

Mono-N-acylderivate von 1,2-Dianilino-äthan

Von

Hans Möhrle und Christian-Michael Seidel

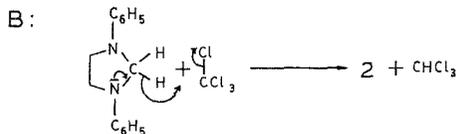
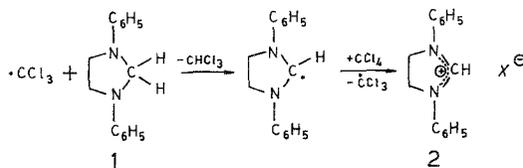
Aus dem Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 10. März 1975)

Mono-N-Acyl Derivatives of 1,2-Dianilino-ethane

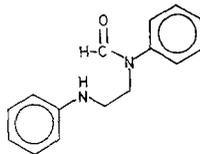
Mercuric-EDTA dehydrogenation of 2-substituted 1,3-diphenylimidazolidines gives normally the title compounds. Some exceptions leading to carbene intermediates are described and mechanisms are formulated.

Über die Dehydrierung eines 5gliedrigen cyclischen Amins vom Typ eines 1,3-diarylsubstituierten Imidazolidins ist kürzlich von *Wanzlick* und *Rabe*¹ berichtet worden, die das in 2-Stellung unsubstituierte 1,3-Diphenylimidazolidin (**1**) durch Umsetzung mit Tetrachlorkohlenstoff in das 1,3-Diphenylimidazoliumchlorid (**2**) überführen konnten, wobei aus Abfangreaktionen ein komplexer, aus einem dominierenden Radikal-ketten-Mechanismus **A** und einem signifikant langsamer verlaufenden Hydrid-Transfer **B** bestehender Reaktionsmechanismus abgeleitet wurde.

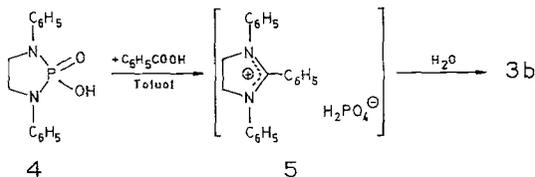


Diese Methode versagte jedoch nach Angabe der Autoren bei Einführung eines zusätzlichen Substituenten in die 2-Stellung des Imidazolinderings; sie ergab dabei Gemische nicht näher untersuchter Produkte.

Über die KMnO_4 - bzw. Peressigsäure-Oxidation von **1** in protischen Lösungsmitteln ist bereits von *Jaenicke* und *Brode*² berichtet worden, die das unter den Reaktionsbedingungen durch hydrolytische Ringöffnung des intermediären 1,3-Diphenylimidazolium-Kations gebildete N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (**3**) wegen der auch in der N(10)-Formyl-tetrahydrofolsäure vorliegenden wesentlichen Partialstruktur bei der Untersuchung biologischer Transfer- bzw. Aktivierungsmechanismen von Einkohlenstoff-Einheiten einsetzen.



3a



4

5

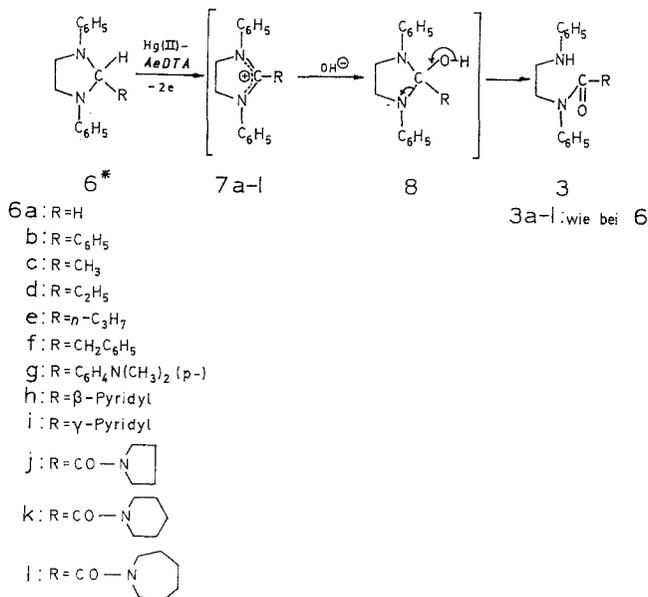
Das analoge N-Benzoyl-1,2-dianilinoäthan (**3 b**), das *Jaenicke* und *Kutzbach*³ nach Acidolyse des als phosphoryliertes *THF*-Modell konzipierten 1,3-Diphenyl-1,3,2-diazaphospholidins (**4**) mit Benzoesäure in einer Art „Umamidierung“ durch anschließende präparative *DC* isolieren konnten, synthetisierten die Autoren zur Absicherung der Struktur, jedoch ohne Angabe von Gründen, nicht analog durch Dehydrierung bzw. Oxidation des entsprechend in 2-Stellung phenylsubstituierten Aminals, sondern „konventionell“ durch Umsatz von 1,2-Dianilinoäthan mit Benzoylchlorid, wobei das gleichzeitig entstehende Dibenzoylderivat säulenchromatographisch abgetrennt wurde und **3 b** nur in 6proz. Ausbeute zugänglich war.

