

## Synthese und Reaktionen von 2,4,5-Trichlorimidazol und 2,2,4,5-Tetrachlor-2H-imidazol

Karl Heinz Büchel\* und Helga Erdmann

Bayer AG, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium, D-5090 Leverkusen

Eingegangen am 5. September 1975

Für die Titelverbindungen **3a** und **4** werden verschiedene Synthesewege aufgezeigt. Eine einfache und ergiebige Darstellung des Trichlorimidazols **3a** verläuft über das Tetrachlorimidazol **4** und dessen anschließende Reduktion. Eine Reihe von Reaktionen dieser beiden Chlorimidazole werden beschrieben. Insbesondere das Tetrachlorimidazol **4** erweist sich als reaktives Zwischenprodukt für neue Synthesen in der Imidazolreihe.

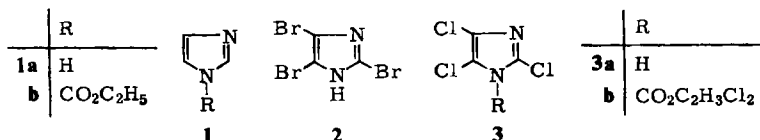
### Synthesis and Reactions of 2,4,5-Trichloroimidazole and 2,2,4,5-Tetrachloro-2H-imidazole

Various routes of synthesis are shown for the title compounds **3a** and **4**. A simple, high-yield preparation of the trichloroimidazole **3a** proceeds *via* the tetrachloroimidazole **4** and its subsequent reduction. A number of reactions of these two chloroimidazoles is described. Tetrachloroimidazole **4**, in particular, proves to be a reactive intermediate for new syntheses in the imidazole series.

### Darstellung des 2,2,4,5-Tetrachlor-2H-imidazols (TCI)

Die Chlorierung von Imidazol (**1a**) ist bisher wenig untersucht worden<sup>1)</sup>. Während die Bromierung von **1a** in Äther oder Chloroform fast ausschließlich 2,4,5-Tribromimidazol (**2**) liefert<sup>2–4)</sup>, konnte bei der analog durchgeführten Chlorierung 2,4,5-Trichlorimidazol (**3a**) nicht erhalten werden. Auch Variation der Chlorierungsmethode (z. B.  $\text{Cl}_2/\text{FeCl}_3$ ;  $\text{Cl}_2/h\nu$ ;  $\text{Cl}_2/\text{NaOH}$  bzw. Amine;  $\text{PCl}_5$ ;  $\text{POCl}_3$  etc.) führten nicht zum Ziel. Nach Lutz und De Lorenzo<sup>5)</sup> kann **2** durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure – in allerdings nur mäßigen Ausbeuten von ca. 35% – in **3a** übergeführt werden.

In der Chlorierung von 1-Imidazolcarbonsäure-äthylester (**1b**) und nachfolgender Hydrolyse des gebildeten Pentachlor-derivates **3b** fanden wir eine weitere Methode zur Bildung von **3a**, die aber gleichfalls präparativ wenig ergiebig ist.



<sup>1)</sup> A. Albert in: Chemie der Heterocyclen, S. 166, 168, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

<sup>2)</sup> G. Wyss, Ber. Deut. Chem. Ges. **10**, 1365 (1877).

<sup>3)</sup> J. E. Balaban und F. L. Pyman, J. Chem. Soc. **121**, 947 (1922).

<sup>4)</sup> K. Hofmann in: The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger (Editor), Vol. 6, S. 111 f., Interscience Publishers, Inc. New York.

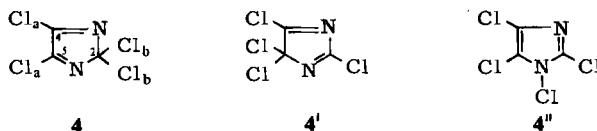
<sup>5)</sup> A. W. Lutz und S. De Lorenzo, J. Heterocycl. Chem. **4**, 399 (1967).

Wird zur Chlorierung statt des freien Imidazols (**1a**) dessen Hydrochlorid eingesetzt, so isoliert man in guter Ausbeute 2,2,4,5-Tetrachlor-2*H*-imidazol (TCI; **4**).

Bei der Behandlung von **1a** mit Chlor in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid in Tetrachlormethan bzw. bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid wird ebenfalls **4** erhalten. Auch das Tribromimidazol **2** läßt sich durch Einwirkung von Chlor bzw. Sulfurylchlorid in **4** überführen.

Die Chlorierungen nach diesen Methoden führen einheitlich zu **4**, Reaktionsprodukte mit niedrigerem Chlorierungsgrad konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Konstitution von **4** ist durch die Elementaranalyse sowie durch die Ergebnisse von  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Messungen (zwei Linien, entsprechend den je zwei unterschiedlich gebundenen Chloratomen,  $\text{Cl}_a$ : 37002 kHz,  $\text{Cl}_b$ : 39148 kHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen (Resonanzsignale für die identischen C-Atome in Position 4 und 5 bei 157.78 ppm und für C-Atom 2 bei 116.13 ppm relativ zu TMS = 0 ppm) gesichert.



