

HANS-WERNER WANZLICK und HANNS AHRENS

Chemie nucleophiler Carbene, VI¹⁾**Reaktion des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] mit CH-aciden Verbindungen**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

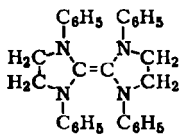
(Eingegangen am 23. März 1964)

Das „Dimere“ I wird mit CH-aciden Verbindungen umgesetzt. Einige der resultierenden Imidazolidinderivate werden leicht an der neuen C—C-Bindung hydrolysiert. Der Gleichgewichtscharakter der Reaktion des „Dimeren“ I mit Phenylsigester wird demonstriert.

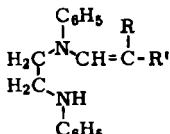
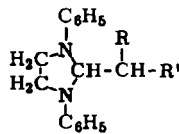
Die bisherigen Erfahrungen bei der Umsetzung von Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] (I) mit Nitromethan²⁾ und Ketonen^{2, 3)} haben uns veranlaßt, die Reaktivität weiterer CH-acider Verbindungen gegenüber I zu prüfen. In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt.

Reaktionen des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] (I)

Partner	Temp. °C	Produkte	Ausb. %
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO—C ₆ H ₅	140	II a	55
H ₃ C—CO ₂ C ₂ H ₅	195	III a	57
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CO ₂ C ₂ H ₅	140	III b	89
CH ₃ —CN	180	III c	83
C ₆ H ₅ —CH ₂ —CN	120	III d	92
NC—CH ₂ —CO ₂ C ₂ H ₅	135	II b + IV	45 + 9



I

IIa: R = C₆H₅, R' = CO—C₆H₅b: R = CN, R' = CO₂C₂H₅IIIa: R = H, R' = CO₂C₂H₅b: R = C₆H₅, R' = CO₂C₂H₅

c: R = H, R' = CN

d: R = C₆H₅, R' = CNe: R = CN, R' = CO₂C₂H₅

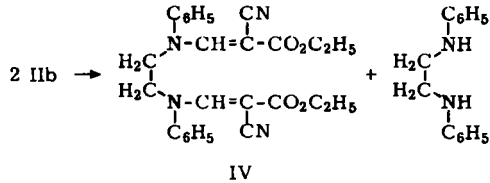
In allen Fällen reagierte I wieder in Gestalt von zwei Carbenhälften. Das Ergebnis der Reaktion mit Desoxybenzoin zu IIa entspricht früheren Erfahrungen mit Keto-

¹⁾ V. Mitteil.: H.-W. WANZLICK und H.-J. KLEINER, Angew. Chem. 75, 1204 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 [1964].

²⁾ H.-W. WANZLICK und E. SCHIKORA, Chem. Ber. 94, 2389 [1961].

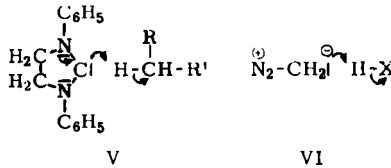
³⁾ H.-W. WANZLICK und H.-J. KLEINER, Chem. Ber. 96, 3024 [1963].

nen³⁾. Auch beim Cyanessigester wurde nicht das normale Addukt IIIe, sondern das Tautomere IIb erhalten. Als Nebenprodukt entstand IV; es wird offenbar im Zuge einer Austauschreaktion gebildet⁴⁾; das freigesetzte Dianilinoäthan konnte leicht nachgewiesen werden.



Essigester und Phenylessigester ergeben die normalen Addukte IIIa und IIIb, Acetonitril und Benzylcyanid ebenfalls (IIIc und IIId); wie zu erwarten, bilden sich IIIb und IIId leichter als IIIa und IIIc. α -Picolin und Valeronitril konnten (bei 180°) mit dem „Dimeren“ I nicht umgesetzt werden.

Die Ergebnisse bestätigen die bisherige Vorstellung vom Primärschritt der Reaktion im Sinne von V⁵⁾ und ergänzen sie dahingehend, daß die Reaktionsfähigkeit des



Partners durch seine Acidität maßgebend bestimmt wird. Die Parallele zum Primärschritt der Diazomethan-Methylierung eines aciden Partners H—X im Sinne von VI⁶⁾ ist deutlich.

