

dung freisetzen, und zwar einfach nach dem Evans-Versfahren^[8] ($\text{LiOH}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Die Alkylierungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Aus dem Vergleich der Reaktionen der Diastereomere **3a** und **3b** geht hervor, daß sowohl die Asymmetrie des Cyclohexylteils als auch die des Phenylethylrestes zur Selektivität beitragen. Laut Röntgenstrukturanalyse^[6] hat das Alkylierungsprodukt von **4b** (Nr. 5) die Struktur **6**. Das Produkt von Nr. 3 erwies sich dabei als **7**.

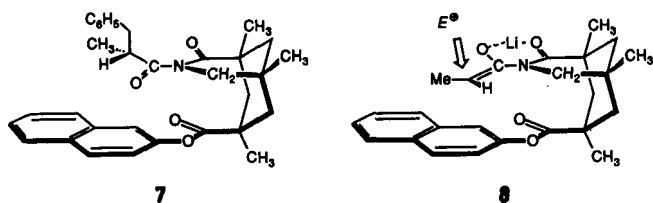
Tabelle 1. Alkylierung von Enolatderivaten (vgl. **8**), aus den Acylderivaten durch Lithierung erhalten. Diast.-verh. = Diastereomerenverhältnis. E = Elektrophil. Die Produkte enthalten noch die Hilfsverbindung.



$\text{R} = \text{Me}$, $\text{E} = \text{PhCH}_2$ oder $\text{R} = \text{PhCH}_2$, $\text{E} = \text{Me}$

Nr.	R	Hilfs-verb.	Acylderiv.	EX	Pro- dukt verh.	Diast.- verh.	Ausb. [%]
1	Me		3a	PhCH_2Br		63:37	76
2	Me		3b	4a	PhCH_2Br	5	>99:1
3	Me			PhCH_2Br		7	56
4	PhCH_2		3a		MeI		>99:1
5	PhCH_2		3b		4b	MeI	>99:1
6	PhCH_2		3e			6	64
					MeI		98:2
							73

Die Wirksamkeit der neuen Systeme läßt sich dadurch erklären, daß sie den elektrophilen Angriff am Enolat-System lenken. Der ausgedehnte aromatische Kern in diesen Strukturen, gezeigt am Beispiel des Enolats **8**, bildet eine effektive Barriere für externe Reagentien, während die Li^+ -Chelatisierung die Konfiguration des Enolats fixiert. Die Konfiguration der Alkylierungsprodukte (z. B. **6** und **7**) ist völlig im Einklang mit dieser Vorstellung.



Zusammengefaßt ergibt sich, daß sich die Wirkungsweise der chiralen Hilfsverbindungen **3** mit der Stereoelektronik von Enolat-Alkylierungen in Beziehung setzen läßt. Die asymmetrische Umgebung der Hilfsverbindungen ist in Strukturen wie **3b** so genau definiert, daß solche Substanzen auch als asymmetrische Protonierungsagentien wirken können.

Eingegangen am 13. Dezember 1989,
veränderte Fassung am 16. Februar 1990 [Z 3686]

- [1] a) J. K. Whitesell, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 280; b) W. Oppolzer, *Tetrahedron* **43** (1987) 1969; c) K. A. Lutomski, A. I. Meyers in J. E. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, New York 1984, Vol. 3, Kap. 1; d) S. G. Davies, *Chem. Br.* **25** (1989) 268; e) H. Kuntz, D. Schanzenbach, *Angew. Chem. 101* (1989) 1042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1068; f) D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1982) 1737; g) M. Ihara, M. Takahashi, H. Niitsuma, N. Taniguchi, K. Yasui, K. Fukumoto, *J. Org. Chem.* **59** (1989) 5413; h) R. Schmieder, G. Grottemeier, G. Helmchen, A. Selim, *Angew. Chem.* **93** (1981) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 207.
- [2] D. P. Curran, K.-S. Jeong, T. A. Heffner, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 9238.

- [3] D. S. Kemp, K. S. Petrakis, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 5140. 1 ist erhältlich von der Aldrich Chemical Company. Bequeme Synthese siehe J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 2426.
- [4] B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K.-S. Jeong, S. Jones, K. Parrish, K. Williams, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1082.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch hochauflöste Spektren ($^1\text{H-NMR}$, FT-IR, MS) charakterisiert.
- [6] Detaillierte Beschreibung der Röntgenstrukturanalysen von **3b**, **6** und **7** wird an anderer Stelle veröffentlicht.
- [7] Die aus **5** und **6** freigesetzte (*S*)- bzw. (*R*)-2-Methyl-3-phenylpropionsäure wurde mit optisch aktivem 1-Phenylethylamin umgesetzt; laut NMR-Analyse ist die Enantiomerenreinheit >99:1.
- [8] D. A. Evans, J. A. Ellman, T. C. Britton, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6141.

