

## Notizen

C=C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, V<sup>1)</sup>

### 2-[Bis(methylphenylamino)methylen]-1,3-diphenylimidazolidin, ein Tetraaminoethylen neuen Typs

Alexander Schönberg†, Erich Singer<sup>\*)</sup> und Werner Stephan

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

Eingegangen am 2. April 1987

**Extremely Reactive C=C Double Bonds, V<sup>1)</sup>. — 2-[Bis(methylphenylamino)methylene]-1,3-diphenylimidazolidine, a Tetraaminoethylene of a New Type**

The synthesis of the title compound 3 by two different routes and some reactions are described. The mechanisms of formation are discussed.

Die Umsetzung von Tris(methylphenylamino)methan (1)<sup>2)</sup> mit 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (2) in siedendem Xylol lieferte in guten Ausbeuten nach Gl. (1) 2-[Bis(methylphenylamino)methylen]-1,3-diphenylimidazolidin (3), ein unsymmetrisches Tetraaminoethylen mit zwei bezüglich der zentralen Doppelbindung unterschiedlichen Hälften. Tetraaminoethylene dieses Typs wurden u. W. mit einer Ausnahme<sup>3)</sup> bisher noch nicht beschrieben.

Wie die Ausbeuten zeigen — aus 32.0 mmol 1 und 16.2 mmol 2 erhielten wir 23.5 mmol 3 —, verläuft die Reaktion nach den in Gl.(1) angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen. Ein zweiter, mechanistisch denkbarer Weg zu 3 — die Solvolyse eines Imidazolidinringes in 2 durch aus 1 entstandenes *N*-Methylanilin — wird dadurch ausgeschlossen.

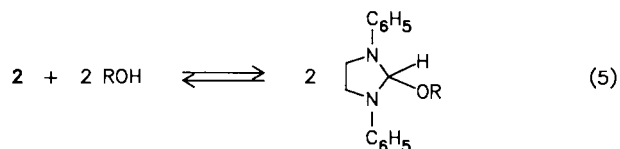
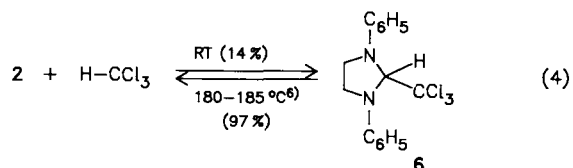
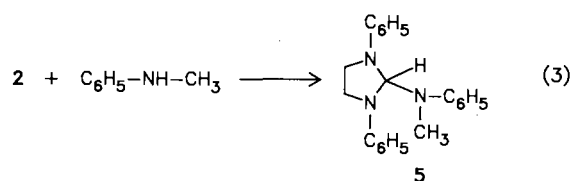
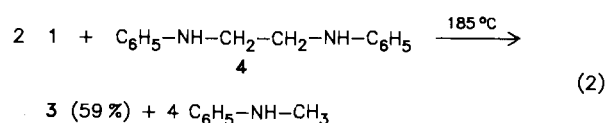
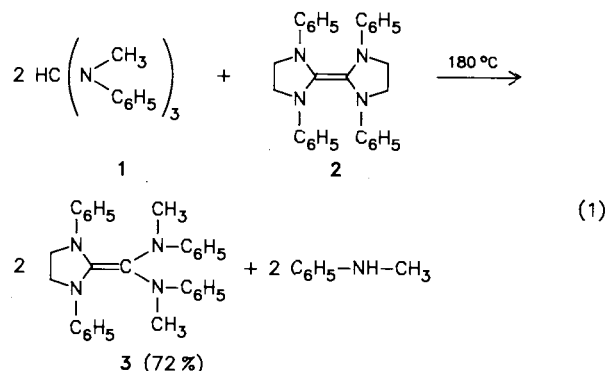
Diese Folgerung wird durch die Untersuchung der Einwirkung von *N*-Methylanilin auf 2 durch Hocker und Merten<sup>4)</sup> bestätigt. Sie gaben dem nach Gl. (3) isolierten Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt (ab 137°C) die Struktur 5. Das von uns erhaltene Imidazolidin 3 schmilzt bei 138–140°C.

Hocker und Merten<sup>4)</sup> konnten für 5 keine befriedigenden Analysenwerte erhalten. Trotz der weitgehenden Übereinstimmung der Schmelzpunkte dürfte es sich, wie ein Vergleich der sonstigen Eigenschaften zeigt, bei 3 und 5 um unterschiedliche Verbindungen handeln.

Der Primärschritt der Reaktion (1) muß also eine Umsetzung sein, bei der ein Kohlenstoffatom der Doppelbindung in 2 mit dem zentralen Kohlenstoffatom von 1 verknüpft wird. Reaktionen von 2 nach diesem Prinzip mit CH-aktiven Verbindungen sind beschrieben<sup>5)</sup>. Ein besonderer Analogiefall mit einem trifunktionellen Methan-Derivat (wie 1) ist in Gl. (4) dargestellt. Die erste Synthese von 2 durch Wanzlick und Schikora<sup>6)</sup> erfolgte durch Thermolyse von 6. Wie wir fanden, reagiert 2 in einem Überschuß von Chloroform im Sinne einer Retroreaktion, vgl. Gl. (4).

Die Annahme, daß bei der Umsetzung von 2 mit 1 ein der Verbindung 6 analoges Zwischenprodukt auftritt, das unter Abspaltung von 1 mol Methylanilin in 3 übergeht, liegt nahe.

Zu unserer Überraschung erhielten wir 3 auch nach Gl. (2) aus 1 und 1,2-Bis(phenylamino)ethan (4). In diesem Fall liefert 1 beide C-Atome der zentralen Doppelbindung in 3.



Aus einem Ansatz mit 13.6 mmol 1 und 11.8 mmol 4 konnten wir 4.0 mmol 3 isolieren. Dieser Befund legt die Vermutung nahe,

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Technische Fachhochschule Berlin, Fachbereich 3, Luxemburger Straße 10, D-1000 Berlin 65.

daß zunächst **1** mit **4** im Sinne einer Umamidierung zu **5** reagiert. Ob dann aus **5** in einer bisher nicht belegten Retroreaktion zu Gl. (3) **2** entsteht, das mit überschüssigem **1** zu **3** weiterreagiert, oder ob **5** mit **1** unter Abspaltung von 2 mol *N*-Methylanilin direkt zu **3** kondensiert, bleibt offen. Auf die Beziehungen zwischen **2** und Alkoholen, die in Gl. (5) dargestellt sind<sup>7)</sup>, sei an dieser Stelle hingewiesen. 2-Alkoxyimidazolidine zeigen wegen Gl. (5) die gleichen Reaktionen wie das Tetraaminoethylen **2**<sup>8)</sup>. Ein Analogieschluß macht die erste der beiden diskutierten Möglichkeiten — den Reaktionsweg über **2** — wahrscheinlich.

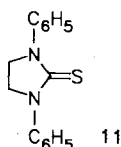
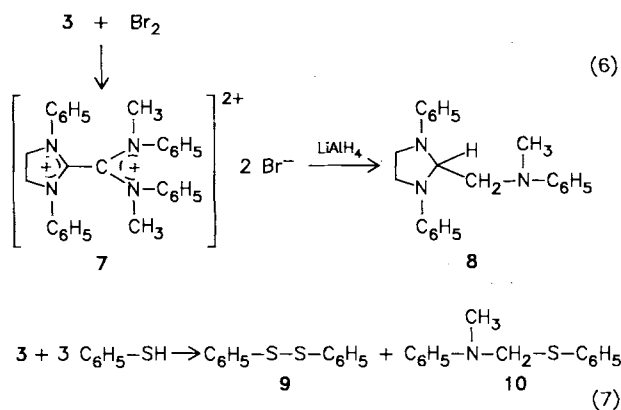
Abschließend möchten wir darauf hinweisen, daß die beiden hier beschriebenen Umsetzungen von **2** mit **1** nach Gl. (1) und mit Chloroform nach Gl. (4) u. E. ein weiterer Beleg für unsere Ansicht sind, daß der in der Literatur für solche und ähnliche Reaktionen des Tetraaminoethylens **2** allgemein benutzte Mechanismus, der das zwischenzeitliche Auftreten eines freien Imidazolidin-Carbens postuliert, mit erheblichen Vorbehalten zu betrachten ist<sup>9)</sup>.

### Reaktionen von **3**

Direkte Reduktionen von Tetraaminoethylenen, z. B. von **2**, sind u. W. noch nicht beschrieben worden. Zur Sicherung unseres Strukturvorschlages **3** haben wir daher das Reaktionsprodukt in Anlehnung an ein von Lemal<sup>10)</sup> erwähntes Verfahren zunächst durch Umsetzung mit Brom in das Dibromid **7** übergeführt und dieses ohne weitere Reinigung mit LiAlH<sub>4</sub> zu **8** reduziert, vgl. Gl. (6). Redoxreaktionen mit den Halogenen Brom und Iod sind für Tetraaminoethylene typisch<sup>11)</sup>. Die Konstitution des Reduktionsproduktes **8** ergibt sich aus den Analysenwerten und den spektroskopischen Daten.

Mit BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> liefert **3** (Schmp. 138–140°C) ein Addukt vom Schmp. 285–295°C, dessen Massenspektrum mit dem der Ausgangsverbindung weitgehend übereinstimmt.

Durch Thiophenol wird **3** nach Gl. (7) reduziert. Als Oxidationsprodukt des Thiophenols konnten wir Diphenyldisulfid (**9**) und als Reduktionsprodukt von **3** das Formaldehyd-Derivat **10** isolieren. Über entsprechende Reaktionen von Thiolen haben wir kürzlich berichtet<sup>12)</sup>.



Eine Schwefelschmelze mit **3** lieferte neben einer nicht identifizierten Substanz das Imidazolidinthion **11**. Die Reaktion von **2** mit Schwefel zu **11** ist bekannt<sup>13)</sup>. Dabei werden, wie die Ausbeuten zeigen, beide Imidazolidinringe der Verbindung **2** in das Thion **11**

übergeführt. Bei der Schwefelschmelze mit **3** sollte also neben **11** *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenylthioharnstoff entstehen. Die entstandene unbekannte Verbindung ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ein Benzothiazol-Derivat<sup>14)</sup>.

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

### Experimenteller Teil

#### 2-[Bis(methylphenylamino)methylen]-1,3-diphenylimidazolidin (**3**)

a) Aus Tris(methylphenylamino)methan (**1**) und 1,1',3,3'-Tetra-phenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (**2**): 10.6 g (32.0 mmol) **1** und 7.2 g (16.2 mmol) **2** wurden in 50 ml trockenem Xylol in einem Stickstoffstrom unter Rühren 15 h auf 180°C (Badtemp.) erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus 2-Propanol um. 10.5 g (72%) **3**, grünlich-gelbe Kristalle vom Schmp. 138–140°C. — IR (KBr): 3070 cm<sup>-1</sup>, 3030 (aromat. CH), 2940, 2880 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2820 (NCH<sub>3</sub>), 1660 (C=C), 1595, 1495 (aromat. C=C), 1385, 1345, 1320, 1230, 1130, 1030, 750, 740, 695. — MS: *m/z* (%) = 446 (26, M<sup>+</sup>), 431 (20, M – CH<sub>3</sub>), 234 (17, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, M – 2 × C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCH<sub>3</sub>), 223 (32, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 4,5-Dihydro-1,3-diphenylimidazolium), 209 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)=C=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 194 (18, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=C=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 118 (38, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 106 (43, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 91 (37, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 77 (96, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (446.6) Ber. C 80.68 H 6.77 N 12.55  
Gef. C 80.79 H 6.76 N 12.57

b) Aus **1** und 1,2-Bis(phenylamino)ethan (**4**): 4.5 g (13.6 mmol) **1** und 2.5 g (11.8 mmol) **4** wurden in 80 ml trockenem Xylol im Stickstoffstrom unter Rühren 15 h auf 185°C (Badtemp.) erhitzt. Man filtrierte, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisierte den Rückstand aus 2-Propanol um. 1.8 g (59%, bezogen auf **1**) **3**, gelbe Kristalle vom Schmp. 136–140°C, identisch mit dem Produkt nach a) (Mischprobe, MS).

Umsetzung mit Brom: In eine Lösung von 500 mg (1.1 mmol) **3** in 10 ml trockenem Chloroform wurden unter Rühren bei Raumtemp. 0.2 ml Brom gegeben. Die Lösung färbte sich augenblicklich schwarz, und ein gelber Niederschlag fiel aus. Man rührte noch 10 min nach, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn mit etwas Chloroform. 0.90 g **7**, gelbes Pulver vom Schmp. 195–200°C; enthält CHCl<sub>3</sub>. — MS: Signalreiches Spektrum, dem MS des Dibromids von **2** ähnlich, *m/z* (%) = 446 (2, 3<sup>+</sup>), 432 (9), 431 (9), 430 (10), 326 (24), 325 (25), 324 (14), 312 (25), 311 (26), 310 (14), 233 (31), 223 (24, 3<sup>+</sup>), 222 (100, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>, Imidazolidinring), 221 (60), 131 (21), 107 (32), 106 (50, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>), 91 (27, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sup>+</sup>), 82 (33) und 80 (35) [HBr<sup>+</sup>], 81 (20) und 79 (27) [Br<sup>+</sup>], 77 (80, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

2-[(Methylphenylamino)methyl]-1,3-diphenylimidazolidin (**8**): 1.0 g **7** in 30 ml absol. Ether wurde unter Rühren bei Raumtemp. in mehreren Portionen mit 200 mg LiAlH<sub>4</sub> versetzt. Nach 1 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die organische Phase abgetrennt. Man wusch die wäßrige Phase zweimal mit Benzol und dann die vereinigten organischen Phasen mit Wasser bis zur Neutralität. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit wenig Methanol verrieben. Man isolierte die sich nach einiger Zeit abscheidende Substanz und kristallisierte aus Methanol um. 120 mg **8**, farblose Kristalle vom Schmp. 131–133°C. — IR (KBr): 3065 cm<sup>-1</sup>, 3040 (aromat. CH), 2960, 2920, 2890, 2870, 2850 (NCH<sub>3</sub>, NCH<sub>2</sub>, CH), 1595, 1505 (aromat. C=C), 1475, 1390, 1335, 1250, 990, 750, 745, 690. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.73 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.75 (d, *J* = 0.9 Hz; 2H, NCH<sub>2</sub>C), 3.52–3.67 (m; 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 5.59 (t, *J* = 0.9 Hz; 1H, CH),

6.61–6.82 (m; 7H, arom. CH), 6.84–6.91 (m; 2H, arom. CH), 7.05–7.14 (m; 2H, arom. CH), 7.24–7.34 (m; 4H, arom. CH). — MS:  $m/z$  (%) = 343 (0.8,  $M^+$ ), 236 (10,  $C_{16}H_{16}N_2^+$ ), 223 (100,  $C_{15}H_{15}N_2^+$ , Imidazolidinyl), 107 (18,  $C_7H_9N^+$ ), 106 (23,  $C_7H_8N^+$ ), 83 (60), 82 (23), 77 (22,  $C_6H_5^+$ ).

