

Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 586–594 (1978)

Hans Möhrle* und Hans-Jörg Hemmerling

Cyclodehydrierung von Anilinderivaten mit aromatischer Carbonsäureamid- oder Harnstoff-Funktion**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf
(Eingegangen am 21. Juli 1977)

Es wird die Synthese beschrieben von *o*-tert. Aminobenzamiden, die bei der Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung kondensierte Chinazolinone liefern. Die entsprechende Umsetzung von *o*-tert. Aminophenylharnstoffen verläuft unter Spaltung der Nachbargruppe zu kondensierten Benzimidazolen.

Cyclodehydrogenation of Aniline Derivatives Carrying Carboxamide or Urea Functions

The synthesis of *o*-tert. aminobenzamides is described. Dehydrogenation of these compounds with mercury(II)-EDTA yields condensed quinazolinones. The analogous reaction of *o*-tert. aminophenylureas leads to condensed benzimidazoles with simultaneous removal of the amino-carbonyl group.

Wie wir zeigen konnten, verläuft die Dehydrierung von *ortho*-tert.-Aminobenzylaminen¹⁾ und aromatischen prim.-tert. Diaminen²⁾ unter Nachbargruppenbeteiligung, obwohl die pK_A -Werte aromatischer Aminogruppen aufgrund mesomerer Wechselwirkungen gegenüber aliphatischen Aminen um mehrere Einheiten erniedrigt sind. Die Herabsetzung der Basizität der nucleophilen Nachbargruppe wie auch des dehydrierbaren tert. Amins übt demnach noch keinen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus.

Es erhob sich aber die Frage, ob *ortho*-tert. Aminobenzamide dieser Reaktion noch zugänglich sind, da hier eine weitere Reduzierung der Basizität beider Funktionen, entsprechend ihrer phenylogenen Harnstoffstruktur eintreten dürfte.

* Dem Gedenken an Professor Dr. *Hans Kaiser* gewidmet.

** Aus der Dissertation *H.-J. Hemmerling*, FU Berlin 1975.

1 H. Möhrle und P. Gundlach, Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 541 (1973).

2 H. Möhrle und J. Gerloff, Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 381 (1978).

I. ortho-tert. Aminobenzamide

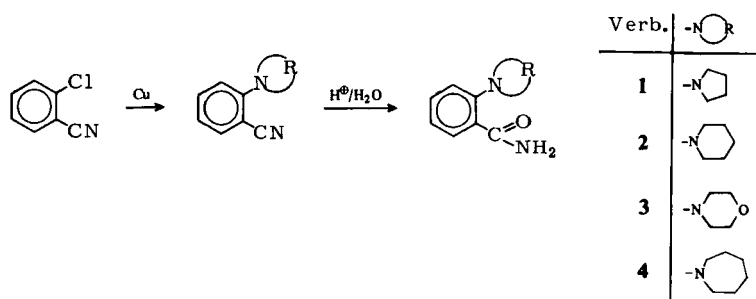
Darstellung

Erste Versuche zur Darstellung von o-tert. Aminobenzoesäuren oder ihren Derivaten wurden von *Scholtz* und *Wassermann*³⁾ unternommen, die Piperidinobenzoesäuren durch Umsetzung der entsprechenden Aminobenzoesäuren mit 1,5-Dibrompentan herstellen wollten. Während sie aus den m- und p-Aminobenzoesäuren die gewünschten Cyclisierungsprodukte erhielten, blieben die Versuche mit Anthranilsäure erfolglos; es konnte in diesem Fall nur das dimere Pentamethylen-diamin-Derivat isoliert werden.

Weitere Untersuchungen lagen nur an Benzoesäuren mit aktivierenden Substituenten in o- oder p-Stellung vor, bis kürzlich über die Umsetzung von o-Brombenzoesäuren mit sekundären Aminen in Gegenwart von Kupfer(II)-Komplexen zu den entsprechenden o-tert. Aminobenzoesäuren berichtet wurde⁴⁾.

Wir versuchten, die o-tert. Aminobenzamide durch Umsatz von o-Chlorbenzonitril mit sekundären Aminen zu den o-tert. Aminobenzonitrilen und anschließende Verseifung zu gewinnen. Von den gewählten Bedingungen,

- 1) Erhitzen der in Xylol gelösten Komponenten unter Rückfluß
 - 2) Gleiche Verhältnisse nur mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel
 - 3) Erhitzen der in Toluol gelösten Komponenten unter Zusatz von Natriumamid unter Rückfluß
 - 4) Lösung des o-Chlorbenzonitrils in überschüssigem sekundären Amin unter Zusatz von Kupferbronze und Erhitzen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß,
- war das 4. Verfahren, was Ausbeute und Reinheit der Reaktionsprodukte betraf, das günstigste.



Die o-tert. Aminobenzonitrile konnten auch in den anderen Ansätzen nachgewiesen und an ihrer intensiven Fluoreszenz bei UV-Belichtung (360 nm) leicht erkannt werden. Sie lassen sich nicht mit verdünnten Säuren aus organischen Lösungen ausschütteln. Ihre Abtrennung von den Ausgangssubstanzen mußte deshalb durch Va-

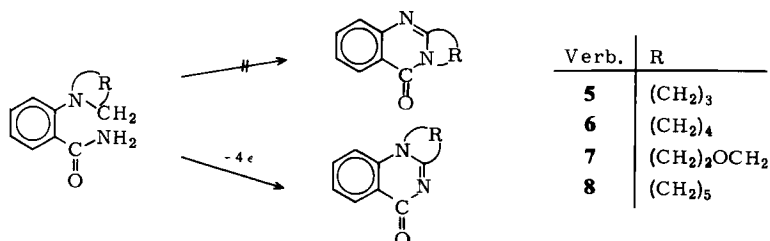
3 M. Scholtz und A. Wassermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 858 (1913).

4 W.J. Lissitzyn und W.A. Schestakow, Zh. Prikl. Khim. (Moscow) 46, 472 (1973).

kuumdestillation erfolgen. Es sind farblose oder schwach gelb gefärbte Öle, die entweder als freie Basen charakterisiert oder vorher in die Perchlorate überführt wurden.

Durch kurzes Erwärmen auf 110 – 115 °C in konz. Schwefelsäure wurden die o-tert. Aminobenzamide in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Nitrilen erhalten.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-tert. Aminobenzamiden

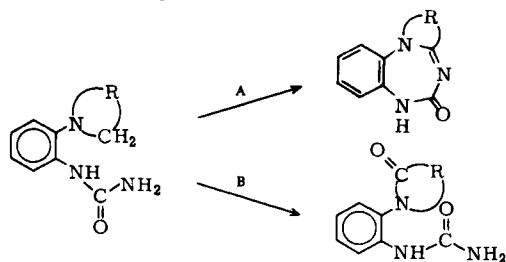


Die Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung der o-tert. Aminobenzamide mit überschüssigem Reagens (8 Oxid.-Äquiv.) verlief ohne Nebenreaktionen und führte zu den erwarteten Chinazolinonen. Allerdings mußten zur vollständigen Umsetzung der Ausgangssubstanzen die Reaktionszeiten erheblich verlängert werden. Der Fortgang der Reaktion wurde verfolgt und unterbrochen, wenn die Ausgangssubstanz nicht mehr nachzuweisen war. Die Verbindungen 5 – 8 fielen nahezu rein und in ausgezeichneten Ausbeuten an.

Lactame konnten ebenso wenig nachgewiesen werden wie isomere Umlagerungsprodukte, die Möhrle und Seidel bei thermischer Belastung von 5 und 6 beobachten hatten⁵⁾.

II. o-tert. Aminophenylharnstoffe

Nachdem die Dehydrierung der o-tert. Aminobenzamide in guten Ausbeuten zu den entsprechenden tricyclischen Systemen geführt hatte, sollten o-tert. Aminophenylharnstoffe eingesetzt werden.



⁵ H. Möhrle und C. Seidel, Chem. Ber. 106, 1595 (1973).

Bei diesen Verbindungen stehen prinzipiell zwei Stickstoffatome als nukleophile Zentren für eine Reaktion mit der intermediär anzunehmenden Iminiumverbindung zur Verfügung.

Weg A würde kondensierte Benzotriazepine ergeben. Die Reaktion des endständigen Stickstoffs scheint jedoch aufgrund der allgemeinen beobachteten geringen Cyclisierungstendenz zu 7-Ringen und früherer Versuche an tert. Aminoalkoholen nicht sehr wahrscheinlich⁶⁾.

