

- 6 G. L. McNew und N. K. Sundholm, *Phytopathol. Z.* 39, 721 (1949).
- 7 N. M. Mattock und W. Peters, *Ann. Trop. Med. Parasitol.* 69, 449 (1975).
- 8 R. Cranfield, P. J. Goodford, F. E. Norrington, W. H. G. Richards, G. C. Sheppey und S. G. Williams, *Br. J. Pharmacol.* 52, 87 (1974).
- 9 J. Söll und A. Stutzer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 42, 4535 (1909).
- 10 J. M. Cross, C. A. Discher und M. Jannarone, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* 44, 637 (1955).
- 11 H. G. Shirk und R. R. Corey, *Arch. Biochem. Biophys.* 38, 417 (1952).
- 12 L. H. Piette, J. D. Ray und R. A. Ogg, *J. Mol. Spectrosc.* 2, 66 (1958).
- 13 S. Birtwell, *J. Chem. Soc.* 1953, 1725.

[Ph 131]

Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 266–279 (1980)

Benzimidazoliumsalze durch nucleophile aromatische Substitution

Hans-Michael Wolff und Klaus Hartke*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 7. Juni 1979

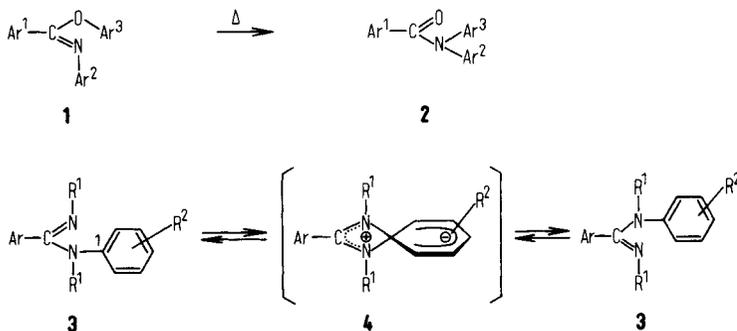
Die Kondensation der *N,N'*-Dimethylbenzamidine **5** oder ihrer Lithiumsalze **6** mit *o*-nitrophenyl-substituierten Arylfluoriden liefert die Benzamidine **7**, die bei Erhitzen auf 100–150° durch nucleophile aromatische Substitution zu den Benzimidazolium-nitriten **9** cyclisieren. Das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (**9a**) wird von methanolischer Kalilauge quantitativ zum *N*-Methyl-*N*-(2-methylamino-5-nitro)phenylbenzamid (**11**) hydrolysiert. Das Na-Salz von **11** bildet mit Nitrosyltetrafluorborat **9a** zurück. Der Ringschluß **7** → **9** ergibt sich auch aus den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren. Voraussetzung für eine erfolgreiche Cyclisierung der Benzamidine **7** sind zwei *N,N'*-Alkylgruppen sowie eine *N*-ständige *o*-Nitrophenylgruppe. Am *N*-Ethyl-*N'*-methylbenzamidin wird gezeigt, daß die reversible 1,3-Wanderung einer *N*-ständigen 2,4-Dinitrophenylgruppe schneller erfolgt als der irreversible Ringschluß zum Benzimidazoliumsalz (vgl. **19** ⇌ **20**); mit einer *N*-ständigen 2-Nitrophenylgruppe sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der 1,3-Verschiebung und des Ringschlusses von ähnlicher Größenordnung (vgl. **23** ⇌ **24** → **25**).

Benzimidazolium Salts by Nucleophilic Aromatic Substitution

Condensation of the *N,N'*-dimethylbenzamidines **5** or their lithium salts **6** with *o*-nitrophenyl substituted aryl fluorides leads to the benzamidines **7**. These cyclise on heating up to 100–150° by nucleophilic aromatic substitution to form the benzimidazolium nitrites **9**. The 1,3-dimethyl-2-phenyl-

nyl-5-nitrobenzimidazolium nitrite **9a** is hydrolysed by methanolic potassium hydroxide to yield *N*-methyl-*N*-(2-methylamino-5-nitrophenyl)benzamide (**11**). The sodium salt of **11** reforms **9a** on treatment with nitrosyl tetrafluoroborate. The ring closure **7** \rightarrow **9** is also deduced from the $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra. The successful cyclisation of the benzamidines **7** depends on two *N,N'*-alkyl groups and one *N*-(2-nitrophenyl) group. With *N*-ethyl-*N'*-methylbenzamide it has been shown that the reversible 1,3-shift of an *N*-(2,4-dinitrophenyl) group is more rapid than the irreversible ring closure to form a benzimidazolium salt (e. g. **19** \rightleftharpoons **20**); with an *N*-(2-nitrophenyl) group the rates of the 1,3-shift and of the ring closure are of a comparable order of magnitude (e. g. **23** \rightleftharpoons **24** \rightarrow **25**).

N-Aryl-arylimidsäure-arylester **1** zeichnen sich durch eine thermisch katalysierte, intramolekulare 1,3-Verschiebung aus, bei der ein Arylrest irreversibel vom Sauerstoff zum Stickstoff wandert unter Bildung des Säureamides **2**. Diese Reaktion ist als *Chapman-Umlagerung* bekannt geworden^{1,2}. Bereits 1929 gelang es *Chapman*³, auch in *N,N,N'*-triarylsubstituierten Amidinen eine 1,3-Wanderung von Arylresten beim Erhitzen auf hohe Temperaturen nachzuweisen. Wie *Chapman* und *Perrott*⁴) wenig später zeigen konnten, wird diese Umlagerung durch elektronenanziehende Substituenten im wandernden Arylrest erleichtert, so daß die genannten Autoren bereits einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares vom Iminostickstoff am wandernden C-1 im Sinne von **4** postulierten.



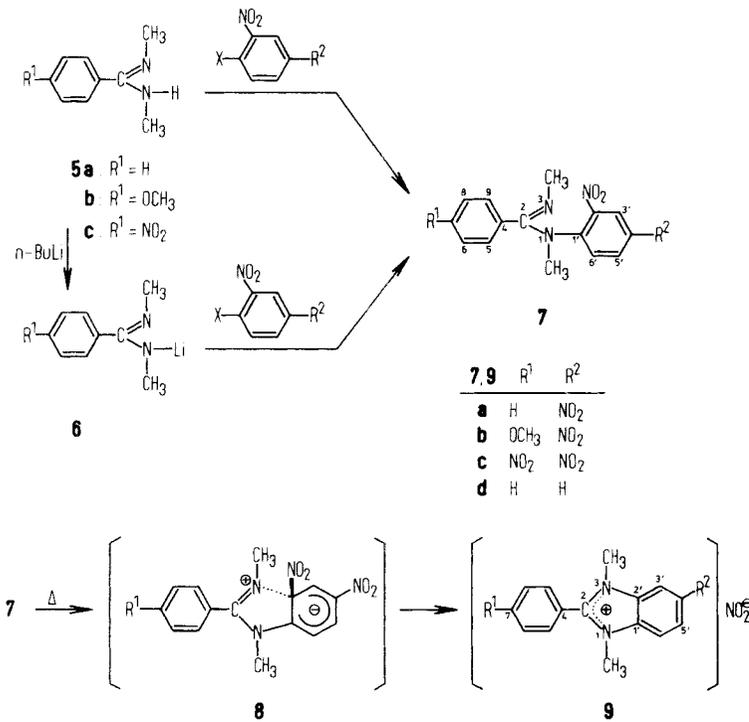
Stark elektronenanziehende Nitrogruppen als R^2 -Substituenten in **3** sollten die 1,3-Verschiebung des Arylrestes erheblich beschleunigen; eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erwarteten wir von aliphatischen R^1 -Substituenten, da Alkyliminogruppen bessere Nucleophile sind als Aryliminogruppen. Aus diesem Grunde haben wir verschiedene *N*-nitrophenyl-substituierte *N,N'*-Dimethylbenzamidine hergestellt und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überprüft. Dabei hofften wir, bereits im leicht zugänglichen Temperaturbereich bis 200° eine gegenüber der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala schnelle 1,3-Wanderung der *N*-Nitrophenyl-Substituenten unter Koaleszenz beider N-CH_3 -Signale beobachten zu können.

Gleichzeitig und unabhängig von unseren Bemühungen⁵) haben *Minkin* und Mitarb.⁶) *N,N'*-Diaryl-*N*-(2,4-dinitrophenyl)- oder 2,4,6-trinitrophenyl)benzamidine hergestellt und beim Erwärmen bis 200° eine schnelle 1,3-Verschiebung des Nitroaromaten zwischen beiden Amidinstickstoffen nachgewiesen.

Ringschluß der Benzamide zu Benzimidazoliumsalzen

Die Kondensation der *N,N'*-Dimethylbenzamide **5** (oder ihrer mit *n*-Butyllithium erhaltenen Lithiumsalze **6**) mit *o*-nitrophenyl-substituierten Arylfluoriden liefert die Benzamide **7a–d**. Die bisher unbekanntenen Amidine *N,N'*-Dimethyl-(4-methoxy)-benzamidin (**5b**) und *N,N'*-Dimethyl-(4-nitro)benzamidin (**5c**) wurden aus den zugehörigen *N*-Methylbenzoesäureamiden durch *O*-Alkylierung mit Fluorsulfonsäuremethylester und anschließender Umsetzung der Imidoesterfluorsulfonate mit Methylamin gewonnen. Alle Benzamide zeigen bei Raumtemp. im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei getrennte *N-CH*₃-Signale. Es findet also bei dieser Temperatur noch keine schnelle 1,3-Verschiebung des Nitroaromaten statt. Beim Erwärmen einer Probe **7a** in Dimethylsulfoxid beobachtet man ab 80° das Auftreten neuer Signale, die dem Benzimidazoliumnitrit **9a** zuzuschreiben sind. Offensichtlich erfolgt eine nucleophile Substitution der *o*-ständigen Nitrogruppe durch den Iminostickstoff unter Ringschluß zum Benzimidazoliumsalz.

In Dimethylsulfoxid von 100° ist die Reaktion zur Bildung von **9a** und **9b** nach 2 Std. abgelaufen. Der Ringschluß zu **9c** wird durch die verminderte Nucleophilie des Iminostickstoffs in **7c** erschwert und erfordert 2 Std. bei 140°.



Das Fehlen der p-ständigen Nitrogruppe in **7d** ($R^2=H$) bedingt eine schlechtere Stabilisierung der negativen Ladung im Zwischenprodukt **8**; daher muß in diesem Fall 2 Std. in Brombenzol gekocht werden. Wie wir später fanden, eignet sich siedendes Brombenzol besonders gut als Lösungsmittel, da die gebildeten Salze **9** hieraus bereits während der Reaktion und beim Abkühlen ausfallen. Für **9a** ist die Ausbeute schon nach 10 min. quantitativ.

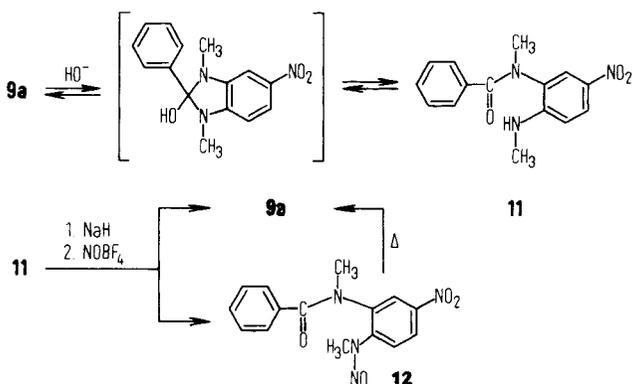
Benzimidazoliumsalze werden in der Regel aus Benzimidazolen selbst oder aus N,N'-disubstituierten o-Phenylendiaminen hergestellt⁷⁾. In der Reihe der unterschiedlichen Synthesewege zu Benzimidazolen ist auch die Cyclisierung von N-Arylamidinen durch *elektrophile* Substitution bekannt⁷⁾. Der vorstehend beschriebene *nucleophile* Ringschluß der Benzamidine **7** stellt dagegen einen neuen direkten Weg zu Benzimidazoliumsalzen dar. Hierbei zeichnet sich gerade die Nitrogruppe durch ähnlich gute nucleofuge Eigenschaften aus wie Fluor⁸⁾. Über vergleichbare intramolekulare Cyclisierungen unter nucleophiler Substitution einer aromatischen Nitrogruppe wurde in letzter Zeit häufiger berichtet^{9,10)}.

Strukturbeweise

Das Benzimidazolium-nitrit **9a** läßt sich mit Natriumperchlorat in Methanol ins Benzimidazoliumperchlorat **10** überführen, das bereits von *El'tsov* und *Kusnetsov*¹¹⁾ auf einem der üblichen Synthesewege hergestellt worden ist und in seinem Schmelzpunkt mit den Angaben der russischen Autoren übereinstimmt. Mit 10proz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung geht **9a** bereits bei Raumtemperatur unter Öffnung des Imidazolringes quantitativ in das Säureamid **11** über. Diese leichte Ringöffnung dürfte auf den Elektronenzug der Nitrogruppe zurückzuführen sein, denn beim unsubstituierten 1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolium-chlorid soll die Reaktion auf der Stufe des 2-Hydroxy-2-phenylbenzimidazolins stehen bleiben¹²⁾. Trägt der Benzimidazoliumstickstoff hingegen einen 2,4-Dinitrophenylrest, so erfolgt Ringöffnung bereits mit so schwachen Basen wie Anilin oder Pyridin¹³⁾.

