

Reaktionen mit Aziridinen, XV¹⁾

Amidoethylierung von Triarylmethanen und Diarylaminen mit 1-Acylaziridinen

Helmut Stamm* und Wolfgang Wiesert

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 20. April 1977

Durch Ringöffnung der 1-Acylaziridine **2a–d** mit Tritylnatrium (**1**) bzw. 2-Azatritylnatrium (**5**) lassen sich die *N*-Acyl-3,3,3-triphenylpropylamine **4a–d** bzw. die *N*-Acyl-3,3-diphenyl-3-(2-pyridyl)propylamine **7a–d** in guten Ausbeuten gewinnen. Werden die 1-Acylaziridine **2a, b**, deren Acylrest XCO einen nucleofugen Rest X besitzt, mit 2-Azatritylnatrium bei Raumtemperatur oder darüber umgesetzt, so entstehen Neben- und Folgeprodukte wie die Acylaminoethylverbindungen **11** und **16** und Harnstoffverbindungen $XCH_2CH_2NH-CO-NHCH_2CH_2Y$ (**13**, **14**, **15**). Die Natriumverbindungen von Diphenylamin bzw. Carbazol reagieren mit den Acylaziridinen **2b** bzw. **2a** analog.

Reactions with Aziridines, XV¹⁾

Amidoethylation of Triarylmethanes and Diarylamines with 1-Acylaziridines

The *N*-acyl-3,3,3-triphenylpropylamines **4a–d** and the *N*-acyl-3,3-diphenyl-3-(2-pyridyl)propylamines **7a–d** are obtained in good yields by ring opening of the 1-acylaziridines **2a–d** with tritylsodium (**1**) or 2-azatritylsodium (**5**), respectively. Side and secondary products such as the acylaminoethyl compounds **11** and **16** and the ureas $XCH_2CH_2NH-CO-NHCH_2CH_2Y$ (**13**, **14**, **15**) are formed, if the 1-acylaziridines **2a, b** with an acyl moiety XCO having a nucleofuge radical X react with azatritylsodium at room temperature or above. The sodium derivatives of diphenylamine and carbazole react analogously with the acylaziridines **2b** and **2a**.

A) Umsetzungen von Triphenylmethan

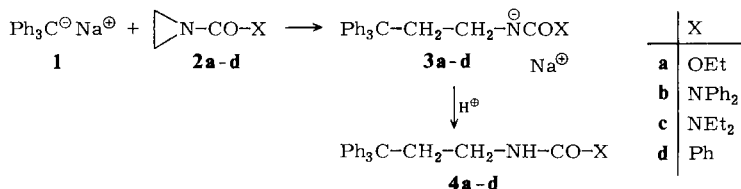
Als erstes Beispiel einer Ringöffnung eines 1-Acylaziridins durch ein Carbanion hat einer von uns früher die Synthese von *N*-Ethoxycarbonyl-3,3,3-triphenylpropylamin (**4a**) aus 1-(Ethoxycarbonyl)aziridin (**2a**) und Tritylnatrium in einer Ausbeute von 30% beschrieben²⁾. Hassner und Kascheres³⁾ haben später **4a** aus Trityllithium und **2a** in einer Ausbeute von 85% erhalten. Im Rahmen einer umfassenden Untersuchung über die Verwendbarkeit von 1-Acylaziridinen als Synthesewerkzeug, speziell für C–C-verknüpfende Synthesen, haben wir Tritylnatrium erneut mit **2a** und anderen 1-Acylaziridinen in Tetrahydrofuran umgesetzt. Wir haben dabei nunmehr für **4a** praktisch

¹⁾ XIV. Mittel.: H. Stamm, L. Schneider und V. Gailius, Arch. Pharmaz. (Weinheim, Ger.) **310**, 220 (1977). XIII. Mittel.: H. Stamm, L. Schneider und J. Budny, Chem. Ber. **108**, 2005 (1975).

²⁾ H. Stamm, Angew. Chem. **77**, 546 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 524 (1965).

³⁾ A. Hassner und A. Kascheres, Tetrahedron Lett. **1970**, 4623.

dieselbe Ausbeute erzielt wie *Hassner* und *Kascheres*, so daß sich in diesem Falle Natrium- und Lithiumverbindung gleich verhalten. Auch die neu verwendeten 1-Acylaziridine **2b–d** reagieren mit Tritylnatrium glatt und ebenso leicht wie **2a** zu den analogen Verbindungen **4b–d** (Tab. 1, Vers. 1–4).



Unsere Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß das Trityl-Anion mit aprotischen 1-Acylaziridinen unabhängig von der Struktur des Acylrestes praktisch ausschließlich unter Ringöffnung reagiert. Irgendein Anzeichen eines nucleophilen Angriffs an der Carbonylgruppe von **2a–d**^{4, 5, 3, 6)} haben wir nicht beobachtet. Das Tritylnatrium wurde wie früher bereits erwähnt²⁾ aus Tritan und einem der leicht zugänglichen aromatischen Radikal-Anionen hergestellt⁷⁾, eine im Vergleich zu den sonst üblichen Methoden⁸⁾ technisch einfache und zuverlässige Methode. Die spätere Entfernung der damit „eingeschleppten“ Kohlenwasserstoffe macht keine Schwierigkeit.

Bei der Umsetzung von **2b** mit **1** war das erwartete Produkt **4b** begleitet von einer sehr geringen Menge eines weiteren Produktes, das sich durch den Molekül-Ion-Peak ($m/e = 407$) im Massenspektrum und durch DC-Vergleich mit unabhängig hergestelltem Material als **11** erwies. Strukturbeweis und Bildungsweg dieses unerwarteten Produktes werden im Zusammenhang mit den Umsetzungen des Azatritylnatriums **5** dargelegt.

B) Umsetzungen von Diphenyl-2-pyridylmethan

Nach der sehr glatten Reaktion des Trityl-Anions haben wir die Umsetzung auf ein anderes Triarylmethan übertragen, u. a. auch im Hinblick auf interessante pharmakologische Eigenschaften einiger Triarylpropyl-Verbindungen^{8, 9)}. Das hierzu ausgesuchte „2-Azatritylnatrium“ (**5**) reagiert langsamer als **1**, und je nach den Versuchsbedingungen werden Folgereaktionen der anionischen Primärprodukte **6a, b** beobachtet. Diese Folgereaktionen treten nur ein, wenn der Rest X leicht als Anion (**9a, b**) eliminiert werden kann: X = C₂H₅O, (C₆H₅)₂N. Gegen eine primäre Carbonylreaktion⁶⁾ an Stelle von Folgereaktionen in diesen Fällen sprechen drei Argumente: daß gerade mit dem sperrigen Rest (C₆H₅)₂N die unerwarteten Produkte besonders leicht entstehen, daß Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionsdauer die Entstehung dieser Produkte begünstigen und schließlich, daß einige Produkte (**13, 14, 15**) wohl nur über eine derartige Folgereaktion entstanden sein können.

⁴⁾ H. Stamm und G. Führling, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1937.

⁵⁾ H. Stamm, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1205.

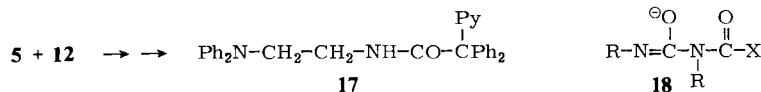
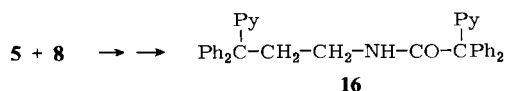
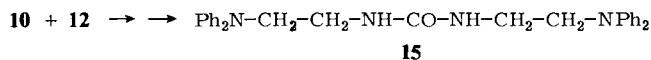
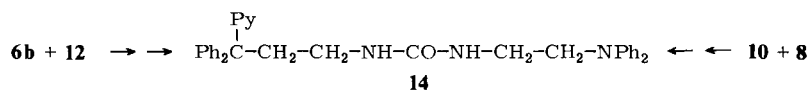
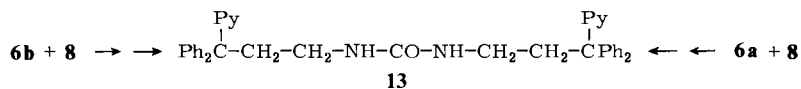
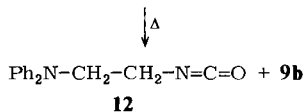
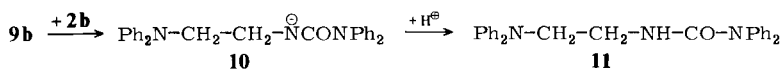
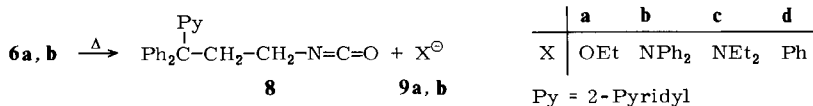
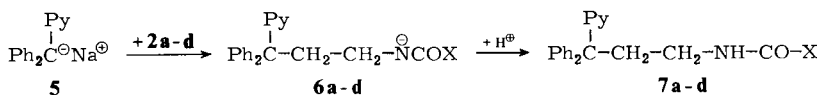
⁶⁾ H. Stamm und L. Schneider, *Chem. Ber.* **107**, 2870 (1970).

⁷⁾ L. Horner und A. Güsten, *Liebigs Ann. Chem.* **652**, 99 (1962).

⁸⁾ O. Martensson und E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **19**, 711 (1965).

⁹⁾ G. L. Regnier, R. J. Cassevari, J. C. Le Douarec, S. Holstorp und J. Daussy, *J. Med. Chem.* **15**, 295 (1972).

Die teilweise recht überraschenden Resultate dieser Umsetzungen sind ebenfalls in Tab. 1 wiedergegeben (Vers. 5–12). Mit den Tritylnatrium-Reaktionen vergleichbare Resultate bei der Umsetzung von Azatrylnatrium mit den Acylaziridinen **2a** und **b** konnten nur dann erhalten werden, wenn die Umsetzungstemperatur 0°C nicht längere Zeit überschritten wurde. Bei höheren Temperaturen wurde die bunteste Produktpalette bei den Umsetzungen von **5** mit **2b** erhalten, die deshalb und wegen der damit verbundenen „Vollzähligkeit“ der nachgewiesenen Produkte zuerst besprochen wird (Tab. 1, Vers. 8–10).



Tab. 1. Umsetzungen der Triarylnatrium-Verbindungen **1** und **5** mit den Acylaziridinen **2a-d**

Versuch	vorgelegt	von	Zugabe Zeit und Temp.	weitere Umsetzung	Produkte (% in Klammern = Rohausbeute)
1	1 in THF	2a	5 min 20°C	4 h 20°C	84% 4a
2	1 in THF	2b in THF	10 min -5°C	2 h 0°C 1 h bis 20°C ^{a)}	74% 4b , Spur 11 ^{a)}
3	1 in THF	2c	5 min 20°C	4 h 20°C	89% 4c
4	1 in THF	2d in THF	15 min 20°C	12 h 20°C	89% 4d
5	5 in THF	2a in THF	10 min 0°C	2 h -5°C bis +5°C 0.5 h bis +20°C	80% 7a , 13
6	5 in THF	2a in THF	1 min 20°C	20 min 20°C 24 h Sieden	18% 13
7	5 in PhCH ₃	2a	0.5 min 110°C	24 h Sieden	28% 16
8	5 in THF	2b in THF	10 min 0°C	2 h -5 bis +5°C 0.5 h bis 20°C	80% 7b , 10% 11 sowie Spuren (DC) an 13 , 14 , 15 und 16 , vielleicht 17 (?)
9	5 in THF	2b in THF	2-5 min 20°C	20 min 20°C 24 h Sieden	11% (19%) 13 , 20% (26%) 14 , 32% (49%) 15 sowie Spuren (DC) an 11 , 7b und 16 , vielleicht 17 (?), ferner Diphenylamin
10	5 in PhCH ₃	2b	10 s 110°C	schnell auf 30°C gekühlt durch Zusatz von PhCH ₃ , dann 10 min 40°C	42% 7b , 10% 11 sowie Spuren (DC) an 13 , 14 , 15 und 16 , vielleicht 17 (?)
11	5 in THF	2c in THF	1 min 20°C	20 min 20°C 24 h Sieden	73% 7c
12	5 in THF	2d in THF	10 min 20°C	2 h 20°C	86% 7d

^{a)} Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn Zugabe des Acylaziridins und die weitere Umsetzung bei Raumtemperatur erfolgten.

Bei Umsetzung unter Kühlung (Vers. 8, Tab. 1) konnte aus Azatrylnatrium und **2b** das erwartete Produkt **7b** zu 80% erhalten werden, daneben aber noch 10% **11**, das aus einer nucleophilen Ringöffnung des Acylaziridins **2b** durch das Diphenylamin-Anion (**9b**) hervorgegangen sein muß. Wie aber hatte sich das ursprünglich ja nicht vorhandene Amin-Anion **9b** gebildet? Die zwangloseste Erklärung, die auch noch die Bildung anderer, anschließend zu besprechender Sekundärprodukte verständlich macht, ist ein thermisch begünstigtes Dissoziationsgleichgewicht des Primärproduktes **6b** zu **9b** und dem Isocyanat **8**.

Das auf jeden Fall in der Reaktionsmischung bis zur Aufarbeitung vorliegende Anion **10** der dann isolierten Verbindung **11** muß natürlich genauso dissoziieren wie **6b**. Damit wären in der Reaktionslösung außer dem Acylaziridin **2b** noch zwei weitere Elektrophile, nämlich die Isocyanate **8** und **12**, vorhanden. Alle drei Elektrophile sollten sich im Prinzip mit allen vorhandenen Nucleophilen, d. h. allen vorhandenen Anionen, kombinieren können: mit **5**, **6b** und **10**. Reaktion von **2b** mit **5** ist die Primärreaktion. Reaktionen von Acylaziridinen mit Carbonamid-Anionen laufen anscheinend verhältnismäßig langsam ab und sind daher weder von uns noch von anderen bisher bemerkt worden. Daher konnten wir auch entsprechende Produkte aus **2b** und **6b** oder **10** bisher nicht nachweisen, wenn auch das Auftreten geringer Mengen derartiger Produkte bei unseren Umsetzungen nicht auszuschließen ist.

Kombination der Isocyanate **8** und **12** mit **5** sollte zu den Endprodukten **16** und **17** führen. Von diesen ist **16** durch DC-Vergleich mit authentischem Material (aus Vers. 7, Tab. 1) eindeutig bei allen drei Umsetzungen von **2b** (Vers. 8–10, Tab. 1) in Spuren nachgewiesen und **17**, von dem kein authentisches Material vorlag, durch das Laufverhalten^{*)} einer ebenfalls spurenhaf auftretenden Verbindung wahrscheinlich gemacht worden.

Das zunächst völlig überraschende Auftreten der Harnstoffverbindungen **13–15** vor allem nach längerem Erhitzen der Reaktionsmischung (Vers. 9, Tab. 1) verstehen wir als Endresultat der Reaktion von **6b** mit den Isocyanaten **8** und **12** bzw. der Reaktion von **10** mit **8** und **12**, jeweils über ein Addukt der allgemeinen Struktur **18**. Man kann sich für **18** leicht eine chelatartige Bindung des Kations vorstellen. Die Bildung eines derartigen Chelats ist vielleicht die treibende Kraft der ganzen Reaktionsfolge. Andere Mechanismen (direkte Reaktion von zwei Harnstoff-Anionen miteinander, Dimerisierung oder partielle Hydrolyse der Isocyanate) für die Bildung der Harnstoffe **13–15** scheinen uns weniger gut zu passen.

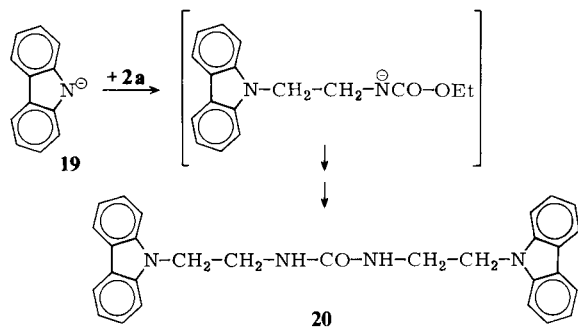
Eine Voraussetzung für die Bildung größerer Mengen an den Sekundärprodukten **11**, **14** und **15** und damit an deren gemeinsamer Vorstufe **10** muß aber eine verhältnismäßig langsame Primärreaktion zwischen dem Carbanion **5** und dem Acylaziridin sein. Tatsächlich reagiert **5** langsamer als Tritylnatrium (**1**), wie sich am Verschwinden der für beide Carbanionen typischen Rotfärbung feststellen läßt. Das Tritylanion läßt sich bei 20°C direkt mit der Lösung eines Acylaziridins auf Entfärbung (Umschlag nach gelb) titrieren, beim Azatrylanion **5** muß man dagegen unter gleichen Bedingungen auf diesen Farbumschlag längere Zeit (ca. 20 Minuten) warten. Diese sehr schnelle Reaktion des Trityl-Anions **1** mit **2b** läßt dem erst über die Folgereaktion $3b \rightleftharpoons 9b + \text{Isocyanat}$

^{*)} R_f -Wert größer als der von **11**. Allgemein wandert eine Verbindung mit Azatrylrest höher als die analoge Verbindung mit Diphenylaminrest. — Der betreffende Fleck verfärbt sich nach ein bis zwei Tagen wie alle Diphenylamine.

gebildeten Diphenylamin-Anion **9b** kaum eine Chance zur Reaktion mit dem Acylaziridin: **11** tritt nur als Verunreinigung auf, und weitere Produkte sind nicht aufzufinden (Vers. 2, Tab. 1). Dagegen kann **9b** offensichtlich recht erfolgreich mit **5** um das Acylaziridin **2b** konkurrieren, vor allem bei höherer Temperatur. Eine Berechnung nach unseren reaktionsmechanistischen Vorstellungen ergibt aus den Rohausbeuten von Versuch 9 (Tab. 1), daß 62% des Acylaziridins **2b** durch das Amin-Anion **9b** und 32% durch das Carbanion **5** geöffnet worden sein müssen. Bei tieferer Temperatur (Vers. 8, Tab. 1) betragen die entsprechenden Anteile immerhin 10 und 80%. Die Dissoziation der Harnstoff-Anionen **6b** und **10** muß dabei stärker temperaturabhängig sein als die Primärreaktion.

Das Acylaziridin **2a** besitzt ebenfalls eine gute nucleofuge Gruppe X und verhält sich daher ähnlich **2b**, wenn es bei erhöhter Temperatur mit **5** umgesetzt wird. Wir haben hier die Reaktionsgemische nicht so eingehend untersucht wie bei **2b**, doch ist der gleiche Trend zu Sekundärreaktionen auch hier erkennbar, und es fielen dieselben X-freien Sekundärprodukte **13** und **16** an (Vers. 5–7, Tab. 1).

Die beiden Acylaziridine **2c, d**, deren Rest X nicht nucleofug ist (als Anion X^{\ominus}), verhalten sich **5** gegenüber wie ursprünglich erwartet und liefern selbst nach Erwärmen Primärprodukte in guten Ausbeuten (Vers. 11–12, Tab. 1).



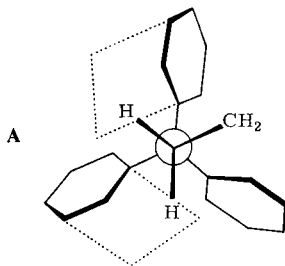
Die oben indirekt nachgewiesene Ringöffnung eines *N*-Acylaziridins durch ein Amin-Anion (**9b**) bedarf einer weiteren Diskussion. *Hassner* und *Kascheres*³⁾ berichteten, daß Amin-Anionen (als Lithiumverbindungen) mit dem Acylaziridin **2a** ausschließlich unter Carbonylgriff reagieren, und zwar auch das Diisopropylamid, das sterisch genauso anspruchsvoll ist wie **9b**. Nun ist **9b** aber sicher ein erheblich weiches Nucleophil als die von *Hassner* und *Kascheres* verwendeten Amin-Anionen und sollte sich daher abweichend verhalten können in Anlehnung an ähnliche Befunde dieser Autoren mit Carbanionen. Zudem ist **2b**, bei dem wir die diskutierte Ringöffnung fanden, aus sterischen Gründen viel weniger einem Carbonylgriff zugänglich als **2a**⁶⁾. Wir haben trotzdem in einem gesonderten Versuch eine Überprüfung vorgenommen und konnten dabei tatsächlich aus Natrium-diphenylamid ($Na \cdot 9b$) und **2b** in siedendem THF 49% **11** einfach durch Kristallisation gewinnen. Laut DC war dabei (außer einer Reihe weiterer nicht identifizierter Substanzen) auch die Verbindung **15** entstanden. Aus einer ähnlichen Umsetzung von Carbazolnatrium ($Na \cdot 19$) mit **2a** konnte die zu **15** analoge Verbindung **20** ebenfalls einfach durch Kristallisation gewonnen werden (30%). Damit

zeigte sich der weiche Charakter des Nucleophils als entscheidend für die Bevorzugung der Ringöffnung gegenüber der Carbonylreaktion, indem bei einem genügend weichen Nucleophil auf die Abschirmung der Carbonylgruppe des Acylaziridins verzichtet werden kann (vgl. auch Lit. ⁶⁾).

C) Spektroskopische Daten und Strukturbeweise

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) waren für die Strukturaufklärung der unerwarteten Sekundärprodukte von großer Bedeutung. Ein wesentliches und ganz charakteristisches Merkmal ist der Verschiebungswert der dem Trityl- bzw. Azatrylrest benachbarten Methylenprotonen, was sich zuerst bei den erwarteten Primärprodukten **4a–d** und **7a–d** zeigte. Für eine beidseitig an sp³-Kohlenstoffatome gebundene Methylengruppe liegt der Verschiebungswert von δ ca. 2.9 bei ungewöhnlich niedrigem Feld. Bei **4a–c** und **7a–c** fällt das Resonanzsignal dieser Gruppe praktisch zusammen mit dem der Amidmethylengruppe, wodurch sich für die CH₂CH₂-Gruppierung ein völlig unerwartetes Spektrum ergibt. Nur bei den Benzoylverbindungen **4d** und **7d** sowie bei **16** sind die beiden Methylenmultipletts etwas getrennt, weil hier das N–CH₂-Multiplett stärker tieffeldverschoben ist.

Betrachtungen an Molekülmodellen, vor allem am Kalottenmodell, bringen die Erklärung für den ungewöhnlichen Verschiebungswert. Die Propellerkonformationen des Tritylrestes führen dazu, daß jedes Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe meistens direkt oder fast in der Ebene eines der drei Aromaten liegt und daher dessen Ringstromeffekt unterworfen ist (A).



Da die Ursache der ungewöhnlichen Verschiebung nicht auf verminderter Elektronendichte beruht, sind auch die Verschiebungswerte der benachbarten NCH₂-Gruppe normal. Ist aber der Trityl- bzw. Azatrylrest durch die Diphenylaminogruppe ersetzt wie in **11**, wird dagegen das Amidmethylen-signal induktiv zu etwas tieferem Feld verschoben als bei den anderen Amidmethylengruppen.

Entsprechend diesem spektroskopischen Verhalten der „einfachen“ Verbindungen **4a–d**, **7a–d**, **11** und **16** sind auch die Spektren der längerkettigen Harnstoffe **13**, **14**, **15** und **20** aufgebaut: Die Azatrylethyl-Gruppe ist deutlich von der Diphenylaminoethyl-Gruppe zu unterscheiden. Die symmetrische Struktur von **13**, **15** und **20** folgt jeweils schon aus der Linienarmut des Aliphatenbereiches der betreffenden Spektren. Das Spektrum von **14** enthält die betreffenden Teile der Spektren von **13** und **15** nebeneinander. Diese Spektren von **13**, **14** und **15** schließen zunächst erwogene isomere Strukturen aus.

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren der *N*-Acylaminoethyl-Derivate von Tritan, Azatritan, Diphenylamin und Carbazol **4a–d**, **7a–d**, **11**, **16** und der Harnstoffverbindungen **13**, **14**, **15** und **20** (in CDCl_3 gegen TMS intern, δ)

	$\text{Y}^a)$ — CH_2 — CH_2 — $\text{NH} - \text{CO} - \text{X}$		
4a	7.07–7.50 m (s 7.27)	2.73–3.03 m (fast s 2.85)	6.13 s breit 4.10 q 1.20 t $J = 7.2 \text{ Hz}$
4b	7.00–7.50 m (s 7.27)	2.70–3.14 m (fast s 2.91)	4.39 s breit 7.00–7.50 m NPh ₂
4c	7.04–7.50 m (s 7.30 > s 7.27)	7.04–7.50 m 2.76 bis ca. 3.25 (fast s 2.97)	4.10 t breit 3.14 q 1.03 t $J = 7.1 \text{ Hz}$
4d	6.88–7.82 m (darin s 7.32)	2.65–3.06 m ^{e)} 3.06–3.48 ^{e)}	6.88–7.42 Ph $J = 7.32$
7a	6.90–7.70 m (s 7.24)	2.80–3.20 m (fast s 2.96)	4.93 s breit 4.07 q 1.20 t $J = 7.2 \text{ Hz}$
7b	8.35–8.55 m 6.80–7.70 m (s 7.26)	2.78–3.25 m	6.80–7.70 m NPh ₂ (s 7.26)
7c	8.16–8.35 m 6.85–7.70 m (s 7.27)	2.90 bis ca. 3.3 m (fast s 3.03)	4.80 s breit 3.14 q 1.06 t $J = 7.1 \text{ Hz}$
7d	8.35–8.55 m 6.90–7.70 m (s 7.40)	2.86–3.58 m (2 t ineinandergreifend)	6.90–7.70 m Ph (s 7.40)
16	8.35–8.55 m 6.70–7.55 m (s 7.20)	2.73–3.02 m 3.02–3.34 m	9.40 t breit J ca. 4 Hz 6.70–7.55 m CPh ₂ Py (s 7.20)
11	8.35–8.55 m 6.75–7.55 m (s 7.00 und 7.24)	3.26–3.70 m 3.70–4.10 m	8.35–8.55 m 6.75–7.55 m NPh ₂ (s 7.00 und 7.24)

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Y ^{a)} ———— CH ₂ ———— CH ₂ ———— NH — CO — NH ———— CH ₂ ———— Z ^{b)}	
13	6.90 — 7.75 m (s 7.28) 8.35 — 8.55 m 6.70 — 7.90 m (s 7.10 und 7.17)	2.98 s breit 3.22 — 3.76 m (t-förmig)
14		3.76 — 4.17 m (t-förmig)
15	6.75 — 7.50 m (s 7.05 und 7.25) 6.94 — 7.60 m 7.80 — 8.28 m	3.58 — 4.00 m (t-förmig) 2.94 — 3.34 m
20		3.94 — 4.34 m
		7.75 s breit
		4.80 s breit und ca. 4.0
		4.55 t breit J ca. 4 Hz
		?
		identisch mit linker Seite
		2.78 s breit 6.70 — 7.90 m (s 7.10 und 7.17) 8.03 — 8.27 m
		identisch mit linker Seite
		identisch mit linker Seite

a) Y = CPh₂ für 4a-d; Y = CPh₂Py für 7a-d und 13; Y = NPh₂ für 11, 14 und 15; Y = 9-Carbazolyl für 20.

b) Z = CPh₂Py für 14.

c) Das Multiplett bei 3.06 — 3.48 ppm wird durch Entkoppeln von NH (6.04 ppm) dem Multiplett bei 2.65 — 3.06 ppm angepaßt, so daß beide CH₂-Multipletts symmetrisch zueinander werden und damit ein AA'BB'-System anzeigen.

Tab. 2. Schmelzpunkte, Analysen und IR-Daten der untersuchten Verbindungen

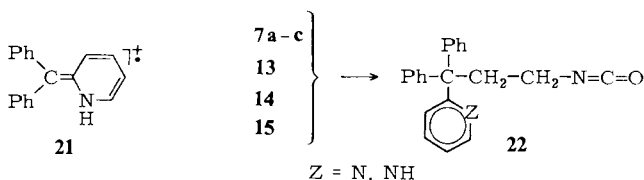
Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			ν_{NH}	IR (KBr) (cm^{-1})	
		C	H	N		Amid I	Amid II
128 (C ^a)	C ₂₄ H ₂₅ N ₂ O ₂ (359.5)	Ber. 80.19 Gef. 80.13	7.01 7.05	3.90 3.90	3310, 3060	1711, 1707 1687, 1657	1542
133–134					3320 3460 ^b	1715 sh, 1691 1727 ^b	1537 1509 ^b
196–202	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ O (482.6)	Ber. 84.62 Gef. 84.49	6.27 6.34	5.80 5.75	3330, 3070	1662 sh, 1658	1520, 1500
182–183	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O (386.5)	Ber. 80.79 Gef. 80.65	7.82 7.94	7.25 7.27	3330, 3060	1628 sh, 1619	1546 sh, 1532
199–200	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ O (391.5)	Ber. 85.90 Gef. 86.20	6.44 6.57	3.58 3.74	3285, 3070	1630	1543
140–141	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ (360.4)	Ber. 76.64 Gef. 76.53	6.71 6.47	7.77 7.85	3310, 3070	1708, 1681	1540
		Ber. 76.90 Gef. 76.90	6.56 6.56	7.68			
184	C ₃₃ H ₂₉ N ₃ O (483.6)	Ber. 81.96 Gef. 81.87	6.04 6.04	8.69 8.65	3320, 3070	1648	1512
157	C ₂₅ H ₂₉ N ₃ O (387.5)	Ber. 77.48 Gef. 77.27	7.55 7.49	10.84 10.99	3325, 3060	1619	1536
190–191 (ab 184 Sublimation)	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O (392.5)	Ber. 82.62 Gef. 82.97	6.16 6.18	7.14 7.04	3425, 3070	1656	1525
168	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ O (407.2)	Ber. 79.58 Gef. 79.24	6.18 6.20	10.31 10.34	3360, 3060	1656, 1647 sh	1516 sh, 1502 sh
215	C ₄₁ H ₃₈ N ₄ O (602.8)	Ber. 81.69 Gef. 81.50	6.35 6.45	9.30 9.29	3295, 3235	1671	1575
		Gef. 81.51	6.42	9.21			
135	C ₃₅ H ₃₂ N ₄ O (526.7)	Ber. 79.82 Gef. 79.56	6.51 6.45	10.64 10.62	3280, 3220 3205 sh, 3070	1663	1559, 1570
173	C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O (450.5)	Ber. 77.30 Gef. 77.29	6.77 6.73	12.44 12.33	3335, 3065	1616	1500 sh
		Gef. 77.50	6.88	12.32			
245	C ₃₉ H ₃₃ N ₃ O (559.7)	Ber. 83.69 Gef. 83.74	5.94 6.02	7.51 7.53	3240, 3070	1661, 1653 sh 1643 sh	1533
262–264	C ₂₉ H ₂₆ N ₄ O	Ber. 78.00 Gef. 78.05	5.87 5.84	12.55 12.53	3345, 3060	1627	1542

a) Zwei Modifikationen von 4a. Vgl. Lit. 2)

b) IR in CCl₄, für beide Modifikationen übereinstimmend.

Eine 3,3-Diphenylureidogruppe in den Verbindungen **14** und **15** wird auch durch die normale Lage der Amid-II-Bande⁶⁾ der IR-Spektren ausgeschlossen. Im übrigen zeigen die IR-Spektren (Tab. 3) aller Verbindungen keine hervorstechenden Besonderheiten. Auffällig ist höchstens, daß die Amidgruppe von **7d** anscheinend auch im Kristall monomer vorliegt.

In den Massenspektren war das Molekül-Ion bei den niedermolekularen Verbindungen **4a–d**, **7a–d**, **11** und **16** schwach aber deutlich nachweisbar (1–5% rel. Int.), bei den längerkettigen Verbindungen **13–15** (Einlaßtemperaturen 160–210°C) war der entsprechende Peak kaum vom Untergrund zu unterscheiden. Eine Diphenylaminoethyl-Gruppe (bei **11**, **14** und **15**) liefert $m/e = 182$ ($\text{Ph}_2\text{NCH}_2^+$) als Basispeak (andere Peaks $\leq 30\%$). Bei **4b** und **7b** macht die 3,3-Diphenylureidogruppe $m/e = 169$ (Ph_2NH^+) zum Basispeak (bei **11** 44%). Davon abgesehen zeigen die Tritylverbindungen den Basispeak (**4b** 90%) bei $m/e = 243$ (Trityl-Ion) und den zweitstärksten Peak bei $m/e = 165$ (Fluorenyl⁺). Bei den Azatritylverbindungen werden die drei intensivsten Peaks (41 bis 100%) von $m/e = 245$ (**21**¹⁰⁾), 258 (Diphenylvinylpyridinium-Ion?) und 167 (Azafluoren?) gebildet, bei **7b** und **14** natürlich weniger intensiv. In den Intensitäten folgt dann dichtauf $m/e = 244$ (Azatrityl-Ion). Die Amidgruppierung aller Azatritylverbindungen geht bei nucleofugem X^- unter Eliminierung von X bzw. HX in eine Isocyanatgruppe über (**22**, meist schwache Peaks bei $m/e = 314$ und 315). Bei **11** und **14** deuten Peaks bei $m/e = 238$ eine entsprechende Eliminierung zum Diphenylaminoethylisocyanat an.



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und ganz besonders der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektrometer 257 und 325 der Firma Perkin-Elmer, NMR-Spektrometer T 60 der Firma Varian, Massenspektrometer MAT 311 der Firma Varian, Schmelzpunktmikroskop nach Kofler.

THF wurde über Natrium und Kalium solange unter Rückfluß erhitzt, bis zugesetztes Benzophenon das THF anhaltend blau färbte. Alle Umsetzungen in THF wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde handelsüblicher Reinst- oder Rein-Stickstoff durch Trockentürme mit Kieselgel (Blaugel) und Diphosphorpentoxid (auf Kieselgur) und dann durch ein oder zwei Waschflaschen mit einer Lösung von Biphenylnatrium in THF geleitet. Für die DC-Untersuchungen wurden Kieselgel Merck $\text{HF}_{2,54}$ bzw. entsprechende Fertigplatten verwendet, für die Säulenchromatographie Kieselgel Merck der Korngröße 0,2–0,5 mm.

Schmelzpunkte, Analysen und IR-Daten der dargestellten Verbindungen enthält Tab. 3.

(3,3,3-Triphenylpropyl)carbamidsäure-ethylester (**4a**)²⁾: 2,30 g (100 mmol) Natrium in kleinen Stücken wurden in einer Lösung von 16,9 g (110 mmol) Biphenyl in 100 ml THF 4 h langsam gerührt. Anschließendes Einfließenlassen einer Lösung von 24,4 g (100 mmol) Triphenylmethan

¹⁰⁾ M. Y. Sheikh, A. M. Duffield und C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 260 (1968); K. D. Berlin und R. D. Shupe, ebenda **2**, 447 (1969).

in 50 ml THF färbte die vorher dunkelblaue Lösung dunkelrot. Nach 2 stdg. Weiterrühren wurden 11.5 g (100 mmol) **2a** während etwa 5 min zugetropft. Nach weiterem 4stdg. Rühren wurde im Rotationsverdampfer schonend eingedampft, der Rückstand mit Petrolether ausgewaschen, in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser neutral gewaschen, eingedampft und aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 30.1 g (84%).

1,1-Diphenyl-3-(3,3,3-triphenylpropyl)harnstoff (4b): 1.15 g (25 mmol) Natriumdispersion (50proz. in Hartparaffin) wurden in einer Lösung von 3.86 g (25 mmol) Biphenyl in 120 ml THF 5 h langsam gerührt. Nach Einfließenlassen einer Lösung von 6.10 g (25 mmol) Triphenylmethan in 30 ml THF nahm die Lösung nur eine schmutzig-grüne Farbe an, wodurch die Unvollständigkeit der Metallierungsreaktion angezeigt wurde. Daher wurde über Nacht weitergerührt. Am nächsten Tag wurde in die dunkelrote Lösung bei -5°C unter Rühren während etwa 10 min eine Lösung von 5.95 g (25 mmol) **2b** in 30 ml THF getropft. Gegen Ende schlug die Farbe der Lösung nach orangebraun um. Die Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt, dann innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmt. Anschließend wurden etwa 20 ml Wasser zugesetzt und die Lösung im Rotationsverdampfer schonend vom THF befreit. Man nahm in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral, dampfte wieder ein, wusch gründlich mit Petrolether und kristallisierte aus Ethylacetat um. Ausb. 6.43 g (53%). Einengen der Mutterlauge lieferte weitere 2.50 g (weitere 21%).

1,1-Diethyl-3-(3,3,3-triphenylpropyl)harnstoff (4c): Analog der Herstellung von **4a** wurden 12.2 g (50 mmol) Triphenylmethan und 7.10 g (50 mmol) **2c** umgesetzt. Der nach Eindampfen der neutral gewaschenen Dichlormethanlösung hinterbleibende Rückstand wurde aus Xylol umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (89%).

N-(3,3,3-Triphenylpropyl)benzamid (4d): 2.30 g Natriumdispersion (50proz. in Hartparaffin) wurden in einer Lösung von 7.7 g (50 mmol) Biphenyl in 200 ml THF 15 min gerührt. Nach Einfließenlassen einer Lösung von 12.3 g (50 mmol) Triphenylmethan in 20 ml THF wurde weitere 4 h gerührt, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Anschließend wurde eine Lösung von 7.30 g (50 mmol) **2d** in ca. 20 ml THF während 15 min zugetropft. Vorzeitige Entfärbung zeigte an, daß noch nicht alles Triphenylmethan metalliert war. Daher wurde die Lösung weitere 12 h gerührt. Nach Zugabe von etwa 10 ml Ethanol wurde im Rotationsverdampfer schonend eingedampft. Der nach Benzaldehyd riechende Rückstand wurde mit Dichlormethan und Wasser bis zum Lösen geschüttelt. Der beim Eindampfen der Dichlormethanlösung hinterbleibende Rückstand wurde mit Petrolether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (89%).

Umsetzungen von Diphenyl-2-pyridylmethylnatrium („Azatritylnatrium“) (5) mit N-Ethoxycarbonylaziridin (2a)

a) Versuch 5, Tab. 1: *3,3-Diphenyl-3-(2-pyridyl)propylcarbamidsäure-ethylester (7a)*: In eine nach 14 h Rühren von 7.71 g (50 mmol) Biphenyl und 2.30 g (50 mmol) Natriumdispersion (50proz. in Hartparaffin) in 120 ml THF erhaltene Lösung ließ man unter Rühren eine Lösung von 12.25 g (50 mmol) Diphenyl(2-pyridyl)methan in 60 ml THF einfließen, wobei sich die intensiv blaue Lösung rot färbte. Nach 2stdg. Abkühlen auf 0°C ließ man während 10 min unter Rühren eine Lösung von 5.75 g (50 mmol) **2a** in 20 ml THF eintropfen. Die Rotfärbung ging erst nach anschließendem 2stdg. Rühren bei -5 bis $+5^{\circ}\text{C}$ in ein schmutziges Braunorange über. Danach ließ man auf Raumtemp. erwärmen (innerhalb 30 min), dampfte nach Zugabe von 50 ml Wasser im Rotationsverdampfer ein, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral, dampfte wieder ein und wusch mit Petrolether. Der in Petrolether unlösliche Rückstand wurde mit ca. 75 ml Ethylacetat digeriert, wobei 8.97 g (49%) **7a** zurückblieben. DC-Vergleich (Benzol/Dichlormethan/Ether 1:1:1) der Ethylacetat-Mutterlauge zeigte neben **7a** und **13** geringe Mengen nicht identifizierter Substanzen, aber kein **16**, an. Die Mutterlauge wurde einge-

dampft. 3.50 g des Eindampfrückstandes (7.63 g) wurden über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 60 cm hoch) chromatographiert, wobei zuerst mit Benzol und mit Dichlormethan die wenig polaren Begleitstoffe und dann mit Ethylacetat 2.54 g (umgerechnet auf den gesamten Rückstand 30%) **7a** eluiert wurden. Eluieren mit Ethanol lieferte 0.35 g eines Gemisches aus **7a** und **13**.

b) Versuch 6, Tab. 1: *1,3-Bis[3,3-diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]harnstoff* (**13**): Zu einer wie unter a) hergestellten Lösung von 50 mmol **5** in 170 ml THF wurde nach 4 h unter Rühren rasch (1 min) eine Lösung von 5.75 g (50 mmol) **2a** in 20 ml THF gegeben. Bei fortgesetztem Rühren wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer wusch man den Rückstand dreimal mit Petrolether, nahm in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral und dampfte wieder ein. Von dem verbleibenden Rückstand (14.26 g) wurden 3.00 g über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 50 cm hoch) nacheinander mit Benzol und Dichlormethan chromatographiert. Die letzten Dichlormethanfraktionen enthielten laut DC **13**. Eine dieser Fraktionen ergab durch Umkristallisieren aus Ethylacetat 0.572 g (auf den gesamten Rückstand umgerechnet 18%) **13**.

c) Versuch 7, Tab. 1: *N-[3,3-Diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]-2,2-diphenyl-2-(2-pyridyl)acetamid* (**16**): Unter Stickstoffatmosphäre wurden 6.15 g (25 mmol) Diphenyl-2-pyridylmethan zu 1.95 g (25 mmol) Natriumamid-Dispersion (50proz. in Benzol) in 75 ml Toluol gegeben. Nach 3 stdg. Sieden unter Rühren wurden 2.88 g (25 mmol) **2a** zur siedenden roten Lösung gegossen und dann weitere 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen im Rotationsverdampfer wurde die Lösung des Rückstands in Dichlormethan mit Wasser gewaschen. Nach Einengen fielen farblose Kristalle aus, die aus Ethylacetat umkristallisiert wurden. Ausb. 1.94 g (28%) **16**.

Umsetzungen von 5 mit N-(Diphenylcarbamoyl)aziridin (2b)

a) Versuch 8, Tab. 1: *3-[3,3-Diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]-1,1-diphenylharnstoff* (**7b**): Ähnlich Versuch 5 (s. oben) wurden 25 mmol **5** mit 25 mmol **2b** umgesetzt. Nach Aufwärmenlassen auf Raumtemp. dampfte man im Rotationsverdampfer schonend (20°C) ein, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral, dampfte wieder ein und kristallisierte aus Ethylacetat um. Ausb. 7.65 g (63%) **7b**.

Ein Drittel der Mutterlauge wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel, 2.5 cm dick, 70 cm hoch) mit Benzol, Dichlormethan und schließlich Ethylacetat aufgearbeitet. Aus der ersten Ethylacetatfraktion (ca. 100 ml) kristallisierten beim Einengen 0.168 g (umgerechnet auf die gesamte Menge 10%) **11** aus. Die zugehörige Mutterlauge enthielt laut DC noch **7b**, **11**, **16** und **17** (?). Aus den nachfolgenden Ethylacetatfraktionen (insgesamt 700 ml Eluat) kristallisierten beim Einengen 0.673 g (umgerechnet auf den gesamten Ansatz 17%) **7b**. Die weiteren Ethylacetatfraktionen enthielten laut DC **7b**, **13**, **14** und **15**.

b) Versuch 9, Tab. 1: *1,3-Bis[3,3-diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]harnstoff* (**13**), *1-[2-(Diphenylamino)ethyl]-3-[3,3-Diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]harnstoff* (**14**) und *1,3-Bis[2-(diphenylamino)ethyl]harnstoff* (**15**): Eine Lösung von 7.71 g (50 mmol) Biphenyl in 100 ml THF wurde mit 1.15 g (50 mmol) klein geschnittenem Natrium 18 h gerührt und nach Zufließenlassen einer Lösung von 13.0 g (53 mmol) Diphenyl-2-pyridylmethan in 30 ml THF weitere 2 h gerührt. Dann ließ man unter Rühren eine Lösung von 11.91 g (50 mmol) **2b** in 20 ml THF einfließen. Als 20 min danach die rote Farbe noch nicht verändert war, wurde unter Rühren 24 h zum Sieden erhitzt. Den beim Eindampfen im Rotationsverdampfer hinterbleibenden Rückstand wusch man mit Petrolether, nahm in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral und dampfte wieder ein. Durch DC (Ethylacetat) ließen sich neben den Hauptprodukten **13**, **14** und **15** sowie einer größeren Menge Diphenylamin spurenweise **7b**, **16** und **17** (?) nachweisen. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethylacetat wurden 14.7 g Kristallisat erhalten, wovon die Hälfte über eine Kieselgelsäule (4 cm dick, 65 cm hoch) chromatographiert wurde. Nach Elution mit Benzol und mit Dichlormethan wurden mit Ethylacetat nacheinander drei Fraktionen I, II und III

erhalten. Fraktion I lieferte beim Eindampfen 1.843 g (umgerechnet auf den gesamten Ansatz 49%) **15**, wovon nach Umkristallisieren aus Ethylacetat noch 1.203 g (umgerechnet 32%) übrigblieben. Fraktion II lieferte beim Eindunsten 1.723 g (umgerechnet 26%) **14**, nach Umkristallisieren aus Ethylacetat 1.326 g (umgerechnet 20%). Fraktion III lieferte beim Eindampfen 1.454 g (umgerechnet 19%) **13**, nach Umkristallisieren aus Ethylacetat 0.853 g (umgerechnet 11%).

c) Versuch 10, Tab. 1: Wie in Versuch 7 wurde eine Lösung von 40 mmol **5** in 50 ml Toluol hergestellt. In die siedende Lösung wurden 9,50 g (40 mmol) **2b** gegeben und durch sofortige Zugabe von 200 ml Toluol die Reaktionsmischung auf ca. 30–40°C abgekühlt. Nach 10 min ließ man unter Rühren 30 ml Ethanol einfließen, dampfte dann im Rotationsverdampfer ein, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral und dampfte wieder ein. Fraktionierte Kristallisation aus Ethylacetat ergab 8.12 g (42%) **7b** und 0.82 g (10%) **11**. In der Mutterlauge ließen sich durch DC auch die anderen in Tab. 1 angegebenen Substanzen nachweisen.

1,1-Diethyl-3-[3,3-diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]harnstoff (7c): Wie in Versuch 9 (s. oben) wurde eine Lösung von 50 mmol **5** in 150 ml THF hergestellt und mit 50 mmol **2c** (gelöst in 30 ml THF) umgesetzt. Der nach Eindampfen der Reaktionsmischung hinterbleibende Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und wieder eingedampft. Von diesem Rückstand (27.10 g) wurden 4.00 g über eine Kieselgelsäule (4 cm dick, 70 cm hoch) chromatographiert. Nach Elution mit Benzol und mit Dichlormethan wurden mit Ethylacetat 2.61 g Kristallisat eluiert, die bei einer erneuten gleichartigen Chromatographie 2.092 g (umgerechnet auf den gesamten Ansatz 73%) reines **7c** ergaben.

N-[3,3-Diphenyl-3-(2-pyridyl)propyl]benzamid (7d): Zu einer wie bei Versuch 5 (s. oben) hergestellten Lösung von 10 mmol **5** in 90 ml THF wurde nach 4stdg. Rühren während 10 min eine Lösung von 1.47 g (10 mmol) **2d** in 20 ml THF getropft. Nach 2 h dampfte man im Rotationsverdampfer ein, nahm den Rückstand in Dichlormethan auf, wusch mit Wasser neutral, dampfte wieder ein und wusch mit Petrolether. Von den zurückbleibenden 3.581 g wurden 3.00 g über eine Kieselgelsäule (3 cm dick, 70 cm hoch) chromatographiert. Nach Eluieren mit Dichlormethan wurden mit Dichlormethan/Aceton (4:1) 2.822 g (umgerechnet auf den gesamten Ansatz 87%) **7d** eluiert.

3-[2-(Diphenylamino)ethyl]-1,1-diphenylharnstoff (11): In eine nach 18 h Rühren von 3.40 g (22 mmol) Biphenyl und 1.52 g (22 mmol) Natriumdispersion (30proz. in Weißöl) in 100 ml THF erhaltene Lösung ließ man nach Zugabe von 3.75 g (22 mmol) Diphenylamin und weiterem 4stdg. Rühren unter Rühren eine Lösung von 3.75 g (22 mmol) **2b** in 20 ml THF einfließen. Nach 30 min Rückflußsieden wurde im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand mit Petrolether ausgewaschen, in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und wieder eingedampft. Von den so erhaltenen 6.75 g wurden 3.10 g über eine Kieselgelsäule (2.5 cm dick, 30 cm hoch) chromatographiert. Nach Elution mit Benzol wurde mit Dichlormethan ein Substanzgemisch eluiert, aus dem durch Umkristallisieren aus Ethylacetat 2.011 g (umgerechnet auf den gesamten Ansatz 49%) **11** erhalten wurden. Weitere Elution mit Ethylacetat/Aceton lieferte ein komplexes Gemisch, in dem durch DC **15** nachgewiesen wurde.

1,3-Bis[2-(9-carbazolyl)ethyl]harnstoff (20): In eine nach 18 h Rühren von 7.71 g (50 mmol) Biphenyl und 2.30 g (50 mmol) Natriumdispersion (50proz. in Hartparaffin) in 120 ml THF erhaltene Lösung ließ man eine Lösung von 8.35 g (50 mmol) Carbazol in 30 ml THF einfließen. Nach 4stdg. Rühren wurde während 20 min eine Lösung von 5.75 g (50 mmol) **2a** in 20 ml THF in die grüne Lösung getropft. Nach 24stdg. Rückflußsieden wurde im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand mit Petrolether gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit Wasser gewaschen. Aus dem beim erneuten Eindampfen hinterbleibenden Rückstand kristallisierten beim Digerieren mit Ethanol 3.40 g (30%) **20**.