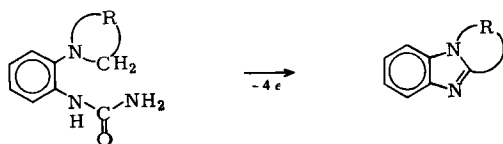
Eher ist eine Reaktion nach B zu erwarten. In diesem Fall sollten nach dem Entzug von 4 Elektronen Lactame entstehen.

Darstellung

o-Chlornitrobenzol wurde mit sek. Amin umgesetzt. Die nukleophile Substitution verlief bei diesem aktivierten aromatischen System in exothermer Reaktion unter milden Bedingungen und ergab die o-tert. Aminonitrobenzolverbindungen in guten Ausbeuten. Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgte mit Zinn(II)-chlorid in konz. Salzsäure⁷⁾. Im Verlauf der Reaktion kristallisierten die Zinnkomplexe der entstandenen Diamine aus, die mit Natronlauge in die freien Basen überführt wurden. Nach Reinigung durch Vakuumdestillation wurden diese in essigsaurer Lösung mit Kaliumcyanat zu den o-tert. Aminophenylharnstoffen 9 – 11 umgesetzt.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung der o-tert. Aminophenylharnstoffe

Die Dehydrierung unter Standardbedingungen (8 Oxid.-Äquiv.) erfolgte ohne Verlängerung der Reaktionszeit. Nach 60 Min. konnte dc keine Ausgangssubstanz mehr nachgewiesen werden.



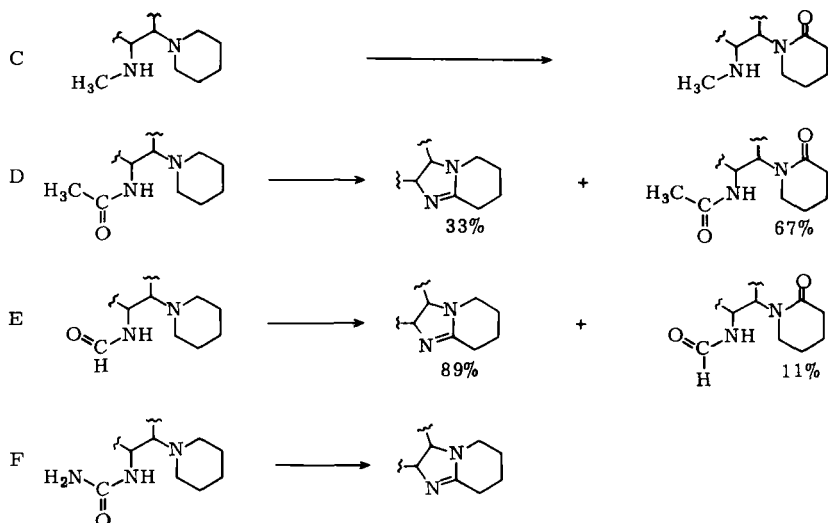
Verb.	R
9	(CH ₂) ₃
10	(CH ₂) ₄
11	(CH ₂) ₅

Verb.	R
12	(CH ₂) ₃
13	(CH ₂) ₄
14	(CH ₂) ₅

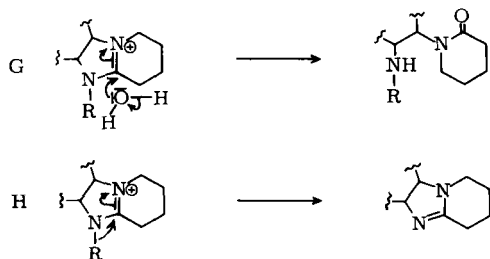
6 H. Möhrle, Arch. Pharm. (Weinheim) 298, 612 (1965).

7 M.M. Sidky und A.A. El-Kateb, Arch. Pharm. (Weinheim) 301, 571 (1968).

Nach Aufarbeitung der Ansätze erhielt man aus der Basenfraktion kristalline Verbindungen, die mit Hilfe ihrer Spektren und durch Vergleich mit Referenzsubstanzen als kondensierte tricyclische Benzimidazole 12 – 14 erkannt wurden.



