

1,3-Anionische Cycloadditionen, XVII¹⁾**Synthese von Imidazolinen und Imidazolen durch Cycloaddition von 2-Azaallyllithium-Verbindungen an aromatische Nitrile***Thomas Kauffmann*, Alfred Busch, Kai Habersaat und Edgar Köppelmann*Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 5. Mai 1982

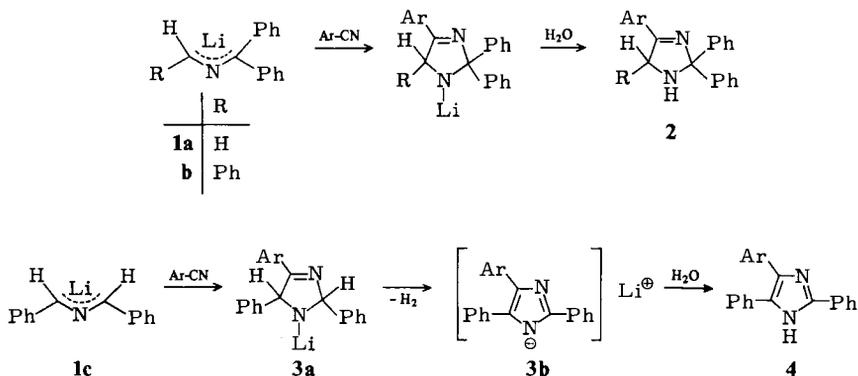
1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1c**) reagiert mit aromatischen Nitrilen unter Cycloaddition und anschließender Dehydrierung zu lithiierten Imidazolen (**3b**). 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**) bildet dagegen unter entsprechenden Bedingungen entweder durch Cycloaddition lithiierte Imidazoline (**2**) oder durch normale Addition lithiierte offenkettige Enamine (**5a, b**). Die Enamine (4-Amino-2-azabutadiene) sind trotz ihrer primären Aminogruppe isolierbar. – Mit aliphatischen Nitrilen waren Cycloadditionen in präparativ brauchbarer Ausbeute nicht möglich.

1,3-Anionic Cycloadditions, XVII¹⁾**Synthesis of Imidazolines and Imidazoles by Cycloaddition of 2-Azaallyllithium Compounds to Aromatic Nitriles**

1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1c**) reacts with aromatic nitriles by cycloaddition and subsequent dehydration to give lithiated imidazoles (**3b**). 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**) under corresponding conditions gives either by cycloaddition lithiated imidazolines (**2**) or by normal addition lithiated open-chain enamines (**5a, b**). The enamines formed (4-amino-2-azabutadienes) are isolable in spite of their primary amino group. – Cycloaddition in preparatively useful yield was not possible with aliphatic nitriles.

A) Synthese von Imidazolinen und Imidazolen

Wie von uns gefunden, cycloaddieren sich 2-Azaallyllithium-Verbindungen an aromatische Nitrile^{2,3)}. Mit den Reagenzien 1,1-Diphenyl-⁴⁾ (**1a**) und 1,1,3-Triphenyl-2-azaallyllithium⁵⁾ (**1b**) entstanden Imidazoline **2**, mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium⁶⁾ (**1c**) dagegen infolge Dehydrierung des Primärprodukts Imidazole **4** (Tab. 1). Es ist anzunehmen, daß die zu Imidazolen führende Dehydrierung durch Lithiumhydrid-Eliminierung aus einem Zwischenprodukt des Typs **3a** eingeleitet wird. Vermutlich verbleibt das Lithiumhydrid in unmittelbarer Nähe zum cyclischen Fragmentierungsprodukt und bewirkt dessen Deprotonierung zu **3b**. Eine analoge Dehydrierung wurde bei der Einwirkung von 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium auf Tolan³⁾ sowie auf Dehydrobenzol³⁾ beobachtet. Bekannte Analogien zur Lithiumhydrid-Eliminierung aus den Cycloaddukten **3a** sind die Metallhydrid-Eliminierungen aus den Addukten des Pyridins mit Natriumamid⁷⁾ oder Phenyllithium⁸⁾.

