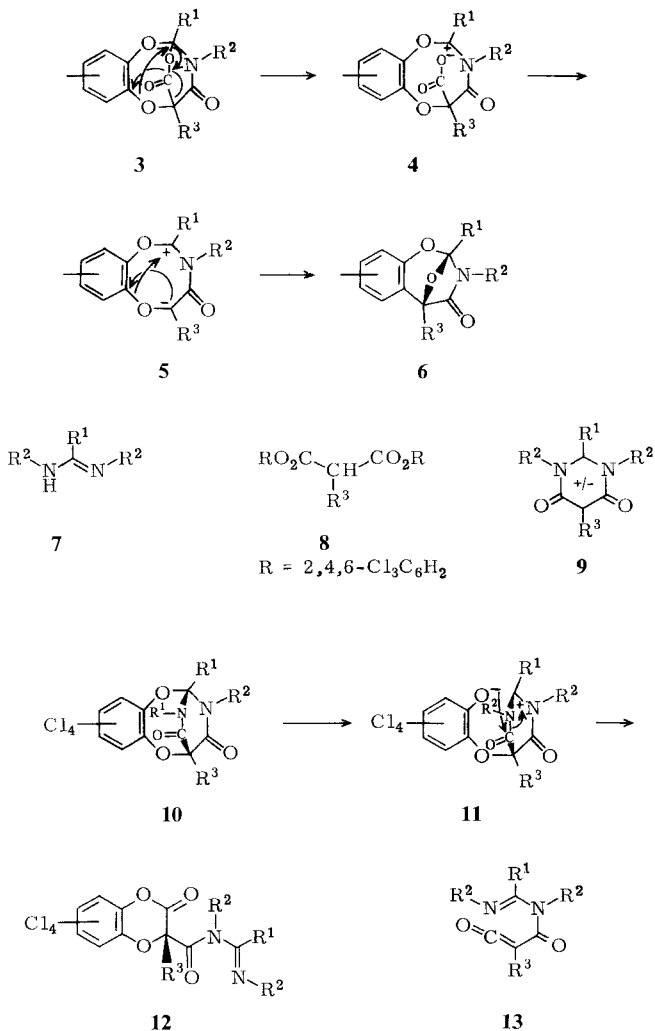
a: R = Cl

Verbindung kann man sich so vorstellen, daß zunächst aus **1** und dem *o*-Chinon ein [$\pi_4 + \pi_4$]-Addukt **3** entsteht, welches nach Ringöffnung zum Zwitterion **4** und nach CO₂-Abspaltung **5** liefert, aus dem dann durch nucleophilen Angriff des Aromaten und anschließende Umlagerung **6** hervorgeht; die Bildung von **6** kann sich natürlich – wie

Liebigs Ann. Chem. 1981

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981
0170 – 2041/81/0303 – 0521 \$ 02.50/0

in **3** angedeutet – auch direkt vollziehen. Diese Untersuchungen sind nun auf einen weiteren, zu **1** analogen Verbindungstyp – dem 1-Pyrimidinium-4-olatsystem **9** – erweitert worden.

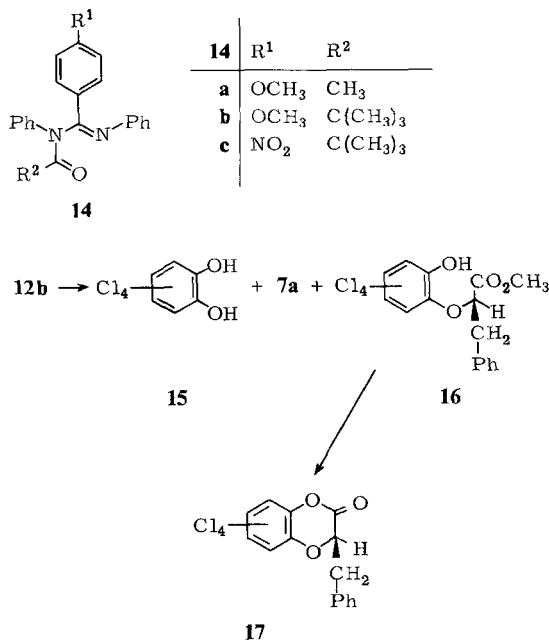


| | R ¹ | R ² | R ³ |
|----------|--|----------------|-------------------|
| a | Ph | Ph | Ph |
| b | Ph | Ph | PhCH ₂ |
| c | Ph | Ph | Et |
| d | (4-OCH ₃)C ₆ H ₄ | Ph | Et |
| e | (4-NO ₂)C ₆ H ₄ | Ph | Et |
| f | (4-OCH ₃)C ₆ H ₄ | Ph | PhCH ₂ |
| g | (4-NO ₂)C ₆ H ₄ | Ph | PhCH ₂ |

Darstellung und Reaktion der Pyrimidiniumolate

Pyrimidiniumolate **9** sind seit längerem bekannt⁷⁾; sie sind nach dem eleganten Verfahren von *Kappe*^{7c)} aus Amidinen **7** und den besonders reaktiven⁸⁾ Bis(trichlorphenyl)malonaten **8** leicht zugänglich. Wie wir fanden, setzten sich die Verbindungen **9** mit Tetrachlor-*o*-benzochinon (**2**, R = Cl) bereits bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden – wesentlich langsamer als die 1,3-Oxaziniumolate **1** – zu den 1:1-Addukten **12** um; ob die Reaktion über einen beim Zusammengeben der Lösungen von **2** und **9** entstehenden, tiefdunklen Charge-Transfer-Komplex verläuft, ist ungewiß.