Bietet man dem „Dimeren“ I ein äquimolares Gemisch von Benzylcyanid und Phenylessigester an, so erhält man — bekannten Aciditäts-Reihen⁷⁾ entsprechend — praktisch ausschließlich das Nitril IIIId.

Imidazolidine werden leicht hydrolytisch gespalten⁸⁾. Das aus I und Cyclopentanone erhaltene Imidazolidin VIII (R' = 2-Oxo-cyclopentyl) ergibt z. B. 2-Formyl-cyclopentanone²⁾. Die Ester IIIa und IIIb erfahren hingegen eine andere Spaltung; sie werden an der C—C-Bindung hydrolysiert⁹⁾:

4) Vgl. die Bildung von VI in l. c.³⁾.

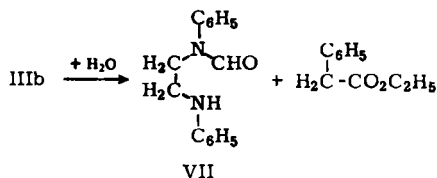
5) Vgl. H.-W. WANZLICK, *Angew. Chem.* **74**, 129 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 75 [1962]; dort Formel XX.

6) Vgl. F. ARNDT, B. EISTERT, R. GOMPPER und W. WALTER, *Chem. Ber.* **94**, 2125 [1961]; dort weitere Literatur.

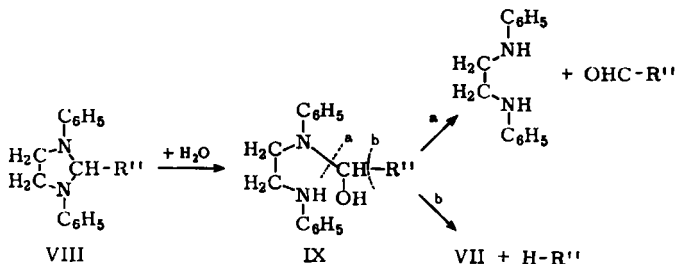
7) Vgl. F. ARNDT und K. MARTIUS, *Liebigs Ann. Chem.* **499**, 239 [1932]; s. auch H. HENECKA, *Chem. Ber.* **81**, 197 [1948].

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

9) Diese Spaltung wurde beim Umkristallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln und beim Chromatographieren an feuchtem Aluminiumoxid entdeckt.



Man darf annehmen, daß beide Spaltungen mit der Öffnung des Imidazolidinringes beginnen (IX):



Die Natur des Restes R'' dürfte die Art des Sekundärschrittes (a oder b) bestimmen. Über präparative Möglichkeiten (a-Typ) soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die Bildung des Phenylessigester-Derivates III b ließ sich glatt umkehren. Es besteht also das Gleichgewicht:



das sich (bei praktisch gleicher Temperatur) in einfacher Weise durch Wahl der Versuchsbedingungen vollständig nach links oder rechts verschieben läßt.

Wir danken 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.

N,N'-Diphenyl-*N*-[β -benzoyl-styryl]-äthylendiamin (IIa): 1.00 g „Dimeres“ I und 1.00 g Desoxybenzoin wurden 2 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt¹⁰⁾. Durch Äther- und Petroläther-Zusatz ließen sich 1.05 g (54.6% d. Th.) IIa kristallin abscheiden. Gelbe Kristalle (aus Essigester), Schmp. 133°.

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$ (418.5) Ber. C 83.23 H 6.26 N 6.69 Gef. C 83.83 H 6.16 N 6.54

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-essigsäure-äthylester (IIIa): 5.00 g „Dimeres“ I und 20ccm Essigsäure-äthylester wurden im Bombenrohr 6 Stdn. auf 195° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde von unumgesetztem I (2.13 g) abfiltriert; aus dem Filtrat wurden durch Kühlung mit flüssiger Luft und Petrolätherzusatz 2.29 g (57.1% d. Th.) IIIa abgeschieden. Farblose Kristalle (aus wäbr. Aceton), Schmp. 114°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (310.4) Ber. C 73.51 H 7.14 N 9.05 Gef. C 73.40 H 7.11 N 9.19

¹⁰⁾ Unter Reinststickstoff (Osram GmbH).

