

HANS-WERNER WANZLICK, FJEDOR ESSER und
HANSS-JERG KLEINER

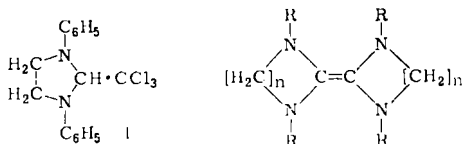
Nucleophile Carben-Chemie, III *)

Neue Verbindungen
vom Typ des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 2. November 1962)

Darstellung und einige Eigenschaften von Verbindungen des Typs II werden beschrieben. Zur Molekulargewichtsbestimmung des α -Naphthylderivates II f wird ein neu entwickeltes Gerät verwandt.

Das „Dimere II“⁽¹⁾, in dieser Arbeit mit II a bezeichnet, ist durch thermische Chloroformabspaltung aus dem Chloralderivat I¹⁾ oder, direkt vom Dianilinoäthan ausgehend, nach dem Orthoameisensäureester-Verfahren^{2,3)} leicht zugänglich.



Mit Hilfe beider Verfahren wurden mehrere analoge Verbindungen dargestellt; die folgende Tabelle gibt eine Übersicht.

Zusammenstellung der dargestellten Verbindungen

Verbindung	R	n	Methode*)	% Ausb. ca.
II a	C ₆ H ₅	2	C	90
II a	C ₆ H ₅	2	O	90
II b	(<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	2	C	50
II b	(<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	2	O	80
II c	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	2	C	70
II c	(<i>p</i>)CH ₃ O·C ₆ H ₄	2	O	75
II d	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	2	C	45
II d	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	2	O	90
II e	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	2	C**)	45
II f	α -Naphthyl	2	O	90
II g	C ₆ H ₅	3	O***)	—
II h	(<i>p</i>)CH ₃ ·C ₆ H ₄	3	O***)	10

*) C = Chloral-, O = Orthoameisensäureester-Methode. **) Hier versagte Methode O.
***) Hier konnte das Chloralderivat (entspr. I) nicht erhalten werden.

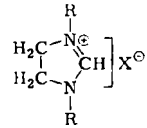
*) Die mit den Fußnoten¹⁾ und²⁾ bezeichneten Arbeiten sollen als I. und II. Mitteil. dieser Reihe betrachtet werden. Vgl. auch H.-W. WANZLICK, Angew. Chem. **74**, 129 [1962].

1) H.-W. WANZLICK und E. SCHIKORA, Chem. Ber. **94**, 2389 [1961].

2) H.-W. WANZLICK und H.-J. KLEINER, Angew. Chem. **73**, 493 [1961].

3) Ein dritter Weg wurde kürzlich von D. M. LEMAL und K. J. KAWANO (J. Amer. chem. Soc. **84**, 1761 [1962]) aufgezeigt.

In allen Fällen handelt es sich um gut kristallisierende Substanzen. IIe und II f sind rot, die anderen Derivate farblos. Im reaktiven Verhalten werden ebenfalls erhebliche Abstufungen und Unterschiede beobachtet, die noch exakt studiert werden müssen. Während z. B. IIa in Lösung leicht Autoxydation zum 1.3-Diphenyl-imidazolidon-(2) erleidet¹⁾, sind IIe, f, g und h gegen Sauerstoff stabil. IIc wird dagegen noch wesentlich leichter als IIa zum entsprechenden Imidazolidon oxydiert. Andererseits ist das reaktionsträge II f durchaus fähig, „als Hälfte“ zu reagieren; mit Säuren erhält man — wie bei IIa¹⁾ — glatt die Salze III.



III: R = α -Naphthyl

Die Farbreaktion mit Methanol, die bei IIa längere Zeit beobachtet werden kann^{1,3)}, tritt bei IIc nur für die Dauer von Sekunden auf. IIg und IIh geben nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit Säuren relativ beständige Färbungen.

Die theoretische Deutung der hier skizzierten Beobachtungen soll erst später, unter Berücksichtigung noch laufender Untersuchungen, versucht werden.