Die Struktur der erhaltenen Produkte wird bereits durch die spektroskopischen Daten nahegelegt (Tabelle 2). Die für Tetrachlor-2,3-dihydrobenzodioxine charakteristische⁹⁾ C–O-Bande erscheint bei ca. 1430 cm^{-1} , die Lactoncarbonylgruppe bei ca. $1790\text{--}1810\text{ cm}^{-1}$ und die C=O-Bande der Acylamide bei $1695\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$. In den für Vergleichszwecke synthetisierten Modellverbindungen **14** liegt diese letztere Bande deutlich niedriger (ca. 1670 cm^{-1}). In den ¹H-NMR-Spektren von **12b**, **f**, **g** tritt die CH₂-Gruppe als Singulett auf, obwohl die Protonen diastereotop sind. Die ¹H-NMR-Spektren der Ethylverbindungen **12c**, **d**, **e** sind komplizierter; während die CH₃-Gruppe als Triplet bei $\delta \approx 1.15$ erscheint, ist das Signal der CH₂-Gruppe – insbesondere in C₆D₆ – breit und unstrukturiert. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß a) die Rotation um die C–C-Bindung der Ethylgruppe behindert ist und b) in Lösung verschiedene Konformere vorliegen, wie dies sowohl von Amidinen als auch von *N*-Acylamidinen bekannt ist¹⁰⁾. Erwartungsgemäß sind die ¹H-NMR-Spektren temperaturabhängig; allerdings ließen sie sich nicht quantitativ auswerten, da sich die Substanzen bei höherer Temperatur während der Messung zersetzen.



Auch der solvolytische Abbau, der an **12b** durchgeführt wurde, steht mit der angegebenen Struktur im Einklang. Mit Aceton/Wasser (Raumtemp.) erhält man Benzanilid, während die Umsetzung mit Methanol in Dichlormethan (Raumtemp.) neben Tetrachlorbrenzkatechin (**15**, dünnschichtchromatographisch nachgewiesen) das Amidin **7a** und den Methylester **16** liefert. Aus **16** entsteht beim Erhitzen das Lacton **17**. Sowohl in **16** als auch in **17** sind die Protonen der CH_2 -Gruppe diastereotop.

Zur endgültigen Struktursicherung wurde von **12f** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (s. exp. Teil). In Abbildung 1 ist ein Stereo-Bildpaar von **12f** wiedergegeben.

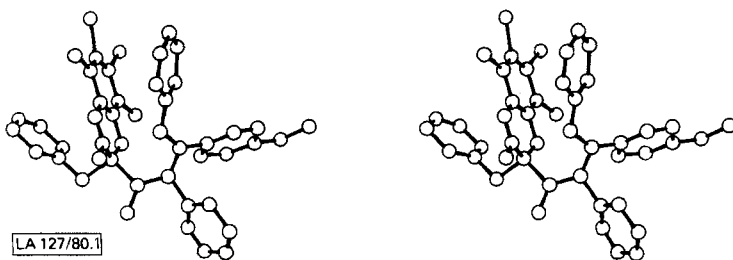


Abbildung 1. Stereo-ORTEP-Zeichnung des Moleküls **12f**

Der Bildungsmechanismus für **12** ist nicht bekannt. Es ist jedoch denkbar, daß die Umsetzung – in Analogie zur Reaktion der 1,3-Oxazinumolate **1** – in der Weise verläuft, daß zunächst wiederum ein $[\pi_4 + \pi_4]$ -Addukt **10** entsteht, welches unter Spaltung der C–O-Bindung das Zwitterion **11** liefert; nucleophiler Angriff der Carbonylgruppe und die sich anschließende Umlagerung führen dann zu **12**, welches formal als Cycloaddukt von **2** an ein Ketentautomeres **13** von **9**¹¹⁾ angesehen werden kann. Die Bildung von **12** aus **10** kann sich auch einstufig vollziehen. Ein zu **12** analoges Reaktionsprodukt ist auch in sehr geringer Menge bei der Umsetzung von **1** mit **2** (neben **6** als Hauptprodukt) aufgefunden worden¹²⁾.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 390 in CDCl_3 bzw. C_6D_6 und HX-90 der Bruker-Physik (temperaturabhängige Messungen) unter Verwendung von Tetramethylsilan als internem Standard aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer und die UV-Spektren mit dem Gerät DMR 10 der Fa. Zeiss angefertigt. – Die Elementaranalysen wurden von den Firmen Beller und Beetz ausgeführt.

Reinigung der Lösungsmittel und Darstellung der Ausgangssubstanzen: Die für die Darstellung und Reinigung der Verbindungen verwendeten Lösungsmittel Acetonitril, Benzol, Chloroform, 1,2-Dichlormethan und Hexan wurden über Al_2O_3 , super (Fa. Woelm) filtriert. Anisol und Nitrobenzol wurden durch Destillation gereinigt. – Die Bis(trichlorphenyl)malonate **8a**, **b**, **c** wurden nach Lit.⁸⁾ erhalten. – Für die Darstellung der Amidine **7a**, **d**, **e** hat sich folgendes Verfahren bewährt¹³⁾: 2.18 g (10.5 mmol) Phosphor(V)-chlorid wurden mit 10 ml Nitrobenzol 10 min auf 100°C erhitzt und danach 10 mmol Aroylanilid portionsweise zugegeben (HCl-Entwicklung). Es wurde 2 h bei 110°C gehalten. Danach wurden vorsichtig 0.96 ml (10.5 mmol) Anilin zugegeben,

und es wurde noch weitere 3 h auf 120 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Ether versetzt, das erhaltene Amidin-hydrochlorid abgesaugt, daraus mit 2 N Natriumcarbonat-Lösung die Base in Freiheit gesetzt, diese mit Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und der Eindampfrückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 76–80%. **7a**: Schmp. 112 °C; **7d**: Schmp. 133–134 °C (Lit.¹⁴): 133.5 °C; **7e**: Schmp. 157 °C (Lit.¹³): 157 °C).

6-Oxo-1,2,3,5-tetraphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9a): 2.72 g (10 mmol) **7a** und 5.35 g (10 mmol) **8a** wurden in 20 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 50 ml Ether versetzt. Ausb. 3.10 g (74%) gelbe Nadeln mit Schmp. 293 °C (Lit.^{7c}): 89%; 293 °C).

5-Benzyl-6-oxo-1,2,3-triphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9b): 272 mg (1 mmol) **7a** und 549 mg (1 mmol) **8b** wurden in 1 ml Anisol 1 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 10 ml Ether/Hexan (1/2) versetzt. Ausb. 365 mg (85%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 266–267 °C (Lit.^{7c}): 73%; 268 °C).

5-Ethyl-6-oxo-1,2,3-triphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9c): 272 mg (1 mmol) **7a** und 486 mg (1 mmol) **8c** wurden in 1.5 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 10 ml Ether versetzt. Ausb. 274 mg (74%) gelbe Kristalle mit Schmp. 305–306 °C (Dichlormethan/Ether).

$C_{24}H_{20}N_2O_2$ (368.4) Ber. C 78.24 H 5.47 N 7.60 Gef. C 78.12 H 5.82 N 7.66

5-Ethyl-2(4-methoxyphenyl)-6-oxo-1,3-diphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9d): 605 mg (2 mmol) **7d** und 972 mg (2 mmol) **8c** wurden in 2 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 15 ml Ether versetzt. Ausb. 680 mg (85%) hellgelbe Blättchen mit Schmp. 283–284 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{25}H_{22}N_2O_3$ (398.5) Ber. C 75.36 H 5.57 N 7.03 Gef. C 75.46 H 5.64 N 6.92

5-Ethyl-2(4-nitrophenyl)-6-oxo-1,3-diphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9e): 635 mg (2 mmol) **7e** und 972 mg (2 mmol) **8c** wurden in 2 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 20 ml Ether versetzt. Ausb. 713 mg (86%) gelborange Nadeln mit Schmp. 287–288 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{24}H_{19}N_3O_4$ (413.4) Ber. C 69.72 H 4.63 N 10.16 Gef. C 69.77 H 4.61 N 10.18

5-Benzyl-2(4-methoxyphenyl)-6-oxo-1,3-diphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9f): 2.23 g (7.37 mmol) **7d** und 4.04 g (7.37 mmol) **8b** wurden in 10 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 100 ml Ether versetzt. Ausb. 2.96 g (87%) gelbe Prismen mit Schmp. 287–288 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{30}H_{24}N_2O_3$ (460.5) Ber. C 78.24 H 5.25 N 6.08 Gef. C 77.81 H 5.16 N 6.26

5-Benzyl-2(4-nitrophenyl)-6-oxo-1,3-diphenyl-6H-1-pyrimidinium-4-olat (9g): 2.62 g (8.26 mmol) **7e** und 4.80 g (8.74 mmol) **8b** wurden in 10 ml Anisol 3 min zum Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 100 ml Ether versetzt. Ausb. 3.56 g (87%) orangefarbene Nadeln mit Schmp. 268–270 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{29}H_{21}N_3O_4$ (475.5) Ber. C 70.73 H 4.36 N 8.46 Gef. C 70.87 H 4.18 N 8.91