Phenyl-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-essigsäure-äthylester (IIIb): 5.00 g „Dimeres“ I und 10 ccm *Phenylessigsäure-äthylester* wurden 2 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt¹⁰⁾. Nach Zusatz von wenig Petroläther schieden sich im Kühlschrank 7.70 g (88.7% d. Th.) *IIIb* ab. Farblose Kristalle (aus Petroläther), Schmp. 127°.

$C_{25}H_{26}N_2O_2$ (386.5) Ber. C 77.59 H 6.77 N 7.35 Gef. C 77.53 H 6.53 N 7.55

[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-acetonitril (IIIc): 5.00 g „Dimeres“ I und 15 ccm *Acetonitril* wurden im Bombenrohr zunächst 3 Stdn. auf 150° (geringer Umsatz), dann 2 Stdn. auf 180° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 4.90 g (82.8% d. Th.) *IIIc*. Farblose Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 195°.

$C_{17}H_{17}N_3$ (263.4) Ber. C 77.53 H 6.52 N 15.95 Gef. C 77.87 H 6.75 N 15.55

Phenyl-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-acetonitril (IIIId): 2.00 g „Dimeres“ I und 5 ccm *Benzylcyanid* wurden auf 120° erhitzt¹⁰⁾. Die anfängliche Violett-färbung verschwand schnell; nach 45 Min. war die Reaktion beendet. Beim Abkühlen kristallisierten 2.82 g (92.4% d. Th.) *IIIId*. Farblose Nadeln (aus trockenem Aceton/Äther), sehr hydrolyseempfindlich, Schmp. 153.5° (Zers.).

$C_{23}H_{21}N_3$ (339.4) Ber. C 81.36 H 6.28 N 12.38 Gef. C 81.23 H 6.28 N 12.31

Verbindungen IIb und IV: 5.00 g „Dimeres“ I und 20 ccm *Cyanessigsäure-äthylester* wurden 3 Stdn. auf 135° erhitzt¹⁰⁾. Überschüss. Ester wurde i. Vak. abgezogen; das zurückbleibende Öl schied, in wenig Aceton gelöst und mit Äther angespritzt, 4.71 g *IIb/IV*-Gemisch aus. Umkristallisation aus Methylenchlorid/Petroläther ergab 0.95 g (9.2% d. Th.) *IV*. Gelbe Kristalle, Schmp. 150.5°.

$C_{26}H_{26}N_4O_4$ (458.5) Ber. C 68.11 H 5.72 N 12.21 Gef. C 68.18 H 5.80 N 12.18

Aus der Mutterlauge ließen sich 3.42 g (45.4% d. Th.) *IIb* gewinnen. Farblose Kristalle (aus Benzol), Schmp. 106°.

$C_{20}H_{21}N_3O_2$ (335.4) Ber. C 71.62 H 6.31 N 12.53 Gef. C 71.87 H 6.30 N 12.03

Konkurrenzversuch: 0.63 g „Dimeres“ I wurden mit einem äquimolaren Gemisch von *Benzylcyanid* (1.50 g) und *Phenylessigsäure-äthylester* (2.10 g) 45 Min. auf 100° erhitzt¹⁰⁾. Die Aufarbeitung ergab 0.88 g (91.6% d. Th.) *Benzylcyanid-Derivat IIIId* (Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum).

„Dimeres“ I aus *IIIb*: 0.53 g *IIIb* wurden im Kugelrohr i. Vak. (14 Torr) 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Die zunächst klare Schmelze wurde nach 1 Stde. fest. In der Vorlage sammelte sich *Phenylessigsäure-äthylester*. Der Rückstand wurde mit warmem Äther gewaschen und hinterließ 0.27 g (88.5% d. Th.) reines I (Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum).