

Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 5<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Tetraaminoäthylenen mit Lactamen und Imiden

Jürgen Hocker\* und Rudolf Merten

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG,  
D-5090 Leverkusen-Bayerwerk

Eingegangen am 18. Juni 1974

Die Tetraaminoäthylene **1a–c** reagieren mit den Lactamen **2** zu 2-(Acylamino)imidazolinen **3**. Die cyclischen Imide **5** liefern mit **1a–c** analog die 2-(Diacylamino)imidazolidine **6**. Die Hydrolyse von **3** und **6** liefert neben **2** und **5** *N*-Formylbis(arylamino)äthan **4**. Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

### Reactivity of Electron-rich Olefines, 5<sup>1)</sup>

#### Reactions of Tetraaminoethylenes with Lactams and Imides

The tetraaminoethylenes **1a–c** react with lactams **2** to give 2-(acylamino)imidazolines **3**. Analogously the cyclic imides **5** react with **1a–c** to form 2-(diacylamino)imidazolidines **6**. The hydrolysis of **3** and **6** yields the products **2**, **5**, and *N*-formylbis(arylamino)ethane **4**. The mechanisms are discussed.

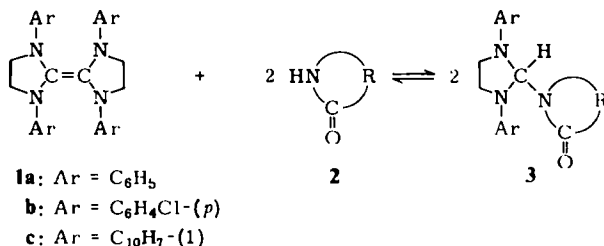
Die Mehrzahl der Reaktionen elektronenreicher Olefine<sup>2,3)</sup> mit Elektrophilen liefert unter Spaltung der zentralen C=C-Doppelbindung Reaktionsprodukte, die nur noch eine Molekülhälfte der ursprünglichen Äthylenmolekel enthalten. Auch die Umsetzungen von 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolinylienen **1a–c**<sup>1b)</sup> und 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-bibenzimidazolinylienen<sup>4)</sup> mit Aminen liefert unter Molekülsplattung formal „NH-Insertionsprodukte“, die sich jedoch im Falle primärer Amine zu Aminoamidinen umlagern. Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluß steigender Acidität von NH-Verbindungen anhand von Lactamen und Imiden auf die Reaktionen mit Tetraaminoäthylenen<sup>5,6)</sup>.

### 1. Reaktionen von 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolinylienen **1a–c** mit Lactamen **2**

Bei den Umsetzungen von Lactamen **2** mit den Tetraaminoäthylenen **1a–c** erhält man in z. T. sehr guten Ausbeuten die acylierten Triaminomethan-Derivate **3**, die

- <sup>1)</sup> Als vorhergehende Mitteilungen sollen gelten: <sup>1a)</sup> 1. Mitteil.: J. Hocker und R. Merten, Liebigs Ann. Chem. **751**, 145 (1971). — <sup>1b)</sup> 2. Mitteil.: J. Hocker und R. Merten, Chem. Ber. **105**, 1651 (1972). — <sup>1c)</sup> 3. Mitteil.: J. Hocker und R. Merten, Synthesis **1972**, 477. — <sup>1d)</sup> 4. Mitteil.: J. Hocker und R. Merten, Angew. Chem. **84**, 1022 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 964 (1972).
- <sup>2)</sup> N. Wiberg, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 766 (1968).
- <sup>3)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 754 (1968).
- <sup>4)</sup> J. Bourson, Bull. Soc. Chim. France **1971**, 3541.
- <sup>5)</sup> D. M. Lemal in The Chemistry of the Amino Group, S. Patai (Editor), Interscience, New York 1968.
- <sup>6)</sup> H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. **74**, 129 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 75 (1962).

