

## 2-Substituierte 1,3-Dinaphthylimidazolidine aus *N,N'*-Dinaphthylethyldiaminen

Alexander Schönberg\*, Erich Singer und Philipp Eckert

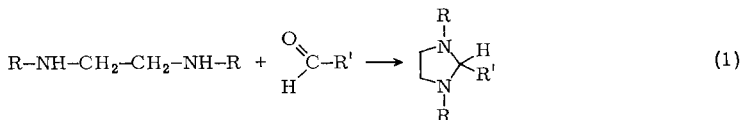
Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 27. Februar 1980

### 2-Substituted 1,3-Dinaphthylimidazolidines from *N,N'*-Dinaphthylethylenediamines

Reactions of *N,N'*-di-1- and *N,N'*-di-2-naphthylethylenediamines (**2**, **3**) with some aldehydes are described and the NMR spectra of the resulting imidazolidines **4**–**7** are discussed.

*N,N'*-Diphenylethyldiamin (1,2-Dianilinoethan) (**1**) wurde von *Wanzlick* und *Löchel*<sup>1)</sup> als Reagenz zur Derivatisierung von Aldehyden in die Laborpraxis eingeführt. Als Aldehyd-Derivat entsteht dabei, in der Regel säurekatalysiert, nach dem allgemeinen Schema (1) das entsprechende Imidazolidin.



|          | R                             |          | R          | R'                              |
|----------|-------------------------------|----------|------------|---------------------------------|
| <b>1</b> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | <b>4</b> | 1-Naphthyl | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |
| <b>2</b> | 1-Naphthyl                    | <b>5</b> | 2-Naphthyl | CH <sub>3</sub>                 |
| <b>3</b> | 2-Naphthyl                    | <b>6</b> | 2-Naphthyl | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   |
|          |                               | <b>7</b> | 2-Naphthyl | COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |

Wir haben jetzt untersucht, ob die entsprechenden Naphthyl-derivate, *N,N'*-Di-1-naphthylethyldiamin (**2**) und *N,N'*-Di-2-naphthylethyldiamin (**3**), ebenfalls mit Aldehyden zu Imidazolidinen kondensieren. Als Aldehyde setzten wir Acetaldehyd, Benzaldehyd und Phenylglyoxal (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CHO) ein.

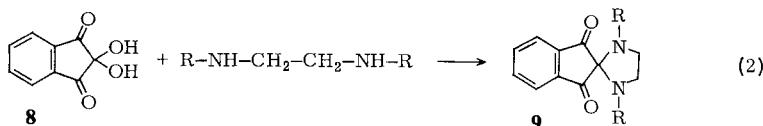
Das 1-Naphthyl-derivat **2** reagierte trotz Variation der Reaktionsbedingungen nur mit Phenylglyoxal und lieferte in mäßigen Ausbeuten das entsprechende Imidazolidin **4**.

Das 2-Naphthyl-derivat **3** reagierte dagegen in methanolischer Lösung unkatalsiert mit allen eingesetzten Aldehyden und lieferte die Imidazolidine **5**–**7**. Da die Reaktionsprodukte in allen Fällen analysenrein anfielen und die Reaktionen in reinem Methanol, d. h. im neutralen Bereich, durchgeführt werden konnten, beabsichtigen wir, in einer weiteren Arbeit die Verwendungsmöglichkeit von **3** als Aldehyd-Reagenz näher zu untersuchen.