Tab. 1. Aus **1a** – **c** und aromatischen Nitrilen erhaltene Produkte

Reaktanten	Produkt	Nr.	Ausb. (%)
1a + <i>m</i> -Tolunitril ^{a)}	4-(3-Methylphenyl)-2,2-diphenyl-3-imidazolin	2a	31
1a + 4-Methoxybenzonitril ^{a)}	4-(4-Methoxyphenyl)-2,2-diphenyl-3-imidazolin	2b	47
1a + 4-(Dimethylamino)benzonitril ^{b)}	4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,2-diphenyl-3-imidazolin	2c	42
1a + Benzonitril ^{a)}	<i>N'</i> -(Diphenylmethylen)-1-phenyl-1,2-ethendiamin	5a	65
1a + 2-Pyridincarbonitril ^{a)}	<i>N'</i> -(Diphenylmethylen)-1-(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin	5b	26
1b + Benzonitril ^{a)}	2,2,4,5-Tetraphenyl-3-imidazolin	2d	9
1c + Benzonitril ^{b)}	2,4,5-Triphenylimidazol	4a	37
1c + <i>m</i> -Tolunitril ^{a)}	5(4)-(3-Methylphenyl)-2,4(5)-diphenylimidazol	4b	50
1c + <i>p</i> -Tolunitril ^{a)}	5(4)-(4-Methylphenyl)-2,4(5)-diphenylimidazol	4c	52
1c + Nicotinsäure-nitril ^{a)}	2,4(5)-Diphenyl-5(4)-(3-pyridyl)-imidazol	4d	47

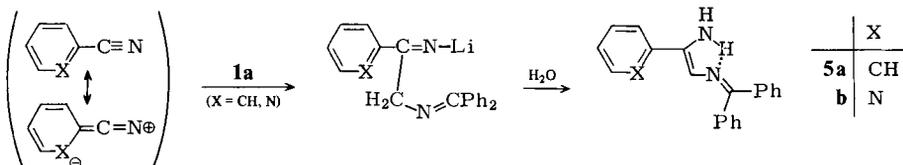
^{a)} Nach Nitrilzugabe 18 h bei 20 °C gerührt. – ^{b)} Nach Nitrilzugabe 12 h bei 20 °C und 3 h bei 50 °C gerührt.

Mit diesen Cycloadditionen wurde ein neuer Zugang zu Imidazolinen und Imidazolen gefunden.

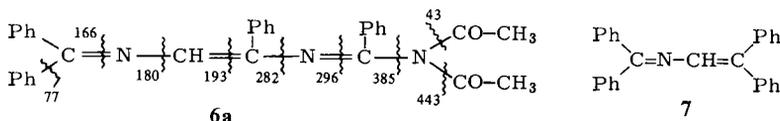
B) Synthese offenkettiger Enamine

Nach Tab. 1 reagiert 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**) mit Benzonitril-Derivaten (4-(Dimethylamino)- und 4-Methoxybenzonitril, *m*-Tolunitril), die am Benzolring einen Donorsubstituenten aufweisen, zu Cycloaddukten. Entsprechende Umsetzungen mit Benzonitril und 2-Pyridincarbonitril führten dagegen zu den offenkettigen Enaminen

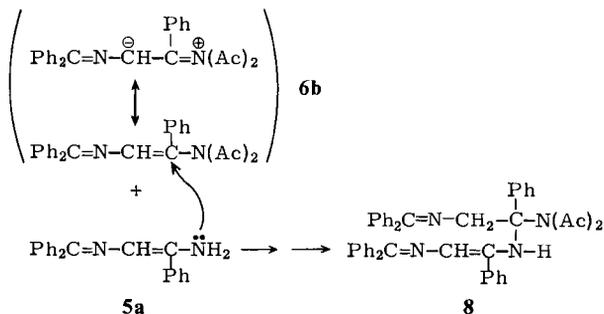
5a und **b**. Offenbar ist für die Schließung der CN-Bindung zum Cycloaddukt eine relativ hohe Elektronendichte am Nitrilstickstoff erforderlich. – Die nach Hydrolyse mit Wasser isolierten 4-Amino-2-azabutadiene **5a** und **b**, deren Enamin-Struktur spektroskopisch gesichert ist, sind gelbrote Substanzen, die an der Luft bei Raumtemperatur verharzen. Enamine dieser Art – unsubstituierte primäre Aminogruppe und CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CN-Doppelbindung – waren bisher nicht bekannt⁹⁾.



Beim Versuch, das Enamin **5a** in Pyridin mit überschüssigem Acetanhydrid zu acetylieren, erhielt man statt der erwarteten *N,N*-Diacetylverbindung **6b** eine rotorangefarbene kristalline Substanz, deren Elementaranalyse und spektroskopische Daten darauf schließen lassen, daß sehr wahrscheinlich das diacetylamino-substituierte Diazatrien **6a** vorliegt. Die Struktur ergibt sich hauptsächlich aus dem Massenspektrum, das einen schrittweisen Abbau der Kette erkennen läßt. Außerdem ist im UV-Spektrum erwartungsgemäß das längstwellige Maximum im Vergleich zum Tetraphenylazabutadien **7**¹⁰⁾ um ≈ 15 nm bathochrom verschoben. Nach 10 h Erhitzen von **6a** mit halbkonzentrierter Salzsäure auf 100°C und Ausethern des Hydrolysats konnten im Etherextrakt erwartungsgemäß Benzoesäure und Benzophenon dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

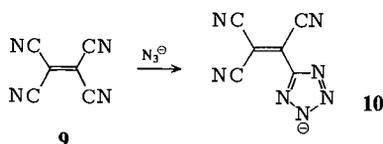


Was den zu **6a** führenden Reaktionsweg betrifft, kann nur spekuliert werden: Durch nucleophile Addition von **5a** an dessen *N,N*-Diacetylprodukt **6b** könnte sich das Addukt **8** bilden, das dann unter β -Eliminierung von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$ in **6a** übergeht.



C) Ungeeignete Substrate

Tetracyanethylen (**9**) reagiert mit Natriumazid unter 1,3-anionischer Cycloaddition zu **10**¹¹⁾. Mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1c**) konnte dagegen eine entsprechende Reaktion nicht erzielt werden, vielmehr trat Polymerisation von **9** ein. Daß die Cycloaddition an eine Nitrilgruppe von **9** ausblieb – das dem eingesetzten **1c** zugrundeliegende Azomethin wurde praktisch quantitativ zurückgewonnen –, ist nach den Erfahrungen mit dem Substrat 2-Pyridincarbonitril (siehe B) verständlich, da sich auf jede Nitrilgruppe von **9** der Elektronenzug der drei übrigen Nitrilgruppen auswirkt.



Ungeeignet als Substrate erwiesen sich auch Fumarsäuredinitril (Polymerisation) sowie Butyronitril (1% Cycloaddukt)²⁾.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung ($\approx 2 \text{ M}$) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer Infracord 137. – UV: Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer 551; Unicam S. P. 800 (Leitz). – $^1\text{H-NMR}$: Varian A56/60, Varian T 60, Varian HA 100, FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00 \text{ ppm}$). – MS: Varian MAT SM-1 und CH-7 bei 70 eV. – Abkürzungen: TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin, LDA = Lithium-diisopropylamid; Siedebereiche: Ligroin 80–110°C, Benzin 60–90°C, Petrol-ether 30–60°C.

1. Umsetzungen mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1a**)

1.1. *Standardvorschrift*: Zur Lösung von 20.0 mmol **1a** in THF, wie früher beschrieben⁴⁾ hergestellt, ließ man unter Rühren bei -65°C 20.0 mmol des in 40 ml THF gelösten Nitrils tropfen und beließ 2 h bei dieser Temp. Da unter diesen Bedingungen laut DC jeweils keine Reaktion erfolgte, rührte man noch 12 h bei Raumtemp. Falls nicht anders beschrieben, wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige noch 3mal ausgeethert. Die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. In der Regel verblieb als Rückstand ein braunes, zähflüssiges Öl. In einigen Fällen wurden nur 10-mmol-Ansätze durchgeführt.

1.2. 4-(3-Methylphenyl)-2,2-diphenyl-3-imidazolin (**2a**): Aus 2.34 g (20.0 mmol) *m*-Tolunitril erhielt man 5.9 g rotbraunes, zähflüssiges Öl, das laut DC einheitlich war. Die leichter flüchtigen Bestandteile von 2.5 g des Produkts wurden in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei $100^\circ\text{C}/0.05 \text{ Torr}$ abdestilliert. Der zurückbleibende zähe dunkelbraune Rückstand wurde in heißem Toluol gelöst. Man fügte wenig Petrolether zu, ließ langsam abkühlen und bewahrte zur Vervollstän-

digung des Kristallisierungsprozesses 12 h im Kühlschrank auf. Umkristallisieren aus Toluol ergab 0.61 g (31%) **2a** mit Schmp. 307–308°C. – IR (KBr): 3320, 3000–2500 (NH), 3010 ($\text{CH}_{\text{aromat.}}$), 1600 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 2.00$ (s; 3H, CH_3), 2.40 (s; 2H, CH_2), 3.40 (s; 1H, NH), 7.10–8.00 (m; 14H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 311$ (18%, $\text{M}^+ - 1$), 310 (75), 309 (21), 284 (7), 283 (9), 248 (7), 235 (5), 234 (8), 201 (5), 165 (9), 155 (6), 119 (8), 88 (68), 77 (8), 60 (63), 55 (72), 54 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (312.4) Ber. C 84.58 H 6.45 N 8.97
Gef. C 84.08, 84.41 H 6.55, 6.59 N 8.68

1.3. *4-(4-Methoxyphenyl)-2,2-diphenyl-3-imidazolin (2b)*: Aus 1.33 g (10.0 mmol) 4-Methoxybenzonitril erhielt man 3.30 g eines rotbraunen, zähen Öls, das in heißem Petrolether/Ether (5:1) gelöst wurde. In der Kälte schied sich 1.54 g (47%) gelbe Kristalle mit Rohschmp. 120–123°C ab. Zweimaliges Umkristallisieren aus Petrolether/Ether (4:1) ergab blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 124°C. – IR (KBr): 3320 (NH), 2950, 2910, 2850 (CH), 1625 (C=N), 845, 770 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromat.}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.55$ (s; 1H, NH), 3.80 (s; 3H, CH_3), 4.10 (s; 2H, CH_2), 6.80–8.00 (m; 14H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 328$ (17%, M^+), 327 (7), 326 (12), 312 (14), 299 (8), 253 (13), 252 (19), 251 (100), 196 (11), 195 (43), 194 (57), 193 (7), 180 (9), 166 (17), 165 (54), 164 (8), 152 (6), 148 (23), 135 (19), 134 (8), 133 (17), 132 (6), 117 (8), 105 (10), 104 (8), 91 (7), 77 (20).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (328.2) Ber. C 80.46 H 6.14 N 8.53 Gef. C 80.20 H 6.22 N 8.45

1.4. *4-[4-(Dimethylamino)phenyl]-2,2-diphenyl-3-imidazolin (2c)*: Eingesetzt wurden 1.46 g (10.0 mmol) 4-(Dimethylamino)benzonitril. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. hatte sich nur wenig Produkt gebildet. Es wurde daher 3 h auf 50°C erwärmt. – Das bei der Aufarbeitung erhaltene Öl wurde in heißem Ethanol gelöst. In der Kälte kristallisierten 1.43 g (42%) Produkt mit Rohschmp. 149–152°C. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Ethanol Schmp. konstant 152–153°C. – IR (KBr): 3360 (NH), 2910, 2860, 2810 (CH), 1630 (C=N), 820, 755 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromat.}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.40$ (s; 1H, NH), 2.85 (s; 6H, CH_3), 4.08 (s; 2H, CH_2), 6.75–7.95 (m; 14H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 341$ (74%, M^+), 340 (19), 325 (18), 312 (19), 264 (100), 239 (38), 195 (57), 194 (96), 165 (41), 146 (12).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (341.5) Ber. C 80.90 H 6.79 N 12.31 Gef. C 81.08 H 6.89 N 12.42

1.5. *N'-(Diphenylmethyl)-1-phenyl-1,2-ethendiamin (5a)*

a) *Synthese*: Aus 2.06 g (20.0 mmol) Benzonitril erhielt man ein braunes Öl, das in der Wärme in einer gerade ausreichenden Menge Ligroin/Cyclohexan/Ethanol (5:1:1) gelöst wurde. Beim Stehenlassen im Kühlschrank kristallisierten 3.88 g (65%) **5a** in gelben Nadeln mit konstantem Schmp. 150°C. Die Verbindung zerfließt bei Raumtemp. an der Luft im Laufe einiger Tage zu einem braunen Harz. – IR (KBr): 3450, 3350 (NH), 1620 (C=N), 1570 cm^{-1} (C=C). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 245 (4.29), 327 nm (3.99). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 5.74$ (s; 2H, NH_2), 6.14 (s; 1H, =CH), 6.96–8.00 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (12%, M^+), 282 (6), 269 (9), 221 (100), 195 (34), 194 (34), 165 (32), 118 (22), 104 (13), 91 (21), 77 (9).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (298.4) Ber. C 84.53 H 6.08 N 9.38 Gef. C 84.67 H 5.91 N 9.87

b) *Überführung in N¹,N¹-Diacetyl-N²-{2-[(diphenylmethyl)amino]-1-phenylethenyl}benzamidin (6a)*: 1.49 g (5.0 mmol) **5a** in 4 ml Pyridin wurden mit 2.17 g (21.3 mmol) Acetanhydrid versetzt. Nach 24 h Aufbewahren bei $\approx 20^\circ\text{C}$ wurde mit Wasser verdünnt und der abfiltrierte orangefarbige feste Niederschlag in viel Ether aufgenommen. Nach Trocknen wurde abgesaugt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.61 g (66%), rotorangefarbene Kristalle mit Schmp. 169–170°C. – IR (KBr): 1725 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=N). – UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ)

= 249 (4.49), 373 nm (4.44). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4): δ = 1.87 (s; 6H, CH_3), 6.29 (s; 1H, =CH), 6.95–7.85 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 485 (100%, M^+), 443 (34), 385 (2), 297 (71), 282 (24), 221 (98), 195 (45), 193 (15), 180 (27), 166 (45), 104 (55), 91 (18), 77 (15), 43 (70).

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (485.0) Ber. C 79.18 H 5.57 N 8.67 Gef. C 79.32 H 5.66 N 8.54

1.6. *N*-(Diphenylmethyl)-1-(2-pyridyl)-1,2-ethendiamin (**5b**): Aus 2.08 g (20.0 mmol) 2-Pyridincarbonitril wurden 5.30 g braunes Öl erhalten. Bei der Kugelrohrdestillation (100°C/0.05 Torr) ging eine Fraktion über, die durch DC als Benzophenon-methylimid identifiziert wurde. Die Toluol-Lösung des zurückbleibenden dunkelbraunen zähen Öls schied beim Abkühlen gelbrote Kristalle ab, die sich beim Absaugen an der Luft spontan zersetzten. Aus der etherischen Lösung von 1.50 g des Öls wurde durch Zufügen von gesättigter etherischer Pikrinsäure das Dipikrat gefällt: 1.11 g (26%), bezogen auf 2-Pyridincarbonitril) rote Kristalle mit Schmp. 113–116°C (Zers.). Versuche, das Pikrat aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukristallisieren, scheiterten, da es in warmen Lösungen spontan verharzte. – MS (70 eV): m/e = 299 (6%, M^+), 298 (28), 297 (100), 283 (21), 222 (13), 221 (35), 199 (27), 194 (5), 193 (8), 128 (9), 105 (35), 78 (73), 77 (42).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3]\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_{14}$ (757.6) Ber. C 50.74 H 3.04 N 16.63 O 29.59
Gef. C 50.89 H 3.15 N 18.14 O 27.82

2. Umsetzung von 1,1,3-Triphenyl-2-azaallyllithium⁵⁾ (**1b**) mit Benzonitril zu 2,2,4,5-Tetra-phenyl-3-imidazol (**2d**): Bei –60°C wurde eine Lösung von 5.42 g (20.0 mmol) *N*-Benzyliden-(diphenylmethyl)amin in 75 ml THF langsam mit der äquimolaren Menge LDA in 25 ml THF versetzt. Nach 2 h wurden 2.06 g (20.0 mmol) Benzonitril in 20 ml THF zugegeben. Nach 1 h wurde auf Raumtemp. erwärmt, 12 h bei dieser Temp. belassen und dann 4 h auf 65°C erwärmt. Man hydrolysierte nach Abkühlen mit 50 ml Wasser, trennte die Phasen, etherete die wäßrige 3mal aus und trocknete die Extrakte über Magnesiumsulfat. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Aufnehmen in wenig Ether kristallisierten 0.22 g farblose Substanz, die nach Umkristallisieren aus Toluol bei 235°C schmolz. Durch Misch.-Schmp. und Elementaranalyse wurde die Substanz als 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (Lit.¹²⁾ Schmp. 235°C) identifiziert. Nach Abtrennen dieser Verbindung wurde die Mutterlauge stark eingengt. Im Kühlschrank kristallisierten derbe farblose Prismen. Umkristallisieren aus Benzol/Petrolether (1:1) ergab 0.65 g (9%) **2d** mit Schmp. 203–204°C. – IR (KBr): 3400 (NH), 1630 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 2.70 (s; 1H, NH), 5.40 (s; 1H, CH), 7.00–7.40 (m; 14H, Aromaten-H), 7.50–7.90 (m; 6H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 375 (0.6%), 374 (2, M^+), 373 (8), 372 (18), 348 (5), 347 (18), 346 (6), 298 (8), 297 (30), 272 (16), 271 (67), 270 (63), 269 (100), 194 (11), 180 (7), 168 (6), 167 (41), 166 (46), 165 (82), 164 (6), 152 (6), 106 (7), 105 (5), 104 (6), 103 (5).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (374.5) Ber. C 86.60 H 5.92 N 7.48
Gef. C 87.23, 87.41 H 5.91, 5.86 N 6.51, 6.31

