

## 98. Ring-Transformation von Imidazolidin-2,4-dionen (= Hydantoinen) zu 4*H*-Imidazolen bei der Umsetzung mit 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirin

von Marlise Schläpfer-Dähler<sup>1)</sup>, Gabriele Mukherjee-Müller<sup>2)</sup> und Heinz Heimgartner\*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

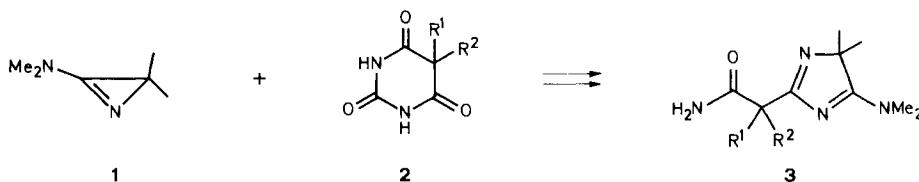
(3.IV.92)

### Ring Transformation of Imidazolidine-2,4-diones (= Hydantoins) to 4*H*-Imidazoles in the Reaction with 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirines

At ca. 70°, 3-(dimethylamino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (**1**) and 5,5-disubstituted hydantoins **4** in MeCN or *i*-PrOH give 2-(1-aminoalkyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4*H*-imidazoles **5** in good yield (*Scheme 2*). These products are decarboxylated 1:1 adducts of **1** and **4**. A reaction mechanism is suggested in analogy to the previously reported reactions of **1** and NH-acidic heterocycles containing the CO–NH–CO–NH moiety (*Scheme 5*). The formation of ureas **6** and **7** can be rationalized by trapping the intermediate isocyanate **F** by an amine. No reaction is observed between **1** and 1,5,5- or 3,5,5-trisubstituted hydantoins in refluxing MeCN or *i*-PrOH, but an *N*-isopropylation of 1,5,5-trimethylhydantoin (**8b**) occurs in the presence of morpholine (*Scheme 3*). The reaction of the bis(azirine)dibromozink complex **11** and hydantoins **4** in refluxing MeCN yields zink complexes **12** of the corresponding 2-(1-aminoalkyl)-4*H*-imidazoles **5** (*Scheme 4*).

**1. Einleitung.** – Vor kurzem haben wir ausführlich über die Bildung von 5-(Dimethylamino)-4,4-dimethyl-4*H*-imidazolen **3** bei der Umsetzung von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) mit 5,5-disubstituierten Barbitursäuren **2** berichtet [1] (s. auch [2]; *Scheme 1*). Aufgrund dieser Resultate und früherer Befunde [3] [4] wurde verallgemeinert, dass die Umsetzung von **1** mit NH-aciden Heterocyclen, die das Struktur-Element CO–NH–CO–NH enthalten, immer zu 4*H*-Imidazolen führt. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen mit den 5,5-disubstituierten Imidazolidin-2,4-dionen (= Hydantoinen) **4** bestätigen dies zumindest für 5gliedrige Heterocyclen.

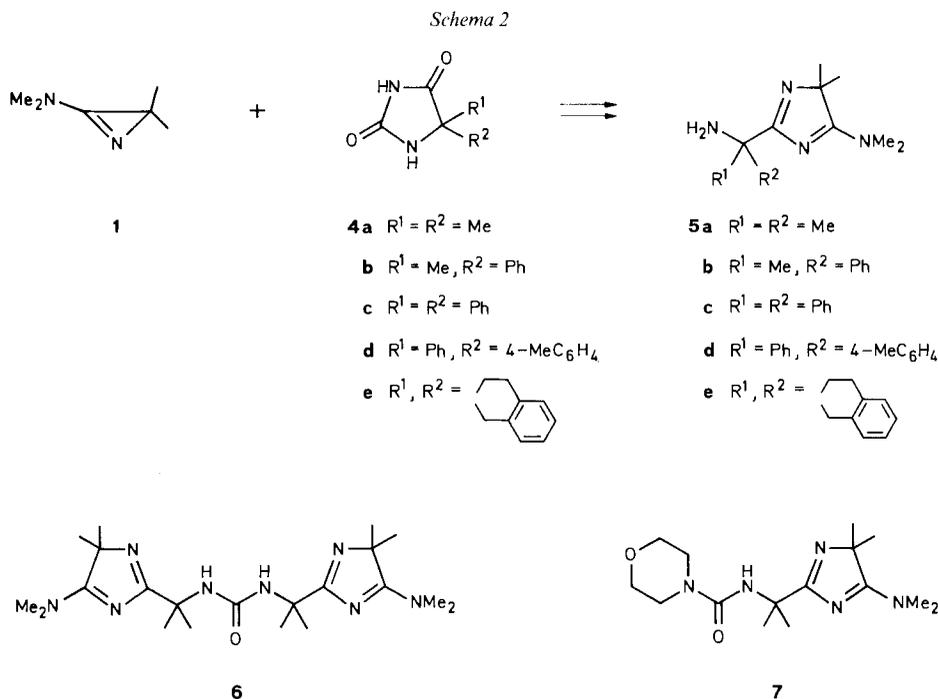
*Scheme 1*



<sup>1)</sup> Zum Teil aus der Dissertation von *M. S.-D.*, Universität Zürich, 1990.

<sup>2)</sup> Ein Teil der Versuche wurde von *G. M.-M.* in den Jahren 1977–78 ausgeführt.

**2. Umsetzung von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) mit 5,5-disubstituierten Hydantoinen.** – Die Umsetzung des Azirins **1** mit 5,5-Dimethylhydantoin (**4a**) in siedendem MeCN lieferte nach fraktionierter Kristallisation das Amin **5a** und den Harnstoff **6** (Schema 2) in 45 bzw. 27% Ausbeute<sup>3</sup>. Die Strukturen der beiden Produkte wurden mit Hilfe der Elementaranalysen<sup>4</sup> und der spektralen Daten bestimmt, wobei zum Vergleich diejenigen früher beschriebener 4H-Imidazole **3** [1–4] herangezogen wurden.



Bei **5a** handelt es sich um ein Decarboxylierungsprodukt eines (1:1)-Adduktes von **1** und **4a**. Im UV-Spektrum (99% EtOH) tritt eine Absorptionsbande bei 271,5 nm (8700) auf, das IR-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>) zeigt intensive Banden bei 1600 und 1581 cm<sup>-1</sup> (vgl. [1]). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) absorbieren Me<sub>2</sub>N als *s* bei 3,18, die NH<sub>2</sub>-Gruppe als *br. s* bei 2,10, die beiden Me-Gruppen an C(4) als *s* bei 1,45 und die zwei Me-Gruppen an C(1') ebenfalls als *s* bei 1,37 ppm. Das Signal der Protonen der NH<sub>2</sub>-Gruppe verschwindet bei Zugabe von D<sub>2</sub>O. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) erscheinen die *s* für C(5) und C(2) bei 188,5 bzw. 180,7, für C(4) bei 73,5 und für C(1') bei 51,2 ppm und die *q* für Me<sub>2</sub>N und die Me-Gruppen an C(4) und C(1') bei 39,3, 22,9 bzw. 28,6 ppm. Das EI-MS weist neben dem intensiven *M*<sup>+</sup> bei *m/z* 196 den Basispek bei *m/z* 181 ([*M* - Me]<sup>+</sup>) und charakteristische Pike bei *m/z* 166 ([*M* - 2 Me]<sup>+</sup>), 138 ([*M* - Me<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) und 58 (Me<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>) auf.

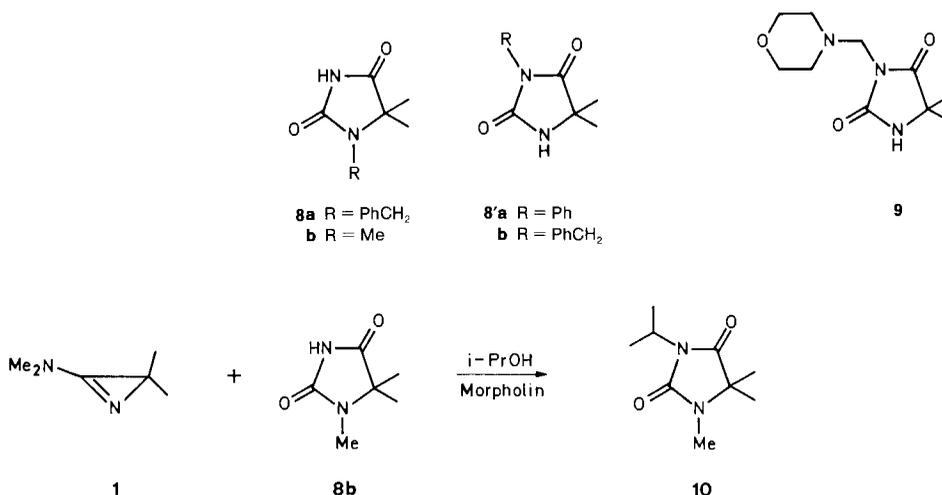
Das Molekulargewicht von **6** wurde osmotrisch zu *ca.* 430 bestimmt. Das UV-Spektrum zeigt eine Absorptionsbande bei 274 nm (19 530), und im IR-Spektrum (KBr) tritt neben den Banden bei 1607, 1591 und 1572 cm<sup>-1</sup> eine intensive CO-Bande bei 1681 cm<sup>-1</sup> auf. Die Symmetrie des Moleküls ist aus den NMR-Daten ersichtlich, die denjenigen von **5a** sehr ähnlich sind: Die 2 Me<sub>2</sub>N-Gruppen absorbieren bei 3,19 (*s*) bzw. 39,3 (*q*) ppm, die 4 Me-Gruppen an C(4) der 4H-Imidazol-Ringe bei 1,46 (*s*) bzw. 23,0 (*q*) ppm und die restlichen 4 Me-Gruppen bei 1,66 (*s*) bzw. 25,9 (*q*) ppm. Die beiden NH erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als *br. s* bei 5,84 ppm; das

<sup>3</sup>) Die Trennung von **5a** und **6** gelang auch mittels präp. DC an Alox mit AcOEt/Petrolether.

<sup>4</sup>) Die ermittelten Werte für C, H und N stimmen auf ±0,3% mit den berechneten überein.



Schema 3



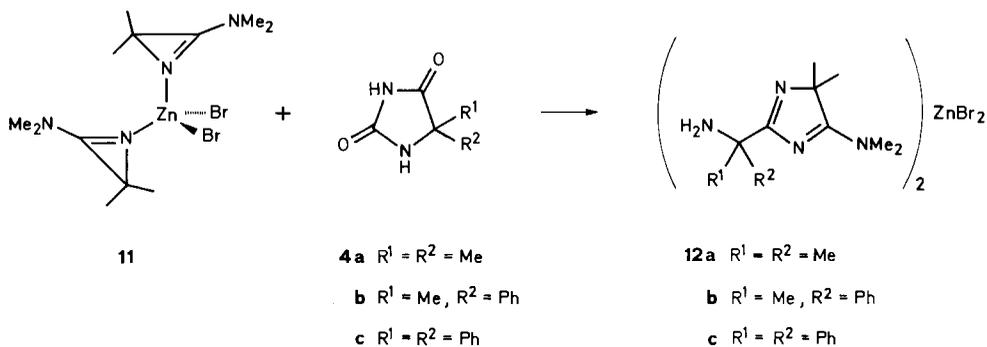
Unter den oben erwähnten Bedingungen (MeCN oder *i*-PrOH, Rückfluss) gingen **1** und **8'a,b**, wie erwartet<sup>5)</sup>, keine Reaktion ein; die Hydantoin wurden in hohen Ausbeuten unverändert zurückisoliert. Überraschend war dagegen, dass auch **8a,b**, die wie **4** über eine acide Imid-Struktur verfügen, ebenfalls keine Reaktion mit **1** eingingen. Wurde dagegen **8b** mit überschüssigem **1** in *i*-PrOH/Morpholin 4 Tage unter Rückfluss erhitzt, bildete sich als einziges Produkt 3-Isopropyl-1,5,5-trimethylhydantoin (**10**) in 60% Ausbeute (Schema 3). Offensichtlich dient das Lösungsmittel *i*-PrOH als 'Alkylierungsmittel' für N(3) von **8b**, ähnlich wie dies für Umsetzungen mit 1,5,5-trisubstituierten Barbitursäuren beschrieben worden ist [1]. In einem analogen Versuch mit 5,5-Dimethyl-3-phenylhydantoin (**8'a**) fand keine Alkylierung statt.

**4. Umsetzungen von Dibromobis[3-(dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin]zink (11) mit 5,5-disubstituierten Hydantoinen.** – Beim Versetzen einer Suspension von ZnBr<sub>2</sub> in MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2 mol-equiv. Azirin **1** und Rühren über Nacht bildete sich der Bis(azirin)zink-Komplex **11**, der nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Aceton/Et<sub>2</sub>O in 92% Ausbeute als farblose Kristalle erhalten wurde [9]<sup>6)</sup>. Die Umsetzung von **11** mit jeweils 2 mol-equiv. der Hydantoinen **4a–c** in MeCN unter Rückfluss lieferte nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Dibromobis(4H-imidazol)zink-Komplexe **12a–c** (Schema 4), aus welchen durch Behandlung mit NaOH-Lösung in 49–93% die 4H-Imidazole **5a–c** erhalten wurden. Zu Vergleichszwecken wurden die Komplexe **12a–c** auch durch Umsetzung von **5a–c** mit ZnBr<sub>2</sub> in MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Das 1,5,5-trisubstituierte Hydantoin **8a** reagierte mit **11** nicht.

<sup>5)</sup> Aufgrund bisheriger Untersuchungen reagieren nur NH-acide Verbindungen mit pK<sub>a</sub>-Werten < ca. 8 mit **1** (s. [2] und dort zit. Lit.). Die Acidität der 3-substituierten Hydantoin ist somit mit Sicherheit zu gering; das Azirin **1** wird nicht protoniert.

<sup>6)</sup> Vom analog hergestellten Komplex aus 2,2-Dimethyl-3-(*N*-methyl-*N*-phenylamino)-2H-azirin und ZnBr<sub>2</sub> ist die Röntgen-Kristallstruktur bestimmt worden [10] (s. auch [2]).

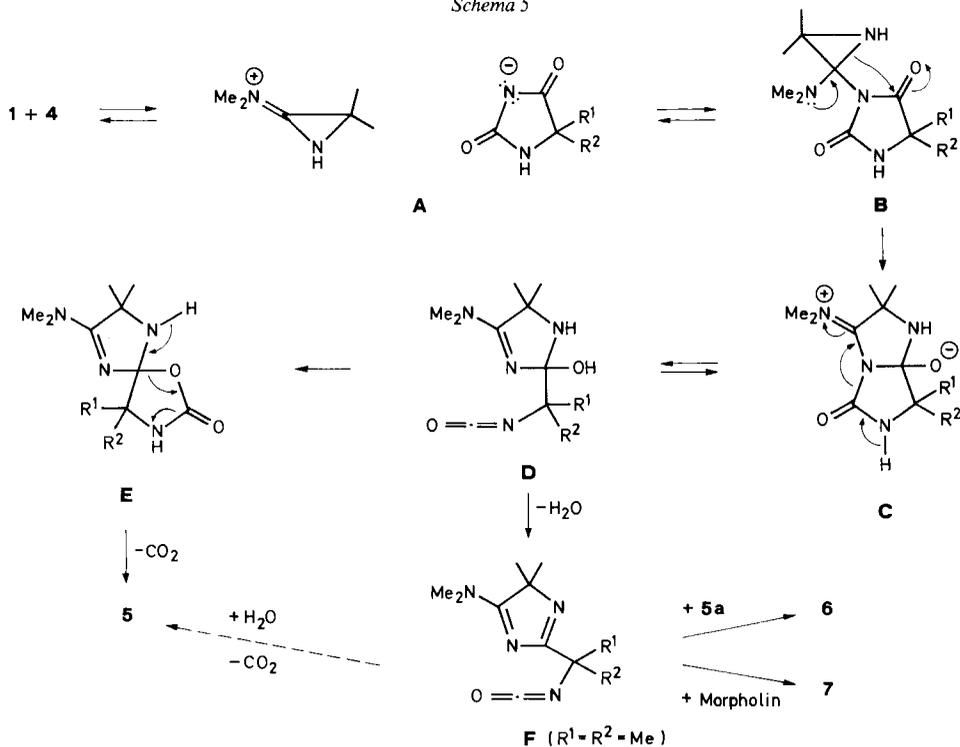
Schema 4



**5. Zusammenfassung und Diskussion.** – Mit der Umsetzung von 5,5-disubstituierten Hydantoinen **4** ist an einem weiteren Beispiel gezeigt worden, dass **1** mit NH-aciden Heterocyclen mit dem Struktur-Element CO–NH–CO–NH zu 2-substituierten 5-(Dimethylamino)-4,4-dimethyl-4*H*-imidazolen des Typs **5** reagiert. Zusammen mit den früher beschriebenen Reaktionen [1] [3] [4] ist damit der Nachweis für die Allgemeinheit dieses Reaktionstyps mindestens für 5- und 6gliedrige Heterocyclen erbracht worden.

Der Reaktionsmechanismus für die Bildung von **5** ist in *Schema 5* formuliert. Zentrales Zwischenprodukt ist wiederum das über **A** und **B** entstandene bicyclische Zwitterion

Schema 5



C, das *via* das Isocyanat **D** zum cyclischen Urethan **E** und unter Decarboxylierung zu **5** reagiert. Da schon katalytische Mengen von H<sub>2</sub>O genügen würden, ist die Bildung von **5** aus **D** über die entsprechende Carbaminsäure jedoch nicht auszuschliessen. Diese Carbaminsäure könnte sogar direkt aus dem Zwitterion **C** durch nucleophilen Angriff von H<sub>2</sub>O an der Carbonyl-Gruppe entstehen.

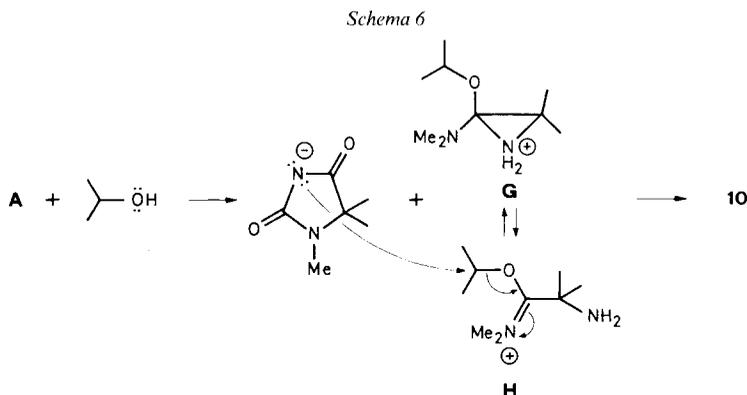
Die beiden Harnstoff-Derivate **6** und **7** können als Abfangprodukte des intermediär gebildeten Isocyanats **D** oder **F** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me) betrachtet werden. Dabei reagiert im ersten Fall bereits gebildetes Amin **5a** als Nucleophil, während im zweiten Fall Morpholin angreift. Allerdings könnte die Bildung von **6** und **7** wiederum auch durch direkten nucleophilen Angriff der Amine an der CO-Gruppe des Zwitterions **C**, gefolgt von H<sub>2</sub>O-Abspaltung, erklärt werden.

Mit den übrigen umgesetzten Hydantoinen wurde der **6** entsprechende Harnstoff nicht – oder höchstens in Spuren – gebildet, was mit der grösseren Raumbeanspruchung durch die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> und damit einer Abschirmung sowohl der NH<sub>2</sub>-Gruppe von **5** als auch des Isocyanats **D** (oder **F**) erklärt werden kann. In diesen Fällen ist die intramolekulare Reaktion **D** → **E** Entropie-bedingt noch stärker begünstigt<sup>7)</sup>. Auch für die Bildung des Harnstoffs **7** gelten die gleichen Einschränkungen. Während bei der Umsetzung von **1** und **4a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me) in MeCN in Gegenwart von 1,3 mol-equiv. Morpholin **7** in ca. 20% Ausbeute entstand, trat das entsprechende Produkt bei der Umsetzung mit **4d** (R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) nicht auf (Nachweisbarkeitsgrenze < 2%). Die Ausbeuten an **5d** sind dagegen besonders hoch. Auch hier scheinen die sterisch anspruchsvollen Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die intramolekulare Reaktion (Ringchluss zu **E**) gegenüber der intermolekularen zu begünstigen.

Einer kurzen Erklärung bedürfen die Ergebnisse der Umsetzungen mit *N*-substituierten Hydantoinen. Dass die 3,5,5-trisubstituierten **8'a,b** mit **1** keine Reaktion eingehen, entspricht den Erwartungen. Aufgrund der zu geringen Acidität unterbleibt wohl schon die Protonierung des Aminoazirins und damit die Bildung der ersten Zwischenprodukte **A** und **B** (Schema 5). Schwieriger zu verstehen ist das Ausbleiben einer Reaktion mit den 1,5,5-trisubstituierten **8a,b**. Die Bildung des Zwitterions sollte in diesen Fällen möglich sein. Wir hofften, dass die Weiterreaktion zu **D** blockiert ist und dadurch die Ringerweiterung von **C** zu einem 8gliedrigen Ring erzwungen wird (s. [11–16]). Dass keine Reaktion eintritt, könnte wiederum damit erklärt werden, dass die Protonierung von **1** unterbleibt. Tatsächlich sind 1,5,5-trialkylierte Barbitursäuren etwas weniger acid (pK<sub>s</sub> > 8) als 5,5-dialkylierte [1]; ähnliches dürfte für die Hydantoine gelten. Im Widerspruch mit dieser Interpretation steht jedoch der Befund, dass in *i*-PrOH in Gegenwart von Morpholin eine Alkylierung eintritt.

Die bei der Umsetzung von **1** und **8b** in *i*-PrOH/Morpholin beobachtete Isopropylierung von N(3) des Hydantoins entspricht den schon früher beschriebenen Alkylierungen von 1,5,5-trisubstituierten Barbitursäuren [1]. Alkylierungsmittel ist offensichtlich das Lösungsmittel, das vermutlich als Nucleophil das Iminiumaziridin angreift (Schema 6). Beim dabei gebildeten 2-Alkoxy-2-(dimethylamino)aziridinium-Ion **G** bzw. dem *O*-alkylierten 2-Amino-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-dimethylisobutyramid **H** dürfte es sich um das eigentliche Alkylierungsmittel handeln [1].

<sup>7)</sup> Die Lösungsmittel *i*-PrOH, EtOH und MeOH sind offenbar zu wenig nucleophil, um eine effiziente intermolekulare Konkurrenzreaktion einzugehen.



Die meisten Reaktionen mit **1** verlaufen über eine primäre Protonierung des Ring-N-Atoms, wodurch die Elektrophilie an C(3) erhöht wird [2] [17]. Die Aktivierung von **1** mit anderen Elektrophilen wurde z. B. bei Umsetzungen mit Heterokumulenen, Cyclopropenonen, Säure-chloriden und -anhydriden beobachtet ([2] [17] [18] und dort zit. Lit.). In der Hoffnung, dass *Lewis*-Säuren in der Lage sind, **1** durch Komplexierung zu aktivieren, setzten wir den Zink-Komplex **11** mit den Hydantoinen **4a–c** und **8a** um. Es konnte aber weder eine Beschleunigung der Reaktion noch eine Erhöhung der Ausbeute im Vergleich mit der Umsetzung von **1** beobachtet werden. Es ist zur Zeit nicht geklärt, ob allenfalls in MeCN eine Dissoziation von **11** stattfindet und die Reaktion mit freiem Aminoazirin **1** erfolgt.

Wir danken Herrn *H. Frohofer* für IR-Spektren und Elementaranalysen, Frau Dr. *A. Lorenzi* und Herrn *N. Bild* für Massenspektren, und den Herren Dr. *R. Hollenstein* und Dr. *R. W. Kunz* für NMR-Spektren. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, danken wir für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* S. [19]. Die Lsgm. MeCN, MeOH und *i*-PrOH wurden nach üblichen Methoden getrocknet; Dimethylformamid (DMF) wurde zusätzlich über CaH<sub>2</sub> 1 h auf 80° erwärmt und dann destilliert. Wenn nicht anders vermerkt, UV-Spektren in 99% EtOH, IR-Spektren in KBr, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 100 MHz in CDCl<sub>3</sub>, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei 25,2 MHz in CDCl<sub>3</sub> und Massenspektren (EI) bei 70 eV (Angabe der Pike mit rel. Intensität > 10%).

**1. Imidazolidin-2,4-dione (= Hydantoin).** – Die folgenden Imidazolidin-2,4-dione sind kommerziell erhältlich: 5,5-Dimethyl-, 5-Methyl-5-phenyl-, 5,5-Diphenyl-, 5-(4-Methylphenyl)-5-phenyl- und 3',4'-Dihydrospiro-[imidazolidin-4,2'(1'*H*)-naphthalin]-2,5-dion (**4a–e**). Sie wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1.1. 5,5-Dimethyl-3-phenylimidazolidin-2,4-dion (**8'a**). Synthese nach [5].

1.2. 3-Benzyl-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion (**8'b**). Eine Lsg. von 2,56 g (20 mmol) 5,5-Dimethylimidazolidin-2,4-dion (**4a**) in 20 ml DMF wurde mit 880 mg NaH-Dispersion (55–60% in Mineralöl) versetzt. Nach beendeter H<sub>2</sub>-Entwicklung wurde Benzyl-chlorid (2,5 ml, 21,5 mmol) zugegeben, 15 h bei RT. gerührt, das Lsgm. abgedampft, der Rückstand i.HV. getrocknet und aus Benzol/Hexan umkristallisiert: 2,33 g (53%) **8'b**. Farblose Kristalle. Schmp. 103,7–104,5° ([6]: 106°); IR: 3240<sub>w</sub>, 1776<sub>w</sub>, 1715<sub>s</sub>, 1499<sub>w</sub>, 1455<sub>m</sub>, 1418<sub>w</sub>, 1382<sub>w</sub>, 1366<sub>w</sub>, 1348<sub>w</sub>, 1135<sub>w</sub>, 1085<sub>w</sub>, 1028<sub>w</sub>, 1020<sub>w</sub>, 942<sub>w</sub>, 920<sub>w</sub>, 750<sub>w</sub>, 704<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 7,32 (s, 5 arom. H); 6,93 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 4,63 (s, PhCH<sub>2</sub>); 1,38 (s, Me<sub>2</sub>C). MS: 218 (40, M<sup>+</sup>), 133 (13), 132 (10), 106 (13), 104 (10), 91 (57), 84 (12), 77 (14), 70 (16), 65 (15), 58 (100). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (218,25): C 66,03, H 6,46, N 12,83; gef.: C 66,25, H 6,49, N 12,72.

1.3. *1-Benzyl-5,5-dimethylimidazolidin-2,4-dion (8a)*. 1.3.1. *5,5-Dimethyl-3-[(morpholin-4-yl)methyl]imidazolidin-2,4-dion (9)*. Eine Lsg. von 25,6 g (0,2 mol) **4a** in 100 ml DMF über Molekularsieb (4 Å) wurde mit einer Lsg. von 17,4 g (0,2 mol) Morpholin in 50 ml DMF versetzt. Dann wurden unter Eiskühlung portionenweise 6,0 g (0,2 mol) Paraformaldehyd zugegeben. Nach 15 h Rühren bei RT. wurde eingedampft und der Rückstand bei 50° i. HV. getrocknet: 47,5 g (ca. 100%) **9**. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 6,77 (s, NH); 4,40 (s, NCH<sub>2</sub>N); 3,62 (m, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 2,58 (m, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 1,42 (s, Me<sub>2</sub>C).

1.3.2. Zu einer Lsg. von 2,27 g (0,01 mol) **9** in 15 ml DMF wurden 430 mg NaH-Dispersion gegeben und dann 1,5 ml (12,9 mol) Benzyl-chlorid zugetropft. Nach 15 h Rühren bei RT. und Eindampfen wurde der Rückstand i.HV. getrocknet, mit 20 ml 3N NaOH hydrolysiert, mit konz. HCl angesäuert und mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Lsg. wurde eingedampft und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert: 1,52 g (70%) **8a**. Farblose Kristalle. Schmp. 127,0–128,7° ([7]: 128–129°). IR: 3275m, 3190w, 3060w, 1772s, 1726s, 1691s, 1501w, 1450s, 1418m, 1393m, 1370m, 1355w, 1322w, 1303w, 1270w, 1228w, 1210w, 1156w, 1134w, 1072w, 768m, 721m, 712m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 9,2 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 7,32 (s, 5 arom. H); 4,50 (s, PhCH<sub>2</sub>); 1,25 (s, Me<sub>2</sub>C). MS: 218 (41, M<sup>+</sup>), 147 (10), 132 (17), 106 (40), 92 (10), 91 (100), 90 (10), 89 (10), 77 (10), 70 (23), 66 (11), 65 (24). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (218,25): C 66,03, H 6,46, N 12,83; gef.: C 65,88, H 6,28, N 12,98.

1.4. *1,5,5-Trimethylimidazolidin-2,4-dion (8b)*. Eine Lsg. von 11,3 g (50 mmol) **9** in 70 ml DMF wurde mit 2,2 g NaH-Dispersion und dann mit einem Überschuss MeI versetzt, wie in *Exper. 1.3.2* hydrolysiert, aufgearbeitet und das Produkt aus Benzol/Petrolether umkristallisiert: 2,1 g (29,6%) **8b**. Farblose Kristalle. Schmp. 162,5–163,0° ([8]: 161–163°). IR: 3400w (br.), 3140w, 1770s, 1705s, 1480m, 1465m, 1420m, 1386w, 1365w, 1345w, 1290w, 1160m, 1143w, 1015w, 768m, 721w. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 9,15 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 2,90 (s, MeN); 1,43 (s, Me<sub>2</sub>C). MS: 142 (22, M<sup>+</sup>), 127 (100), 56 (57). Anal. ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (142,15): C 50,69, H 7,09, N 19,70; gef.: C 50,46, H 6,81, N 20,00.

**2. Umsetzungen von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) mit 5,5-disubstituierten Imidazolidin-2,4-dionen.** – 2.1. *Umsetzung mit 5,5-Dimethylimidazolidin-2,4-dion (4a)*. 2.1.1. *In MeCN*. Eine Lsg. von 500,8 mg (4,47 mmol) **1** und 573,0 mg (4,48 mmol) **4a** in 5 ml MeCN wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus MeCN fraktioniert kristallisiert: 393,4 mg (45%) 2-(1-Amino-1-methylethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5a**) und 253,7 mg (27%) N,N'-Bis{1-[5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol-2-yl]-1-methylethyl}harnstoff (**6**).

**5a**: Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 70,5–71,5°. UV: 271,5 (3,94); min. 227,5 (2,89). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1600s, 1581s, 1463w, 1425w, 1408w, 1382w, 1370w, 1270w, 1146m, 953w. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 3,18 (s, Me<sub>2</sub>N); 2,10 (br. s, NH<sub>2</sub>, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,45 (s, Me<sub>2</sub>C(4)); 1,37 (s, Me<sub>2</sub>C(1')). <sup>13</sup>C-NMR: 188,5, 180,7 (C(5), C(2)); 73,5 (C(4)); 51,2 (C(1')); 39,3 (Me<sub>2</sub>N); 28,6 (Me<sub>2</sub>C(1')); 22,9 (Me<sub>2</sub>C(4)). MS: 196 (46, M<sup>+</sup>), 195 (13), 182 (12), 181 (100), 166 (18), 136 (10), 124 (10), 112 (10), 111 (20), 70 (15), 58 (50), 42 (24). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub> (196,29): C 61,18, H 10,27, N 28,54; gef.: C 61,00, H 9,97, N 28,27.

**6**: Schmp. 225°. UV: 274 (4,29); min. 227,5 (3,27). IR: 3362m, 3255w, 3200w, 1681m, 1607s, 1591s, 1572s, 1549m, 1505m, 1452w, 1432w, 1408m, 1316s, 1267m, 1201w, 1153s, 1088w, 958w, 922w, 910w, 765w, 731w, 712w. <sup>1</sup>H-NMR: 5,84 (s, 2 NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 3,19 (s, 2 Me<sub>2</sub>N); 1,66 (s, 2 Me<sub>2</sub>C(1')); 1,46 (s, 2 Me<sub>2</sub>C(4')). <sup>13</sup>C-NMR: 188,8, 178,7 (2s, 2 C(5''), 2 C(2'')); 156,3 (s, CO); 73,4 (s, 2 C(4'')); 53,9 (s, 2 C(1'')); 39,3 (q, 2 Me<sub>2</sub>N); 25,9 (q, 2 Me<sub>2</sub>C(1'')); 23,0 (q, 2 Me<sub>2</sub>C(4')). MS: 238 (10), 223 (16), 222 (13), 207 (27), 196 (26), 195 (15), 182 (10), 181 (77), 180 (13), 166 (13), 152 (17), 113 (14), 111 (14), 84 (58), 83 (10), 71 (18), 70 (21), 69 (100), 68 (18), 58 (50), 56 (22), 44 (11), 42 (58). CI-MS (2-Methylpropan): 419 ([M + 1]<sup>+</sup>). MG-Bestimmung (osmometrisch): gef. 430. Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>O (418,59): C 60,25, H 9,15, N 26,76; gef.: C 60,33, H 9,15, N 26,87.

In einem weiteren Versuch wurden **5a** und **6** mittels präp. DC und Alox (AcOEt/Petrolether 2:1) getrennt und durch Destillation im Kugelrohr bei 80°/0,006 Torr bzw. Umkristallisation aus MeCN gereinigt.

2.1.2. *In MeCN/MeOH*. Eine Lsg. von 496,8 mg (4,44 mmol) **1** und 568,0 mg (4,44 mmol) **4a** in 6 ml MeCN/MeOH 1:1 wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. <sup>1</sup>H-NMR des Gemisches: hauptsächlich Signale von **5a**; weitere Signale mit ca. 10% rel. Intensität bzgl. Me<sub>2</sub>N-Signal bei 2,88, 1,65 und 1,57. Rohausbeute an **5a**: 549,7 mg (63%).

Das gleiche Produktgemisch wurde gebildet, wenn die Reaktion in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) durchgeführt wurde.

2.1.3. *In MeCN/Morpholin*. Eine Lsg. von 261,7 mg (2,34 mmol) **1**, 301,2 mg (2,35 mmol) **4a** und 251,5 mg (2,89 mmol) Morpholin in 3 ml MeCN wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Nach präp. DC (Alox, AcOEt/Petrolether 2:1) wurden 256,6 mg (56%) **5a** und 148,3 mg (20,5%) **7** erhalten. Destillation von **5a** bei 60°/0,008 Torr: 187,7 mg (41%). Umkristallisation von N-{1-[5-(Dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol-2-yl]-1-methylethyl}-N',N'-(3-oxapentamethylen)harnstoff (**7**) aus MeCN: 94,6 mg (13%). Farblose Kristalle. Schmp. 175,2–176,0°. UV: 272,5 (3,94); min. 230 (2,99). IR: 3370m, 1650s, 1602s, 1588s, 1521s, 1459m, 1428w, 1406w, 1383m,

1371w, 1317s, 1280w, 1266m, 1157w, 1121s, 1108m, 1004m, 964w, 923w, 880w, 766w, 728w. <sup>1</sup>H-NMR: 6,68 (br. s, NH, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 3,8–3,6 (m, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>); 3,45–3,25 (m, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>); 3,18 (s, Me<sub>2</sub>N); 1,59 (s, Me<sub>2</sub>C(1')); 1,46 (s, Me<sub>2</sub>C(4)). MS: 309 (6, M<sup>+</sup>), 224 (14), 223 (76), 207 (11), 181 (22), 180 (16), 166 (13), 165 (12), 150 (10), 114 (20), 113 (37), 86 (25), 84 (35), 83 (11), 82 (13), 72 (17), 71 (23), 70 (50), 69 (42), 68 (35), 67 (11), 58 (16), 57 (33), 55 (21), 54 (15), 44 (20), 43 (19), 42 (100). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (309,41): C 58,22, H 8,79, N 22,63; gef.: C 57,92, H 8,98, N 22,79.

2.2. *Umsetzung mit 5-Methyl-5-phenylimidazolidin-2,4-dion (4b)*. Eine Lsg. von 412,9 mg (3,69 mmol) **1** und 700,6 mg (3,69 mmol) **4b** in 5 ml MeCN wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt und das Produkt aus MeCN umkristallisiert: 680,3 mg (71,5%) 2-(1-Amino-1-phenylethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5b**). Farblose Kristalle. Schmp. 114–115°. UV: 273,5 (4,01); min. 234 (3,18). IR: 3350w, 3290w, 1601s, 1580s, 1490w, 1450w, 1427m, 1404m, 1372m, 1328w, 1315w, 1295w, 1268m, 1203w, 1161m, 1155m, 1100m, 927m, 920m, 908m, 778m, 750m, 711m, 706m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 7,7–7,05 (m, 5 arom. H); 3,07 (s, Me<sub>2</sub>N); 2,10 (br. s, NH<sub>2</sub>, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,68 (s, Me–C(1')); 1,47 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR: 188,2, 178,9 (2s, C(5), C(2)); 146,9 (s, arom. C); 127,7, 126,1, 125,2 (3d, 5 arom. C); 73,7 (s, C(4)); 56,9 (s, C(1')); 39,2 (q, Me<sub>2</sub>N); 28,9 (q, Me–C(1')); 22,8 (q, Me<sub>2</sub>C). MS: 258 (100, M<sup>+</sup>), 257 (14), 244 (15), 243 (86), 228 (11), 181 (12), 120 (29), 113 (13), 70 (11). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (258,36): C 69,73, H 8,58, N 21,68; gef.: C 69,56, H 8,56, N 21,73.

2.3. *Umsetzung mit 5,5-Diphenylimidazolidin-2,4-dion (4c)*. 2.3.1. *In MeCN*. Eine Lsg. von 309,8 mg (2,77 mmol) **1** und 697,0 mg (2,77 mmol) **4c** in 10 ml MeCN wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Umkristallisation aus MeCN lieferte 684,2 mg (77,5%) 2-(1-Amino-1,1-diphenylmethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5c**). Farblose Kristalle. Schmp. 121–122°. UV: 275,5 (3,99); min. 238 (3,30). IR: 3355w, 3280w, 1592s, 1573s, 1498w, 1450w, 1419w, 1404m, 1365w, 1310w, 1292w, 1267s, 1208m, 1032w, 1020w, 944m, 928w, 874w, 822w, 778m, 764m, 743w, 710m, 701m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,6–7,15 (m, 10 arom. H); 3,11 (s, Me<sub>2</sub>N); 2,72 (br. s, NH<sub>2</sub>, austauschbar mit D<sub>2</sub>O); 1,51 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR: 188,0, 177,7 (C(5), C(2)); 146,1 (arom. C); 127,9, 127,4, 126,4 (5 arom. C); 73,6 (C(4)); 64,3 (C(1')); 39,2 (Me<sub>2</sub>N); 22,7 (Me<sub>2</sub>C). MS: 320 (83, M<sup>+</sup>), 306 (23), 305 (100), 243 (13), 182 (20), 180 (25), 104 (22), 77 (13). MG-Bestimmung (osmometrisch): gef. 334. Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (320,44): C 74,96, H 7,54, N 17,48; gef.: C 74,68, H 7,65, N 17,51.

2.3.2. *In MeCN/MeOH*. Eine Lsg. von 349,3 mg (3,12 mmol) **1** und 768 mg (3,12 mmol) **4c** in 6 ml MeCN/MeOH 1:1 wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Umkristallisation aus MeCN lieferte 775,3 mg (77,5%) **5c**. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, wenn die Reaktion in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) durchgeführt wurde.

2.3.3. *In reinen Alkoholen*. Eine Lsg. von 98,4 mg (0,88 mmol) **1** und 220,3 mg (0,87 mmol) **4c** in 12 ml i-PrOH wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt und das Produkt aus MeCN umkristallisiert: 63% **5c**. Analog lieferte die Umsetzung von 183,1 mg (1,63 mmol) **1** und 412,0 mg (1,63 mmol) **4c** in 5 ml EtOH 70% **5c**.

2.4. *Umsetzung mit 5-(4-Methylphenyl)-5-phenylimidazolidin-2,4-dion (4d)*. Eine Lsg. von 134 mg (1,19 mmol) **1** und 266 mg (1,0 mmol) **4d** in 5 ml i-PrOH wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, dann eingedampft und der Rückstand aus CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O/Hexan umkristallisiert: 318 mg (95%) 2-[1-Amino-1-(4-methylphenyl)-1-phenylmethyl]-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5d**). Farblose Kristalle. Schmp. 122–123°. UV: 277 (4,04); min. 243 (3,48). IR: 3320m, 3280w, 1592s, 1570s, 1508w, 1492w, 1448w, 1418m, 1404m, 1360w, 1325w, 1310w, 1289m, 1265s, 1208m, 1078w, 1025w, 1018w, 942m, 838w, 800m, 770m, 705s. <sup>1</sup>H-NMR: 7,65–6,9 (m, 9 arom. H); 3,13 (s, Me<sub>2</sub>N); 2,47 (s, NH<sub>2</sub>); 2,33 (s, MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 1,53 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR: 187,9, 177,7 (2s, C(5), C(2)); 146,3, 143,2, 135,6 (3s, 3 arom. C); 128,0, 127,8, 127,3, 126,2 (4d, 9 arom. C); 73,5 (s, C(4)); 64,0 (s, C(1')); 39,1 (q, Me<sub>2</sub>N); 22,7 (q, Me<sub>2</sub>C); 20,9 (q, MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). MS: 335 (20), 334 (84, M<sup>+</sup>), 320 (23), 319 (100), 196 (33), 194 (23), 118 (11), 104 (22), 77 (11), 41 (13). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> (334,47): C 75,41, H 7,84, N 16,75; gef.: C 75,13, H 7,78, N 16,78.

2.5. *Umsetzung mit 7,8-Benzo-1,3-diazaspiro[4.5]decan-2,4-dion (= 3',4'-Dihydrospiroimidazolidin-4,2'-(1'H)-naphthalin]-2,5-dion; 4e)*. In einer Lsg. von 134 mg (1,19 mmol) **1** in 5 ml i-PrOH wurden 216 mg (1,0 mmol) **4e** aufgeschlämmt. Die Suspension wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt, dann zur Trockene eingedampft und der Rückstand chromatographiert (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>/MeOH/wässr. NH<sub>3</sub>-Lsg. 45:5:1): 178 mg (63%) 2-(2-Amino-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-yl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol (**5e**). Für die Elementaranalyse wurde das hygroskopische **5e** bei 120°/0,1 Torr destilliert und dann 24 h bei RT./0,1 Torr getrocknet: farblose Kristalle. Schmp. 70–72°. UV: 274 (4,04), 213 (sh, 4,08); min. 232 (3,10). IR (CHCl<sub>3</sub>): 1593s (br.), 1580s (br.), 1490w, 1450w, 1420w, 1404w, 1373w, 1360w, 1311w, 1262m, 1134w, 1110w, 1045w, 940m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,10 (s, 4 arom. H); 3,65–1,9 (m, 3 CH<sub>2</sub>); 3,23 (s, Me<sub>2</sub>N); 1,90 (s, NH<sub>2</sub>, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 1,53 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR: 188,5, 179,3 (2s, C(5), C(2)); 135,1, 134,6 (2s, 2 arom. C); 129,2, 128,2, 125,2 (3d, 4 arom. C); 73,3 (s, C(4)); 52,2 (s, C(2)); 40,1, 32,2, 25,3 (3t, 3 CH<sub>2</sub>); 39,1 (q, Me<sub>2</sub>N); 22,8 (q, Me<sub>2</sub>C). MS: 285 (20), 284 (100, M<sup>+</sup>), 270 (17), 269 (90), 267 (19), 266 (30), 252 (14), 197 (15), 129 (15), 128 (13), 126 (13), 115 (12), 113 (15), 69 (14), 56 (15), 44 (13), 42 (43), 41 (21). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> (284,41): C 71,79, H 8,51, N 19,70; gef.: C 72,08, H 8,80, N 19,79.

**3. Umsetzungen von 1 mit 1,5,5- und 3,5,5-trisubstituierten Imidazolidin-2,4-dionen.** – 3.1. *Umsetzung mit 8'a.* Eine Lsg. von 310,5 mg (2,77 mmol) **1** und 538,3 mg (2,66 mmol) **8'a** in 6 ml MeCN wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. DC: nur Edukte. Nach Abdampfen des Lsgm. und Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol wurden 409,0 mg (76%) **8'a** zurückisoliert.

3.2. *Umsetzung mit 8'b.* Analog wie in *Exper. 3.1* wurde eine Lsg. von 264,4 mg (2,36 mmol) **1** und 515,6 mg (2,36 mmol) **8'b** in 5 ml MeCN 3 d unter Rückfluss erhitzt. DC: keine Umsetzung. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petrolether wurden 450,8 mg (87%) **8'b** zurückisoliert.

3.3. *Umsetzung mit 8a.* 3.3.1. *In MeCN.* Eine Lsg. von 238,2 mg (2,13 mmol) **1** und 465,4 mg (2,13 mmol) **8a** in 5 ml MeCN wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. DC: keine Umsetzung. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petrolether wurden 281,8 mg (66,5%) **8a** zurückisoliert. Auch nach 22 h bei 147° konnten keine Produkte isoliert werden; nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (AcOEt/Petrolether 2:1) wurden 53% **8a** zurückgewonnen.

3.3.2. *In DMF und i-PrOH.* Analoge Umsetzungen von **1** und **8a** in DMF und in i-PrOH bei 90° führten ebenfalls zu keinen Addukten (NMR).

3.4. *Umsetzung mit 8b.* 3.4.1. *In MeCN.* Eine Lsg. von 289,8 mg (2,59 mmol) **1** und 367,6 mg (2,59 mmol) **8b** in 5 ml MeCN wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt. Es wurden keine Produkte beobachtet; nach Umkristallisation des Rückstandes aus Benzol/Hexan wurden 209,7 mg (57%) **8b** zurückisoliert.

3.4.2. *In MeCN/MeOH.* Eine Lsg. von 321 mg (2,87 mmol) **1** und 407,0 mg (2,87 mmol) **8b** in 6 ml MeCN/MeOH 1:1 wurde 4 d unter Rückfluss erhitzt: 340,3 mg (83,5%) **8b** wurden unverändert zurückgewonnen.

3.4.3. *In i-PrOH/Morpholin.* Eine Lsg. von 250 mg (2,23 mmol) **1**, 250 mg (1,76 mmol) **8b** und 191 mg (2,19 mmol) Morpholin in 5 ml i-PrOH wurde 3 d unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 48 h nochmals die gleichen Mengen **1** und Morpholin zugesetzt wurden. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde an SiO<sub>2</sub> (CHCl<sub>3</sub>/MeOH 19:1) chromatographiert. Als Hauptprodukt wurden 192 mg (59%) *3-Isopropyl-1,5,5-trimethylimidazolidin-2,4-dion* (**10**) isoliert, neben 86 mg eines (1:1)-Gemisches von **10** und einem weiteren Produkt (NMR). **10**: farblose Kristalle (sublim. bei 45°/0,1 Torr). Schmp. 56–57°. UV: 216 (3,47). IR: 2980<sub>m</sub>, 2930<sub>w</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1754<sub>s</sub>, 1700<sub>s</sub> (br.), 1435<sub>s</sub>, 1382<sub>m</sub>, 1363<sub>m</sub>, 1288<sub>m</sub>, 1222<sub>m</sub>, 1197<sub>m</sub>, 1170<sub>m</sub>, 1145<sub>m</sub>, 1075<sub>m</sub>, 1009<sub>w</sub>, 910<sub>w</sub>, 883<sub>w</sub>, 820<sub>w</sub>, 765<sub>m</sub>, 743<sub>w</sub>, 693<sub>w</sub>. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1757<sub>m</sub>, 1690<sub>s</sub>, 1455<sub>w</sub>, 1435<sub>m</sub>, 1404<sub>m</sub>, 1382<sub>m</sub>, 1362<sub>w</sub>, 1313<sub>w</sub>, 1287<sub>w</sub>, 1170<sub>w</sub>, 1147<sub>w</sub>, 1080<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz): 4,30 (sept., *J* = 7, Me<sub>2</sub>CH); 2,87 (s, MeN); 1,42 (d, *J* = 7, Me<sub>2</sub>CH); 1,37 (s, Me<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 175,9 (s, C(5)); 154,5 (s, C(2)); 59,9 (s, C(4)); 43,0 (d, Me<sub>2</sub>CH); 23,8 (q, MeN); 21,5 (q, Me<sub>2</sub>C); 19,2 (q, Me<sub>2</sub>CH). MS: 184 (21, M<sup>+</sup>), 169 (100), 127 (87), 84 (16), 72 (17), 71 (12), 70 (15), 56 (91), 42 (13), 41 (21). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (184,24): C 58,67, H 8,75, N 15,21; gef.: C 58,78, H 8,83, N 14,96.

**4. Umsetzungen von Dibrombis[3-(dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin]zink (**11**) mit 5,5-disubstituierten Imidazolidin-2,4-dionen.** – 4.1. *Dibrombis[3-(dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin]zink* [**11**]. Zu 14 ml MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 wurden nacheinander 1,78 g (7,9 mmol) ZnBr<sub>2</sub> und 1,78 g (15,9 mmol) **1** gegeben. Über Nacht wurde bei 25° gerührt, dann das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus Aceton/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert: 3,2 g (92%) **11**. Farblose Kristalle. Schmp. 92,5–94,5°. IR: 1826<sub>s</sub>, 1801<sub>s</sub>, 1440<sub>m</sub>, 1418<sub>m</sub>, 1378<sub>w</sub>, 1330<sub>w</sub>, 1242<sub>w</sub>, 1220<sub>w</sub>, 1132<sub>m</sub>, 1071<sub>w</sub>, 1008<sub>w</sub>, 888<sub>w</sub>, 735<sub>w</sub>, 721<sub>w</sub>. IR (CHCl<sub>3</sub>): 1804<sub>s</sub>, 1438<sub>m</sub>, 1417<sub>w</sub>, 1378<sub>w</sub>, 1329<sub>w</sub>, 1126<sub>m</sub>, 1068<sub>w</sub>, 1002<sub>w</sub>, 887<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 3,30, 3,15 (2s, Me<sub>2</sub>N); 1,52 (s, Me<sub>2</sub>C). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>·ZnBr<sub>2</sub> (449,53): C 32,06, H 5,38, N 12,46, Br 35,55; gef.: C 32,00, H 5,19, N 12,16, Br 35,68.

Bei der Umsetzung von **1** und ZnBr<sub>2</sub> im Molverhältnis 1:1 bildete sich ebenfalls nur der Komplex **11**.

4.2. *Umsetzung von 11 mit 4a.* Eine Lsg. von 317,6 mg (0,71 mmol) **11** in 3 ml MeCN wurde mit 181,2 mg (1,42 mmol) **4a** versetzt, 24 h unter Rückfluss erhitzt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand i.HV. getrocknet: *Bis[2-(1-amino-1-methylethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol]dibromozink* (**12a**). IR: 1602<sub>s</sub>, 1578<sub>s</sub>, 1487<sub>w</sub>, 1408<sub>w</sub>, 1387<sub>s</sub>, 1358<sub>s</sub>, 1313<sub>m</sub>, 1265<sub>m</sub>, 1216<sub>m</sub>, 1206<sub>m</sub>, 1092<sub>w</sub>, 1062<sub>w</sub>, 1014<sub>w</sub>, 935<sub>w</sub>, 840<sub>w</sub>, 775<sub>w</sub>, 718<sub>w</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 3,82 (br., s, NH<sub>2</sub>); 3,23 (s, Me<sub>2</sub>N); 1,63 (s, 2 Me<sub>2</sub>C).

Komplex **12a** wurde in CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit 250 mg NaOH in 3 ml H<sub>2</sub>O versetzt und 1 h bei RT. gerührt. Dann wurde mit CHCl<sub>3</sub> ausgeschüttelt, die CHCl<sub>3</sub>-Phase mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): 137,3 mg (49%) **5a**.

Als Kontrollversuch wurden 67,5 mg (0,3 mmol) ZnBr<sub>2</sub> und 118,7 mg **5a** in MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 70° über Nacht gerührt. Abdampfen des Lsgm. und Trocknen i.HV. lieferten 82,1 mg (44%) **12a**. IR und NMR: identisch mit denjenigen von **12a** aus **11** und **4a**.

4.3. *Umsetzung von 11 mit 4b.* Analog 4.2, mit 209,5 mg (0,46 mmol) **11**, 3,5 ml MeCN und 175,1 mg (0,92 mmol) **4b** (14 h Rückfluss): *Bis[2-(1-amino-1-phenylethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol]dibromozink* (**12b**). IR: 1615<sub>s</sub>, 1566<sub>s</sub>, 1501<sub>w</sub>, 1465<sub>m</sub>, 1402<sub>w</sub>, 1380<sub>m</sub>, 1356<sub>s</sub>, 1310<sub>w</sub>, 1262<sub>m</sub>, 1210<sub>w</sub>, 1080<sub>w</sub>, 1060<sub>w</sub>, 1035<sub>w</sub>, 931<sub>m</sub>, 778<sub>w</sub>, 762<sub>w</sub>, 702<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): 7,75–7,2 (m, 5 arom. H); 4,5 (br. s, NH<sub>2</sub>); 3,15 (s, Me<sub>2</sub>N); 1,97 (s, Me–C(1')); 1,62 (s, Me<sub>2</sub>C).

Komplex **12b** wurde mit NaOH (250 mg) in H<sub>2</sub>O (2 ml) umgesetzt (s. 4.2) und aus MeCN umkristallisiert. 168,2 mg (71%) **5b**.

Kontrollversuch mit 54,0 mg (0,24 mmol) ZnBr<sub>2</sub> und 122,1 mg **5b** (25°, über Nacht; s. 4.2). Umkristallisation aus MeCN/Et<sub>2</sub>O: 65,3 mg (57%) **12b**. IR und NMR: identisch mit denjenigen von **12b** aus **11** und **4b**.

4.4. *Umsetzung von 11 mit 4c*. Analog 4.2, mit 221,9 mg (0,49 mmol) **11**, 3 ml DMF und 247,7 mg (0,98 mmol) **4c** (14 h bei 90°): *Bis[2-(1-amino-1,1-diphenylmethyl)-5-(dimethylamino)-4,4-dimethyl-4H-imidazol]dibromozink (12c)*. IR: 1632s, 1597m, 1546s, 1500m, 1465w, 1452w, 1374s, 1360s, 1344m, 1325w, 1268m, 1212w, 1148m, 1047w, 1012w, 996m, 948w, 930m, 775m, 766m, 748m, 716m, 705m, 698m. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, (D<sub>6</sub>)DMSO): 7,6–7,2 (m, 10 arom. H); 4,4 (br. s, NH<sub>2</sub>); 3,12 (s, Me<sub>2</sub>N); 1,53 (s, Me<sub>2</sub>C).

Komplex **12c** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde mit NaOH (200 mg) in H<sub>2</sub>O (2 ml) umgesetzt (2 h bei RT.; s. 4.2): 291,9 mg (93%) **5c**.

Kontrollversuch mit 77,4 mg (0,34 mmol) ZnBr<sub>2</sub> und 222,3 mg (0,69 mmol) **5c** in 2 ml DMF (90° über Nacht; s. 4.2). Umkristallisation aus MeCN/Et<sub>2</sub>O lieferte 136,1 mg (72%) **12c**. IR und NMR: identisch mit denjenigen von **12c** aus **11** und **4c**.

4.5. *Umsetzung mit 8a*. Eine Lsg. von 239,5 mg (0,53 mmol) **11** in 3 ml MeCN wurde mit 240,0 mg (1,10 mmol) **8a** versetzt und 2 d unter Rückfluss erhitzt. DC: nur Edukt. Nach üblicher Aufarbeitung konnte nur **8a** zurückisoliert werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schläpfer-Dähler, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 2275.
- [2] H. Heimgartner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 271.
- [3] G. Mukherjee-Müller, S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, P. Schönholzer, J. J. Daly, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 768.
- [4] M. Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2302.
- [5] G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1429.
- [6] T. Earl Jordan, S. Ginsburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2258.
- [7] O. O. Orazi, R. A. Corral, *Experientia* **1956**, *21*, 508; *Tetrahedron* **1961**, *15*, 93.
- [8] O. O. Orazi, R. A. Corral, J. D. Bonafede, *Anales Asoc. Quim. Arg.* **1957**, *45*, 139 (CA: **1958**, *52*, 15507); R. E. Stuckey, *J. Chem. Soc.* **1947**, 331.
- [9] K. Dietliker, U. Schmid, G. Mukherjee-Müller, H. Heimgartner, *Chimia* **1978**, *32*, 164.
- [10] J. H. Bieri, S. Chaloupka, K. Dietliker, H. Heimgartner, unveröffentlicht.
- [11] S. Chaloupka, P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, K. Bernauer, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2476.
- [12] J. P. Obrecht, P. Schönholzer, Ch. Jenny, R. Prewo, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1319.
- [13] B. Scholl, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3050.
- [14] M. Schläpfer-Dähler, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Heterocycles* **1984**, *22*, 1667.
- [15] S. M. Ametamey, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1990**, *73*, 1314.
- [16] A. Rahm, B. R. Vincent, A. Linden, H. Heimgartner, M. Mühlstädt, B. Schulze, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1002.
- [17] H. Heimgartner, *Isr. J. Chem.* **1981**, *21*, 151.
- [18] H. Heimgartner, *Chimia* **1979**, *33*, 111.
- [19] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262; P. Wipf, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 1153.