Das α -Naphthylderivat II f überraschte durch seine verhältnismäßig gute Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln. So gelang es, das Molekulargewicht dieser Verbindung bei Raumtemperatur zu bestimmen.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in einer neuartigen Apparatur ausgeführt. Das im experimentellen Teil skizzierte und näher beschriebene Gerät stellt eine Weiterentwicklung der von R. SCHWYZER⁴⁾ benutzten Anordnung dar. Aus Gründen der späteren Materialuntersuchung haben auch wir auf die Entwicklung einer Mikromethode⁵⁾ bewußt verzichtet.

Basierend auf dem Prinzip der isothermen Destillation arbeitet R. SCHWYZER mit zwei Präparatgläsern, die in einem kleinen Exsikkator stehen. Der Dampfdruckausgleich wird durch doppelte Magnetührung beschleunigt und ist nach 15 bis 24 Stunden erreicht. Der Exsikkator befindet sich in einem Flüssigkeitsthermostaten.

Es lag nahe, den Dampfdruckausgleich durch *Rotation horizontal* angeordneter Gläser zu erleichtern⁶⁾. Auch war zu erwarten, daß das auf diese Weise realisierbare Zusammenrücken der Gefäße die Verwendung eines Thermostaten überflüssig machen könnte. Das schließlich entwickelte Gerät⁷⁾ erfüllte alle Erwartungen; auch bei langsamer Rotation (60 bis 70 Umdrehungen/Min.) vollzieht sich der Ausgleich in ca. 5 Stunden; störende Temperaturbeeinflussungen werden durch einen einfachen Kasten vermieden.

Das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung ist eindeutig: die Verbindung II f ist in Pyridinlösung bei Raumtemperatur nicht nachweisbar dissoziiert.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMIE und der SCHERING AG für erfahrene Hilfe.

⁴⁾ R. SCHWYZER, *Helv. chim. Acta* **39**, 882 [1956]; vgl. auch R. S. BORAMAN und A. D. CAMPBELL, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **26**, 496 [1962].

⁵⁾ Siehe H. HOYER, *Angew. Chem.* **73**, 465 [1961].

⁶⁾ Vgl. H.-W. WANZLICK, *Chemie-Ing.-Techn.* **33**, 225 [1961].

⁷⁾ F. ESSER, *Diplomarb. Techn. Univ. Berlin* 1961.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

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

1.3-Bis-p-tolyl-2-trichlormethyl-imidazolidin: 2.0 g *N.N'*-*Di-p-tolyl-äthylendiamin* wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und unter Rühren langsam 5 ccm frisch dest. *Chloral* eingetropfelt. Nach 24 Stdn. wurde abgesaugt, mit Eisessig, wenig Äthanol und Äther gewaschen. Ausb. 2.3 g (74% d. Th.). Farblose Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 132—133°⁸⁾.

$C_{18}H_{19}Cl_3N_2$ (369.7) Ber. C 58.45 H 5.18 Cl 28.75 N 7.58
Gef. C 58.11 H 5.00 Cl 28.91 N 7.76

1.3-Bis-p-methoxyphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin: Darstellung analog. Ausb. 75% d. Th. Farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther), Schmp. 127°⁸⁾.

$C_{18}H_{19}Cl_3N_2O_2$ (401.7) Ber. C 53.86 H 4.77 Cl 26.47 N 6.98
Gef. C 53.46 H 4.75 Cl 26.21 N 6.80

1.3-Bis-p-chlorphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin: Darstellung analog. Ausb. 76% d. Th. Farblose Kristalle (aus Eisessig), Schmp. 166—168°⁸⁾.

$C_{16}H_{13}Cl_5N_2$ (410.6) Ber. C 46.82 H 3.19 Cl 43.18 N 6.82
Gef. C 46.94 H 3.27 Cl 43.19 N 6.73

1.3-Bis-p-nitrophenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin: Zu einer heißen Lösung von 0.35 g *N.N'*-*Bis-p-nitrophenyl-äthylendiamin* in einem Gemisch von 7 ccm Eisessig und 3 ccm konz. Salzsäure gab man 1 ccm *Chloral* und erhitze 5 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Ausb. 0.22 g (40% d. Th.). Gelbe Nadeln (aus Eisessig), Schmp. ca. 216°⁸⁾.