Abbildung der atomaren und der Überstruktur von $\alpha\text{-RuCl}_3$ durch Rastertunnelmikroskopie **

Von Hans-Joachim Cantow*, Harald Hillebrecht, Sergej N. Magonov, Heinz Wilhelm Rotter, Markus Drechsler und Gerhard Thiele

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) lassen sich Untersuchungen an leitenden und halbleitenden Oberflächen auf atomarem Niveau durchführen^[1]. Das Tunneln der Elektronen wird durch die Zustandsdichte am Fermi-Niveau bestimmt, wobei die Anordnung der Oberflächenatome diese Zustandsdichte stark moduliert. Im folgenden berichten wir über die STM-Charakterisierung von $\alpha\text{-RuCl}_3$.

In den Abbildungen 1–3 sind Aufsichten auf die Oberfläche von $\alpha\text{-RuCl}_3$ wiedergegeben. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen in Luft bzw. unter Siliconöl durchgeführte Messungen; die Bilder in Abbildung 3 wurden durch Variation des Tunnelstroms erhalten. Mit Erhöhung des Tunnelstroms von 2.6 (Abb. 3 oben) auf 5.7 nA (Abb. 3 Mitte) konnten die Strukturen gut getrennt dargestellt werden. Bei noch höherem Tunnelstrom (44 nA; Abb. 3 unten) wurde das Bild noch kontrastreicher. Die gleiche Tendenz in der Qualität der Bilddarstellung wird erzielt, wenn die Polarität der Vorspannung geändert wird (−300 mV). Höhere Tunnelströme liefern die besten Aufnahmen. Die hellen Bereiche entsprechen Erhöhungen in der lokalen Oberflächenladungsdichte in z-Richtung (senkrecht zur Oberfläche). Die Erhöhung des Tunnelstroms bewirkt eine Abflachung der Hügel. Eine Erhöhung des Stroms bei konstanter Vorspannung bedeutet eine Verringerung des Abstandes zwischen Meßspitze und Probenoberfläche und damit einen größeren Einfluß der Spitze auf die elektronische Struktur der Probe. Auf den kontrastreichsten Bildern von $\alpha\text{-RuCl}_3$ sind diese Effekte als Änderungen der Größe der runden Strukturen und der Form der Überstrukturen sichtbar.

Die Verwendung von Siliconöl zwischen der Meßspitze und der Probenoberfläche führt bei hohen Tunnelströmen zu stabileren Bildern. Die besten Bilder wurden für einen defi-

[*] Prof. Dr. H.-J. Cantow, Dr. S. N. Magonov [[†]]
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

Dipl.-Chem. H. Hillebrecht, Dr. H. W. Rotter, Prof. Dr. G. Thiele
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Freiburg

Dipl.-Phys. M. Drechsler
Institut für Biophysik und Strahlenbiologie der Universität Freiburg

[[†]] Permanente Adresse:
Institut für Chemische Physik, Akademie der Wissenschaften der UdSSR
SU-117977 Moskau (UdSSR)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Stipendium für S. M.) gefördert.

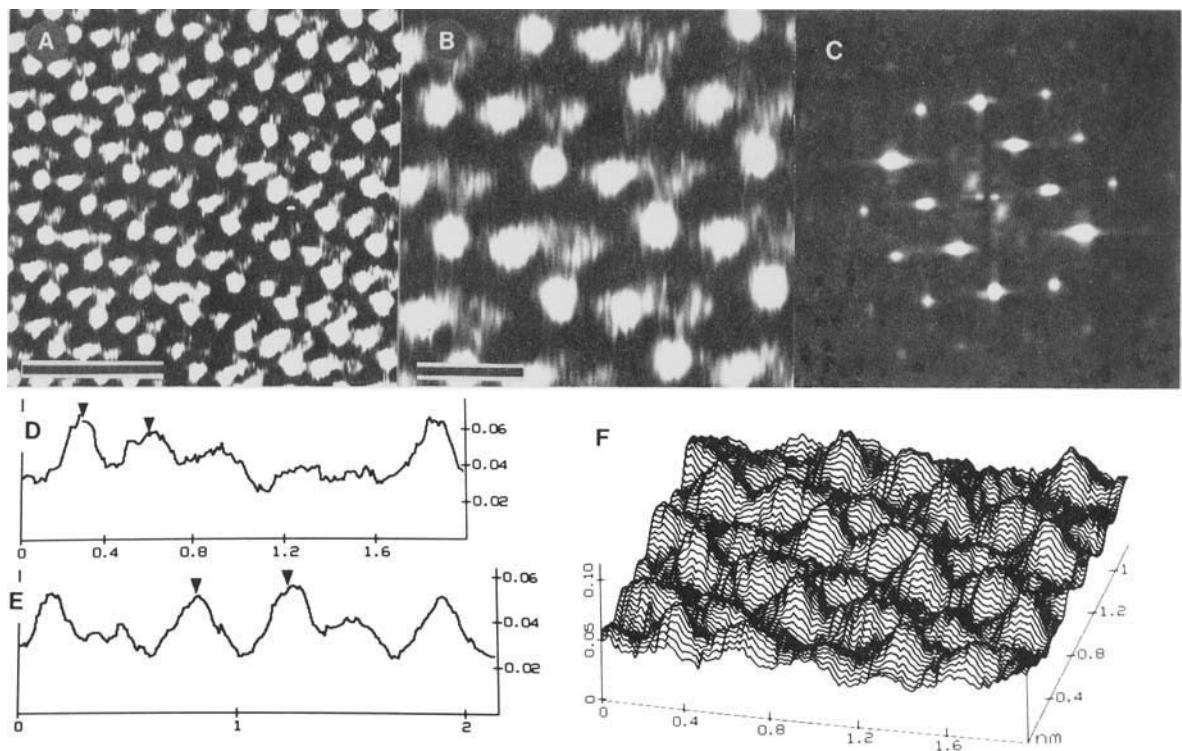


Abb. 1. STM-Aufnahme von $\alpha\text{-RuCl}_3$ in Luft bei 300 K. $I = 2.6 \text{ nA}$, $U = -241 \text{ mV}$. A) Aufsicht, Balken = 10 nm; B) vergrößerte Aufsicht, Balken = 5 nm; C) zweidimensional Fourier-transformierte Darstellung; D, E) Querschnittsdarstellungen (Einheiten für Abszisse und Ordinate in nm); F) dreidimensionaler Linienplot von Bild B.

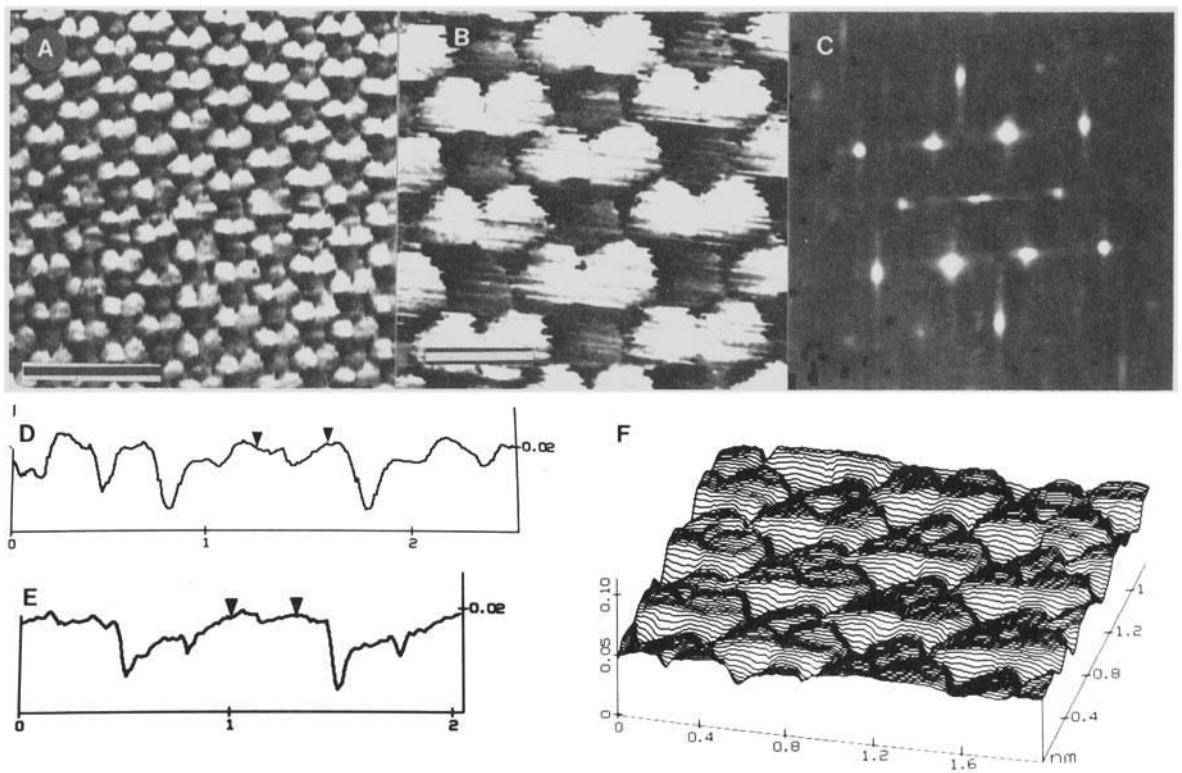


Abb. 2. STM-Aufnahmen von $\alpha\text{-RuCl}_3$ in Siliconöl bei 300 K. $I \approx 27.3 \text{ nA}$, $U = -785 \text{ mV}$. A) Aufsicht, Balken = 10 nm; B) vergrößerte Aufsicht, Balken = 5 nm; C) zweidimensional Fourier-transformierte Darstellung; D, E) Querschnittsdarstellungen (Einheiten für Abszisse und Ordinate in nm); F) dreidimensionaler Linienplot von Bild B.