$C_{23}H_{25}N_3$  (343.5) Ber. C 80.43 H 7.34 N 12.23

Gef. C 80.24 H 7.36 N 12.41

**Bortrifluorid-Komplex von 3:** Eine Lösung von 1.0 g (2.2 mmol) **3** in 30 ml absol. Chloroform wurde unter Rühren bei Raumtemp. mit 1.0 ml  $BF_3 \cdot OEt_2$  versetzt. Die Lösung färbte sich sofort schwarz und schied langsam einen Feststoff ab. Nach 1 h Rühren filtrierte man den Niederschlag ab und wusch ihn mit Chloroform. 480 mg fast farblose, schwach graue Kristalle, die sich bei etwa 285–295°C zersetzen. — MS:  $m/z$  (%) = 446 (4.5,  $3^+$ ), 431 (4.2,  $3 - CH_3$ ), 339 (6.0), 324 (6.8), 248 (4.8), 234 (12,  $C_{16}H_{14}N_2^+$ ), 223 (29,  $3^{2+}$ ), 209 (59,  $C_6H_5N(CH_3)=C=NC_6H_5$ ), 194 (13,  $C_6H_5-N=C=NC_6H_5$ ), 118 (26), 106 (48,  $C_7H_8N^+$ ), 91 (28,  $C_6H_5N^+$ ), 77 (100,  $C_6H_5^+$ ).

**Umsetzung mit Thiophenol:** 1.5 g (3.4 mmol) **3** und 5 ml Thiophenol wurden im Stickstoffstrom unter Rühren 2 h auf 160°C (Badtemp.) erhitzt. Man destillierte das überschüssige Thiophenol i. Vak. ab und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit  $CCl_4$  als Laufmittel. Die 1. Fraktion enthielt ein blaßgelbes Öl, das nach längerem Stehenlassen kristallisierte. Man vertrieb mit wenig Methanol, filtrierte und erhielt 560 mg (76%, bezogen auf **3**) *Diphenyldisulfid* (**9**), farblose Kristalle vom Schmp. 60–61°C. Mischprobe mit authentischem, käuflichem Material.

Die 2. Fraktion enthielt ein weiteres gelbes Öl, das in Benzin (40–60°C) aufgenommen wurde. Die filtrierte Lösung schied nach längerem Stehenlassen bei –30°C farblose Kristalle ab. 290 mg (38%, bezogen auf **3**) [*(Methylphenylamino)methyl*]/phenylsulfid (**10**) vom Schmp. 36–37°C (Lit.<sup>15</sup>) 36.4–38°C). Mischprobe und MS.

**Umsetzung mit Schwefel:** Ein Gemisch aus 1.34 g (3.0 mmol) **3** und 400 mg Schwefelpulver wurde im Stickstoffstrom 3 h auf 215–230°C erhitzt. Die abgekühlte Schmelze unterwarf man der Säulenchromatographie an Kieselgel mit Methylchlorid als Laufmittel.

Die 1. Fraktion enthielt ein Öl, das in wenig Benzin (40–60°C) aufgenommen wurde. Man filtrierte und ließ bei –30°C stehen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Ethanol/Wasser (1:4) umkristallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 85–88°C<sup>14</sup>.

Die 2. Fraktion enthielt einen bräunlichen Feststoff, der mit wenig Ethanol verrieben, abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. 310 mg (41%) *1,3-Diphenyl-2-imidazolidinthion* (**11**) vom Schmp. 174–177°C (Lit.<sup>16</sup>) 189–190°C). Mischprobe und MS.

**1,3-Diphenyl-2-(trichlormethyl)imidazolidin (**6**) aus **2** und Chloroform:** Eine Mischung aus 1.50 g (3.4 mmol) **2**, 20 ml absol. Chloroform und etwa 7 ml Molekularsieb (4 Å) wurde etwa 5 min mit Stickstoff begast und in einem fest verschlossenen Kolben 4 Wochen bei Raumtemp. stehengelassen. Man filtrierte, dampfte das Filtrat i. Vak. bei Raumtemp. ein und chromatographierte den Rückstand an Kieselgel mit Methylchlorid als Laufmittel. 290 mg (14%) **6** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 139–140°C (Lit.<sup>9</sup>) 136–137°C). Mischprobe und Spektrenvergleich mit authentischem Material.

Ohne Zusatz von Molekularsieb entstanden unter gleichen Bedingungen 5 mg (0.2%) **6** und bei 20stdg. Kochen unter Rückfluß 207 mg (10%). In allen Fällen entstand als zweites Produkt vermutlich durch Luftoxidation 1,3-Diphenyl-2-imidazolidinon.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 4960-31-0 / 2: 2179-89-7 / 3: 109531-88-6 / 4: 150-61-8 / 6: 40618-98-2 / 7: 109531-89-7 / 8: 109531-90-0 / 10: 13641-16-2 / 11: 1687-58-7

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: A. Schönborg, E. Singer, W. Stephan, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3388.

<sup>2)</sup> Dargestellt nach I. Hagedorn, K. E. Lichtel, *Chem. Ber.* **99** (1966) 524, und dort als symmetrisches Tetraaminoethylen beschrieben.

<sup>3)</sup> In der *Dissertation* B. Lachmann, Technische Univ. Berlin, 1967, ist die gemeinsame Vakuumsublimation von **2** mit einer analogen Verbindung, die an Stelle der vier Phenylreste *p*-Tolylgruppen enthält, beschrieben. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Sublimats schließt der Autor auf die Bildung einer geringen Menge des gemischten Ethylens.

<sup>4)</sup> J. Hocker, R. Merten, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1651.

<sup>5)</sup> J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem.* **84** (1972) 1022.

<sup>6)</sup> H.-W. Wanzlick, E. Schikora, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2389.

<sup>7)</sup> B. Lachmann, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **729** (1969) 27.

<sup>8)</sup> R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, *Chem. Ber.* **110** (1977) 23.

<sup>9)</sup> Der häufig als „Lemal-Mechanismus“ bezeichnete Ablauf postuliert eine Addition des Reaktionspartners an die Doppelbindung von **2**, die Abspaltung des 1,3-Diphenylimidazolidin-Carbens aus dem primären Additionsprodukt und die Stabilisierung des Restes durch Wasserstoffwanderung oder Ringschluß. Das entstandene Carben soll entweder zu **2** dimerisieren oder selbst mit dem eingesetzten Partner reagieren. Vgl. D. M. Lemal in S. Patai, *The Chemistry of the Amino Group*, S. 716, Interscience Publishers, London-New York-Sidney 1968.

<sup>10)</sup> In dem erwähnten Artikel (vgl. Lit.<sup>9</sup>) zitiert Lemal: „D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, J. P. Lokensgrad, *J. Am. Chem. Soc.*, in press“. Diese Arbeit ist u. W. nie erschienen.

<sup>11)</sup> H.-W. Wanzlick, B. Lachmann, E. Schikora, *Chem. Ber.* **98** (1965) 3170; H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 2055; D. M. Lemal, K. I. Kawano, *ibid.* **84** (1962) 1761.

<sup>12)</sup> Vgl. Reaktionen (7) und (8) in Lit.<sup>1)</sup>

<sup>13)</sup> H.-W. Wanzlick, B. König, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3513.

<sup>14)</sup> Lage und Multiplizität im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Verbindung deuten ebenso auf eine Benzothiazol-Struktur wie die fehlenden Signale bei  $m/z = 77$  ( $C_6H_5^+$ ) und 91 ( $C_6H_5N^+$ ) in ihrem MS.

<sup>15)</sup> G. F. Grillot, R. E. Schaffrath, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1035.

<sup>16)</sup> F. B. Zienty, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1388.

[107/87]