3. Umsetzungen mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**1c**)

3.1. 2,4,5-Triphenylimidazol (**4a**): Aus 2.06 g (20.0 mmol) Benzonitril erhielt man nach der Standardvorschrift 1.1. ein gelbes festes Rohprodukt. Aus dessen Ethanol-Lösung kristallisierten 2.20 g (37%) **4a** mit Schmp. 273°C (Lit.¹³⁾ 272°C). – IR (KBr): 3100 (NH), 1610 (C=N), 1500 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 3.32 (s; 1H, NH), 6.98–8.20 (m; 15H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 296 (100%, M^+), 193 (17), 165 (28), 104 (28), 89 (71), 77 (19).

3.2. 5(4)-(3-Methylphenyl)-2,4(5)-diphenylimidazol (**4b**): Zu einer Lösung von 40 mmol **1c**⁶⁾ in 100 ml THF wurden bei –60°C 4.68 g (40.0 mmol) *m*-Tolunitril in 25 ml THF getropft. Nach 2 h bei –60°C und 14 h bei Raumtemp. wurde 4 h auf 65°C erwärmt. Nach Abkühlen wurde mit

50 ml Wasser hydrolysiert. Es blieben 0.50 g **4b** als farblose Kristalle (Schmp. 278–279°C) ungelöst, die abfiltriert wurden. Nach Trennen der Phasen wurde die THF-Phase i. Vak. zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des Rückstandes ergab 6.21 g (50%) **4b** mit Schmp. 278–279°C (aus Benzol). – IR (KBr): 3100–2400 (NH), 1630 (C=N), 1500 (C=C), 785 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromat}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.30$ (s; 3H, CH_3), 7.00–7.70 (m; 13H, Aromaten-H, NH), 7.80–8.10 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 311$ (27%, M^+), 310 (86), 309 (27), 181 (3), 179 (8), 136 (18), 135 (13), 134 (100), 123 (10), 122 (75), 118 (69), 117 (47), 116 (25), 106 (15), 105 (31).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03
Gef. C 85.19, 85.24 H 5.82, 5.77 N 8.66, 8.71

Pikrat: Schmp. 241–242°C (aus Benzol).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (539.5) Ber. C 62.23 H 3.92 N 12.98
Gef. C 63.01, 63.11 H 3.88, 3.91 N 12.74, 12.80

3.3. 5(4)-(4-Methylphenyl)-2,4(5)-diphenylimidazol (**4c**): Zu einer Lösung von 35.0 mmol **1c**⁶ in 100 ml THF wurden 4.10 g (35.0 mmol) *p*-Tolunitril in 25 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren bei –60°C ließ man über Nacht auf Raumtemp. kommen, erhitze noch 4 h auf 65°C und arbeitete analog 2. auf. Der zähflüssige Rückstand kristallisierte nach Versetzen mit einigen Tropfen Ethanol auf Zugabe von wenig Petrolether im Kühlschrank. Aus der Mutterlauge kristallisierte eine weitere Kristallfraktion bei Zugabe von mehr Petrolether. Die zusammengefaßten Kristallfraktionen wurden aus Benzol/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 5.60 g (52%), Schmp. 229–230°C. – IR (KBr): 3100–2400 (NH), 1600 (C=N), 1580, 1500 (C=C), 835 cm^{-1} ($\text{CH}_{\text{aromat}}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton): $\delta = 2.35$ (s; 3H, CH_3), 7.10–7.80 (m; 13H, Aromaten-H, NH), 8.10–8.30 (m; 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 311$ (28%, M^+), 310 (98), 309 (27), 181 (6), 179 (9), 136 (24), 135 (19), 134 (100), 123 (9), 122 (94), 121 (16), 118 (67), 117 (48), 116 (25), 106 (14), 105 (29).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03
Gef. C 85.05, 84.77 H 5.96, 6.10 N 9.01, 9.01

Pikrat: Schmp. 238–239°C (aus Benzol).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (539.5) Ber. C 62.33 H 3.92 N 12.98
Gef. C 64.07, 64.17 H 4.28, 4.18 N 12.60, 12.77

3.4. 2,4(5)-Diphenyl-5(4)-(3-pyridyl)imidazol (**4d**): Zur Lösung von 40.0 mmol **1c**⁶ in 100 ml THF wurden 4.16 g (40.0 mmol) Nicotinsäurenitril in 25 ml THF gegeben. Nach 2 h Rühren bei –60°C und 15 h bei Raumtemp. wurde analog 2. aufgearbeitet. Das zurückbleibende Öl schied nach Lösen in wenig Ether Kristalle ab. Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Zufügen von wenig Petrolether eine zweite Fraktion. Nach Umkristallisieren der vereinigten Fraktionen Ausb. 5.59 g (47%), Schmp. 215–216°C. – IR (KBr): 3200–2500 (NH), 1600, 1500 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.84$ –8.13 (m; 12H, Aromaten-H), 8.22 (dd, $^2J = 5.0$, $^3J = 1.5$ Hz; 1H, Pyridin-6-H), 8.65 (d, $J = 2.0$ Hz; 1H, Pyridin-2-H), 11.90 (s; 1H, NH). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (13%, M^+), 297 (51), 296 (36), 166 (9), 149 (6), 79 (32), 78 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (297.3) Ber. C 80.78 H 5.09 N 14.13
Gef. C 80.58, 80.85 H 5.26, 5.36 N 13.60, 13.63

Pikrat: Schmp. 273–274°C (aus Ethanol).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3]\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (526.5) Ber. C 59.31 H 3.45 N 15.97
Gef. C 59.64, 59.92 H 3.43, 3.54 N 15.53, 15.64

- ¹⁾ XVI. Mitteil.: *Th. Kauffmann, H. Ahlers, A. Hamsen, H. Schulz, H.-J. Tilhard und A. Vahrenhorst*, *Angew. Chem.* **89**, 107 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 119 (1977).
- ²⁾ Kurzmitteilung: *Th. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat und E. Köppelmann*, *Angew. Chem.* **85**, 584 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 569 (1973).
- ³⁾ Übersichtsarbeit: *Th. Kauffmann*, *Angew. Chem.* **86**, 715 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 627 (1974).
- ⁴⁾ *Th. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann und D. Kuhlmann*, *Chem. Ber.* **110**, 2659 (1977).
- ⁵⁾ *Th. Kauffmann und R. Eidenschink*, *Chem. Ber.* **110**, 645 (1977).
- ⁶⁾ *Th. Kauffmann, K. Habersaat und E. Köppelmann*, *Chem. Ber.* **110**, 638 (1977).
- ⁷⁾ Vgl. *M. T. Leffler*, *Organic Reactions*, Bd. 1, S. 91, Wiley, New York 1942.
- ⁸⁾ *K. Ziegler und H. Zeiser*, *Liebigs Ann. Chem.* **485**, 174 (1931).
- ⁹⁾ Bekannt und ähnlich stabil sind analoge Enamine mit der CC-Doppelbindung in Konjugation zu einer CO-Doppel- oder CN-Dreifachbindung: *G. O. Dudeck und R. K. Holm*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2691 (1962); *S. Baldwin*, *J. Org. Chem.* **26**, 3288 (1961).
- ¹⁰⁾ *Th. Kauffmann, U. Koch, F. Steinseifer und A. Vahrenhorst*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3341.
- ¹¹⁾ *M. Brown und R. E. Benson*, *J. Org. Chem.* **31**, 3849 (1966).
- ¹²⁾ *J. Bongault und P. Robin*, *C. R. Acad. Sci.* **169**, 978 (1919).
- ¹³⁾ *H. Biltz und P. Krebs*, *Liebigs Ann. Chem.* **391**, 213 (1912).

[143/82]