

Zur Synthese von Imino-2*H*- und -1*H*-imidazolen

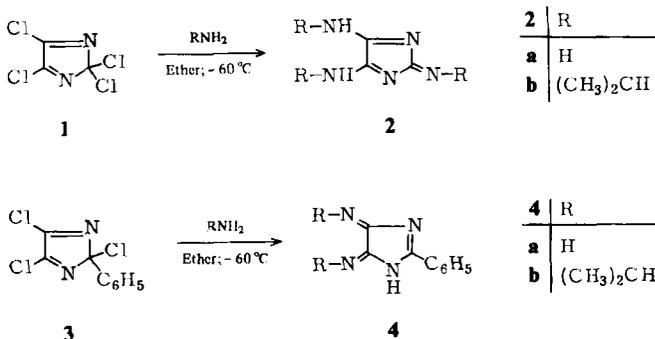
Karl Heinz Büchel* und Helga Erdmann

Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, D-5090 Leverkusen

Eingegangen am 9. Februar 1977

Kürzlich berichteten wir über Reaktionen des 2,2,4,5-Tetrachlor-2*H*-imidazols (**1**) mit einer Reihe von Nucleophilen, dabei auch über die Umsetzung von **1** mit Ammoniak¹⁾. Wie wir inzwischen feststellten, ist das dabei erhaltene Aminolyseprodukt – analog den aus **1** und primären aromatischen Aminen gebildeten Verbindungen¹⁾ – als 4,5-Diimino-2-imino-2*H*-imidazol (**2a**) zu formulieren. Die Konstitution von **2a** wird durch die Elementaranalyse, das Massenspektrum ($m/e = 111 M^+ [100\%]$, $69 C_2H_3N_3 [76\%]$, $42 CH_2N_2 [32\%]$) sowie durch die Ergebnisse der ¹³C-NMR-Messungen ([D₆]DMSO, ca. 40°C: Resonanzsignale für die C-Atome in Position 4 und 5 bei 179.85 ppm und C-Atom 2 bei 170.40 ppm, relativ zu TMS = 0 ppm) gestützt.

Aus **1** und Isopropylamin bildet sich entsprechend **2b**.



Im Gegensatz dazu reagiert das 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2*H*-imidazol²⁾ (**3**) mit Ammoniak bzw. Isopropylamin zu den 4,5-Diimino-4,5-dihydro-2-phenyl-1*H*-imidazolen **4a** bzw. **4b**. Im ¹³C-20-MHz-Kernresonanzspektrum von **4b** – gemessen in CDCl₃ unter Zusatz von Chrom(III)-acetylacetonat als NOE-Löcher – treten neben den Resonanzsignalen für die C-Atome des Aromaten bei 132.82, 138.61, 129.99 und 128.32 ppm sowie den beiden Signalen der Isopropylgruppen bei 49.01 (>CH-) bzw. 23.16 ppm (CH₃) die Resonanzsignale der C-Atome des Heterocyclus bei 186.51 (C-2) und 166.00 ppm (C-4, C-5) auf. In völliger Analogie mit dem ¹H-NMR-Spektrum, bei dem ebenfalls identische Isopropylabsorptionen beobachtet werden, stehen die Ergebnisse der ¹³C-Kernresonanzmessung in Übereinstimmung mit der formulierten symmetrischen Konstitution **4b**, wobei der Wasserstoff am Azolring ständig seine Position zwischen den beiden Ringstickstoff-Atomen wechselt. Eine Entscheidung, ob auch andere tautomere Formen auftreten, wurde hier nicht angestrebt.

Wir danken Herrn Dr. H. Heitzer für die ¹H-NMR-Messungen und Herrn Dr. D. Wendisch für die ¹³C-NMR-Messungen.

¹⁾ K. H. Büchel und H. Erdmann, Chem. Ber. **109**, 1625 (1976).

²⁾ K. H. Büchel und H. Erdmann, Chem. Ber. **109**, 1638 (1976).

Experimenteller Teil

1. *4,5-Diamino-2-imino-2H-imidazol (2a)*, *Monohydrat*: Zu 100 ml flüssigem Ammoniak werden bei -60°C unter Rühren innerhalb von 90 min 20.6 g (0.1 mol) **1** in 750 ml absol. Ether getropft. Es wird über Nacht weitergerührt. Der aus Ammoniumchlorid und **2a** bestehende Niederschlag wird abgesaugt und das Ammoniumchlorid mit wenig Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende **2a**-Monohydrat wird mit Ethanol gewaschen, schnell i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet und analysiert. Ausb. 10.4 g (80%). Die amorphe unschmelzbare Substanz ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln und wenig löslich in Wasser. Bei längerem Aufbewahren tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (129.1) Ber. C 27.9 H 5.5 N 54.2 Gef. C 27.8 H 5.6 N 53.5

2a-*Pikrat*: Aus **2a**-Monohydrat und Pikrinsäure in wäbr. Ethanol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak.

$[\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_5]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (340.2) Ber. C 31.8 H 2.4 N 32.9 Gef. C 32.0 H 2.8 N 33.1

2. *4,5-Diisopropylamino-2-isopropylimino-2H-imidazol (2b)*: Zu einer Lösung von 150 ml absol. Isopropylamin in 100 ml absol. Ether werden bei -60°C unter Rühren innerhalb von 90 min 20.6 g (0.1 mol) **1** in 500 ml absol. Ether getropft. Anschließend läßt man noch 6 h in der Kälte und weitere 10 h bei Raumtemp. rühren, filtriert das ausgefallene Isopropylamin-Hydrochlorid ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit wenig Petrol-ether. Schmp. $90-95^{\circ}\text{C}$; Ausb. 15.5 g (65.5%). – MS: $m/e = 237 \text{ M}^+$ [79%], $222 (\text{M} - \text{CH}_3)^+$ [100%], $195 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6)^+$ [58%], $194 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ [62%], $180 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{N})^+$ [30%].

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_5$ (237.3) Ber. C 60.7 H 9.8 N 29.5 Gef. C 60.2 H 9.6 N 29.1

3. *4,5-Diimino-4,5-dihydro-2-phenyl-1H-imidazol (4a)*: Analog **2a** aus 24.8 g (0.1 mol) **3** und Ammoniak. Gelber Feststoff; Schmp. $190-192^{\circ}\text{C}$ (Zers.); Ausb. 14 g (81%). – MS: $m/e = 172 \text{ M}^+$ [95%], $131 (\text{M} - \text{CHN}_2)^+$ [65%], $103 \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ [100%].

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4$ (172.2) Ber. C 62.8 H 4.7 N 32.5 Gef. C 62.8 H 4.7 N 32.1

4. *4,5-Diisopropylimino-4,5-dihydro-2-phenyl-1H-imidazol (4b)*: Analog **2b** aus 24.8 g (0.1 mol) **3** und Isopropylamin. Gelbe Kristalle; Schmp. 111°C (n-Pentan); Ausb. 17.5 g (68%). – MS: $m/e = 256 \text{ M}^+$ [100%], $241 (\text{M} - \text{CH}_3)^+$ [33%], $214 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6)^+$ [56%], $213 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7)^+$ [55%], $199 (\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7\text{N})^+$ [10%], $103 \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ [82%]. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (12H, d), 4.45 (2H, h), 6.35 (1H, s, NH), um 7.5 (3H, m, arom. H), um 8.4 (2H, m, arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (256.3) Ber. C 70.3 H 7.8 N 21.9 Gef. C 70.3 H 7.7 N 22.0

[49/77]