Das Benzamidderivat **11** reagiert nach Deprotonierung durch Natriumhydrid mit Nitrosyltetrafluorborat zum Nitrosamin **12** als Hauptprodukt. Daneben wird etwas Benzimidazoliumsalz **9a** zurückgebildet – vermutlich über eine partielle O-Nitrosierung der Säureamidfunktion. Auch **12** läßt sich durch Kochen in Brombenzol (etwa 45 min.) recyclisieren, allerdings beträgt die Ausbeute an Benzimidazoliumsalz **9a** (hier als Nitrat anfallend) wegen partieller Zersetzung des Eduktes nur etwa 30 %. (Formel S. 270)

Der Ringschluß der Benzamidine **7** zu den Benzimidazoliumsalzen **9** ist im ¹H-NMR-Spektrum von einer starken paramagnetischen Verschiebung der Methyl- (etwa 1 ppm) und Phenylprotonen (um 0,3–0,5 ppm) begleitet. Einen Überblick hierüber gibt die Tab. 1. Die besonders auffällige Entschirmung der N-CH₃-Gruppen in **9** dürfte neben der positiven Ladung vor allem auf den Anisotropieeffekt zweier aromatischer Systeme – den des Phenylsubstituenten in 2-Stellung und den des Benzimidazolaromaten – zurückzuführen sein.



Die Beteiligung der 2-Phenylgruppe an der Stabilisierung der positiven Ladung des Benzimidazoliumkations äußert sich in den ¹³C-NMR-Spektren in einer Tieffeldverschiebung des p-ständigen C-Atoms (C-7) um 2–3 ppm und in einer diamagnetischen Verschiebung des quartären C-4 um 10–11 ppm (vgl. Tab. 2). Die Lage der ¹³C-Resonanzen der Benzimidazoliumkohlenstoffe steht in guter Übereinstimmung mit den von *Kleinpeter und Borsdorf*⁴⁾ sowie *Pugmire und Grant*¹⁵⁾ angegebenen ¹³C-Daten anderer Benzimidazoliumkationen.

Tab. 1: ¹H-NMR-Daten (D₆-DMSO) der Benzamidine **7** und ihrer Cyclisierungsprodukte **9**. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde im offenkettigen und cyclischen Produkt die gleiche Numerierung gewählt, vgl. Formeln **7** und **9**)

	1-CH ₃	3-CH ₃	Phenyl-H	6'-H	5'-H	3'-H	O-CH ₃
7a	2,70 (s)	3,12 (s)	7,46 (m)	7,66 (d)	8,46 (Teil von ABX)		—
9a	3,97 (s)	4,02 (s)	7,8 (m)	8,39 (d)	8,60 (dd)	9,18 (d)	—
7b	2,73 (s)	3,12 (s)	7,13 (AA'BB')	7,60 (d)	8,43 (Teil von ABX)		3,80 (s)
9b	3,98 (s)	4,03 (s)	7,63 (AA'BB')	8,37 (d)	8,47 (dd)	9,10 (d)	3,93 (s)
7c	2,73 (s)	3,15 (s)	8,1 (m)	(AA'BB' und ABX)		—	—
9c	4,11 (s)	4,14 (s)	8,5 (m)	(AA'BB' und Teil v. ABX)		9,17 (d)	—
7d*	2,83	3,12 (s)	7,25 (cm)		7,73 (X-Teil)		—
9d**	4,00 (s)		7,95 (cm)		—		—

* in CDCl₃ vermessen; ** in D₄-Methanol vermessen

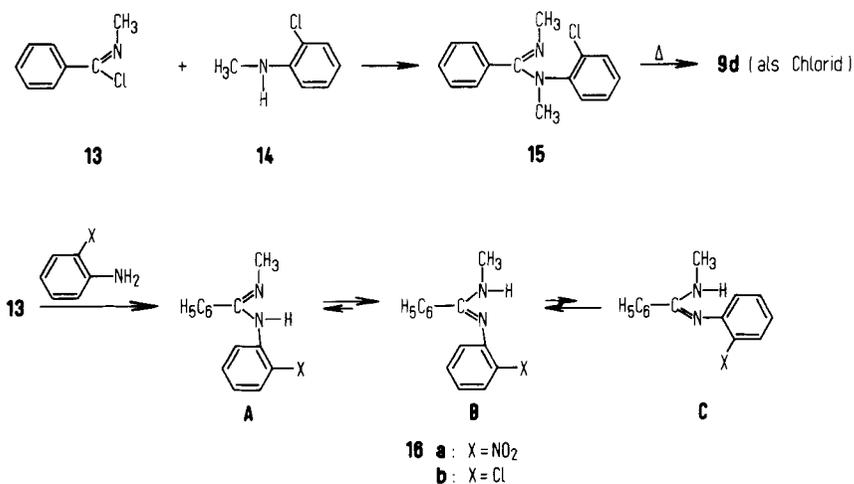
Tab. 2: Vergleich der chemischen Verschiebungen von C-4 und C-7 in den ^{13}C -NMR-Spektren der Benzamide **7** (CDCl_3) und ihrer Cyclisierungsprodukte **9** (D_6 -DMSO).

	7a	9a	7b	9b	7c	9c
C-7	129,9	133,2	160,6	162,7	148,5	150,1
C-4	131,5	120,4	123,4	111,9	138,1	126,4

IR-spektroskopisch zeigt sich die Cyclisierung im Verschwinden der intensiven C=N-Valenzschwingung der Benzamide **7** oberhalb 1600 cm^{-1} und dem Auftreten einer starken Nitritbande im Bereich von $1200\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$. Beim Übergang **7d** \rightarrow **9d** gehen auch die ausgeprägten NO_2 -Schwingungen verloren, z. B. ν_s bei 1350 cm^{-1} .

Grenzen der neuen Benzimidazoliumsalz-Synthese

Wie die erfolgreiche Cyclisierung des Benzamids **7d** zum Benzimidazoliumsalz **9d** zeigt, ist die am C-4' stehende Nitrogruppe zum Gelingen der Reaktion nicht erforderlich. Das zu **7d** analoge Benzamidin **15** mit einem Cl-Atom anstelle der Nitrogruppe am C-2' erhielten wir aus N-Methylbenzimidchlorid (**13**) und 2-Chlor-N-methylanilin (**14**). **15** cyclisiert allerdings erheblich langsamer zum Benzimidazoliumsalz **9d**, da das Chlor merklich schlechtere nucleofuge Eigenschaften besitzt als die Nitrogruppe⁸. Selbst nach 20 stdg. Kochen in Brombenzol isolierten wir **9d** (als Chlorid) nur in 25proz. Ausbeute.



Essentiell für den Ringschluß scheint ferner eine N,N'-Dialkylsubstitution im Ausgangsamidin zu sein. Die aus N-Methylbenzimidchlorid (**13**) und orthosubstituierten Anilinen erhaltenen Benzamide **16** ließen auch nach mehrstündigem Erwärmen auf 150° in Dimethylsulfoxid ¹H-NMR-spektroskopisch keine Bildung eines Benzimidazoliumsalzes erkennen. Eine Erklärung hierfür liefert vermutlich die Lage des Tautomeren- und E/Z-Gleichgewichtes **A** ⇌ **B** bzw. **B** ⇌ **C**. In den ¹H-NMR-Spektren (D₆-DMSO) von **16a** läßt sich nur das Tautomer **B** erkennen (Dublett der N-CH₃-Protonen durch Kopplung mit dem NH-Proton, J = 5Hz); **16b** zeigt daneben auch ein intensitätsschwaches Singulett für =N-CH₃, das dem Tautomer **A** zuzuordnen ist. **B** zeigt eine Konjugation der aliphatischen Methylaminogruppe mit dem aromatischen Ring. Dies führt zu einer erhöhten Elektrodensichte im Aromaten – kenntlich an einer deutlichen Hochfeldverschiebung seiner Protonen im Vergleich zu **7d** und **15** –, die einen Ringschluß durch nucleophile Substitution erschwert. Ferner sollte im E/Z-Gleichgewicht die E-Konfiguration an der C=N-Doppelbindung begünstigt sein (vgl. **B**), die aus sterischen Gründen nicht cyclisieren kann.

1,3-Wanderung der N-Arylgruppe

Bei der erwarteten 1,3-Verschiebung der N-Arylgruppe in den Benzamidinen **7** handelt es sich um eine entartete Umlagerung, da Edukt und Produkt identisch sind. Sie kann daher ¹H-NMR-spektroskopisch nur beobachtet werden, wenn $k_r \gg \Delta\nu/\sqrt{2}$ ist (k_r = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, $\Delta\nu$ = Signalaufspaltung ohne Austausch). Um eine gegenüber der ¹H-NMR-Zeitskala „langsame“ 1,3-Verschiebung der N-Arylgruppe erkennen zu können, müssen die beiden aliphatischen N-Substituenten unterschiedlich sein. Deshalb haben wir versucht, die beiden Benzamide **19** und **20** auf einem chemisch eindeutigen Weg aus N-Ethyl-2,4-dinitroanilin (**17**) und N-Methyl-2,4-dinitroanilin (**18**) sowie N-Methyl- und N-Ethyl-benzimidchlorid darzustellen. In beiden Fällen isolierten wir ein und dasselbe kristalline Produkt, nämlich **19**. Eine spektroskopische Verfolgung der Reaktion **17** → **19** zeigt, daß bei 0° ausgehend von **17** zunächst das erwartete **19** entsteht, dieses jedoch größtenteils zu dem thermodynamisch begünstigten **20** durch 1,3-Verschiebung umlagert. Löst man **20** in Deuteriochloroform, so stellt sich ein Gleichgewicht mit

$$K = \frac{\mathbf{20}}{\mathbf{19}} = 2,4 (\pm 0,2)$$

innerhalb weniger Stunden bei 40° ein. Erst beim Erwärmen von **19/20** erfolgt die irreversible Cyclisierung zum Benzimidazoliumsalz, deren Reaktionsgeschwindigkeit merklich geringer ist als die der 1,3-Verschiebung. Dabei entsteht nach ¹H-NMR-spektroskopischer Aussage neben den erwarteten Salzen **21** und **22** überraschenderweise auch das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (**9a**).

24 erfolgt bei Raumtemperatur bereits sehr langsam, so daß wir den Hauptbestandteil **23** durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petrolether auf etwa 16 : 1 (**23** : **24**) anreichern konnten. Nach Erhitzen einer solchen Probe in Dimethylsulfoxid während 10 min. auf 140° beobachtet man eine Verschiebung des genannten Verhältnisses auf etwa 4 : 1 (**23** : **24**). In dieser Zeit cyclisiert etwa die Hälfte des Eduktes bereits zum Benzimidazoliumsalz **25**. Dieses Beispiel zeigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des N-Phenylsubstituenten mit einer o-ständigen Nitrogruppe von ähnlicher Größenordnung ist wie die Geschwindigkeit des Ringschlusses.

Dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: PE 257 Perkin-Elmer; *¹H-NMR-Spektren:* T 60 und A 60-A Varian; *¹³C-NMR-Spektren:* XL-100 Varian. *Schmp.:* Gerät nach Linström, alle Temperaturangaben unkorrt..

NN'-Dimethyl-(4-methoxy)benzamidin (**5b**)

40,0 g (0,25 mol) N-Methyl-(4-methoxy)benzamid werden in 120 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und nach Zugabe von 30,0 g (0,26 mol) Fluorsulfonsäuremethylester unter Rühren 5 h rückfließend erhitzt. Nach Einengen i. Vak. löst man den öligen Rückstand in absol. Ethanol und leitet unter Rühren Methylamin ein, wobei sich die Lösung auf 60–70° erwärmt. Nach 2 h wird der Alkohol abdestilliert, mit einem Überschuß an 10proz. NaOH versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das aus der eingeengten Chloroformphase erhaltene Rohprodukt wird aus Benzol/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert: 30,4 g (67 %) farblose Nadeln vom Schmp. 101°. C₁₀H₁₄N₂O (178,2) Ber.: C 67,4 H 7,9 N 15,7; Gef.: C 67,5 H 7,95 N 15,9. – IR (KBr): 3200 s(NH), 1610 cm⁻¹ s(CN₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2,85 (s, 1-CH₃ und 3-CH₃), 3,80 (s, OCH₃), 7,07 (m, 4 Phenyl-H, AA'BB'), 7,50 (s, NH).

N,N'-Dimethyl-(4-nitro)benzamidin (**5c**)

20,0 g (0,11 mol) N-Methyl-(4-nitro)benzamid und 14,0 g (0,12 mol) Fluorsulfonsäuremethylester werden in 120 ml trockenem Dimethoxyethan wie unter **5b** beschrieben umgesetzt. 13,0 g (60 %) blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 151°. C₉H₁₁N₃O₂ (193,2) Ber.: C 56,0 H 5,73 N 21,7; Gef.: C 55,8 H 5,69 N 21,8. IR (KBr): 3195 s (breit, NH), 1625 s (CN₂), 1595 s, 1510 s (NO₂), 1335 cm⁻¹ s (NO₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2,92 (s, 1-CH₃ und 3-CH₃), 4,63 (s, NH), 7,93 (m, AA'BB'-System).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenylbenzamidin (**7a**)

Zu einer Lösung von 2,96 g (0,02 mol) N,N'-Dimethylbenzamidin (**5a**) in 50 ml trockenem Ether werden bei 10° unter Rühren 1,86 g (0,01 mol) 2,4-Dinitrofluorbenzol in 20 ml Ether getropft. Nach 1 h wird das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. eingeengt und die ausgefallenen gelben Kristalle aus Chloroform/Petrolether (1 : 1) umkristallisiert: 2,48 g (79 %) gelbe Quader vom Schmp. 207–208° (Zers). C₁₅H₁₄N₄O₄ (314,3) Ber.: C 57,3 H 4,48 N 17,8; Gef.: C 57,5 H 4,54 N 17,9. IR (KBr): 3110 w, 1645 s (CN₂), 1600 s, 1535 m, 1510 s, 1320 cm⁻¹ s (NO₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 160,3

(C-2), 144,0/142,1 (C-1'/C-2'/C-4'), 129,9 (C-7, $^1J_{C,H} = 162$), 129,1/128,1 (C-5,-9/C-6,-8), 131,5 (C-4), 127,8 (C-5'), 125,0 (C-6', $^1J_{C,H} = 165$), 120,9 (C-3', $^1J_{C,H} = 173$), 38,3/37,8 (1-C, 3-C, $^1J_{C,H} = 135$).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-methoxy)benzamidin (**7b**)

3,56 g (0,02 mol) **5b** werden mit 1,86 g (0,01 mol) 2,4-Dinitrofluorbenzol wie unter **7a** beschrieben umgesetzt. 3,0 g (87 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 184° (Zers.). $C_{16}H_{16}N_4O_5$ (344,2) Ber.: C 55,8 H 4,68 N 16,3; Gef.: C 55,9 H 4,67 N 16,1. IR (KBr): 1635 s (CN₂), 1600 s, 1500 s (NO₂), 1300 cm⁻¹ s (NO₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 160,6/160,5 (C-7/C-2), 145,2/143,6/141,8 (C-1'/C-2'/C-4'), 130,0 (C-5 und C-9, $^1J_{C,H} = 161$), 127,8 (C-5', $^1J_{C,H} = 168,5$), 124,5 (C-6', $^1J_{C,H} = 166$), 123,4 (C-4), 121,0 (C-3', $^1J_{C,H} = 173$), 114,4 (C-6 und C-8, $^1J_{C,H} = 162$), 55,4 (OCH₃, $^1J_{C,H} = 145$), 38,2/37,9 (1-C/3-C, $^1J_{C,H} = 135$).

N,N'-Dimethyl-N-(2,4-dinitro)phenyl-(4-nitro)benzamidin (**7c**)

3,86 g (0,02 mol) **5c** werden mit 1,86 g (0,01 mol) 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol wie unter **7a** beschrieben umgesetzt. 2,9 g (81 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 176° (Zers.). $C_{15}H_{13}N_5O_6$ (359,3) Ber.: C 50,1 H 3,64 N 19,5; Gef.: C 50,2 H 3,68 N 19,2. IR (KBr): 1655 s (CN₂), 1600 s, 1510 s (NO₂), 1320 cm⁻¹ s (NO₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): β (ppm) = 157,8 (C-2), 148,5 (C-7), 144,4/144,2/142,9 (C-1'/C-2'/C-4'), 138,1 (C-4), 129,3 (C-5 und C-9, $^1J_{C,H} = 169$), 128,1 (C-5', $^1J_{C,H} = 171$), 125,7 (C-6', $^1J_{C,H} = 166$), 124,4 (C-6 und C-8, $^1J_{C,H} = 172$), 121,0 (C-3', $^1J_{C,H} = 173$), 38,4/37,7 (1-C/3-C, $^1J_{C,H} = 136$).

N,N'-Dimethyl-N-(2-nitro)phenylbenzamidin (**7d**)

2,96 g (0,02 mol) **5a** werden in 50 ml wasserfreiem Ether gelöst und bei 10° unter Rühren und Luftausschluß tropfenweise mit 13 ml einer 15-proz. Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach 1 h tropft man 2,82 g (0,02 mol) 2-Nitrofluorbenzol in 10 ml Ether zu, filtriert nach weiteren 2 bis 3 h, engt das Filtrat i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Chloroform/Petrolether (1 : 1) um. 3,6 g (67 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 69–70°. $C_{15}H_{15}N_3O_2$ (269,3) Ber.: C 66,9 H 5,61 N 15,6; Gef.: C 66,6 H 5,57 N 15,8. IR (KBr): 2900 m (breit), 2855 m, 1635 s (CN₂), 1600 m, 1520 s (NO₂), 1350 cm⁻¹ s (breit, NO₂).

1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit bzw. -nitrat (**9a**)*

Als Nitrit: I. Eine Lösung von 3,14 g (0,01 mol) **7a** in 30 ml Brombenzol wird unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach 10 min. läßt man abkühlen, filtriert, wäscht den amorphen Niederschlag gründlich mit Ether aus und kristallisiert aus Methanol/Chloroform. 3,05 g (97 %) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 215° (Zers.). $C_{15}H_{14}N_4O_4$ (314,3) Ber.: C 57,3 H 4,48 N 17,8; Gef.: C 57,4 H 4,52 N 17,9. IR (KBr): 3015 m, 2970 m, 1625 w, 1605 m, 1530 s, 1510 s, 1475 s, 1345 s (NO₂), 1225 cm⁻¹ s (breit, NO₂). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 154,3 (C-2), 145,5 (C-5), 135,4 (C-8), 131,5 (C-9), 133,2 (C-4', $^1J_{C,H} = 167$), 130,6/129,3 (C-2' und C-6'/C-3' und C-5'), 121,5 (C-6, $^1J_{C,H} = 171$), 120,4 (C-1'), 114,6 (C-7, $^1J_{C,H} = 175$), 110,5 (C-4, $^1J_{C,H} = 176$), 33,4/33,3 (1-C/3-C, $^1J_{C,H} = 144,5$).

* Die systematischen Namen für **9a**, **9b**, **9c** und **10** entsprechen den JUPAC-Regeln; die im Formelbild **9** gewählte Numerierung der C-Atome, auf die sich die Angabe der NMR-Daten bezieht, weicht hiervon ab (vgl. auch Legende zu Tab. 1).

II. Bei der Nitrosierung des Benzamids **11** (Versuchsbeschreibung s. unter **12**) fällt **9a** in ca. 30proz. Ausb. im Gemisch mit NaBF₄ an.

Als Nitrat: 0,40 g (1,3 mmol) **12** werden 30 min. in 5 ml siedendem Brombenzol gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wäscht man das ausgefallene Salz (0,13 g, 30 %) mehrmals mit Ether nach. Es liegt als Nitrat vor und stimmt mit **9a** sowohl in den ¹H-NMR-Daten als auch im IR-Spektrum (abgesehen von geringfügigen Frequenzverschiebungen und der NO₃⁻-Valenzschwingung) überein. IR (KBr): 3055 m, 1630 w, 1615 w, 1605 w, 1595 s, 1510 s, 1340 cm⁻¹ s (breit, NO₂ und NO₃⁻).

*1,3-Dimethyl-2-(4-methoxy)phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (9b)**

3,44 g (0,01 mol) **7b** werden in 15 g DMSO 2 h auf 100° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man mit Chloroform/Petrolether (1 : 1), filtriert den Niederschlag ab und fällt ihn sofort aus Chloroform mit Ether um. Das hygroskopische weiße Salz (2,37 g, 65 %) wird über P₂O₅ i. Hochvak. getrocknet; es liegt als Monohydrat vor. Schmp. 164° (Zers.). C₁₆H₁₆N₄O₅ · H₂O (362,3) Ber.: C 53,0 H 5,00 N 15,5; Gef.: C 53,3 H 4,79 N 15,1. IR (KBr): 3010 m, 2960 m, 1600 s, 1525 s, 1490 s, 1340 s (NO₂), 1250-60 cm⁻¹ s (breit, NO₂⁻). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 162,7 (C-4'), 154,5 (C-2), 145,4 (C-5), 135,4 (C-8), 131,5 (C-9), 132,8 (C-2' und C-6'), ¹J_{C,H} = 210, 121,4 (C-6, ¹J_{C,H} = 175), 114,9 (C-3' und C-5', ¹J_{C,H} = 165), 114,5 (C-7, ¹J_{C,H} = 171), 111,9 (C-1'), 110,3 (C-4, ¹J_{C,H} = 176), 55,7 (OCH₃, ¹J_{C,H} = 145), 33,4/33,46 (1-C/3-C, ¹J_{C,H} = 144).

*1,3-Dimethyl-2-(4-nitro)phenyl-5-nitrobenzimidazolium-nitrit (9c)**

0,90 g (2,5 mmol) **7c** werden in 5 g DMSO 1 h auf 140° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. versetzt man mit Chloroform/Petrolether (1 : 1), filtriert den Niederschlag ab und fällt ihn sofort aus Chloroform mit Petrolether um. 0,30 g (33 %) eines fein kristallinen, farblosen Pulvers vom Schmp. 250° (Zers.). C₁₅H₁₃N₅O₆ (359,3) Ber.: C 50,1 H 3,64; Gef.: C 50,1 H 3,61. IR (KBr): 1600 m, 1525 s (NO₂), 1350 s (NO₂), 1265 cm⁻¹ s (breit, NO₂⁻). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 152,5 (C-2), 150,1 (C-4'), 145,7 (C-5), 132,4 (C-8), 131,5 (C-9), 132,9 (C-2' und C-6'), ¹J_{C,H} = 172,5, 126,4 (C-1'), 124,2 (C-3' und C-5', ¹J_{C,H} = 173,5), 121,8 (C-6, ¹J_{C,H} = 173), 114,8 (C-7, ¹J_{C,H} = 175), 110,6 (C-4, ¹J_{C,H} = 176), 33,5/33,4, (1-C/3-C, ¹J_{C,H} = 144).

1,3-Dimethyl-2-phenylbenzimidazolium-nitrit bzw. -chlorid (9d)

Als Nitrit: Eine Lösung von 0,54 g (2,0 mmol) **7d** in 20 ml Brombenzol wird 2 h unter Rühren rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. saugt man den feinkristallinen Niederschlag ab und wäscht gründlich mit eiskühlem Chloroform/Petrolether (1 : 1) nach. 0,32 g (60 %) eines schwach grünlichen Pulvers vom Schmp. 227° (Zers.). C₁₅H₁₅N₃O₂ (269,3) Ber.: C 66,9 H 5,61 N 15,6; Gef.: C 66,9 H 5,58 N 15,6. IR (KBr): 3020 s, 2950 m, 1610 (Schulter), 1605 m, 1510 m, 1470 s, 1215 cm⁻¹ s (breit, NO₂⁻). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 150,2 (C-2), 132,8 (C-4', ¹J_{C,H} = 164 ± 2), 131,6 (C-8 und C-9), 130,7/129,4 (C-2' und C-6'/C-3' und C-5', ¹J_{C,H} = 163 ± 1), 126,5 (C-5 und C-6, ¹J_{C,H} = 164), 120,9 (C-1'), 113,3 (C-4 und C-7, ¹J_{C,H} = 168), 32,7 (1-C/3-C, ¹J_{C,H} = 144).

Als Chlorid: 250 mg (0,97 mmol) **15** werden 20 h in 10 ml Brombenzol gekocht und der Ansatz anschließend wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Das weiße, feinkristalline Salz (62 mg, 25 %, Schmp. 305°) stimmt in den ¹H-NMR- und IR-Daten mit dem Nitrit völlig überein, abgesehen von dem Ausbleiben einer NO₂⁻-Vibration.

1,3-Dimethyl-2-phenyl-5-nitrobenzimidazolium-perchlorat (10)*

0,94 g (3,0 mmol) **9a** werden in wenig Methanol gelöst und mit einer Lösung von 1,0 g Natriumperchlorat in 5 ml Wasser versetzt. Nach kurzem Stehenlassen im Eisbad wird der Niederschlag abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 1,0 g (91 %) farblose Nadeln vom Schmp. 254° (Lit. ¹¹): 255°. C₁₅H₁₄ClN₃O₆ (367,7) Ber.: C 49.0 H 3.84 N 11.4; Gef.: C 48.6 H 3.88 N 11.5. IR (KBr): 3080 m, 1625 m, 1610 m, 1535 s, 1515 s, 1345 s (NO₂), 1080 cm⁻¹ s (breit, ClO₄⁻).