N¹,N²-Diphenyl-N¹-(5,6,7,8-tetrachlor-2,3-dihydro-3-oxo-phenyl)-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonylbenzamidin (12a): 208 mg (0.5 mmol) **9a** und 184 mg (0.75 mmol) **2a** wurden in 3 ml Benzol unter Argon gerührt; bereits nach 5 min begann sich ein Niederschlag abzuscheiden. Nach 20 h wurde abgesaugt; man erhielt 204 mg (90%) fast farblose Kristalle mit Schmp. 182–182 °C (Zers.), die nicht weiter gereinigt werden konnten.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Pyridiniumolate 9

| 9 | IR (KBr), ν in cm ⁻¹ | UV (CH ₃ CN), λ _{max} in nm (lg ε) | ¹ H-NMR (CDCl ₃), in δ-Werten |
|---|---|--|---|
| a | 1596 (m), 1652 (s), 1695 (m) | 224 (4.558), 357 (3.982) | 7.0 (s, 5H), 7.05–7.47 (m, 13H), 8.0 (dd, 2H) |
| b | 1598 (m), 1651 (s), 1693 (m) | 220 (4.565), 260 (4.238), 343 (3.774) | 3.88 (s, 2H, CH ₂), 6.8–7.47 (m, 18H), 7.52–7.73 (m, 2H) |
| c | 1596 (m), 1652 (s), 1690 (m) | 222 (4.599), 260 (4.435) ^{a)} , 345 (4.148) | 1.20 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, CH ₃), 2.62 (q, <i>J</i> = 7.2 Hz, CH ₂), 7.0 (s, 5H), 7.05–7.47 (m, 10H) |
| d | 1607 (m), 1648 (s), 1694 (m) | 210 (4.651) ^{a)} , 224 (4.649), 260 (4.495) ^{a)} , 345 (4.141) | 1.20 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, CH ₃), 2.60 (q, <i>J</i> = 7.8 Hz, CH ₂), 3.60 (s, 3H, OCH ₃), 6.48, 6.85 (doppeltes AB-q, <i>J</i> = 8.5 Hz, 4H), 7.04–7.46 (m, 10H) |
| e | 1348, 1520, 1598, 1650 (s), 1687 (m) | 213 (4.664), 260 (4.540) ^{a)} , 290 (4.492) ^{a)} , 345–350 (4.042) | 1.20 (t, <i>J</i> = 7.8 Hz, CH ₃), 2.60 (q, <i>J</i> = 7.8 Hz, CH ₂), 7.03–7.40 (m, 12H), 7.88 (A-Teil eines AB-q, <i>J</i> = 8.4 Hz) |
| f | 1607 (m), 1650 (s), 1693 (m) | 222 (4.614), 260 (4.468) ^{a)} , 341.5 (4.161) | 3.58 (s, 3H, OCH ₃), 3.88 (s, 2H, CH ₂), 6.47, 6.80 (doppeltes AB-q, <i>J</i> = 9.0 Hz, 4H), 7.0–7.42 (m, 13H), 7.53–7.73 (dd, 2H) |
| g | 1598 (m), 1655 (s), 1693 (m) ^{a)} | 210 (4.716) ^{a)} , 260 (4.590) ^{a)} , 345–350 (4.037) | 3.87 (s, 2H, CH ₃), 7.0–7.4 (m, 15H), 7.50–7.72 (dd, 2H), 7.87 (A-Teil eines AB-q, <i>J</i> = 7.5 Hz) |

a) Schulter.

*N*¹-(2-Benzyl-5,6,7,8-tetrachlor-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)-*N*²-diphenylbenzamidin (**12b**): 1.72 g (4 mmol) **9b** und 984 mg (4 mmol) **2a** wurden in 4 ml Acetonitril 20 h bei Raumtemp. unter Argon gerührt, danach wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 1.53 g (57%) hellgelbe Prismen mit Schmp. 174–176 °C (Zers.) [Acetonitril, Dichlormethan/Hexan].

C₃₅H₂₂Cl₄N₂O₄ (676.4) Ber. C 62.15 H 3.28 Cl 20.97 N 4.14
Gef. C 62.16 H 3.40 Cl 20.82 N 4.24

*N*¹,*N*²-Diphenyl-*N*¹-(5,6,7,8-tetrachlor-2-ethyl-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)benzamidin (**12c**): 640 mg (1.74 mmol) **9c** und 550 mg (2.24 mmol) **2a** wurden in 4 ml Acetonitril 18 h bei Raumtemp. gerührt, danach wurde der erhaltene Niederschlag abgesaugt. Ausb. 900 mg (84%) farblose Prismen mit Schmp. 178–179 °C (Nitromethan, Ethylenglykoldimethylether).

C₃₀H₂₀Cl₄N₂O₄ (614.3) Ber. C 58.65 H 3.28 Cl 23.09 N 4.56
Gef. C 58.61 H 3.40 Cl 23.26 N 4.70

4-Methoxy-*N*¹,*N*²-diphenyl-*N*¹-(5,6,7,8-tetrachlor-2-ethyl-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)benzamidin (**12d**): 398 mg (1 mmol) **9d** und 300 mg (1.22 mmol) **2a** wurden in 2 ml Acetonitril 2 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 526 mg (82%) hellbeigefarbene Prismen mit Schmp. 162–163 °C (Zers.) [Chloroform/Hexan, Benzol/Hexan].

