

Darstellung und Reaktionen von 4-Selenoxoimidazolidinen

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 66. Mitt.¹)

Von

F. Asinger, H. Berding² und H. Offermanns

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 21. Juni 1968)

2,5-gleichsubstituierte, C-peralkylierte 4-Selenoxoimidazolidine (**1**—**5**) lassen sich glatt aus Ketocyhydrinen, NH_3 , H_2Se und den den Cyanhydrinen zugrunde liegenden Ketonen darstellen.

Durch Umsetzung von α -Aminonitrilen (α -Aminoacetonitril, α -Aminoisobutyronitril und α -Aminobenzyleyanid) mit Aldehyden oder Ketonen und H_2Se können auch in 2- und 5-Stellung unterschiedlich substituierte 4-Selenoxoimidazolidine (**1**, **7**—**17**) synthetisiert werden. Es werden die Salzbildung (Ag^+ , Cd^{++}), die saure Hydrolyse, die Hydrierung mit LiAlH_4 und die Oxydation mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ am Beispiel von C-peralkylierten 4-Selenoxoimidazolidinen beschrieben.

Die aminkatalysierte Einwirkung von Schwefel auf ein 2,2-dialkyliertes 5-Phenyl-4-selenoxoimidazolidin führt zum entsprechenden Imidazolin- Δ^3 -thion-(**5**).

Identically 2.5-substituted, C-peralkylated 4-selenoxoimidazolidines (**1**—**5**) may be obtained readily from ketone cyanohydrins, ammonia, selenium hydride and the ketones corresponding to the cyanohydrins.

4-Selenoxoimidazolidines, differently substituted in 2- and 5-positions may also be synthesised by the reaction of α -aminonitriles, e.g. α -aminoacetonitrile, α -aminoisobutyronitrile or α -aminobenzyleyanide, with aldehydes or ketones. Salt formation (Ag^+ , Cd^{++}), acid hydrolysis, reduction with LiAlH_4 as well as oxidation with $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ have been described in the case of C-peralkylated 4-selenoxoimidazolidines.

¹ 65. Mitt.: F. Asinger, H. Offermanns, P. Müller und H. Andree, Mh. Chem. **99** 2059 (1968).

² Teil der Dissertation von H. Berding, Techn. Hochschule Aachen, 1966.

The amine-catalysed action of sulphur upon 2,2-dialkylated 5-phenyl-4-selenoximidazolidine leads to the corresponding imidazoline- Δ^3 -thione-(5).

In der 58. Mitt.³ dieser Reihe berichteten wir zusammenfassend über die Darstellung von Imidazolidinthionen-(4), die früher auch als Desoxythiohydantoine, Mercaptoglyoxaline oder Imidazolidinthione-(5) bezeichnet wurden. Wir überprüften die bisher bekannten Verfahren hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Anwendungsbreite, und es gelang uns, in wesentlichen Punkten Verbesserungen zu erzielen.

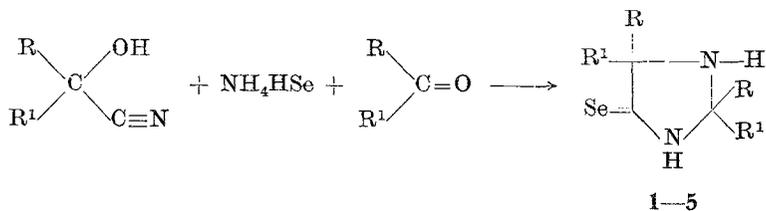
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und die Reaktionen von 4-Selenoxoimidazolidinen, die bisher in der Literatur nicht beschrieben waren.

Die Darstellung erfolgt analog den Darstellungsverfahren für entsprechende Imidazolidinthione-(4), wobei bei der Synthese an Stelle von Ammoniumsulfid bzw. H_2S Ammoniumselenid bzw. Selenwasserstoff eingesetzt werden.

Darstellung der 4-Selenoxoimidazolidine

In 2- und 5-Stellung mit identischen Resten substituierte, C-peralkylierte 4-Selenoxoimidazolidine lassen sich in glatter Reaktion aus Ketoncyanhydrinen, Ammoniumhydrogenselenid und den den Cyanhydrinen zugrunde liegenden Ketonen darstellen.

Das 2,2,5,5-Tetramethyl-4-selenoxoimidazolidin (1) entsteht in etwa 80proz. Ausbeute bei der Umsetzung von Acetoncyanhydrin mit Aceton und wäßrigem Ammoniumhydrogenselenid in exothermer Reaktion. 1 fällt in Form farbloser Nadeln von hoher Reinheit bei der Reaktion an.



Wichtig ist, daß man unter extremem Luftausschluß arbeitet; anderenfalls wird die Ammoniumhydrogenselenid-Lösung innerhalb kürzester Zeit oxydiert, wobei elementares Selen gebildet wird. Auch die Aufarbeitungsgänge wie Filtrieren, Waschen und Trocknen müssen unter N_2 -Schutzatmosphäre durchgeführt werden.