### Zur Reaktivität der *N,N'*-Diarylethyldiamine

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Naphthylethyldiamine **2** und **3** gegenüber Aldehyden findet seine Parallele in der von uns beschriebenen Umsetzung zwischen Ninhydrin (**8**) und

Ethylendiaminen nach Schema (2)<sup>2)</sup>. Von den drei möglichen *N,N'*-Ditolylethylendiaminen reagieren das *p*- und das *m*-Derivat – letzteres entspricht **3** – nach (2), während das *o*-Derivat, das der Verbindung **2** entspricht, *nicht* mit **8** reagiert. Wir haben den Unterschied zwischen den *N,N'*-Ditolylethylendiaminen auf eine sterische Hinderung beim Ringschluß des Imidazolidinringes im Falle des *N,N'*-Di-*o*-tolylethylendiamins zurückgeführt<sup>2)</sup> und nehmen an, daß auch im vorliegenden Fall sterische Gründe für das unterschiedliche Verhalten der beiden Naphthylderivate gegenüber Aldehyden verantwortlich sind. Das Eintreten der Reaktion zwischen **2** und Phenylglyoxal läßt sich durch die weitgehende Entschirmung der Aldehyd-Carbonylgruppe infolge Bevorzugung einer *anti*-Konformation bei nachbarständigen Carbonylgruppen zwanglos erklären.



### NMR-Spektren der Imidazolidine

Lage und Multiplizität der NMR-Signale für die Protonen der Ethanbrücke im Imidazolidinring können sehr unterschiedlich sein.

Im Falle der Spiroverbindungen des Typs **9** erhält man für die vier Protonen der Ethanbrücke jeweils ein scharfes Singulett, dessen Lage von der Art der Stickstoffsubstituenten R abhängt, vgl. Tab. 1<sup>2)</sup>.

Tab. 1. Lage der Singulett für die Protonen der Ethanbrücke in Spiroverbindungen des Typs **9**

| Substituent   | $\delta$ -Wert | Substituent  | $\delta$ -Wert |
|---|----------------|--|----------------|
| R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                           | 3.32           | R = <i>m</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>  | 3.89           |
| R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                           | 3.94           | R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 3.87           |
| R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 3.89           |  |                |

Ist der Imidazolidinring nicht Glied eines Spirosystems und in 2-Stellung monosubstituiert, so hängen, wie Tab. 2 zeigt, Lage und Multiplizität des Signals für die Ethanbrücken-Protonen sowohl von den Stickstoffsubstituenten (1,3-Stellung) als auch von der Art des 2-ständigen Substituenten ab.

Auf diese Befunde hat bereits *Lachmann* in seiner Dissertation<sup>4)</sup> hingewiesen. Seine Ansicht, daß die Signalaufspaltung auf den induktiven Effekt der Substituenten in 2-Stellung zurückzuführen sei, ist, wie unsere Befunde zeigen, mit Sicherheit auszuschließen.

Dreidring-Molekülmodelle der hier diskutierten Verbindungen zeigen, daß der Imidazolidinring in den Verbindungen des Typs **9** eben ist. Die Verbindungen haben zwei senkrecht aufeinander stehende Spiegelebenen, und die vier Protonen der Ethanbrücke sind äquivalent.

In den Dreidring-Modellen der Verbindungen des Typs **10** ist der Imidazolidin-Ring nicht eben. Ein Ringglied ragt jeweils aus der Ebene der vier anderen heraus. Danach sind also fünf Ringkonformere möglich, und die Informationen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **9** zeitliche Mittelwerte. Für die Beteiligung der einzelnen Konformer im zeitlichen Mittel ist die Raumerfüllung der Substituenten in der 1-, 2- und 3-Stellung entscheidend, wobei der Größe des Substituenten in 2-Stellung eine besondere Rolle zukommt. So kann man der Tab. 2 entnehmen, daß die vier Protonen der Ethanbrücke im zeitlichen Mittel äquivalent sind, wenn der Substituent in 2-Stellung klein (R' = CH<sub>3</sub>) ist, unabhängig von der Größe der Substituenten an den beiden Stickstoffatomen. Mit wachsender Größe des Substituenten in 2-

Stellung werden die Unterschiede der vier Protonen der Ethanbrücke größer, es treten Kopplungen auf, und die Raumerfüllung der Stickstoffsubstituenten spielt zunehmend eine Rolle (z. B. bei  $R' = \text{COC}_6\text{H}_5$  und  $R = \text{Phenyl}$ , 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl).

