

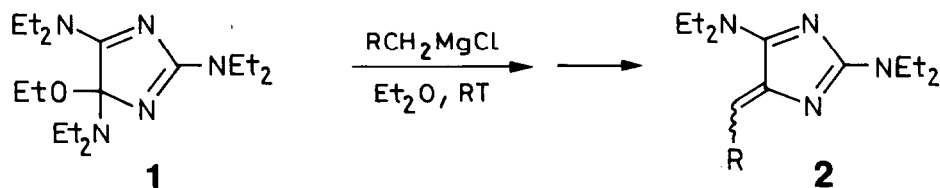
2.4.5-TRIS-(DIETHYLAMINO)-4H-IMIDAZOL UND DAVON  
ABGELEITETE FULVENE UND FULVALENE

Rudolf Gompper\*, Martina Junius und Hans-Ulrich Wagner  
Institut für Organische Chemie der Universität München  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

New fulvenes, a fulvalene and a 4H-imidazole have been obtained from 2.4.5-tris-diethylamino-dehydroimidazolium chloride. According to MNDO calculations the CH tautomers of aminoimidazoles can be more stable than the NH forms.

Dehydroimidazoliumsalze<sup>1)</sup> wie z.B. 3 haben den Charakter von 1.3-Diazacyclopentadienyl-Kationen und eignen sich ebenso wie das aus 3 erhältliche O.N-Acetal 1 u.a. zur Herstellung von "umgepolten" Diazafulvenen<sup>2)</sup>. Die bisher gewonnenen Diazafulvene tragen am C-6 elektronenziehende Reste; es läßt sich daher nicht entscheiden, ob die "Umpolung" dieser Fulvenderivate hauptsächlich durch die Stabilisierung der positiven Ladung im 5-Ring oder durch die der negativen Ladung am C-6 durch die Akzeptorreste bedingt ist.

1.3-Diazafulvene 2 mit "neutralen" Resten am C-6 lassen sich durch Umsetzung des 4H-Imidazolderivates 1 mit Grignardverbindungen synthetisieren; die Primäraddukte können nicht isoliert werden. Die Fulvene 2 fallen als zähe gelbe Öle an, die teilweise kristallisieren; sie können nur unter erheblichen



**a:** R = Ph

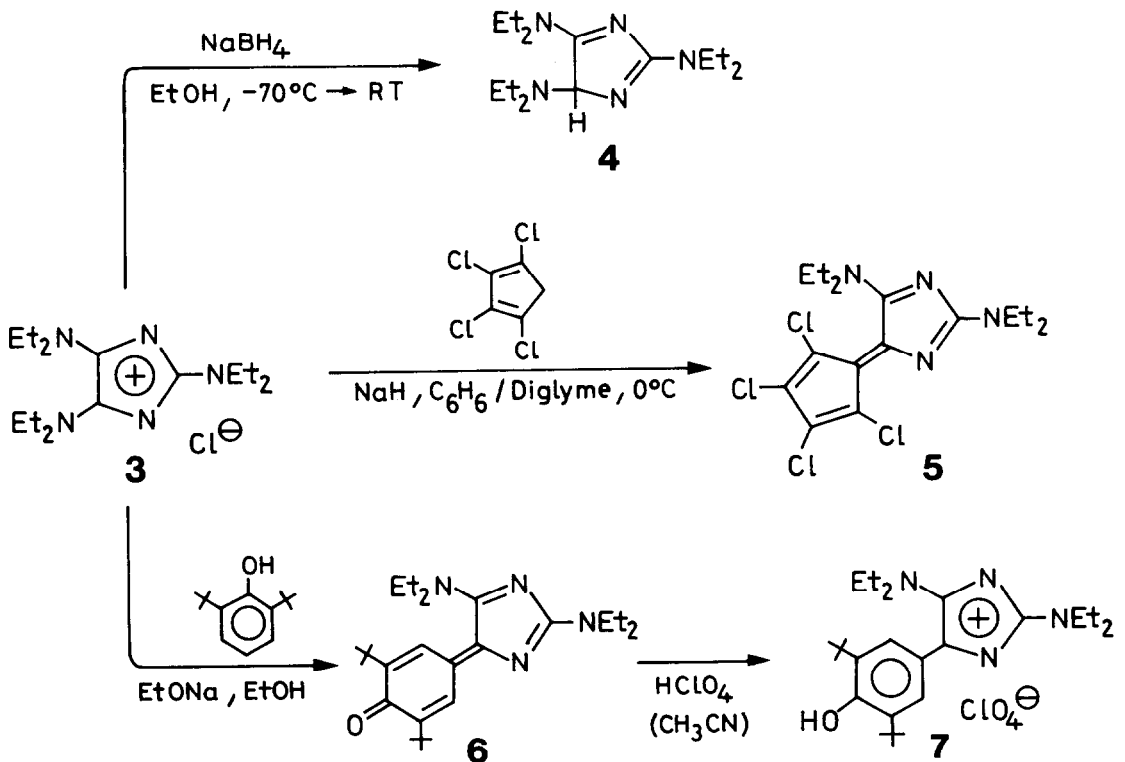
**b:** R = p-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