Die für ein tetrachloriertes Imidazol noch denkbaren isomeren Strukturen **4'** und **4''** (3 bzw. 4 Cl-Atome und je 3 C-Atome unterschiedlicher Umgebung) können nach den vorliegenden Daten ausgeschlossen werden.

### Reaktionen des 2,2,4,5-Tetrachlor-2*H*-imidazols (**4**)

In dem leicht zugänglichen **4** fanden wir eine äußerst reaktionsfähige Verbindung, die sich sehr gut für zahlreiche präparativ interessante Reaktionen in der Imidazolreihe eignet.

Tab. 1. Partielle reduktive Entchlorierung von **4** zu **3a**

Reduktionsmittel	Lösungsmittel	(%) <b>3a</b>	Oxidationsprodukte
$\text{H}_2/\text{PtO}_2$	Dioxan	99	$\text{HCl}^{\text{a)}}$
HJ (70 proz.)	Wasser	91	$\text{J}_2, \text{HCl}^{\text{a)}}$
$\text{H}_2\text{S}$	Acetonitril	96	$\text{S}_x, \text{HCl}^{\text{a)}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	Benzol	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SSC}_6\text{H}_5, \text{HCl}^{\text{a, b)}}$
$\text{H}_2\text{NCHO}$	Tetrachlormethan	94	$\text{HCN}, \text{HCl}, \text{O}_2^{\text{a)}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$	Äther	99	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}^{\text{a)}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$	Tetrachlormethan	88	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCI}^{\text{c)}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$	Äther	92	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{N}_2, \text{HCl}^{\text{a)}}$
$\text{HCl}/\text{FeCl}_3$	Äther	85	$\text{Cl}_2, \text{HCl}^{\text{a)}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}/h\nu$	Aceton	96	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}^{\text{a)}}$

<sup>a)</sup> Qualitativ nachgewiesen.

<sup>b)</sup> Daneben **10c** (7%).

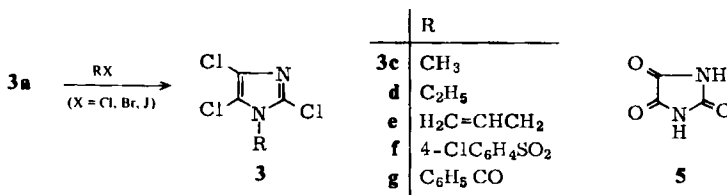
<sup>c)</sup> Charakterisiert als Tetraphenylidiphosphin-disulfid <sup>6)</sup>,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}]_2$ .

<sup>6)</sup> W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. **91**, 2871 (1958).

### Reduktion

**4** läßt sich mit einer Reihe von Wasserstoffdonatoren glatt in 2,4,5-Trichlorimidazol (**3a**) überführen (Tab. 1). Diese partielle reduktive Enthalogenieierung ist eine präparativ einfache Methode zur Darstellung von **3a**. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen werden die Reduktionen am besten in indifferenten Lösungsmitteln durchgeführt. Aber auch konzentrierte wäßrige Lösungen des Reduktionsmittels, z. B. 70proz. wäßrige Jodwasserstoffsäure, können noch mit Erfolg eingesetzt werden.

Das Trichlorimidazol **3a** — eine kristalline, beständige Substanz mit den Eigenschaften einer schwachen Säure ( $pK_s = 6.5$ , Wasser/Äthanol = 1:1) — vermag nur noch in konzentrierten Mineralsäuren Salze zu bilden, die beim Verdünnen vollständig hydrolysieren. Aus wäßrig-alkalischer Lösung wird **3a** durch Säuren ausgefällt. Mit Natriumäthylat in Acetonitril bzw. Kupfer(I)-chlorid oder Silbernitrat in wäßrigem Ammoniak werden die entsprechenden Salze gebildet. Die Chlorierung von **3a** führt wieder zu **4**. Aus dem Natrium-Salz von **3a** lassen sich in der üblichen Weise mit Alkylhalogeniden bzw. Arylsulfonylchloriden oder Benzoylchlorid die *N*-Alkyl- bzw. *N*-Arylsulfonyl- oder *N*-Benzoyl-2,4,5-trichlorimidazole **3c–g** herstellen. Acylierungen von **3a** mit aliphatischen Carbonsäurechloriden oder Methansulfonylchlorid gelangen bisher nicht.



### Reaktionen von **4** mit nucleophilen Agentien

a) *Reaktionen mit Wasser, Alkoholen und Carbonsäuren:* **4** reagiert mit Nucleophilen, die eine Hydroxyl-Gruppe besitzen, in guten Ausbeuten zu Parabansäure (**5**). So wird **4**

Tab. 2. Reaktionen von **4** mit Wasser, Alkoholen und Carbonsäuren

Reagenz <sup>a)</sup>	(%) <b>5</b>	Chlorierungsprodukte
H <sub>2</sub> O	95	HCl
CH <sub>3</sub> OH	90	CH <sub>3</sub> Cl, HCl
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	88	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl, HCl
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	85	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl, HCl
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	90	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl, HCl
HCO <sub>2</sub> H	83	CO, HCl
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	92	CH <sub>3</sub> COCl <sup>b)</sup> , HCl

<sup>a)</sup> 3 mol/mol **4**.

<sup>b)</sup> Charakterisiert als Acetanilid.

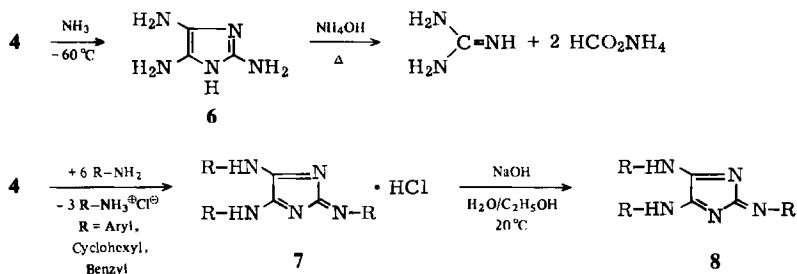
bei 50–60°C rasch unter Bildung von **5** und Chlorwasserstoff hydrolysiert. Auch Alkohole und Carbonsäuren überführen **4** in inerten Lösungsmitteln in glatter Reaktion in **5** und die entsprechenden Alkyl- und Acylchloride. Neben den klassischen Verfahren zur Her-

stellung von **5** aus Oxalylchlorid und Harnstoff<sup>7)</sup> bzw. durch Oxidation reiner Harnsäure<sup>8)</sup> ist die Solvolyse von **4** eine weitere gute präparative Methode zur Synthese von **5**. Tab. 2 gibt eine Übersicht der durchgeführten Reaktionen.

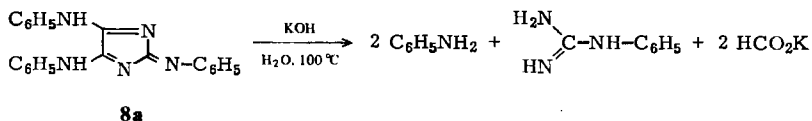
b) *Reaktionen mit Ammoniak und Aminen*: In ätherischer Lösung reagiert **4** mit überschüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen zum 2,4,5-Triaminoimidazol (**6**), das als Monohydrat isoliert wurde. Das Hydrat zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Abspaltung von Ammoniak. Beim Erwärmen mit konzentriertem wäßrigen Ammoniak erfolgt Abbau zu Guanidin.

In analoger Weise werden bei der Umsetzung von **4** mit primären aromatischen Aminen (**4** : Amin = 1 : 6) bei Raumtemperatur in Äther oder Benzol die Hydrochloride **7** der 4,5-Bis(arylamino)-2-arylimino-2H-imidazole in Form gelber bis braunroter Kristalle erhalten. Während die Reaktionen von **4** mit Cyclohexylamin bzw. Benzylamin im gleichen Sinne verlaufen, konnte bei der Einwirkung von Methylamin überraschenderweise nur die Bildung von 2,4,5-Trichlorimidazol (**3a**) nachgewiesen werden. Auch schwach basische Amine ( $pK_B > 11$ ), wie z. B. die Nitraniline, reagieren mit **4** nicht.

Durch Behandlung mit verdünnter wäßrig-äthanolischer Natronlauge bei 20°C lassen sich die Hydrochloride **7** in die freien Basen **8** überführen. Dagegen tritt beim Erhitzen von z. B. **7a** oder **8a** mit wäßriger Kalilauge Ringspaltung zu Phenylguanidin und Anilin ein.



R-Schlüssel s. Tab. 3,4



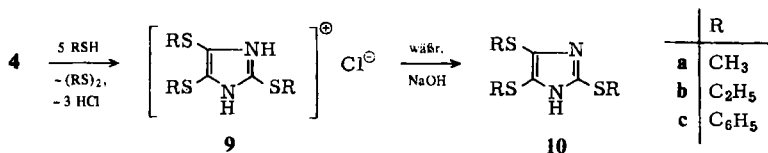
Mit starken Mineralsäuren bilden die Basen **8** sehr stabile Salze.

c) *Reaktionen mit Mercaptanen*: Gegenüber Sulfhydrylgruppenhaltigen Verbindungen verhält sich **4** recht unterschiedlich. Mit Schwefelwasserstoff erfolgt ausschließlich Reduktion zu **3a** unter Bildung von elementarem Schwefel. Dieser Reaktionsablauf wird auch vorwiegend bei der Umsetzung von Thiophenolen mit **4** beobachtet, als Oxidationsprodukte entstehen dabei die Diaryldisulfide. Lediglich mit Thiophenol selbst kann neben **3a** in Ausbeuten < 10% noch 2,4,5-Tris(phenylthio)imidazol (**10c**) isoliert werden.

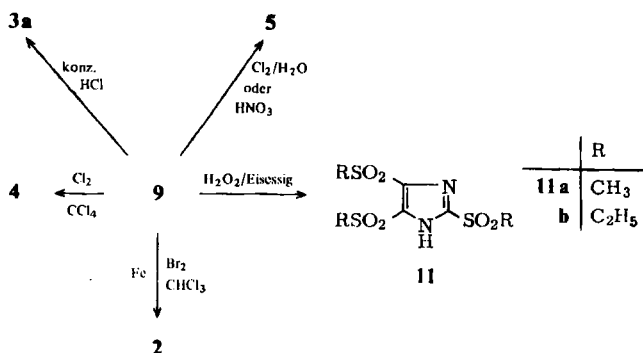
<sup>7)</sup> H. Biltz und E. Topp, Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 1392 (1913).

<sup>8)</sup> H. Biltz und G. Schiemann, Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 721 (1926).

Alkylmercaptane, bei denen ein günstigeres Aciditäts-Redoxpotential-Verhältnis vorliegt, liefern mit **4** dagegen als Hauptprodukte die Tris(alkylthio)imidazol-hydrochloride **9a, b**, aus denen durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge die freien Basen **10a, b** erhalten werden.



Die Hydrochloride **9** werden in wäßriger Lösung durch starke Oxidationsmittel wie z. B. Salpetersäure oder Chlor zu **5** oxidiert; mit Wasserstoffperoxid in Eisessig lassen sich die Hydrochloride jedoch glatt in die entsprechenden 2,4,5-Tris(alkylsulfonyl)-imidazole **11a, b** überführen. Die Sulfone **11** sind hochschmelzende, kristalline, wasserlösliche Substanzen. Infolge des hohen  $\sigma$ -Wertes für die Sulfongruppe<sup>9)</sup> reagieren sie stark sauer. So wurden in 50proz. wäßrigem Äthanol für **11a, b**  $\text{pK}_a$ -Werte von 2.65 bzw. 2.85 gemessen. Brom, Chlor bzw. Chlorwasserstoff spalten die CS-Bindung der Hydrochloride **9** unter Bildung von **2**, **4** bzw. **3a**.



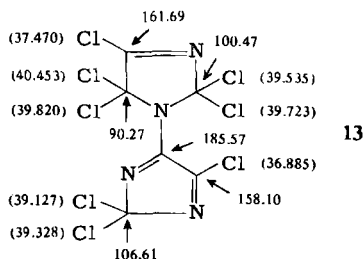
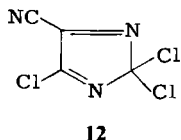
d) *Weitere Reaktionen:* Natriumäthylat, -acetat, -cyanid und -rhodanid in indifferenten Lösungsmitteln reagieren nicht mit **4**. Silbernitrit liefert bei der Umsetzung mit **4** Parabansäure (**5**) und NO.

Während die Einführung einer Cyangruppe mit Silbercyanid nicht gelingt – es entstehen Gemische aus **3a**, dessen Silbersalz und Silberchlorid –, setzt sich **4** mit Kupfer(I)-cyanid in Xylol bei 110–120°C zu 2,2,5-Trichlor-2H-imidazol-4-carbonitril (**12**) um.

Beim Erhitzen von **4** mit Maleinsäureanhydrid entsteht kein Diels-Alder-Addukt, sondern es bildet sich überraschenderweise ein „dimeres 4“, dem nach Elementaranalyse, Massenspektrum und den Ergebnissen von  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Messungen die Konstitution **13** zukommt<sup>\*)</sup>. Im Formelbild sind die Meßwerte ( $^{13}\text{C}$ -NMR in ppm;  $^{35}\text{Cl}$ -NQR in MHz, Werte in Klammern) zugeordnet.

<sup>9)</sup> W. Aten und K. H. Büchel, Z. Naturforsch. Teil B **25**, 961 (1970).

<sup>\*)</sup> Wir danken Herrn Dr. D. Wendisch für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen und Herrn Dr. H.-G. Fitzky für die  $^{35}\text{Cl}$ -NQR-Messungen. (Ing. Abt. AP).



Die „Dimerisierung“ von **4** in Abwesenheit von Maleinsäureanhydrid gelingt unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen nicht.

Bei Reaktionen mit Anilinen verhält sich **13** im Vergleich zu **4** und **7** sehr unterschiedlich. Während mit Anilin bzw. 4-Chloranilin mit den Hydrochloriden **7a** bzw. **7d** die gleichen Produkte erhalten werden wie mit **4** selbst, reagieren *o*-substituierte Aniline wie 2-Chloranilin, *o*-Toluidin bzw. 2-Chlor-5-(trifluormethyl)anilin mit **13** offenbar unter Erhaltung der „dimeren Grundstruktur“ zu Verbindungen bislang ungeklärter Konstitution der Summenformeln  $C_{18}H_9Cl_7N_6$ ,  $C_{20}H_{15}Cl_5N_5$  bzw.  $C_{20}H_7Cl_7F_6N_6$ .

## Experimenteller Teil

(Mitarbeit von A. Conte)

1. *Chlorierung von 1-Imidazolcarbonsäure-äthylester (1b) zu 2,4,5-Trichlor-1-imidazolcarbonsäure-dichloräthylester (3b)*: In eine Lösung von 28 g (0.2 mol) **1b**<sup>10)</sup> und 50 g Pyridin in absol. Tetrachlormethan wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren über ca. 5 h Chlor (Überschuß) eingeleitet. Anschließend wird noch 15 h gerührt, zuletzt bei Raumtemp. Man filtriert vom ausgeschiedenen Pyridin-hydrochlorid ab, dampft unter vermindertem Druck ein, nimmt den öligen Rückstand in Äther auf und filtriert. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt ein gelbes Öl zurück (32 g), das sich nur unter teilweiser Zersetzung i. Vak. destillieren läßt. Neben einem größeren Vorlauf (Sdp.  $45-60^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr) erhält man 16 g **3b** (25.6%), Sdp.  $60-65^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr. — IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$   $1770\text{ cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] 207, 282, 290 ( $\lg \epsilon = 4.36, 3.23, 3.21$ ).

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$  (312.4) Ber. C 23.1 H 1.0 Cl 56.8 N 9.0 Gef. C 23.6 H 1.2 Cl 56.3 N 8.4

2. *2,4,5-Trichlorimidazol (3a)*: 15.6 g (0.05 mol) **3b** werden unter Kühlung in eine Lösung von 10 g KOH in 100 ml 50proz. wäbr. Äthanol eingetragen. Nach 24stdg. Rühren wird mit konz. Salzsäure auf pH 1 eingestellt, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Der nach Abdampfen des Äthers verbleibende Kristallbrei wird durch Behandeln mit wenig Dichlormethan von anhaftendem Öl befreit. Schmp.  $191^{\circ}\text{C}$  (Aceton); Ausb. 3.5 g (40.7%). — IR:  $\nu_{\text{NH(asso.)}}$   $2500-3100\text{ cm}^{-1}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] 206, 221 ( $\lg \epsilon = 3.87, 3.85$ ).

$\text{C}_3\text{HCl}_3\text{N}_2$  (171.4) Ber. C 21.0 H 0.6 Cl 62.1 N 16.3 Gef. C 21.5 H 0.8 Cl 62.3 N 16.3

### 3. 2,2,4,5-Tetrachlor-2H-imidazol (4)

a) *Aus 1a-Hydrochlorid*: 68 g (1 mol) **1a** werden in 3 Liter absol. Tetrachlormethan suspendiert. Unter Rühren werden bei Raumtemp. während 5 h ca. 54 g Chlorwasserstoff-Gas eingeleitet, wobei die Innentemp. leicht ansteigt (ca.  $30^{\circ}\text{C}$ ). Anschließend wird zum Sieden erhitzt und während 40 h in der Siedehitze Chlor (Überschuß) eingeleitet. Dabei geht das gesamte Hydrochlorid in

<sup>10)</sup> H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **609**, 87 (1957).

Lösung. Das überschüss. Chlor wird mit einer Natriumhydroxidlösung abgefangen. Nach Abkühlung wird die Lösung über Natriumsulfat abfiltriert und i. Wasserstrahlvak. das Tetrachlormethan abgezogen. Es verbleibt ein öliges Rückstand, der zum Teil kristallisiert (180 g/87%). Das Rohprodukt wird i. Wasserstrahlvak. destilliert (Innentemp. max. 120°C). Das Destillat erstarrt in der im Eisbad gekühlten Vorlage zu farblosen Kristallen. Schmp. 85–87°C, Sdp. 70–76°C/12 Torr; Ausb. 146 g (71%). Sublimierbar in langen farblosen Kristallen. Die Substanz ist feuchtigkeitsempfindlich, jedoch unter Luftausschluß gut haltbar. – UV:  $\lambda_{\max} = 212 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.94$ ).

$\text{C}_3\text{Cl}_4\text{N}_2$  (205.9) Ber. C 17.5 Cl 68.9 N 13.6 Gef. C 17.9 Cl 68.7 N 13.3

b) *Aus 1a in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$* : In eine Suspension von 20.4 g (0.3 mol) **1a** und 0.5 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 450 ml absol. Tetrachlormethan wird bei 0–10°C 3 h trockenes Chlor eingeleitet. Dann wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen durch. Ausb. 18 g (29%).

c) *Aus 1a und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$* : 20.4 g (0.3 mol) **1a** werden in absol. Tetrachlormethan mit 135 g (1 mol) Sulfurylchlorid während 8 h zum Sieden erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels läßt sich aus dem Rückstand durch Sublimation **4** isolieren. Ausb. 15–20%.

d) *Aus 2*: In eine Suspension von 13 g (0.043 mol) **2** in 300 ml absol. Tetrachlormethan wird bei Siedetemp. 1 h trockenes Chlor eingeleitet. Dabei bilden sich Bromdämpfe. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert und das Filtrat bei 30°C i. Vak. eingedampft. Der hellgelbe, ölige Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen durch. Ausb. 8.4 g (95%).

e) *Aus 2 mit  $\text{Cl}_2$* : In eine Suspension von **2** in absol. Tetrachlormethan wird während 40 h in der Siedehitze Chlor (Überschuß) analog **3a**) eingeleitet. Aufarbeitung wie bei **3a**). Ausb. nach Destillation 70%.

f) *Aus 3a mit  $\text{Cl}_2$* : Analog der Vorschrift **3e**). Ausb. an Rohprodukt 90%, nach Destillation 75%.

