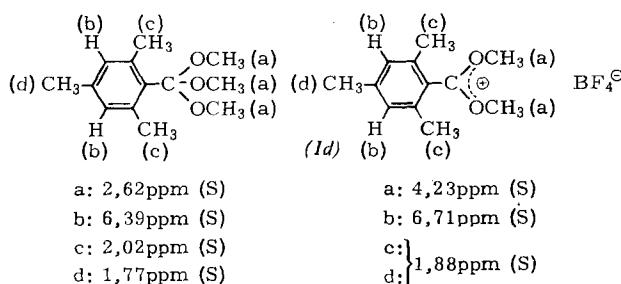
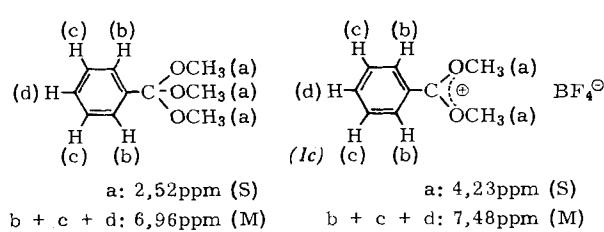


(a), R : H; R' : CH ₃ , C ₂ H ₅ ;	X [⊖] : SbCl ₆ [⊖]
(b), R : CH ₃ ; R' : CH ₃ , C ₂ H ₅ ;	X [⊖] : SbCl ₆ [⊖]
(c), R : C ₆ H ₅ ; R' : CH ₃ ;	X [⊖] : BF ₄ [⊖]
(d), R : 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ ; R' : CH ₃ ;	X [⊖] : BF ₄ [⊖]

(o-phenylen)ester addieren, setzt man Brenzcatechin mit Orthobenzoësäure-trimethylester und einer katalytischen Menge einer starken Säure, z.B. 2-Hydroxy-5-sulfobenzoësäure, um, wobei die Stufe (1c) durchlaufen werden muß^[3]. Das Kation des aus 2,4,6-Trimethyl-orthobenzoësäure-trimethylester mit wasserfreier HBF_4 in Äther leicht kristallisiert erhältlichen Salzes (Ausb. 93%) (1d) kann aus sterischen Gründen Brenzcatechin nicht mehr addieren, sondern nur zu Guajacol (Ausb. 83%) methylieren.

(1c) ist ein erstes Beispiel für ein reaktives ambidentes Kation, bei dem die normalerweise begünstigte kinetisch kontrollierte Addition durch eine hohe Aktivierungsschwelle aus sterischen Gründen in Richtung der thermodynamisch begünstigten Alkylierung gelenkt wird^[4].



Wie die NMR-Spektren von (1c) und (1d) in flüssigem SO₂ bei -10 °C (TMS als äußerer Standard) zeigen, ist die chemische Verschiebung der OCH₃-Protonen bei (1c) und (1d) gleich groß; die Polarisation der OCH₃-Gruppen dürfte in beiden Kationen also etwa gleich sein. Untersuchungen mit p-substituierten Kationen (1c) sind im Gang.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [Z 271]

Darstellung und Eigenschaften von Imidazol-2-carbaldehyd

Von Prof. Dr. H. Schubert und cand. chem. W.-D. Rudorf

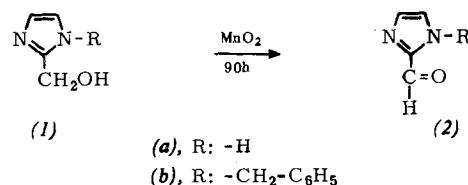
Institut für Organische Chemie der Universität Halle

Herrn Professor A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

Von den beiden Imidazolcarbaldehyden ist der 4(5)-Carbaldehyd lange bekannt^[1]. Anomalien in seinem Verhalten (keine Benzoin- und Cannizzaro-Reaktion) lassen den Vergleich mit dem 2-Carbaldehyd wünschenswert erscheinen.

