

Zur direkten Nitrierung des Benzimidazolons und der Reduktion einiger dieser Nitrierungsprodukte

Von

Hellmuth Schindlbauer und Włodzimierz Kwiecinski

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe,
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 22. Januar 1976)

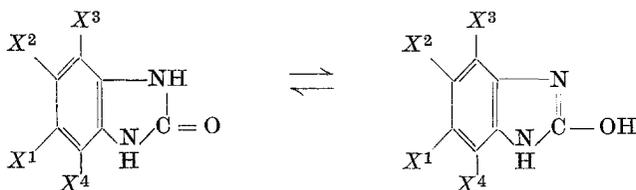
Nitration of Benzimidazolone and Reduction of Some of the Nitration Products

Different methods of direct nitration led to mono-, di-, tri- and tetranitrobenzimidazolone. Nitration of benzimidazolone with conc. HNO_3 in glacial acetic acid and acetic anhydride at 30° gives 5-nitrobenzimidazolone, at 70° dinitrobenzimidazolone. Nitration with fuming HNO_3 at 60° gives pure trinitrobenzimidazolone. The tetranitrobenzimidazolone is received by nitration with acetyl nitrate at 70° . Reduction of mono- and dinitrobenzimidazolone to the corresponding amines is best carried out with hyrazine and Raney nickel.

5-Aminobenzimidazolon (**1 b**) stellt eine bewährte Komponente für verschiedene Dispersionsazofarbstoffe dar. In der Literatur ist bisher jedoch nur dessen Herstellung durch Verschmelzen von 4-Nitro-1,2-phenylendiamin mit Harnstoff beschrieben. Wesentlich billiger und einfacher sollte **1 b** durch Nitrierung von Benzimidazolon (aus 1,2-Phenylendiamin und Harnstoff) zu **1 a** und anschließende Reduktion erhältlich sein. Tatsächlich führt die Nitrierung von Benzimidazolon mit konz. HNO_3 in Eisessig und Essigsäureanhydrid bei 30° in hoher Ausbeute zu **1 a**. Da das Produkt mit dem aus 4-Nitro-1,2-phenylendiamin und Harnstoff hergestellten identisch ist, muß die Nitrogruppe bei der direkten Nitrierung in die 4-Stellung des Benzimidazolonringes eintreten, wie die dirigierende Wirkung der Harnstoffgruppe bei der elektrophilen Substitution auch erwarten läßt.

Die weitere Nitrierung von **1 a** mit rauch. Salpetersäure wurde bereits 1912 beschrieben¹. Während dort das erhaltene Produkt als Dinitrobenzimidazolone angegeben wurde, konnten wir bei Nacharbeitung feststellen, daß die von uns bei 40° mit rauch. HNO_3 ($\rho = 1,5$) erhaltenen

gelben Nadeln aus einem Gemisch von Di- (2) und Trinitrobenzimidazolone (3) im Verhältnis von etwa 1 : 8 bestanden. Die einzelnen Nitrierungsprodukte des Benzimidazolons lassen sich gut dünn-schichtchromato-



1 a: $X^1 = \text{NO}_2$, $X^2-X^4 = \text{H}$

1 b: $X^1 = \text{NH}_2$, $X^2-X^4 = \text{H}$

2: $X^1, X^2 = \text{NO}_2$, $X^3, X^4 = \text{H}$

3: $X^1-X^3 = \text{NO}_2$, $X^4 = \text{H}$

4: $X^1-X^4 = \text{NO}_2$

graphisch auf Kieselgelplatten trennen (Laufmittel: Äthylacetat, R_f -Werte: **1 a** 0,29; **2** 0,38; **3** 0,47; **4** 0,58). Wird die Nitrierung bei 60° ausgeführt, dann entsteht reines Trinitrobenzimidazolone (3), während bei 80° neben 3 auch Tetranitrobenzimidazolone (4) gebildet wird. Wird zur Nitrierung nur konz. HNO_3 ($\rho = 1,4$) verwendet, dann bilden sich bei 40° **1 a** und **2** im Verhältnis von ca. 1 : 5; bei 70° entsteht hingegen nur noch **2**.

Reines Dinitrobenzimidazolone (2) ist ferner durch Nitrierung von Benzimidazolone mit konz. HNO_3 in Eisessig und Essigsäureanhydrid analog der Mononitrierung, aber bei erhöhter Temperatur (70°) zugänglich. Auf Grund verschiedener Nachweisreaktionen ist anzunehmen, daß dabei die beiden Nitrogruppen die Ringpositionen 5 und 6 einnehmen, also o-ständig zueinander angeordnet sind. Wird nämlich das durch Reduktion von **2** entstehende Diamin mit Phenanthrenchinon umgesetzt, entsteht bei zueinander o-ständigen Aminogruppen ein Phenanthrazin; die darin nicht mehr vorhandenen Carbonylgruppen fehlen auch im Infrarotspektrum des von uns erhaltenen Reaktionsproduktes.

Wird **1 a** unter schärferen Reaktionsbedingungen mit Acetylnitrat (durch Anwendung eines Überschusses an Essigsäureanhydrid gegenüber Eisessig) bei 70° nitriert, entsteht reines Tetranitrobenzimidazolone, wie dünn-schichtchromatographisch nachweisbar ist. Die Nitrierung von Benzimidazolone selbst führt unter den gleichen Bedingungen ebenfalls zu **4**. Demnach können am aromatischen Ring des Benzimidazolone-moleküls bei Anwendung verschiedener Nitrierungsmethoden und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen — besonders kritisch ist die Einhaltung der Temperatur und der Konzentration des Nitrierreagens — eine bis vier Nitrogruppen eingeführt werden.

Durch Reduktion von **1 a** und **2** sind das 5-Amino- und das 5,6-

Diaminobenzimidazolon darstellbar. Allerdings müssen diese Stoffe rasch einer weiteren Umsetzung zugeführt werden, da sie sich als unbeständig erwiesen haben und an der Luft rasch oxidiert werden, so daß genaue Analysenwerte und IR-Spektren nicht zu erhalten sind. Die entstandenen Amine können jedoch ohne Isolierung diazotiert und gekuppelt werden, worüber wir kürzlich berichtet haben². Von den möglichen Reduktionsmethoden hat sich nur die mit Hydrazinhydrat und Raney-Nickel als günstig erwiesen.

Experimenteller Teil

5-Nitrobenzimidazolon (1 a)

Durch Lösen von 29 g Harnstoff in 170 ml Eisessig und 600 ml konz. HNO_3 ($\rho = 1,4$) bei 80—90° und rasches Abkühlen auf Raumtemp. wurde eine Nitriersuspension hergestellt. 260 g Benzimidazolon in 600 ml Ac_2O und 700 ml Eisessig (es bleibt ein Teil des Benzimidazolons ungelöst) wurden unter Wasserkühlung so langsam mit der Nitriersuspension versetzt, daß 30° nicht überschritten wurden. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser eingetragen und der hellgelbe Niederschlag abfiltriert. Aus der wäßr.-sauren Phase wurde nach dem Einengen weiteres Produkt gewonnen. Es wurde mit Wasser neutral gewaschen und im Vak. getrocknet; Ausb. 315 g (= 90,5% d. Th.). Schmp. (aus Äthanol) 308° (Lit.¹: 308°). IR-Spektrum und Elementaranalyse waren identisch mit dem des aus 4-Nitro-1,2-phenylendiamin und Harnstoff hergestellten Produkts.

5,6-Dinitrobenzimidazolon (2)

A) 150 g **1 a** wurden in 300 ml Ac_2O und 1000 ml Eisessig gelöst, auf 70° erwärmt und unter Rühren langsam wie oben nitriert. Nach 24 Stdn. bei 70° wurde in Eiswasser eingetragen, der Niederschlag abfiltriert, mit dem durch Einengen der wäßr. Phase gewonnenen Produkt vereinigt, mit Wasser gut gewaschen und im Vak. getrocknet. 163 g (= 86,8% d. Th.) **2**; Schmp. (aus Äthanol) 321°.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_5$. Ber. C 37,57, H 1,80, N 24,98.

Gef. C 37,88, H 1,79, N 24,51.

B) 10 g Benzimidazolon wurden in etwa 80 ml konz. HNO_3 ($\rho = 1,4$) eingetragen und 1 Stde. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Eiswasser verdünnt, der gelbe Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 15,1 g (= 91% d. Th.).

4,5,6-Trinitrobenzimidazolon (3)

10 g Benzimidazolon wurden in 80 ml rauch. HNO_3 eingetragen, bei 60° 1 Stde. gerührt, nach dem Erkalten das Reaktionsgemisch in das dreifache Volumen Eiswasser gegossen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol (+ A-Kohle) umkristallisiert. Ausb. 19,3 g (= 96% d. Th.) **3**; Schmp. 313—314°.

$\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. C 31,24, H 1,11, N 26,03.

Gef. C 31,15, H 1,19, N 25,73.

Tetranitrobenzimidazon (4)

10 g Benzimidazon wurden in 300 ml Ac_2O und 200 ml Eisessig aufgeschlämmt und bei 50° langsam mit 50 g rauch. HNO_3 ($\rho = 1,5$) versetzt. Nach 2 Stdn. Rühren bei 70° wurde wie oben aufgearbeitet. Es entstanden 21,5 g (= 92% d. Th.) **4**; Schmp. 317°. Das Kristallisat zeigte im *DC* keine Verunreinigungen durch andere Nitrierungsprodukte.

$C_7H_2N_6O_9$. Ber. C 26,77, H 0,64, N 26,76.

Gef. C 26,76, H 0,69, N 26,63.

5-Aminobenzimidazon (1 b)

10 g **1 a**, gelöst in 800 ml CH_3OH , wurden mit 30 g Hydrazinhydrat versetzt, auf 30° erwärmt und einige Male mit je einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt, wobei jeweils starke N_2 -Entwicklung eintrat. Nach 20 Stdn. Rühren wurde 1 Stde. zum Rückfluß erhitzt, mit verd. HCl auf pH 8 eingestellt, der Katalysator heiß abfiltriert und die Lösung zur Trockene eingedampft. Wegen der leichten Oxidierbarkeit wurde das erhaltene Gemisch aus **1 b** und NH_4Cl nicht aufgetrennt, sondern gleich zur Diazotierung eingesetzt.

Auf die gleiche Weise wurde auch **2** zum 5,6-Diaminobenzimidazon reduziert und wegen der noch größeren Sauerstoffempfindlichkeit ohne Isolierung gleich weiter umgesetzt.

Literatur

¹ O. Kym und L. Ratner, Ber. dtsch. Chem. Ges. **45**, 3243 (1912).

² H. Schindlbauer und Wl. Kwiecinski, Mh. Chem. **107**, 1297 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

a. o. Prof. Dr. H. Schindlbauer
Institut für chemische Technologie
organischer Stoffe
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich