

Die Küvetten wurden vom Bestrahlungslicht vollständig und gleichmäßig ausgeleuchtet. Die Konzentration der Substanz wurde stets so gewählt, daß auch bei Verwendung verschiedener Schichtdicken vom Lichtstrom nur ein kleiner Teil absorbiert wurde, und der übrige Teil ständig auf das Thermoelement gelangte. Dadurch brauchte nicht gerührt zu werden, und die Lichtreaktion konnte, wie schon früher ausführlich diskutiert⁵⁾, angenähert als eine Reaktion erster Ordnung angesehen werden. Die Berechnung der Quantenausbeuten erfolgt ebenfalls nach den bereits angewendeten Methoden⁵⁾, wobei noch Korrekturen für die Differenz zwischen der Extinktion und dem Bruchteil des absorbierten Lichts und ihrer zeitlichen Änderung angebracht wurden.

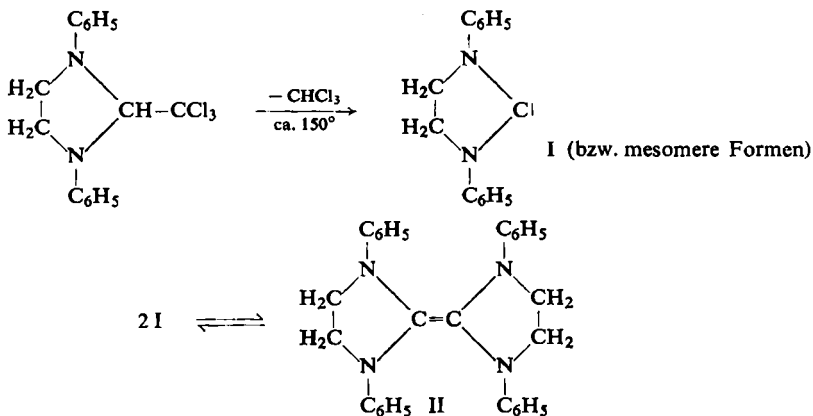
HANS-WERNER WANZLICK und EBERHARD SCHIKORA

Ein nucleophiles Carben

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Durch Chloroform-Abspaltung aus dem 1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin entsteht das „Dimere II“. Dieses verhält sich chemisch wie das Monomere I, das die Reaktionen eines überwiegend nucleophilen Carbens zeigt.

Wie bereits kurz mitgeteilt¹⁾, läßt sich aus dem 1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin, dem Kondensationsprodukt aus *N,N'*-Diphenyl-äthylendiamin (Dianilinoäthan) und Chloral, Chloroform abspalten. Dem Reaktionsprodukt kommt nach Analyse und Raman-Spektrum (kräftige Doppelbindungsbande bei 1640/cm, die im IR-Spektrum völlig fehlt) die Konstitution II zu. Die Verbindung entsteht zweifellos durch Dimerisierung des zunächst sich bildenden Carbens I:



Die Verbindung II hat überraschende Eigenschaften. Mol.-Gewichtsbestimmungen, die wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz bisher nur in Campher (Methode nach

1) H.-W. WANZLICK und E. SCHIKORA, *Angew. Chem.* **72**, 494 [1960].

RAST) möglich waren, sprechen für die ungewöhnliche und überraschend große Bereitschaft des Dimeren, in die Carbenhälften I zu dissoziieren.

Das farblose, gut kristallisierte Dimere II zeigt eine bemerkenswerte Farberscheinung. Während viele Lösungsmittel die durchweg schwerlösliche (s. o.) Verbindung farblos lösen (Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin u. a.), geben Alkohole, Phenole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, wasserhaltiges Pyridin u. a. violette Lösungen. In einer späteren Mitteilung soll auf dieses Phänomen, für das wahrscheinlich π -Komplexe der extrem nucleophilen Doppelbindung des Dimeren II verantwortlich sind, näher eingegangen werden.

DIE CHEMIE DES DIMEREN

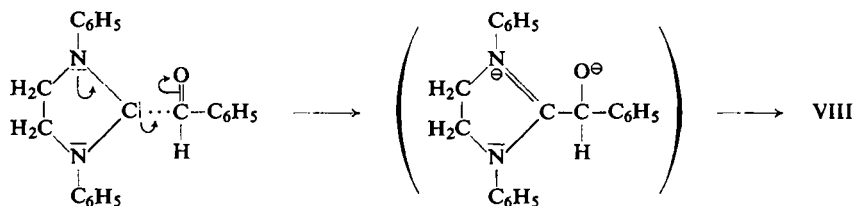
Alle bisher durchgeführten und aufgeklärten Umsetzungen des Dimeren II gaben Reaktionsprodukte, die sich vom Monomeren I ableiten!