Uns interessierte deshalb die prinzipielle Frage, ob auch 5gliedrige cyclische Aminale vom Typ der in 2-Stellung substituierten 1,3-Diphenylimidazolidine **6** hinsichtlich der Basizität ihrer Aminpartialstruktur, ihrer Ringkonformation und der Tatsache, daß der Imidazolidinring raumfüllend substituiert ist, einen im Sinne einer 4-Zentrenreaktion transplanaren N-mercurierten Komplex mit Hg(II)-(Ae)DTA^* als Voraussetzung für eine stereoelektronische Dehydrierung bilden können⁴ und ob die anschließende basenkatalysierte Ringöffnung des Dehydrie-

* Darunter ist ein aus HgO und dem Di-Natriumsalz der Äthylen-diamin-tetraessigsäure gebildetes Produkt zu verstehen.

ungsproduktes **7** präparativ die Möglichkeit einer selektiven Mono-Acylierung des 1,2-Dianilinoäthans bietet.

Die hydrolytische Ringöffnung des durch einen 2-Elektronenentzug gebildeten Imidazolium-Kations **7** müßte dabei nach den kinetischen Untersuchungen von *Robinson*⁵ über die Stufe des durch nucleophile Addition eines Hydroxid-Ions gebildeten und UV-spektrophotometrisch



nachgewiesenen „tetrahedralen“ Intermediärproduktes **8** verlaufen, das formal als Pseudobase aufzufassen ist und in einer Art „Ring—Ketten-Umlagerung“ unter β-Eliminierung zum N-Acyl-1,2-dianilinoäthan **3** reagiert.

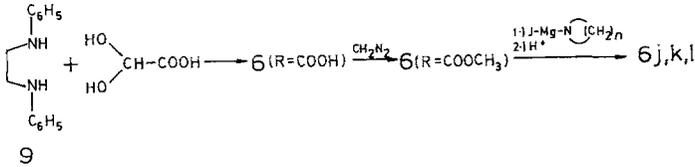
Die Darstellung der für die Hg(II)-*AcDTA*-Dehydrierung benötigten und bereits beschriebenen 2-substituierten Ausgangsaminale **6 a—i, e, 14** erfolgte nach *Wanzlick*^{6, 7} durch Umsetzung von 1,2-Dianilinoäthan (**9**) mit den entsprechenden Aldehyden in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Eisessig.

Analog synthetisieren wir die 1,3-Diphenylimidazolidin-2-carbonsäure **6**, R = COOH durch Reaktion von 1,2-Dianilinoäthan (**9**) mit Glyoxylsäuremonohydrat, wobei **6** zur Abtrennung bzw. Spaltung des in Konkurrenz zur Cyclisierung gebildeten 1,2-Dianilinoäthan-glyoxylats

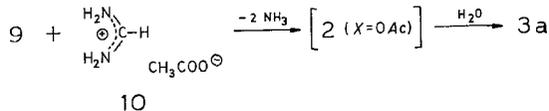
* Zu diesem Typ gehört auch die anders reagierende (S. 56) Verbindung **15**.

über eine mit einem sauren Kationenaustauscher beladene Säule gereinigt wurde.

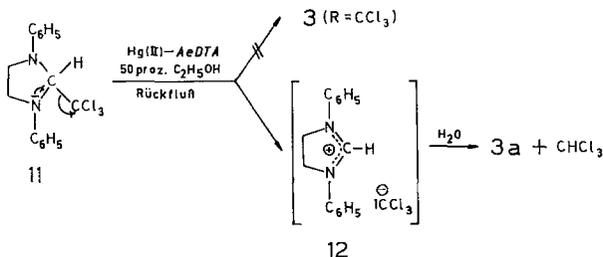
Die Umsetzung von **6** ($R = \text{COOH}$) mit Diazomethan ergab den Aminalcarbonsäureester (**6**, $R = \text{COOCH}_3$), aus dem wiederum durch *Bodroux*-Reaktion⁸ mit den entsprechenden Amin-Magnesium-jodiden die Amide **6 j—l** zugänglich waren.



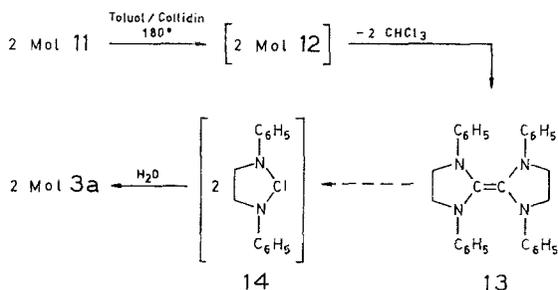
Die Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung der dargestellten Aminalc ergab — mit Ausnahme der Verbindungen **11**, **15** und **6** ($R = \text{COOH}$) — die „erwarteten“ N-Acyl-1,2-dianilinoäthane **3 a—b** (Tab. 1), wobei im *DC* der Rohprodukte neben dem jeweiligen Dehydrierungsprodukt fast immer unverändertes Ausgangsaminal und das Hydrolyseprodukt **9** neben meist dunkler gefärbten Zersetzungsprodukten erkennbar waren. Die Reindarstellung der Reaktionsprodukte bereitete auf Grund ihrer guten Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln gewisse Schwierigkeiten.