C₃₁H₂₂Cl₄N₂O₅ (644.3) Ber. C 57.79 H 3.44 Cl 22.01 N 4.35
Gef. C 57.90 H 3.35 Cl 21.90 N 4.38

4-Nitro-*N*¹,*N*²-diphenyl-*N*¹-(5,6,7,8-tetrachlor-2-ethyl-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)benzamidin (**12e**): 413 mg (1.3 mmol) **9e** und 300 mg (1.22 mmol) **2a** wurden in 2 ml

Acetonitril 15 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 412 mg (48%) gelbe Nadeln mit Schmp. 180–181 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{30}H_{19}Cl_4N_3O_6$ (659.3) Ber. C 54.65 H 2.90 Cl 21.51 N 6.37
Gef. C 54.79 H 2.94 Cl 21.45 N 6.34

*N*¹-(2-Benzyl-5,6,7,8-tetrachlor-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)-4-methoxy-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**12f**): 460 mg (1 mmol) **9f** und 260 mg (1.06 mmol) **2a** wurden in 3 ml Dichlormethan 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 512 mg (72%) hellgelbe Prismen mit Schmp. 182–183 °C (Chloroform/Hexan).

$C_{36}H_{24}Cl_4N_2O_5$ (706.4) Ber. C 58.90 H 3.38 Cl 22.88 N 3.92
Gef. C 59.14 H 3.32 Cl 22.87 N 3.80

*N*¹-(2-Benzyl-5,6,7,8-tetrachlor-2,3-dihydro-3-oxo-1,4-benzodioxin-2-ylcarbonyl)-4-nitro-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**12g**): 475 mg (1 mmol) **9g** und 260 mg (1.06 mmol) **2a** wurden in 5 ml Dichlormethan einen Tag bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 511 mg (71%) feine gelbe Nadeln mit Schmp. 202–203 °C (Dichlormethan/Hexan).

$C_{35}H_{21}Cl_4N_3O_6$ (721.4) Ber. C 55.75 H 2.82 Cl 23.29 N 5.52
Gef. C 55.81 H 3.01 Cl 23.40 N 5.73

Tabelle 2. Spektroskopische Daten der Addukte **12**

| 12 | IR (KBr), ν in cm ⁻¹ | UV (CH ₃ CN), λ _{max} in nm (lg ε) | ¹ H-NMR (CDCl ₃), in δ-Werten |
|-----------|--|--|---|
| a | 1431, 1592, 1596, 1650, 1713, 1799 | – | – |
| b | 1429, 1642, 1694, 1788 | 304 (4.393), 323 (4.322) (CH ₂ Cl ₂) | 3.79 (s, 2H, CH ₂), 6.43–7.66 (m, 20H) |
| c | 1431, 1657, 1709, 1796 | – | 1.17 (t, <i>J</i> = 7.2 Hz, 3H, CH ₃) ^a , 2.13–2.67 (breites m, 2H, CH ₂) ^a , 6.44–7.70 (m, 15H) |
| d | 1430, 1578, 1592, 1607, 1630, 1711, 1810 | 215 (4.733), 388 (4.163) | 1.14 (t, <i>J</i> = 8.4 Hz, 3H, CH ₃) ^b , 2.15–2.62 (breites m, 2H, CH ₂) ^b , 3.64 (s, 3H, OCH ₃), 6.46–7.2 (m, 10H), 6.55, 7.28 (doppeltes AB-q mit <i>J</i> = 8.75 Hz, 4H) |
| e | 1430, 1527, 1580, 1594, 1650, 1712, 1794 | 210 (4.742) ^c , 275 (4.595) ^c , 340 (4.183) | 1.16 (t, <i>J</i> = 7.4 Hz, 3H, CH ₃) ^d , 1.9–2.9 (breites m, 2H, CH ₂) ^d , 6.12–6.44 (m, 2H), 6.7–7.5 (m, 10H), 7.94 (A-Teil eines doppel- ten AB-q mit <i>J</i> = 8.4 Hz, 2H) |
| f | 1433, 1578, 1592, 1607, 1644, 1694, 1792 | 291 (3.975), 330 (3.782) | 3.64 (s, 3H, OCH ₃) ^e , 3.78 (s, 2H, CH ₂) ^e , 6.44–7.4 (m, 19H) |
| g | 1431, 1524, 1580, 1534, 1657, 1700, 1788 | 270 (4.137) ^c , 340 (3.489) ^c | 3.80 (s, 2H, CH ₂) ^f , 6.07–7.47 (m, 17H), 7.93 (A-Teil eines doppelten AB-q, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2H) |

^a) C₆D₆ (25 °C): δ = 1.52 (t, *J* = 6.4 Hz), 2.05–3.24 (breites m, CH₂; wird bei 65 °C zu einem verbreiterten AB-q mit *J* = 6.4 Hz): Höhere Temperaturen führen zur Zersetzung. – ^b) C₆D₆: temperaturabhängige Signale im Bereich um δ = 1.1 (CH₃) und 1.5–2.7 (CH₂). – ^c) Schulter. – ^d) C₆D₆: temperaturabhängige Signale im Bereich von δ = 0.72 (CH₃), 1.06 (CH₃), 1.88 (CH₂) und 2.63 (CH₂). – ^e) C₆D₆: δ = 2.83 (s, OCH₃), 3.81 (s, CH₂). – ^f) C₆D₆: δ = 3.77.

