

HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

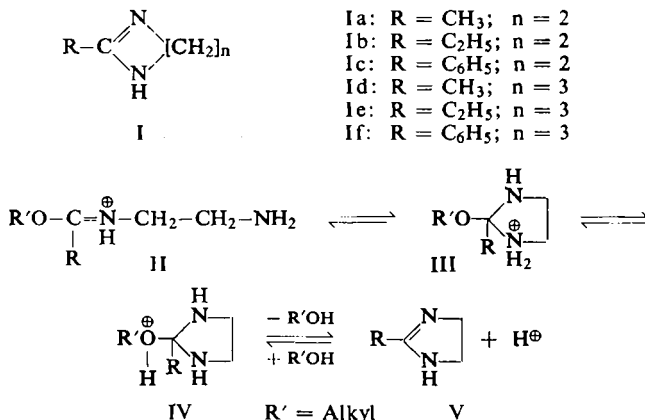
## Notiz über die Synthese von $\Delta^2$ -Imidazolinen und $\Delta^2$ -Tetrahydropyrimidinen aus Orthocarbonsäureestern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 27. Januar 1962)

Die bekannten Verfahren<sup>1-5</sup>) zur Darstellung von  $\Delta^2$ -Imidazolinen und  $\Delta^2$ -Tetrahydropyrimidinen verlangen im allgemeinen Reaktionstemperaturen von 175 bis 300°. Lediglich die Umsetzung von Imidsäureester- und Amidin-hydrochloriden<sup>6,7)</sup> oder von Thioamiden<sup>8-10)</sup> mit Äthylendiamin oder Trimethylendiamin gestattet mildere Bedingungen.

Im Zuge unserer Untersuchungen über  $\Delta^2$ -Imidazoline und  $\Delta^2$ -Tetrahydropyrimidine<sup>11)</sup> haben wir gefunden, daß auch Orthocarbonsäure-trialkylester mit überschüssigem Äthylendiamin bzw. Trimethylendiamin umgesetzt werden können, wenn man eine kleine Menge des entsprechenden Hydrochlorides oder Sulfonates, oder auch *p*-Toluolsulfochlorid zusetzt und den bei der Reaktion frei werdenden Alkohol kontinuierlich entfernt. Die Methode gestattet beliebige Verdünnung des Reaktionsgemisches mit dem jeweiligen Diamin, dessen Siedebereich (120 bzw. 140°) die Reaktionstemperatur bestimmt. Die Ausbeuten betragen durchschnittlich 80%.



Analog zu Betrachtungen der Gleichgewichtsreaktion zwischen Orthoameisensäure-trialkylester und Anilin in Gegenwart von Anilin-hydrochlorid<sup>12)</sup> kann man auch in diesem Fall einen Formimidsäureester als Zwischenstufe der Reaktion annehmen.

1) A. W. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2332 [1888].

2) H. C. CHITWOOD und E. E. REID, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2424 [1935].

3) A. J. HILL und R. S. ASPINALL, J. Amer. chem. Soc. **61**, 822 [1939].

4) E. WALDMANN und A. CHWALA, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1763 [1941].

5) O. OXLEY und W. F. SHORT, J. chem. Soc. [London] **1947**, 497.

6) C. DJERASSI und C. R. SCHOLZ, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1688 [1947].

7) R. DAHLBOHM und R. SJÖGREN, Acta chem. scand. **1**, 777 [1947].

8) G. FORSSEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2132 [1892].

9) E. W. MCCLELLAND und L. A. WARREN, J. chem. Soc. [London] **1929**, 2621.

10) C. DJERASSI und C. R. SCHOLZ, J. org. Chemistry **13**, 830 [1948].

11) H. BAGANZ, L. DOMASCHKE, J. FOCK und S. RABE, Chem. Ber. **95**, 1832 [1962], vorstehend.

12) R. M. ROBERT, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3603 [1950].

Der Formimidsäureester schließt in seiner protonierten Form II den Ring zu III. Protonverschiebung liefert IV, das unter Alkoholabspaltung in das  $\Delta^2$ -Imidazolin V übergeht.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG sei für die Förderung der Arbeit verbindlichst gedankt. Den FARBENFABRIKEN BAYER danken wir für die freundliche Überlassung von Chemikalien.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Allgemeine Vorschrift:* 0.3 Mol *Orthocarbonsäure-trialkylester* wurden mit 100 ccm des jeweiligen *Diamins* unter Zusatz von 1 g Diamin-hydrochlorid oder 0.75 g *p*-Toluolsulfochlorid unter Rücklauf an einer Füllkörperkolonne zum Sieden erhitzt. Die Reaktionstemperatur betrug im Falle des Äthylendiamins 120–130° und des Trimethyldiamins 130–140°. Der bei der Reaktion entstehende Alkohol wurde kontinuierlich über einen Kolonnenkopf mit einstellbarer Tropfgeschwindigkeit innerhalb von ca. 3–6 Stdn. abdestilliert; letztlich wurde die Destillationstemperatur bis zum Sdp. des betreffenden Diamins gesteigert. Anschließend wurde das überschüss. Diamin auf dem Wasserbad i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert, wobei man sofort reine Produkte erhielt.

*2-Methyl- $\Delta^2$ -imidazolin (Ia):* Sdp.<sub>12</sub> 100–110°, Schmp. 99–100° (Lit.<sup>3)</sup>: 103°; Ausb. 75%.

*2-Äthyl- $\Delta^2$ -imidazolin (Ib):* Sdp.<sub>12</sub> 103–104° (Lit.: Sdp. 200°<sup>3)</sup>; Sdp.<sub>95</sub> 144–148°<sup>13)</sup>; Schmp. 46° (Lit.<sup>3)</sup>; Schmp. 48°; Ausb. 85.5%.

*2-Phenyl- $\Delta^2$ -imidazolin (Ic):* Sdp.<sub>0.3</sub> 148°; Schmp. 101° (Lit.<sup>3)</sup>; Schmp. 101°; Ausb. 78%.

*2-Methyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyrimidin (Id):* Sdp.<sub>12</sub> 114–116° (Lit.<sup>1)</sup>; Sdp.<sub>12</sub> 120–126°; Schmp. 72° (Lit.<sup>1)</sup>; Schmp. 72–74°; Ausb. 81.5%.

*2-Äthyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyrimidin (Ie):* Sdp.<sub>12</sub> 103–104°; Schmp. 54–55°; Ausb. 85.5%. Sehr hygroskopisch.

$C_6H_{12}N_2$  (112.2) Ber. N 24.98 Gef. N 24.25

*2-Phenyl- $\Delta^2$ -tetrahydropyrimidin (If):* Sdp.<sub>0.4</sub> 150–151°; Schmp. 91° (Nadeln aus Hexan) (Lit.<sup>14)</sup>; Schmp. 72–78°; Ausb. 86.5%.

$C_{10}H_{12}N_2$  (160.2) Ber. C 74.96 H 7.55 N 17.49 Gef. C 74.77 H 7.69 N 17.19

<sup>13)</sup> E. KLINGENSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1173 [1895].

<sup>14)</sup> G. E. BRANCH und A. W. TITHERLEY, J. chem. Soc. [London] **1912**, 2348.