#### 4. 2,4,5-Trichlorimidazol (**3a**) aus **4**

a) *Mit Schwefelwasserstoff*: Zu 20.6 g (0.1 mol) **4** in 200 ml absol. Acetonitril wird innerhalb von 30 min eine Lösung von 8 g Schwefelwasserstoff in 100 ml Acetonitril getropft. Nach 2stdg. Rühren – längere Reaktionszeiten begünstigen die Bildung von Nebenprodukten – wird abfiltriert und der Filtrückstand mit Methanol gewaschen. Die nach Einengen des Filtrats zurückgebliebenen gelblichen Kristalle löst man in der ausreichenden Menge Methanol, filtriert von Schwefel ab und fällt mit viel Wasser aus. Schmp. 191°C (Acetonitril); Ausb. 16.4 g (96%).

b) *Mit Jodwasserstoff*: Zu 30 ml 70proz. wäbr. Jodwasserstoffsäure werden 3.8 g (0.018 mol) **4** gegeben. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit einer wäbr. Lösung von Natriumthiosulfat und anschließend mit Wasser gewaschen. Ausb. 2.9 g (91%). Die Ausb. an **3a** verringert sich, wenn man eine verdünnte Jodwasserstoffsäurelösung benutzt, weil dann neben **3a** auch **5** entsteht.

c) *Mit  $\text{H}_2/\text{PtO}_2$* : Ein Gemisch von 2.06 g (0.01 mol) **4**, 0.1 g Platin(II)-oxid und 150 ml absol. Dioxan wird mit Wasserstoff 1 h im Hydrierungsapparat geschüttelt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Ausb. 1.7 g (99%).

d) *Mit Formamid*: 2.06 g (0.01 mol) **4** und 0.45 g (0.01 mol) Formamid in 25 ml absol. Tetrachlormethan werden gelinde  $\frac{1}{2}$  h erhitzt. In dem entweichenden Gasgemisch werden Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff nachgewiesen. Nach Abkühlen wird eingedampft. Schmp. 191°C (wäbr. Methanol); Ausb. 1.6 g (94%).

e) *Mit Aceton unter Belichtung*: Eine Lösung von 18 g (0.087 mol) **4** in 200 ml absol. Aceton wird 7 h bei Siedetemp. mit UV-Licht bestrahlt (Labortauchlampe TQ 150, Hanau Quarzlampen GmbH). Man dampft ein, nimmt den Rückstand in Äther auf, behandelt mit A-Kohle und dampft zur Trockne ein. Ausb. 14.4 g (96%).

f) *Mit Benzolsulfinsäure*: Eine Lösung von 7.2 g (0.035 mol) **4** und 5.0 g (0.035 mol) Benzolsulfinsäure in 100 ml absol. Äther wird 6 h zum Sieden erhitzt. Man dampft dann i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Natronlauge auf, entfärbt mit A-Kohle und säuert mit Essigsäure an. Ausb. 5.6 g (99%).

g) *Mit Phenylhydrazin*: Aus 10.3 g (0.05 mol) **4** und 16.4 g (0.15 mol) Phenylhydrazin in 200 ml Äther. Ausb. 7.9 g (92%).

h) *Mit HCl/FeCl<sub>3</sub>*: In eine Lösung von 2.06 g (0.01 mol) **4** und 0.2 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 150 ml absol. Äther wird unter Feuchtigkeitsausschluß über 4 h trockener Chlorwassertoff eingeleitet. Dabei entwickelt sich Chlor. Ausb. 1.46 g (85%).

i) *Mit Diphenylphosphin*: Zu einer Lösung von 2.06 g (0.01 mol) **4** in 25 ml absol. Tetrachlormethan werden innerhalb von 30 min unter Stickstoff 1.8 g (0.01 mol) Diphenylphosphin getropft. Das ausgefallene **3a** wird abfiltriert. Ausb. 1.51 g (88%).

Das Filtrat wird nach Zugabe von weiteren 1.8 g Diphenylphosphin 4 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Ohne das empfindliche Tetraphenyldiphosphin zu isolieren, werden 0.6 g Schwefel zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 8 h erhitzt. Nach Eindampfen erhält man 2.5 g (50%) Tetraphenyldiphosphin-disulfid<sup>6)</sup>, Schmp. 168°C (Äthanol/Wasser).

j) *Mit Thiophenol*: In eine Lösung von 61.8 g (0.3 mol) **4** in 500 ml absol. Benzol werden unter Außenkühlung mit Eiswasser 99 g (0.9 mol) Thiophenol eingerührt. Nach 3 h werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen, um das Diphenyldisulfid zu entfernen. Ausb. 46.8 g (91%). Bei längerem Stehenlassen des Filtrats kristallisiert noch 2,4,5-Tris(phenylthio)imidazol (**10c**) aus. Schmp. 140–141°C (Benzol/n-Hexan); Ausb. 8.3 g (7%).

Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man Diphenyldisulfid. Schmp. 61°C (Äthanol); Ausb. 40.0 g (40.7%).

### 5. Alkylierung und Acetylierung von **3a**

a) *2,4,5-Trichlor-1-methylimidazol (3c)*: Zu einem Gemisch von 8.57 g (0.05 mol) **3a** und 2.8 g (0.05 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol werden 7 g (0.05 mol) Methyljodid gegeben. Nach 48 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird gelinde auf dem Wasserbad erhitzt und dann eingedampft. Schmp. 75–76°C (wäbr. Methanol); Ausb. 8.5 g (91%).

$C_4H_3Cl_3N_2$  (185.4) Ber. C 25.9 H 1.6 N 15.1 Gef. C 26.3 H 1.6 N 15.0

b) *1-Äthyl-2,4,5-trichlorimidazol (3d)*: Wie unter 5a) beschrieben mit Äthyljodid. Hellgelbes Öl, Sdp. 53°C/0.05 Torr; Ausb. 85%.

$C_5H_5Cl_3N_2$  (199.5) Ber. C 30.1 H 2.5 N 14.1 Gef. C 30.4 H 2.6 N 13.9

c) *1-Allyl-2,4,5-trichlorimidazol (3e)*: Wie unter 5a) beschrieben mit Allylbromid. Hellgelbes Öl, Sdp. 63°C/0.05 Torr; Ausb. 90%.

d) *2,4,5-Trichlor-1-(4-chlorphenylsulfonyl)imidazol (3f)*: 6.8 g (0.04 mol) **3a** und 4 g Natriumäthylat werden in 120 ml Acetonitril 24 h gerührt. Anschließend wird filtriert, 9.0 g (0.043 mol) 4-Chlorbenzolsulfonylchlorid werden zum Filtrat gegeben und nochmals 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird Natriumchlorid abfiltriert und i. Vak. eingengt. Farblose Kristalle, Schmp. 158°C (Zers.; viel n-Hexan); Ausb. 9.7 g (70%). — UV:  $\lambda_{\max}$  = 200, 230 nm ( $\lg \epsilon$  = 4.54, 4.24).

$C_9H_4Cl_4N_2O_2S$  (346.1) Ber. C 31.2 H 1.2 N 8.1 S 9.3 Gef. C 31.3 H 1.4 N 8.0 S 8.9

e) 1-Benzoyl-2,4,5-trichlorimidazol (3g): Wie unter 5d) mit Benzoylchlorid. Schmp. 118–120 °C, farblose Kristalle (n-Hexan); Ausb. 70% — IR:  $\nu_{C=O} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ .

$C_{10}H_5Cl_3N_2O$  (275.5) Ber. C 43.6 H 1.8 N 10.2 Gef. C 43.2 H 2.0 N 10.3

#### 6. Parabansäure (5) aus 4

a) Eine Suspension von 20.6 g (0.1 mol) 4 in 80 ml Tetrachlormethan wird mit 3.2 g (0.1 mol) absol. Methanol  $\frac{1}{2}$  h auf 50 °C erhitzt. Dabei entwickeln sich HCl und Methylchlorid, das in einer Kühlfalle isoliert werden kann. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch Anreiben mit n-Hexan kristallisiert. Schmp. 242 °C; Ausb. 10.3 g (90%).

$C_3H_2N_2O_3$  (114.1) Ber. C 31.6 H 1.8 N 24.6 Gef. C 31.8 H 2.0 N 24.5

Analog verläuft die Umsetzung von 4 mit Äthanol, Propyl- und Isopropylalkohol (Ausb. 88.9 bzw. 90%). Arbeitet man in Abwesenheit eines Lösungsmittels, so gibt man die Alkohole tropfenweise zu 4.

b) Ein Gemisch aus 2.06 g (0.01 mol) 4 und 20 ml Wasser wird 15 min bei 50–60 °C gerührt. Anschließend wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst. Ausb. 1.1 g (95%).

c) Zu einer Suspension von 7.4 g (0.036 mol) 4 in 60 ml absol. Xylol werden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß 4.96 g (0.08 mol) über  $P_2O_5$  frisch destillierte Essigsäure gegeben. Bei Raumtemp. tritt keine Reaktion ein. Das Reaktionsgemisch wird 4 h auf 95–100 °C und 1 h auf 100–115 °C erhitzt und dann das gebildete Acetylchlorid (im Destillat charakterisiert als Acetanilid; Schmp. 115 °C, Ausb. 100%) und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 3.8 g (92%) 5.

Analog verläuft die Umsetzung von 4 mit Ameisensäure. Ausb. 83%.

7. 2,4,5-Triaminoimidazol (6), Monohydrat: Zu 100 ml flüssigem Ammoniak werden bei –60 °C unter Rühren innerhalb von 90 min 20.6 g (0.1 mol) 4 in 750 ml absol. Äther getropft. Es wird über Nacht weitergerührt und dann filtriert. Das Filtrat liefert nach Eindampfen 1.0 g (5.8%) 3a. Der aus Ammoniumchlorid und 6 bestehende Filtrerrückstand wird mit wenig Wasser versetzt und filtriert. Das zurückbleibende 6-Monohydrat wird mit Äthanol gewaschen, schnell i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet und analysiert. Ausb. 10.4 g (80%). Es ist eine amorphe unschmelzbare Substanz, unlöslich in organischen Lösungsmitteln und wenig löslich in Wasser. Bei längerem Aufbewahren tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak ein.