*N*¹-Acetyl-4-methoxy-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**14a**): Eine Lösung von 500 mg (1.65 mmol) **7d** in 2 ml Pyridin wurde mit 0.5 ml Acetanhydrid versetzt, nach 20stdg. Stehen auf Eis/2 N HCl gegeben und dann wie üblich aufgearbeitet. Nach der Reinigung mit Aktivkohle in Benzol wurden 358 mg (63%) farblose Prismen mit Schmp. 130–132°C (Benzol/Hexan) erhalten. – IR (KBr): 1577, 1593, 1608, 1624, 1670 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ (lg ε) = 220 (Schulter, 4.314), 279 (4.243), 315 nm (Schulter, 4.314). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (s, 3H, CH₃), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 6.53–7.4 (m, 12H), 7.96 (A-Teil eines doppelten AB-q, *J* = 5.4 Hz, 2H).

C₂₂H₂₀N₂O₂ (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.13 Gef. C 76.59 H 5.70 N 8.03

*N*¹-Isobutyryl-4-methoxy-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**14b**): Eine Lösung von 500 mg (1.65 mmol) **7d** in 2 ml Pyridin wurde mit 0.5 ml Isobuttersäurechlorid versetzt; nach 50stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet, der Eindampfrückstand mit Hexan ausgekocht und aus dem Filtrat mit Hexan 357 mg (58%) farblose Nadeln mit Schmp. 130–134°C erhalten. – IR (KBr): 1581, 1597, 1607, 1630, 1667 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ (lg ε) = 220 (Schulter, 4.235), 278 (4.158), 315 nm (Schulter, 3.775). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.02 (verbreitertes d, *J* = 3.7 Hz, 6H, 2 CH₃), 2.70 (sept, *J* = 3.7 Hz, 1H, CH), 6.5–7.36 (m, 12H), 7.93 (A-Teil eines doppelten AB-q, *J* = 7.0 Hz, 2H).

C₂₄H₂₄N₂O₂ (372.5) Ber. C 77.39 H 6.49 N 7.52 Gef. C 77.20 H 6.42 N 7.48

*N*¹-Isobutyryl-4-nitro-*N*¹,*N*²-diphenylbenzamidin (**14c**): Eine Lösung von 500 mg (1.57 mmol) **7e** in 2 ml Pyridin wurde mit 0.6 ml Isobuttersäurechlorid versetzt; nach 4stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet und der Eindampfrückstand mit Aktivkohle in Ether gereinigt. Ausb. 314 mg (51%) Kristalle mit Schmp. 121°C (Benzol/Hexan). – IR (KBr): 1353, 1526, 1601, 1628, 1673 cm⁻¹. – UV (Acetonitril): λ (lg ε) = 273 (4.171), 345 nm (Schulter, 3.563). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (verbreitertes d, *J* = 3.8 Hz, 6H, 2 CH₃), 2.72 (sept, *J* = 3.8 Hz, 1H, CH), 6.46–7.76 (m, 10H), 8.14, 8.30 (doppeltes AB-q, *J* = 9.1 Hz, 4H).

C₂₃H₂₁N₃O₃ (387.4) Ber. C 71.30 H 5.46 N 10.85 Gef. C 71.15 H 5.31 N 10.70

Hydrolyse von 12b: 307 mg (0.5 mmol) **12b** wurden in 5 ml Aceton (p. a.) gelöst und 4 Tropfen Wasser zugegeben. Die Lösung wurde nach dreitägigem Stehen bei Raumtemp. eingedampft. Aus dem Rückstand wurden schichtchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel 86 mg (63%) **7a** isoliert (durch Schmp. und IR-Spektrum identifiziert).

(Benzyl)(2,3,4,5-tetrachlor-6-hydroxyphenoxy)essigsäure-methylester (**16**): 338 mg (0.55 mmol) **12b** wurden in eine Mischung aus 3 ml Dichlormethan und 3 ml Methanol (p. a.) 15 min zum Rückfluß erwärmt; danach war das Ausgangsmaterial verschwunden. Dünnschichtchromatographisch ließen sich **7a**, **15** und **16** nachweisen; **7a** und **16** wurden schichtchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) isoliert.

1. Fraktion: 143 mg (70%) **16** als farblose Prismen mit Schmp. 117–118°C (Dichlormethan/Hexan). – IR (KBr): 1410, 1447, 1734, 3170 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.29, 3.48 (AB-q, *J* = 14 Hz), 3.35, 3.53 (AB-q, *J* = 14 Hz), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 4.92 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H, CH), 7.28 (s, 5H), 8.96 (s, 1H, OH, mit D₂O austauschbar).

C₁₆H₁₂Cl₄O₄ (410.1) Ber. C 46.86 H 2.95 Cl 34.58 Gef. C 46.80 H 2.98 Cl 34.53

2. Fraktion: 52 mg (35%) farblose Kristalle, die nach Schmp. und IR-Spektrum mit Diphenylbenzamidin identisch waren.

2-Benzyl-5,6,7,8-tetrachlor-1,4-benzodioxin-3(2H)-on (**17**): 41 mg (0.1 mmol) **16** wurden 30 min auf 130°C erhitzt. Der Rückstand (37 mg), ein farbloses Kristallisat, war dünnschichtchromatographisch (Kieselgel/Dichlormethan) einheitlich und schmolz bei 160–162°C. – IR

(KBr): 1429, 1781 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.34$ (m, 2H), und 4.96 (m, 1H, ABX-Typ), 7.23 (m, 5H).

