

C=C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, II¹⁾

1,3-Diphenyl-2-imidazolidinselenon aus 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin und Selen

Alexander Schönberg*, Erich Singer und Werner Stephan

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

Eingegangen am 11. Oktober 1982

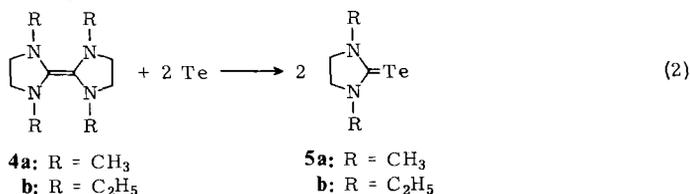
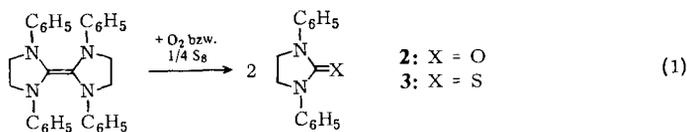
1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**1**) reagiert mit metallischem Selen unter Bildung von 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinselenon (**6**). Die Einwirkung von Kupferpulver, Ethyliodid, Thiophenol, Phenylmagnesiumbromid, Phenylisocyanat und Lithiumalanat auf **6** wird beschrieben. Die teils ungewöhnlichen Abläufe dieser Reaktion werden diskutiert.

Extremely Reactive C=C-Double Bonds, II¹⁾

1,3-Diphenyl-2-imidazolidineselenone from 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidine and Selenium

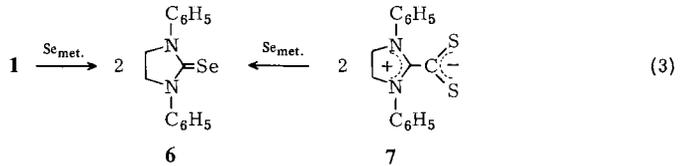
1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidine (**1**) reacts with metallic selenium to form 1,3-diphenyl-2-imidazolidineselenone (**6**). The actions of powdered copper, ethyliodide, thiophenole, phenylmagnesiumbromide, phenylisocyanate, and lithium alanate on **6** are described. Some of the unusual mechanisms of these reactions are discussed.

In 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**1**) wird die extrem reaktive zentrale Doppelbindung sowohl mit Sauerstoff als auch mit Schwefel nach (1) gespalten. Dabei entstehen die Harnstoff- bzw. 1,3-Diphenylimidazolidin-Derivate **2**²⁾ und **3**³⁾. Die noch reaktiveren 1,1',3,3'-Tetraalkyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidine **4a** und **b** reagieren mit Tellur in analoger Weise nach (2) unter Bildung der Harnstoff-Derivate **5a** und **b**⁴⁾.



Wir fanden jetzt, daß **1** auch mit metallischem Selen reagiert. Dabei entsteht nach (3) 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinselenon (**6**). Dessen Konstitution ergibt sich aus Analyse,

Spektren und einigen charakteristischen Reaktionen wie z. B. der Entselenierung zu **1** durch Kupferpulver oder der Hydrierung zu **8** durch Lithiumalanat.



Wir erhielten **6** auch durch Umsetzung von **7**, das erstmals von *Schössler* und *Regitz*⁵⁾ dargestellt wurde⁶⁾ und über dessen Röntgenstrukturanalyse wir berichteten⁷⁾, mit metallischem Selen⁸⁾.

Spektren von **6**

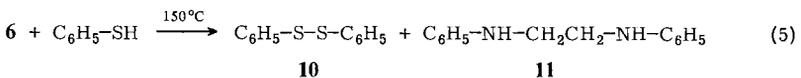
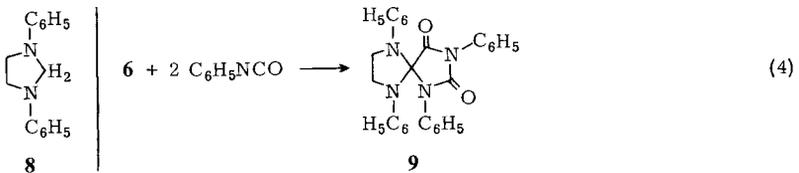
Im *IR-Spektrum* von **6** findet sich bei 1695 cm^{-1} eine mittelstarke Bande, die wir der C = Se-Bindung zuordnen.

