

gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Man erhielt 24 g *Hexin-(3)-al-(1)* vom Sdp.₄₀ 110°.

C_6H_8O (96.1) Ber. C 75.80 H 7.42 Gef. C 72.3 H 7.41

Hydrierung von XXIV: 17 g XXIV wurden in Methanol mittels Raney-Nickels im Rühr-autoklaven bei 20° bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert.

Man isolierte 12 g einer Substanz mit kräftigem Blütengeruch vom Sdp.₂₈ 120°, die sich als Gemisch der Ausgangssubstanz mit wenig hydrierter Substanz erwies.

Eine weitere Hydrierung von 6 ccm XXIV in Methanol mittels kolloidalen Palladiums bei 120° und 40 atü Wasserstoff führte glatt zu dem wohlriechenden *2-Methyl-octanol-(2)* (XXV) vom Sdp.₁₂ 80°, d_{20}^{20} 0.8951, n_D^{20} 1.43680 (Lit.¹⁸): Sdp.₁₂ 79–80°.

$C_9H_{20}O$ (144.2) Ber. C 75.00 H 13.93 Gef. C 74.25 H 13.53

RUDOLF GOMPPER, ERNST HOYER und HEINZ HERLINGER

Untersuchungen in der Azolreihe, VII¹⁾

Umsetzungen von Imidazolen mit Isocyanaten²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 12. November 1958)

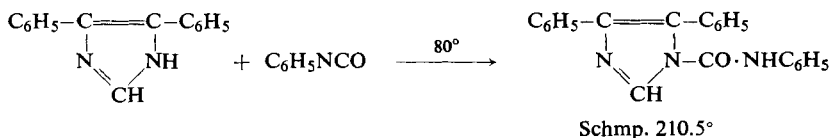
Bei der Umsetzung 4,5-disubstituierter Imidazole, die mindestens einen Aryl-rest tragen, mit siedendem Phenylisocyanat entstehen neben 4,5-disubstituierten Imidazol-carbonsäure-(2)-aniliden und *N,N'*-Diphenyl-harnstoff 2-Phenyl-imidazol[1.2-c]hydantoine, die in festem Zustand entsprechend ihrer Farbe gelb bis rot fluoreszieren. In siedendem Nitrobenzol setzen sich Imidazole mit Arylisocyanaten zu Imidazol-carbonsäure-(2)-[*N*-aryl-amiden] um; bei Raumtemperatur wurde die Bildung des 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilids beobachtet. — Die Bildungsmechanismen sowie die UV-Absorptions-, Fluoreszenz- und IR-Spektren der verschiedenen Verbindungen werden diskutiert. Die Reaktionen einiger weiterer Heterocyclen mit Phenylisocyanat werden besprochen.

Der elektrophilen Substitution des Imidazols und seiner Derivate stehen prinzipiell zwei Wege offen: Der eine führt zu *N*-substituierten (Alkylierung, Acylierung), der andere zu *C*-substituierten Derivaten (Bromierung an C-2, C-4 und C-5, Nitrierung an C-4). Die *C*-Acylierung der Imidazole nach Friedel-Crafts ist bis jetzt nicht gelungen. Dies kann nicht überraschen, lehrt doch die Passivität vieler Heterocyclen gegenüber elektrophilen Agenzien, daß tertiäre Stickstoffatome im Ring die Elektronendichte an

¹⁾ VI. Mitteil.: R. GOMPPER, Chem. Ber. 90, 382 [1957].

²⁾ Teil der Dissertat. E. HOYER, Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

den benachbarten Kohlenstoffatomen herabsetzen. Daß Salzbildung (z. B. mit Aluminiumchlorid) diesen Effekt noch verstärkt, leuchtet ein. Verwendet man aber Isocyanate (Phenylisocyanat) als Acylierungsmittel, so ändern sich, wenn man zunächst einmal die präparative Seite ins Auge faßt, die Verhältnisse: Sowohl *N*- als auch *C*-Substitution sind hier bekannt. R. A. HENRY und W. M. DEHN³⁾ beispielsweise empfehlen Arylisocyanate als Reagenzien zur Identifizierung von Heterocyclen (soweit sie eine NH-Gruppe enthalten) und formulieren u. a. die Produkte der Umsetzungen des Imidazols, Benzimidazols und 4.5-Diphenyl-imidazols ohne nähere Prüfung der Konstitution als *N*-Carbonsäure-anilide:



H. A. STAAB⁴⁾ wiederholte in anderem Zusammenhang die Umsetzung des Imidazols mit Phenylisocyanat in Tetrahydrofuran und konnte die Harnstoffnatur seines Produktes auf Grund des IR-Spektrums eindeutig klarstellen.

Demgegenüber haben A. TREIBS und W. OTT⁵⁾ in der Pyrrolreihe an verschiedenen Beispielen gezeigt, daß sich bei 30° nicht die NH-Gruppe mit Phenylisocyanat umsetzt, sondern die α - oder, wenn diese besetzt ist, die β -CH-Gruppe. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Isoindolen⁶⁾.

Beim Nacharbeiten der von HENRY und DEHN für die Umsetzung der Imidazole angegebenen Vorschriften beobachteten wir, daß die Reaktionen z. T. anders verlaufen, als von den Autoren beschrieben. Setzt man z. B. 4.5-Diphenyl-imidazol mit Phenylisocyanat bei 80° um, so entsteht eine Verbindung mit Schmp. 110–120° (Zers.), deren übrige Eigenschaften (langsame Abspaltung von Phenylisocyanat beim Erhitzen in Xylol) mit den für die oben aufgeführte mit Schmp. 210.5° übereinstimmen. Setzt man 4.5-Diphenyl-imidazol mit Phenylisocyanat in siedendem Nitrobenzol um, so resultiert eine isomere Verbindung mit Schmp. 221°, dem der erwähnte von 210.5° recht nahe kommt. Erhitzt man schließlich 4.5-Diphenyl-imidazol mit überschüssigem Phenylisocyanat zum Sieden, so entsteht ein Substanzengemisch, das durch seine leuchtend gelbe Farbe und seine intensiv gelbe Fluoreszenz (in Benzollösung blaugrün) auffällt. Man muß aus diesen Versuchen schließen, daß Imidazole mit Isocyanaten je nach den Umsetzungsbedingungen verschiedenartig reagieren können. Drei Reaktionswege sollen im folgenden besprochen werden:

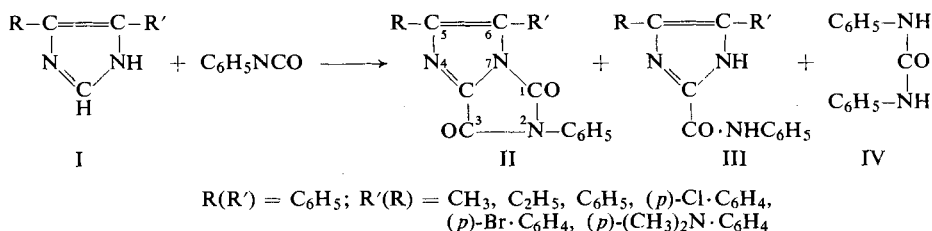
1. Erhitzen der Imidazole mit überschüssigem Phenylisocyanat zum Sieden.
2. Erhitzen der Imidazole mit Isocyanaten in Nitrobenzol als Lösungsmittel.
3. Umsetzung der Imidazole mit Phenylisocyanat bei Raumtemperatur oder wenig darüber.