nierten Widerstand der entsprechenden Tunnellänge erhalten. Für eine Probe betrugen die Vorspannungen U ($400 + n \times 50$) mV und die entsprechenden Tunnelströme I ($7 + n \times 1$) nA ($n = 0.1 - 20$). Der Widerstand für diese Wer-

te betrug $57 \text{ M}\Omega$. Er ändert sich für jede Probe um bis zu 20%; die beschriebene Abhängigkeit bleibt aber bestehen. Versuche, den Tunnelstrom bei optimaler Parameterwahl zu ändern, führten zum Verschwinden des Bildes (vermutlich

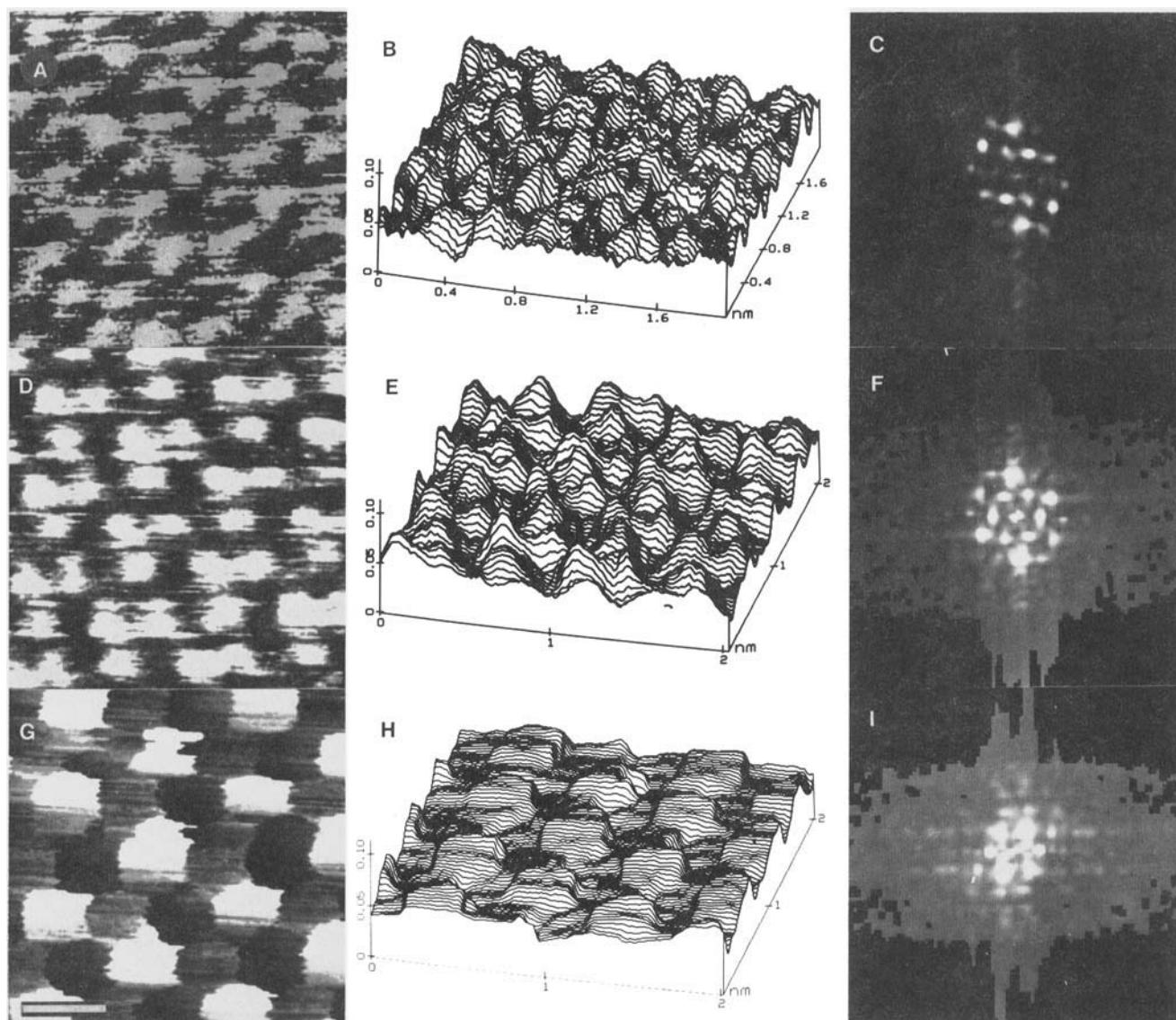


Abb. 3. STM-Aufnahmen von $\alpha\text{-RuCl}_3$ in Luft bei 300 K. Konstante Vorspannung von $U = 300$ mV. Oben: $I = 2.6$ nA, Mitte: $I = 5.7$ nA, unten: $I = 44$ nA. A, D, G) Aufsichten, Balken = 5 nm; B, E, H) dreidimensionale Linienplots; C, F, I) zweidimensional Fourier-transformierte Darstellung.

wegen Punktkontakten der Meßspitze mit der Probenoberfläche). Die Spitze wird durch eventuelle Punktkontakte nicht beschädigt.

Die zweidimensional Fourier-transformierten Bilder (Abb. 1C, 2C, 3C, F, I) liefern Informationen über die Symmetrie der elektronischen Oberflächenstruktur. Sie zeigen hexagonal angeordnete Reflexe. Das äußere Sechseck beschreibt die Hügel mit Abständen von 2.8 bis 4.1 Å, das innere diejenigen mit Abständen von 5.8 bis 6.5 Å. Intensitätsmessungen entlang einer Linie (Abb. 1D, E, 2D, E) ermöglichen genauere Aussagen: Die Differenzen der z-Werte zwischen den Hügel spitzen für verschiedene Werte für U und I betragen 0.2 bis 0.5 Å. Die Differenz der z-Werte zwischen dem höchsten Punkt eines Hügels und dem tiefsten Punkt der benachbarten Senke betrug zwischen 0.3 und 2.3 Å. Die starke Abhängigkeit der Größe dieser Differenz von den experimentellen Bedingungen wurde bereits bei Graphit^[11] und TaS_2 ^[14] beobachtet.

Abbildung 4 zeigt auf Röntgendiffraktionsdaten beruhende graphische Darstellungen von $\alpha\text{-RuCl}_3$. Für die Struktur von $\alpha\text{-RuCl}_3$ im Kristall wurde die Raumgruppe $C2/m$ (monoklin, AlCl_3 -Typ) angenommen^[21]. Der Kristall besteht aus Schichten von je zwei Chloratomlagen, die Rutheniumatome ein-

schließen (oktaedrische Bindung zwischen Ruthenium- und Chloratomen). Die Chloratome liegen dabei nahezu ungeštört gepackt mit Abständen von 3.25 Å vor. Die Rutheniumatome besetzen 2/3 der freien Positionen in Oktaeder und sind dadurch hexagonal graphitartig gepackt. Die Röntgendiffraktionsdaten ergeben Abstände der Rutheniumatome von

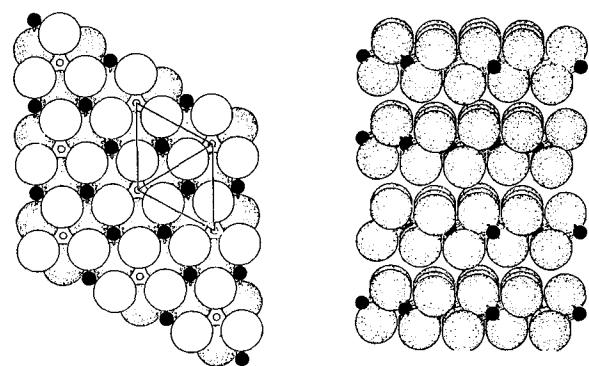


Abb. 4. Schichtstruktur von $\alpha\text{-RuCl}_3$ gemäß Röntgenbeugungsdaten. Links: computersimulierte Aufsicht, rechts: Seitenansicht des $\alpha\text{-RuCl}_3$ -Gitters. ●: Ru.

3.46 Å, was zu der Annahme führt, daß die STM-Bilder die durch die Chloratome in der Oberflächenschicht modulierte Ladungsdichtevertteilung wiedergeben. Würde die Oberflächenelektronendichte durch Rutheniumatome moduliert, so sollte man eine nichtzentrische hexagonale Struktur in den STM-Bildern erwarten, die aber nicht beobachtet wird. Eine genauere Zuordnung der STM-Bilder ist in Abbildung 5 oben vorgeschlagen.

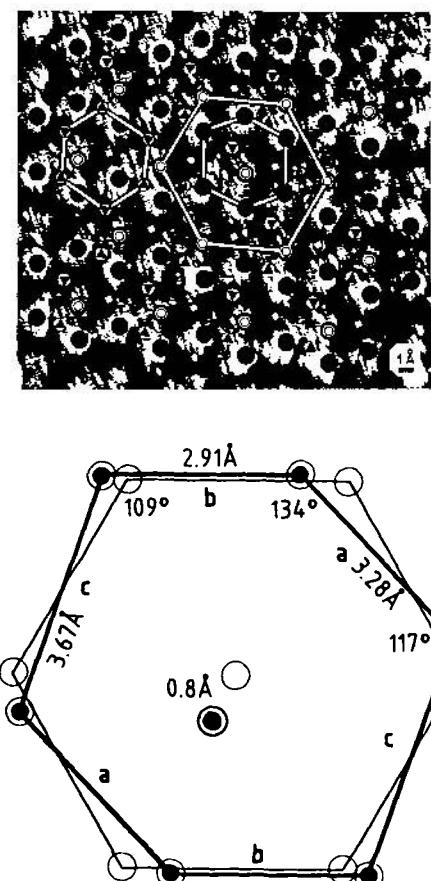


Abb. 5. Detailaufnahmen von α -RuCl₃. Oben: Aufsicht auf α -RuCl₃ mit eingezeichneten Atompositionen. Obere Cl-Atome: gefüllter Kreis, zentrale, tiefere Cl-Atome: Kreis im Kreis, wahrscheinliche Positionen der Ru-Atome: Dreieck im Kreis, unbesetzte Plätze des Ru-Gitters: Quadrat. Unten: Störung der hexagonalen Cl-Einheitszelle in α -RuCl₃. Reguläre hexagonale Zelle: dünne Linie, gestörte hexagonale Zelle: dicke Linie, Positionen der Cl-Atome: Kreise; Abstände und Winkel sind für die gestörte hexagonale Einheitszelle mit den Seiten a, b und c angegeben.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine attraktive Technik zur Strukturanalyse der Kristalloberfläche von Verbindungen, deren Elektronenverteilung an der Oberfläche durch die Anordnung der Atome moduliert wird. In Tabelle 1 sind STM-Daten für die Abstände zwischen benachbarten Chloratomen angegeben. Die Unterschiede von STM-Daten zu Röntgendiffraktionsdaten sind grundsätzlicher Natur, da Röntgenstrukturanalysen Mittelwerte liefern. Mit der STM-Methode ist die gestörte hexagonale Packung der Oberflächchloratome nachweisbar. Die Störung beruht hauptsächlich auf der Absenkung des zentralen Atoms im Hexagon (0.2 bis 0.5 Å). Signifikante Höhenunterschiede von ca. 0.1 Å sind aber auch zwischen den Cl-Atomen des Hexagons nachweisbar. Diese Effekte könnten durch geringe Wechselwirkungen zwischen zwei gepaarten Rutheniumatomen verursacht sein. Dieser Bindungstyp zwischen zwei Metallatomen unter Beibehaltung der hexagonalen Anordnung wurde auch für andere Übergangsmetalltrihalogenide gefunden^[3]. Die

spezifisch gestörte Struktur von α -RuCl₃ führt zur Bildung eines hexagonalen Übergitters mit $R = a\sqrt{3}$ ($a = 3.3$ Å; geometrische Gitterkonstante). Der Winkel zwischen den Hauptachsen der Einheitszelle und dem Übergitter beträgt 30°. Mit dem STM wurden verschiedene Überstrukturen bei TiS₂, TaS₂, TaSe₂^[5, 6] und VS₂ beobachtet. Ein Vergleich mit Elektronenbeugungs- und Leitfähigkeitsdaten von TaS₂ und einigen anderen Schichtmaterialien^[6] zeigt, daß mit der Rastertunnelmikroskopie die Einflüsse von Ladungswellen detektiert werden. Die Übereinstimmung von STM-Ergebnissen für α -RuCl₃ mit denen anderer Techniken wurde noch nicht demonstriert.

Tabelle 1. Abstände r_a , r_b und r_c zwischen benachbarten Chloratomen im gestörten Gitter von α -RuCl₃ bei verschiedenen Vorspannungen U und Vorgaben für den Tunnelstrom I [a] (vgl. Abb. 5 unten).

U [mV]	I [nA]	r_a [Å]	r_b [Å]	r_c [Å]
-241	2.6	3.4	3.1	4.1
-299	17.8	3.0	2.7	3.5
-300	2.0	3.3	2.9	3.6
-300	5.2	3.3	2.7	3.5
-785	27.3	3.2	3.0	3.5
150	27.1	3.4	3.0	3.9
300	2.0	3.2	2.8	3.6
300	5.7	3.4	2.9	3.7
300	46.2	3.3	3.1	3.6
-	-	3.28 [b]	2.91 [b]	3.67 [b]

[a] Mittel über alle Abstände 3.29 Å (STM), 3.265 Å (Röntgenbeugung).
[b] Mittelwert.

Abbildung 5 zeigt unten die gestörte Cl-Einheitszelle. Höhe und Breite des Hexagons stimmen gut mit Röntgendiffraktionsdaten überein. In der Abbildung ist oben die entsprechende Unterheit markiert.

Nach unserer Überzeugung beruhen die Änderungen von STM-Bildern bei Erhöhung des Tunnelstromes auf dem geänderten Abstand der Meßspitze von der Probenoberfläche. Diese Meinung wird durch die Ähnlichkeit von STM-Bildern gestützt, welche bei verschiedenen Tunnelströmen, aber gleichen Tunnelwiderständen gemacht wurden. Die Variation der Bilder spiegelt die Profile der lokalen Zustandsdichte bei verschiedenen Abständen von der Oberfläche wider. Die diffusere Erscheinung von Abbildung 3 A ($I = 2$ nA, $U = 300$ mV) zeigt wahrscheinlich, daß diejenigen Orbitale der Chloratome, welche Elektronen aufnehmen, zwar in der Nähe der Atompositionen lokalisiert, aber mehr räumlich verschmiert sind. Dies ist nicht bei Orbitalen der Fall, welche Elektronen abgeben können und näher bei Atomen konzentriert sind. Sie spiegeln den kleineren z-Wert eines der Chloratome der Einheitszelle wider ($I = 2.6$ nA, $U = -241$ mV, Abb. 1 A). Orbitale, welche Elektronen aufnehmen können, sind tatsächlich weniger empfindlich für vertikale Auslenkungen der Atome, wie Abbildung 3 D ($I = 5.7$ nA, $U = 300$ mV) zeigt. Die Annäherung der Meßspitze an die Probenoberfläche führt zu Bildern mit einem gut unterscheidbaren Muster von Elektronendichtetriplets, welche besonders deutlich die Störung der Oberflächeneinheitszelle zeigen. Eine stärkere Annäherung der Spitzte an die Oberfläche ergibt kontrastreiche Bilder mit kreisförmigen Strukturen und abgeflachten Elektronendichtehügeln. Es wurde gezeigt, daß bei extremer Annäherung der Meßspitze an die Oberfläche oder gar bei Punktkontakten der Widerstand nicht mehr exponentiell mit abnehmendem Abstand abnimmt, sondern einen konstanten Wert annimmt^[7]. In diesem Fall hat die Spitzte kaum noch vertikale Empfindlichkeit und verursacht damit die Abflachung. Hieran sind vielleicht attraktive intermolekulare Kräfte beteiligt^[8].

Die Rastertunnelmikroskopie erwies sich als sehr nützlich zur Untersuchung der Struktur von α -RuCl₃. Es wurde deutlich, daß die hexagonale Struktur dreidimensional gestört ist. Darüber hinaus wurden quantitative Abschätzungen durchgeführt. Bei Raumtemperatur existiert ein Übergitter.

Experimentelles

Die α -RuCl₃-Kristalle wurden durch Sublimation bei 800 bis 500 °C gewonnen, mit Hilfe eines Selbstklebebandes gespalten und auf einem Metallträger mit Leitsilber befestigt. Die Meßspitzen für die STM-Untersuchung (Gerät Nanoskop II, Digital Instruments) wurden mechanisch aus Pt(70)/Ir(30)-Draht geschnitten, an hochorientiertem pyrolytischem Graphit getestet und in x- und y-Richtung kalibriert (Genauigkeit ± 0.1 Å). Die z-Werte sind mit ≤ 0.1 Å Abweichung reproduzierbar, wobei aber Variationen bis zu 30 % möglich sind. Bei Konstanthaltung des Tunnelstroms wurde der Regelstrom gegen x und y aufgetragen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in Luft oder unter Siliciumdioxid durchgeführt. Sauerstoffeffekte konnten ausgeschlossen werden.

Für die Vorspannung und den Tunnelstrom wurden $U = \pm 11$ bis ± 1500 mV bzw. $I = 0.01$ bis 46 nA gewählt. Die Rasterfrequenzen für die y-Richtung betragen 26 und 39 Hz. Die Aufsichtbilder mit 400 × 400 Meßpunkten wurden digital gespeichert und teilweise zweidimensionale Fourier-transformiert oder als dreidimensionale Liniendiagramme dargestellt. Die Bilder dieses Beitrages sind ungefiltert.

Eingegangen am 14. August 1989,
veränderte Fassung am 21. Februar 1990 [Z 3497]

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 606, zit. Lit.
- [2] K. Brodersen, G. Thiele, H. Ohnsorge, I. Recke, F. Moers, *J. Less-Common Met.* 15 (1968) 347.
- [3] K. Brodersen, H. K. Breitbach, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357 (1968) 162.
- [4] M. Weimer, J. Kramer, C. Bai, J. D. Baldeschwieler, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 4292.
- [5] R. E. Thomson, U. Walter, E. Glanz, J. Clarke, A. Zettl, P. Rauch, F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 10734.
- [6] R. V. Coleman, P. Drake, P. K. Hansma, G. Slough, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 394.
- [7] J. K. Gimzewski, R. Möller, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 1284.
- [8] J. M. Soler, A. M. Baro, N. Garsia, H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 444.

1-Amino- und 1,3-Diaminoimidazoliumsalze **

Von Helmut Link*, Wilhelm Klötzter,
Eva Maria Karpitschka, Marc Montavon, Renate Müssner
und Nicolas Singewald

Mit O-(Diphenylphosphinoyl)hydroxylamin (DPH)^[1, 2] gelingt es, Imidazole schrittweise zu den bisher unbekannten 1,3-Diamino-imidazoliumsalzen 3 zu aminieren. Einige Derivate dieser quaternären Salze haben interessante chemische und biologische Eigenschaften. So sind die 1,3-Bis([p-aminobenzyliden]amino)-imidazoliumsalze 7 in wässriger Umgebung erstaunlich stabil. Sie zeigen beim Screening an den Tiermodellen *Litomosoides carinii*/Baumwollratte und *Onchocerca gibsoni*/Rind eine hohe Aktivität gegen Filarien^[3]. Letzteres Modell eignet sich am besten zur Bewertung von potentiellen Medikamenten gegen den Humanparasiten *On-*

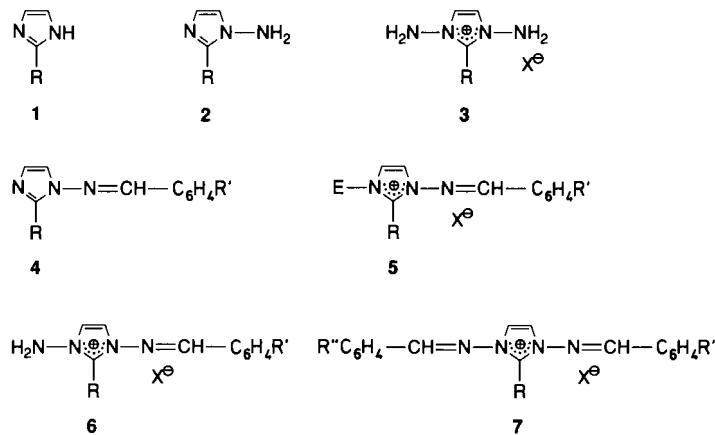
[*] Dr. H. Link, Dr. M. Montavon
Pharmazeutische Forschungsabteilung, F. Hoffmann-La Roche AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. W. Klötzter †, Dr. E. M. Karpitschka,
Dr. R. Müssner, Dr. N. Singewald
Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
A-6020 Innsbruck (Österreich)

[**] Dr. W. Arnold (NMR), Dr. W. Vetter und W. Meister (MS), Frau Dr. M. Grosjean (IR) und Dr. A. Dirscherl (Mikroanalysen) danken wir für spektroskopische und analytische Untersuchungen, Frau B. Schaffner und den Herren U. Brombacher, R. Villard, D. Wechsler und R. Schlagbauer für synthetische Arbeiten.

chocerca volvulus, den Erreger der Flußblindheit. Über die Synthese der N-aminierten Imidazoliumsalze möchten wir hier berichten.

Die Aminierung von Imidazol 1a mit Natrium-hydroxylamin-O-sulfonat in Wasser führt zu einem Gemisch der 1-Amino- und 1,3-Diaminoimidazoliumsalze 2a · HX bzw. 3a, welche sich über die Benzylidenaminoderivate 4a bzw. 7a, R' = R'' = H, trennen lassen (Schema 1). Diese Aminie-



Schema 1.

rungsmethode eignet sich auch für wasserlösliche 2-, 4- und 5-substituierte Imidazole wie 2-Methyl-, 2-Ethyl- und 2-Methyl-4-hydroxymethylimidazol. 2-Isopropylimidazol, 2-Phenylimidazol und 2-Methylbenzimidazol lassen sich auf diese Weise nur in sehr geringer Ausbeute diaminieren. In DPH fanden wir ein geeignetes Reagens für die Aminierung von wasserunlöslichen Imidazolen. So reagiert das Natriumsalz von 2-Phenylimidazol 1b in N-Methylpyrrolidon mit 1 Moläquivalent DPH zu 1-Amino-2-phenylimidazol 2b (50–70 % Ausbeute nach Chromatographie). Die weitere Aminierung mit DPH in Dichlormethan zum 1,3-Diamino-2-phenylimidazoliumsalz 3b verläuft in hoher Ausbeute (88 % nach Überführung ins Chlorid mit Amberlite). Das Produkt 3b, X = Cl, erhielten wir auch bei der Behandlung von 1b mit O-(Mesitylsulfonyl)hydroxylamin (MSH) in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat und anschließendem Anionenaustausch (Amberlite) in 40–50 % Ausbeute.

1-Amino- und 1,3-Diaminoimidazoliumsalze können bei Raumtemperatur ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. 1-Aminoimidazol 2 kann mit Aldehyden wie p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig zu 4 kondensiert werden. Dieses reagiert mit elektrophilen Reagentien wie α -Halogenestern oder Benzylhalogeniden zu 5. Mit DPH wird 4 zu 6 aminiert, welches sich mit Aldehyden in 7 überführen läßt. Die 1,3-Bis(benzylidenamino)imidazoliumsalze mit gleichen Substituenten R', R'' können natürlich auch direkt aus 3 erhalten werden. Die stufenweise Kondensation von 3 mit zwei verschiedenen Aldehyden zu 7 (R' ≠ R'') ist auch möglich, erfordert aber eine sorgfältige Reinigung des ersten Kondensationsproduktes 6.

Die Methylgruppe vom 2-Methylimidazoliumchlorid 7c, R' = R'' = p-NMe₂, X = Cl, läßt sich mit Aldehyden und Aminoacetalen kondensieren. So erhält man nach 20 h Erhitzen unter Rückfluß mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Piperidin (jeweils äquivalente Mengen) in Ethanol 8 in 89 % Ausbeute (Schema 2). Die Umsetzung von 7c mit N,N-