$C_{16}H_{13}Cl_3N_4O_4$ (431.7) Ber. C 44.53 H 3.07 Cl 24.63 N 12.97
Gef. C 44.45 H 2.86 Cl 23.68 N 12.58

Die zu den Verbindungen IIb, c, d und e (s. u.) führende *Chloroformabspaltung* wurde in der beschriebenen Weise¹⁾ vorgenommen. Die Darstellung von IIe erfolgte in siedendem Chinolin.

Zur Darstellung der Verbindungen IIb, c, d, f, g und h nach dem *Orthoameisensäureester-Verfahren* wurde die beschriebene Vorschrift²⁾ im wesentlichen beibehalten. Die Abscheidung von IIg und IIh aus den Reaktionsmischungen mußte durch Kühlung und Petrolätherzusatz erzwungen werden.

Bis-[1.3-di-p-tolyl-imidazolidinyliden-(2)] (IIb): Farblose Kristalle (aus Xylol), Zers.-P. ca. 230°.

$C_{34}H_{36}N_4$ (500.7) Ber. C 81.56 H 7.25 N 11.19 Gef. C 81.30 H 7.37 N 11.06

Bis-[1.3-di-p-methoxyphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (IIc): Farblose Kristalle (aus Xylol/Dimethylformamid), Zers.-P. ca. 190°. C—C-Doppelbindungsbande (Raman)⁹⁾: 1655/cm.

$C_{34}H_{36}N_4O_4$ (564.7) Ber. C 72.32 H 6.43 N 9.92 Gef. C 72.37 H 6.36 N 9.78

⁸⁾ Bei dieser Temperatur beginnt bereits die zum „Dimeren“ führende Chloroformabspaltung. Das schon beschriebene Chloralderivat¹⁾ verhält sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes analog.

⁹⁾ Wir danken Herrn Dr. B. SCHRADER für die Aufnahmen. Zur Aufnahmetechnik siehe B. SCHRADER, F. NERDEL und G. KRESZE, Z. analyt. Chem. 170, 43 [1959].

Bis-[1.3-di-p-chlorphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (IId): Farblose Kristalle (aus Xylol), Zers.-P. ca. 220°.

$C_{30}H_{24}Cl_4N_4$ (582.4) Ber. C 61.87 H 4.15 Cl 24.36 N 9.62
Gef. C 62.14 H 4.46 Cl 24.24 N 9.38

Bis-[1.3-di-p-nitrophenyl-imidazolidinyliden-(2)] (IIf): Rote Kristalle (aus Nitrobenzol), Zers.-P. ca. 290°.

$C_{30}H_{24}N_8O_8$ (624.6) Ber. C 57.69 H 3.87 N 17.93 Gef. C 57.47 H 4.01 N 18.06

Bis-[1.3-di- α -naphthyl-imidazolidinyliden-(2)] (IIf): Rote Kristalle (aus Xylol)¹⁰⁾, Schmp. ca. 244—248° (Zers.).

$C_{46}H_{36}N_4$ (644.8) Ber. C 85.68 H 5.63 N 8.69 Gef. C 85.56 H 5.72 N 8.48

Molekulargewichtsbestimmung s. u.

1.3-Di- α -naphthyl-imidazolidinium-chlorid (III, X = Cl): 1.0 g *IIf* wurde in 50 ccm Benzol gelöst. Zu der gerührten Lösung gab man wenige Tropfen konz. *Salzsäure*, worauf die Abscheidung des Salzes sofort einsetzte. Nach längerem Rühren wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, über Calciumchlorid, dann über Diphosphorpentoxid i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 1.0 g (92% d. Th.). Farblose Kristalle, Schmp. ca. 315—316° (Zers.).

$C_{23}H_{19}N_2Cl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (367.9) Ber. C 75.08 H 5.48 Cl 9.64 N 7.62
Gef. C 75.71 H 5.65 Cl 9.72 N 7.23

N-Formyl-N'-di- α -naphthyl-äthylendiamin: a) Aus dem Salz *III* (X = Cl) durch Behandlung mit Ammoniak.

b) 1.0 g *IIf* wurde in 20 ccm *Ameisensäure* unter Erwärmen gelöst. Diese Lösung wurde in überschüss. wäbr. *Ammoniak* unter Eiszusatz gegossen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und an Aluminiumoxid (in Benzol/Äther) chromatographisch gereinigt. Ausb. 0.99 g (93% d. Th.). Harte, farblose Kristalle (aus Äther), Schmp. 141.5°.

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 81.17 H 6.07 N 8.21

Bis-[1.3-diphenyl-hexahydro-pyrimidinyliden-(2)] (IIg): Farblose, in Chloroform gut lösliche Kristalle, Zers.-P. ca. 240°.

$C_{32}H_{32}N_4$ (472.6) Ber. C 81.32 H 6.83 N 11.86 Gef. C 80.63 H 6.79 N 11.46

Bis-[1.3-di-p-tolyl-hexahydro-pyrimidinyliden-(2)] (IIh): Farblose Kristalle (aus Orthoameisensäure-äthylester/Dimethylformamid), Zers.-P. ca. 230°.

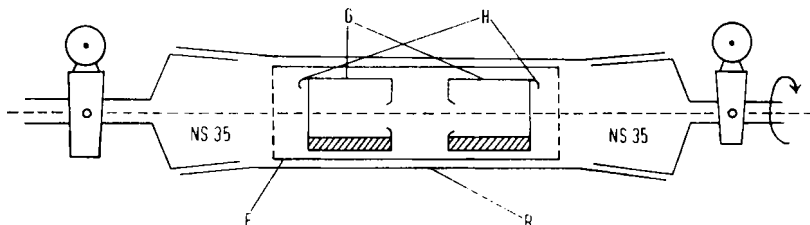
$C_{36}H_{40}N_4$ (528.7) Ber. C 81.78 H 7.63 N 10.60 Gef. C 81.17 H 7.56 N 10.44

Molekulargewichtsbestimmung: Die Gläschen G (s. Abbild.) enthielten die Lösungen (\varnothing ca. 30 mm, Höhe ca. 40 mm). Die nach innen gebogenen Ränder verhinderten ein Heraus-kriechen der Flüssigkeit. Die Gläschen, die sich nicht berühren dürfen, wurden im Rohr R durch eingeklebte, doppelt gefaltete Aluminiumfolie F lose, aber ausreichend fixiert. Die Folie, die gleichzeitig Temperaturdifferenzen auszugleichen hatte, umgab die Gläschen zu etwa $\frac{4}{5}$. Die Glashäkchen H gestatteten eine bequeme Entnahme.

Bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel wurde das Gerät langsam auf 12—14 Torr evakuiert. Nach dem Einsetzen in einen passenden, mit Achsen versehenen Holzkasten wurde die ganze Anordnung 6 Std. mechanisch gedreht (60—70 Umdrehungen/Min.). Man öffnete dann vorsichtig und entnahm die Gläschen mit Hilfe eines Drahthakens, wobei die Beschmut-

¹⁰⁾ Ein 18 Monate altes Präparat zeigte nach dem IR-Spektrum keine Veränderungen.

zung von seiten der gefetteten Schliffe durch Einschieben eines geeignet geformten Aluminiumbleches, das auch beim Einführen der Gläschen Verwendung fand, leicht zu vermeiden war. Die Wägung der Gläschen geschah in üblichen, mit Schliffverschluß versehenen Wäggläsern (\varnothing ca. 35 mm, Höhe ca. 70 mm).



Apparatur zur Molekulargewichtsbestimmung

Die Einwaagen wurden zwischen 1.5 und 15 mg, die Lösungsmittelmengen zwischen 0.8 und 1.8 ccm gehalten. Als Vergleichssubstanz diente Azobenzol.

Zur Molekulargewichtsbestimmung des *Bis-[1.3-di- α -naphthyl-imidazolidinylidens-(2)]* (II f) wurde die Apparatur vor dem Evakuieren mit Reinststickstoff gespült. 20 Bestimmungen ergaben als Mittelwert Mol.-Gew. = $648 \pm 11\%$ (ber. 644.8). — Entfernte man nach der Bestimmung das Pyridin i. Vak., so blieb reines II f (IR-Spektrum) zurück.