Eine Entacylierung der nukleophilen Nachbargruppe war erstmals bei der Dehydrierung von N-acylierten Diaminen (Rk. D, E) beobachtet worden⁸⁾. Dabei wurden Substanzgemische erhalten, die sowohl Amid-Lactame als auch die durch Abspaltung der Acylgruppe entstandenen cyclischen Amidine enthielten. Das Mengenverhältnis dieser Verbindungen unterlag je nach Art des Acylrestes starken Schwankungen. Die Steigerung des Anteils cyclischer Reaktionsprodukte in der Reihe C → F macht den Einfluß der Substituenten der nukleophilen Nachbargruppe auf die Stabilisierung der intermediär anzunehmenden bicyclischen Iminiumverbindung deutlich. Bei diesem Vorgang kommen zwei Alternativreaktionen in Betracht.



8 P. Spillmann, Dissertation Tübingen 1970.

Nach G erfolgt die Stabilisierung unter Addition eines Hydroxidions und anschließender Hydrolyse zum Lactam mit unveränderter Nachbargruppe.

Die Abspaltung eines Substituenten der nukleophilen Nachbargruppe ermöglicht die Stabilisierung unter Erhalt des bicyclischen Ringsystems (Weg H).

Daraus ergibt sich zwanglos, daß eine leichtere Abspaltbarkeit des Substituenten unter Dehydrierungsbedingungen zur Einschränkung der Hydrolyse führt und unter Umständen Lactam nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Andererseits folgt daraus, daß eine schlechte Abgangsgruppe zur Bildung des Lactams als einzigem Reaktionsprodukt führt. Dies trifft beispielsweise bei alkyl-substituierten Diaminen zu (Reaktion C).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmp.: Linström nicht korr.. *IR*: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 237 und 421, Öle wurden als Film oder in Chloroform, Feststoffe als KBr-Preßling vermessen; Angaben in cm^{-1} . *NMR*: Varian A 60A und T 60 (TMS als inn. Stand. in den angegebenen Lösungsmitteln); δ (ppm)-Skala. *MS*: Varian CH 7.

o-tert. Amino-benzonitrile (Allg. Vorschrift)

13,75 g (0,1 mol) *o*-Chlorbenzonitril, 0,5 mol sek. Amin und 1,5 g Kupferbronze wurden zusammengegeben und 12 Std. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 200 ml Chloroform, filtrierte von abgeschiedenem Aminhydrochlorid und Katalysator ab und wusch das Filtrat mit wäßriger Ammoniaklösung bis das Waschwasser keine Blaufärbung mehr aufwies. Die organischen Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und i. Vak. eingengt. Fraktionierung i. Vak. ergab farblose bis gelbe Öle, die direkt zu den entsprechenden Amiden verseift wurden.

o-tert. Aminobenzamide (Allg. Vorschrift)

3 g des *o*-tert. Aminobenzonitrils wurden in der 4 – 5fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure gelöst und 15 Min. auf $110 - 115^\circ$ erwärmt. Nach dem Abkühlen goß man auf Eis und extrahierte die saure Lösung mit 3 mal 20 ml Chloroform. Dann wurde die wäßrige Phase ammoniakalisiert und erneut mit 5 mal 30 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde umkristallisiert und ggf. das Perchlorat hergestellt.

o-Pyrrolidino-benzamid(1): Schmp. 158° (Äthanol/Äther); Ausb.: 59 %. *IR* (KBr): 3400, 3185 (breit, s, NH-Val.), 1630 (scharf, s. C=O). – *NMR*(CDCl_3): 9,5 (breit, mit D_2O austauschbar, 1H, CONH); 7,9 – 6,75 (m, 4H, arom. H); 6,6 (breit, mit D_2O austauschbar, 1H, OCNH); 3,4 – 3,1 (m, 4H, NCH_2); 2,1 – 1,8 (m, 4H, NCH_2CH_2). – $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (190,2) Gef.: (ms) 190. Perchlorat: Schmp. $165 - 166^\circ$ (Äthanol). – $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HClO}_4$ (290,7) Ber.: C 45,45 H 5,20 N 9,64 Gef.: C 45,59 H 5,25 N 9,69.

o-Piperidino-benzamid(2): Schmp. $110 - 111^\circ$ (Äther/Petroläther); Ausb.: 74 %. *NMR*(CDCl_3): 9,6 (breit, mit D_2O austauschbar, 1H, CONH); 8,3 – 8,0 (m, 1H, arom. H, *o*-ständig zu CONH₂);

7,6 – 6,95 (m, 3H, aromat. H); 6,6 (breit, mit D₂O austauschbar, 1H, OCNH); 3,1 – 2,7 (breit, 4H, NCH₂); 2,0 – 1,4 (breit, 6H, NCH₂CH₂). – C₁₂H₁₆N₂O (204,3) Gef.: (ms) 204; Ber.: C 70,55 H 7,89 N 13,71 Gef.: C 70,85 H 7,54 N 13,83. Perchlorat: Schmp. 166 – 167° (Äthanol). – IR(KBr): 3400, 3195 (breit, m, NH-Val.), 1665 (scharf, s, C = O), 1620 (scharf, s, NH-Def.).

o-Morpholino-benzamid (3): Schmp. 122° (Chloroform/Äther); Ausb.: 62 %. IR(KBr): 3450 (scharf, m, NH-Val.), 1630 (scharf, s, C=O). – NMR(CDCl₃): 9,2 (breit, mit D₂O austauschbar, 1 H, OCNH); 8,25 – 8,1 (m (dd), 1H, aromat. H, o-ständig zu OCNH₂); 7,65 – 7,0 (m, 3H, aromat. H); 6,55 (breit, mit D₂O austauschbar, 1H, OCNH); 4,0 – 3,7 (m, A₂-Teil eines A₂B₂-Typs, 4H, OCH₂); 3,15 – 2,85 (m, B₂-Teil, 4H, NCH₂). – C₁₁H₁₄N₂O₂ (206,2) Gef.: (ms) 206; Ber.: C 64,07 H 6,84 N 13,58 Gef.: C 63,96 H 6,79 N 13,83. Perchlorat: Schmp. 256° (Äthanol).

o-Hexamethylenimino-benzamid (4): Schmp. 127–128° (Äther); Ausb.: 56 %. IR(KBr): 3365, 3180 (breit, s, NH-Val.), 1635 (scharf, s, C=O), 1615 (scharf, s, NH-Def.). – NMR(CDCl₃): 9,85 (breit, mit D₂O austauschbar, 1H, OCNH); 8,3 – 8,05 (m (dd), 1H, aromat. H, o-ständig zu OCNH₂); 7,65 – 7,0 (m, 3H, aromat. H); 6,35 (breit, mit D₂O austauschbar, 1H, OCNH); 3,3 – 3,0 (breit, 4H, NCH₂); 1,95 – 1,6 (breit, 8H, NCH₂CH₂). – C₁₃H₁₈N₂O (218,3) Gef.: (ms) 218; Ber.: C 71,53 H 8,31 N 12,83 Gef.: C 71,44 H 8,33 N 12,82. Perchlorat: Schmp. 154° (Äthanol).

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Pyrrolidino-benzamid (1)

1,90 g 1 (0,01 mol) wurden nach allgemeiner Vorschrift** dehydriert und aufgearbeitet. Die Reaktion war nach 1 Std. beendet. Die Neutralphase (ca. 35 mg) enthielt keine definierten Produkte. Aus der Basenfraktion konnten 1,1 g des Cyclisierungsproduktes isoliert werden. Quecksilber-Abscheidung: 48 % der eingesetzten Menge, 96 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

1,2,3,5-Tetrahydro-pyrrolo[1,2-a]chinazolinon-5 (5): Schmp. 219 – 220° (Chloroform/Äther); Lit.⁵⁾ Schmp. 220 – 221° 9) 217 – 219° 10) 208 – 213° Ausb.: 1,1 g ± 59 %. – IR(KBr): deckungsgleich mit authentischer Substanz.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Piperidino-benzamid (2)

2,04 g 2 (0,01 mol) wurden nach allgemeiner Vorschrift dehydriert und aufgearbeitet. Aus der Basenfraktion konnten 1,68 g des cyclischen Dehydrierungsproduktes isoliert werden. Quecksilber-Abscheidung: 42 % der eingesetzten Menge, 84 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

2,3,4,6-Tetrahydro-1H-pyrido[1,2-a]chinazolinon-6 (6): Schmp. 218° (Chloroform/Äther), Lit.⁵⁾ Schmp. 218 – 219°; Ausb.: 1,68 g = 82 %. IR(KBr): deckungsgleich mit authentischer Substanz.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Morpholino-benzamid (3)

2,06 g 3 (0,01 mol) wurden nach allgemeiner Vorschrift dehydriert und aufgearbeitet. Zur vollständigen Reaktion wurden 12 Std. benötigt. Aus der Basenfraktion wurden 1,15 g des cyclischen Dehydrierungsproduktes isoliert. Quecksilber-Abscheidung: 71 % der eingesetzten Menge, 142 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

1,2,4,6-Tetrahydro-1,4-oxazino[4,3-a]chinazolinon-6 (7): Schmp. 219 – 220° (Äthanol); Ausb.: 57 %. – IR(KBr): 1635 (scharf, s, C=O), 1600 (scharf, s, C=N). – NMR(CF₃COOD): 8,75 – 8,55

9 E.C. Taylor und Y. Shvo, J. Org. Chem. 33, 1719 (1968).

10 T. Jen, B. Dienel, F. Dowalo, H. van Hoeven, P. Bender und B. Loev, J. Med. Chem. 16, 633 (1973).

(m (dd), 1H, aromat. H, o-ständig zu C=O); 8,5 – 7,8 (m, 3H, aromat. H); 5,2 (s, 2H, $\text{N}=\text{CCH}_2\text{O}$); 4,6 ((s), 4H, $\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$). – $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (202,2) Gef.: (ms) 202; Ber.: C 65,34 H 4,99 N 13,85 Gef.: C 65,50 H 4,95 N 13,69.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Hexamethyleniminobenzamid (4)

2,18 g 4 (0,01 mol) wurden nach allgemeiner Vorschrift dehydriert und aufgearbeitet. Aus der Basenfraktion konnten 1,62 g cyclische Dehydrierungsprodukte isoliert werden. Quecksilber-Abscheidung: 40 % der eingesetzten Menge, 80 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

1,2,3,4,5,7-Hexahydro-azepino[1,2-a]chinazolinon-7 (8): Schmp. 213° (Äthanol); Ausb.: 1,62 g $\approx 76\%$. – IR(KBr): 1635 (scharf, s, C=O), 1595 (scharf, s, C=N). – NMR(CDCl_3): 8,45 – 8,2 (m (dd), 1H, aromat. H, o-ständig zu CO); 7,9 – 7,2 (m, 3H, aromat. H); 4,45 – 4,15 (breit, 2H, NCH_2); 3,3 – 2,95 (breit, 2H, $\text{N}=\text{CCH}_2$); 2,05 – 1,7 (breit, 6H, NCH_2-CH_2). – $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (214,3) Gef.: (ms) 214; Ber.: C 72,88 H 6,58 N 13,07 Gef.: C 73,17 H 6,52 N 13,16.

Darstellung der o-tert. Amino-nitrobenzolverbindungen und der o-tert. Amino-anilinverbindungen erfolgte nach²⁾.

Darstellung der o-tert. Amino-phenylharnstoffe

Man löste 0,05 mol des o-tert. Amino-anilins in 25 ml Eisessig und 50 ml Wasser und gab unter Rühren eine wäßrige Lösung von 0,1 mol Kaliumcyanat zu. Das Reaktionsgemisch wurde gelinde erwärmt, abkühlen gelassen, mit 20 ml Wasser verdünnt und 8 Std. stehengelassen. Dann kühlte man auf 0° , saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser und trocknete.

o-Pyrrolidino-phenylharnstoff (9): Schmp. 177° (Äthanol); Ausb.: 77 %. IR(KBr): 3425 (scharf, s, NH-Val.), 1680 und 1655 (scharf, s, C=O); NMR($\text{DMSO}-d_6$): 8,0 – 7,6 (m, 2H, 1H mit D_2O austauschbar, ArNHCO und aromat. H, o-ständig zu NHCONH_2); 7,2 – 6,8 (m, 3H, aromat. H); 6,1 (breit, 2H, mit D_2O austauschbar, NHCONH_2); 3,3 – 2,9 (breit, 4H, NCH_2CH_2); 2,1 – 1,7 (breit, 4H, NCH_2CH_2). – $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ (205,2) Gef.: (ms) 205; Ber.: C 64,38 H 7,36 N 20,47 Gef.: C 64,22 H 7,49 N 20,31.