Zur Darstellung des 2,2,5,5-Dipentamethylen-4-selenoxoimidazolidins (2) aus Cyclohexanoncyanhydrin, Cyclohexanon und wäßr. Ammoniumhydrogenselenid-Lösung empfiehlt sich wegen der geringen Wasserlöslich-

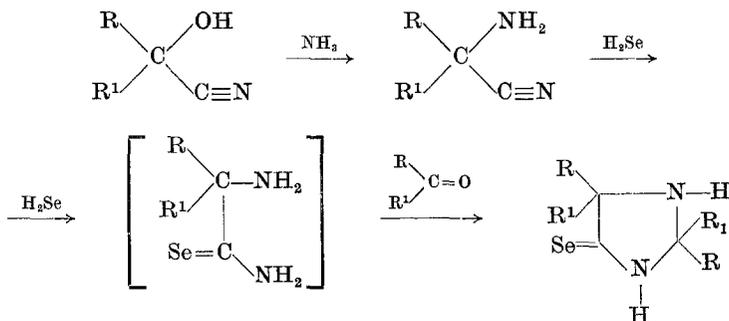
keit des Cyclohexanons der Zusatz von Methanol. Das Arbeiten mit wäßriger NH_4HSe -Lösung in wäßriger bzw. wäßrig-methanol. Lösung ist nur bei der Synthese von **1** und **2** möglich.

Die Synthese anderer 4-Selenoxoimidazolidine (**3**–**5**) gelingt, wenn man die Ketoncyanhydrine in absol.-methanolischer Lösung mit dem Keton, Ammoniak und Selenwasserstoff in geeigneter, dem Einzelfall angepaßter Arbeitsweise (s. Tab. 1 und Exper. Teil) umsetzt.

Wie wir am Beispiel der Umsetzung des Cyclohexanoncyanhydrins mit Benzaldehyd, Ammoniak und Selenwasserstoff zeigen konnten, lassen sich nach dieser Methode auch in **2** und **5** unterschiedlich, am C-2 monosubstituierte 4-Selenoxoimidazolidine darstellen, wenn man die „Umcyanhydrinierung“ (vgl.³, u. zw. S. 340) durch geschickte Arbeitsweise auf ein Mindestmaß herabsetzt. Die Ausbeute an 2-Phenyl-5,5-pentamethylen-4-selenoxoimidazolidin (**6**) beträgt allerdings nur 31%.

1 und **2** bilden sich auch beim Begasen der wäßrigen Lösung von Keton (Aceton, Cyclohexanon), Ammoniumacetat und Natriumcyanid mit Selenwasserstoff. Bei diesem Verfahren, das auf die Isolierung des Cyanhydrins verzichtet, liegen die Ausbeuten an **1** bzw. **2** bei 50%.

Bei der 4-Selenoxoimidazolidin-Synthese, ausgehend von Cyanhydrinen, nehmen α -Aminonitrile und α -Aminoselenamide zentrale Stellungen ein. Die letzte Stufe der Reaktion kann als ein Spezialfall einer *Mannich*-Reaktion aufgefaßt werden⁴: NH-acide Gruppierung und prim. Aminfunktion befinden sich in demselben Molekül (Selenoamid).



4-Selenoxoimidazolidine bilden sich in oftmals sehr guten Ausbeuten, wenn man die methanolische Lösung des α -Aminonitrils in Gegenwart katalytischer Mengen an Triäthylamin bei 0° mit H_2Se begast und anschließend mit einer Oxokomponente umsetzt, wobei man die Reaktionstemperatur auf 20° steigert.

³ F. Asinger, W. Schäfer, H. Meisel, H. Kersten und A. Saus, Mh. Chem. **98**, 338 (1967).

⁴ Vgl. H. Hellmann und G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

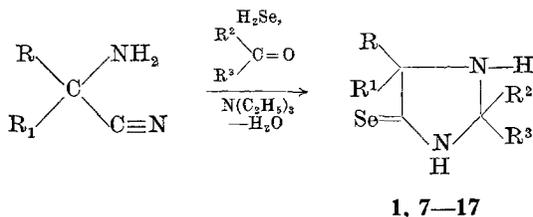
Tabelle 1. 4-Selenoxoimidazolidine aus Ketencyanhydrinen, Ketonen, Ammoniak und Selenwasserstoff

Nr.	4-Selenoxo-..... imidazolidin-cyanhydrin	Lösg- mittel	Rkt.- temp. °C	Rkt.- zeit, Stdn.	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C
1	2,2,5,5-tetramethyl	Aceton	H ₂ O	40	3	78	181—182
2	2,2,5,5-dipentamethylen	Cyclohexanon	CH ₃ OH/H ₂ O	40	3	80	212—213
3	2,5-dimethyl-2,5-diäthyl	Methyläthylketon	CH ₃ OH	0—20	3	35	66—67
4	2,2,5,5-tetraäthyl	Diäthylketon	CH ₃ OH	0—20	24	9	100—101
5	2,5-dimethyl-2,5-diisopropyl	Methylisopropylketon	CH ₃ OH	0—20	24	62	143—144

Tabelle 2. 4-Selenoxoimidazolidine aus α-Aminonitrilen, Oxokomponenten und Selenwasserstoff in methanolischer Lösung bei 0—20° in Gegenwart von Triäthylamin (1 cm³ pro 0,1 Mol Aminonitril)

Nr.	4-Selenoxo-..... imidazolidin	Aminonitril	Oxokomponente	Rkt.- zeit, Stdn.	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C
7	2,2-dimethyl	Aminoacetnitril	Aceton	5	73	148—149
8	2,2-pentamethylen	Aminoacetnitril	Cyclohexanon	5	77	181—182
1	2,2,5,5-tetramethyl	α-Aminoisobutyronitril	Aceton	1	73	181—182
9	2,2-pentamethylen-5,5-dimethyl	α-Aminoisobutyronitril	Cyclohexanon	3	89	196—197
10	2,5,5-trimethyl	α-Aminoisobutyronitril	Acetaldehyd	4	47	142—143
11	2-äthyl-5,5-dimethyl	α-Aminoisobutyronitril	Propionaldehyd	4	24	130—131
12	2-n-propyl-5,5-dimethyl	α-Aminoisobutyronitril	n-Butyraldehyd	24	75	105—106
13	2-isopropyl-5,5-dimethyl	α-Aminoisobutyronitril	Isobutyraldehyd	24	70	123—124
14	2-phenyl-5,5-dimethyl	α-Aminoisobutyronitril	Benzaldehyd	4	40	160—161
15	2,2-dimethyl-5-phenyl	α-Aminobenzylcyanid	Aceton	1	62	159—160
16	2,2-pentamethylen-5-phenyl	α-Aminobenzylcyanid	Cyclohexanon	1	92	168—169
17	2-methyl-2-carbäthoxymethyl	α-Aminobenzylcyanid	Acetessigester	4	51	114—115

Nach diesem leistungsfähigen Verfahren lassen sich die verschiedensten di-, tri- und C-peralkylierten 4-Selenoxoimidazolidine darstellen (s. Tab. 2).



Unsere Versuche, die als Zwischenstufen auftretenden α -Aminoselenamide in Substanz zu isolieren, scheiterten bisher. Die Selenoamide scheinen nur in Lösung bei tiefen Temperaturen stabil zu sein.

N- bzw. O-acylierte Amino- bzw. auch Hydroxyselenamide sind bekannt und lassen sich durch Addition von H_2Se an die entsprechenden N- bzw. O-acylierten Amino- bzw. Hydroxynitrile darstellen⁵⁻⁸.

Reaktionen der 4-Selenoxoimidazolidine [vgl.⁹; Reaktionsverhalten der Imidazolidinthione-(4)]

Bei den 4-Selenoxoimidazolidinen besteht ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der Selenoamidform **A** und der Hydroselenoiminform **B**.



Aus diesem Grunde bilden die 4-Selenoxoimidazolidine mit ein- oder zweiwertigen Metallionen recht stabile Salze.

Gibt man z. B. zu einer Suspension von **1** in Wasser die stöchiometrische Menge an wäßriger AgNO_3 -Lösung, löst sich **1** momentan auf; nach etwa 5—10 Min. beginnt das Ag-Salz von **1** (**18**) sich auszuscheiden. Die Fällung wird durch Neutralisieren mit verd. NH_4OH vervollständigt.

⁵ H. Rheinboldt in Houben—Weyl—Müller, Meth. der Org. Chem., Bd. 9, S. 1207, G. Thieme, Stuttgart 1955.

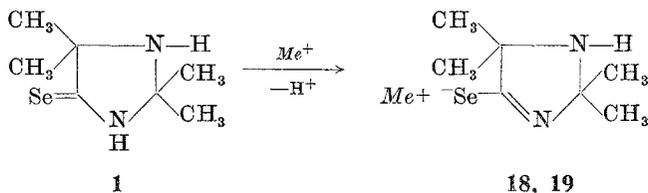
⁶ A. Albert, D. R. P. 273 073 vom 30. 7. 1912, Zusatz-P. zu D. R. P. 259 502; Chem. Zbl. 1914, II, 1716.

⁷ A. Albert, D. R. P. 275 847 vom 5. 8. 1912; Chem. Zbl. 1914, II, 366.

⁸ A. Albert, D. R. P. 275 442 vom 5. 3. 1913; Chem. Zbl. 1914, II, 278.

⁹ F. Asinger, W. Schäfer, H. Kersten, H. Meisel und A. Saus, Mh. Chem. 98, 1832 (1967).

Zur Darstellung der Cd^{++} -Salze löst man **1** in verdünnter NaOH ; das Cd^{++} -Salz fällt dann bei Zugabe von wäßriger CdCl_2 -Lösung direkt aus.