N-Methyl-N-(2-methylamino-5-nitro)phenylbenzamid (11)

3,14 g (0,01 mol) **9a** werden unter Erwärmen in 15 ml Methanol gelöst und mit 5,6 ml einer 10-proz. methanolischen Kaliumhydroxidlösung versetzt. Nach Anreiben mit dem Glasstab läßt man 2–3 h bei 0° stehen und kristallisiert den Niederschlag aus Methanol um: 2,6 g (91 %) gelbe Nadeln vom Schmp. 192°. C₁₅H₁₅N₃O₃ (285,3) Ber.: C 63.2 H 5.30 N 14.7; Gef.: C 63.0 H 5.28 N 14.7. IR (KBr): 3355 m (breit), 2500 und 2460 m (=NH-), 1630 s (OCN), 1595 s, 1520 s (NO₂), 1305 cm⁻¹ s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3,03 (d, J = 5,0, N-CH₃), 3,24 (s, 1-CH₃), 5,9 (s, N-H), 6,57 (d, J = 9,0, 6'-H), 7,2 (s, Phenyl-H), 7,62 (d, J = 3,0, 3'-H), 8,02 (d von d, J = 9,0, 3,0, 5'-H). ¹³C-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 170,4 (C-2), 150,7 (C-4'), 135,9 (C-1'), 134,8 (C-2'), 129,5 (C-7, ¹J_{C,H} = 161), 128,3 (C-4), 127,7 und 126,5 (C-5,-9/C-6,-8, ¹J_{C,H} = 163/160), 125,6/125,4 (C-5'/C-6', ¹J_{C,H} = 165), 109,1 (C-3', ¹J_{C,H} = 163), 35,3 (1-C, ¹J_{C,H} = 139), 29,5 (N-CH₃, ¹J_{C,H} = 137).

N-Methyl-N-(2-methylnitrosamino-5-nitro)phenylbenzamid (12)

1,00 g (3,5 mmol) **11** wird unter Stickstoff in 30 ml trockenem THF gelöst und bei 0° unter Rühren mit 84 mg (3,5 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach 1 h fügt man 460 mg (3,85 mmol) Nitrosyltetrafluorborat zu und läßt 20 h unter Rühren bei Raumtemp. stehen. Dann wird filtriert und das gelbe Filtrat i. Vak. langsam eingengt. Die ausgefallenen blaßgelben Rosetten werden aus Methanol umkristallisiert: 0,40 g (36 %) vom Schmp. 121–122°. C₁₅H₁₄N₄O₄ (314,3) Ber.: C 57.3 H 4.48 N 17.8; Gef.: C 57.3 H 4.44 N 17.7. IR (KBr): 3115 w, 3070 w, 1640 s (OCN), 1525 s (NO₂), 1345 cm⁻¹ s (breit, NO₂). ¹H-NMR (D₆-Aceton): δ (ppm) = 3,17 (bs, 1-CH₃), 3,40 (s, N-CH₃), 7,27 (s, Phenyl-H), 7,63 (d, J = 8,5, 6'-H), 8,26 (dd, J = 8,5, 2,5, 5'-H), 8,53 (d, J = 2,5, 3'-H).

N,N'-Dimethyl-N-(2-chlor)phenylbenzamidin (15)

8,50 g (0,06 mol) 2-Chlor-N-methylanilin (aus 2-Chloranilin durch Methylierung mit Dimethylsulfat zugänglich¹⁷) werden in 50 ml Benzol gelöst und bei 10° unter Rühren tropfenweise mit 9,22 g (0,06 mol) N-Methylbenzimidchlorid in 20 ml Benzol versetzt. Nach 4 h bei Raumtemp. wird filtriert, der Niederschlag in 100 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von 100 ml eisgekühlter 2,5proz. Natronlauge mit 100 ml CCl₄ durchgeschüttelt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 ml CCl₄ werden die vereinigten CCl₄-Anteile über CaCl₂ getrocknet, i. Vak. eingedampft und das als viskoses Öl erhaltene Rohprodukt i. Hochvak. fraktioniert. **15** geht bei 118–120°/0,01 Torr über und kristallisiert beim Anreiben mit Brombenzol: 10,7 g (69 %) farblose Kristalle vom Schmp. 68–70°. C₁₅H₁₅ClN₂ (258,8) Ber.: C 69.6 H 5.84 N 10.8 Cl 13.7; Gef.: C 69.6 H 5.84 N 10.7 Cl 13.6. IR (KBr): 3050 m, 2930 m, 2855 m, 1620 s (CN₂), 1600 m, 1475 s, 1340 cm⁻¹ s. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2,93 (s, 3-CH₃), 3,23 (s, 1-CH₃), 6,95 (m, 4 Phenyl-H), 7,13 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidin-aromat).

***N*-Methyl-*N'*-(2-nitro)phenylbenzamidin (16a)**

Zu einer Lösung von 3,45 g (0,025 mol) *o*-Nitroanilin in 50 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter Rühren 3,84 g (0,025 mol) *N*-Methylbenzimidchlorid in 30 ml Benzol getropft. Nach 5 h wird filtriert, der Niederschlag in 50 ml Chloroform gelöst und bei 0° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,00 g (0,025 mol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase schüttelt man noch 3mal mit je 20 ml CHCl₃ aus, trocknet die vereinigten CHCl₃-Phasen über CaCl₂ und dampft i. Vak. ein: 3,5 g (55 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 94–95°. C₁₄H₁₃N₃O₂ (255,3) Ber.: C 65,9 H 5,13 N 16,5; Gef.: C 65,9 H 5,05 N 16,7. IR (KBr): 3280 s (breit, NH), 1610 s, 1585 s, 1540 s, 1500 s, 1330 cm⁻¹ s (NO₂). ¹H-NMR (D₆-DMSO): δ (ppm) = 2,85 (d, J = 5,0, N-CH₃), 7,30 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat), 7,1 (m, 4 Phenyl-H), 7,5 (q, N-H).

***N*-Methyl-*N'*-(2-chlor)phenylbenzamidin (16b)**

Aus 6,38 g (0,05 mol) *o*-Chloranilin und 7,68 g (0,05 mol) *N*-Methylbenzimidchlorid erhält man wie unter **16a** beschrieben 8,08 g (66 %) farblose Kristalle vom Schmp. 87–88°. C₁₄H₁₃ClN₂ (244,7) Ber.: C 68,7 H 5,35 N 11,4 Cl 14,5; Gef.: C 68,5 H 5,29 N 11,5 Cl 14,2. IR (KBr): 3260 s (breit, NH), 1610 s, 1600 s, 1550 cm⁻¹ s (breit). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 2,95 (s, N-CH₃), 4,80 (s, NH), 6,7 (m, 4 Phenyl-H), 7,20 (s, 5 Phenyl-H, Benzamidinaromat).

***N*-(2,4-Dinitro)phenyl-*N*-ethyl-*N'*-methylbenzamidin (19)**

Nur in Lösung nachzuweisen. ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,17 (t, J = 7,0, C-CH₃), 2,80 (s, 1-CH₃), 3,69 (q, J = 7,0, -CH₂-), 7,43 (m, 5 Phenyl-H und 6'-H), 8,34 (dd, J = 9,0, 2,7, 5'-H), 8,57 (d, J = 2,7, 3'-H).

***N*-(2,4-Dinitro)phenyl-*N'*-ethyl-*N*-methylbenzamidin (20)**

Weg a: 5,28 g (0,025 mol) *N*-Ethyl-2,4-dinitroanilin (**17**) werden in 50 ml trockenem Dimethylformamid gelöst und bei 0° unter Rühren in kleinen Portionen mit 600 mg (0,025 mol) Natriumhydrid versetzt. Nach 2 h läßt man 3,84 g (0,025 mol) *N*-Methylbenzimidchlorid in 20 ml DMF zutropfen und rührt noch 1 h bei Raumtemp. weiter. Danach setzt man zuerst vorsichtig, dann in größeren Anteilen 200 ml Wasser zu und extrahiert 3mal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge werden noch 2mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei Raumtemp. eingengt. Aus dem zurückbleibenden viskosen Öl kristallisiert **20** beim Verreiben mit wenig Ether aus: 2,46 g (30 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 93–94° (Zers.) (Methylenchlorid/Petrolether 1 : 1).

Weg b: Analog Weg a, jedoch ausgehend von 4,93 g (0,025 mol) *N*-Methyl-2,4-dinitroanilin und 4,19 g (0,025 mol) *N*-Ethylbenzimidchlorid, erhält man 3,7 g (45 %) gelbe Kristalle, die laut spektroskopischer Aussage mit denen von Weg a identisch sind. C₁₆H₁₆N₄O₄ (328,3) Ber.: C 58,5 H 4,91 N 17,1; Gef.: C 58,7 H 4,95 N 17,3. IR (KBr): 3085 m, 2960 m, 1640 s (CN₂), 1595 s, 1510 s (NO₂), 1310 cm⁻¹ s (sehr breit, NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 0,97 (t, J = 7,0, C-CH₃), 3,05 (q, J = 7,0, -CH₂-), 3,12 (s, 1-CH₃), 7,43 (m, 5-Phenyl-H und 6'-H), 8,38 (dd, J = 9,0, 2,7, 5'-H), 8,64 (d, J = 2,7, 3'-H).

***N*-Ethyl-*N'*-methyl-*N'*-(2-nitro)phenylbenzamidin (23)**

3,24 g (0,02 mol) *N*-Ethyl-*N'*-methylbenzamidin und 2,82 g (0,02 mol) 2-Nitrofluorbenzol werden wie unter **7d** beschrieben umgesetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. kocht man noch 1 h mit etwa

5 g Aktivkohle, filtriert und dampft i. Vak. ein. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Petrolether ein Gemisch von **23** und **24** aus. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Petrolether wurde eine Anreicherung von **23** auf ca. 93–95 % erzielt. 2,55 g (45 %) gelbe Kristalle vom Schmp. 53°. C₁₆H₁₇N₃O₂ (283,3) Ber.: C 67.8 H 6,05 N 14.8; Gef.: C 67.7 H 6.07 N 14.9. IR (KBr): 2980, 1620 s (CN₂), 1600 s, 1515 cm⁻¹ s (NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1,00 (t, CH₃-CH₂), 3,10 (q, CH₃-CH₂), 3,27 (s, N-CH₃), 7,3 (m, 8 Phenyl-H), 7,84 (m, 3'-H, X-Teil).

1-Ethyl-3-methyl-2-phenylbenzimidazolium-nitrit (**25**)

Eine Lösung von 0,57 g (2,0 mmol) **23** in 20 ml Nitrobenzol wird 1 h auf 145° erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. gießt man in 100 ml Ether und kristallisiert den Niederschlag aus Chloroform/Petrolether (1 : 1) um. 0,29 g (51 %) feinkristallines Pulver vom Schmp. 182° (Zers.). C₁₆H₁₇N₃O₂ (283,3) Ber.: C 67.8 H 6,05 N 14.8; Gef.: C 67.4 H 6.01 N 14.7. ¹H-NMR (D₄-Methanol): δ (ppm) = 1,46 (t, CH₃-CH₂), 3,93 (s, NCH₃), 4,45 (q, CH₃-CH₂), 7,87 (m, 9 Phenyl-H).

Literatur

- 1 A. W. Chapman, J. Chem. Soc. 1925, 1992; 1927, 1743 und 1929, 569.
- 2 Sammelreferate: a) J. W. Schulenberg und S. Archer, Org. React. 14, 1 (1965); b) D. G. Neilson in S. Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, S. 419, John Wiley, New York 1975.
- 3 A. W. Chapman, J. Chem. Soc. 1929, 2133 und 1930, 2458.
- 4 A. W. Chapman und C. H. Perrott, J. Chem. Soc. 1930, 2462 und 1932, 1770.
- 5 a) Diplomarbeit H.-M. Wolff, Marburg 1977.
b) Kurzmitteilung H.-M. Wolff und K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1977, 3453.
- 6 V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, I. E. Mikhailov, V. P. Metlushenko und N. M. Ivanchenko, Zh. Org. Khim. 12, 1271 (1976); C. A. 85, 123064m (1976).
- 7 Sammelreferat: P. N. Preston, Chem. Rev. 74, 279 (1974).
- 8 Vgl. auch Sammelreferat: G. Bartoli und P. E. Todesco, Acc. Chem. Res. 10, 125 (1977).
- 9 K. Rasheed und J. D. Warkentin, J. Org. Chem. 42, 1265 (1977).
- 10 J. R. Beck, Tetrahedron 34, 2057 (1978).
- 11 A. V. El'tsov und V. S. Kuznetsov, Zh. Org. Khim. 2, 1482 (1966); C. A. 66, 46368s (1967).
- 12 S. G. Kuznetsov, A. S. Petrov und I. N. Somin, Khim. Geterotsikl. Soedin. Sb. 1: Azotsoderzhashchie Geterotsikly, S. 146, S. Hillers, Riga (USSR) 1967; C. A. 70, 87666p (1969).
- 13 A. M. Simonov und N. D. Vitkevich, Zh. Obshch. Khim. 29, 2404 (1959); C. A. 54, 9896a (1960).
- 14 E. Kleinpeter und R. Borsdorf, J. Prakt. Chem. 315, 765 (1973).
- 15 R. J. Pugmire und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. 93, 1880 (1971).
- 16 H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970).
- 17 H.-H. Stroh und G. Westphal, Chem. Ber. 97, 83 (1964).