Daneben fanden wir, daß sich 1,2-Dianilinoäthan alternativ auch durch Reaktion mit Amidinium-Salzen in absolutem Äthanol selektiv monoacylieren läßt; so ergab die Aminolyse des Formamidiniumacetats (**10**) mit **9**, die über das intermediäre 1,3-Diphenylimidazolinium-Salz **2** ($X = \text{OAc}$) verlaufen dürfte, ebenfalls in guter Ausbeute reaktions-einheitlich das Monoformyl-Derivat **3 a**.



Bei der Umsetzung des 1,3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidins (**11**) mit Hg(II)-*AeDTA* konnten wir lediglich eine analytisch nicht relevante Quecksilberabscheidung beobachten; überraschenderweise lieferte die Aufarbeitung des Ansatzes nicht, wie erwartet, das Ausgangsaminial zurück, sondern ergab ein *dc*-einheitliches, chlorfreies Produkt, das auf Grund seiner physikalischen, dünnschichtchromatographischen und spektralen Daten und durch einen IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischem **3 a** als N-Formyl-1,2-dianilinoäthan erkannt wurde. Dieser unerwartete Reaktionsverlauf läßt sich durch eine von *Wanzlick*^{7,9} an **11** in Toluol/Collidin unter Reinstickstoff erstmals beobachtete anomale α -Eliminierung erklären, die unter Abspaltung von Chloroform zum Dimeren **13** führt, das die Reaktionen des nucleophilen Carbens **14** zeigt und z. B. mit Wasser zu **3 a** reagiert.



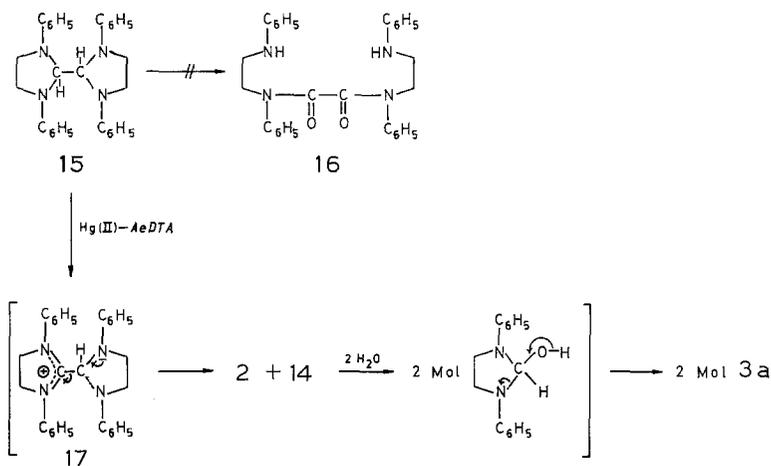
Unter den Reaktionsbedingungen der Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung (50proz. Äthanol, Rückflußtemperatur) ist es jedoch weniger wahrscheinlich, daß **3** erst durch Reaktion des durch Deprotonierung von 2 Molekülen **12** entstehenden Dimeren **13** mit H₂O, sondern vielmehr bereits durch eine mit der α -Eliminierung gekoppelte Hydrolyse des intermediären Ionenpaares **12** gebildet wird.

Die Entbehrlichkeit von Hg(II)-*AeDTA* für den Reaktionsablauf ergab ein Spaltungsversuch in 50proz. Äthanol unter Rückfluß, der ebenfalls reaktionseinheitlich zu **3 a** führte.

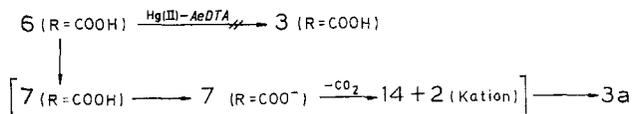
Anomal hinsichtlich der erwarteten Edukt/Produkt-Korrelation verlief auch die Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung des Bis-[1,3-diphenyl-2-imidazolidinyls] (**15**), die nicht zum erwarteten N,N'-disubstituierten Oxalsäuredianilid **16** führte, sondern ebenfalls N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (**3 a**) ergab.

Mechanistisch läßt sich diese „dehydrierende Spaltung“ so interpretieren, daß **15** durch einen 2-Elektronenentzug zum „Amidinium-Aminal“ **17** reagiert, das die Reaktionen des protonierten Dimeren **13** zeigt und unter Heterolyse der zentralen C—C-Bindung in das nucleophile Carben **14**

und das Imidazolium-Kation (2) disproportioniert. 14 reagiert anschließend durch Insertion in eine H—OH-Bindung und eine über eine β -Eliminierung verlaufende Umlagerung zum Endprodukt 3 a, das analog auch durch Addition eines Hydroxid-Ions an das Imidazolium-Kation 2 entsteht¹⁰.



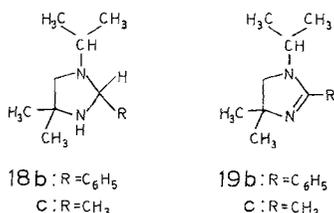
Auch die Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung der 1,3-Diphenylimidazolin-2-carbonsäure (6, R = COOH) bzw. ihres Natriumsalzes führte nicht zum erwarteten N-substituierten Oxalsäuremonoanilid (3, R = COOH), sondern ergab ebenfalls 3 a, wobei entsprechend dem obigen Reaktions-



schema entweder das durch Decarboxylierung der 1,3-Diphenylimidazolinium-2-carbonsäure (7, R = COOH) entstehende 1,3-Diphenylimidazolinium-Kation (2) oder das durch Decarboxylierung des Zwitterions 7 (R = COO⁻) gebildete nucleophile Carben 2 als zu 3 a führende Intermediärprodukte formuliert werden können. Die N-Acyl-1,2-dianilinoäthan-Struktur der „normalen“ Dehydrierungsprodukte konnte durch die NMR-, IR- und massenspektroskopischen Daten eindeutig festgelegt werden.

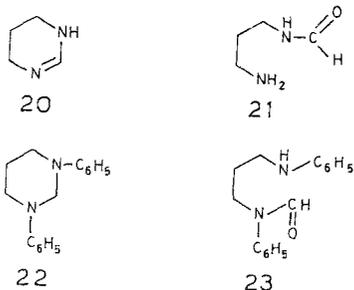
Die Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung von Aminalen vom Typ N-mono-substituierter Imidazolidine, die ohne hydrolytische Ringöffnung des intermediären Imidazolium-Kations zu den korrespondierenden Amidinen führen müßte, gelang uns am Beispiel der nach *Riebsomer*¹¹ darge-

stellten in 2-Stellung substituierten 1-Isopropyl-4,4-dimethyl-imidazolidine **18**, die reaktionseinheitlich die öligen Imidazoline **19** ergaben, die über die Perchlorate gereinigt und charakterisiert wurden.



Der Versuch, ein N(1),N(3)-unsubstituiertes Aminoal vom Typ des Hexahydropyrimidins¹² zum korrespondierenden Amidin **20** zu dehydrieren, verlief erfolglos, da trotz erheblicher Quecksilberabscheidung weder **20** noch dessen Hydrolyseprodukt **21**, sondern ausschließlich 1,3-Diaminopropan (in äußerst geringer Menge) isoliert werden konnte.

Die Dehydrierung des 1,3-Diphenylderivates **22** ergab dagegen in relativ guter Ausbeute das erwartete N-Formyl-1,3-dianilinopropan **23**.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an den Varian-NMR-Spektrometern A 60 A und T-60 gemessen.

Die IR-Spektren wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen.

Dünnschichtchromatographie: Kieselgel F 254 DC-Folien „Merk“; Laufstrecke: 10 cm.

Fließmittel, sofern nichts anderes vermerkt: Petroläther (P.Ä., 50—70°)/Aceton 80 + 20.

Fließmittel I: Aceton/Methanol/konz. Ammoniak 50 + 50 + 0,5.

A. Darstellung der Ausgangsaminalc

2-substituierte 1,3-Diphenyl-imidazolidine (1, 6 c—i, 15)

Nach der Methode von *Wanzlick*^{6, 7} durch Umsetzung von 1,2-Dianilinoäthan mit den entsprechenden Aldehyden in Methanol unter Zusatz katalytischer Mengen Eisessig.

1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure (6, R = COOH)

Eine Lösung von 6,4 g 1,2-Dianilinoäthan in 100 ml Äthanol wurde bei Raumtemp. in 5 Stdn. langsam zu einer magnetisch gerührten Lösung von 2,8 g Glyoxylsäuremonohydrat in 30 ml Äthanol getropft. Anschließend wurde eine weitere Stde. gerührt, filtriert und das Filtrat über eine mit einem stark sauren Kationen-Austauscher beladene Säule (Durchmesser 2 cm, Füllhöhe etwa 20 cm) gegeben, die zuvor mehrmals mit Aceton und Äthanol ausgewaschen worden war. Das Elut wurde im Vak. zur Trockne eingedampft und der kristalline Rückstand aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Farblose, filzige Kristalle, die sich an der Luft und bei Belichtung gelb verfärben; Ausb. 6,4 g (80% d. Th.), Schmp. etwa 154—156° (Zers.).

DC: $R_f = 0,16$, schwach, aber deutlich sichtbar mit 1,2-Dianilinoäthan verunreinigt.

IR-Spektrum (KBr): 1700 cm^{-1} mit Schulter bei 1730 cm^{-1} (CO-Val.).

NMR-Spektrum (CDCl_3): 3,73 (4 H, Singulett, 2 H-4, 2 H-5), 5,53 (1 H, Singulett, H-2), 6,66—7,46 (10 H, Multiplett, arom. Protonen), 9,66 ppm (1 H, breites Singulett, COOH, mit D_2O austauschbar).

Molgew. (massenspekt.): Ber. 268,3. Gef. 268.

1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-methylester (6, R = COOCH_3)*

Die Säure wurde mit äther. Diazomethanolösung in den Methylester umgewandelt. Schmp. 101—102°, DC: $R_f = 0,65$.

Molgew. (massenspekt.): Gef. 282.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (282,4). Ber. C 72,32, H 6,43, N 9,92.

Gef. C 72,42, H 6,59, N 9,91.

1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-piperidid (6 k)

In eine absol. äther. *MeMgJ*-Lösung (0,36 g Mg) wurden 1,3 g trockenes Piperidin in 5 ml Äther zugetropft und nach Beendigung der Methan-Entwicklung eine äther. Lösung von 2,1 g 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-methylester (6, R = COOCH_3). Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit Wasser und verd. HCl hydrolysiert. Extraktion mit CHCl_3 lieferte nach dem Eindampfen farblose Kristalle; Schmp. (aus Äthanol) 184—185 °C, Ausb. 2,1 g (86% d. Th.). DC: $R_f = 0,45$.

IR-Spektrum (KBr): 1630 cm^{-1} mit Schultern bei 1635, 1645 und 1655 cm^{-1} (CO-Val.).

NMR-Spektrum (CDCl_3): 1,47 ppm 6-Protonen-Multiplett (2 H-3, 2 H-4 und 2 H-5 des Piperidin-Ringes), 3,28—4,06 ppm (8 H, Multiplett, 2 H-2 und 2 H-6 des Piperidin-Ringes, 2 H-4 und 2 H-5 des Imidazolidin-

* Das IR- und ^1H -NMR-Spektrum bestätigte die angegebene Struktur.

Ringes), 5,62 ppm (1 H, Singulett, H-2), 6,63—7,42 ppm (10 H, Multipllett, arom. Protonen).

Molgew. (massenspektr.): Gef. 335.

$C_{21}H_{25}N_3O$ (335,5). Ber. C 75,19, H 7,51, N 12,53.
Gef. C 75,16, H 7,56, N 12,54.

*1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-pyrrolidid (6 j)**

Analog **6 h**. Farblose Plättchen, Ausb. 1,7 g (72% d. Th.), Schmp. (aus Äthanol) 177—178°. DC: $R_f = 0,36$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 321.

$C_{20}H_{23}N_3O$ (321,4). Ber. C 74,73, H 7,21, N 13,07.
Gef. C 74,78, H 7,20, N 13,18.

*1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-perhydroazepinid (6 l)**

Analog **6 h**. Ausb. 2,3 g (88% d. Th.), farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 210—211°. DC: $R_f = 0,52$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 349.

$C_{22}H_{27}N_3O$ (349,5). Ber. C 75,61, H 7,79, N 12,03.
Gef. C 75,47, H 7,85, N 11,96.

B. Dehydrierung der Aminale

*N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (3 a)**

1 g 1,3-Diphenyl-imidazolidin (**1**) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* (aus 3,9 g HgO und 6,6 g Dinatrium-*ÄDTA*) 90 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 865 mg (97% d. Th.). Die nach dem Abdestillieren der org. Lösungsmittel verbleibende wäßr. Phase wurde mit NaOH alkalisiert und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt hinterließ ein farbloses Öl, das nach dem Anreiben mit Äther/*PÄ* in der Kälte kristallisierte. Farblose Kristalle aus Methanol/Wasser (Eisfach), Schmp. 61°, Ausb. 750 mg (70% d. Th.). DC: $R_f = 0,31$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 240.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240,3). Ber. C 74,97, H 6,71, N 11,66.
Gef. C 75,16, H 6,62, N 11,76.

3 a durch Aminolyse von Formamidiniumacetat mit 1,2-Dianilinoäthan

2 g 1,2-Dianilinoäthan und 2 g Formamidiniumacetat wurden in 20 ml absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen im Vak. wurde mit Wasser aufgenommen, mit NH_3 alkalisiert und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt lieferte 1,8 g (80% d. Th.) farblose, *dc*-einheitliche Kristalle; Schmp. (aus Methanol/Wasser) 61°.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem **3 a** aus der Hg(II)-*AeDTA*-Dehydrierung von **1**.

* IR- und 1H -NMR-Spektrum stimmten mit der angegebenen Struktur überein.

N-Acetyl-1,2-dianilinoäthan (3 c)

1 g 1,3-Diphenyl-2-methyl-imidazolidin (6 c) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 90 Min. dehydriert. Aufarbeitung analog 3 a. Farblose Plättchen aus Äthanol/Wasser, Schmp. 126—127°, Ausb. 850 mg (79% d. Th.). *DC*: $R_f = 0,32$.

Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,4 g (119% d. Th.).

IR-Spektrum (KBr): 1630 und 1650 cm^{-1} (CO-Val.), 3300 cm^{-1} (NH-Val.).

NMR-Spektrum (CDCl_3): 1,85 ppm (3 H, Singulett, $\text{CH}_3\text{—CO}$), 3,30 ppm (2 H, Triplett, $\text{CO—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$), etwa 4,0 ppm (3 H, Triplett, an der Basis verbreitert, nach D_2O -Zusatz scharf, 1 H austauschbar, $\text{CO—N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}$), 6,5—7,5 ppm (10 H, Multiplett, arom. Protonen).

Molgew. (massenspekt.): Gef. 254.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (254,3). Ber. C 75,56, H 7,13, N 11,02.
Gef. C 75,61, H 6,77, N 11,17.

N-Propionyl-1,2-dianilinoäthan (3 d)*

aus 6 d; Schmp. (aus Äther/*PÄ*) 80—82° (ziehend). Farblose Kristalle. Ausb. 59% d. Th.; *DC*: $R_f = 0,42$.

Abgeschiedene Quecksilbermenge: 121% d. Th.

Molgew. (massenspekt.): Gef. 268.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (268,4). Ber. C 76,08, H 7,51, N 10,44.
Gef. C 76,15, H 7,58, N 10,52.

N-Butyryl-1,2-dianilinoäthan (3 e)*

1 g 1,3-Diphenyl-2-propyl-imidazolidin (6 e) ergaben 650 mg eines hochviskosen Öls, das bei 0,2 mm bis zu einer Luftbadtemp. von 180—190° im Kugelrohr destilliert wurde; es konnte weder zur Kristallisation gebracht werden, noch gelang es, durch *DC* ($R_f = 0,48$) ein deutlich nachweisbares Nebenprodukt (R_f -Wert 0,30) abzutrennen, das wegen eines im NMR-Spektrum zusätzlich auftretenden Singulett's geringer Intensität (bei 8,36 ppm) das „Spaltungsprodukt“ N-Formyl-1,2-dianilinoäthan sein könnte. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 852 mg (113% d. Th.).

Molgew. (massenspekt.): Ber. 282,4, Gef. 282.

N-(Phenylacetyl)-1,2-dianilinoäthan (3 f)

1 g 1,3-Diphenyl-2-benzyl-imidazolidin (6 f) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 60 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 699 mg (109% d. Th.). Farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser, Ausb. 720 mg (69% d. Th.), Schmp. 99—100°. *DC*: $R_f = 0,40$.

Molgew. (massenspekt.): Gef. 330.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (330,4). Ber. C 79,96, H 6,71, N 8,47.
Gef. C 79,89, H 6,92, N 8,43.

* IR- und ^1H -NMR-Spektrum bestätigte die angegebene Struktur.

*N-Benzoyl-1,2-dianilinoäthan (3 b)**

1 g 1,2,3-Triphenyl-imidazolidin (**6 b**) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 90 Min. dehydriert. Farblose Kristalle aus Äthanol/Wasser. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 632 mg (95% d. Th.). Ausb. 760 mg (72% d. Th.), Schmp. 125—126°, *DC*: $R_f = 0,38$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 316.

$C_{21}H_{20}N_2O$ (316,4). Ber. C 79,71, H 6,37, N 8,85.
Gef. C 79,83, H 6,45, N 8,95.

N-(4-Dimethylaminobenzoyl)-1,2-dianilinoäthan (3 g)

1 g 1,3-Diphenyl-2-(4-dimethylaminophenyl)-imidazolidin (**6 g**) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 90 Min. dehydriert. Schwach gelbliche Kristalle aus Äthanol. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 354 mg (61% d. Th.), Ausb. 480 mg (46% d. Th.), Schmp. 157—159°, *DC*: $R_f = 0,30$.

IR-Spektrum (KBr): etwa 1620 cm^{-1} (schwach, durch breite Bande bei 1600 cm^{-1} überdeckt, CO-Val.), 3300 cm^{-1} (NH-Val.).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 2,85 ppm [6 H, Singulett, $N(CH_3)_2$], 3,32 ppm (2 H, Triplett, CO—N—CH₂—CH₂—NH), 4,13 ppm (2 H, Triplett, CO—N—CH₂—CH₂—NH), 4,36 ppm (1 H, breites Singulett, NH), 6,17 bis 7,33 ppm (14 H, Multiplett, aromat. Protonen).

Molgew. (massenspektr.): Gef. 359.

$C_{23}H_{25}N_3O$ (359,4). Ber. C 76,85, H 7,01, N 11,69.
Gef. C 76,80, H 7,23, N 11,58.

N-Nicotinoyl-1,2-dianilinoäthan (3 h)

Aus **6 h**; Reaktionsdauer 120 Min., dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 680 mg (102% d. Th.). Farblose Kristalle aus Äthanol/*PÄ*. Ausb. 660 mg (63% d. Th.), Schmp. 112—115°, *DC*: $R_f = 0,13$.

IR-Spektrum (KBr): 1645 cm^{-1} mit Schulter bei 1655 cm^{-1} (CO-Val.), 3420 cm^{-1} (NH-Val.).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 3,35 ppm (2 H, Triplett, —CO—N—CH₂—CH₂—NH—), 4,13 ppm (3 H, Multiplett, nach D₂O-Zusatz Triplett, —CO—N—CH₂—CH₂—NH—), 6,45—7,33 ppm (11 H, Multiplett, 10 aromat. Protonen, H-5'), 7,57 ppm (1 H, Sextett, H-4'), 8,38 ppm (1 H, Quadruplett, H-6'), 8,48 ppm (1 H, Quadruplett, H-2').

Molgew. (massenspektr.): Gef. 317.

$C_{20}H_{19}N_3O$ (317,4). Ber. C 75,68, H 6,03, N 13,24.
Gef. C 75,52, H 6,13, N 13,28.

*N-Isonicotinoyl-1,2-dianilinoäthan (3 i)**

Aus **6 i**; Reaktionsdauer 120 Min. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 620 mg (93% d. Th.). Gelbes Öl, das beim Ankratzen langsam durchkristallisiert. Farblose Kristalle aus Äthanol/*PÄ*. Ausb. 700 mg (66% d. Th.), Schmp. 98—99°, *DC*: $R_f = 0,13$.

* IR- und NMR-Spektrum stimmten mit der angegebenen Struktur überein.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 317.

$C_{20}H_{19}N_3O$ (317,4). Ber. C 75,68, H 6,03, N 13,24.
Gef. C 75,62, H 6,20, N 13,23.

(*N*- β -Anilinoäthyl)-anilido-oxalsäure-pyrrolidid (**3 j**)*

1 g 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-pyrrolidid (**6 j**) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 90 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 440 mg (71% d. Th.).

Feine Nadeln aus Äthanol/*P*Ä, Ausb. 550 mg (52% d. Th.), Schmp. 120—122°, *DC*: $R_f = 0,13$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 337.

$C_{20}H_{23}N_3O_2$ (337,4). Ber. C 71,19, H 6,87, N 12,45.
Gef. C 71,10, H 6,98, N 12,48.

(*N*- β -Anilinoäthyl)-anilido-oxalsäure-piperidid (**3 k**)

Aus **6 k**; Reaktionsdauer 120 Min. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 81% d. Th.).

Farblose Nadeln aus Äthanol/*P*Ä, Ausb. 660 mg (63% d. Th.), Schmp. 108—109°, *DC*: $R_f = 0,19$.

IR-Spektrum (KBr): 1630 und 1645 cm^{-1} (CO-Val.), 3330 cm^{-1} (NH-Val.).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,42 ppm 6-Protonen-Multiplett (2 H-3 bis 2 H-5 des Piperidin-Ringes), 3,0—3,67 ppm (6 H, Multiplett, 2 H-2 und 2 H-6 des Piperidin-Ringes, —CO—N—CH₂—CH₂—NH—), 4,0 ppm (3 H, angenähertes Triplet, —CO—N—CH₂—CH₂—NH—), 6,43—7,5 ppm (10 H, Multiplett, arom. Protonen).

Molgew. (massenspektr.): Gef. 351.

$C_{21}H_{25}N_3O_2$ (351,4). Ber. C 71,77, H 7,17, N 11,96.
Gef. C 71,49, H 7,14, N 12,04.

(*N*- β -Anilinoäthyl)-anilido-oxalsäure-perhydroazepinid (**3 l**)*

1 g **6 l** wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 3 Stdn. dehydriert. Die Dehydrierung verlief auf Grund der geringen Löslichkeit von **6 l** in 50proz. Äthanol extrem langsam, beim Erkalten des Ansatzes kristallisierte nicht umgesetztes **6 l** aus und wurde abfiltriert. Aus dem Filtrat konnten nach dem Abdestillieren des Äthanol, Alkalisieren mit verd. NaOH und Extraktion mit CH_2Cl_2 180 mg (etwa 15% d. Th.) eines braunen Öls isoliert werden, das in wenig Aceton aufgenommen wurde und in der Kälte nach längerer Zeit durchkristallisierte. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 220 mg (38% d. Th.). Farblose Kristalle aus Äthanol/*P*Ä. Schmp. 124—126°, *DC*: $R_f = 0,22$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 365.

$C_{22}H_{27}N_3O_2$ (365,5). Ber. C 72,30, H 7,45, N 11,50.
Gef. C 72,35, H 7,47, N 11,55.

* IR- und NMR-Spektrum stimmten mit der angegebenen Struktur überein.

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von 1,3-Diphenyl-2-trichlormethylimidazolidin (11)

1 g **11** wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA in 40 ml 50proz. Äthanol unter Rückfluß 90 Min. auf dem sied. Wasserbad gerührt. Keine relevante Quecksilberabscheidung. Nach Abdestillieren des Äthanol, Alkalisieren mit NH₃ und Extraktion mit CHCl₃ konnte ein schwach gelbliches Öl isoliert werden, das nach dem Anreiben mit Äther/PÄ in der Kälte durchkristallisierte. Farblose Kristalle aus Methanol/Wasser, Ausb. 590 mg (84% d. Th.), Schmp. 60—61°, DC: R_f = 0,31.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (**3 a**), das durch Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von **1** erhalten wurde.

Spaltung von 11 in 50proz. Äthanol

1 g **11** wurde in 40 ml 50proz. Äthanol 120 Min. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Aufarbeitung siehe oben, Ausb. 670 mg (95% d. Th.), Schmp. 61°, DC: R_f = 0,31.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem **3 a**.

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von Bis[1,3-diphenyl-2-imidazolidinyl] (15)

500 mg **15** wurden mit 16 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA in 40 ml 50proz. Äthanol 24 Stdn. unter Rückfluß dehydriert. Der dunkelbraun verfärbte Ansatz wurde analog **3 a** aufgearbeitet und lieferte ein gelbliches Öl, das im Vak.-Exsiccator durchkristallisierte und aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,290 g (288% d. Th.); Ausb. 390 mg (72% d. Th.), Schmp. 60—61°, DC: R_f = 0,30.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (**3 a**).

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure (6, R = COOH)

1 g **6** (R = COOH) wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA 60 Min. dehydriert. Aufarbeitung analog **3 a** lieferte ein fast farbloses Öl, das aus Äther nach Zugabe von PÄ beim Anreiben kristallisierte. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 681 mg (91% d. Th.). Farblose Kristalle aus Methanol/Wasser, Ausb. 740 mg (83% d. Th.), Schmp. 60°, DC: R_f = 0,31.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit dem Spektrum von authentischem N-Formyl-1,2-dianilinoäthan (**3 a**).

Hg(II)-AeDTA-Dehydrierung von 1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-carbonsäure-Na-Salz

1,5 g **6** (R = COOH) wurden in 30 ml Äthanol gelöst und in kleinen Anteilen unter kräftigem Rühren mit 450 mg festem 92proz. Natriumäthylat versetzt. Das ausgefallene Na-Salz wurde abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und getrocknet.

500 mg Na-Salz wurden mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-AeDTA in 20 ml Wasser 60 Min. dehydriert. Beim Erkalten des Dehydrierungsansatzes schied sich ein farbloses Öl ab, das nach Extraktion mit CHCl₃ abgetrennt wurde und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vak.-Exsiccator

durchkristallisierte, abgeschiedene Quecksilbermenge: 301 mg (87% d. Th.), Ausb. 370 mg (89% d. Th.), Schmp. 60—61°, *DC*: $R_f = 0,30$.