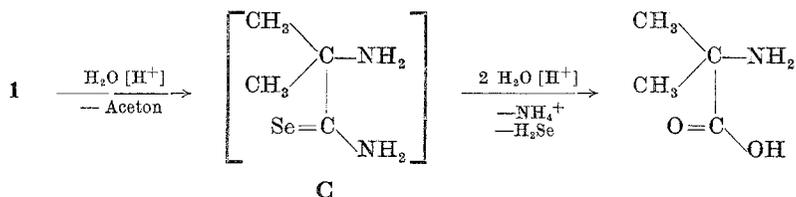


18 $\text{Me}^+ = \text{Ag}^+$; Ausb. 97%; Schmp. 165—166°

19 $\text{Me}^+ = \text{Cd}^{++}/_2$; Ausb. 98%; Schmp. 140—141°

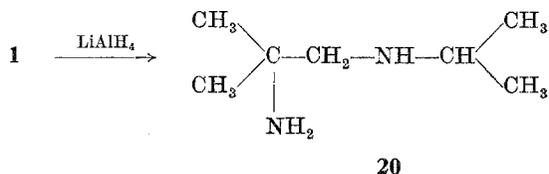
18 ist ein gelbes, amorphes Pulver, **19** ist farblos.

Die saure Hydrolyse von **1** führt unter Abspaltung von NH_3 , H_2Se und Aceton zu α -Aminoisobuttersäure.



Das Selenamid **C** konnten wir nicht fassen.

Bei der Reduktion von **1** mit Lithiumaluminiumhydrid entsteht durch Ringaufspaltung zwischen C-(2) und N-(1) sowie hydrogenolytische Entfernung des exocyclischen Se als H_2Se 1-Isopropylamino-2-amino-2-methylpropan (**20**).



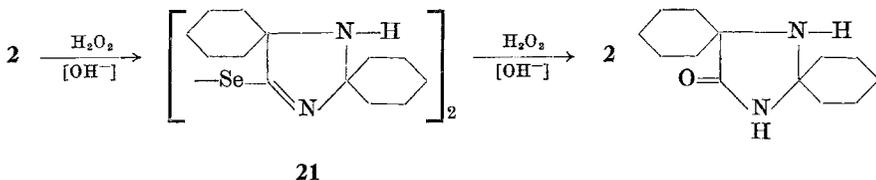
20 wurde auch durch Vergleichssynthese dargestellt (vgl.⁹). Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß ausschließlich das Diamin **20** gebildet wird. Diese Hydrierung verläuft also auch analog der Reduktion des entsprechenden Imidazolidinthions-(4)⁹.

Die Oxydation der 4-Selenoxoimidazolidine mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium, die wir am Beispiel von **2** untersuchten, führt über die Stufe des Bisimidazolyldiselenids zum entsprechenden Imidazolidinon-(4).

Versetzt man die natronalkalische methanol. Lösung von **2** tropfenweise mit 30proz. H_2O_2 , fällt zunächst ein voluminöser, gelber Nieder-

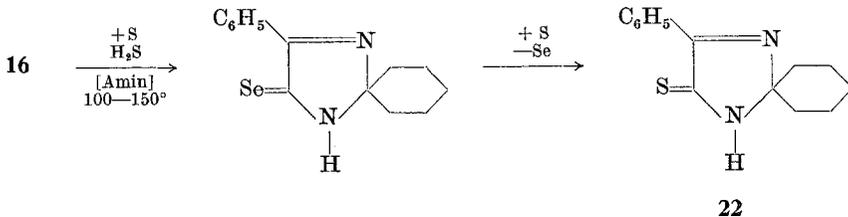
schlag aus, der bei weiterer Zugabe von H_2O_2 wieder in Lösung geht. Nach dem Neutralisieren und Eindampfen erhält man das 2,2,5,5-Dipentamethylenimidazolidinon-(4).

Bei geeigneter Arbeitsweise (s. Exper. Teil) gelingt es, den voluminösen, gelben Niederschlag zu isolieren. Er kann als Bis-[2,2,5,5-dipentamethylen-2-(4*H*-imidazolyl)]-diselenid (**21**) identifiziert werden.



Bei der Einwirkung von elementarem Schwefel in Gegenwart von Amin auf 5-monosubstituierte 4-Selenoxoimidazolidine tritt zwar Dehydrierung des Imidazolidin-Systems unter Ausbildung des Imidazolin- Δ^3 -Systems ein, gleichzeitig wird jedoch das exocyclische Selen durch Schwefel ersetzt.

So erhält man z. B. bei der Einwirkung von Schwefel in Gegenwart von Morpholin/Triäthanolamin bei 100—150° auf **16** das 2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolin- Δ^3 -thion-(5) (**22**).



Experimenteller Teil

Synthese der 4-Selenoxoimidazolidine

a) ausgehend von Ketoncyanhydrinen

2,2,5,5-Tetramethyl-4-selenoxoimidazolidin (**1**)

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer sowie Gas-ein- und -ableitungsrohr legt man 15 cm³ 25proz. NH_4OH und 20 cm³ H_2O vor und spült die Apparatur sorgfältig mit N_2 . Die Lösung begast man mit ca. 0,18 Mol H_2Se (aus 20 g [\sim 0,06 Mol] Al_2Se_3). Anschließend tropft man innerhalb einer Stde. das Gemisch aus 8,5 g (0,1 Mol) Acetoncyanhydrin¹⁰ und 12 g (0,2 Mol) Aceton zu. Dabei läßt man die Temp. auf 40° ansteigen. Beim 3stdg. Rühren bei dieser Temp. fällt **1** in Form farbloser Nadeln aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. filtriert man, wäscht die Kristalle mit 50 cm³

¹⁰ Fa. Degussa, Werk Wolfgang bei Hanau.

H₂O nach und trocknet sie. Man erhält 17 g rohes **1** und nach dem Umkristallisieren aus Benzol 15,5 g (78%) analysenreines **1** vom Schmp. 181 bis 182°.

C₇H₁₄N₂Se (205,2). Ber. C 40,98, H 6,88, N 13,66.
Gef. C 40,67, H 6,88, N 13,80.
Mol.-Gew. 208 (CHCl₃).

2,2,5,5-Pentamethylen-4-selenoxoimidazolidin (2)

Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgen analog der Darstellung von **1**.

Ausgehend von 15 cm³ 25proz. NH₄OH, dem man 25 cm³ CH₃OH (statt H₂O) zusetzt, ca. 0,18 Mol H₂Se, 12,5 g (0,1 Mol) Cyclohexanoncyanhydrin¹¹ und 20 g (0,2 Mol) Cyclohexanon erhält man nach dem Umkristallisieren aus Benzol 21,5 g (80%) analysenreines **2** vom Schmp. 212—213°.

C₁₃H₂₂N₂Se (285,3). Ber. C 54,73, H 7,77, N 9,82, Se 27,68.
Gef. C 54,82, H 7,56, N 10,09, Se 27,60.
Mol.-Gew. 281 (CHCl₃).

2,5-Dimethyl-2,5-diäthyl-4-selenoxoimidazolidin (3)

Zu 25 cm³ bei 0° mit NH₃ gesätt. CH₃OH gibt man die Mischung von 10 g (0,1 Mol) Methyläthylketoncyanhydrin¹² und 14,5 g (0,2 Mol) Methyläthylketon. In diese Lösung leitet man 3 Stdn. einen schwachen H₂Se-Strom (insgesamt ca. 0,2 Mol) ein, wobei man die Temp. bei 20—25° hält. Dann dampft man diese Lösung i. Vak. weitgehend ein.

Der gelbe, viskose Rückstand wird in CHCl₃ aufgenommen, 2mal mit je 50 cm³ H₂O gewaschen und wieder vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird nach mehrstdg. Stehen kristallin. Nach dem Umkristallisieren aus n-Heptan erhält man 8,25 g (35%) **3**, Schmp. 66—67°.

C₉H₁₈N₂Se. Ber. C 46,35, H 7,78, N 12,02, Se 33,85.
Gef. C 46,27, H 7,56, N 12,29, Se 33,38.

2,2,5,5-Tetraäthyl-4-selenoxoimidazolidin (4)

Die Lösung von 11,2 g (0,1 Mol) Diäthylketoncyanhydrin¹² und 1 cm³ Triäthylamin in 10 cm³ CH₃OH begast man 1 Stde. bei 0° mit einem schwachen H₂Se-Strom. Anschließend gibt man 13 g (0,15 Mol) Diäthylketon hinzu und begast die Reaktionslösung nacheinander 30 Min. mit einem kräftigen NH₃-Strom, 15 Min. mit H₂Se und wieder 30 Min. mit NH₃, jeweils bei 0°. Unter fortwährendem Einleiten eines schwachen H₂Se-Stromes läßt man die Reaktionsmischung Raumtemp. annehmen. Nach 20stdg. Stehen treibt man den überschüssigen H₂Se mit N₂ aus. Das Reaktionsgemisch wird in 100 cm³ CHCl₃ aufgenommen, 3mal mit je 20 cm³ H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abdampfen des CHCl₃ verbleibt ein viskoser Rückstand, der selbst nach längerer Zeit nur teilweise kristallisiert. Nach mehrmaligem Behandeln mit Petroläther (P_A, 60/80°) in der Wärme erhält man 1,2 g (ca. 9,5%) **4** vom Schmp. 100—101°.

C₁₁H₂₂N₂Se (261,3). Ber. C 50,57, H 8,49, N 10,72, Se 30,22.
Gef. C 50,85, H 8,29, N 10,65, Se 30,16.
Mol.-Gew. 266 (CHCl₃).

¹¹ A. J. Ültee, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 4 (1909).

¹² A. J. Ültee, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 1856 (1906).

2,5-Dimethyl-2,5-diisopropyl-4-selenoxoimidazolidin (5)

11,2 g (0,1 Mol) Methylisopropylketoncyanhydrin¹² und 13 g (0,15 Mol) Methylisopropylketon werden nach Zusatz von 10 cm³ CH₃OH und 1 cm³ Triäthylamin, wie bei der Darstellung von **4** beschrieben, mit H₂Se und NH₃ umgesetzt.

Nach der Aufarbeitung (analog **4**) und zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man 10 g (38%) **5** vom Schmp. 143—144°.

C₁₁H₂₂N₂Se (261,3). Ber. C 50,57, H 8,49, N 10,72, Se 30,22.
Gef. C 50,25, H 8,34, N 10,91, Se 30,21.
Mol.-Gew. 266 (CHCl₃).

2-Phenyl-5,5-pentamethylen-4-selenoxoimidazolidin (6)

Zu der Lösung von 12,5 g (0,1 Mol) Cyclohexanoncyanhydrin¹¹ in 50 cm³ CH₃OH und 1 cm³ Triäthylamin, die man vorher 1 Stde. bei 0° mit einem schwachen H₂Se-Strom begast hat, gibt man 50 cm³ methanol. NH₃-Lösung (ca. 10 Gew. % NH₃) und 10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd und begast nochmals 1 Stde. mit H₂Se, wobei man das Gemisch langsam Raumtemp. annehmen läßt. Nach 5stdg. Rühren treibt man überschüss. H₂Se mit N₂ aus. Die hierbei anfallenden farblosen Kristalle werden abfiltriert und mit wenig kaltem CH₃OH gewaschen. Man kristallisiert das rohe **6** aus Benzol oder C₂H₅OH um: 9 g (31%) analysenreines, farbloses **6**, Schmp. 171—172°.

C₁₄H₁₈N₂Se (293,3). Ber. C 57,34, H 6,19, N 9,55, Se 26,92.
Gef. C 57,15, H 5,93, N 9,37, Se 26,64.
Mol.-Gew. 297 (CHCl₃).

b) ausgehend von α -Aminonitrilen*Allgemeine Arbeitsvorschrift*

Die Lösung von 0,1 Mol α -Aminonitril (α -Aminoisobutyronitril¹³, α -Aminobenzylcyanid¹⁴) und 1 cm³ Triäthylamin in 50 cm³ CH₃OH wird nach sorgfältigem Spülen der Apparatur mit N₂ 1 Stde. bei 0° mit einem schwachen H₂Se-Strom begast, wobei sich die anfangs farblose Lösung gelbrot färbt. Anschließend gibt man 0,15 Mol Oxoverbindung hinzu und läßt das Gemisch Raumtemp. annehmen. Nach mehrstündigem Rühren* treibt man den überschüssigen H₂Se mit N₂ aus, wobei auch der größte Teil des CH₃OH verdampft. Der verbleibende Rückstand, der teilweise kristallisiert, wird mit 200 cm³ H₂O versetzt. Durch Filtration erhält man die rohen 4-Selenoxoimidazolidine (**1, 7—17**), die aus den in Tab. 3 angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert werden.

Bei der Darstellung der 5-unsubstituierten 4-Selenoxoimidazolidine geht man von α -Aminoacetonitrilsulfat¹⁵ (Mischung aus Mono- und Disulfat) aus.

Ca. 0,1 bis 0,2 Mol des Sulfats werden in 50 cm³ CH₃OH gelöst und bei 0° bis zur deutlichen alkal. Reaktion mit NH₃ begast. Das dabei entstandene (NH₄)₂SO₄ wird abfiltriert. Die weitere Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift.

* Angaben über Reaktionszeiten s. Tab. 2.

¹³ H. T. Bucherer und W. Steiner, J. prakt. Chem. [N. F.] **140**, 308 (1934).

¹⁴ A. H. Cook, J. Heilbron und A. L. Levi, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 1602.

¹⁵ H. Stephen, J. Chem. Soc. [London] **1931**, 871.

Die Schmp. und Ausbeuten (in Prozent) der 4-Selenoxoimidazolidine (**1**, **7**—**17**) sind in Tab. 2, die Ausbeuten (in Gramm), Lösungsmittel zum Umkristallisieren und Analysendaten in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Analysendaten, g-Ausbeuten und Lösungsmittel zum Umkristallisieren der 4-Selenoxoimidazolidine (**1**, **7** bis **17**; vgl. Tab. 2)

Nr.	Ausb., g	Lösungsmittel zum Umkristallis.	Summen- formel	Mol.-Gew.* (ber.) gef.	Se-Gehalt (%)
1	15,0	Benzol	C ₇ H ₁₄ N ₂ Se	—	—**
7	12,5	Benzol	C ₅ H ₁₀ N ₂ Se	—	ber. 44,58 gef. 44,32
8	16,7	Essigester	C ₈ H ₁₄ N ₂ Se	—	ber. 36,36 gef. 36,74
9	21,8	Benzol	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ Se	(245,2) 250	ber. 32,40 gef. 32,45
10	9,0	Benzol	C ₆ H ₁₂ N ₂ Se	(191,1) 192	ber. 41,31 gef. 41,13
11	4,9	Benzol	C ₇ H ₁₄ N ₂ Se	(205,2) 207	ber. 38,48 gef. 38,84
12	16,4	Benzol	C ₈ H ₁₆ N ₂ Se	(219,2) 218	ber. 36,02 gef. 36,10
13	15,3	Benzol	C ₈ H ₁₆ N ₂ Se	(219,2) 220	ber. 36,02 gef. 36,02
14	10,1	Essigester	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ Se	(253,2) 252	ber. 31,18 gef. 31,34
15	15,7	Benzol	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ Se	(253,2) 254	ber. 31,10 gef. 30,99
16	27,0	Aceton	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ Se	(293,3) 298	ber. 26,92 gef. 26,74
17	16,6	Benzol	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ Se	(325,3) 326	ber. 24,28 gef. 24,29

* Mol.-Gew. sämtlich aus CHCl₃.

** Mischschmp. mit **1** aus Tab. 1 zeigt keine Depression. Die anderen Analysenwerte (C, H, N) stimmen mit den berechneten bestens überein.

c) ausgehend von Ketonen, NaCN, NH₄OAc und H₂Se

2,2,5,5-Tetramethyl-4-selenoxoimidazolidin (1)

Zu einer Lösung von 5 g (0,1 Mol) NaCN und 15 g (0,1 Mol) NH₄OAc in 50 cm³ H₂O tropft man 18 g (0,3 Mol) Aceton, während man gleichzeitig H₂Se einleitet. Die Temp. hält man bei 20°. Nach ca. 1 Stde. scheidet sich **1** in Form farbloser Nadeln ab. Nach 12stdg. Stehenlassen und Zusatz von 100 cm³ H₂O und 50 cm³ P_A (60/80°) wird filtriert; 9,8 g (49%) **1**, Schmp. 181—182°. Der Mischschmp. mit nach a) oder b) dargestelltem **1** zeigt keine Depression.

2,2,5,5-Dipentamethylen-4-selenoxoimidazolidin (2)

Analog voranstehender Vorschrift erhält man aus der wäßr. Lösung (100 cm³ H₂O) von 5 g (0,1 Mol) NaCN und 15 g (0,15 Mol) NH₄OAc und 30 g (0,3 Mol) Cyclohexanon (gelöst in 50 cm³ CH₃OH) sowie H₂Se 13,9 g (49%) **2** vom Schmp. 212—213°. Der Mischschmp. mit nach a) dargestelltem **2** zeigt keine Depression.

Reaktionen der 4-Selenoxoimidazolidine

Ag⁺-Salz von 1 (18)

10,2 g (0,05 Mol) feingepulvertes **1** werden in 100 cm³ H₂O suspendiert und mit einer Lösung von 8,5 g (0,05 Mol) AgNO₃ in 50 cm³ H₂O versetzt; dabei löst sich **1** sogleich auf. Nach 5—10 Min. beginnt die Abscheidung des Ag⁺-Salzes von **1**. Nach 1stdg. Stehenlassen im Dunkeln neutralisiert man mit NH₄OH und filtriert. Der Niederschlag wird 3mal mit je 100 cm³ H₂O gewaschen, mehrmals in je 100 cm³ Aceton aufgeschlämmt und erneut filtriert.

Man erhält 15,4 g (97%) gelbes Ag⁺-Salz von **1** vom Zers.-Punkt 165—166°.

C₇H₁₃N₂SeAg. Ber. C 26,94, H 4,20, N 8,98, Ag 34,57.

Gef. C 26,65, H 4,13, N 8,94, Ag 34,46.

Cd⁺⁺-Salz von 1 (19).

10,2 g (0,05 Mol) **1** und 2 g (0,05 Mol) NaOH werden in 100 cm³ H₂O gelöst und mit der Lösung von 5 g (0,05 Mol) CdCl₂ · H₂O in 50 cm³ H₂O versetzt, wobei momentan ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 1stdg. Stehen filtriert man und erhält 25 g (98%) Cd⁺⁺-Salz von **1** als farbloses Pulver.

Nach verlustreichem Umkristallisieren aus C₂H₅OH erhält man 11,6 g (46%) Produkt vom Schmp. 140—141°.

C₁₄H₂₆N₄Se₂Cd. Ber. N 10,76, Se 21,59. Gef. N 10,68, Se 21,56.

Hydrolyse von 1

20,5 g (0,1 Mol) **1** werden mit 30 g (0,3 Mol) konz. H₂SO₄ und 200 cm³ H₂O 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei H₂Se entweicht. Nach dem Abkühlen filtriert man klar (geringe Mengen Se) und fällt die H₂SO₄ mit Ba(OH)₂ aus [94,8 g = 0,3 Mol Ba(OH)₂ · 8 H₂O]. Nach dem Abfiltrieren des BaSO₄, Ausfällen der überschüssigen Ba⁺⁺-Ionen im Filtrat mit CO₂ und erneuter Filtration dampft man die Lösung bis zur Trockne ab. Man nimmt den Rückstand in 50 cm³ H₂O auf und fällt die α-Aminosäure mit 250 cm³ Isopropylalkohol aus. 6,4 g (62%) α-Aminoisobuttersäure (aus H₂O/Isopropylalkohol, Schmp. etwa 325°; nach Lit.¹⁶ Schmp. 335°).

Reduktion von 1 mit LiAlH₄

15,2 g (0,4 Mol) LiAlH₄ werden in 500 cm³ absol. Äther suspendiert und bei 5—10° portionsweise mit 41 g (0,2 Mol) **1** versetzt. Man rührt 2 Stdn. bei 20° und anschließend 15 Stdn. unter Rückfluß. Das überschüssige LiAlH₄ wird bei 5—10° mit 50 cm³ Essigester und anschließend mit 50 cm³ H₂O versetzt. Nach Zugabe von 100 cm³ 10*n*-NaOH dekantiert man und wäscht die Kristallmasse 3mal mit je 100 cm³ Äther. Die vereinigten Ätherextrakte

¹⁶ A. L. Barker und G. S. Skinner, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 405 (1924).

werden über KOH getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers im Vak. destilliert man den Rückstand.

Man erhält 19,8 g (71%) 1-Isopropylamino-2-amino-2-methyl-propan (**20**), Sdp.₇₆₀ 144—149°, n_D^{20} 1,4258; nach⁹ Sdp.₇₆₀ 144—146° und n_D^{20} 1,4259.

Das *Di-phenylcarbamoyl*derivat (Ausb. quantit.) schmilzt bei 179—180° (Mischprobe mit authent. Produkt⁹ 179—180°).

Oxydation von 2 zum entsprechenden Imidazolidinon-(4)

Zu der Lösung von 28,5 g (0,1 Mol) **2** in 500 cm³ CH₃OH und 150 cm³ 2*n*-NaOH tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 30 Min. die Mischung von 60 cm³ 30proz. H₂O₂ und 150 cm³ CH₃OH. Dabei fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der innerhalb einer weiteren Stde. wieder verschwindet, wobei die Reaktionstemp. auf 40° ansteigt. Die klare Lösung wird mit 2*n*-H₂SO₄ genau neutralisiert und auf 100 cm³ eingeeengt, wobei sich Kristalle abscheiden. Durch Filtration erhält man 20,5 g (90%) 2,2,5,5-Dipentamethylenimidazolidinon-(4) vom Schmp. 214—215°. Der Mischschmp. mit authent. Produkt⁹ zeigt keine Depression.

Oxydation von 2 zum entsprechenden Diselenid (21)

14,2 g (0,05 Mol) **2** werden in 250 cm³ CH₃OH und 50 cm³ 2*n*-NaOH gelöst und bei 20° mit 2,9 g (0,03 Mol) H₂O₂ (30proz.) versetzt. Dabei fällt sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. Man rührt noch 5 Min. und läßt die Reaktionstemp. nicht über 20° steigen.

Nach dem Filtrieren, Neutralwaschen mit H₂O und Trocknen erhält man 13,7 g (97%) rohes Bis-(2,2,5,5-dipentamethylen-2-(4*H*-imidazolyl)-diselenid (**21**) bzw. nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von 300 cm³ Essigester und 100 cm³ CHCl₃ 12,3 g (87%) reines Produkt vom Schmp. 145—146°.

C₂₆H₄₂N₄Se₂ (568,6). Ber. C 54,92, H 7,45, N 9,86, Se 27,77.

Gef. C 54,79, H 7,36, N 9,55, Se 27,72.

Mol.-Gew. 544 (CHCl₃)

Einwirkung von elementarem Schwefel auf 16

Die Mischung von 14,6 g (0,05 Mol) **16**, 3,2 g (0,1 g-Atom) Schwefel, 100 cm³ DMF und 10 cm³ Triäthanolamin wird unter Durchleiten eines schwachen N₂-Stromes 20 Stdn. auf 100° erhitzt. Anschließend dampft man bis zur Trockne ab, nimmt den braunen, kristallinen Rückstand in 250 cm³ CHCl₃ auf, filtriert vom abgeschiedenen Se (3,5 g = 89%) ab, wäscht die CHCl₃-Phase 3mal mit je 50 cm³ H₂O und dampft das CHCl₃ im Vak. ab. Durch Umkristallisieren der gelbbraunen Kristallmasse aus Isopropylalkohol erhält man 9,5 g (78%) 2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolin-Δ³-thion-(5) vom Schmp. 196—198°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester und anschließend nochmal aus Isopropylalkohol gewinnt man reines Produkt vom Schmp. 201°, das nach Vermischen mit authent. Produkt¹⁷ keine Schmp.-Depression gab.

¹⁷ F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf, Liebigs Ann. Chem. **672**, 134 (1964).