1. *Luftoxydation*: Während das Dimere II im Festzustand wochenlang ohne merkliche Veränderung an trockener Luft (im Dunklen) aufbewahrt werden kann, nehmen seine Lösungen relativ schnell Luftsauerstoff auf. Man erhält in guter Ausbeute 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (IV).

2. *Reaktion mit Wasser und Säuren*: Beim Eintropfen von Wasser in eine heiße Pyridinlösung des Dimeren erhält man praktisch quantitativ die Monoformylverbindung V des Dianilinoäthans. Ebenfalls zu V kommt man auf dem Umweg über die Salze VII²⁾, die durch Umsetzung mit Säuren schon in der Kälte in schneller Reaktion entstehen³⁾.

3. *Reaktion mit Tetracyanäthylen*: Das aus dem Dimeren II entstehende Carben I hat bisher keine Reaktionsbereitschaft gegenüber gewöhnlichen Olefinen erkennen lassen. Das mit einer ungewöhnlich stark elektrophilen Doppelbindung versehene Tetracyanäthylen setzt sich dagegen spielend um. Für das Addukt stehen zunächst die Formeln IXa und IXb zur Diskussion.

4. *Umsetzung mit Benzaldehyd*: In glatter Reaktion bildet sich das bekannte⁴⁾ 2-Benzoyl-imidazolidin VIII. Der Primärschritt dieser auch in präparativer Sicht bemerkenswerten Umsetzung dürfte folgendermaßen zu formulieren sein:



Auf die hier stattfindende Wasserstoffverschiebung wollen wir (unter Berücksichtigung jüngster Erfahrungen mit anderen Carbonylverbindungen) in einer späteren Arbeit zurückkommen.

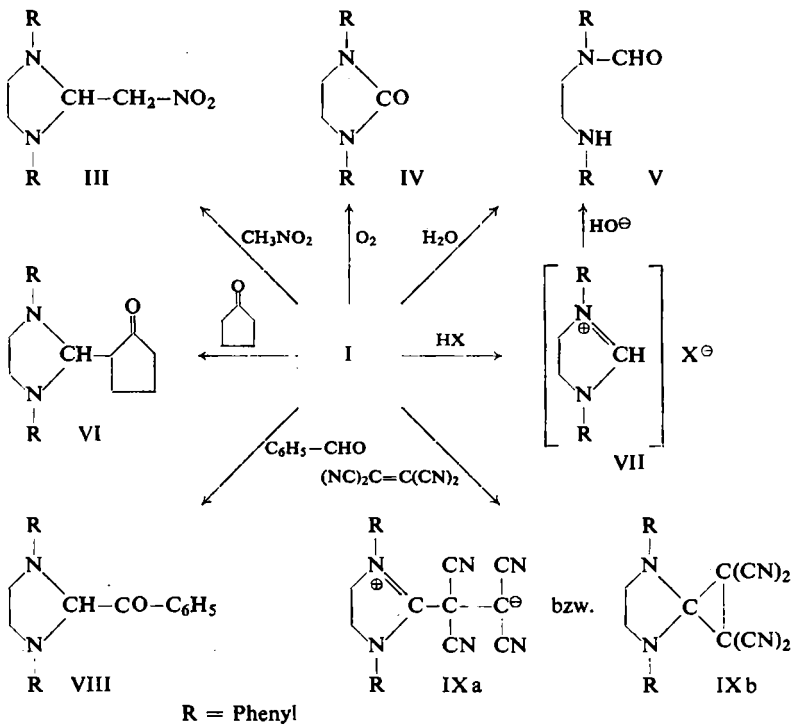
²⁾ Vgl. L. JAENICKE und E. BRODE, Liebigs Ann. Chem. **624**, 120 [1959].

³⁾ Die Umsetzung mit konz. Ameisensäure, die beim Schütteln in wenigen Minuten beendet ist, eignet sich als Vorlesungsversuch. Nach der Auflösung des Dimeren verdünnt man mit Wasser und fällt V durch Zusatz von Ammoniak.

⁴⁾ H.-W. WANZLICK und W. LÖCHEL, Chem. Ber. **86**, 1463 [1953].

5. *Cyclopentanon* und *Nitromethan* reagieren ebenfalls glatt mit dem Carben I, wobei die Verbindungen VI und III gebildet werden.

Die unter 1. bis 5. erwähnten Umsetzungen veranschaulicht das folgende Reaktionsschema.



Die geschilderten Ergebnisse lassen die Neuartigkeit dieser Carbenchemie erkennen. Wie aus dem Charakter der unter 2. bis 4. aufgeführten Umsetzungen hervorgeht, ist das Dianilinoäthanderivat I ein überwiegend *nucleophiles Carben*.