IR-Spektrum (KBr) deckungsgleich mit Spektrum von authentischem **3 a**.

*1-Isopropyl-2-phenyl-4,4-dimethyl-imidazolin (19 b)**

2 g 1-Isopropyl-2-phenyl-4,4-dimethyl-imidazolidin (**18 b**) wurden mit 4 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 30 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 1,720 g (94% d. Th.). Starker Benzaldehydgeruch. Aufarbeitung analog **19 c**. Ausb. 1,1 g eines gelben Öls, das in das *Perchlorat* übergeführt wurde.

Ausb. 1,3 g *Perchlorat* (44% d. Th.), Schmp. 216°, *DC*: $R_f = 0,24$ (Fließmittel I), Schwanzbildung.

Molgew. (massenspektr.): Ber. 216,3 ($M-HClO_4$), Gef. 216.

$C_{14}H_{20}N_2 \cdot HClO_4$ (316,8). Ber. C 53,08, H 6,68, N 8,84.
Gef. C 53,40, H 6,76, N 9,00.

1-Isopropyl-2,4,4-trimethyl-imidazolin (19 c)

2 g 1-Isopropyl-2-methyl-4,4-dimethyl-imidazolidin (**18 c**) wurden mit 4 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 60 Min. dehydriert. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 3,34 g (130% d. Th.). Die nach dem Abdestillieren des Äthanol verbleibende wäßr. Phase wurde unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und erschöpfend mit Äther extrahiert. Die Aufarbeitung der Ätherphase lieferte 1,5 g eines stark basisch reagierenden braungelben Öls, das in wenig Äthanol aufgenommen wurde und mit 70proz. $HClO_4$ bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Das *Perchlorat* wurde aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Ausb. 2 g *Perchlorat* (61% d. Th.), Schmp. 211°, *DC*: $R_f = 0,17$ (Fließmittel I), Schwanzbildung.

IR-Spektrum (KBr): 1605—1610 cm^{-1} (C=N-Val.).

NMR-Spektrum (CF_3COOD): 1,4 ppm (Dublett) und 1,151 ppm (Singulett), Gesamtintegration 12 H [$-CH(CH_3)_2$, C (4) $(CH_3)_2$], 2,33 ppm (3 H, Singulett, C (2)— CH_3), 3,71 ppm (2 H, Singulett, 2 H-5), um 4,21 ppm zentriertes Pentuplett [1 H, $CH-(CH_3)_2$].

Molgew. (massenspektr.): Ber. 154,2 (Base), Gef. 154.

$C_9H_{18}N_2 \cdot HClO_4$ (254,7). Ber. C 42,43, H 7,52, N 11,00.
Gef. C 42,45, H 7,78, N 11,18.

*N-Formyl-1,3-dianilino-propan (23)**

1 g 1,3-Diphenyl-hexahydropyrimidin wurde mit 8 Oxid.-Äquiv. Hg(II)-*AeDTA* 45 Min. dehydriert. Das rotbraune Rohprodukt wurde 30 Min. mit wenig Aktivkohle in $CHCl_3$ unter Rückfluß erhitzt und anschließend über eine mit neutralem Aluminiumoxid beladene Säule (Durchmesser 1,5 cm, Füllhöhe 10 cm) gereinigt (Elutionsmittel: $CHCl_3$). Farblose Nadeln aus Methanol/Wasser. Abgeschiedene Quecksilbermenge: 760 mg (90% d. Th.). Ausb. 620 mg (58% d. Th.), Schmp. 68—70°, *DC*: $R_f = 0,28$.

Molgew. (massenspektr.): Gef. 254.

$C_{16}H_{18}N_2O$ (254,3). Ber. C 75,56, H 7,13, N 11,02.
Gef. C 75,86, H 7,24, N 11,02.

* IR- und 1H -NMR-Spektrum stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang.

Literatur

- ¹ *E. Rabe* und *H. W. Wanzlick*, *Ann. Chem.* **1973**, 40.
- ² *L. Jaenicke* und *E. Brode*, *Ann. Chem.* **624**, 120 (1959).
- ³ *C. Kutzbach* und *L. Jaenicke*, *Ann. Chem.* **692**, 26 (1966).
- ⁴ *H. Möhrle*, *Arch. Pharmaz.* **299**, 122 (1966).
- ⁵ *D. R. Robinson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3138 (1970).
- ⁶ *H. W. Wanzlick* und *W. Löchel*, *Chem. Ber.* **86**, 1463 (1953).
- ⁷ *H. W. Wanzlick* und *E. Schikora*, *Chem. Ber.* **94**, 2389 (1961).
- ⁸ *H. L. Basset* und *C. R. Thomas*, *J. chem. Soc.* **1954**, 1188.
- ⁹ *H. W. Wanzlick* und *E. Lachmann*, *Ann. Chem.* **729**, 27 (1969).
- ¹⁰ *J. Hocker* und *R. Merten*, *Angew. Chem.* **84**, 1022 (1972).
- ¹¹ *J. L. Riebsomer*, *J. org. Chem.* **15**, 237 (1950).
- ¹² *R. F. Evans*, *Austral. J. Chem.* **20**, 1643 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Möhrle
Institut für Pharmazeutische Chemie
Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1
D-4000 Düsseldorf 1
Bundesrepublik Deutschland