**c:** R =  $\alpha$ -Naphthyl

Substanzverlusten an Kieselgel chromatographisch gereinigt werden (2a: Ausbeute 76%; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 (m; 12 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.67 (q; 8 H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.17 (s; 1 H, =CH-), 7.23 (m; 3 H) und 8.17 (dd; 2 H, Aromaten-H); IR (CCl<sub>4</sub>): 2975, 2935, 2870, 1623, 1577, 1540 cm<sup>-1</sup>; UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 442 (3.97, S), 418 (4.13), 404 (4.09, S), 355 (3.85, S), 335 (4.00, S), 321 (4.03), 310 (4.01, S), 297 (3.98, S), 262 (4.04, S), 255 nm (4.06). 2b: 38%;

UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 445 (3.67, S), 421 (3.80), 407 (3.76, S), 358 (3.63, S), 340 (3.76, S), 299 (4.00, S), 263 nm (4.16). 2c: 29%; UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 462 (4.09, S), 436 (4.22), 416 (4.14, S), 335 (3.99, S), 311 (4.07), 300 (4.06), 272 (4.02, S), 252 nm (4.16, S)). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 unterscheiden sich hinsichtlich der Lage der  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ -Signale nicht signifikant von denen der 6-akzeptorsubstituierten Diazafulvene<sup>2)</sup> (vgl. auch 6 und 7), woraus man schließen darf, daß die Polarisierung der 2.4-Bis-(dialkylamino)-1.3-diazafulvene allgemein durch die Tendenz des Imidazolrings bestimmt wird, im Verein mit den Dialkylaminogruppen eine positive Partialladung zu übernehmen.

Das 5.6.7.8-Tetrachlor-2.4-bis-(diethylamino)-1.3-diazafulvalen 5 erhält man als fast schwarzes Pulver (Lösung violett) durch Reaktion von 3 mit Tetrachlorcyclopentadienylnatrium und Chromatographie des Produkts an Kieselgel mit Toluol (Ausbeute 34%; Schmp. 134–136°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.3 (m; 12 H), 3.8 (m; 8 H); UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 570 (4.19), 394 (4.07), 308 (3.67, S), 250 nm (3.87, S)). 5 zeigt eine schwach negative Solvatochromie:  $\lambda_{\text{max}}$  = 572 (Cyclohexan), 567 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 567 nm (MeOH). Die Tatsache, daß im



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 5 nur je 1 Signal für C-5/8 ( $\delta = 115.7$ ) und C-6/7 ( $\delta = 119.1$ ) auftritt, spricht dafür, daß die Verbindung nicht planar, sondern um die zentrale Doppelbindung verdrillt ist.

Eine Mittelstellung zwischen den 6-akzeptorsubstituierten 1,3-Diazafulvenen<sup>2)</sup> und dem Fulvalen 5 nimmt das Fulvenderivat 6 ein. Es entsteht aus 3 und 2,6-Di-tert-butyl-phenol, zunächst als violettes Öl, das nach Chromatographie an Kieselgel (Ethylacetat-Toluol) und Versetzen mit Methanol ein violettes Pulver liefert ( $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.22$  (m; 12 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 (s; 18 H, tBu), 3.54 (m; 8 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 6.95 (s; 2 H, =CH-); UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 556 (3.76), 376 (3.39), 284 nm (3.74)). Mit Perchlorsäure wird 6 in das farblose Salz 7 umgewandelt (Ausbeute 28%; Schmp. 168-170°C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (t; 12 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.42 (s; 18 H, tBu), 3.60 (m; 8 H, N- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 5.33 (s; 1 H, OH), 7.09 (s; 2 H, =CH-)).

