

Jürgen Hocker und Manfred Regitz
(unter Mitarbeit von Annemarie Liedhegener)

Untersuchungen an Diazoverbindungen, VIII¹⁾

Umsetzungen von Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] mit Diazoverbindungen — ein Beitrag zur Reaktivität elektronenreicher Olefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 14. Oktober 1969)

Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**1**) reagiert mit Diazomethyl-Verbindungen, die ein genügend acides 1-Diazo-H-Atom besitzen (**2a–g**), zu den [1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethanen **3a–g**. Das Guanyl-diazomethan **12a** und die disubstituierten Diazomethane **12b–g** dagegen addieren sich mit dem endständigen Diazo-N-Atom an eine Molekülhälfte von **1** unter Bildung der Azine **14a–h**, wobei im Falle von 3-Diazo-campher *syn-anti*-Isomere auftreten (**14g** bzw. **h**). Bei der Umsetzung der Diazoverbindungen **20a** und **b** mit dem elektronenreichen Olefin **1** wird die Azinbildung dadurch umgangen, daß sich formal das nucleophile Carben **8** in die NH-Bindung der Diazokomponente einschleibt unter Bildung von **21a** und **b**. Die mechanistischen Aspekte der „Olefinsspaltung“ (**1** → **3**, **1** → **14** und **1** → **21**) werden diskutiert.

Studies on Diazo Compounds, VIII¹⁾

Reactions of Bis-(1.3-diphenylimidazolidin-2-ylidene) with Diazo Compounds — a Contribution on the Reactivity of Electron-rich Olefines

Bis-(1.3-diphenylimidazolidin-2-ylidene) (**1**) reacts with diazomethyl compounds, possessing an sufficiently acidic 1-diazo-H-atom, to give the (1.3-diphenylimidazolidin-2-yl)-diazomethanes **3a–g**. The guanyldiazomethane **12a** and the disubstituted diazomethanes **12b–g**, on the other hand, add on with their terminal diazo-N-atom to one half of **1**, forming the azines **14a–h**; in the case of 3-diazocampher *syn-anti*-isomers are found (**14g** and **14h**, respectively). The formation of azines in the reaction of the diazo compounds **20a** and **b** with the electron-rich olefine **1** is circumvented by a formal insertion of the nucleophilic carbene **8** in the NH-bond of the diazo component with formation of **21a** and **b**. The mechanistic aspects of the „olefine-cleavage“ (**1** → **3**, **1** → **14** and **1** → **21**) are discussed.

Elektronenreiche Olefine^{2,3)} zeichnen sich durch eine hohe Nucleophilie ihrer Kohlenstoff-Doppelbindung aus, die ungewöhnliche Reaktionen mit elektrophilen Partnern erwarten läßt. Umsetzungen mit Diazoverbindungen, deren elektrophiler Charakter am endständigen N-Atom hinlänglich bekannt ist⁴⁾, fanden bisher nur

¹⁾ VII. Mitteil.: M. Regitz und W. Bartz, Chem. Ber. 103, 1477 (1970), vorstehend.

²⁾ N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968).

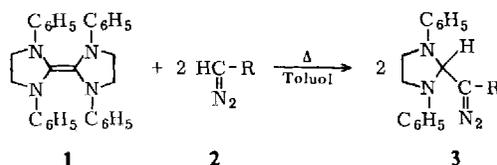
³⁾ R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. intern t. Edit. 7, 754 (1968).

⁴⁾ M. Regitz, A. Liedhegener und D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. 713, 101 (1968).

gelegentliches Interesse: Ihre formale Addition an eine Molekülhälfte (nucleophiles Carben) lieferte Azine⁴⁻⁷. Wir haben deshalb die Reaktionen eines repräsentativen Spektrums von Diazoverbindungen mit einem typischen Vertreter der elektronenreichen Olefine, dem Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**1**) studiert.

α -Diazo-aminale

Monosubstituierte Diazomethane vom Typ **2** reagieren mit dem Tetraaminoäthylen **1** bei 70–110° in Toluol (Molverhältnis 2 : 1) unter Erhalt der N₂-Gruppe in hohen Ausbeuten zu Acyl(bzw. Aryl)-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethanen (**3a–g**), die der Stoffklasse der α -Diazo-aminale zuzurechnen sind. Formal analog verläuft die Umsetzung von **1** mit CH-aciden Verbindungen^{8–10}.



| 2, 3 | a | b | c | d | e | f | g |
|------|---|---|--|--|--|---|--|
| R | $\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$ O | $\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9-(t)$ O | $\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ O | $\text{C}-\text{N}$ (Piperidin) O | $\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ O | $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ O | $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$ |

Tab. 1. IR- (KBr) und NMR-Daten (CDCl₃, 10–15proz. Lösung bei 60 MHz, TMS als innerer Standard, $T = 37^\circ$) von [1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethanen (**3a–g**)

| | $\gamma_{\text{C}-\text{N}_2}$ [cm ⁻¹] | $\gamma_{\text{C}-\text{O}}$ [cm ⁻¹] | δ_{CH} [ppm] | Sonstige Signale [δ in ppm] |
|-----------|---|---|-------------------------------|---|
| 3a | 2083 | 1686 | 6.10 | CH ₃ (t) 1.23 ($J = 7$ Hz); CH ₂ (Imidazolidin) (m) 3.46–4.04; CH ₂ (Ester) (q) 4.27 ($J = 7$ Hz) |
| 3b | 2092 | 1678 | 6.03 | CH ₃ (s) 1.49; CH ₂ (m) 3.53–4.0 |
| 3c | 2062 | 1610 *) | 6.66 | CH ₃ (t) 1.04 ($J = 7.5$ Hz); CH ₂ (Amid) (q) 3.26 ($J = 7.5$ Hz); CH ₂ (Imidazolidin) (m) 3.70–4.06 |
| 3d | 2070 | 1610 *) | 6.74 | CH ₂ (β,γ -Stellung im Piperidin) (m) 1.22–1.67; CH ₂ (α -Stellung im Piperidin) (m) 3.22–3.55; CH ₂ (Imidazolidin) (m) 3.72–4.13 |
| 3e | 2088 | 1608 *) | 6.39 | CH ₂ (m) 3.56–4.00 |
| 3f | 2079 | — | 6.24 | CH ₂ (m) 3.33–4.02 |
| 3g | 2049 | — | 6.03 | CH ₂ (m) 3.42–4.08 |

*) Überlagert mit der Frequenz der aromatischen Kohlenstoff-Doppelbindung.

5) H. Reimlinger, Chem. Ber. **97**, 3503 (1964).

6) H. W. Wanzlick und B. König, Chem. Ber. **97**, 3513 (1964).

7) H. W. Wanzlick, H. J. Kleiner, J. Lasch, H. U. Földner und H. Steinmaus, Liebigs Ann. Chem. **708**, 155 (1967).

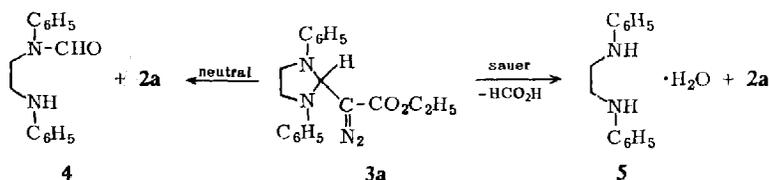
8) H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, Chem. Ber. **96**, 3024 (1963).

9) H. W. Wanzlick und H. Ahrens, Chem. Ber. **97**, 2447 (1964).

10) H. W. Wanzlick und H. Ahrens, Chem. Ber. **99**, 1580 (1966).

3a–g zeigen im IR-Spektrum eine Diazovalenzschwingungsbande (s. Tab. 1), die sie charakteristisch von den isomeren Azinen unterscheidet, mit deren Bildung zu rechnen war. Im NMR-Spektrum erscheint das tert. Proton der Diazoaminal-Gruppierung zwischen $\delta = 6.03$ und 6.74 ppm (s. Tab. 1); bei dem P-haltigen **3f** tritt es auf Grund einer P/CH-Kopplung von 4.5 Hz als Dublett auf.

Die Diazoaminale **3a–g** sind, wie man den Synthesebedingungen entnimmt, thermisch außerordentlich stabil. Hydrolytisch dagegen sind sie leicht spaltbar: So liefert die neutrale Hydrolyse von Äthoxycarbonyl-[1.3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethan (**3a**) unter Ringöffnung *N*-Formyl-1.2-dianilino-äthan (**4**) und Diazoessigsäure-äthylester (**2a**), während die saure Hydrolyse zu 1.2-Dianilino-äthanhidrat (**5**) neben **2a** führt¹¹⁾.



Für die mechanistische Interpretation der Reaktion $1 \rightarrow 3$ ist es von Bedeutung, daß sie offenbar nur bei Verbindungen abläuft, für deren Diazomethyl-Wasserstoff man Protonbeweglichkeit nachweisen kann. **2a** z. B. reagiert mit Quecksilberoxid zum Quecksilber-bis-[diazooessigsäure-äthylester]¹²⁾; NMR-spektroskopisch läßt sich allerdings kein Lösungsmittelleffekt auf die Lage des tert. Protons nachweisen¹³⁾. **2e** und **2f** lassen sich ebenfalls mit Quecksilberoxid metallieren^{14,15)}. Letzteres zeigt darüber hinaus eine starke Abhängigkeit der Lage des Diazomethyl-Wasserstoffs vom Lösungsmittel im NMR-Spektrum (s. Tab. 2), was auf die Fähigkeit zur H-Brückenbildung hindeutet¹⁵⁾.

Tab. 2. Lage des Diazomethyl-Wasserstoffs von **2f** im NMR-Spektrum in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (ca. 20proz. Lösung bei 60 MHz, TMS als innerer Standard, $T = 37^\circ$)

| Lösungsmittel | δ [ppm] | $J_{\text{P/CH}}$ [Hz] |
|------------------|----------------|------------------------|
| Chloroform | 4.44 | 13 |
| Dioxan | 4.50 | 12 |
| Acetonitril | 4.74 | 13.5 |
| Methanol | 5.10 | 15 |
| Dimethylsulfoxid | 5.31 | 13.5 |
| Pyridin | 5.14 | 13 |

[*N*-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-*p*-toluolsulfonyl-guanyl]-diazomethan (**12a**) dagegen, das die konstitutionellen Voraussetzungen zur Reaktion $1 \rightarrow 3$ besitzt, reagiert in hoher Ausbeute zum Azin **14a** (s. auch S. 1490). Dies sollte auf der geringen CH-aktivieren-

11) Zur Hydrolyse von 1.3-Diphenyl-2-[α -äthoxycarbonyl-benzyl]-imidazolidin (entspr. **3**, $\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ statt RCN_2) s. l. c.⁹⁾

12) E. Buchner, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 215 (1895).

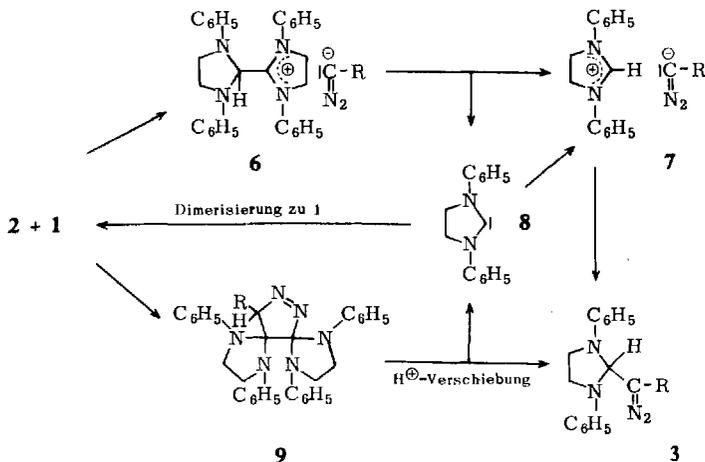
13) A. Ledwith und E. C. Friedrich, J. chem. Soc. [London] **1964**, 504.

14) P. Yates und F. Garneau, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 71.

15) W. Anschütz, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1969.

den Wirkung der Amidin-Gruppierung beruhen, die sich auch in der lösungsmittel-unabhängigen Lage des CH-Signals von **12a** im NMR-Spektrum widerspiegelt ($\delta = 5.72 - 5.86$ ppm, ca. 20proz. Lösungen in $CDCl_3$, CD_3OD , CD_3NO_2 , CD_3SOCD_3 und C_6D_6)¹⁶.

Das zuvor Gesagte und die Tatsache, daß elektronenreiche Olefine vom Typ **1** unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen nicht in zwei „Carbenhälften“ (**8**) dissoziieren^{2,3}), rechtfertigt die Annahme, daß die Reaktion $1 + 2 \rightarrow 3$ durch Protonierung zu **6** eingeleitet wird¹⁷), der dann rascher Zerfall in das nucleophile Carben **8** und die Imidazolium-Verbindung **7** folgt. Beide Zerfallsprodukte können



zu **3** weiterreagieren, wobei im Falle des Carbens **8** zunächst Protonierung zu **7** erfolgen sollte. Es sei dahingestellt, ob **8** nach Dimerisierung zu **1** erneut in die Reaktionsfolge eintritt. Als mechanistische Alternative scheint uns der Weg über die Pyrazolin-Zwischenstufe **9** wenig plausibel zu sein, da **9** überwiegend unter N_2 -Abspaltung zerfallen sollte¹⁸).

Azine

Diazomethyl-Verbindungen mit einem CH-aktivierenden Substituenten reagieren mit **1** zu den α -Diazo-aminalen **3**. Als Ausnahme gilt das Guanyl-diazomethan **12a**, das die für die obige Reaktion erforderliche Protonübertragung durch Azinbildung umgeht (s. auch S. 1488). Das bisher unbekannte **12a** entsteht aus dem Inamin **10** und *p*-Toluolsulfonsäureazid, wobei der Cycloaddition zum Triazol **11** die Isomerisierung unter Ringöffnung folgt^{19, 20}).

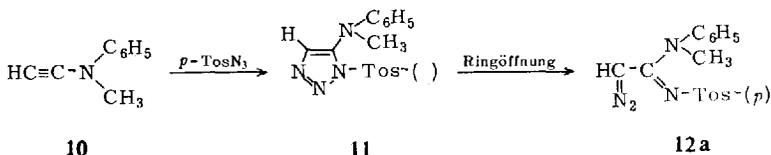
¹⁶) G. Himbert, Diplomarb., Univ. Saarbrücken 1969.

¹⁷) Allgemeine Betrachtung zur Umsetzung elektronenreicher Olefine mit Elektrophilen s. D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. J. Kawano, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2518 (1964).

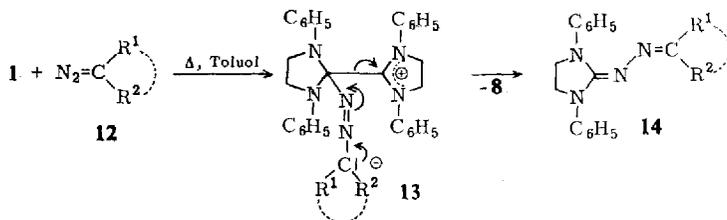
¹⁸) Zur N_2 -Abspaltung von Azid-Addukten an Bis-[3-methyl-benzthiazolonylidene(2)] s. H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966).

¹⁹) Analoge Reaktion von Äthoxy-acetylen: P. Grünanger, P. V. Finzi und C. Scotti, Chem. Ber. **98**, 623 (1965).

²⁰) Die Umsetzung von Inaminen mit Aziden ist substituentenabhängig und liefert entweder Triazole oder Diazoamide bzw. Isomerengemische¹⁶).



Disubstituierte Diazomethane (**12**), denen die konstitutionelle Voraussetzung zur Diazoaminal-Bildung fehlt, greifen die elektronenreiche Doppelbindung von **1** mit ihrer elektrophilen N_2 -Gruppe gemäß **13** an, um dann in die Azine **14** und das nucleophile Carben **8** überzugehen. Über dessen weitere Reaktionen und einen ebenfalls denkbaren cyclischen Reaktionsablauf gilt sinngemäß das für die Umsetzung **1** + **2** → **3** Gesagte (s. S. 1489). Da die Azinbildung **1** → **14** im allgemeinen siedendes Toluol und längere Reaktionszeiten erfordert, werden hohe Anforderungen an die thermische Stabilität der Diazoverbindungen gestellt. Sie werden weitgehend von den Diazoestern



| 12-14 | a | b | c |
|--------------|--|------------------------------------|---|
| R^1 | -H | $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ |
| R^2 | $-\text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{Tos}-(p) \end{array}$ | $-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(p)$ |

| 12-14 | d | e | f | g | h |
|------------------------------|---|---|---|---|---|
| R^1 R^2 | | | | | |

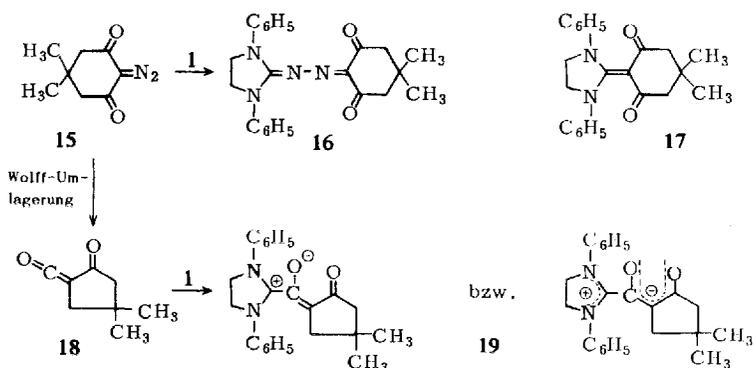
12b–d²¹⁾, den phenyl-substituierten Diazocyclopentadienen **12e** und **f**²²⁾ und vom 3-Diazo-campher (**12g**) erfüllt. Letzterer liefert zwei isomere Azine, die wir als *syn-anti*-Isomere bezüglich der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung am Campherrest ansehen (**14g**

²¹⁾ Zum Substituenteneffekt des Esterrestes auf eine α -ständige Diazogruppe s. M. Regitz und W. Bartz l. c. 1).

²²⁾ Diese sind ebenso wie Diazofluoren (s. l. c. 2¹⁾) thermisch außerordentlich beständig. Zu dessen Azinbildung mit **1** s. l. c. 5, 6).

bzw. **h**)²³⁾. Die Zuordnung wird dadurch gestützt, daß sich die *syn*-Form **14g** (Schmp. 133°) in warmem Eisessig zur *anti*-Form **14h** (Schmp. 192°) isomerisieren läßt, der aus sterischen Gründen die größere Stabilität zukommen sollte.

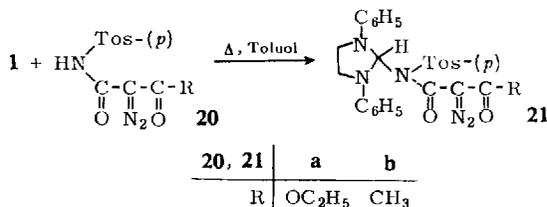
Auf eine weitere Reaktionsmöglichkeit von α -Diazo-carbonyl-Verbindungen, die zur Wolff-Umlagerung befähigt sind, mit **1** sei verwiesen: So addiert sich 3.5-Dioxo-4-diazo-1.1-dimethyl-cyclohexan (**15**) in siedendem Toluol nur zu 6.5% zum Azin **16**, während sich mindestens 37% zum Keten **18** umlagern²⁴⁾, das sich nun seinerseits als Elektrophil an das elektronenreiche Olefin **1** addiert.



Es entsteht ein Dipol (Enol-Betain) der Struktur **19**²⁵⁾, der die ursprünglich von uns für dieses Produkt als möglich betrachtete isomere Olefinstruktur **17**⁴⁾ ausscheidet. Über derartige Dipolbildungen, die man bevorzugt bei thermisch instabilen, CO-haltigen Diacyl-diazomethanen findet, wird in Kürze berichtet.

α -Diazo-*N*-imidazolidinyl-carbonsäure-*p*-toluolsulfonamide

Bringt man das elektronenreiche Olefin **1** mit den thermisch recht stabilen α -Diazo- α -acyl-carbonsäure-*p*-toluolsulfonamiden **20a** und **b** zur Reaktion, so wird die erwartete Azinbildung durch die formale Insertion einer Olefinhälfte (Carben **8**) in die saure NH-Gruppe der Diazoverbindung umgangen.



²³⁾ Als *syn*-Form wird diejenige Struktur bezeichnet, bei der der voluminöse Teil des doppelt gebundenen Campher-Restes auf der gleichen Seite der C=N-Doppelbindung steht wie der [1.3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)]-imino-Rest. Entgegengesetztes gilt für die *anti*-Form.

²⁴⁾ In Abwesenheit von Reaktionspartnern dimerisiert **18**: H. Schwall, V. Schmidt und B. Eistert, Chem. Ber. **102**, 1731 (1969).

²⁵⁾ J. Hocker, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1969.

Die Bildung der Imidazolidine **21a** und **b** findet zahlreiche Analogien in den von *Wanzlick* durchgeführten Umsetzungen von **1** mit CH-aciden Verbindungen, z. B.⁸⁻¹⁰⁾. Mit den vorgesehenen Strukturen stehen die analytischen Daten sowie das Fehlen einer NH-Absorption und das Auftreten einer Diazobande (**21a**: 2096, **21b**: 2088/cm) im IR-Spektrum im Einklang. Ferner zeigt die Reaktion von **1** mit *p*-Toluolsulfonsäureamid, die zu 2-*p*-Toluolsulfonylamino-1,3-diphenyl-imidazolidin (**21**, H statt COC₂N₂COR) führt, die prinzipielle Gangbarkeit dieses Reaktionsweges. Mechanistisch sollte die NH-Insertion dem auf S. 1489 gegebenen Schema für die Umsetzung $1 + 2 \rightarrow 3$ folgen.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein freundliches Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. Herrn Dipl.-Chem. H. Schäfer danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen, Herrn J. Müller für die Aufnahme der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR-4, die NMR-Spektren mit dem Varian A 60 aufgenommen. Die Elementaranalysen erhielten wir nach dem Ultramikroschnellverfahren von *Walisch*²⁶⁾. Die Umsetzungen mit Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**1**) wurden unter Reinststickstoff in absol. Toluol durchgeführt.

α -Diazo-aminale

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Acyl(bzw. Aryl)-[1,3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethane (3a-g): 2.2 g (5 mMol) Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)] (**1**)²⁷⁾ werden mit 10 mMol Diazoverbindung **2** (**2a**, **c**, **d**²⁸⁾, **2b**²⁹⁾, **2e**³⁰⁾, **2f**³¹⁾, **2g**³²⁾) in 20 ccm absol. Toluol unter den in Tab. 3 angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach Abkühlen auf 0° wird vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert oder aber das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei die *Diazoaminale* als kristalline Rückstände verbleiben. Ausb., Aussehen, Lösungsmittel, Schmelzpunkte und Analysen s. Tab. 3.

Neutrale Hydrolyse von Äthoxycarbonyl-[1,3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethan (3a): 0.5 g **3a** werden 2 Stdn. in wäßr. Methanol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bei 80°/15 Torr verbleibt rohes *N-Formyl-1,2-dianilino-athan* (**4**) vom Schmp. 61°. Lösen in 6*n* HCl und Fällen mit 2*n* NaOH liefert 0.31 g (87%) **4** vom Schmp. 62° (Lit.³³⁾: 60–61°).

C₁₅H₁₆N₂O (240.3) Ber. C 74.97 H 6.71 N 11.66 Gef. C 75.0 H 6.80 N 11.4

26) W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

27) H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

28) M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Organic Preparations and Procedures **1**, 99 (1969).

29) M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses **48**, 36 (1969).

30) M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).

31) N. Kreuzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, Angew. Chem. **77**, 1138 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1078 (1965).

32) H. W. Davies und M. Schwarz, J. org. Chemistry **30**, 1242 (1965).

33) L. Jaenicke und E. Brode, Liebigs Ann. Chem. **624**, 120 (1959).

Tab. 3. Dargestellte [1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomethane (3a—g)

| -[1.3-diphenyl- imidazolidinyl-(2)]- diazomethan | Reaktions- bedin- gungen | % Ausb. ^{a)} | Aussehen (Umkrist. aus) ^{b)} | Schmp. | Summenformel (Mol.-Gew.) | Analyse C H N |
|--|--------------------------------|--------------------------|--|-----------------|--|--|
| Äthoxycarbonyl- (3a) | 3 Stdn. unter Rückfluß | 78 | gelbe Nadeln (Petroläther 60—90°) | 108° | C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ (336.4) | Ber. 67.84 5.99 16.66 Gef. 68.1 6.07 16.5 |
| tert.-Butyloxy- carbonyl- (3b) | 3.5 Stdn. unter Rückfluß | 72 | gelbe Nadeln (Petroläther 60—90°) | 115° | C ₂₁ H ₂₄ N ₄ O ₂ (364.4) | Ber. 69.21 6.64 15.38 Gef. 69.1 6.71 15.5 |
| Diäthylcarbamoyl- (3c) | 3 Stdn. bei 100° | 69 | gelbe Nadeln (Äther, —70°) | 126° (Zers.) | C ₂₁ H ₂₅ N ₃ O (363.4) | Ber. 69.39 6.93 19.27 Gef. 69.7 7.04 19.0 |
| Pentamethylen- carbamoyl- (3d) | 45 Min. unter Rückfluß | 100 | gelbe Nadeln (Äther, —70°) | 137° (Zers.) | C ₂₂ H ₂₅ N ₃ O (375.5) | Ber. 70.37 6.71 18.65 Gef. 70.5 6.82 18.4 |
| Benzoyl- (3e) | 1,5 Stdn. bei 80° | 88 | gelbe Nadeln (Toluol) | 153° (Zers.) | C ₂₃ H ₂₀ N ₄ O (368.4) | Ber. 74.98 5.47 15.21 Gef. 75.1 5.46 14.9 |
| Diphenylphos- phanyl- (3f) | 1 Stde. bei 70° | 73 | gelbe Nadeln ^{c)} (Toluol) | 169° (Zers.) | C ₂₈ H ₂₅ N ₄ OP (464.5) | Ber. 72.40 5.42 12.06 Gef. 71.7 5.31 11.5 |
| 4-Nitro-phenyl- (3g) | 4 Stdn. bei 90° | 88 | bräunliche Kristalle (Chloroform/ Äther) ^{d)} | 138° (Zers.) | C ₂₂ H ₁₉ N ₅ O ₂ (385.4) | Ber. 68.56 4.97 18.17 Gef. 68.0 4.76 18.3 |

a) Bezieht sich auf die reinen Produkte.

b) Umkristallisieren erfolgt nur aus absol. Lösungsmitteln.

c) Das mit Äther gewaschene Rohprodukt ist haltbarer als die umkristallisierte Substanz.

d) Zersetzt sich langsam bei Lichteinwirkung.

Der mitentstandene *Diazoessigsäure-äthylester* (2a) wurde im Hydrolysegemisch dünn-schichtchromatographisch (DC-Fertigplatte Merck F₂₅₄, Chloroform als Fließmittel) durch Vergleich mit einer authent. Probe²⁸⁾ nachgewiesen.

Saure Hydrolyse von 3a: 100 mg 3a werden mit 2 ccm Äthanol/3 Tropfen konz. Salzsäure 30 Min. geschüttelt, mit 10 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Aus der wäbr. Phase erhält man nach Zusatz von 2n NaOH 42 mg (67%) 1.2-Dianilino-äthan-hydrat (5). Aus Methanol/Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 69° (Lit.³⁴⁾: 68.5—69°. IR-Vergleich mit authent. Probe³⁴⁾. Der in der Ätherphase enthaltene *Diazoessigsäure-äthylester* (2a) wird wie vorstehend nachgewiesen.

[*N-Methyl-N-phenyl-N'-p-toluolsulfonyl-guanyl*]-diazomethan (12a): 0.35 g [*N-Methyl-anilino*]-acetylen (10)³⁵⁾ und 0.5 g *p-Toluolsulfonsäureazid*²⁹⁾ in 10 ccm Chloroform werden 24 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 20°/12 Torr verbleibt ein Öl, das beim Behandeln mit Petroläther (60—90°) kristallisiert. Ausb. 0.6 g (72%) rohes *Diazo-amidin* 12a. Aus Petroläther (60—90°) gelbe Kristalle vom Schmp. 110 bis 112° (langsame Zers.).

IR (KBr): 2092 (C=N₂); 1305, 1272 und 1148/cm (SO₂).

NMR (CDCl₃): δ 2.39 (CH₃-Phenyl, s); 3.33 (CH₃-Amino, s); 5.79 ppm (CH-Diazomethyl, s).

C₁₆H₁₆N₄O₂S (328.4) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.07 Gef. C 58.6 H 4.95 N 16.8

N-Methyl-N-phenyl-N'-p-toluolsulfonyl-1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono-acetamidin (14a): 222 mg (0.5 mMol) 1²⁷⁾ und 329 mg (1.0 mMol) 12a werden in 15 ccm absol. Toluol 4 Stdn. auf 90—100° erhitzt. Nach Abkühlen auf —5° erhält man 280 mg (69%) *Azin* 14a vom Zers.-P. 220—222°. Aus Toluol gelbe verfilzte Nadelchen vom Zers.-P. 226°.

³⁴⁾ H. W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. 86, 1463 (1953).

³⁵⁾ J. Ficini und C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1965, 2787.

IR (KBr): 1610, 1597, 1531, 1497, 1477 (C=C/C=N); 1294, 1274 und 1144/cm (SO₂).

NMR (CDCl₃): δ 2.37 (CH₃-Phenyl, s); 3.06 (CH₃-Amino, s); 3.86 (CH₂-Imidazolidin, s); 8.06 ppm (CH-Azomethin, s).

C₃₁H₃₀N₆O₂S (550.6) Ber. C 67.62 H 5.49 N 15.26 Gef. C 68.1 H 5.54 N 14.4

[1,3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-malonsäure-diäthylester (**14b**): 2.22 g (5 mMol) **127**) und 1.90 g (10 mMol) Diazoester **12b**³⁶⁾ in 30 ccm Toluol werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich 20 ccm (9%) Stickstoff entwickeln. Nach Filtrieren von wenig Ungelöstem wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 10 ccm Äther angerieben. Nach Kühlen erhält man 2.6 g (63%) Azin **14b**. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 138–139°.

IR (KBr): 1724, 1698 (CO); 1605, 1595, 1529, 1495 und 1481/cm (C=C/C=N).

NMR (CDCl₃): δ 1.07, 1.27 (CH₃-Ester, t, *J* = 7 Hz); 4.0 (CH₂-Imidazolidin, s); 4.03, 4.27 ppm (CH₂-Ester, q, *J* = 7 Hz).

C₂₂H₂₄N₄O₄ (408.4) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.1 H 5.87 N 13.5

[1,3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-[4-nitro-phenyl]-essigsäure-äthylester (**14c**): 2.22 g (5 mMol) **127**) und 2.35 g (10 mMol) Diazoester **12c**³⁷⁾ in 30 ccm Toluol werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei 75 ccm (31%) Stickstoff entweichen. Nach Kühlen auf 0° werden 200 mg unverändertes **1** abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der braune ölige Rückstand mit Methanol angerieben, wobei man 2.9 g (70%, bez. auf umgesetztes **1**) Azin **14c** erhält. Aus Methanol gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 165°.

IR (KBr): 1724 (CO); 1587 (aufgespalten) und 1506/cm (überlagert mit NO₂-asymm.) (C=C/C=N).

NMR (CDCl₃): δ 1.30 (CH₃-Ester, t, *J* = 7 Hz); 4.04 (CH₂-Imidazolidin, s); 4.37 ppm (CH₂-Ester, q, *J* = 7 Hz).

C₂₅H₂₃N₅O₄ (457.5) Ber. C 65.63 H 5.07 N 15.31 Gef. C 66.0 H 5.13 N 14.9

Die Mutterlauge enthielt neben **14c** noch eine weitere bisher nicht isolierte gelbe Substanz (dünnschichtchromatographisch).

4,6-Dioxo-5-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**14d**): Die Suspension von 2.22 g (5 mMol) **127**) und 1.70 g (10 mMol) 4,6-Dioxo-5-diazo-2,2-dimethyl-1,3-dioxan (**12d**)³⁸⁾ in 30 ccm Toluol wird 1 Stde. bei 110° gerührt und zur Vervollständigung der Reaktion noch 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Absaugen erhält man 3.3 g (84%) rote Kriställchen des Azins **14d** vom Zers.-P. 217°. Umkristallisieren aus Chloroform/Äther ändert den Zers.-P. nicht.

IR (KBr): 1739, 1709 (CO); 1595, 1580, 1541, 1497 und 1475/cm (C=C/C=N).

NMR (CDCl₃): δ 1.61 (CH₃, s); 4.18 ppm (CH₂, s).

C₂₁H₂₀N₄O₄ (392.4) Ber. C 64.27 H 5.14 N 14.28 Gef. C 63.8 H 5.06 N 14.0

5-[1,3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-1,3-diphenyl-cyclopentadien-(1,3) (**14e**): 1.0 g (2.25 mMol) **127**) und 1.1 g (4.5 mMol) 5-Diazo-1,3-diphenyl-cyclopentadien-(1,3) (**12e**)³⁹⁾ in 15 ccm Toluol werden 45 Min. unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen portionsweise mit 40 ccm Äther versetzt und angerieben. Nach Kühlen wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Ausb. 1.4 g (67%) Azin **14e** vom Zers.-P. 194°. Aus Chloroform/Äther braunrote Kriställchen vom Zers.-P. 198°.

³⁶⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

³⁷⁾ M. Regitz, Chem. Ber. **98**, 1210 (1965).

³⁸⁾ M. Regitz und D. Stadler, Liebigs Ann. Chem. **687**, 214 (1965).

³⁹⁾ M. Regitz und A. Liedhegener, Tetrahedron [London] **23**, 2701 (1967).

IR (KBr): 1600, 1580, 1565, 1508, 1486 und 1493/cm (C=C/C=N).

NMR (CDCl₃): δ 3.97 ppm (CH₂, s); CH-Cyclopentadien liegt im Multipllett der aromatischen Protonen.

C₃₂H₂₆N₄ (466.6) Ber. C 82.37 H 5.62 N 12.01 Gef. C 81.6 H 5.51 N 11.7

5-[1.3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**14f**): 0.70 g (1.6 mMol) **1**²⁷⁾ und 1.01 g (3.2 mMol) 5-Diazo-1.2.3-triphenyl-cyclopentadien-(1.3) (**12f**)³⁹⁾ in 10 ccm Toluol werden 1½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt, langsam auf -20° gekühlt und nach Absaugen mit Äther gewaschen. Ausb. 0.7 g; aus dem Filtrat nach Ätherzusatz weitere 0.25 g. Gesamtausb. 0.95 g (56%) Azin **14f** vom Schmp. 227–229°. Aus Chloroform/Äther rotviolette Kristalle vom Schmp. 234–236°.

IR (KBr): 1590, 1580, 1563 und 1471/cm (breit und mehrfach aufgespalten) (C=C/C=N).

NMR (CDCl₃): δ 3.93 ppm (CH₂, s); CH-Cyclopentadien liegt im Multipllett der aromatischen Protonen.

C₃₈H₃₀N₄ (542.6) Ber. C 84.10 H 5.57 N 10.33 Gef. C 83.8 H 5.58 N 10.0

syn-anti-Isomere 3-[1.3-Diphenyl-imidazolidinyliden-(2)-hydrazono]-campher (**14g** bzw. **h**): 2.22 g (5 mMol) **1**²⁷⁾ und 1.78 g (10 mMol) racem. 3-Diazo-campher (**12g**)⁴⁰⁾ in 30 ccm absol. Toluol werden 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird von 0.18 g unverändertem **1** abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man beim Anreiben und Kühlen auf -5° (10 Stdn.) 1.20 g (33%, bez. auf umgesetztes **1**) anti-Isomeres **14h**. Aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 192°.

NMR (CDCl₃): δ 0.78, 0.90, 0.93 (CH₃, s); 1.1–2.1 (CH/CH₂-Campher, m); 3.97 ppm (CH₂-Imidazolidin, s).

C₂₅H₂₈N₄O (400.5) Ber. C 74.96 H 7.05 N 13.99 Gef. C 75.1 H 7.15 N 13.8

Die ursprüngliche Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus wenig Methanol kristallisiert, wobei man 1.61 g (44%, bez. auf umgesetztes **1**) syn-Isomeres **14g** erhält. Aus Methanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 133°.

NMR (CDCl₃): δ 0.77, 0.83, 0.96 (CH₃, s); 1.1–2.1 (CH/CH₂-Campher, m); 3.93 ppm (CH₂-Imidazolidin, s).

C₂₅H₂₈N₄O (400.5) Ber. C 74.96 H 7.05 N 13.99 Gef. C 74.6 H 6.94 N 13.9

Löst man das Isomere vom Schmp. 133° in warmem Eisessig und fügt einige Tropfen Wasser zu, so fällt das Isomere vom Schmp. 192° aus.

N-[1.3-Diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-diazomalonsäure-äthylester-p-toluolsulfonamid (**21a**): 2.22 g (5 mMol) **1**²⁷⁾ und 3.11 g (10 mMol) Diazomalonsäure-äthylester-p-toluolsulfonamid (**20a**)⁴¹⁾ in 30 ccm Toluol werden 40 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei man vor allem beim Aufheizen auf gutes Durchmischen achtet. Das bereits in der Hitze ausfallende **21a** wird nach Kühlen auf 0° abgesaugt. Ausb. 4.75 g (89%) gelb-beige Kristalle vom Schmp. 146–147°. Die Diazoverbindung ist ohne weitere Reinigung analysenrein. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril oder Chloroform/Äther tritt teilweise Zersetzung ein.

IR (KBr): 1701 (CO-Ester); 1616, 1587 (C=C bzw. CO-Amid); 1326, 1299, 1258, 1136 und 1105/cm (SO₂-Bereich).

C₂₇H₂₇N₅O₅S (533.5) Ber. C 60.78 H 5.10 N 13.13 Gef. C 60.5 H 5.02 N 13.0

⁴⁰⁾ J. Bredt und W. Holz, J. prakt. Chem. [2] **95**, 133 (1917).

⁴¹⁾ M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **676**, 101 (1964).

α-Diazo-N-[1,3-diphenyl-imidazolidinyl-(2)]-acetessigsäure-p-toluolsulfonamid (21 b): 2.22 g (5 mMol) **1**²⁷⁾ und 2.81 g (10 mMol) *α-Diazo-acetessigsäure-p-toluolsulfonamid (20 b)*³⁶⁾ werden fein pulverisiert und in 30 ccm Toluol 3 Stdn. bei 50° gerührt. Die am Ende gelbe Suspension wird nach Kühlen auf 0° abgesaugt und bei 35°/50 Torr getrocknet. Ausb. 4.25 g (85%) *Diazoverbindung* vom Zers.-P. 124–126°. Aus Chloroform/Äther blaßgelbe Nadelchen vom Zers.-P. 133–134° (> 130° Dunkelfärbung).

IR (KBr): 1621, 1587 (beide leicht aufgespalten, C=C bzw. CO); 1318, 1294, 1277, 1266, 1252, 1138 und 1096/cm (SO₂-Bereich).

C₂₆H₂₅N₅O₄S (503.5) Ber. C 62.02 H 5.00 N 13.91 Gef. C 61.6 H 4.99 N 13.7

2-p-Toluolsulfonylamino-1,3-diphenyl-imidazolidin (21, H statt COCN₂COR): 2.22 g (5 mMol) **1**²⁷⁾ und 1.71 g (10 mMol) *p-Toluolsulfonsäureamid* in 30 ccm Toluol werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 35°/12 Torr wird das zurückbleibende Öl mit 3 ccm Toluol/10 ccm Äther unter Kühlen zur Kristallisation gebracht. Man beläßt einige Stdn. bei -15° und wäscht nach Absaugen mit Äther nach. Ausb. 3.0 g (76%) des *Imidazolidins* vom Schmp. 125°. Aus Toluol/Äther farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 126–127°.

IR (KBr): 3268 (NH); 1351, 1319, 1269 und 1130/cm (SO₂-Bereich).

C₂₂H₂₃N₃O₂S (393.4) Ber. C 67.16 H 5.89 N 10.68 Gef. C 66.9 H 5.81 N 11.1

[395/69]