Das *Massenspektrum* von **6** haben wir mit den Massenspektren von **2** und **3** verglichen. In allen drei Fällen stimmen die auf der Basis der natürlichen Isotopenhäufigkeit berechneten Intensitäten der Peaks im Bereich des Molekül-Ions mit den gefundenen Werten überein. Die drei Spektren enthalten Signale für $(M^+ - H)$ und $(M^+ - 2H)$. Der weitere Abbau der drei Verbindungen (vgl. Tab. im Exp. Teil) erfolgt weitgehend analog. Das Auftreten von Signalen für $(M - 29)$ und $(M - \text{C}_6\text{H}_5)$ läßt vermuten, daß die Fragmentierung in allen drei Fällen auch nach einer Umlagerung unter Wanderung eines Phenylringes erfolgt. Ein weiterer Hinweis für diese Annahme ist das Signal für $\text{C}_7\text{H}_5\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$).

Umsetzungen mit **6**

Eine Schmelze von **6** mit Kupferpulver (250°) liefert **1** zurück. Die Reduktion von **6** mit Lithiumalanat ergibt 1,3-Diphenylimidazolidin (**8**). Diese beiden Reaktionen beweisen die Konstitution des Selenoharnstoff-Derivates **6**.

Mit Phenylisocyanat reagiert **6** zur Spiroverbindung **9**, die auch bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf **1** gebildet wird⁹⁾.

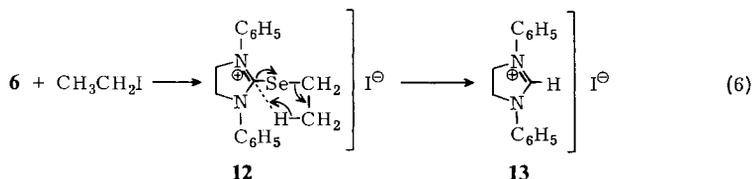


Bei der Einwirkung von Thiophenol auf **6** entstand in einer überraschenden Reaktion nach (5) Diphenyldisulfid (**10**) und Dianilinoethan (**11**).

Eine reduktive Öffnung des Imidazolidinringes ist unserers Wissens für das 1,3-Diphenylimidazolidin-System noch nicht beschrieben worden und erscheint im Lichte der eingangs erwähnten Reduktion von **6** mit Lithiumalanat besonders beachtenswert.

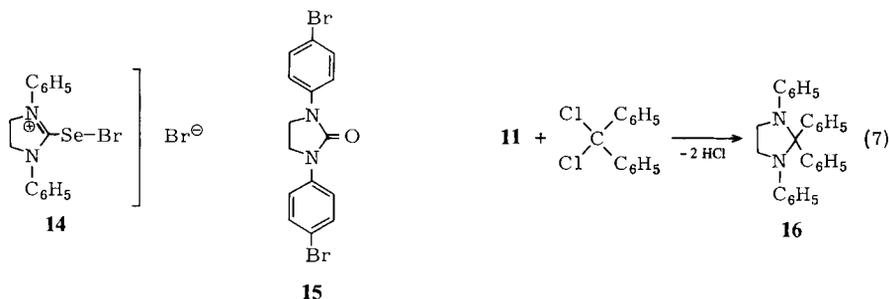
Neben **10** und **11** entsteht in Reaktion (5) elementares Selen. Die Frage, in welcher Form das 2-ständige Kohlenstoffatom aus dem Imidazolidin-Ring von **6** herausgebrochen wird, konnte bisher nicht geklärt werden.

Bei der Einwirkung von Ethyliodid auf **6** erhielten wir das Imidazoliumsalz **13**. Da die C=Se-Bindung in stärkerem Maße polarisierbar ist als die C=S- oder C=O-Bindung, liegt die Vermutung nahe, daß zunächst die Zwischenstufe **12** gebildet wird, die unter Wasserstoffwanderung in das isolierte Salz **13** zerfällt.



Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß sich im Lauf der Aufarbeitung aus dem Reaktionsgemisch Selen abscheidet.

Die Bromierung von **6** lieferte unter den angewendeten Bedingungen zwei Reaktionsprodukte. Für eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{6} + \text{Br}_2]$ schlagen wir **14** als Konstitution vor. Die weniger polare, zweite Verbindung hat die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. Dabei dürfte es sich um das kernbromierte Harnstoff-Derivat **15** handeln. Hier hat also neben der Bromierung ein Austausch von Selen gegen Sauerstoff stattgefunden. Der Eintritt der beiden Bromatome erfolgt vermutlich in die *p*-Stellung der beiden Phenylkerne, da die *o*-Stellungen sterisch gehindert sind¹¹⁾. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ließen sich keine Spektren von **15** erhalten.



Einen ungewöhnlichen Verlauf nahm auch die Grignardierung von **6** mit Phenylmagnesiumbromid. Unter Aufnahme von zwei Phenylkernen und Austritt von Selen entstand ein Reaktionsprodukt, das aufgrund der Spektren die Konstitution **16** besitzt. Das Tetraphenylimidazolidin **16** konnten wir auch durch unabhängige Synthese nach (7) darstellen.

Im Gegensatz zu den eingangs erwähnten Tellurverbindungen **5a** und **b** ist die Selenverbindung **6** thermisch weitgehend stabil und ohne Schwierigkeiten hantierbar.

Die 1,1',3,3'-Tetraalkyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidine **4a** und **b** sind wesentlich reaktiver als die entsprechenden Diphenyl-Derivate wie z. B. **1**. Als Beispiel sei hier nur auf die Autoxidation an Luft hingewiesen¹⁰⁾.

Die geringere thermische Stabilität von **5a** und **b** im Vergleich mit **6** könnte also auch auf die Alkylsubstituenten an den Stickstoffatomen des Imidazolidinringes zurückgeführt werden. Um diese Frage zu klären und um die homologe Reihe der 2-Imidazolidinone mit Elementen der 6. Hauptgruppe zu vervollständigen, beabsichtigen wir, die **6** analoge Tellurverbindung ebenfalls herzustellen.

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

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, unkorrigiert. – IR: Beckman IR 9. – Massenspektren: MAT 711 der Fa. Varian, 70 eV, unterschiedliche Einlaßtemperaturen. – NMR-Spektren: XL 100 der Fa. Varian, TMS interner Standard.

1,3-Diphenyl-2-imidazolidinselenon (**6**)

a) Aus 1,1',3,3'-Tetraphenyl- $\Delta^{2,2'}$ -biimidazolidin (**1**): 4.44 g (10 mmol) **1** und 1.60 g (20 mmol) graues Selen (gepulvert) wurden innig vermengt und im Stickstoffstrom 30 min auf 220°C erhitzt. Die erhaltene Schmelze extrahierte man mehrfach mit Chloroform und brachte die filtrierten Extrakte gemeinsam i. Vak. zur Trockne. Der Rückstand wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert und lieferte 3.70 g (62%) **6** in Form gelblicher, fast farbloser Nadeln vom Schmp. 183–185°C. – IR (KBr): 3070 (aromat. CH), 2960, 2900 (CH₂), 1695 (C=Se?), 1605, 1507 (aromat. C=C), 770, 710 cm⁻¹ (C₆H₅). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.16 (s, 4H, CH₂CH₂), 7.29–7.40, 7.40–7.51 und 7.53–7.64 (3 × m, 10H, *o*-, *m*- und *p*-ständige aromat. H).

C₁₅H₁₄N₂Se (301.2) Ber. C 59.81 H 4.68 N 9.30 Se 26.21

Gef. C 60.84 H 5.02 N 9.38 Se 25.30

b) Aus 1,3-Diphenylimidazolium-2-dithiocarboxylat (**7**): 500 mg (1.7 mmol) **7**⁵⁾ und 500 mg graues Selen (gepulvert) wurden innig vermengt und kurze Zeit auf 220°C erhitzt. Die Aufarbeitung der erhaltene Schmelze erfolgte wie unter 1. beschrieben und lieferte 270 mg (53%) **6**. Mischprobe.

Tabelle: Massenspektren der Verbindungen **2**, **3** und **6**, *m/e*-Werte und Intensitäten (%)

	2 (X = O)		3 (X = S)		6 (X = Se)	
M ⁺ , Hauptpeak	238	(74.3)	254	(77.1)	302	(100.0)
[M – H] ⁺	237	(25.0)	253	(100.0)	301	(93.6)
[M – 2H] ⁺	236	(4.3)	252	(12.9)	300	(50.7)
[M – 29] ⁺	209	(0.5)	225	(2.9)	273	(1.8)
[M – C ₆ H ₅] ⁺	161	(2.1)	177	(5.0)	225	(15.7)
C ₇ H ₅ X ⁺	105	(52.9)	121	(8.9)	169	(3.6)
[M – HX] ⁺	221	(0.6)	221	(1.4)	221	(7.1)
C ₈ H ₈ N ⁺	118	(22.1)	118	(7.9)	118	(19.3)
C ₇ H ₆ N ⁺	104	(41.4)	104	(17.1)	104	(22.1)
C ₆ H ₅ N ⁺	91	(69.3)	91	(29.3)	91	(54.3)
C ₆ H ₅ ⁺	77	(100.0)	77	(84.3)	77	(90.7)

Umsetzungen von **6**

1. Mit Kupferpulver: 300 mg (1.0 mmol) **6** und 300 mg Kupferpulver wurden innig vermengt und im Stickstoffstrom 20 min auf 250°C erhitzt. Die erhaltene Schmelze extrahierte man mit wasserfreiem Diethylen glycol-dimethylether. Aus dem filtrierten Extraktionsmittel kristallisierten beim Abkühlen 50 mg (22%) einer farblosen Verbindung vom Schmp. 280°C (Zers.) aus, die durch Spektrenvergleich als **1** identifiziert wurde.

2. *Mit Lithiumalanat*: 300 mg (1.0 mmol) **6** und 40 mg LiAlH_4 in 20 ml wasserfreiem Ether wurden bei Raumtemp. 12 h gerührt. Man hydrolysierte mit Wasser, neutralisierte mit verd. Salzsäure und extrahierte mit Ether. Die Ether-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. zur Trockne gebracht. Den Rückstand zog man mehrfach mit Petrolether (40–60°C) aus, vereinigte die filtrierten Extrakte und verjagte das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wurde aus Ethanol/Wasser (4:1) umkristallisiert und lieferte 50 mg (24%) einer farblosen Substanz vom Schmp. 123–125°C, die durch Mischprobe und Spektrenvergleich als *1,3-Diphenylimidazolidin (8)* identifiziert wurde.

3. *Mit Phenylisocyanat*: 500 mg (1.7 mmol) **6** und 5 ml Phenylisocyanat wurden im geschlossenen Kolben 5 h auf 150°C erhitzt. Während der Reaktion fiel elementares Selen als schwarzer Niederschlag aus. Man destillierte das überschüssige Phenylisocyanat i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus Chloroform/Ether um. So konnten 360 mg (47%) *1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,4'-spirobiimidazolidin-2',5'-dion (9)* vom Schmp. 246–248°C isoliert und durch Mischprobe mit authentischem Material identifiziert werden.

4. *Mit Thiophenol*: 500 mg (1.7 mmol) **6** und 5 ml Thiophenol wurden im geschlossenen Kolben 5 h auf 150°C erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und unterwarf den Rückstand einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Methylenchlorid als Laufmittel). Aus den ersten Fraktionen wurden nach Verjagen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Ethanol 870 mg (78%, bezogen auf **6** und einem Reaktionsverhältnis **6**: Thiophenol wie 1:6 bzw. 59% bei einem Reaktionsverhältnis 1:8) *Diphenyldisulfid (10)* isoliert und durch Mischprobe mit authentischem Material identifiziert. Die nachfolgenden Fraktionen enthielten nach Umkristallisieren aus Petrolether (60–80°C) 110 mg (31%) einer farblosen Verbindung vom Schmp. 65–67°C, die durch Mischprobe mit authentischem Material als *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) identifiziert werden konnte.

5. *Mit Ethyliodid*: 602 mg (2.0 mmol) **6** und 400 mg Ethyliodid in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurden im Stickstoffstrom 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann brachte man den Ansatz i. Vak. zur Trockne und verrieb den festen Rückstand mit 30 ml Chloroform. Der in Chloroform unlösliche Teil wurde abfiltriert und lieferte nach Umkristallisieren aus Ethanol 160 mg (23%) einer gelblichen, fast farblosen Verbindung vom Schmp. 240–242°C, die sich als *1,3-Diphenylimidazolium-iodid (13)* erwies. – IR (KBr): 1622, 1595, 1505, 1305, 1287, 783, 773, 697 cm^{-1} . – MS: m/e = 223 (18.5%) ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$), 222 (23.3) ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2^+$), 221 (21.6) ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2^+$), 194 (56.2) ($222 - \text{C}_2\text{H}_4$), 128 (57.7), 127 (40.6) (I^+ ?), 119 (25.3), 118 (43.4) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 117 (64.8) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}^+$), 106 (33.5) ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}^+$), 104 (25.6) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 91 (52.0) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 77 (100) (C_6H_5^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{IN}_2$ (350.2) Ber. C 51.45 H 4.32 I 36.24 N 8.00
Gef. C 51.43 H 4.48 I 36.35 N 8.09

6. *Mit Brom*: Zu einer Lösung von 602 mg (2.0 mmol) **6** in 20 ml trockenem Chloroform tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. 0.2 ml Brom, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Nach 10 min wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Chloroform gewaschen (Filtrat A). Aus Acetonitril erhielt man 420 mg (45%) *2-(Bromseleno)-1,3-diphenylimidazolium-bromid (14)* in Form gelber Kristalle vom Schmp. 253–255°C. – IR (KBr): 1555, 1495, 1300, 765, 703 cm^{-1} . – MS: m/e = [383 (0.15%), 382 (0.10), 381 (0.17), 379 (0.14)] ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{BrN}_2\text{Se}^+$, Isotopen), [304 (5.3), 303 (9.9), 302 (27.8), 301 (25.8), 300 (14.9), 299 (16.2), 298 (9.3), 297 (4.0)] ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Se}^+$, vgl. **6** in Tab.), [162 (11.3), 160 (20.9), 158 (12.6)] (Br_2^+), 118 (20.5) ($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 117 (11.9) ($\text{C}_8\text{H}_7\text{N}^+$), 104 (19.2) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}^+$), 91 (48.3) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$), 82 (40.7), [81 (23.2), 80 (44.0), 79 (25.2)] (Br_2^{++}), 77 (100) (C_6H_5^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Se}$ (461.1) Ber. C 39.07 H 3.06 Br 34.66 N 6.08 Se 17.13
Gef. C 39.04 H 3.03 Br 34.81 N 6.13 Se 16.94

Das Filtrat A wurde i. Vak. eingedampft und der farblose kristalline Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 80 mg (10%) *1,3-Bis(4-bromphenyl)-2-imidazolidinon* (**15**) vom Schmp. 230–233 °C. – IR (KBr): 1705 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 1490, 1477, 1415, 1403, 1307, 1280, 1240, 1077, 1003, 847, 835, 825, 815, 760, 745 cm⁻¹. – MS: *m/e* = [398 (52.3%), 396 (100), 394 (54.0)] (M⁺, Isotopen), [318, 317, 316, 315] (< 3.3) (M – Br), [199 (6.7), 197 (7.7)] (C₈H₈BrN⁺), [198 (9.0), 196 (5.3)] (C₈H₇BrN⁺), [185 (28.0), 183 (31.0)] (C₇H₆BrN⁺), [184 (35.0), 182 (32.0)] (C₇H₅BrN⁺), [171 (36.0), 169 (38.0)] (C₆H₄BrN⁺), [157 (41.3), 155 (43.3)] (C₆H₄Br⁺).

C₁₅H₁₂Br₂N₂O (396.1) Ber. C 45.49 H 3.05 Br 40.35 N 7.07
Gef. C 45.40 H 3.18 Br 40.10 N 7.12

7. Mit *Phenylmagnesiumbromid*: Zu einer Grignard-Lösung aus 300 mg (12.3 mmol) Magnesiumspänen, 1.90 h (12.3 mmol) Brombenzol und 20 ml Ether gab man 80 ml wasserfreies Benzol, destillierte den Ether aus dem Reaktionsgemisch heraus und erhitze 3 h unter Rückfluß. Dann wurde mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man verjagte die Lösungsmittel i. Vak. und rührte den verbleibenden braunen Sirup 1 h mit etwa 30 ml Methanol. Dabei fiel ein farbloses Produkt aus, das abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert wurde. Man erhielt 100 mg (16%) *1,2,2,3-Tetraphenylimidazolidin* (**16**) vom Schmp. 210–212 °C. – IR (KBr): 1596 (aromat. C=C), 1505 (aromat. C=C), 1370, 1340, 1295, 1205, 1050, 896, 770, 755, 706, 700 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 299 (< 2%) (M – C₆H₅), 270 (33.6), 180 (7.9), 165 (14.3) (C₁₃H₉⁺), 152 (3.6) (C₁₂H₈⁺), 104 (29.3) (C₇H₆N⁺), 91 (30.7) (C₆H₅N⁺), 77 (100) (C₆H₅⁺).

C₂₇H₂₄N₂ (376.5) Ber. C 86.13 H 6.43 N 7.44 Gef. C 85.08 H 6.34 N 7.56

Unabhängige Darstellung von 1,2,2,3-Tetraphenylimidazolidin (16): 636 mg (3.0 mmol) *N,N'*-Diphenyl-1,2-ethandiamin (**11**) und 711 mg (3.0 mmol) Dichlordiphenylmethan wurden in 20 ml wasserfreiem Xylol unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre 2 h auf 180 °C Badtemp. erhitzt, wobei eine lebhafte HCl-Entwicklung beobachtet wurde. Man filtrierte die erkaltete Lösung, verjagte das Lösungsmittel i. Vak. und vertrieb den dunkelbraunen festen Rückstand mit Methanol. Durch Filtrieren wurde eine hellbraune Substanz erhalten, die nach Umkristallisieren aus Aceton 270 mg (24%) **16** vom Schmp. 210–212 °C lieferte, identisch mit dem durch Umsetzung von **6** mit Phenylmagnesiumbromid erhaltenen Produkt (Mischprobe).

- 1) I. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan und W. S. Sheldrick, *Tetrahedron*, eingereicht.
- 2) H.-W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 75 (1962).
- 3) H.-W. Wanzlick und B. König, *Chem. Ber.* **97**, 3513 (1964).
- 4) M. F. Lappert und T. R. Martin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 635.
- 5) W. Schössler und M. Regitz, *Chem. Ber.* **107**, 1931 (1974).
- 6) In unserer Arbeit⁷⁾ wurde durch ein Versehen auf die Priorität der Synthese von **7** durch Schössler und Regitz⁵⁾ nicht hingewiesen.
- 7) W. S. Sheldrick, A. Schönberg, E. Singer und Ph. Eckert, *Chem. Ber.* **113**, 3605 (1980).
- 8) Zum Mechanismus der Synthese von **6** aus **7** und Selen siehe 3. Mitteilung dieser Serie, in Vorbereitung.
- 9) M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und A. Liedhegener, *Liebigs Ann. Chem.* **748**, 1 (1971).
- 10) H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2055 (1965).
- 11) Vgl. dazu A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof und G.-A. Hoyer, *Chem. Ber.* **111**, 3058 (1978), S. 3060.

[300/82]