3) J. Amer. chem. Soc. 71, 2297 [1949]. 4) Liebigs Ann. Chem. 609, 83 [1957].

5) Liebigs Ann. Chem. 577, 119 [1952].

6) W. THEILACKER und W. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 597, 95 [1955].

1. 4,5-Disubstituierte Imidazole (I) reagieren mit siedendem überschüssigem Phenylisocyanat gemäß folgendem Schema (Strukturbeweise s. u.):



(Andere aromatische und aliphatische Isocyanate lieferten beim Erhitzen mit Imidazolen ebenfalls farbige und fluoreszierende Produkte, deren Trennung in die Komponenten uns bis jetzt allerdings nicht gelungen ist. Ausgehend von 4(5)-Methyl-5(4)-phenyl- und 4(5)-Äthyl-5(4)-phenyl-imidazol konnten die Carbonsäure-anilide III nicht isoliert werden.) Einer der beiden Substituenten R und R' muß ein Arylrest sein, da sonst das Phenylisocyanat verharzt (wahrscheinlich wegen der stärkeren Basizität der betreffenden Imidazole). Dies ist z. B. beim 4,5-Dimethyl-imidazol, 4,5-Di-n-propyl-imidazol und Benzimidazol der Fall. Auf der anderen Seite widersetzt sich das 4(5)-Nitro-5(4)-[*p*-nitro-phenyl]-imidazol der Umsetzung mit Phenylisocyanat.

Den 5,6-disubstituierten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*c*]-hydantoinen (II) ist die gelbe bis rote Farbe und die entsprechende Fluoreszenz eigen (vgl. Tab. 1). Die relativ ge-

Tab. 1. 5(6)-Substituierte 2,6(5)-Diphenyl-imidazo[1,2-*c*]hydantoinen (II) aus Imidazolen und Phenylisocyanat. UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren (Lösungsmittel Chloroform)

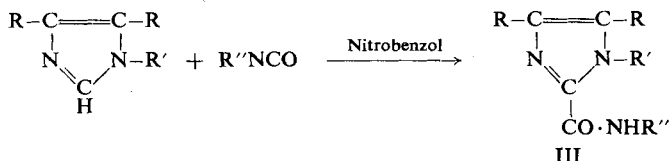
R'(R)	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Absorption $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\log \epsilon$	Fluoreszenz $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$
CH ₃	239—241	19	255 375	4.46 3.40	488
C ₂ H ₅	198—199	14	250 255 372	4.49 4.48 3.44	491
C ₆ H ₅	207—208	25	245 265 390	4.36 4.28 3.61	496
(<i>p</i>)-Cl·C ₆ H ₄	226—228	8	244 271 390	4.39 4.36 3.61	494
(<i>p</i>)-Br·C ₆ H ₄	223—224	9	242 275 388	4.38 4.37 3.60	496
(<i>p</i>)-(CH ₃) ₂ N·C ₆ H ₄	232—234	22	255 302 455	4.52 4.04 3.91	613

ringen Ausbeuten sind z. T. auf die schwierige Aufarbeitung zurückzuführen, bei der insbesondere die Trennung vom *N,N'*-Diphenyl-harnstoff sehr verlustreich ist.

Den Substituenten R und R' in den Imidazolen (I) kann keine bestimmte Stellungenbezeichnung gegeben werden, da der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff seinen Platz zwischen N-1 und N-3 wechseln kann. Es gibt daher auch zwei Bildungsmöglichkeiten für den Hy-

dantoinring, und die Zuordnung der Substituenten R und R' in den Imidazo[1.2-c]hydantoinen (II) muß demzufolge vorläufig mangels einer Bestimmungsmöglichkeit offengelassen werden (dies gilt nicht für $R = R' = C_6H_5$).

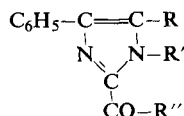
2. Die Imidazol-carbonsäure-(2)-anilide (III) ließen sich bei den vorstehend beschriebenen Umsetzungen in Ausbeuten zwischen 18 und 46% isolieren. Eine Steigerung der Ausbeute bis auf 80% kann man dadurch erreichen, daß man die Reaktion in siedendem Nitrobenzol als Lösungsmittel ausführt. Die Bildung der Imidazo[1.2-c]hydantoinen unterbleibt hier auch bei langdauerndem Erhitzen völlig. An Stelle des Phenylisocyanats können ebensogut *p*-Nitrophenyl- und α -Naphthylisocyanat verwendet werden (auch Hexamethylen-diisocyanat haben wir in einem Falle eingesetzt). Aber nicht nur die *N*-unsubstituierten Imidazole, auch die *N*-substituierten Derivate reagieren unter diesen Bedingungen:



$R = H, \text{ Alkyl, Aryl}; \quad R' = H, \text{ Alkyl}; \quad R'' = C_6H_5, (p)\text{-O}_2N \cdot C_6H_4, \alpha\text{-C}_{10}H_7$

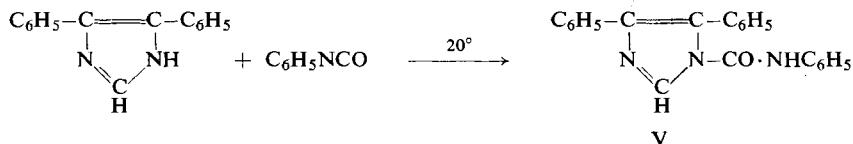
Besonders bemerkenswert ist schließlich, daß auch Imidazol und Benzimidazol zu Verbindungen des Typs III umgesetzt werden können, ohne daß die Polymerisation des Phenylisocyanats ausgelöst würde. Lediglich 1.4.5-Triphenyl-imidazol reagiert nicht mit Phenylisocyanat. Die UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren der nach Methode 1 oder 2 hergestellten Imidazol-carbonsäure-(2)-amide sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2
Derivate der Imidazol-carbonsäure-(2), insbesondere *N*-Arylamide.
UV-Absorptions- und Fluoreszenzspektren
(Lösungsmittel Chloroform)