Röntgenstrukturanalyse von 12f: Die Messungen wurden mit Hilfe eines automatischen Philips-Einkristalldiffraktometers durchgeführt (Cu- K_α -Strahlung). Die Kristalldaten sind in Tab. 3 enthalten. Insgesamt wurden 5469 Reflexe gemessen (bis $\vartheta = 65^\circ$). Aus Symmetriegründen sind davon 3812 unabhängig; von diesen wurden 2623 [$I_{\text{obs}} > \sigma(I_{\text{obs}})$] zur Verfeinerung herangezogen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt. Die Struktur ließ sich mit Hilfe direkter Methoden¹⁵⁾ lösen, wobei fast alle Atomlagen erhalten wurden; die fehlenden Atome konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Die Verfeinerung wurde mit einer eigenen Version des Programms ORFLS¹⁶⁾ durchgeführt. Die Chloratome wurden anisotrop, die restlichen Atome (C, N, O) isotrop verfeinert. Der abschließende R -Wert betrug 13.3% ($R_W = 10.9\%$). Die Abstände und Winkel sind als normal zu betrachten. Die Atomnumerierung ist in Abbildung 2, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 3. Kristalldaten von 12f

| | | | |
|------------------------------|--------------------|---------------------------|-------|
| Raumgruppe | $R\bar{3}$ | Anzahl gemessener Reflexe | 5469 |
| Z | 6 | R -Wert in % | 13.3 |
| a (in Å) | 20.496 | μ in cm^{-1} | 34.41 |
| α (in Grad) | 113.99 | | |
| Dichte in g/cm^{-3} | 1.35 ^{a)} | | |

^{a)} Gemessen: 1.405.

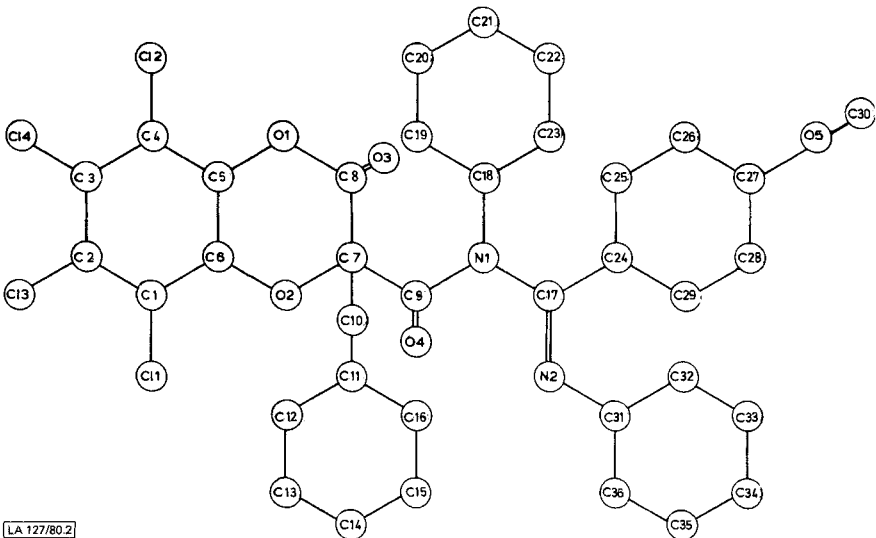


Abbildung 2. Atomnumerierung von 12f

Tabelle 4. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\cdot 10^3$) von **12f**, Standardabweichungen in Klammern
 Der Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}kb^*c^*)]$ (anisotrop) bzw.
 $T = \exp[-8\pi^2 \cdot U \cdot (\sin^2\theta/\lambda^2)]$ (isotrop).

| Atom | x/a | y/b | z/c | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| Cl 1 | 3533(4) | 178(3) | 3487(4) | 103(4) | 94(4) | 97(4) | 82(3) | 88(3) | 80(3) |
| Cl 2 | 1328(4) | 1250(4) | 4209(4) | 141(5) | 157(6) | 151(5) | 141(5) | 113(5) | 121(5) |
| Cl 3 | 3327(5) | 1424(4) | 3087(4) | 185(6) | 146(5) | 149(6) | 134(5) | 138(5) | 136(5) |
| Cl 4 | 2186(6) | 1948(5) | 3428(5) | 248(8) | 204(7) | 215(8) | 206(7) | 183(7) | 193(7) |
| Atom | x/a | y/b | z/c | U | Atom | x/a | y/b | z/c | U |
| O 1 | 1723(7) | 198(7) | 4577(7) | 53(3) | C 16 | -258(14) | -2038(14) | 2507(14) | 86(6) |
| O 2 | 2674(6) | -354(6) | 4183(6) | 38(3) | C 17 | 4266(10) | 938(10) | 6228(10) | 38(4) |
| O 3 | 1580(8) | -480(8) | 5189(8) | 66(3) | C 18 | 4324(10) | -122(10) | 6476(10) | 40(4) |
| O 4 | 2366(7) | -1521(8) | 4988(7) | 64(3) | C 19 | 4810(11) | 497(11) | 7473(11) | 49(5) |
| O 5 | 8140(8) | 2939(8) | 7880(8) | 61(3) | C 20 | 5318(12) | 357(12) | 8045(12) | 62(5) |
| N 1 | 3766(8) | -28(8) | 5859(8) | 34(3) | C 21 | 5288(11) | -403(12) | 7570(12) | 57(5) |
| N 2 | 3782(8) | 1192(8) | 6149(8) | 42(3) | C 22 | 4812(11) | -1008(11) | 6604(12) | 54(5) |
| C 1 | 2906(11) | 469(11) | 3665(11) | 56(5) | C 23 | 4917(10) | -879(10) | 6015(10) | 46(4) |
| C 2 | 2816(12) | 1045(12) | 3485(12) | 71(6) | C 24 | 5307(10) | 1523(10) | 6699(10) | 33(4) |
| C 3 | 2288(13) | 1227(13) | 3613(13) | 78(6) | C 25 | 6095(10) | 2483(10) | 7654(10) | 37(4) |
| C 4 | 1928(12) | 954(12) | 3976(12) | 62(5) | C 26 | 7051(10) | 2985(10) | 8057(10) | 39(4) |
| C 5 | 2061(10) | 425(10) | 4174(10) | 40(4) | C 27 | 7232(10) | 2541(10) | 7549(10) | 40(4) |
| C 6 | 2509(10) | 171(10) | 3997(10) | 39(4) | C 28 | 6474(11) | 1597(11) | 6604(11) | 46(4) |
| C 7 | 2139(10) | -814(10) | 4365(10) | 38(4) | C 29 | 5484(10) | 1070(10) | 6153(10) | 43(4) |
| C 8 | 1819(11) | -314(12) | 4788(12) | 56(5) | C 30 | 8991(12) | 3930(13) | 8873(13) | 72(6) |
| C 9 | 2771(11) | -777(11) | 5116(11) | 44(4) | C 31 | 4094(10) | 2078(10) | 6331(10) | 43(4) |
| C 10 | 1197(11) | -1936(11) | 3386(11) | 53(5) | C 32 | 4618(11) | 2460(11) | 6102(10) | 48(4) |
| C 11 | 511(12) | -1978(12) | 2571(12) | 62(5) | C 33 | 4800(11) | 3259(12) | 6264(11) | 60(5) |
| C 12 | 666(13) | -1974(13) | 1972(13) | 72(6) | C 34 | 4479(12) | 3646(12) | 6607(12) | 65(5) |
| C 13 | 23(15) | -2005(14) | 1277(15) | 97(7) | C 35 | 3958(12) | 3272(12) | 6812(12) | 68(5) |
| C 14 | -649(15) | -2014(15) | 1255(15) | 97(7) | C 36 | 3735(10) | 2442(10) | 6663(10) | 42(4) |
| C 15 | -795(15) | -2026(15) | 1806(16) | 106(7) | | | | | |

- 1) II. Mitteilung: *W. Friedrichsen, C. Krüger, E. Kujath, G. Liebezeit* und *S. Mohr*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 237.
- 2) *W. Friedrichsen* und *I. Schwarz*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3581.
- 3) *W. Friedrichsen, W.-D. Schröer* und *T. Debaerdemaeker*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1836.
- 4) *W. Friedrichsen, W.-D. Schröer* und *T. Debaerdemaeker*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1850.
- 5) *W. Friedrichsen, I. Schwarz, B. Epe* und *K.-F. Hesse*, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- 6) *W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, I. Schwarz* und *A. Böttcher*, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
- 7) ^{7a)} *M. Prystas* und *F. Sorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 1298 (1967). – ^{7b)} *M. Prystas* und *F. Sorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 4241 (1967). – ^{7c)} *Th. Kappe* und *W. Lube*, *Monatsh. Chem.* **102**, 781 (1971). – ^{7d)} *Th. Kappe* und *W. Lube*, *Angew. Chem.* **83**, 967 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 925 (1971). – ^{7e)} *K. T. Potts* und *M. Sorm*, *J. Org. Chem.* **37**, 1422 (1972). – ^{7f)} *Y. Maki, M. Sako* und *M. Suzuki*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 999. – ^{7g)} *F. Mercer, L. Hernandez* und *H. W. Moore*, *Heterocycles* **12**, 45 (1979).
- 8) *Th. Kappe*, *Monatsh. Chem.* **98**, 874 (1967).
- 9) *W. Friedrichsen, I. Kallweit* und *R. Schmidt*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 116, und dort angegebene Literatur.
- 10) *The Chemistry of Amidines and Imidates (S. Patai)*, Wiley, New York 1975.
- 11) S. dazu auch: *Th. Kappe* und *W. Lube*, *Chem. Ber.* **112**, 3424 (1979).
- 12) *W. Friedrichsen* und *E. Kujath*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13) *W. Bradley* und *I. Wright*, *J. Chem. Soc.* **1956**, 640.
- 14) *M. W. Partridge*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3043.
- 15) ^{15a)} *G. Germain, P. Main* und *M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **26**, 274 (1970). – ^{15b)} *P. Main* in *Computing in Crystallography (H. Schenk)*, S. 93, Delft University Press 1978.
- 16) *W. R. Busing, K. O. Martin* und *H. A. Levy*, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (1962).

[127/80]