

Annemarie Hetzheim<sup>\*)</sup>, Herwig Pusch und Hans Beyer

Ringspaltungen von O,N-Heterocyclen, VI<sup>1)</sup>

## Die Synthese von Imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazolen und Imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazinen aus 1,2-Diamino-imidazolen<sup>2)</sup>

Aus der Sektion Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 16. Juni 1970)

Die Ringspaltung verschieden substituierter 1,3,4-Oxadiazoliumhalogenide mit Ammoniak führt zu 2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazolen (2), die sich auch durch Acylieren von 1,2-Diamino-4-aryl-imidazolen mit Carbonsäuren darstellen lassen. Mit Phosphoroxychlorid/Polyphosphorsäure reagieren 2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazole zu Imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazolen (4). Durch Reaktion von 1,2-Diamino-4-aryl-imidazolen mit Schwefelkohlenstoff erhält man 2-Thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazole (5). — 2-Amino-1-acetamino-4-aryl-imidazole kondensieren im sauren Medium mit 1,2-Diketonen zu den bekannten Imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazinen (9), deren Struktur damit bewiesen wurde. 1,4-Diketone führen unter den gleichen Versuchsbedingungen zu 2-Amino-4-phenyl-1-pyrrolyl-imidazolen (10, 11).

### Ring Cleavage of O,N-Heterocyclic Compounds, VI<sup>1)</sup>

#### Synthesis of Imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazoles and Imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazines from 1,2-Diamino-imidazoles<sup>2)</sup>

The ring cleavage of different substituted 1,3,4-oxadiazoliumhalogenides with ammonia gives 2-amino-1-acylamino-4-arylimidazoles (2) which were prepared also by acylation of 1,2-diamino-4-arylimidazoles with carboxylic acids. — 2-Amino-1-acylamino-4-arylimidazoles react with phosphorus oxychloride to yield imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazoles (4). By reaction of 1,2-diamino-4-arylimidazoles with carbon disulphide 2-thioxo-2,3-dihydro-1*H*-imidazo[1,2-*b*]-*s*-triazoles (5) are received. — 2-Amino-1-acetamino-4-arylimidazoles react with 1,2-diketones by present of acid to give the known imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazines (9). On this way the exact structure of these compounds was confirmed. Under the same experimental conditions 1,4-diketones react to 2-amino-4-phenyl-1-pyrrolylimidazoles (10, 11).

Die von uns aus 1,3,4-Oxadiazoliumhalogeniden und Ammoniak bzw. Aminen synthetisierten 1,2-Diamino-imidazole zeigen hinsichtlich der beiden Aminogruppen eine differenzierte Reaktivität<sup>3)</sup>. Während sich die 1-Aminogruppe leicht methylieren läßt, mit Senfölen zu 1-Thioureidoverbindungen reagiert, ohne daß Cyclisierung wie

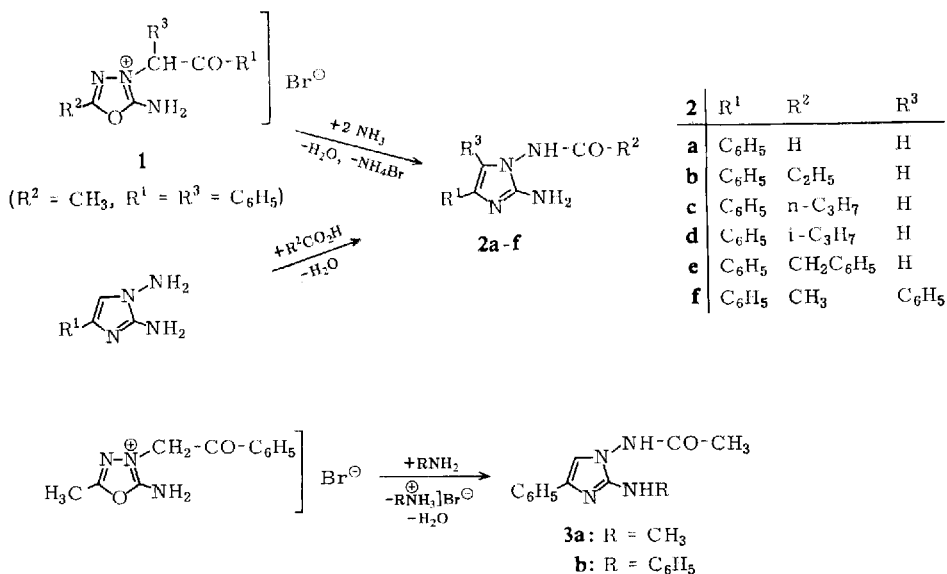
<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Dr. A. Hetzheim, Inst. f. Organ. Synthese der Akademie der Wissenschaften, Riga 6, Aizkrankles 21, Lettische SSR.

<sup>1)</sup> V. Mitteil.: A. Hetzheim und G. Manthey, Chem. Ber. 103, 2845 (1970).

<sup>2)</sup> Auszugsweise vorgetragen von A. Hetzheim auf der Chemiedozententagung in Rostock (DDR) vom 5. – 7. Mai 1969; A. Hetzheim, H. Pusch und G. Manthey, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR 16, 57 (1969).

<sup>3)</sup> A. Hetzheim, O. Peters und H. Beyer, Chem. Ber. 100, 3418 (1967).

bei anderen *o*-Diaminoverbindungen<sup>4)</sup> erfolgt, erweist sich die 2-Aminogruppe als bedeutend reaktionsträger<sup>5)</sup>. Deshalb führten verschiedene Methoden, aus 1,2-Diamino-imidazolen das Imidazo[1.2-*b*]-*s*-triazol – analog bekannter Benzimidazol-<sup>6)</sup> und Purinsynthesen<sup>7)</sup> – darzustellen, zunächst nicht zum gewünschten Erfolg. Erhitzt man jedoch 2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazole mit Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Polyphosphorsäure, so findet Cyclisierung zu Imidazo[1.2-*b*]-*s*-triazolen (**4**) statt. Dieses Ringsystem wurde von uns bereits aus 1-Acylamino-2-benzimidoylamino-4-aryl-imidazolen erhalten und seine Struktur über die oben erwähnte Synthese aufgeklärt<sup>1)</sup>. Die als Ausgangssubstanzen eingesetzten 2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazole (**2a–f**) wurden, wie von uns bereits beschrieben<sup>3)</sup>, durch Ringspaltung der entsprechenden 1.3.4-Oxadiazoliumbromide mit Ammoniak im Autoklaven dargestellt. Kürzere Reaktionsdauer bei höherer Temperatur ergibt hierbei bessere Ausbeuten als umgekehrt. Das ist darauf zurückzuführen, daß die als Nebenreaktion ablaufende Imidazolon-Bildung<sup>8)</sup> weitgehend unterdrückt wird. Diese etwas aufwendige Darstellungsmethode von **2** kann in der Weise umgangen werden, daß man bei genauer Einhaltung geeigneter Reaktionsbedingungen 1,2-Diamino-4-aryl-imidazole mit den entsprechenden Carbonsäuren bzw. einem Gemisch von Carbonsäure/Carbonsäureanhydrid acyliert.



Werden die so dargestellten 2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazole unter den angegebenen Versuchsbedingungen zu **4a–i** cyclisiert, so erfolgt in einigen Fällen infolge der geringen Reaktivität der 2-Aminogruppe teilweise Entacylierung. Die dabei gebildeten 1,2-Diamino-4-aryl-imidazole, die ähnliches Löslichkeitsverhalten wie

<sup>4)</sup> H. Brederick, F. Effenberger und H. G. Österlin, Chem. Ber. **100**, 2280 (1967).

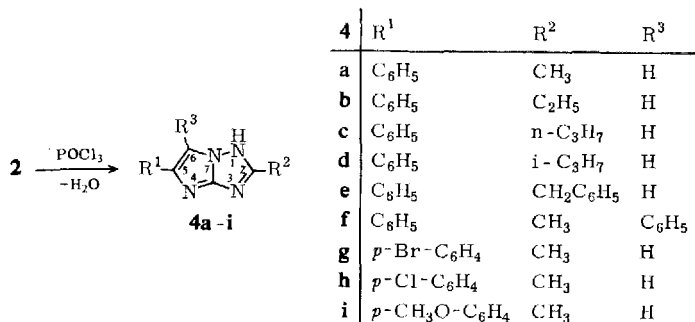
<sup>5)</sup> R. G. Fargher und F. L. Pyman, J. chem. Soc. [London] **115**, 217 (1919).

<sup>6)</sup> A. Hetzheim, Habilitationsschrift, Univ. Greifswald 1967.

<sup>7)</sup> J. H. Lister, Rev. pure appl. Chem. **11**, 178 (1961).

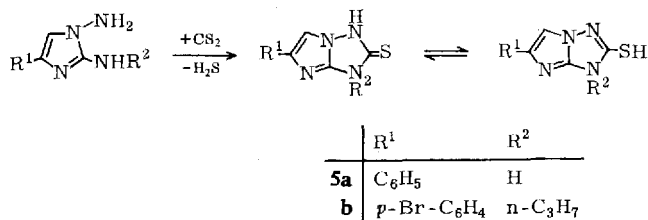
<sup>8)</sup> H. Beyer und A. Hetzheim, Chem. Ber. **97**, 1031 (1964).

die Imidazo[1.2-*b*]-*s*-triazole aufweisen, können jedoch mit Acetanhydrid/Eisessig in die leicht in verd. Äthanol löslichen Diacetylverbindungen übergeführt und so abgetrennt werden.



2-Amino-1-[acetyl-methylamino]-4-phenyl-imidazol<sup>5)</sup> sowie die 2-Alkyl(Aryl)amino-1-acetamino-4-phenyl-imidazole (**3a**, **b**) zeigen eine derart geringe Cyclisierungstendenz, daß mit Phosphoroxychlorid nur die entacylierten Verbindungen gefaßt wurden. Ebenso führt das Erhitzen über den Schmelzpunkt -- wie bei bekannten Purinsynthesen<sup>9)</sup> -- zu keinem Erfolg. Desgleichen reagiert 2-Amino-1-formamino-4-phenyl-imidazol mit Phosphoroxychlorid zu 1.2-Diamino-4-phenyl-imidazol. Wesentlich leichter erfolgt allerdings die Cyclisierung von 1.2-Diamino-4-aryl-imidazolen mit Schwefelkohlenstoff, da hier die größere Polarisierbarkeit der C=S-Bindung und die Abspaltung von Schwefelwasserstoff den Reaktionsablauf begünstigen. In der Literatur wurden derartige Umsetzungen u. a. bei 4.5-Diamino-pyrimidinen<sup>10)</sup>, 2.3-Diamino-<sup>11)</sup> und 3.4-Diamino-pyridinen<sup>12)</sup> beschrieben.

1.2-Diamino-4-phenyl- und 1-Amino-2-n-propylamino-4-[*p*-brom-phenyl]-imidazol<sup>5)</sup> reagieren entsprechend mit Schwefelkohlenstoff in DMF bzw. Pyridin als Lösungsmittel nach 20 Min. Siededauer zu den roten 2-Thioxo-5-phenyl-2.3-dihydro-1*H*-imidazo[1.2-*b*]-*s*-triazolen (**5a**, **b**).



Die gegenüber Säuren und Laugen stabilen Imidazo[1.2-*b*]-*s*-triazole wurden hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber elektrophilen Reagenzien überprüft.

<sup>9)</sup> J. Ruttink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **65**, 751 (1946); B. R. Baker, J. P. Joseph und J. H. Williams, J. org. Chemistry **19**, 1793 (1957).

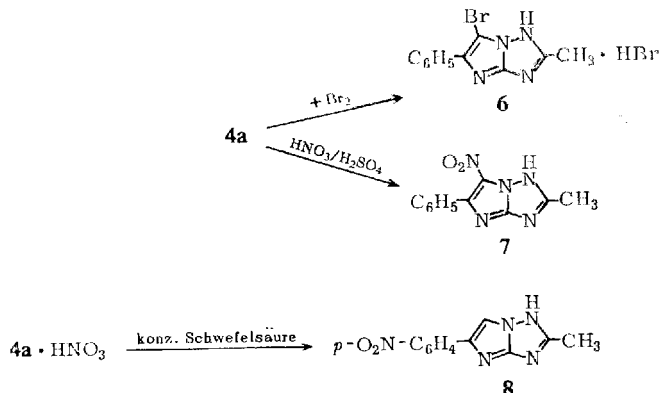
<sup>10)</sup> B. R. Baker, J. P. Joseph und R. E. Schaub, J. org. Chemistry **19**, 631 (1957).

<sup>11)</sup> M. Israel und A. R. Day, J. org. Chemistry **24**, 1455 (1959).

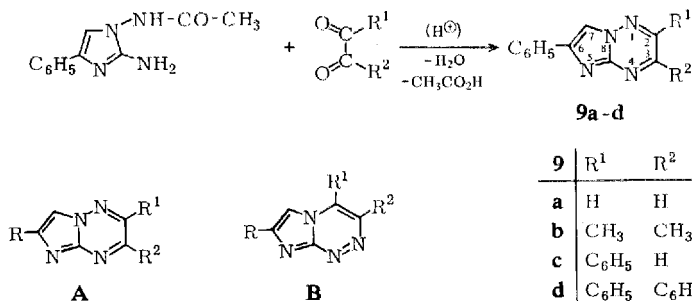
<sup>12)</sup> V. Petrow und J. Saper, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1389.

Bromiert man **4a** in Eisessig, wird die freie 6-Stellung und nicht der Phenylrest substituiert (**6**), denn beim Bromieren von 2-Methyl-5,6-diphenyl-imidazo[1.2-*b*]-s-triazol (**4f**) bildet sich lediglich ein harzartiges Addukt, das nach Zugabe von Aceton in **4f** und Bromaceton zerfällt.

Weiterhin zeigt sich bei der Nitrierung, daß man aus 2-Methyl-5-phenyl-imidazo[1.2-*b*]-s-triazol (**4a**) mit Nitriersäure 6-Nitro-2-methyl-5-phenyl-imidazo[1.2-*b*]-s-triazol (**7**) erhält, während durch Eintragen des Nitrats von **4a** in kalte konz. Schwefelsäure das 2-Methyl-5-[*p*-nitro-phenyl]-imidazo[1.2-*b*]-s-triazol (**8**) und in geringer Menge **7** isoliert wird. Die Struktur von **8** ließ sich durch oxydativen Abbau mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung zu *p*-Nitro-benzoesäure beweisen.



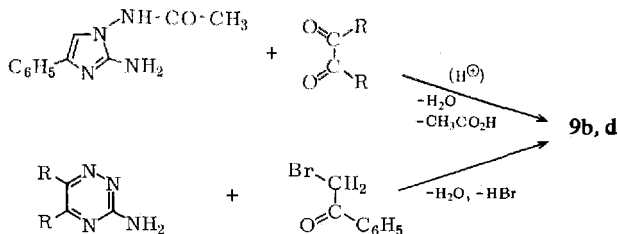
Sehr rasch cyclisieren auch 2-Amino-1-acetamino-4-aryl-imidazole im sauren Medium mit 1,2-Diketonen, wie Glyoxal, Diacetyl, Phenylglyoxal und Benzil, unter Entacetylierung zu substituierten Imidazo[1.2-*b*]-*as*-triazinen (**9a–d**). Die Substanzen fluoreszieren sowohl in Lösung als auch im UV-Licht intensiv blau bzw. gelbgrün. Sie wurden schon vor längerer Zeit auf anderem Weg synthetisiert<sup>13)</sup> und mehrfach als Fluoreszenzpigmente patentiert<sup>14)</sup>. In neueren Arbeiten finden sie vor allem im Hinblick auf Cyaninfarbstoffe Interesse<sup>15)</sup>.



<sup>13)</sup> R. Fusco und S. Rossi, Rend. Ist. lombardo Sci. Lettere, Pt. I, Cl. Sci. mat. natur. **88**, 194 (1955); C. A. **50**, 10743 (1956).

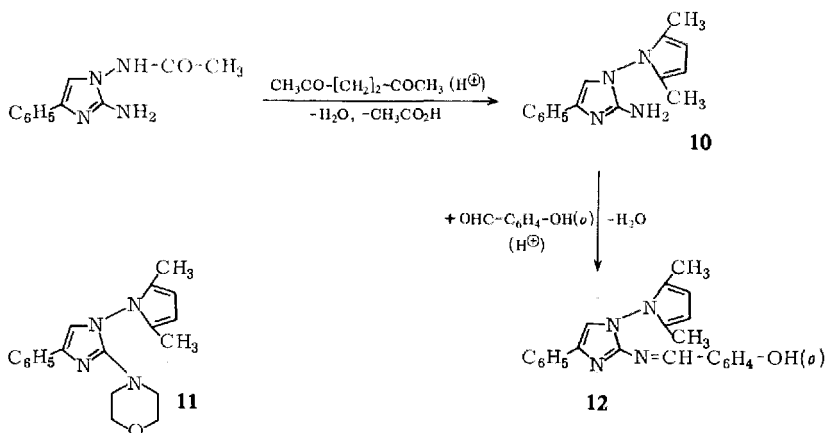
<sup>14)</sup> Industria Chimica Profarmaco S.r.l. (Erf. R. Fusco und S. Rossi), Ital. Pat. 536121 vom 29. 1. 1958, C. **129**, 13366 (1958); Franz. Pat. 1 153 100 vom 28. 2. 1960, C. **133**, 9167 (1962); Amer. Pat. 2837520 vom 3. 6. 1958, C. A. **52**, 16388d (1958); Dtsch. Pat. (DDR) 1026321 vom 20. 3. 1958, C. A. **54**, 17434 c (1960).

Die Konstitution der von *Fusco* und *Rossi*<sup>15)</sup> dargestellten Imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazine geht nicht eindeutig aus der Synthese hervor, wie auch von einem anderen Arbeitskreis festgestellt wurde<sup>16)</sup>. Jedoch ist auch dort die angenommene Struktur nicht bewiesen worden. Bei der Synthese dieser Verbindungen aus 3-Amino-*as*-triazinen und  $\alpha$ -Halogenketonen existieren zwei Möglichkeiten des Ringschlusses, die zu Verbindungen vom Typ **A** bzw. **B** führen können. Durch die eben erwähnte neue Darstellungsmethode konnte nunmehr eindeutig zugunsten der Struktur **A** entschieden werden, da **9b** mit der aus 3-Amino-5,6-dimethyl-*as*-triazin und  $\omega$ -Brom-acetophenon erhaltenen Verbindung identisch ist. Desgleichen läßt sich **9d** auch aus 3-Amino-5,6-diphenyl-*as*-triazin und  $\omega$ -Brom-acetophenon synthetisieren.



Damit war es möglich, auch die Richtung des Ringschlusses von 1,2-Diamino-4-phenyl-imidazol mit Phenylglyoxal zu klären. Der so erhaltenen Verbindung kommt die Struktur eines 2,6-Diphenyl-imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazins (**9c**) zu, denn das aus 3-Amino-5-phenyl-*as*-triazin und  $\omega$ -Brom-acetophenon dargestellte 3,6-Diphenyl-imidazo[1,2-*b*]-*as*-triazin zeigt ein anderes IR-Spektrum und schmilzt niedriger als **9c**.

Mit 1,4-Diketonen erfolgt, wie zu erwarten, nur Reaktion der 1-Aminogruppe, da die Bildung eines 5-Ringsystems gegenüber der eines 8-Rings bevorzugt abläuft. Man erhält demnach aus 2-Amino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol und Acetonyl-aceton in Gegenwart von Salzsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe 2-Amino-4-



<sup>15)</sup> B. Mariani und E. Sgarbi, *Chim. e Ind. [Milano]* **46**, 630 (1964), *C. A.* **61**, 12117 (1964).

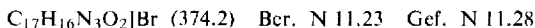
<sup>16)</sup> L. M. Werbel und M. L. Zamora, *J. heterocycl. Chem.* **2**, 287 (1965).

phenyl-1-[2.5-dimethyl-pyrrolyl-(1)]-imidazol (**10**), dessen freie 2-Aminogruppe durch Reaktion mit Salicylaldehyd nachgewiesen wurde (**12**). Außerdem reagiert auch 1-Amino-2-morpholino-4-phenyl-imidazol mit Acetonylaceton zu 2-Morpholino-4-phenyl-1-[2.5-dimethyl-pyrrolyl-(1)]-imidazol (**11**).

### Beschreibung der Versuche

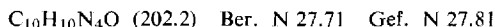
Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, in KBr aufgenommen.

*2-Amino-5-methyl-3-desyl-1.3.4-oxadiazoliumbromid* (**1**): 5.00 g (50.50 mMol) *2-Amino-5-methyl-1.3.4-oxadiazol* und 13.60 g (50.00 mMol) *Desylbromid* werden in 30 ccm Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Äther und Anreiben erhält man einen farblosen Niederschlag, der durch Lösen in Dioxan und Fällern mit Äther gereinigt wird. Ausb. 1.50 g (8 %); Zers.-P. 245–246°.



#### *2-Amino-1-formamino-4-phenyl-imidazol* (**2a**)

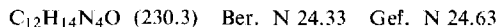
a) 4.30 g (15.10 mMol) *2-Amino-3-phenacyl-1.3.4-oxadiazoliumbromid* trägt man in 25 ccm flüssiges *Ammoniak* portionsweise ein und erwärmt im Autoklaven 4 Stdn. auf 50°. Nach Entfernen des überschüssigen *Ammoniaks* verreibt man das Reaktionsprodukt mit Wasser. Die farblose Substanz wird aus Pyridin umkristallisiert. Ausb. 2.40 g (79 %); Zers.-P. 235°.



b) 0.30 g (1.73 mMol) *1.2-Diamino-4-phenyl-imidazol* werden in 6 ccm *Ameisensäure* 2.5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die auf 1 ccm eingeeengte Lösung versetzt man mit *Ammoniak* bis zur alkalischen Reaktion. Die erhaltene Substanz ist mit der nach a) dargestellten identisch. Ausb. 0.33 g (95 %).

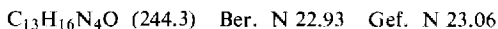
#### *2-Amino-1-propionylamino-4-phenyl-imidazol* (**2b**)

a) 4.90 g (15.70 mMol) *2-Amino-5-äthyl-3-phenacyl-1.3.4-oxadiazoliumbromid* behandelt man analog **2a** (a) mit *Ammoniak*. Ausb. 2.90 g (81 %). Farblose Nadeln aus Äthanol, Zers.-P. 214–215°.



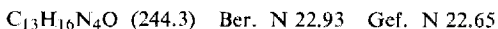
b) 1.00 g (5.75 mMol) *1.2-Diamino-4-phenyl-imidazol* werden in 8 ccm *Propionsäure* 3 Stdn. zum Sieden erhitzt und danach 5 Tropfen *Propionsäureanhydrid* hinzugefügt. Man engt auf etwa 2 ccm ein und fügt *Ammoniak* im Überschuß hinzu. Ausb. 0.86 g (65 %). Die Substanz erweist sich mit der nach a) erhaltenen als identisch (Misch-Schmp.).

*2-Amino-1-n-butyrylamino-4-phenyl-imidazol* (**2c**): 0.50 g (2.87 mMol) *1.2-Diamino-4-phenyl-imidazol* erhitzt man in 3 ccm *n-Buttersäure* 13/4 Stdn. zum Sieden und verfährt dann analog **2b** (b). Ausb. 0.50 g (72 %). Farblose Nadeln, Schmp. 212–213° (aus Äthanol).



#### *2-Amino-1-isobutyrylamino-4-phenyl-imidazol* (**2d**)

a) 3.00 g (9.20 mMol) *2-Amino-5-isopropyl-3-phenacyl-1.3.4-oxadiazoliumbromid* werden im Autoklaven analog **2a** (a) mit *Ammoniak* umgesetzt. Ausb. 2.10 g (94 %). Farblose Nadeln aus Äthanol, Zers.-P. 242–243°.



b) 0.20 g (1.15 mMol) *1.2-Diamino-4-phenyl-imidazol* wird wie unter **2c** mit *Isobuttersäure* acyliert. Ausb. 0.24 g (85 %). (Identitätsbeweis mit **2d** (a) durch Misch-Schmp.)

*2-Amino-1-phenylacetamino-4-phenyl-imidazol (2e)*: 3.00 g (8.00 mMol) *2-Amino-5-benzyl-3-phenacyl-1,3,4-oxadiazoliumbromid* läßt man, wie unter **2a** (a) beschrieben, mit *Ammoniak* reagieren. Ausb. 2.30 g (98%). Aus Äthanol farblose Stäbchen, Schmp. 218–219°.

$C_{17}H_{16}N_4O$  (292.4) Ber. N 19.16 Gef. N 19.36

*2-Amino-1-acetamino-4,5-diphenyl-imidazol (2f)*: 1.00 g (2.67 mMol) **1** werden in 10 ccm flüssigem *Ammoniak* gelöst und 1 Stde. im Autoklaven auf 100° erwärmt. Nach Entfernen des überschüssigen *Ammoniaks* verreibt man das Reaktionsprodukt mit Wasser. Ausb. 0.69 g (88%). Farblose Blättchen aus Pyridin/Äthanol vom Zers.-P. 261–262°.

$C_{17}H_{16}N_4O$  (292.4) Ber. N 19.16 Gef. N 19.17

*2-Methylamino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol (3a)*: 5.00 g (16.80 mMol) *2-Amino-5-methyl-3-phenacyl-1,3,4-oxadiazoliumbromid* erhitzt man mit 20 ccm *Methylamin* 3 Stdn. auf 100°. Das überschüssige *Methylamin* wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und 1 Tag stehen gelassen. Die ausgefallene Substanz läßt sich aus Äthanol umkristallisieren. Ausb. 2.70 g (70%), Schmp. 182°.

$C_{12}H_{14}N_4O$  (230.3) Ber. N 24.33 Gef. N 24.35

*2-Anilino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol (3b)*: 15.00 g (50.30 mMol) *2-Amino-5-methyl-3-phenacyl-1,3,4-oxadiazoliumbromid* werden in 15 ccm *Anilin* 1 Min. zum Sieden erhitzt und danach die Reaktionslösung mit verd. Äthanol versetzt. Ausb. 10.40 g (71%). Zers.-P. 239° (aus Äthanol).

$C_{17}H_{16}N_4O$  (292.4) Ber. N 19.16 Gef. N 18.93

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Imidazo[1,2-b]-s-triazole 4a–i* (s. Tab. 1): 1.50 mMol des entsprechenden *2-Amino-1-acylamino-4-aryl-imidazols* löst man in 3–5 ccm *Phosphoroxychlorid*, dem man einige Tropfen *Polyphosphorsäure* hinzugefügt hat, und erhitzt 1.5 Stdn. zum Sieden. Die Reaktionslösung wird unter Rühren langsam mit Eiswasser zersetzt und danach mit *Ammoniak* alkalisch gemacht. Zur Reinigung löst man den ausgefallenen, farblosen Niederschlag in einem Gemisch *Eisessig*/Acetanhydrid 45 Min. in der Hitze und versetzt dann mit Wasser und anschließend mit *Ammoniak*. Die aus der alkalischen Lösung ausgefallene Substanz wird aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Bei **2b** wurde die Siededauer in *Phosphoroxychlorid* auf 2 Stdn. erhöht und zur Trennung von dem bei der Reaktion entstandenen *1,2-Diamino-4-phenyl-imidazol* anstelle von *Eisessig*/Acetanhydrid *Propionsäure*/Propionsäureanhydrid verwendet.

*2-Thioxo-5-phenyl-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-b]-s-triazol (5a)*: 0.30 g (1.72 mMol) *1,2-Diamino-4-phenyl-imidazol* werden mit 3 ccm *Schwefelkohlenstoff* in 10 ccm *Dimethylformamid* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit Wasser, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Aus *Dimethylformamid*/Äther rote Kristalle, Zers.-P. 248–250°. Ausb. 0.31 g (83%).

$C_{10}H_8N_4S$  (216.3) Ber. S 14.83 Gef. S 14.91

*2-Thioxo-3-n-propyl-5-[p-brom-phenyl]-2,3-dihydro-1H-imidazo[1,2-b]-s-triazol (5b)*: Aus 1.00 g (3.39 mMol) *1-Amino-2-n-propylamino-4-[p-brom-phenyl]-imidazol* erhält man analog **5a** mit 4 ccm *Schwefelkohlenstoff* in 8 ccm *Dimethylformamid* 0.72 g (63%). Die roten Kristalle schmelzen nach dem Umfällen mit *Dimethylformamid*/Äther bei 134–135°.

$C_{13}H_{13}BrN_4S$  (337.3) Ber. N 16.61 S 9.51 Gef. N 16.63 S 9.70

*6-Brom-2-methyl-5-phenyl-imidazo[1,2-b]-s-triazol-hydrobromid (6)*: 0.30 g (1.51 mMol) **4a** werden in 1 ccm *Eisessig* gelöst und 0.30 g (1.88 mMol) *Brom* in 1 ccm *Eisessig* zugetropft.

Tab. 1. Imidazo[1.2-*b*]-s-triazole 4a—i

-imidazo[1.2- <i>b</i> ]-s-triazol	Ausgangsstoff -imidazol	Zers.-P. (umkrist. aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
2-Methyl-5-phenyl- (4a)	2-Amino-1-acetamino-4-phenyl- <sup>3)</sup>	302—303° (Pyridin)	91	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (198.2)	Ber. 66.65 5.09 28.27 Gef. 66.50 5.29 28.54
Hydrochlorid von 4a		282—283° (Äthanol)	quantitat.	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> Cl (234.7)	Ber. 23.88 23.95 Gef.
Nitrat von 4a		182—183° (Äthanol)	quantitat.	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> [NO <sub>3</sub> (261.2)	Ber. 26.81 27.00 Gef.
2-Äthyl-5-phenyl- (4b)	2b	289—291° (Äthanol)	61	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> (212.3)	Ber. 26.40 26.47 Gef.
2-n-Propyl-5-phenyl- (4c)	2c	279—280° (Äthanol/Pyridin)	56	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (226.3)	Ber. 24.76 24.86 Gef.
2-Isopropyl-5-phenyl- (4d)	2d	267—268° (Äthanol)	59	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (226.3)	Ber. 24.76 24.52 Gef.
2-Benzyl-5-phenyl- (4e)	2e	277—278° (Äthanol/Pyridin)	89	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (274.3)	Ber. 20.43 20.43 Gef.
2-Methyl-5.6-diphenyl- (4f)	2f	280° (Äthanol/Pyridin)	85	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> (274.3)	Ber. 20.43 20.41 Gef.
2-Methyl-5-[ <i>p</i> -brom-phenyl]- (4g)	2-Amino-1-acetamino-4-[ <i>p</i> -brom-phenyl]- <sup>3)</sup>	245—247° (Pyridin)	83	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>4</sub> (277.2)	Ber. 20.22 20.57 Gef.
2-Methyl-5-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]- (4h)	2-Amino-1-acetamino-4-[ <i>p</i> -chlor-phenyl]- <sup>3)</sup>	241—243° (Pyridin)	71	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> (232.7)	Ber. 24.08 23.89 Gef.
2-Methyl-5-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]- (4i)	2-Amino-1-acetamino-4-[ <i>p</i> -methoxy-phenyl]- <sup>3)</sup>	307—308° (Pyridin)	49	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O (228.3)	Ber. 24.55 24.23 Gef.



Der hellgelbe Niederschlag läßt sich aus Äthanol umkristallisieren. Rhomben vom Schmp. 182°. Ausb. 0.45 g (83%).

$C_{11}H_{10}BrN_4$ Br (358.1) Ber. N 15.65 Gef. N 15.41

*Base von 6*: Die Lösung von **6** in Äthanol/Pyridin erhitzt man 10 Min. zum Sieden und erhält in quantitativer Ausbeute schwach rote Nadeln vom Zers.-P. 235°.

$C_{11}H_9BrN_4$  (277.1) Ber. N 20.22 Gef. N 20.36

*6-Nitro-2-methyl-5-phenyl-imidazo[1,2-b]-s-triazol (7)*: 0.20 g (1.01 mMol) **4a** werden bei 0° langsam in 3 ccm *Nitriersäure* (konz. Salpetersäure : konz. Schwefelsäure = 1 : 2) eingetragen. Nach 30 Min. verdünnt man mit Wasser und neutralisiert mit 2*n* NaOH. Ausb. 0.16 g (65%). Gelbe Nadeln aus Äthanol/Pyridin vom Zers.-P. 273–275°.

$C_{11}H_9N_5O_2$  (243.2) Ber. N 28.80 Gef. N 28.75

*2-Methyl-5-[p-nitro-phenyl]-imidazo[1,2-b]-s-triazol (8)*: 0.15 g (0.57 mMol) des *Nitrats von 4a* gibt man bei 0° portionsweise in 2 ccm konz. Schwefelsäure. Die Reaktionslösung wird nach Stehenlassen über Nacht mit Wasser versetzt und neutralisiert. Ausb. 0.13 g (94%). Aus Dimethylformamid kristallisieren ockerfarbene Nadeln, die bis 300° nicht schmelzen.

$C_{11}H_9N_5O_2$  (243.2) Ber. N 28.80 Gef. N 29.00

*Oxydativer Abbau von 8 zu p-Nitro-benzoesäure*: 0.20 g (0.82 mMol) **8** werden in *Natronlauge* (5 ccm Wasser, 0.50 g Natriumhydroxid) in der Wärme gelöst und 1.50 g *Kaliumpermanganat* hinzugefügt. Nach 1stdg. Sieden filtriert man und säuert die Lösung an. Der ausgefallene Niederschlag erweist sich als *p-Nitro-benzoesäure*.

*6-Phenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazin (9a)*: 0.50 g (2.32 mMol) *2-Amino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol* und 0.14 g (2.40 mMol) *Glyoxal* werden in äthanolischer Salzsäure gelöst, 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und anschließend neutralisiert. Die gelbgrünen Prismen aus Aceton fluoreszieren in Lösung und im UV-Licht intensiv blau. Ausb. 0.37 g (82%), Schmp. 171 bis 172°.

$C_{11}H_8N_4$  (196.2) Ber. N 28.56 Gef. N 28.88

*2,3-Dimethyl-6-phenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazin (9b)*: 0.30 g (1.72 mMol) *1,2-Diamino-4-phenyl-imidazol* löst man in 8 ccm Äthanol, gibt 0.50 ccm *Diacetyl* hinzu und erhitzt 1.5 Stdn. zum Sieden. Bereits nach kurzer Zeit beginnt sich aus der roten Lösung ein gelber Niederschlag abzuscheiden. Ausb. 0.35 g (91%). Aus Eisessig kristallisieren gelbe Stäbchen vom Schmp. 218–220°. Sie fluoreszieren im UV-Licht und in Lösung blau. **9b** wurde durch Misch-Schmp. und Vergleiche der IR-Spektren mit der in der Literatur<sup>13)</sup> beschriebenen Substanz identifiziert.

*2,6-Diphenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazin (9c)*: 0.50 g (2.32 mMol) *2-Amino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol* und 0.31 g (2.31 mMol) *Phenylglyoxal* erhitzt man 1 Stde. in 15 ccm äthanolischer Salzsäure und neutralisiert anschließend. Ausb. 0.48 g (76%). Aus Dioxan kristallisieren gelbe Stäbchen mit stark grüner Fluoreszenz im UV-Licht und in Lösung, Schmp. 220–222°.

$C_{17}H_{12}N_4$  (272.3) Ber. C 74.98 H 4.44 N 20.58 Gef. C 74.87 H 4.67 N 20.87

*2,3,6-Triphenyl-imidazo[1,2-b]-as-triazin (9d)*: 0.50 g (2.87 mMol) *1,2-Diamino-4-phenyl-imidazol* und 0.61 g (2.88 mMol) *Benzil* werden in 20 ccm Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die gelbe Substanz kristallisiert aus Aceton in Prismen und fluoresziert in Lösung und im UV-Licht gelbgrün. Ausb. 0.82 g (85%), Schmp. 186–187°. Die Identität mit authent. Material<sup>13)</sup> wurde durch Vergleich der IR-Spektren und Misch-Schmp. gesichert.

*2-Amino-4-phenyl-1-[2.5-dimethyl-pyrrolyl-(1)]-imidazol (10)*: 1.50 g (6.95 mMol) *2-Amino-1-acetamino-4-phenyl-imidazol*, in 5 ccm Äthanol und 5 ccm verd. Salzsäure gelöst, erhitzt man mit 0.50 ccm *Acetylaceton* 2 Stdn. zum Sieden. Nach dem Neutralisieren und Umkristallisieren aus Methanol erhält man farblose Blättchen. Schmp. 177—178° (Zers.), Ausb. 1.75 g (99%).

$C_{15}H_{16}N_4$  (252.3) Ber. N 22.21 Gef. N 21.98

*2-Morpholino-4-phenyl-1-[2.5-dimethyl-pyrrolyl-(1)]-imidazol (11)*: 0.50 g (2.05 mMol) *1-Amino-2-morpholino-4-phenyl-imidazol* werden mit 0.50 ccm *Acetylaceton* 2 Stdn. in 8 ccm äthanolischer Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Beim Neutralisieren der Lösung scheidet sich ein farbloser Niederschlag ab, der aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.54 g (82%). Schmp. 90—92°.

$C_{19}H_{22}N_4O$  (322.4) Ber. N 17.38 Gef. N 17.17

*2-Salicylidenamino-4-phenyl-1-[2.5-dimethyl-pyrrolyl-(1)]-imidazol (12)*: 0.30 g (1.19 mMol) **10** und 0.30 ccm *Salicylaldehyd* werden in Äthanol nach dem Ansäuern mit Eisessig 30 Min. zum Sieden erhitzt. Gelbe Stäbchen aus Dioxan, Schmp. 150—151°, Ausb. 0.42 g (99%).

$C_{22}H_{20}N_4O$  (356.4) Ber. N 15.72 Gef. N 15.38

[216/70]