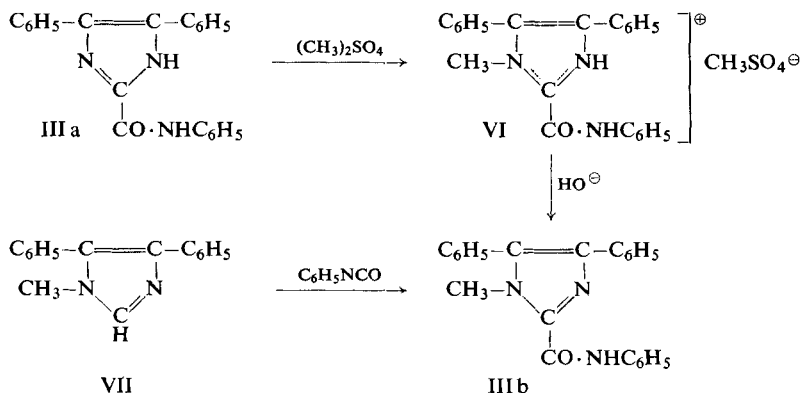
R	R'	R''	UV-Absorption		Fluoreszenz $\lambda_{\max}(m\mu)$
			$\lambda_{\max}(m\mu)$	$\log \epsilon$	
C_6H_5	H	$C_6H_5 \cdot NH$	315	4.44	419
$(p)\text{-Cl} \cdot C_6H_4$	H	$C_6H_5 \cdot NH$	315	4.45	423
$(p)\text{-Br} \cdot C_6H_4$	H	$C_6H_5 \cdot NH$	315	4.44	420
$(p)\text{-(CH}_3)_2N \cdot C_6H_4$	H	$C_6H_5 \cdot NH$	252	4.25	435
			318	4.35	
C_6H_5	CH_3	$C_6H_5 \cdot NH$	288	4.30	419
			310	4.39	
C_6H_5	C_2H_5	$C_6H_5 \cdot NH$	288	4.29	419
			311	4.38	
C_6H_5	$C_6H_5 \cdot CH_2$	$C_6H_5 \cdot NH$	285	4.30	414
			310	4.37	
C_6H_5	H	$(p)\text{-O}_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH$	285	4.16	420
			350	4.41	
C_6H_5	H	$\alpha\text{-C}_{10}H_7 \cdot NH$	325	4.40	419
C_6H_5	CH_3	$\alpha\text{-C}_{10}H_7 \cdot NH$	320	4.35	414
C_6H_5	H	OH	282	4.19	407
C_6H_5	H	OC_2H_5	299	4.20	—

3. Aus 4,5-Diphenyl-imidazol entsteht durch Erwärmen mit Phenylisocyanat auf 80° in Benzol als Lösungsmittel oder durch 1 tägliches Stehenlassen mit Phenylisocyanat bei Raumtemperatur das 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilid (V):

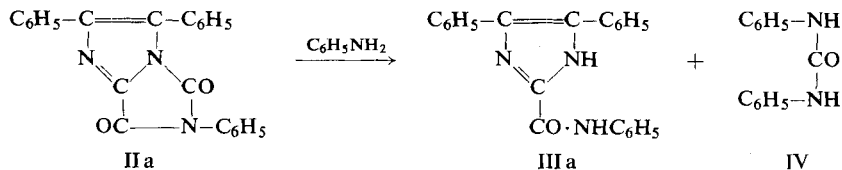


Es schmilzt bei 110–120° unter Zersetzung und bildet dabei das 4,5-Diphenyl-imidazol zurück. Dieselbe Zersetzung beobachtet man schon bei dem Versuch, die Verbindung aus Benzol oder Toluol umzukristallisieren (vgl. dazu auch I. c.⁴⁾). Neben diesen Befunden ist vor allem das IR-Spektrum (s. u.) für die Konstitution V beweisend.

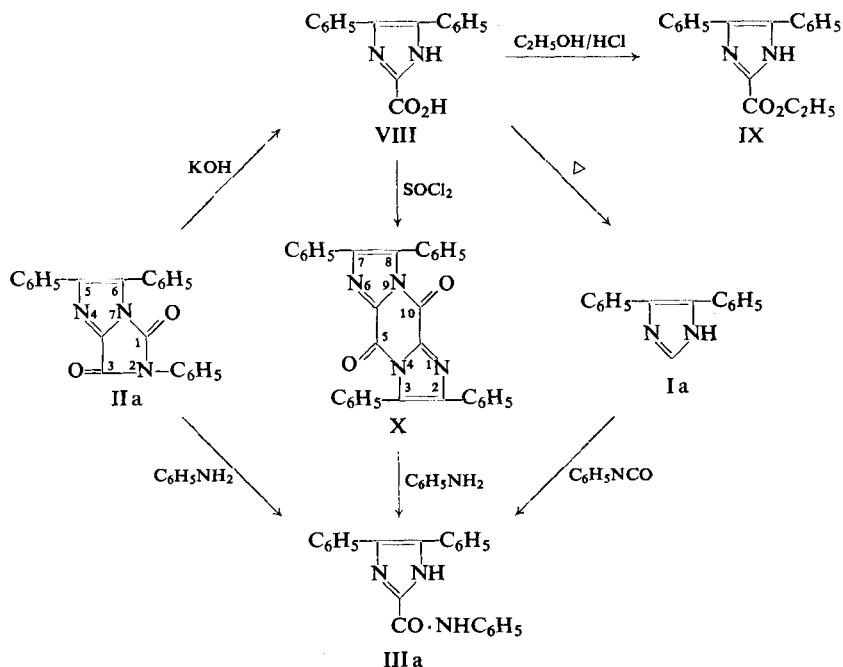
Um die Konstitution der Imidazo[1,2-c]hydantoin (II), der Imidazol-carbonsäure-(2)-anilide (III) und der Imidazol-carbonsäure-(1)-anilide (V) sicherzustellen, wurden folgende Versuche vorgenommen: Besonders wichtig war der Nachweis, daß es sich bei den Aniliden III um Derivate der Imidazol-carbonsäure-(2) handelte. Zu diesem Zwecke wurde das 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (III a) mittels Dimethylsulfats in das Imidazoliumsals VI übergeführt. Das daraus mit Lauge freigesetzte 1-Methyl-4,5-diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (III b) war identisch mit dem Produkt der Umsetzung des 1-Methyl-4,5-diphenyl-imidazols (VII) mit Phenylisocyanat:



Die nahe Verwandtschaft zwischen den Imidazol-carbonsäure-(2)-aniliden (III) und den Imidazo[1,2-c]hydantoinen (II) zeigt sich, wenn man das 2,5,6-Triphenyl-imidazo[1,2-c]hydantoin (II a) mit Anilin erhitzt: Neben *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (IV) entsteht dabei das 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (III a):



