

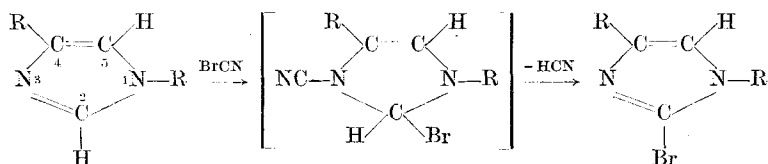
Die Einwirkung von Bromcyan auf Imidazol und 4(5)-Methylimidazol

VON HEINZ GIESEMANN

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von Imidazol und 4(5)-Methylimidazol mit Bromcyan in absoluten Lösungsmitteln entstehen nach dem v. BRAUNschen Reaktionsmechanismus die 1-Cyanderivate der Imidazole neben gleichen Teilen der entsprechenden Hydrobromide. Die 1-Cyanderivate sind wenig beständige Verbindungen.

W. LANGENBECK¹⁾ fand 1924 bei der Umsetzung von tert. Imidazolen mit Bromcyan, daß bei diesen Verbindungen keine Abspaltung des Alkylrestes im Sinne des v. BRAUNschen Mechanismus²⁾ eintritt. 1,4-Dimethylimidazol, Pilocarpin und Isopilocarpin werden von Bromcyan unter Abspaltung von Blausäure in 2-Stellung bromiert. Dieses Verhalten kann aus dem aromatischen Charakter des Imidazolringes erklärt werden. Das primär an die C=N-Doppelbindung des einen tert. N-Atoms addierte Bromcyan hebt zunächst diesen aromatischen Charakter auf, der sich dann unter Blausäure-Abspaltung wieder herstellt.



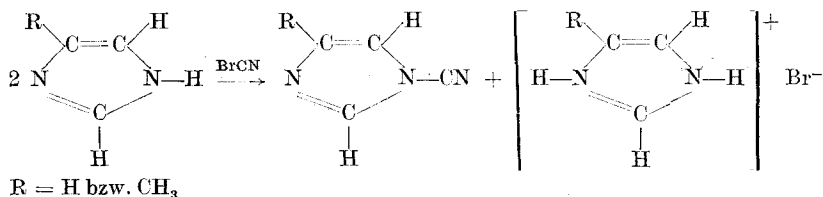
Die Addition an die C=N-Doppelbindung scheint gegenüber der Entalkylierung an dem anderen tert. N-Atom den Vorzug zu haben.

In Fortsetzung dieser Untersuchung interessierte uns das Verhalten nicht in 1-Stellung alkylierter Imidazole gegenüber Bromcyan. Bei diesen Verbindungen war zu erwarten, daß der Angriff des Bromcyans

¹⁾ W. LANGENBECK, J. prakt. Chem. II **119**, 77 (1928).

²⁾ Zusammenfassung H. A. HAGEMANN, Org. Reactions VII, 198.

an dem Iminowasserstoff unter Substitution durch die Cyangruppe und Abspaltung von Bromwasserstoff stattfinden würde.



Tatsächlich konnten wir bei der Umsetzung von Imidazol und 4(5)-Methylimidazol mit Bromcyan in absoluten Lösungen keine 2-Bromderivate finden. Es entstanden in verschiedenen Ausbeuten (Imidazol 28%, 4(5)-Methylimidazol 51%) nach dem v. BRAUNschen Mechanismus zu gleichen Teilen das 1-Cyanderivat und das Hydrobromid.

Die 1-Cyanderivate beider Imidazole sind weiße, kristalline Substanzen von äußerst stechendem Geruch, die unzersetzt unter Normaldruck destilliert werden können. Die Siedepunkte liegen wesentlich unter denen der Ausgangsprodukte. Bei längerem Stehen färben sie sich braun. Sie sind stark hygroskopisch. Beim Erwärmen in Wasser, schneller bei Gegenwart von Säuren, wird die CN-Gruppe verseift und CO₂ unter Rückbildung des Imidazols abgespalten. Diese Reaktion kann quantitativ verfolgt werden.

Versuche, an die CN-Gruppe Schwefelwasserstoff zum entsprechenden Thioamid anzulagern, verliefen stets unter Verharzung der Substanz. Aus den Harzen konnten keine definierten Produkte isoliert werden.

Bei Versuchen, die CN-Gruppe mit LiAlH₄ zur Methylaminogruppe zu reduzieren, wurden die Imidazole zurückerhalten. Methylamin wurde abgespalten.

Im Falle des 4(5)-Methylimidazols erfolgten die Umsetzungen mit dem Gemisch von 1-Cyan-4-Methyl- und 1-Cyan-5-Methylimidazol. Eine Trennung dieser beiden Isomeren wäre eventuell möglich bei der fraktionierten Destillation einer größeren Menge des Gemisches und anschließender fraktionierter Kristallisation der Pikrate aus absoluten Lösungsmitteln.

Die Hydrobromide beider Imidazole sind fast geruchslose, äußerst hygroskopische, weiße Kristallmassen.

Die niedrigen Ausbeuten bei der Umsetzung beider Imidazole lassen sich durch Weiterreaktion des 1-Cyanderivates mit dem Hydrobromid zum entsprechenden Guanidinderivat erklären. Die Rückstände der Aufarbeitung reagierten zwar stets basisch, es konnte jedoch in beiden Fällen kein einheitliches Produkt isoliert werden.

Beschreibung der Versuche

1-Cyanimidazol (I): 32 g (1/2 Mol) Imidazol werden in 500 ml abs. Benzol in der Siedehitze gelöst. Nach dem Abkühlen auf 50° werden 250 ml BrCN-Lösung (220 g über Na dest. BrCN/l abs. Benzol) ebenfalls auf 50° erwärmt und schnell zugetropft. Nach Zugabe der Hälfte erfolgt milchige Trübung, nach vollständiger Zugabe Abscheidung eines gelben Öles. Die Mischung wird 24 Std. auf -2° gekühlt. Dabei erstarrt das Öl. Die benzolische Lösung wird abgegossen und i. Vak. eingengt. Gelbe Kristallmasse. Durch Destillation weiße, hygroskopische Nadeln. Ausb. 6,5 g (28% d. Th.). Kp.₇₆₀ 185–189°, Kp.₂₇ 95°, Schmp. 59,5–60,5°.

$C_4H_3N_3$ (93,08)	gef. C 51,48	H 3,38	N 45,57
	ber. C 51,61	H 3,25	N 45,15.

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 93,2; 93,0
ber. für $C_4H_3N_3$: 93,08.

24,2 mg I entwickelten bei der Verseifung mit verd. H_2SO_4 11,6 mg CO_2 ; ber. 11,5 mg.

Pikrat aus abs. Benzol, gelbe, derbe, monokline Kristalle. Schmp. 128–130°.

$C_4H_3N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (322,19)	gef. C 37,26	H 2,03	N 26,20
	ber. C 37,27	H 1,88	N 26,09.

Beim Umkrist. des Pikrates aus Wasser entsteht unter CO_2 -Abspaltung das Pikrat des Imidazols. Schmp. 211–213° (Zers.).

Imidazolhydrobromid (II): Das erstarrte Öl der Darstellung von I wird i. Vak. destilliert. Gelbliches Öl, das zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Äußerst hygroskopisch. Ausb. 10,5 g (28,2% d. Th.). Kp.₂ 237°; Schmp. 210–216°.

$C_3H_4N_2 \cdot HBr$ (149,01)	gef. C 24,26	H 3,54	N 19,06	Br 53,62
	ber. C 24,18	H 3,38	N 18,80	Br 53,63.

Gemisch von 1-Cyan-4-Methylimidazol und 1-Cyan-5-Methylimidazol (III): 82 g (1 Mol) 4(5)-Methylimidazol werden in 300 ml abs. Äther gelöst. Unter Eiskühlung werden rasch 550 ml BrCN-Lösung (220 g über Na dest. BrCN/l abs. Äther) zugetropft. Nach Zugabe der Hälfte erfolgt milchige Trübung, nach vollständiger Zugabe Abscheidung eines gelben Öles. Die Mischung wird 24 Std. auf -2° gekühlt. Dabei erstarrt das Öl. Die ätherische Lösung wird dekantiert und verworfen, da bei der Aufarbeitung nur harzartige Produkte gewonnen werden. Das erstarrte Öl wird geschmolzen und i. Vak. (2 mm Hg) destilliert.

1. Fraktion: farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf -2° zu weißen, äußerst hygroskopischen Nadeln erstarrt. Ausb. 23 g (50,9% d. Th.) $Kp_{.2}$ 60° ; $Kp_{.760}$ $194-198^{\circ}$; Schmp. $32-34^{\circ}$.

$C_5H_5N_3$ (107,1)	gef. C 55,75	H 4,70	N 39,74
	ber. C 56,06	H 4,71	N 39,32.

Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol: 107,1; 106,9
ber. für $C_5H_5N_3$: 107,1.

45,0 mg III entwickeln bei der Verseifung mit verd. H_2SO_4 18,3 mg CO_2 ; ber. 18,5 mg.

Pikrat aus abs. Äther, gelbe Nadeln; Schmp. $132-136^{\circ}$ (Zers.).

$C_5H_5N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (336,22)	gef. C 39,32	H 2,32	N 25,26
	ber. C 39,29	H 2,40	N 25,00.

Beim Umkrist. des Pikrats aus Wasser entsteht unter CO_2 -Abspaltung das Pikrat des 4(5)-Methylimidazol. Schmp. 163° .

4(5)-Methylimidazolhydrobromid (IV): Nach der ersten Fraktion von der Darstellung von III destilliert eine kleine Zwischenfraktion von 4(5)-Methylimidazol. Bei wesentlich höhere Temperatur destilliert ein farbloses Öl, das sofort zu einer weißen kristallinen Masse erstarrt. Äußerst hygroskopisch. Ausb. 36 g (52,1% d. Th.) $Kp_{.2}$ $225-226^{\circ}$; Schmp. $95-97^{\circ}$.

$C_4H_6N_2 \cdot HBr$ (163,04)	gef. C 28,84	H 4,25	N 17,83	Br 49,33
	ber. C 29,46	H 4,33	N 17,23	Br 49,02.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie für die Anleitung und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Halle, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreislste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik
Printed in Germany Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 74/55