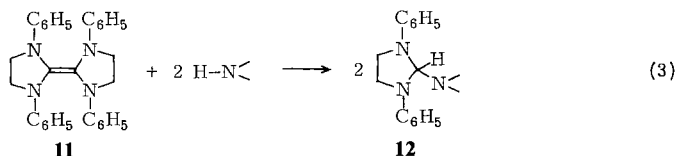
Tab. 2. Lage und Linienzahl der Signale der Ethanbrücken-Protonen in den NMR-Spektren der Imidazolidine des Typs **10**



| R                      | Substituenten R'                       | Lage der Signale $\delta$ -Wert <sup>3)</sup> | Linienzahl  | Bemerkungen                 |
|------------------------|--|---|-------------|-----------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5$ | $\text{CH}_3$                          | 3.60  | 1           | vgl. <sup>4)</sup>          |
|                        | $n\text{-C}_3\text{H}_7$               | 3.48 – 3.78                                   | 8           |                             |
|                        | $\text{C}_6\text{H}_5$                 | 3.64 – 3.99                                   | 14          | vgl. <sup>4)</sup>          |
|                        | $\text{COC}_6\text{H}_5$               | 3.60 – 3.76                                   | 5           | fast s                      |
|                        | $\text{OCH}_3$                         | 3.48 – 3.75                                   | 6           | siehe <sup>4)</sup>         |
| <b>4</b>               | $\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$ | 3.55  | 3           | fast s, siehe <sup>4)</sup> |
|                        | 1-Naphthyl                             | $\text{COC}_6\text{H}_5$                      | 3.46 – 4.34 | 16                          |
| <b>5</b>               | 2-Naphthyl                             | $\text{CH}_3$                                 | 3.74        | 1                           |
| <b>6</b>               |  | $\text{C}_6\text{H}_5$                        | 3.80 – 4.08 | unscharf                    |
| <b>7</b>               |  | $\text{COC}_6\text{H}_5$                      | 3.69        | 1                           |

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß eine Reihe von *N,N'*-Diphenylimidazolidinen beschrieben wurde, die aus Umsetzungen von 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinylidenen (**11**) mit Amiden bzw. Imiden nach dem allgemeinen Schema (3) hervorgegangen sind<sup>5)</sup>. Die NMR-Spektren der Reaktionsprodukte vom Typ **12** zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Multiplizität des Signals für die Ethanbrücken-Protonen im Imidazolidinring von der Art des 2-ständigen, Stickstoffhaltigen Substituenten. Man erhält ein Singulett für die Protonen der Ethanbrücke, wenn das Stickstoffatom Glied eines ebenen Fünfringsystems ist oder wenn im Falle der Amide der Acylrest klein ist.

Ist der Acylrest groß oder das Stickstoffatom Glied eines nicht ebenen Ringsystems, so zeigt das NMR-Spektrum ein Multiplett, vgl. dazu die Daten in Lit.<sup>5)</sup>.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**2-Benzoyl-1,3-di-1-naphthylimidazolidin (4):** Die Lösung von 6.12 g (20 mmol) *N,N'*-Di-1-naphthylethylendiamin (**2**)<sup>6)</sup> und 3.00 g (25 mmol) Phenylglyoxal in 500 ml Benzol wurde mit ca. 100 ml Molekularsieb 3 Å<sup>7)</sup> versetzt und im verschlossenen Kolben 48 h bei Raumtemp. aufbe-

wahrt. Dann filtrierte man das Molekularsieb ab, brachte die Lösung i. Vak. zur Trockne und kristallisierte den Rückstand aus 2-Propanol um. Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisierten 5.95 g (69%) gelbe Kristalle vom Schmp.  $131^{\circ}\text{C}$ . – IR<sup>8)</sup> (KBr): 1690 (C=O), 1600, 1580, 1505 (aromat. C=C), 1400, 800, 770, 750  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>3)</sup>:  $\delta = 3.46\text{--}4.34$  (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.87 (s, 1H, CH), 7.03–8.22 (m, 19H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). – MS<sup>9)</sup>:  $m/e = 428$  (4, M<sup>+</sup>), 410 (8), 400 (9, M – CO bzw. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 323 (100, M – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O), 249 (8).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (428.5) Ber. C 84.08 H 5.65 N 6.54 Gef. C 83.46 H 5.72 N 6.62

*Umsetzungen von N,N'-Di-2-naphthylethylendiamin (3) mit Aldehyden:* Die Lösung von 500 mg (1.6 mmol) **3**<sup>10)</sup> und 1 ml des jeweiligen Aldehyds (bzw. 230 mg Phenylglyoxal) in 500 ml trockenem Methanol wurde 7 d bei Raumtemp. im verschlossenen Kolben stehengelassen. Man filtrierte die entstandenen, analysenreinen Kristalle ab und wusch sie mit Methanol.

*2-Methyl-1,3-di-2-naphthylimidazolidin (5):* 390 mg (72%) farblose Nadelchen vom Schmp.  $201^{\circ}\text{C}$ . – IR<sup>8)</sup> (KBr): 1630, 1600, 1520 (aromat. C=C), 1370 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 840, 820, 750  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>3)</sup>:  $\delta = 1.39$  (d, CH<sub>3</sub>), 3.74 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 5.70 (q, 1H, CH), 6.85–7.75 (m, 14H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). – MS<sup>9)</sup>:  $m/e = 338$  (28, M<sup>+</sup>), 323 (100, M – CH<sub>3</sub>), 182 (16).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (338.4) Ber. C 85.17 H 6.55 Gef. C 85.58 H 6.48

*1,3-Di-2-naphthyl-2-phenylimidazolidin (6):* 515 mg (80%) farblose Nadelchen vom Schmp.  $204^{\circ}\text{C}$ . – IR<sup>8)</sup> (KBr): 1630, 1600, 1510 (aromat. C=C), 1370 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 830, 750, 700  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>3)</sup>:  $\delta = 3.80\text{--}4.08$  (verbreitertes d, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.31 (s, 1H, CH), 6.89–7.65 (m, 19H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS<sup>9)</sup>:  $m/e = 400$  (38, M<sup>+</sup>), 323 (92, M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 244 (100).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub> (400.5) Ber. C 86.96 H 6.04 N 7.00 Gef. C 87.44 H 5.91 N 6.97

*2-Benzoyl-1,3-di-2-naphthylimidazolidin (7):* 490 mg (71%) goldgelbe Kristalle vom Schmp.  $184^{\circ}\text{C}$ . – IR<sup>8)</sup> (KBr): 1675 (CO), 1630, 1600, 1515 (aromat. C=C), 1370 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>), 830, 810, 750, 715  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>3)</sup>:  $\delta = 3.69$  (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 6.00 (s, 1H, CH), 6.98–7.73 (m, 19H, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – MS<sup>9)</sup>:  $m/e = 428$  (10, M<sup>+</sup>), 400 (25, M – CO bzw. M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 323 (100, M – C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O (428.5) Ber. C 84.08 H 5.65 N 6.54 Gef. C 84.06 H 5.56 N 6.44

## Literatur

- 1) H.-W. Wanzlick und W. Löchel, Chem. Ber. **86**, 1463 (1953).
- 2) A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof und G.-A. Hoyer, Chem. Ber. **111**, 3058 (1978).
- 3) Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform mit einem Varian HA 100 gegen Tetramethylsilan als internen Standard aufgenommen.
- 4) Dissertation B. Lachmann, Technische Univ. Berlin 1967.
- 5) J. Hocker und R. Merten, Chem. Ber. **108**, 215 (1975), und Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1409.
- 6) G. B. Russel, G. J. Sutherland, R. D. Topsom und J. Vaughan, J. Org. Chem. **27**, 4375 (1962).
- 7) Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt.
- 8) Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR 9 aufgenommen.
- 9) Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 711 bei 70 eV und unterschiedlichen Einlaßtemperaturen gemessen.
- 10) L. Jänicke und E. Brode, Liebigs Ann. Chem. **624**, 120 (1959).