o-Piperidino-phenylharnstoff (10): Schmp. 160 – 161° (Äthanol); Ausb.: 63 %. IR(KBr): 3490, 3365, 3285, 3210 (breit, s, NH), 1660 (scharf, s, C=O), 1580 (scharf, s, NH-Def.). – NMR(CDCl_3): 8,0 – 7,8 (m, 1H, aromat. H, o-ständig zu NHCO); 7,6 (breit, 1H, mit D_2O austauschbar, ArNHCO); 7,2 – 6,9 (m, 3H, aromat. H); 5,5 – 5,1 (breit, 2H, mit D_2O austauschbar, NHCONH_2); 2,9 – 2,6 (breit, 4H, NCH_2); 2,0 – 1,5 (breit, 6H, NCH_2CH_2). – $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (219,3) Gef.: (ms) 219; Ber.: C 65,72 H 7,81 N 19,16 Gef.: C 65,58 H 7,74 N 19,19.

o-Hexamethylenimino-phenylharnstoff (11): Schmp. 108 – 109° (Äther/Petroläther); Ausb.: 42 %. – NMR(CDCl_3): 8,0 – 7,8 (m, 1H, aromat. H, o-ständig zu NHCO); 7,8 – 7,5 (breit, 1H, mit D_2O austauschbar, ArNHCO); 7,3 – 7,0 (m, 3H, aromat. H); 5,4 – 5,0 (breit, 2H, mit D_2O austauschbar, NHCONH_2); 3,3 – 2,9 (breit, 4H, NCH_2); 2,0 – 1,6 (breit, 8H, NCH_2CH_2). – $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (233,2) Gef.: (ms) 233. Perchlorat: Schmp. 178° (Äthanol). IR(KBr): 3400 – 3360 (breit, s, NH-Val.), 1665 (scharf, s, C=O), – $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HClO}_4$ Ber.: C 46,78 H 6,02 N 12,59 Gef.: C 46,64 H 6,02 N 12,41.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Pyrrolidino-phenylharnstoff (9)

2,05 g ($\approx$ 0,01 mol) **9** wurden unter Standardbedingungen dehydriert und aufgearbeitet. Aus der Neutralphase erhielt man ca. 80 mg eines braunen Öls, aus dem keine definierten Verbindungen erhalten wurden. Die Basenfraktion bestand aus 1,35 g eines einheitlichen Produkts, das als **12** identifiziert wurde. Quecksilber-Abscheidung: 42 % der eingesetzten Menge, 84 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

2,3-Dihydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol (12): Schmp. 114° (Äther). Lit.²⁾ Schmp. 115°; Ausb.: 1,35 g $\approx$ 85 %. – IR(KBr): deckungsgleich mit Referenzsubstanz²⁾.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Piperidino-phenylharnstoff (10)

1,09 g (5 mmol) **10** wurden unter Standardbedingungen dehydriert und aufgearbeitet. Die Neutralphase (ca. 30 mg) enthielt keine definierten Verbindungen. Aus der Basenfraktion erhielt man 0,65 g einer kristallinen Substanz, die als **13** erkannt wurde. Quecksilber-Abscheidung: 38 % der eingesetzten Menge, 76 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

1,2,3,4-Tetrahydro-pyrido[1,2-a]benzimidazol (13): Schmp. 100 – 101° (Cyclohexan), Lit.²⁾ Schmp. 101°; Ausb.: 0,65 g = 76 %. – IR(KBr): deckungsgleich mit Referenzsubstanz²⁾.

Quecksilber(II)-AeDTA-Dehydrierung von o-Hexamethylenimino-phenylharnstoff (11)

2,33 g (0,01 mol) **11** wurden unter Standardbedingungen dehydriert und aufgearbeitet. Die Neutralfraktion bestand aus ca. 100 mg eines braunen Öls, das keine definierten Verbindungen enthielt. Die Basenphase ergab 1,05 g eines einheitlichen Produkts, das als **14** erkannt wurde. Quecksilber-Abscheidung: 46 % der eingesetzten Menge, 92 % bezogen auf 4 Oxid.-Äquiv.

2,3,4,5-Tetrahydro-1H-azepino[1,2-a]benzimidazol (14): Schmp. 124 – 125° (Äther/Petroläther), Lit.²⁾ Schmp. 124°; Ausb.: 1,45 g = 87 %. – IR(KBr): deckungsgleich mit Referenzsubstanz²⁾.