In den Verbindungen II muß demnach das Gerüst der Imidazol-carbonsäure-(2) enthalten sein. Dies wird dadurch bestätigt, daß aus IIa durch kurzes Kochen mit alkoholischer Kalilauge eine Carbonsäure entsteht, die bei p_H 5.5 als freie Säure ausfällt und mit überschüssiger Mineralsäure sowie mit Lauge wasserlösliche Salze bildet. Daß es sich dabei um die 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2) (VIII) handelt, wird dadurch nahegelegt, daß Decarboxylierung erst bei 144° erfolgt (die 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1) müßte als Carbamidsäurederivat bei viel tieferer Temperatur Kohlendioxyd verlieren). Mit Äthanol und Chlorwasserstoff läßt sich aus VIII der Äthylester IX herstellen. Gegenüber Thionylchlorid verhält sich VIII



genau so wie die Benzimidazol-carbonsäure-(2)⁷⁾: Es bildet sich nicht das Carbonsäurechlorid, sondern das 2,3,7,8-Tetraphenyl-5,10-diketo-diimidazo[1,2-a, 1',2'-d]-piperazin (X). Diese Verbindung ist von ähnlich gelber Farbe wie das 2,5,6-Triphenyl-imidazo[1,2-c]hydantoin (IIa), zeigt allerdings nur noch schwache gelbliche Fluoreszenz. Mit Anilin wird X analog aufgespalten wie IIa: bei den Spaltstücken beider Verbindungen handelt es sich um das 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa).

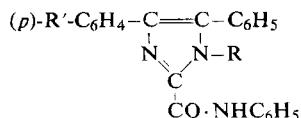
Während IIa durch Kalilauge relativ leicht zur 4,5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2) (VIII) aufgespalten wird, ist uns bei den Imidazol-carbonsäure-(2)-aniliden (III) die Verseifung, die einen bequemen Weg zu Imidazol-carbonsäuren-(2) eröffnet hätte, nicht gelungen. Offensichtlich wird der elektrophile Charakter der einen CO-Gruppe in II (C-3) durch die Harnstoff-CO-Gruppe (C-1) gegenüber der in III ver-

⁷⁾ R. A. B. COPELAND und A. R. DAY, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1072 [1943].

stärkt und damit der nucleophile Angriff des HO^\ominus erleichtert. Diese Deutung wird durch die IR-Spektren (s. u.) gestützt.

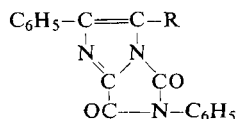
Neben den chemischen Reaktionen geben insbesondere die IR-Spektren (s. Tabellen 3 und 4) Hinweise auf die Konstitution der Verbindungen II, III und X. Es fällt auf, daß die Frequenzen der CO-Valenzschwingungen bei den 2-Phenyl-imidazo[1,2-c]-hydantoinen (II) sehr viel höher liegen als bei den Imidazol-carbonsäure-(2)-aniliden (III). Zum Teil mag dies auf die Imidgruppierung in II zurückzuführen sein

Tab. 3
IR-Spektren der Imidazol-carbonsäure-(2)-anilide (III)
(cm^{-1} ; KBr-Preßlinge)



R	R'	ν (NH) (Amid)	ν (NH) (Imidazol)	Amid I	Amid II
H	H	3335	3198	1668	1540
CH_3	H	3365	—	1673	1536
C_2H_5	H	3380	—	1680	1527
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$	H	3365	—	1678	1532
H	Br	3330	3190	1668	1548
H	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	3280	3180	1664	1539

Tab. 4
IR-Spektren der 2-Phenyl-imidazo[1,2-c]hydantoinen (II)
(cm^{-1} ; KBr-Preßlinge)



R	ν (C=O)	
CH_3	1810	1752 1735
C_2H_5	1802	1757 1747
C_6H_5	1813	1760
$(p)\text{-Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$	1813	1760
$(p)\text{-(CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4$	1808	1759
		1709 1705 1704

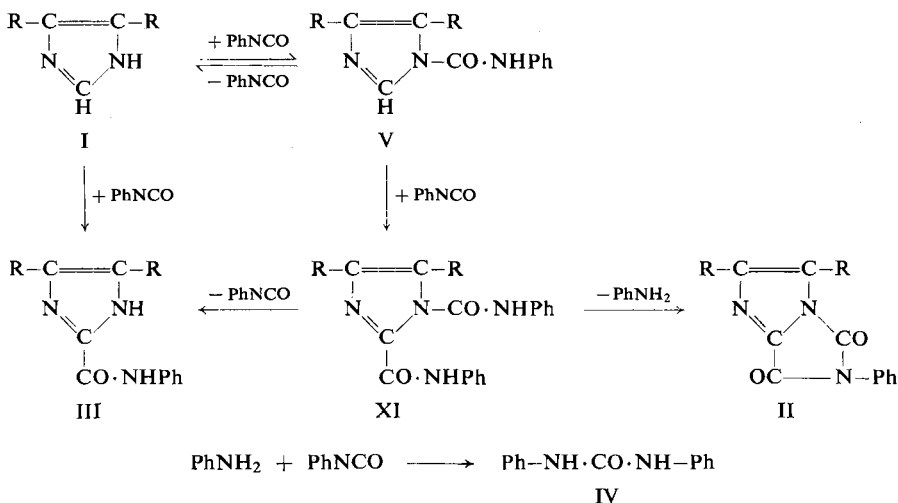
(auch beim Phthalimid und ähnlichen Verbindungen beobachtet man Werte um $1780/\text{cm}$), entscheidend dürfte jedoch die N(Imidazol)-CO-Gruppierung sein, die nach W. OTTING⁸⁾ Anlaß zu Banden um $1750/\text{cm}$ gibt (N-Acetyl-imidazol: $1747/\text{cm}$). Man kann die großen Differenzen in den Frequenzwerten der Amid I-Bande zur Identifizierung der Verbindungen II, III und X benutzen: Immer wenn ein Imidazol-N-acylderivat vorliegt, ist eine Bande oberhalb von $1700/\text{cm}$ zu erwarten (vgl. Tab. 5). Auf dieser Basis läßt sich auch der Konstitutionsbeweis für die aus 4,5-Diphenylimidazol und Phenylisocyanat bei Raumtemperatur gewonnene Verbindung führen: Da die Amid I-Bande (s. Tab. 5) bei $1739/\text{cm}$ liegt, kann es sich nur um das 1-Carbonsäure-anilid handeln.

⁸⁾ Chem. Ber. 89, 1940 [1956].