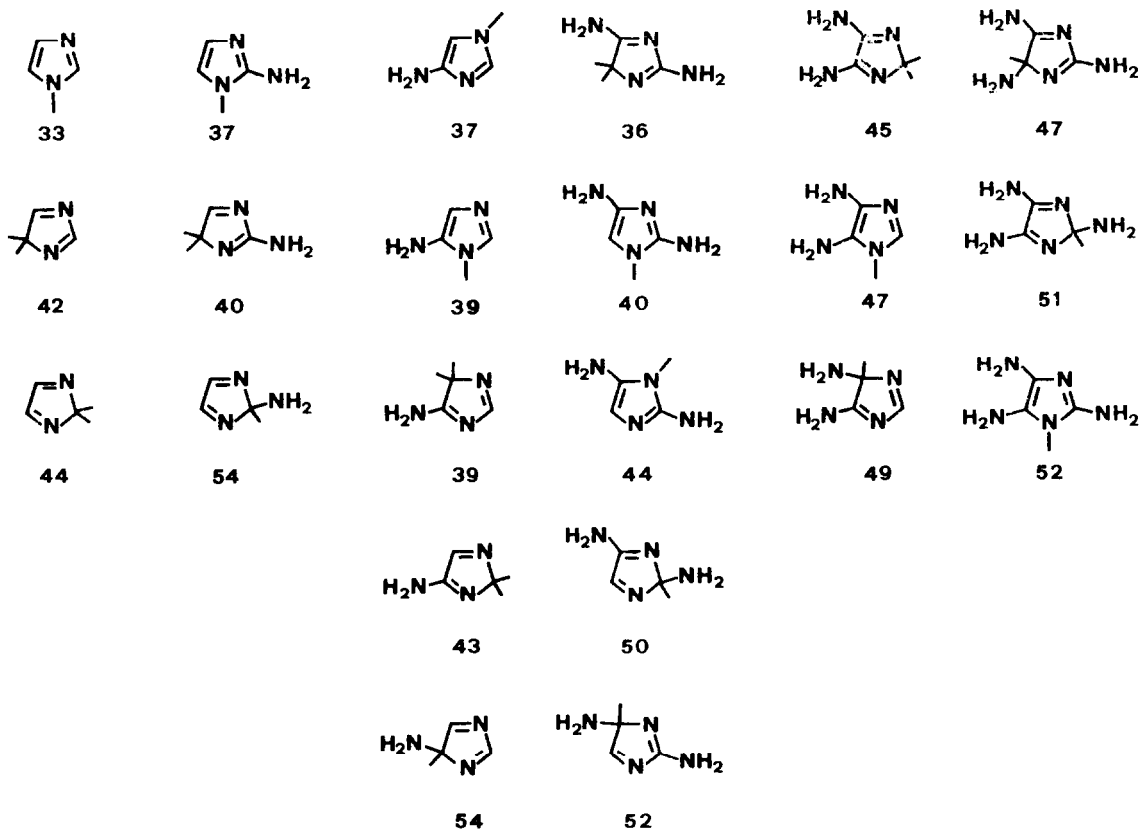
Die durch die Bildung von 2, 5 und 6 erneut demonstrierte bevorzugte Reaktion von 1 und 3 mit Nucleophilen am C-4 bestimmt auch den Verlauf der Reduktion von 3 mit Natriumborant. Überraschenderweise wandelt sich aber das erwartete Primäraddukt 4, das als farbloses Öl erhalten wird und im Kühlschrank einige Tage lang haltbar ist (Ausbeute 60%; Sdp. 130-135°C/0.1 mbar (Kugelrohr); IR (Film): 1598  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (m; 18 H, NCH $_2$ -CH $_3$ ), 2.5 (q; 4 H, NCH $_2$ CH $_3$ ), 3.48 (m; 8 H, NCH $_2$ CH $_3$ ), 5.17 (s; 1 H, Et $_2$ N-CH-);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 85.6$  (d, C-4), 181.1 (C-2/4), 170.0 (C-4/2) [bezüglich  $\delta_{\text{C-4}}$  vgl. 1,  $\delta_{\text{C-4}} = 115.9$ , und ein 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-4H-imidazol<sup>3)</sup>,  $\delta_{\text{C-4}} = 73.9$ ]), weder beim Erhitzen (Destillation) noch beim Behandeln mit Basen in ein 1H-Imidazol um. 4 ist unseres Wissens das erste tautomeriefähige 4H-Imidazol. Beim 2,4,5-Triamino-imidazol<sup>4)</sup>, das als Hydrat vorliegt, ist die Strukturfrage in dieser Hinsicht noch offen.

MO-Rechnungen nach dem MNDO-Verfahren<sup>5)</sup> mit voller Geometrieoptimierung<sup>6)</sup> zeigen, daß bei Diamino- und Triamino-imidazolen die NH-Form (1H-Imidazole) nicht die energieärmste Struktur unter den möglichen Tautomeren darstellt. CH-Formen (2H- und 4H-Imidazole) sind dann begünstigt, wenn sich zwei Amidin-Teilstrukturen ausbilden können.

---

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

MNDO-Bildungswärmen  $H_f$  [Kcal/mol] von Imidazol und Amino-imidazolen  
(die Stabilität nimmt in den Reihen jeweils von unten nach oben zu)



## LITERATUR:

- 1) R.Gompper, K.Bichlmayer, *Angew.Chem.* 91, 170 (1979); *Angew.Chem., Int.Ed. Engl.* 18, 156 (1979).
- 2) R.Gompper, K.-P.Bichlmayer, *Tetrahedron Lett.* 21, 2879 (1980).
- 3) B.Scholl, J.H.Bieri, H.Heimgartner, *Helv.Chim.Acta* 61, 3050 (1978).
- 4) K.H.Büchel, H.Erdmann, *Chem.Ber.* 109, 1625 (1976).
- 5) MNDO: M.J.S.Dewar, W.Thiel, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 4899 (1977). - Die Rechnungen wurden am Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.
- 6) Die Aminogruppe wurde als Modells substituent in allen Fällen in planarer Form fixiert. Die optimierten Geometrieparameter können angefordert werden