Die Untersuchungen werden in dem schon mitgeteilten¹⁾ Sinne fortgesetzt. Über eine neue, sehr einfache Darstellung des Dimeren II kann in Kürze berichtet werden.

Wir haben der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE, der SCHERING AG und Herrn Dr. A. VON BÉZARD für erfahrene Hilfe und freundliches Interesse herzlich zu danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin: Zu einer Lösung von 1.5 g *1.2-Dianilino-äthan* in 7.5 ccm Eisessig wurden 3.8 ccm frisch dest. *Chloral* gegeben. Nach 3 Tagen hatten sich 1.8 g rohes *1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin* abgeschieden. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere 0.1 g durch Zusatz wäßr. Natriumacetatlösung und Digerieren der zunächst öligen Abscheidung mit Methanol gewinnen. Ausb. 79% d. Th. Farblose, stark lichtbrechende Blättchen (aus Methanol/Benzol 2:1), leicht lösl. in Methylenechlorid und Aceton, lösl. in Benzol, schwer lösl. in Methanol, Schmp. 136–137°.

$C_{16}H_{15}Cl_3N_2$ (341.7) Ber. C 56.24 H 4.43 Cl 31.13 N 8.20
Gef. C 56.01 H 4.59 Cl 31.25 N 8.41

Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (II)⁵⁾: Eine Mischung von 3.0 g *1.3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin*, 16 ccm trockenem *o*-Xylol und 3.3 ccm trockenem Kollidin, die sich in einem mit Steigrohr versehenen Kolben befand, wurde 50 Min. auf 180–185° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen und 2 stdg. Stehenlassen saugte man das *Dimere II* ab und wusch mit Benzol und Äther nach. Rohausb. an gelblichem Produkt, das etwas *1.3-Diphenyl-imidazolidiniumchlorid* (VII, X = Cl) enthält: 1.9 g (97% d. Th.). Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Methanol verrieben (wobei das o. a. Salz in Lösung geht), abgesaugt, mit Äthanol und Petroläther gewaschen und aus trockenem Xylol (Isomerenmischung) umkristallisiert⁵⁾. Die in allen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung bildet farblose Kristalle, die sich bei ca. 285°⁵⁾ zersetzen. Heißes Pyridin und siedendes Tetrachloräthylen lösen relativ gut. Bei 250°/0.07 Torr sublimiert die Verbindung unzersetzt. Bei schnellem Öffnen der Apparatur nach der Sublimation ist *Isonitrilgeruch* bemerkbar⁶⁾.

$C_{30}H_{28}N_4$ (444.6) Ber. C 81.05 H 6.35 N 12.60 Gef. C 80.95 H 6.42 N 12.85

Zur *Mol.-Gewichtsbestimmung* nach RAST (Campher) wurden die Röhrchen unter Stickstoff⁵⁾ bei 10⁻³ Torr abgeschmolzen.

Gef. 316, 293, 306

Entfernte man nach der Bestimmung den Campher durch Hochvakuumsublimation, so blieb reines Dimeres II (IR-Spektrum) zurück.

1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (IV): Durch eine gerührte Suspension von 3.0 g des *Dimeren II* in einer trockenen Mischung von 45 ccm Nitrobenzol und 15 ccm Methylenchlorid wurde trockner *Sauerstoff* geleitet. Die zunächst auftretende Violettfärbung war nach ca. 4 Stdn. verschwunden. Durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Digerieren des Rückstandes mit kaltem Äthanol wurden 2.9 g (90% d. Th.) rohes *1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) (IV)* erhalten. Das aus Äthanol umkristallisierte Produkt war nach Schmp. und Misch-Schmp. (209–210°) sowie IR-Spektrum identisch mit authent. Material⁷⁾.

$C_{15}H_{14}N_2O$ (238.3) Ber. C 75.61 H 5.92 N 11.76 Gef. C 75.77 H 6.16 N 11.21

N-Formyl-N'-diphenyl-äthylendiamin (V)⁵⁾

a) Einer unter Rückfluß siedenden Mischung von 1.5 g des *Dimeren II* und 50 ccm Pyridin ließ man langsam 12 ccm Wasser zutropfen. Die zunächst auftretende Violettfärbung war nach ca. 2 1/2 Stdn. verschwunden. Man gab noch 13 ccm Wasser rasch hinzu, ließ abkühlen und über Nacht stehen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 1.6 g (99% d. Th.) praktisch reine *Formylverbindung V* zurück. Das aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisierte Produkt war nach Schmp. und Misch-Schmp. (60–62°) sowie IR-Spektrum identisch mit authent. Material²⁾.

b) Durch Lösen von 1.5 g des *Dimeren II* in 20 ccm 85-proz. *Ameisensäure*, Konzentrieren der Lösung i. Vak. und Zusatz von wäbr. Ammoniak wurden 1.6 g (99% d. Th.) *V* erhalten. Identifizierung wie unter a).

Verbindung IX: Zu einer gerührten Lösung von 0.21 g *Tetracyanäthylen* in 6.1 ccm Aceton wurden 0.17 g des *Dimeren II* gegeben. Es trat sofort Lösung (Braunfärbung) ein. Durch langsames Zutropfenlassen von 5 ccm Wasser zu der weiter gerührten Lösung wurde die Hauptmenge des Reaktionsproduktes kristallin abgeschieden (0.18 g = 67% d. Th.). Gelbe Kristalle (aus Aceton/Benzol), die sich ab 250° braun färben und bei ca. 290–295° zersetzen.

$C_{21}H_{14}N_6$ (350.4) Ber. C 71.95 H 4.02 N 23.98 Gef. C 72.25 H 4.18 N 23.43

⁵⁾ Die Operation wurde unter Reinststickstoff (Osram GmbH) durchgeführt.

⁶⁾ Präparate, die längere Zeit unter Verschuß aufbewahrt worden waren, wiesen ebenfalls *Isonitrilgeruch* auf.

⁷⁾ A. HANSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 781 [1887].

*1.3-Diphenyl-2-benzoyl-imidazolidin (VIII)*⁵⁾: Die gerührte Mischung von 2.7 g des *Dimeren II* und 15 ccm frisch i. Vak. dest. *Benzaldehyd* wurde in ein auf 135° vorgeheiztes Ölbad getaucht. Dabei verschwand die zunächst aufgetretene Violettfärbung und das restliche Dimere ging innerhalb weniger Minuten in Lösung. Man hielt die Badtemperatur bei 120–135° und destillierte nach 20 Min. den überschüss. *Benzaldehyd* i. Vak. ab. Durch Digerieren des Rückstandes mit kaltem Methanol wurden 3.6 g (90% d. Th.) praktisch reines *VIII* erhalten. Das aus Methanol umkristallisierte Produkt war nach Schmp. und Mischschmp. (107–108°) mit authent. Material⁴⁾ identisch.

$C_{22}H_{20}N_2O$ (328.4) Ber. C 80.50 H 6.13 N 8.54 Gef. C 80.70 H 6.40 N 8.49

*1.3-Diphenyl-2-[2-oxo-cyclopentyl]-imidazolidin (VI)*⁵⁾: Die gerührte Mischung von 4.6 g des *Dimeren II* und 25 ccm frisch dest. trockenem *Cyclopentanon*, die zunächst schwache Violettfärbung aufwies, wurde in ein auf 130° vorgeheiztes Ölbad getaucht. Man hielt die Badtemperatur bei 120°, wobei restliches *II* bald in Lösung ging. Nach 20 Min. wurde überschüss. *Cyclopentanon* i. Vak. abdestilliert und das Reaktionsprodukt durch Digerieren des Rückstandes mit Äthanol und Petroläther in einer Ausb. von 4.5 g (71% d. Th.) gewonnen. Farblose Kristalle (aus Äthanol/Petroläther), Schmp. 107–109°, IR-Spektrum: CO-Bande bei 1730/cm.

$C_{20}H_{22}N_2O$ (306.4) Ber. C 78.40 H 7.23 N 9.15 Gef. C 78.48 H 7.27 N 9.36

Die Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure ergab *2-Formyl-cyclopentanon-(I)*, das nach Schmp., Misch-Schmp. (72–75°) und IR-Spektrum mit einem authent. Präparat⁸⁾ identisch war.

*1.3-Diphenyl-2-nitromethyl-imidazolidin (III)*⁵⁾: Eine Mischung von 3.5 g des *Dimeren II*, 6.5 ccm trockenem *Nitromethan* und 15 ccm trockenem Xylol (Isomerengemisch) wurde unter Rückfluß 1 Stde. auf 100–105° (Badtemperatur) erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 1.8 g des Reaktionsproduktes aus; der Rest (1.4 g, Gesamtausb. 72% d. Th.) wurde durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. und Digerieren des Rückstandes mit Petroläther erhalten. Die *Nitroverbindung III* bildet grünstichig-gelbliche, verfilzte Nadelchen, die bei ca. 100–101° unter Zers. (Rotfärbung) schmelzen.

$C_{16}H_{17}N_3O_2$ (283.3) Ber. C 67.90 H 6.06 N 14.85 Gef. C 68.17 H 6.11 N 14.75

⁸⁾ W. C. THOMPSON, J. Amer. chem. Soc. 53, 3160 [1931].