Tab. 5. Vergleich der IR-Spektren (Amid I-Bande) einiger *N*- und *C*-Acyl-imidazole (cm^{-1} ; KBr-Preßlinge)

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$
Imidazol-carbonsäure-(1)-anilid ⁴⁾	1730 ⁴⁾
4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilid (V)	1739
2.3.7.8-Tetraphenyl-5.10-diketo-diimidazo[1.2-a, 1'.2'-d]piperazin (X)	1745
2.5.6-Triphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin (IIa)	1813 1760 1709
4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa)	1668
Benzimidazol-carbonsäure-(2)-anilid	1660

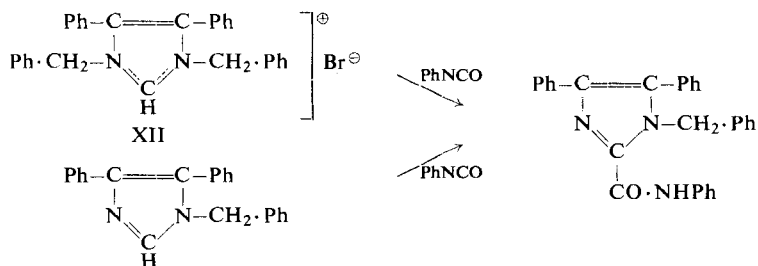
Der Versuch, den Mechanismus der Bildung der 2-Phenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin (II) zu deuten, muß davon ausgehen, daß sich die Imidazol-carbonsäure-(2)-anilide (III) auch durch langdauerndes Kochen mit Phenylisocyanat höchstens spurenweise in II überführen lassen. Sie sind daher keinesfalls als Vorstufe von II anzusehen. Man muß vielmehr folgenden Reaktionsablauf annehmen:



Primär bildet sich danach aus I das Imidazol-carbonsäure-(1)-anilid V. Es kann entweder thermisch in die Ausgangskomponenten zerfallen oder aber durch Reaktion mit einer zweiten Molekel Phenylisocyanat in das Imidazol-dicarbonsäure-(1.2)-di-anilid XI übergehen. Verliert dieses das an N-1 gebundene Phenylisocyanat, so gelangt man zum Imidazol-carbonsäure-(2)-anilid III; spaltet sich unter Ringschluß Anilin ab, so resultiert das Imidazo[1.2-c]hydantoin II. Anilin und Phenylisocyanat setzen sich zuletzt zu *N,N'*-Diphenyl-harnstoff (IV) um.

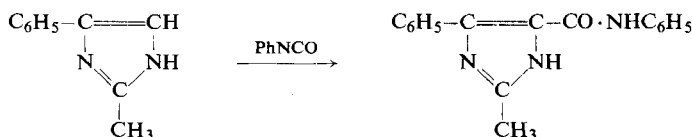
Der beschriebene Reaktionsverlauf wird offenbar dadurch bestimmt, daß zwar das *N*-Carbonsäureanilid V noch einer *C*-Acylierung unterliegen kann, das *C*-Carbonsäureanilid III sich aber einer *N*-Acylierung widersetzt. Die Ursache für dieses Verhalten wird man wohl darin suchen müssen, daß ein Acylrest an C-2 das Elektronensystem des „aromatischen“ Imidazols stärker beansprucht als ein Acylrest an N-1 (die hohe $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz des 4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilids (V) ist ein Hinweis in dieser Richtung).

Man könnte daran denken, daß nicht der elektrophile Angriff des Isocyanats auf das Imidazol den Primärschritt darstellt, sondern die Ablösung eines Protons von N-1 oder C-2. Diese Annahme ist aber auszuschließen, weil einerseits 4(5)-Nitro-5(4)-[*p*-nitro-phenyl]-imidazol und 1.4.5-Triphenyl-imidazol sich der Umsetzung mit Phenylisocyanat entziehen, andererseits die Reaktion des 4.5-Diphenyl-1.3-dibenzyl-imidazoliumbromids (XII) nicht schneller verläuft als die des 4.5-Diphenyl-1-benzyl-imidazols und zum selben Produkt führt:



Offenbar kommt es zuerst zur Abspaltung von Benzylbromid aus XII; die durch die Quaternierung bewirkte Auflockerung des Wasserstoffs an C-2 macht sich nicht bemerkbar.

Der erfolgreiche Verlauf der Umsetzungen 2-unsubstituierter Imidazole mit Isocyanaten regte zu weiteren Versuchen an: Theophyllin reagierte mit siedendem Phenylisocyanat zum 7(oder 9)-Carbonsäure-anilid; da die Verbindung beim Schmp. Isocyanat abspaltet und Coffein sich nicht umsetzte, kann es sich nicht um das Theophyllin-carbonsäure-(8)-anilid handeln. Interessant ist die C-4(5)-Acylierung des 2-Methyl-4(5)-phenyl-imidazols beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Nitrobenzol (die angegebene Konstitution wird durch die Lage der Amid I-Bande bei 1644/cm und den hohen Schmp. von 240–242° bewiesen):



Erhitzen des 2.4-Diphenyl-pyrrols mit Phenylisocyanat führte zu einer gelben, kristallisierten Substanz, die auf Grund des IR-Spektrums ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1762 und 1649/cm) einen Hydantoinring enthält; die Analysendaten erlauben jedoch keine eindeutige Strukturzuordnung. Aus 3-Phenyl-indol entstand in glatter Reaktion das 3-Phenyl-indol-carbonsäure-(2)-anilid ($\nu(\text{C}=\text{O})$ 1673/cm). Die Bildung eines Indolo-hydantoin⁹⁾ haben wir nicht beobachtet.

4.5-Diphenyl-oxazol, 3.4-Diphenyl-thiazolon-(2) und 5.6-Diphenyl-*as*-triazin setzten sich nicht mit Phenylisocyanat um. Da auch die Halogenierung des 4.5-Diphenyl-oxazols (und ebenso anderer Oxazole)¹⁰⁾ in Stellung 2 nicht gelingt, steht das von BASSETT und Mitarbb.¹¹⁾ auf der Basis theoretischer Betrachtungen aufgestellte Postulat, Oxazole müßten gegenüber elektrophilen Agenzien reaktionsfreudiger sein als Imidazole, nicht im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen.

⁹⁾ J. A. ELVIDGE und F. S. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1949, 135.

¹⁰⁾ R. GOMPPER und H. RÜHLE, Publikation in Vorbereitung.

¹¹⁾ I. M. BASSETT, R. D. BROWN und A. PENFOLD, Chem. and Ind. 1956, 892.

Herrn Professor Dr. HELLMUT BREDERECK sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. F. MOLL danken wir für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren¹²⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.5.6-Triphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin (IIa) und 4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa): 44 g *4.5-Diphenyl-imidazol* und 250 ccm *Phenylisocyanat* wurden 28 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das überschüss. Isocyanat i. Wasserstrahlvak. abdestilliert (allmähliche Steigerung der Badtemperatur bis auf 170°). Der gelbe, harzige Rückstand wurde 3 mal mit je 200 ccm Benzol digeriert, das ausgeschiedene krist. Produkt abgesaugt und aus Chloroform/Essigester (1:1) umkristallisiert. Ausb. 31.5 g (46 % d. Th.) *4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid*; farblose Nadelchen vom Schmp. 221—222°.

Aus der Chloroform/Essigester-Mutterlauge kristallisierten langsam 5 g *N.N'-Diphenyl-harnstoff* vom Schmp. 240—242° aus.

Die benzol. Auszüge wurden i. Wasserstrahlvak. eingedampft, der halbfeste Rückstand mit 400 ccm Methanol/Äther (1:1) digeriert und das Ungelöste abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform/Eisessig (1:1) umkristallisiert. Ausb. 6 g *N.N'-Diphenyl-harnstoff*.

Der in Methanol/Äther ungelöste Rückstand wurde aus Essigester, dann aus n-Butanol umkristallisiert, wobei 18.5 g (25 % d. Th.) *2.5.6-Triphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin* erhalten wurden; leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 207—208°.

$C_{23}H_{15}N_3O_2$ (365.4) Ber. C 75.60 H 4.14 N 11.50

Gef. C 75.94 H 4.27 N 11.64 Mol.-Gew. 372 (kryoskop. in Benzol)

Aufspaltung des 2.5.6-Triphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin (IIa) mit Anilin: 200 mg *IIa* wurden mit 3 ccm Anilin 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, während 1 Stde. auf Raumtemperatur abgekühlt und dann von den ausgeschiedenen Kristallen abgesaugt. Es handelte sich um *N.N'-Diphenyl-harnstoff* (95 mg = 81 % d. Th.).

Aus der Mutterlauge wurde das Anilin i. Vak. abdestilliert und der krist. Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 97 mg (51 % d. Th.) *4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa)*.

4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2) (VIII): 17 g *IIa* erhitze man mit 132 g KOH, 800 ccm Methanol und 132 ccm Wasser 30 Min. unter Rückfluß und ließ dann über Nacht erkalten. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und in 300 ccm heißer 15-proz. Salzsäure gelöst. Der nach Erkalten beim Versetzen mit wäßr. Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, in wenig heißem Eisessig gelöst, die Lösung in Wasser eingerührt und die ausgefallene *4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2) (VIII)* aus 30-proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 6 g (49 % d. Th.). Farblose Nadelchen, Schmp. 143—144° (Zers.).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 73.05 H 5.03 N 10.69

Äthylester (IX): 1 g *VIII* wurde in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und HCl bis zur Sättigung eingeletet. Die Lösung wurde 3 Tage sich selbst überlassen, dann in Wasser gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der wattige Niederschlag wurde aus 30-proz. Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 197—200°. Ausb. 0.8 g (72 % d. Th.).

$C_{18}H_{16}N_2O_2$ (292.3) Ber. C 73.95 H 5.52 N 9.58 Gef. C 73.58 H 4.68 N 9.67

¹²⁾ E. LIPPERT und F. MOLL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 719 [1954].

2.3.7.8-Tetraphenyl-5.10-diketo-diimidazo[1.2-a,1'.2'-d]-piperazin (X): Aus 1.5 g VIII durch 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit 30 ccm Thionylchlorid. Die Mischung wurde über Nacht sich selbst überlassen, dann der Niederschlag abfiltriert und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Dottergelbe Kriställchen, die unterhalb 350° nicht schmelzen. Ausb. 0.6 g (43 % d. Th.).

$C_{32}H_{20}N_4O_2$ (492.5) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38 Gef. C 77.83 H 4.60 N 11.65

Aufspaltung von X mit Anilin: 55 mg X wurden mit 0.7 ccm Anilin 10 Min. erhitzt. Am andern Morgen wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen. Ausb. 60 mg (80 % d. Th.) 4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa).

4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa): 11 g 4.5-Diphenyl-imidazol wurden unter Rühren in 100 ccm trockenem Nitrobenzol bei 130° gelöst. Darauf ließ man eine Mischung von 10 g Phenylisocyanat und 10 ccm Nitrobenzol innerhalb von 10 Min. zutropfen und erhitzte das Gemisch dann 9 Stdn. unter Rückfluß. Die beim Abkühlen auskristallisierende Verbindung wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 221–222°. Ausb. 13.8 g (81 % d. Th.).

$C_{22}H_{17}N_3O$ (339.4) Ber. C 77.85 H 5.05 N 12.38 Gef. C 78.08 H 5.50 N 12.50

1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIb)

a) 3.4 g 4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid (IIIa) wurden mit 2.6 g Dimethylsulfat (2 mal destilliert) in 20 ccm Nitrobenzol 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde durch Zusatz von etwa 250 ccm Äther das Methosulfat der Ausgangsverbindung gefällt (3.5 g), abfiltriert und mit einem Gemisch aus 100 ccm Chloroform und 100 ccm 20-proz. NaOH geschüttelt. Die Chloroformschicht wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (51 % d. Th.) IIIb. Farblose Nadeln, Schmp. 197–199°.

b) 8 g 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol (VII) wurden mit 100 ccm Phenylisocyanat 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das überschüss. Isocyanat i. Vak. abdestilliert (Ölbad bis 130°). Der farblose Rückstand wurde mit etwas Essigester digeriert, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 197–199°. Ausb. 8.2 g (63 % d. Th.).

$C_{23}H_{19}N_3O$ (353.4) Ber. C 78.16 H 5.42 N 11.89 Gef. C 77.76 H 5.94 N 11.91

5(6)-Methyl-2.6(5)-diphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin: Aus 20 g 4(5)-Methyl-5(4)-phenyl-imidazol und 170 ccm Phenylisocyanat durch 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Über Nacht kristallisierten aus der erkalteten Lösung helle Blättchen aus. Sie wurden abgesaugt und mehrfach aus n-Butanol umkristallisiert. Ausb. 7 g (19 % d. Th.). Blaßgelbe Blättchen, Schmp. 239–241°.

$C_{18}H_{13}N_3O_2$ (303.3) Ber. C 71.27 H 4.32 N 13.86 Gef. C 71.28 H 4.41 N 13.54

5(6)-Äthyl-2.6(5)-diphenyl-imidazo[1.2-c]hydantoin: Aus 8 g 4(5)-Äthyl-5(4)-phenyl-imidazol und 45 ccm Phenylisocyanat (20 Stdn.). Das überschüss. Isocyanat wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die zurückgebliebenen Kristalle (Diphenylharnstoff) abfiltriert. Die benzol. Lösung dampfte man i. Vak. ein, nahm den Rückstand in Essigester auf und ließ das Lösungsmittel an der Luft verdunsten. Die erste Kristallfraktion (2.5 g = 14 % d. Th.) wurde aus n-Butanol umkristallisiert. Gelbliche Nadelchen, Schmp. 198–199°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$ (317.3) Ber. C 71.91 H 4.76 N 13.24 Gef. C 72.01 H 4.93 N 13.31

4(5)-Phenyl-5(4)-[p-chlor-phenyl]-imidazol: 20 g p-Chlor-benzoin wurden mit 100 ccm Formamid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die beim Stehenlassen über Nacht ausgeschiedene

Kristallmasse wurde abgesaugt und aus Malonester umkristallisiert. Ausb. 13 g (63 % d. Th.). Schmp. 238—240°.

$C_{15}H_{11}ClN_2$ (254.7) Ber. C 70.73 H 4.35 Cl 13.92 N 11.00

Gef. C 71.29 H 5.30 Cl 13.58 N 11.05

2.5(6)-Diphenyl-6(5)-[p-chlor-phenyl]-imidazo[1.2-c]hydantoin und 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-chlor-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid: 10 g 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-chlor-phenyl]-imidazol wurden mit 50 ccm Phenylisocyanat 22 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Überschüss. Isocyanat wurde dann i. Vak. abdestilliert, der harzige Rückstand längere Zeit mit Benzol digeriert, das krist. Produkt abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 6 g (41 % d. Th.) 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-chlor-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid, Schmp. 192 bis 194°.

$C_{22}H_{16}ClN_3O$ (373.8) Ber. C 70.68 H 4.31 Cl 9.49 N 11.24

Gef. C 70.44 H 4.49 Cl 9.16 N 11.05

Die benzol. Lösung wurde zur Trockne verdampft, das zurückgebliebene gelbe Harz in Essigester aufgenommen und das Lösungsmittel an der Luft verdunstet. Die grünlichgelben Nadeln wurden aus n-Butanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (8 % d. Th.) 2.5(6)-Diphenyl-6(5)-[p-chlor-phenyl]-imidazo[1.2-c]hydantoin, Schmp. 226—228°.

$C_{23}H_{14}ClN_3O_2$ (399.8) Ber. C 69.09 H 3.53 Cl 8.87 N 10.51

Gef. C 69.39 H 4.31 Cl 8.73 N 10.85

4(5)-Phenyl-5(4)-[p-brom-phenyl]-imidazol: Aus 17 g p-Brom-benzoin und 100 ccm Formamid durch 4stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Kristallmasse wurde abgesaugt und aus Malonester umkristallisiert. Ausb. 9.2 g (50 % d. Th.). Schmp. 240—242°.

$C_{15}H_{11}BrN_2$ (299.2) Ber. C 60.22 H 3.71 Br 26.71 N 9.37

Gef. C 60.20 H 4.20 Br 25.49 N 9.49

2.5(6)-Diphenyl-6(5)-[p-brom-phenyl]-imidazo[1.2-c]hydantoin und 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-brom-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid: Aus 6 g 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-brom-phenyl]-imidazol und 50 ccm Phenylisocyanat (20 Stdn.). Der Rückstand wurde mit 180 ccm Benzol digeriert, wobei 1.5 g (18 % d. Th.) 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-brom-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid ungelöst blieben. Farblose Nadelchen, Schmp. 181—183° (aus Cyclohexan).

$C_{22}H_{16}BrN_3O$ (418.3) Ber. C 63.17 H 3.86 Br 19.11 N 10.05

Gef. C 63.35 H 4.60 Br 19.01 N 9.80

Die benzol. Lösung verdampfte man zur Trockne, nahm den Rückstand in Essigester auf und ließ an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedene Schmiere konnte durch Anreiben mit Diisopropyläther in eine feste graugrüne Substanz übergeführt werden, die, aus n-Butanol umkristallisiert, grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 223—224° ergab. Ausb. 800 mg (9 % d. Th.).

$C_{23}H_{14}BrN_3O_2$ (444.3) Ber. C 62.18 H 3.18 Br 17.99 N 9.46

Gef. C 62.08 H 3.57 Br 17.90 N 9.35

2.5(6)-Diphenyl-6(5)-[p-dimethylamino-phenyl]-imidazo[1.2-c]-hydantoin und 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-dimethylamino-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid: Aus 15 g 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-dimethylamino-phenyl]-imidazol und 100 ccm Phenylisocyanat (23 Stdn.). Der Rückstand wurde längere Zeit mit Benzol digeriert, das Ungelöste abfiltriert, mit Benzol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 8 g (35 % d. Th.) 4(5)-Phenyl-5(4)-[p-dimethylamino-phenyl]-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid; farblose Nadeln vom Schmp. 208—209°.

$C_{24}H_{22}N_4O$ (382.5) Ber. C 75.37 H 5.80 N 14.65 Gef. C 75.40 H 6.13 N 14.36

Die Benzol. Lösung dampfte man ein, nahm den Rückstand in Essigester auf und ließ das Lösungsmittel an der Luft verdunsten. Die leuchtend roten Nadeln wurden aus *n*-Butanol umkristallisiert; Schmp. 232—234°. Ausb. 5.3 g (22 % d. Th.) 2.5(6)-Diphenyl-6(5)-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazo[1,2-*c*]hydantoin.

C₂₅H₂₀N₄O₂ (408.4) Ber. C 73.51 H 4.94 N 13.72 Gef. C 73.41 H 5.35 N 13.90

1-Äthyl-4.5-diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid: Aus 4.3 g 1-Äthyl-4.5-diphenyl-imidazol und 50 ccm Phenylisocyanat durch 16stdg. Erhitzen unter Rückfluß. Das überschüss. Isocyanat wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in 30 ccm Essigester gelöst, ungelöster Diphenylharnstoff abgesaugt und die nach Verjagen des Essigesters zurückbleibende Substanz aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (55 % d. Th.). Farblose Blättchen, Schmp. 141—143°.

C₂₄H₂₁N₃O (367.4) Ber. C 78.45 H 5.76 N 11.44 Gef. C 78.42 H 5.78 N 11.67

4.5-Diphenyl-1.3-dibenzyl-imidazolium-bromid (XII): 20 g 4.5-Diphenyl-imidazol und 100 g Benzylbromid wurden 24 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das überschüss. Benzylbromid wurde i. Vak. abdestilliert, das zurückgebliebene Harz mit einem Gemisch aus 250 ccm 20-proz. Natronlauge und 200 ccm Chloroform geschüttelt, aus der abgetrennten Chloroformschicht das Lösungsmittel abdestilliert und das so erhaltene harzartige Produkt in heißem Äthanol aufgenommen. Die heiße Lösung wurde mit heißem Wasser bis zum Auftreten einer Trübung versetzt; nach Abkühlen kristallisierte etwas Tetraphenyl-pyrazin aus. Das Filtrat wurde weiter mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene noch schmierige Produkt in Chloroform aufgenommen und nach Zugabe von Äther bis zum Auftreten einer Trübung im Eisschrank einige Tage sich selbst überlassen. Die dann gebildete Kristallmasse wurde aus Malonester umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp. 211—213°. Ausb. 3.6 g (8 % d. Th.).

C₂₉H₂₅N₂Br (481.4) Ber. C 72.34 H 5.20 N 5.82 Gef. C 72.21 H 5.19 N 6.01

4.5-Diphenyl-1-benzyl-imidazol-carbonsäure-(2)-anilid: 3 g XII wurden mit 30 ccm Phenylisocyanat 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann das überschüss. Isocyanat i. Vak. abdestilliert. Auf Zusatz von wenig Essigester kristallisierte das zurückgebliebene Öl. Farblose Nadeln, Schmp. 160—161° (aus Äthanol). Ausb. 2.1 g (78 % d. Th.).

Das gleiche Produkt entstand beim Erhitzen des 4.5-Diphenyl-1-benzyl-imidazols mit Phenylisocyanat.

C₂₉H₂₃N₃O (429.5) Ber. C 81.19 H 5.40 N 9.80 Gef. C 80.68 H 5.93 N 9.98

4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-*p*-nitranilid: 7 g 4.5-Diphenyl-imidazol und 5 g *p*-Nitro-phenylisocyanat wurden in 50 ccm Nitrobenzol 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Erkalten über Nacht ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Dottergelbe Blättchen, Schmp. 316—319°. Ausb. 9 g (74 % d. Th.).

C₂₂H₁₆N₄O₃ (384.4) Ber. C 68.74 H 4.20 N 14.58 Gef. C 67.63 H 4.04 N 14.51

4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-[*N*- α -naphthyl-amid]: 4.4 g 4.5-Diphenyl-imidazol löste man in 40 ccm Nitrobenzol bei 100°, ließ innerhalb von 10 Min. 5 g α -Naphthylisocyanat zutropfen und erhitze das Gemisch dann 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach 3 Tagen wurde die ausgefallene Kristallmasse abgesaugt und aus Chloroform/Essigester (1:1) umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 239—241°. Ausb. 5.8 g (82 % d. Th.).

C₂₆H₁₉N₃O (389.4) Ber. C 80.18 H 4.92 N 10.79 Gef. C 79.74 H 5.00 N 10.52

1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol-carbonsäure-(2)-[*N*- α -naphthyl-amid]: 3 g 1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol wurden mit 5 g α -Naphthylisocyanat und 50 ccm Nitrobenzol 6 Stdn. unter

Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.9 g (53 % d. Th.). Farblose Nadeln, Schmp. 180–181°.

$C_{27}H_{21}N_3O$ (403.5) Ber. C 80.37 H 5.25 N 10.42 Gef. C 80.53 H 5.19 N 10.52

3-Phenyl-indol-carbonsäure-(2)-anilid: 5 g *3-Phenyl-indol* wurden mit 50 ccm *Phenylisocyanat* 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, überschüss. Isocyanat dann i. Vak. abdestilliert, der Rückstand längere Zeit mit Benzol digeriert und das feste Produkt abgesaugt. Ausb. 6 g (74 % d. Th.). Farblose, verfilzte Nadelchen, Schmp. 116–118° (aus Äthanol oder Cyclohexan).

$C_{21}H_{12}N_2O$ (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97 Gef. C 80.31 H 5.03 N 8.36

Umsetzung des 2.4-Diphenyl-pyrrols mit Phenylisocyanat: 4.4 g *2.4-Diphenyl-pyrrol* wurden mit 40 ccm *Phenylisocyanat* 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das überschüss. Isocyanat wurde i. Vak. abdestilliert und das zurückgebliebene harzartige Produkt aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 3.8 g; gelbe Nadelchen vom Schmp. 165°.

Gef. C 80.5 H 4.86 N 9.5

2-Methyl-4(5)-phenyl-imidazol-carbonsäure-(5(4))-anilid: Aus 5 g *2-Methyl-4(5)-phenyl-imidazol* und 7.5 ccm *Phenylisocyanat* in 65 ccm Nitrobenzol (9 Stdn.). Die nach Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 240–242° (Zers.). Ausb. 4 g (45 % d. Th.).

$C_{17}H_{15}N_3O$ (277.3) Ber. C 73.62 H 5.45 N 15.15 Gef. C 74.00 H 5.58 N 14.73

Benzimidazol-carbonsäure-(2)-anilid: Aus 6 g *Benzimidazol* und 10 ccm *Phenylisocyanat* in 110 ccm Nitrobenzol (5 Stdn., Rückfluß). Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben. Farblose Nadeln, Schmp. 235–236°. Ausb. 5.5 g (46 % d. Th.).

$C_{14}H_{11}N_3O$ (237.3) Ber. N 17.71 Gef. N 17.89

Theophyllin-carbonsäure-(7(oder 9))-anilid: Durch Erhitzen von 20 g *Theophyllin* mit 36 g *Phenylisocyanat* unter Rückfluß bis zur vollständigen Auflösung. Die während des Erkaltes ausgeschiedene Kristallmasse wurde abgesaugt und durch kurzes Aufkochen mit Äthanol gereinigt. Schmp. 208° (bei 215–218° Gasentwicklung, bei 220° ist das Produkt wieder fest und schmilzt erneut bei 265°, dem Schmp. des eingesetzten Theophyllins). Ausb. 30 g (90 % d. Th.).

$C_{14}H_{13}N_5O_3$ (299.3) Ber. C 56.18 H 4.38 N 23.40 Gef. C 56.90 H 4.65 N 23.57

4.5-Diphenyl-imidazol-carbonsäure-(1)-anilid (V): 2 g *4.5-Diphenyl-imidazol* und 3.5 ccm *Phenylisocyanat* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Stdn. sich selbst überlassen. Das feste Produkt wurde abgesaugt und bis zum Verschwinden des Isocyanatgeruchs mit Benzol gewaschen. Ausb. 3 g (80 % d. Th.). Die Verbindung schmilzt teilweise bei etwa 115° (Zers.), bei 230° ist die Schmelze klar (Schmp. des *4.5-Diphenyl-imidazols*). Der Versuch, aus Benzol oder Toluol umzukristallisieren, führt zu Zersetzung unter Bildung von *4.5-Diphenyl-imidazol*.

$C_{22}H_{17}N_3O$ (339.4) Ber. C 77.85 H 5.05 N 12.38 Gef. C 77.73 H 5.17 N 13.01