

# HANS-WERNER WANZLICK, BURKHARD LACHMANN und EBERHARD SCHIKORA

Chemie nucleophiler Carbene, VIII<sup>1)</sup>

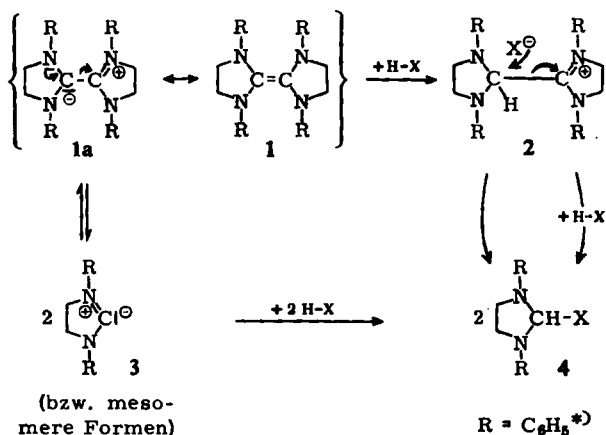
## Zur Bildung und Reaktivität des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 31. März 1965)

Bei der Umsetzung des „Dimeren“ **1** mit wäßriger Lauge wird ein 1-Hydratisierungsprodukt erhalten. Die Reaktionen mit Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Brom führen zu „dimeren“ Salzen **3**, die sich solvolytisch spalten lassen. Unter besonderer Berücksichtigung der anomalen, zum 1.3-Diphenyl-imidazolidinylidens-(2) **3** führenden  $\alpha$ -Eliminierungen wird der derzeitige Stand der mechanistischen Diskussion geschildert.

Das ungewöhnliche Reaktionsverhalten des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)], des „Dimeren“ **1**, gibt noch immer viele Rätsel auf. Das gilt besonders für die zahlreichen Fälle, in denen **1** „als Hälfte reagiert“. Für diese Reaktionen stehen z. Z. zwei Mechanismen zur Diskussion. Sie seien am Beispiel der Umsetzung des „Dimeren“ **1** mit einem aciden Partner  $H-X$  formuliert.



1. Das „Dimere“ **1** dissoziiert in zwei Carbenhälften, die dann mit  $H-X$  das Reaktionsprodukt **4** ergeben<sup>2)</sup>.

\*) Auch in den folgenden Formelbildern.

1) VII. Mittel.: *H.-W. Wanzlick und B. König*, Chem. Ber. **97**, 3513 (1964).

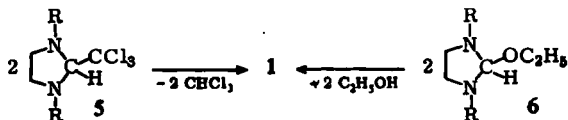
2) Ist der Reaktionspartner eine stärkere Säure, so bilden sich statt **4** 1.3-Diphenyl-imidazoliniumsalze (vgl. I. c. 17)).

2. Das „Dimere“ 1 reagiert als solches mit  $H-X$  zu 2. 2 zerfällt dann in 4 und 3; 3 gibt schließlich mit weiterem  $H-X$  ein zweites Mol. 4. Dieser Mechanismus wurde kürzlich von Lemal et al.<sup>3)</sup> als Konsequenz eines negativ verlaufenen „Kreuzungsversuches“ vorgeschlagen.

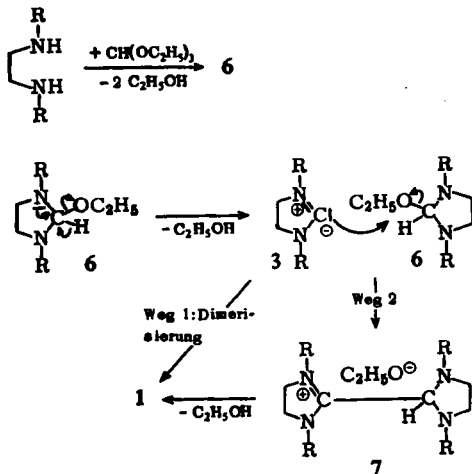
Wir sind mit den Autoren der Ansicht, daß dieser zweite Mechanismus in vielen Fällen ablaufen dürfte, müssen allerdings besonders bei Umsetzungen, die erst oberhalb von  $140^\circ$  gelingen<sup>4)</sup>, mit der primären Dissoziation gemäß 1. rechnen. In sorgfältigen Einzeluntersuchungen müssen die Verhältnisse geklärt werden.

Die beiden Mechanismen unterscheiden sich beträchtlich: Im ersten Falle entsteht alles 4 über 3, im zweiten nur die Hälfte.

Zum tieferen Verständnis der Chemie resonanzstabilisierter nucleophiler Carbene gelangt man aber, wenn man die *Gemeinsamkeiten beider Mechanismen* bedenkt. Das Gemeinsame ist die *Aufspaltung*: 1a und 2 erleiden die gleiche C—C-Heterolyse (stark gezeichnete Pfeile). Diese Spaltung wird nur verständlich, wenn man das Carben 3 als relativ energiearmes Fragment annimmt. Dieses wichtige Postulat erfährt schon von der Darstellung des „Dimeren“ 1 her eine gewichtige Stütze: Die ungewöhnliche, schon bei ca.  $150^\circ$  erfolgende Chloroform-Abspaltung aus 5<sup>5)</sup> und die im gleichen Temperaturgebiet stattfindende Alkohol-Eliminierung aus 6<sup>6)</sup> sprechen eine deutliche Sprache.



Den beiden oben gegenübergestellten Reaktionsmechanismen entsprechen zwei *Bildungsmechanismen* für 1. Sie seien am „Orthoameisensäureester-Verfahren“<sup>6)</sup> formuliert.



<sup>3)</sup> D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2518 (1964).

<sup>4)</sup> Vgl. H.-W. Wanzlick und H. Ahrens, Chem. Ber. **97**, 2447 (1964).

<sup>5)</sup> H.-W. Wanzlick und E. Schikora, Angew. Chem. **72**, 494 (1960); vgl. dazu W. Ruske und I. Hartmann, J. prakt. Chem. **18**, 150 (1962).

<sup>6)</sup> H.-W. Wanzlick und H.-J. Kleiner, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

Die Umsetzung von 1.2-Dianilino-äthan mit Orthoameisensäureester führt zunächst zu **6**. Bei geeigneter Reaktionsführung lassen sich Verbindungen vom **6**-Typ isolieren. Dann erfolgt (bereits in siedendem Orthoameisensäure-äthylester, Sdp. 145°) die Abspaltung eines dritten Mol. Äthanol. Diese  $\alpha$ -Eliminierung ist insofern interessant, als sie — in Umkehrung bisher untersuchter  $\alpha$ -Eliminierungen<sup>7)</sup> — mit der Ablösung des Anions ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$ ) im Sinne der oberen Pfeile beginnen dürfte. Man erkennt unschwer, daß mit der Umkehrung der „gewöhnlichen“  $\alpha$ -Eliminierung die Umstimmung des resultierenden Carbens vom Elektrophil zum Nucleophil gekoppelt ist. Hoffmann und Häuser diskutieren für die Bildung des — nucleophilen<sup>8)</sup> — Dimethoxy-carbens ebenfalls einen Eliminierungsmechanismus<sup>8,9)</sup>, der der primären  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$ -Ablösung aus **6** entspricht<sup>10)</sup>.

Die bemerkenswerte Tatsache, daß das Chloralderivat **5** wesentlich leichter in Chloroform und **3** zerfällt als Chloral (in Chloroform und Kohlenoxyd) selbst — die Verhältnisse stehen im Widerspruch zu den Produktstabilitäten —, ist als weiterer Hinweis auf die hier vorliegende Primärablösung des Anions (hier also des Trichlor-methyl-Anions) zu werten. Auch ist die Darstellung des „Dimeren“ **1** nach Lemal et al.<sup>3,11)</sup> (aus 1.3-Diphenyl-imidazoliniumsalzen mit starken Basen) in diesem Zusammenhang bemerkenswert und vertieft das Verständnis der hier vorliegenden Eliminierungsverhältnisse: In den Imidazoliniumsalzen ist das Anion (entspr.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\ominus$  und  $\text{Cl}_3\text{C}^\ominus$  in **6** bzw. **5**) „schon abgelöst“; die Base hat nur noch das Proton zu entfernen.

Die Bildung des „Dimeren“ **1** nach dem Orthoameisensäureester-Verfahren — für die anderen Methoden gilt Entsprechendes — erfolgt dann entweder

1. durch 3-Dimerisierung, oder

2. durch nucleophilen Angriff des Carbens **3** auf noch vorhandenes **6**. In diesem Schritt  $\mathbf{3} + \mathbf{6} \rightarrow \mathbf{7}$  wird der Äthoxyrest in **6** nucleophil substituiert. Die Bereitschaft zu solchen Reaktionen ist in Systemen vom Typ **6** (**6** ist ein cyclischer „Aminalester“) besonders groß<sup>12)</sup>.

Bixanthylen und verwandte Verbindungen erleiden bei der Behandlung mit Thionylchlorid eine Spaltung der C—C-Doppelbindung<sup>13)</sup>. Die chemische Verwandtschaft dieser „Dimeren“ mit **1** (vgl. l. c.<sup>11)</sup>) veranlaßte uns, das „Dimere“ **1** mit Thionylchlorid umzusetzen. Die schon bei Raumtemperatur lebhaftete Reaktion führte *nicht* zur Spaltung der Doppelbindung. In guter Ausbeute entstand das Salz **8** ( $\text{X}^\ominus = \text{Cl}^\ominus$ ), das sich durch Überführung in das Dijodid<sup>11)</sup> (für das im experimentellen Teil eine neue, einfache Darstellung angegeben wird) leicht identifizieren ließ:

<sup>7)</sup> Vgl. W. Kirmse, Angew. Chem. **77**, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965).

<sup>8)</sup> R. W. Hoffmann und H. Häuser, Angew. Chem. **76**, 587 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 649 (1964).

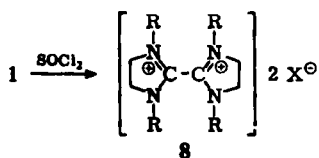
<sup>9)</sup> R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron Letters [London] No. **4**, 197 (1964).

<sup>10)</sup> Den inversen Vorgang der hier diskutierten  $\alpha$ -Eliminierung beobachtete W. Kirmse (Liebigs Ann. Chem. **666**, 9 (1963)) bei der Reaktion des Diphenylcarbens mit Äthanol.

<sup>11)</sup> D. M. Lemal und K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1761 (1962).

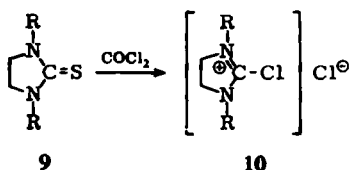
<sup>12)</sup> Vgl. H. Brederick, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. **97**, 3397 (1964); dort weitere Literatur.

<sup>13)</sup> A. Schönberg und W. Asker, J. chem. Soc. [London] **1942**, 725; vgl. auch A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **95**, 2137 (1962).



Sulfurylchlorid führte ebenfalls zu **8** ( $\text{X}^\ominus = \text{Cl}^\ominus$ ). Die Bromierung des „Dimeren“ **1** in Acetonitril ergab das Dibromid (**8**,  $\text{X}^\ominus = \text{Br}^\ominus$ ).