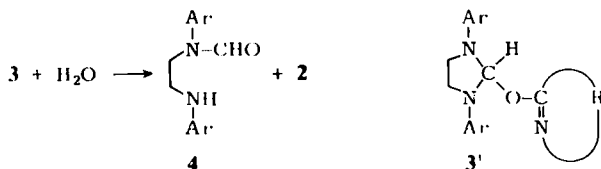
formal als Insertionsprodukte<sup>7-10)</sup> eines nucleophilen Carbens in die NH-Bindung eines Lactams betrachtet werden können (Tab. 1):



Die Reaktionen werden in siedendem Toluol unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. Dabei nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von **1a** und **b** zum sterisch stark gehinderten **1c** ab.

Versucht man, Lactame mit mehr als 10 Ringgliedern (z. B. R =  $-\text{[CH}_2\text{]}_9-$  bzw.  $-\text{[CH}_2\text{]}_{11}-$ ) mit **1a** umzusetzen, so läßt sich, auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen (10 h in siedendem Xylol oder Dimethylformamid), keine Reaktion mehr erzwingen: Lactame mit höherer Ringgliederzahl liegen in der stabileren *trans*-Form vor und verhalten sich gegenüber **1** wie *N*-monosubstituierte Säureamide<sup>11)</sup>.

Die neutrale bzw. alkalische Hydrolyse der 2-(Acylamino)imidazolidine **3** liefert neben dem eingesetzten Lactam **2** ausschließlich *N*-Formylbis(arylamino)äthan **4**:



Desgleichen tritt bei der dünn-schichtchromatographischen Untersuchung von **3a-f** (DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub> der Firma Merck, CHCl<sub>3</sub> DAB 6 als Fließmittel) unter üblichen Arbeitsbedingungen vollständige Hydrolyse zum Ausgangslactam **2** und **4** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ein. Befriedigende Analysen und Spektren von **3** können nur unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß erhalten werden.

Die Struktur der 2-(Acylamino)imidazolidine **3** folgt aus spektroskopischen und analytischen Daten: Das IR-Spektrum zeigt eine dem Ausgangslactam vergleichbare Carbonylbande; das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett für die vier Methylenprotonen des Imidazolidinringes bei  $\delta = 3.68-3.95$  ppm<sup>12)</sup>. Eine Lactimäther-Struktur **3'** kann ausgeschlossen werden, da das Signal der Protonen in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff für R =  $-\text{[CH}_2\text{]}_5-$  in Lactimäthern bei  $\delta = 3.3-3.5$  ppm erscheint

<sup>7)</sup> Mit dem Begriff „Insertion“ soll keine Aussage über den Mechanismus der Reaktion verbunden sein. Zur Insertion elektrophiler Carbene in NH-Bindungen vgl. <sup>8-10)</sup>.

<sup>8)</sup> W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **614**, 19 (1958).



<sup>9)</sup> V. Franzen und H. J. Joschek, Liebigs Ann. Chem. **633**, 7 (1960).

<sup>10)</sup> J.-F. Nicoud und H. B. Kagan, Tetrahedron Lett. **1971**, 2065.

<sup>11)</sup> R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. **89**, 2616 (1956).

<sup>12)</sup> Ausnahmen bilden **3f**, das ein Singulett bei  $\delta = 3.82$  ppm, und **3h**, das zwei Multipletts bei  $\delta = 3.3$  und 4.3 ppm zeigt.

Tab. 1. 2-(Acylamino)imidazolidine 3

1	Ar	2	R	3	-imidazolidin	IR (cm <sup>-1</sup> ) νC=O (KBr)	NMR δ (ppm) in CDCl <sub>3</sub>	
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	a	2-(2-Oxopyrrolidino)-1,3-diphenyl-	1672	3.68 m (4H) <sup>a)</sup> 2.93 m (2H) <sup>b)</sup>	2.23 m (2H) <sup>c)</sup> 1.67 m (2H) <sup>d)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	b	2-(2-Oxopiperidino)-1,3-diphenyl-	1620	3.83 m (4H) <sup>a,e)</sup> ≈ 3.0 m <sup>a,f)</sup>	2.28 m (2H) <sup>c)</sup> 1.45 m (4H) <sup>d)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -	c	2-(2-Oxoperhydro-1-azepinyl)- 1,3-diphenyl-	1620	3.80 m (4H) <sup>a)</sup> 3.00 m (2H) <sup>b)</sup>	2.44 m (2H) <sup>c)</sup> 1.35 m (6H) <sup>d)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	d	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>7</sub> -	d	2-(2-Oxoperhydro-1-azoninyl)- 1,3-diphenyl-	1618	3.84 m (4H) <sup>a,e)</sup> 3.28 m (2H) <sup>b)</sup>	2.48 m (2H) <sup>c)</sup> 1.4 m (10H) <sup>d)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	e		e	2-(2-Oxo-1,2-dihydrobenz[cd]indol- 1-yl)-1,3-diphenyl-	1690	3.95 m (4H) <sup>a)</sup>	
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	f		f	2-(2-Oxo-2,3-dihydro-3-benzoxazolyl)- 1,3-diphenyl-	1770	3.82 s (4H) <sup>a)</sup>	
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(p)	a	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	g	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-(2-oxo- pyrrolidino)-	1667	3.70 m (4H) <sup>a)</sup> 2.98 m (2H) <sup>b)</sup>	2.30 m (2H) <sup>c)</sup> 1.80 m (2H) <sup>d)</sup>
c	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> -(1)	a	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -	h	1,3-Di-1-naphthyl-2-(2-oxopyrrolidino)-	1690	4.3 m (2H) <sup>a)</sup> 3.3 m (2H) <sup>a)</sup>	3.42 m (2H) <sup>b,a)</sup> 2.00 m (2H) <sup>c)</sup> 1.48 m (2H) <sup>d)</sup>

a) Methylenprotonen des Imidazolidinringes.

b) Methylengruppe in α-Stellung zum Stickstoff des Lactamringes.

c) Methylengruppe in α-Stellung zur Carbonylgruppe des Lactamringes.

d) Methylenprotonen des Lactamringes außer den in b,c) genannten.

e) In [D<sub>7</sub>]Dimethylformamid.f) z. T. von den Restprotonen des [D<sub>7</sub>]Dimethylformamids überlagert.

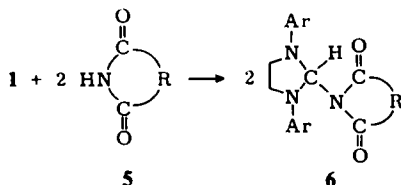
g) z. T. von den Protonen einer Methylengruppe des Imidazolidinringes überlagert.

h) 2-Oxo-2,3-dihydrobenzoxazol.

(das entsprechende Signal von **3c** liegt bei 3.0 ppm). Lactimäther mit  $R = -[CH_2]_5-$  zeigen zudem im IR-Spektrum eine starke  $C=N$ -Valenzschwingung bei  $\approx 1675\text{ cm}^{-1}$ . **3c** zeigt jedoch in diesem Bereich keine Absorption.

## 2. Reaktionen von 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinyliden **1 a, b** mit Imiden **5**

Während stark acide NH-Verbindungen wie z. B. bis- $SO_2$ -aktivierte bzw.  $SO_2$ -CO-aktivierte Amine mit den elektronenreichen Olefinen **1 a, b** unter Bildung von Imidazolium-Amidaten (Salzbildung) reagieren<sup>1c)</sup>, liefern die schwächer aktivierten cyclischen Imide **5 a – d** analog den Lactamen **2** unter Ausbildung einer kovalenten Bindung 2-(Diacylamino)imidazolidine **6 a – g** (Tab. 2):



Ausschluß von Sauerstoff (Oxidationsempfindlichkeit der Tetraaminoäthylene) und Feuchtigkeit (Hydrolyseempfindlichkeit von **6**) ist auch hier wichtige Voraussetzung für das Gelingen der Reaktionen.

2-(Diacylamino)imidazolidine **6** sind noch leichter hydrolysierbar als die Monoacylimidazolidine **3**: neutrale bzw. alkalische Hydrolyse liefert wie bei **3** das Ausgangsimid **5** neben *N*-Formylbis(arylamino)äthan **4**.

Die Struktur **6** folgt wiederum aus analytischen und spektroskopischen Daten: das IR-Spektrum zeigt die für Fünfring-Imide charakteristischen Banden bei  $1690-1710$  (stark) und  $1760-1770\text{ cm}^{-1}$  (schwach), das NMR-Spektrum ein Singulett für die Methylenprotonen des Imidazolidinringes bei  $\delta = 3.8-4.0$  ppm. Das Methinproton in 2-Stellung des Imidazolidinringes ist bei den Umsetzungsprodukten mit **1 a** von den Phenylprotonen überlagert, im Falle von **6 d, e** und **g** jedoch als Singulett bei  $\delta = 6.92$  bis 6.97 zuzuordnen.

## 3. Mechanistische Betrachtungen

Der Primärschritt der Reaktion von Tetraaminoäthylenen **1** mit Lactamen bzw. Imiden dürfte in einer Protonierung der elektronenreichen Doppelbindung von **1** bestehen:

**7** zerfällt in das Imidazolium-Kation **8** und ein nucleophiles Carben **9** (Lemal-Mechanismus<sup>13)</sup>). **8** kann nun das Anion **10** (bzw. das Ausgangslactam oder Imid) elektrophil unter Bildung des (Di)Acylamino-imidazolidins **3** bzw. **6** angreifen.





Für das bei der Reaktion **7** → **8** intermediär entstandene nucleophile Carben **9** ergeben sich zwei Reaktionsmöglichkeiten:

1) Dimerisierung zum Ausgangsolefin **1**. Dieser Schritt ist irreversibel, wie Kreuzungsversuche<sup>13,14)</sup> bestätigen. Das Olefin kann wieder in die Reaktionsfolge eintreten.

<sup>13)</sup> D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2518 (1964).

<sup>14)</sup> H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2055 (1965).

Tab. 2. 2-(Diacylamino)imidazolidine 6

1	Ar	5	R	6	-imidazolidin	IR (cm <sup>-1</sup> ) νC=O (KBr)	NMR δ (ppm) in CDCl <sub>3</sub>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	a	--CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> --	a	1,3-Diphenyl-2-succinimido-	1700 s (breit) 1766 w	2.40 s (4H) <sup>b)</sup> 3.80 s (4H) <sup>a)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	b		b	1,3-Diphenyl-2-phthalimido-	1700 s 1760 w	3.97 s (4H) <sup>a)</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	c		c	1,3-Diphenyl-2-(1,2,3,6-tetrahydro-phthalimido)-	1692 s 1760 w	2.18 m (4H) <sup>e)</sup> 2.78 m (2H) <sup>d)</sup> 3.80 s (4H) <sup>a)</sup> 5.38 m (2H) <sup>e)</sup>
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(p)	d	--CH=CH--	d	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-(2,5-dioxo-pyrrolino)-	1710 s 1768 w	AB-System <sup>b)</sup> : J = 8.5 Hz 3.80 s (4H) <sup>a)</sup> 6.92 s (1H) <sup>f)</sup> 6.60 s (2H) <sup>g)</sup>
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(p)	a	--CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> --	e	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-succinimido-	1700 s 1767 w	AB-System <sup>b)</sup> : J = 8.5 Hz 2.53 s (4H) <sup>b)</sup> 3.80 s (4H) <sup>a)</sup> 6.57 d (4H in 2,6) 6.95 s (1H) <sup>f)</sup> 7.20 d (4H in 3,5)
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(p)	b		f	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-phthalimido-	1714 s 1773 w	3.92 s (4H) <sup>a),g)</sup>
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl-(p)	c		g	1,3-Bis(4-chlorphenyl)-2-(1,2,3,6-tetrahydrophthalimido)-	1692 s 1760 w	AB-System <sup>b)</sup> : J = 8.5 Hz 2.28 m (4H) <sup>e)</sup> 2.92 m (2H) <sup>d)</sup> 3.85 s (4H) <sup>a)</sup> 5.57 m (2H) <sup>e)</sup> 6.97 s (1H) <sup>f)</sup>

a) Methylenprotonen des Imidazolidinringes.

b) Methylenprotonen des Succinimidringes.

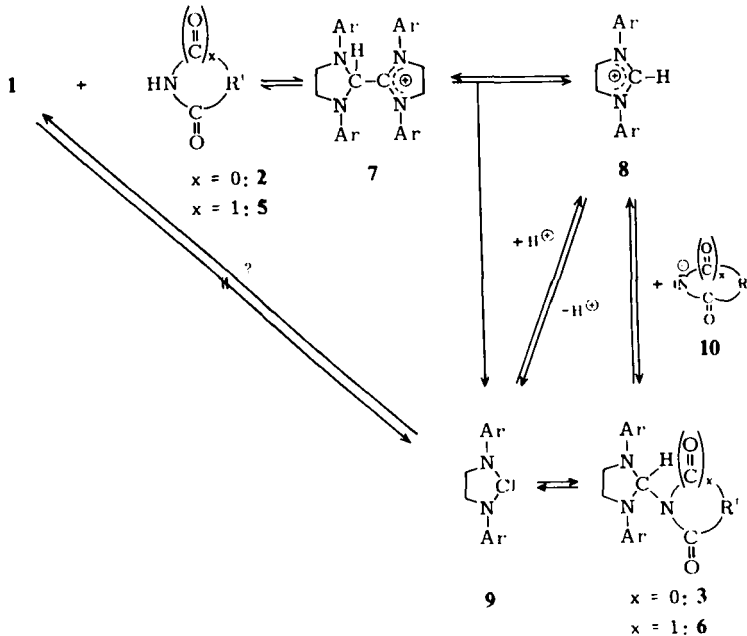
c) Methylenprotonen-, d) Methinprotonen-, e) olefinische Protonen des Tetrahydrophthalimidringes.

f) Methinproton am C-2 des Imidazolidinringes.

g) In [D<sub>2</sub>]Methylenchlorid.

h) Aromatische Protonen.

i) Olefinische Protonen.



2) Protonierung des Carbens **9** zum Imidazolium-Kation **8**. Dieser Schritt ist reversibel, wie H-D-Austauschversuche am C-2-Atom von Imidazolium-Salzen<sup>15)</sup> zeigen. **8** kann wiederum mit Lactamen oder Imiden (bzw. deren Anionen, zu **3** bzw. **6** reagieren.

Die Gesamtreaktion **1** + **2** (bzw. **5**) → **3** (bzw. **6**) verläuft reversibel: Erhitzt man **3a** oder **3g** 10 h bei 0.15 Torr auf 140–155°C, so findet Rückspaltung zu den Ausgangsprodukten statt (s. Experimenteller Teil).

Eine besondere Beachtung verdient der Hydrolysemechanismus der (Di)Acylaminoimidazolidine **3** bzw. **6**:

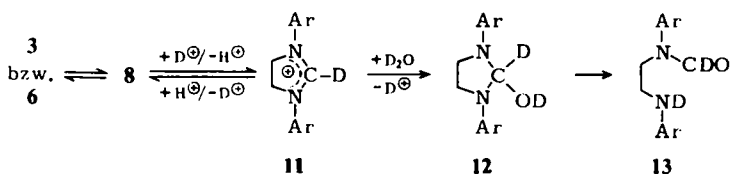
Während die Hydrolyse der 2-(Diacylamino)imidazolidine **6c, d** und **f**<sup>16)</sup> mit D<sub>2</sub>O in der Formylgruppe vollständig deuteriertes *N*-Formyl-1,2-bis(arylamino)äthan (**13**) liefert<sup>17)</sup>, ergibt die Hydrolyse der 2-(Monoacylamino)imidazolidine **3a, f** und **g** mit D<sub>2</sub>O nur teilweise deuteriertes **13**. Schüttelt man nämlich eine Lösung von **3a** in Deuteriochloroform mit D<sub>2</sub>O und überläßt die „Emulsion“ 140 h bei Raumtemperatur sich selbst, so zeigt das quantitativ gebildete *N*-Formylbis(arylamino)äthan **13** in der Formylgruppe einen Deuterierungsgrad von 75%. **3g** liefert unter den gleichen Bedin-

<sup>15)</sup> W. Hafferl, R. Lundin und L. J. Ingraham, *Biochemistry* **2**, 1298 (1963).

<sup>16)</sup> Die Hydrolyse wurde NMR-spektroskopisch verfolgt: Sie verläuft beim Schütteln einer CDCl<sub>3</sub>-Lösung im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur im Falle von **6c** und **f** innerhalb weniger Minuten, im Falle von **6d** innerhalb einer Woche vollständig. Zur Bestimmung des Deuterierungsgrades wurden die Integrale des Formylprotons und der Methylenprotonen der Bis(arylamino)äthan-Teilstruktur ausgewertet.

<sup>17)</sup> Bei der Hydrolyse der nicht acylierten Triaminomethanderivate (vgl. Lit.<sup>2)</sup>) mit D<sub>2</sub>O erhält man ebenfalls in der Formylgruppe vollständig deuteriertes *N*-Formyldianilinoäthan (**13**, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

ungen ein zu 50% in der Formylgruppe deuteriertes Hydrolyseprodukt 13. Dagegen verläuft die Hydrolyse von 3f innerhalb wenigen Minuten quantitativ unter Bildung eines zu über 80% deuterierten Produktes 13.



Da ein direkter H-D-Austausch sowohl am C-2-Atom des Imidazolidinringes in 3 oder 6<sup>b)</sup> als auch in der Formylgruppe von 4 ausgeschlossen werden kann, ergibt sich als Alternative der Weg über ein Imidazolium-Kation 8, das am C-2-Atom des Imidazolium-Ringes einem raschen H-D-Austausch unterliegt<sup>15)</sup>. Dabei scheint die Basizität des Anions für die Austauschgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle zu spielen<sup>18,19)</sup>. Das deuterierte Imidazolium-Kation 11 liefert in der Folgereaktion mit  $OD^{\ominus}$  das in der Formylgruppe deuterierte *N*-Formylbis(arylamino)äthan 13.

Je nachdem, wie vollständig der H-D-Austausch am Imidazolium-Kation 8 abläuft, beobachtet man partiellen bis vollständigen Deuterium-Einbau in der Formylgruppe.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte<sup>20)</sup> wurden im Heizblock ermittelt und sind unkorrigiert. IR-Spektren: Infrarot-Gitterspektrophotometer 521 bzw. NaCl-Spektrophotometer 157 der Firma Perkin Elmer; NMR-Spektren: Geräte T 60 bzw. A 60 der Firma Varian mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Alle Reaktionen wurden in absoluten Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der 2-(Acylamino)imidazolidine 3a–h* (Tab. 3): 10.0 mmol 1,1',3,3'-Tetraaryl-2,2'-biimidazolidinyliden 1<sup>21)</sup> und 20 mmol Lactam 2 werden in absol. Toluol oder Xylol bis zur klaren Lösung zum Sieden erhitzt. Man rührt 10 min bei Siedetemp. nach, kühlt auf 0°C, vervollständigt die Fällung gegebenenfalls durch Zusatz von Petroläther und saugt ab. Der Rückstand wird aus einem wasserfreien Lösungsmittel (s. Tab. 3) umkristallisiert.

*Hydrolyse von 3a zu N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (4)*: 2.00 g 3a werden in 10 ml Wasser 1 min zum Sieden erhitzt, wobei sich 4 flüssig abscheidet. Man kühlt und filtriert die nun feste organische Phase ab. Ausb. 1.52 g (98%), identisch mit einer authent. Probe<sup>22)</sup> (IR-Vergleich).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der 2-(Diacylamino)imidazolidine 6a–g* (Tab. 4): 10.0 mmol 1<sup>21)</sup> und 20.0 mmol Imid 5 werden in absol. Toluol bis zur klaren Lösung

<sup>18)</sup> A. C. Rochat und R. A. Olofson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3377.

<sup>19)</sup> Beim H-D-Austausch auf der Imidazolium-Stufe 8 → 11 wird ein Carben (bzw. Ylid) durchlaufen.

<sup>20)</sup> Die Mehrzahl der Verbindungen 3 und 6 zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein z. T. breites Schmelzintervall.

<sup>21)</sup> H.-W. Wanzlick, *Org. Syn.* **47**, 14 (1967), für 1a; H.-W. Wanzlick, F. Esser und H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **96**, 1208 (1963), für 1b und c.

Tab. 3. 2-(Acylamino)imidazolidine 3a-h

3	Lösungs- mittel	Reakt.- Zeit	Umkrist. aus	Aussehen	Schmp. <sup>20)</sup> [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
a	Toluol 10 ml	15 min	Toluol	farblose Kristalle	140—157	91	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (307.4)	Ber. 74.24 6.89 13.67 Gef. 74.2 6.9 13.8
b	Toluol 35 ml	10 min	Aceto- nitril	farblose Nädelchen	218—220	81	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (321.4)	Ber. 74.74 7.24 13.07 Gef. 74.6 7.1 12.9
c	Toluol 15 ml	2 h	Toluol	farblose Kristalle	183—184	91	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O (335.4)	Ber. 75.18 7.51 12.53 Gef. 75.2 7.5 12.4
d	Toluol 20 ml	7.5 h	Aceto- nitril	farblose Nädelchen	183—186	67 <sup>a)</sup>	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O (363.5)	Ber. 75.99 8.04 11.56 Gef. 75.9 8.1 11.6
e	Toluol 25 ml	14 h	Xylol	farblose Nadeln	184—209	92	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (391.5)	Ber. 79.76 5.41 10.74 Gef. 79.5 5.5 10.4
f	Xylol 20 ml	2 min	Toluol	farblose Kristalle	138—145 <sup>b)</sup>	98	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (357.4)	Ber. 73.93 5.36 11.76 Gef. 74.1 5.6 11.4
g	Toluol 20 ml	20 min	Toluol	farblose Nädelchen	194—203	95	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O (364.3)	Ber. 60.64 5.09 11.17 Gef. 60.7 5.1 11.1
h	Toluol 15 ml	90 min	---	fast farblose Kristalle	≈176 <sup>c)</sup>	27	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O (407.5)	Ber. 79.58 6.18 10.32 Gef. 79.8 6.1 10.2 <sup>d)</sup>

a) Ausbeute nach Umkristallisieren.

b) Die Schmelze erstarrt bei 146°C. Eine klare Schmelze wird erst wieder bei ≈230°C erhalten.

c) 3h wird bei ≈120°C orange, beginnt bei 176°C zu schmelzen, wird rot, erstarrt wieder unter Abgabe von Pyrrolidon und schmilzt endgültig bei 265°C (= Schmp. von 1c).

d) Rohprodukt.



Tab. 4. 2-(Dicylamino)imidazolidine 6a - g

6	Lösungs- mittel	Reakt.- Zeit (min)	Umkrist. aus	Aussehen	Schmp. <sup>20)</sup> [°C]	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
a	Toluol 20 ml	5	Toluol	farblose Kristalle	138—155	86	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (321.4)	Ber. 71.01 5.96 13.08 Gef. 71.5 5.8 13.1
b	Toluol 15 ml	5	Toluol	gelbe Kristalle	170—182	76	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (369.4)	Ber. 74.78 5.18 11.38 Gef. 74.6 5.4 11.3
c	Toluol 15 ml	15	Toluol	farblose Kristalle	142—147	72	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (373.4)	Ber. 73.97 6.21 11.25 Gef. 73.9 6.4 11.1
d	Toluol 15 ml	5	—	orangerote Kristalle	145—195 <sup>a)</sup>	88	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (388.2)	Ber. 58.77 3.90 10.83 Gef. 58.8 3.9 11.0 <sup>a)</sup>
e	Toluol 15 ml	10	Toluol	farblose Nadeln	178—185	92	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (390.3)	Ber. 58.47 4.39 10.77 Gef. 58.4 4.7 10.8
f	Toluol 15 ml	5	Toluol	gelbe Kristalle	200—221	82	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (438.3)	Ber. 63.02 3.91 9.58 Gef. 63.0 3.9 9.5
g	Toluol 15 ml	2	Toluol	farblose Kristalle	198—199	93	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (442.4)	Ber. 62.45 4.79 9.50 Gef. 62.7 4.8 9.4

a) Rohprodukt.

erhitzt. Man rührt 10 min bei Siedetemp. nach, kühlt auf 0°C, vervollständigt die Fällung gegebenenfalls durch Zusatz von Petroläther und saugt ab. Der Rückstand wird aus einem wasserfreien Lösungsmittel (siehe Tab. 4) umkristallisiert.

*Hydrolyse von 6b mit H<sub>2</sub>O zu 4:* 2.00 g **6b** werden in 15 ml 1 N NaOH 1 min zum Sieden erhitzt. Man kühlt, wobei die flüssige organische Phase erstarrt. Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen liefert 1.25 g (96%) **4**.

*Hydrolyse von 6b mit D<sub>2</sub>O zu 13 (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>):* 2.00 g **6b** werden in 10 ml D<sub>2</sub>O 1 min zum Sieden erhitzt. Man kühlt, filtriert und digeriert den Niederschlag mit Äther. Man erhält als Rückstand 0.25 g reines Monodeuteriophthalimid vom Schmp. 231–233°C. — IR (KBr): 2300, 2400 cm<sup>-1</sup>.

Entfernen des Lösungsmittels der Ätherphase liefert 1.3 g mit Monodeuteriophthalimid verunreinigtes **13** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Nach Behandeln des Rückstandes mit 1 N NaOH erhält man 1.1 g Monodeuterio-*N*-formyl-1,2-dianilinoäthan **13** (Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ND wurde gegen NH ausgetauscht).

Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle vom Schmp. 62–63°C. — MS: *m/e* 241 (M<sup>+</sup>), 119, 107, 106, 77.

*Umsetzung von 1a mit höheren Lactamen:* 4.44 g (10.0 mmol) 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-bimidazolidinyliden<sup>21)</sup> (**1a**) und 3.38 g (20.0 mmol) 10-Decanlactam („Caprinolactam“) werden in 30 ml absol. Xylol 11 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemp. filtriert man von 4.40 g unverändertem **1a** ab (IR-Vergleich). — 4.44 g (10.0 mmol) **1a** und 3.38 g (20.0 mmol) 10-Decanlactam werden in 30 ml absol. Dimethylformamid 10 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemp. saugt man von 3.80 g unverändertem **1a** ab.

4.44 g (10.0 mmol) **1a** und 3.94 g (20.0 mmol) 12-Dodecanlactam werden in 20 ml absol. Xylol 10 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Kühlen auf Raumtemp. saugt man von 4.30 g unverändertem **1a** ab.

*Thermolyse von 3a und g:* 196.0 mg **3a** werden 4 h auf 140°C/0.15 Torr und anschließend 6 h auf 155°C/0.15 Torr erhitzt. Dabei destilliert Pyrrolidon (IR-Vergleich) ab. Der Rückstand besteht aus 150.1 mg (ber. 141.5 mg) **1a**, das mit **3a** verunreinigt ist.

245.4 mg **3g** werden 4 h auf 140°C/0.15 Torr und anschließend 6 h auf 155°C/0.15 Torr erhitzt. Dabei destillieren bzw. sublimieren Pyrrolidon und *N*-Formyl-1,2-bis(4-chlorphenylamino)äthan (**4**, Ar = 4-Chlorphenyl)<sup>23)</sup> ab (IR-Vergleich). Als Rückstand erhält man 143.5 mg reines **1b**.

<sup>22)</sup> L. Jeanicke und E. Brode, Liebigs Ann. Chem. **624**, 120 (1959).

<sup>23)</sup> Durch geringfügige Hydrolyse von **3g** entstanden.