Die Oxidation von 2-Methylimidazol mit SeO_2 in Dioxan oder Xyol kommt über eine Adduktbildung nicht hinaus. Wird ein Gemisch der Komponenten über den Schmelzpunkt der Base erhitzt, so wird der Imidazolring weitgehend zerstört. Oxidationsverfahren, mit denen der Imidazol-4(5)-carbaldehyd aus 4(5)-Hydroxymethylimidazol zugänglich ist, lassen sich auf die 2-Hydroxymethylimidazole (1a) und (1b) nicht übertragen. Nur mit N_2O_4 und mit Kaliumperoxodisulfat^[2] konnten wir eine sehr schwache, präparativ nicht lohnende Dehydrierung beobachten.

Wir fanden, daß die Umsetzung von (1a) und (1b) mit der 6-fachen Menge von aktiviertem Mangandioxid-B^[3] in wasserfreiem Äther, Aceton oder Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur die Imidazol-2-carbaldehyde liefert.



Imidazol-2-carbaldehyd (2a) fällt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit 70 % Ausbeute kristallin an. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation im Vakuum oder durch Umkristallisieren aus Wasser. Man erhält farblose Kristalle vom $F_p = 204^\circ\text{C}$ im zugeschmolzenen Rohr, $\nu_{\text{CO}} = 1700\text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 285\text{ m}\mu$, $\varepsilon = 12500$ (in Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazone/ HClO_4 (aus 50-proz. Essigsäure) $F_p = 308^\circ\text{C}$. (Zers.). In Analogie zum Verhalten des 4(5)-Carbaldehyds tritt keine Benzoin- und Cannizzaro-Reaktion ein. Es entstehen braune, teerartige Produkte, die sich nicht aufarbeiten ließen.

Der auf gleichem Wege dargestellte 1-Benzylimidazol-2-carbaldehyd (2b) vom $K_p = 128^\circ\text{C}/4\text{ Torr}$ zeigt die üblichen Carbonylreaktionen: Oxim vom $F_p = 167^\circ\text{C}$ (aus Alkohol), Semicarbazone vom $F_p = 186^\circ\text{C}$ (aus verdünntem Alkohol), Phenylhydrazone vom $F_p = 169^\circ\text{C}$ (aus Alkohol), 2,4-Dinitrophenylhydrazone/ HClO_4 vom $F_p = 224^\circ\text{C}$ (aus Alkohol) und Hydrochlorid vom $F_p = 144^\circ\text{C}$ (aus Alkohol/Äther). In alkoholischer Lösung tritt die Benzoin-Kondensation glatt ein. Es bildet sich das bei 140°C schmelzende, hellgelbe 1,1'-Dibenzyl-2,2'-imidazoin. Sein IR-Spektrum bestätigt die hier wie beim Pyridoin^[4] zu erwartende Endiolstruktur. In siedendem Dioxan wird das Imidazoin durch einen Luftstrom zum praktisch farblosen Diketon, dem 1,2-Bis-(1-benzyl-imidazol-2-yl)-äthandion vom $F_p = 148^\circ\text{C}$ oxidiert.

Eingegangen am 10. Juni 1956 [Z 263]

[1] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrotter u. J. Spille, *Chem. Ber.* 89, 2060 (1956); H. Meerwein in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, Bd. VI/3, S. 299, 329.

[1a] *H. Meerwein, K. Bodenbender, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).*

[2] S. *Kabuß*, *Angew. Chem.* 78, 714 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, Nr. 7 (1966).

[3] K. Dimroth, P. Heinrich u. K. Schromm, Angew. Chem. 77, 863 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 873 (1965).

[4] S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 548 (1964).

[1] F. L. Pyman, J. chem. Soc. (London) 109, 186 (1916).

[2] Z. Horii, K. Sakurai, K. Tomino u. T. Konishi, J. pharmac. Soc. Japan 76, 1102 (1956); Chem. Abstr. 51, 3553 b (1957).

[3] M. Harfenist, A. Bavley u. W. A. Lazier, J. org. Chemistry 19, 1608 (1954).

[4] H. R. Hensel, *Angew. Chem.* **65**, 491 (1953).