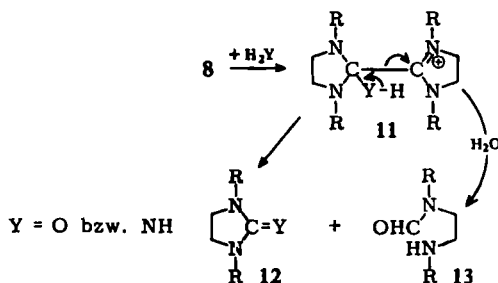
Die Suche nach „Halbierungsprodukten“ war vergeblich. Das aus **1** und Thionylchlorid zunächst erwartete Salz **10** wurde auf einem unabhängigen Wege durch Umsetzung des Thions **9**<sup>11)</sup> mit Phosgen<sup>14)</sup> erhalten:



Das 2-Chlor-1,3-diphenyl-imidazoliniumchlorid (**10**) zeigt die zu erwartende Hydrolyseempfindlichkeit; wäßrige Lösungen sind im ersten Moment klar und scheiden dann schnell 1,3-Diphenyl-imidazolidon-(2) ab.

Im Zusammenhang mit den mechanistischen Überlegungen (s. oben) interessierten wir uns für die von Lemal et al.<sup>11)</sup> beschriebene hydrolytische Spaltung des Salzes **8** ( $\text{X}^\ominus = \text{NO}_3^\ominus$ ). Bei der Spaltung durch Lauge wurden äquimolare Mengen 1,3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (**12**,  $\text{Y} = \text{O}$ ) und *N*-Formyl-1,2-dianilino-äthan (**13**) erhalten. Wir haben am Dichlorid (**8**,  $\text{X}^\ominus = \text{Cl}^\ominus$ ) die gleiche Heterolyse beobachtet und festgestellt, daß diese bemerkenswerte Fragmentierung schon durch Erhitzen der wäßrigen Lösung oder durch Behandlung mit Natriumhydrogencarbonat bei Raumtemperatur erreicht werden kann. Mit wäßrigem Ammoniak erhielten wir neben 7% **12** ( $\text{Y} = \text{O}$ ) die Iminoverbindung **12** ( $\text{Y} = \text{NH}$ ) (42%) und als Hauptprodukt 48% **13**. Das bekannte<sup>15)</sup> Imin **12** ( $\text{Y} = \text{NH}$ ) wurde zum Vergleich auch aus **10** und Ammoniak dargestellt.

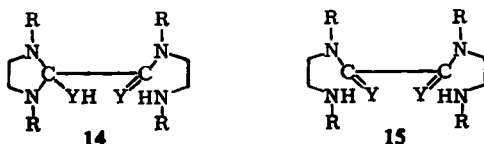
Die hier stattfindende C—C-Solvolyse dürfte folgendermaßen zu formulieren sein. Das mit **2** vergleichbare Primäraddukt **11** zerfällt in **12** und **3**; **3** hydrolysiert in bekannter Weise zu **13**:



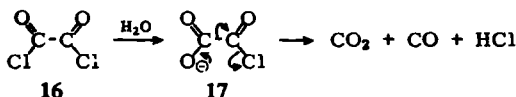
<sup>14)</sup> Vgl. H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **97**, 1232 (1964).

<sup>15)</sup> W. Traube und E. v. Wedelstädt, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1385 (1900).

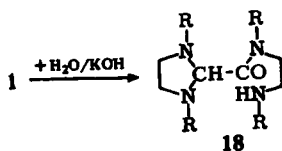
Eine solvolytische Öffnung der Imidazoliniumstruktur in **11** vor der C—C-Spaltung würde über **14** zu **15** führen. Damit wäre die C—C-Spaltung mit Sicherheit verhindert. Man muß also auch hier das Carben **3** — zumindest als potentiell angestrebte Struktur — in der Diskussion belassen.



Die Heterolyse der Salze **8** hat viel Ähnlichkeit mit der lange bekannten<sup>16)</sup> anomalen Hydrolyse des Oxalylchlorids, wobei **16** und **17** den Strukturen **8** und **11** entsprechen und die Reaktionsprodukte — Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd — Äquivalente von **12** und **3** darstellen:

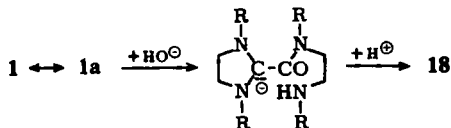


Erhitzt man das „Dimere“ **1** in wäßrigem Pyridin, so wird (praktisch quantitativ) *N*-Formyl-dianilinoäthan (**13**) gebildet<sup>17)</sup>. Die Frage, ob das Reaktionsprodukt über **1a** und **3** oder nach dem *Lemalschen* Mechanismus über **2** ( $\text{X}^\ominus = \text{HO}^\ominus$ ) und **3** gebildet wird, ist noch nicht entschieden. Diese Reaktion erfährt eine völlige Umstimmung, wenn sie (bei sonst gleichen Bedingungen) in Gegenwart von *Kaliumhydroxyd* durchgeführt wird<sup>18)</sup>. In sehr guter Ausbeute erhält man **18**, also ein Hydratisierungsprodukt des „Dimeren“ **1**.



Zwei mechanistische Erklärungen bieten sich an:

1. Man rechnet mit dem Gleichgewicht  $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$ , postuliert, daß **3** wesentlich stärker nucleophil als **1** ist und nimmt zusätzlich an, daß **1** (im Unterschied zu **3**) auch elektrophile Qualitäten besitzt. Die Reaktion des „Dimeren“ **1** (am besten aus **1a** heraus zu formulieren) mit Hydroxyl-Ionen würde dann zu **18** führen:



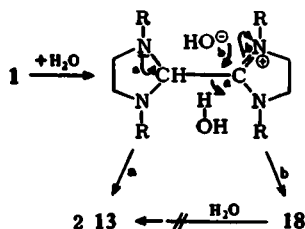
2. Die Reaktion des „Dimeren“ **1** beginnt in jedem Falle mit der 1-Hydratisierung, der sich dann a) (ohne Basenzusatz) die zu 2 Moll. **13** führende *Lemalsche* Spaltung

<sup>16)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3558 (1908).

<sup>17)</sup> H.-W. Wanzlick und E. Schikora, Chem. Ber. **94**, 2389 (1961).

<sup>18)</sup> Vgl. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. **74**, 129 (1962), dort Formel XIX; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 75 (1962).

oder b) (mit Basenzusatz) die 18 ergebende Öffnung der Imidazolinium-Struktur anschließt:



In einem Sonderversuch ließ sich leicht zeigen, daß 13 nicht über 18 entsteht.

Es liegt nahe, aus den hier geschilderten Überlegungen präparative Konsequenzen zu ziehen. Das haben wir getan und wollen darüber demnächst in größerem Zusammenhange berichten. Hier sei abschließend ein besonders einfaches Beispiel erwähnt.

Aus dem „Dimeren“ 1 und Schwefel wurde 1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2) (9) erhalten<sup>1)</sup>. Die Darstellung dieser (auf klassischem Wege nur schlecht zugänglichen<sup>1)</sup> Thioxoverbindung ließ sich weiter vereinfachen: Man erhitzt ein Gemisch von 1.2-Dianilino-äthan, Schwefel und Orthoameisensäure-äthylester und erhält 9 in 90-proz. Ausb.

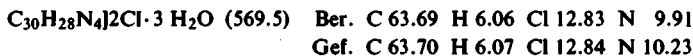
Wir danken Herrn Prof. Dr. D. M. Lemal für wertvollen Erfahrungsaustausch, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG für erfahrene Hilfe.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

### Dichlorid 8 ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ )

a) Zu einer mechanisch gerührten Suspension von 1.5 g „Dimerem“ 1 in 20 ccm Methylenchlorid<sup>19)</sup> ließ man eine 20-proz. Lösung von Thionylchlorid in Methylenchlorid innerhalb von ca. 15 Min. tropfen, bis die zunächst auftretende Violettfärbung nach Gelborange umschlug. Nach Stehenlassen wurde das ausgeschiedene Salz 8 ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ) (1.9 g = 98%) abgesaugt und aus Methylenchlorid/feuchtem Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Schmp. 185°.



b) Die entsprechende Umsetzung von 1 mit Sulfurylchlorid in trockenem Acetonitril (1.5 g 1 in 20 ccm) erbrachte 90% 8 ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ).

### Dijodid 8 ( $X^{\ominus} = J^{\ominus}$ )

a) Durch Lösen des Dichlorids 8 ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ) bzw. des Dibromids 8 ( $X^{\ominus} = Br^{\ominus}$ ) (s.u.) in Wasser und Zugabe überschüss. Kaliumjodids. Ausb. prakt. quantitativ.

b) Eine Mischung von 0.5 g 1, 0.3 g Benzoylperoxyd, 15 ccm Benzol und 15 ccm Wasser wurde 2 Min. im Scheidetrichter geschüttelt. Nach Abtrennen der intensiv gelben wäßr. Phase wurde diese mit überschüssigem Kaliumjodid versetzt, wobei 85% Dijodid 8 ( $X^{\ominus} = J^{\ominus}$ )

<sup>19)</sup> Die Operation wurde unter Reinststickstoff (Osram GmbH) durchgeführt.

ausfäulen. Identifizierung durch Schmp. und Misch-Schmp. (298°) sowie IR-Vergleich mit dem nach Lemal et al.<sup>11)</sup> erhaltenen Produkt.

**Dibromid 8** ( $X^{\ominus} = Br^{\ominus}$ )<sup>19)</sup>: Zu einer mechanisch gerührten Suspension von 2.0 g **1** in 15 ccm Acetonitril tropfte man eine Lösung von *Brom* in Acetonitril, bis die zunächst auftretende Violettfärbung nach Dottergelb umschlug (etwa 5 Min.). Das Rohprodukt (2.45 g = 90%) wurde zunächst aus Acetonitril, dann aus Dimethylformamid/Xylol umkristallisiert und schließlich durch Lösen in Wasser/Aceton (1:2) und Fälen mit Tetrahydrofuran als Tetrahydrat rein erhalten. Gelbe Kristalle, Schmp. 265–268° (Zers.).

$C_{30}H_{28}N_4J_2 \cdot Br \cdot 4 H_2O$  (676.5) Ber. C 53.26 H 5.36 Br 23.60 N 8.29

Gef. C 53.49 H 5.63 Br 23.98 N 8.57

**2-Chlor-1.3-diphenyl-imidazoliniumchlorid (10)**: Zu 1.0 g *1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2)* (**9**)<sup>1)</sup> in 30 ccm trockenem Chloroform<sup>19)</sup> gab man unter Rühren eine Lösung von 2 g *Phosgen* in 10 ccm Benzol. Das bald ausfallende Salz **10** wurde nach 2 Stdn. abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Ausb. 950 mg (83%). Farblose Kristalle, die bei 170° sintern und bei ca. 185° schmelzen. Sehr hydrolyseempfindlich. Kurzes Erhitzen in Wasser ergibt quantitativ *1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2)* (**12**, Y = O).

**Hydrolytische Spaltung des Dichlorids 8** ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ): Eine Lösung von 600 mg **8** ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ) in wenig Wasser wurde mit 5 ccm einer gesätt. *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung versetzt. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach kurzem Erwärmen wurde abgekühlt und abgesaugt. Das erhaltene Produkt (470 mg) bestand zu etwa gleichen Teilen aus *1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2)* (**12**, Y = O) und *N-Formyl-1.2-dianilino-äthan* (**13**) (IR-Spektrum). Das Gemisch wurde mit kaltem Methanol getrennt und ergab 46% **12** (Y = O) und 50% **13**, die in üblicher Weise identifiziert wurden.

**Ammonolytische Spaltung des Dichlorids 8** ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ): 600 mg **8** ( $X^{\ominus} = Cl^{\ominus}$ ) wurden mit 20 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* versetzt. Die gelegentlich schwach erwärmte Mischung blieb 2 Stdn. stehen, wurde dann mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die Lösung nach Trocknen mit Natriumsulfat eingedampft. Der Rückstand (495 mg) bestand aus einem Gemisch von **12** (Y = O und NH) und **13** (IR-Spektrum). Zur Trennung wurde mit eiskaltem Methanol behandelt (Lösung von **12** (Y = NH) und **13**), dann mit verd. Salzsäure (die bei kurzer Einwirkung nur das stark basische<sup>15)</sup> **12** (Y = NH) löst). Es wurden erhalten: 36 mg (7%) **12** (Y = O), 206 mg (42%) **12** (Y = NH) und 236 mg (48%) **13**. Die Reaktionsprodukte wurden in der üblichen Weise identifiziert, die Iminoverbindung **12** (Y = NH) durch Vergleich mit einem aus **10** und Ammoniak dargestellten Präparat (s. u.).

**2-Imino-1.3-diphenyl-imidazolidin (12, Y = NH) aus 10**: Die Suspension von 500 mg frisch bereitetem **10** in 15 ccm Aceton wurde mit 5 ccm flüss. *Ammoniak* versetzt. Man erwärmte kurz, saugte vom Ammoniumchlorid ab und erhielt durch Einengen des Filtrats 320 mg (72%) **12** (Y = NH). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus **8** (s. o.) und dem nach Traube und v. Wedelstädt<sup>15)</sup> dargestellten Imin 162°. Übereinstimmende IR-Spektren.

$C_{15}H_{15}N_3$  (237.3) Ber. C 76.00 H 6.38 N 17.72 Gef. C 76.31 H 6.39 N 17.40

**1.3-Diphenyl-2-[phenyl-(2-anilino-äthyl)-carbamoyl]-imidazolidin (18)**<sup>19)</sup>: Zu einer unter Rückfluß siedenden Mischung von 2.55 g **1**, 0.3 g *Kaliumhydroxyd* und 95 ccm Pyridin wurden 3 ccm 50-proz. Kalilauge und dann im Verlauf von 90 Min. sehr langsam 7 ccm Wasser gegeben. Man setzte zu der siedenden, zwei Phasen bildenden Mischung noch 18 ccm Wasser hinzu, kühlte ab und goß in 420 ccm Wasser. Das ausgefällte Rohprodukt wurde am nächsten Morgen abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet (2.40 g = 90%) und aus viel Äthanol

umkristallisiert. Farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 155—157°. IR-Spektrum: NH- und Amidbande.

$C_{30}H_{30}N_4O$  (462.6) Ber. C 77.90 H 6.54 N 12.11 Gef. C 78.14 H 6.69 N 11.95, 12.42

Das *Acetylderivat* von **18** wurde in üblicher Weise (*Acetanhydrid*/Pyridin) dargestellt. Farblose Kristalle (aus Petroläther), Schmp. 118°. IR-Spektrum: 2 Amidbanden.

$C_{32}H_{32}N_4O_2$  (504.6) Ber. C 76.16 H 6.39 N 11.10 Gef. C 75.78 H 6.48 N 11.05

Nach 5stdg. Kochen von **18** in wäßr. Pyridin (2.0 g in 45 ccm Pyridin und 25 ccm Wasser) wurde **18** in 96-proz. Ausb. zurückerhalten.

*1.3-Diphenyl-imidazolidin-thion-(2)* (**9**)

a) (vgl. I. c.<sup>1)</sup>). 2.0 g **1** und 320 mg *Schwefel* wurden 2 Std. in 15 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* unter Rückfluß gekocht (Ölbadtemp. 185°). Beim Abkühlen kristallisierten 2.0 g (87%) reines *Thion 9* aus.

b) Eine Mischung von 3.0 g *1.2-Dianilino-äthan*, 0.7 g *Schwefel* und 20 ccm *Orthoameisensäure-äthylester* wurde 2 Std. unter Rückfluß gekocht (Ölbadtemp. 185°). Beim Abkühlen schieden sich 3.2 g (89%) reines *Thion 9* ab. Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material<sup>1)</sup> 187—188°. Übereinstimmende IR-Spektren.

$C_{15}H_{14}N_2S$  (254.4) Ber. C 70.83 H 5.55 N 11.02 S 12.60

Gef. C 70.66 H 5.57 N 11.02 S 12.50

[162/65]