$C_3H_7N_5 \cdot H_2O$  (131.1) Ber. C 27.5 H 6.9 N 53.4 Gef. C 27.8 H 5.6 N 53.5

6-Pikrat: Aus 6-Monohydrat und Pikrinsäure in wäbr. Äthanol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak.

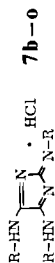
$[C_3H_8N_5]C_7H_7N_3O_7$  (342.2) Ber. C 31.6 H 2.9 N 32.8 Gef. C 32.0 H 2.8 N 33.1

8. Abbau von 6 zu Guanidin: 2.8 g des Gemisches aus 6 und Ammoniumchlorid werden mit 50 ml 25proz. Ammoniumhydroxid auf dem Wasserbad 50 min erhitzt. Nach Entfärben mit A-Kohle wird i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und mit einer äthanolischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Die gelben Kristalle werden abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Schmp. 316 °C. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe von Guanidin-pikrat überein.

#### 9. 4,5-Bis(arylamino)-2-arylimino-2H-imidazol-hydrochloride 7

a) 4,5-Dianilin-2-phenylimino-2H-imidazol-hydrochlorid (7a) (Allgemeine Vorschrift): Zu einer Lösung von 2.3 g (0.011 mol) 4 in 100 ml absol. Äther werden innerhalb von 30 min unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6.2 g (0.066 mol) trockenes Anilin getropft. Der Niederschlag wird

Tab. 3. 4,5-Bis(arylamino)-2-arylimino-2H-imidazol-hydrochloride



7	R	-2H-imidazolhydrochlorid	Schmp. °C (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N Cl
b	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis(2-chloranilino)- 2-(2-chlorphenylimino)-	212 (65)	[C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (479.2)	Ber. 52.7 3.1 14.6 29.6 Gef. 50.3 3.7 13.0 29.6
c	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis(3-chloranilino)- 2-(3-chlorphenylimino)-	240–244 (86)	[C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (479.2)	Ber. 52.7 3.1 14.6 29.6 Gef. 52.2 3.7 14.5 28.3
d	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis(4-chloranilino)- 2-(4-chlorphenylimino)-	304–308 (90)	[C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (479.2)	Ber. 52.7 3.1 14.6 29.6 Gef. 51.4 3.8 14.4 28.4
e	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis( <i>m</i> -toluidino)- 2-(3-methylphenylimino)-	231–233 (93)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (417.9)	Ber. 69.0 5.8 16.7 8.5 Gef. 68.6 6.3 16.4 9.4
f	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis( <i>p</i> -toluidino)- 2-(4-methylphenylimino)-	294–297 (93)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (417.9)	Ber. 69.0 5.8 16.7 8.5 Gef. 68.8 6.1 16.8 9.1
g	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis( <i>o</i> -anisidino)- 2-(2-methoxyphenylimino)-	228–230 (85)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ]Cl (466.0)	Ber. 61.8 5.2 15.0 7.6 Gef. 61.5 5.3 15.2 7.1
h	3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis( <i>m</i> -anisidino)- 2-(3-methoxyphenylimino)-	153–160 (85)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ]Cl (466.0)	Ber. 61.8 5.2 15.0 7.6 Gef. 60.5 5.4 14.5 7.2
i	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis( <i>p</i> -anisidino)- 2-(4-methoxyphenylimino)-	240–242 (85)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> ]Cl (466.0)	Ber. 61.8 5.2 15.0 7.6 Gef. 60.1 4.9 14.8 7.5
j	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5-Bis(4-äthoxycarbonylanilino)- 2-(4-äthoxycarbonylphenylimino)-	226–236 (91)	[C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ]Cl (592.1)	Ber. 60.9 5.1 11.8 6.0 Gef. 58.7 5.4 11.7 5.0
k	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4,5-Bis(2,5-dimethylanilino)- 2-(2,5-dimethylphenylimino)-	224–230 (80)	[C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (460.0)	Ber. 70.5 6.6 15.2 7.7 Gef. 69.1 6.0 15.3 8.6
l	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4,5-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)anilino]- 2-[3,5-bis(trifluormethyl)phenylimino]-	240–255 (83)	[C <sub>27</sub> H <sub>12</sub> F <sub>18</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (783.9)	Ber. 41.3 1.5 8.9 4.5 Gef. 41.3 2.1 9.1 4.2
m	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	4,5-Bis(1-naphthylamino)- 2-(1-naphthylimino)-	206–216 (71)	[C <sub>33</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (526.1)	Ber. 75.4 4.6 13.3 6.7 Gef. 75.8 5.0 13.5 4.0
n	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	4,5-Bis(benzylamino)- 2-(benzylimino)-	186–190 (76)	[C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (417.9)	Ber. 69.0 5.8 16.7 8.5 Gef. 68.3 5.6 17.7 8.0
o	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	4,5-Bis(cyclohexylamino)- 2-(cyclohexylimino)-	253–254 (87)	[C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> N <sub>5</sub> ]Cl (394.0)	Ber. 64.0 9.2 17.8 9.0 Gef. 63.1 8.7 18.2 8.8

abgesaugt, mit Äther gewaschen, im Mörser mit Wasser zermahlen und abfiltriert. Gelbe Kristalle, Schmp. 264–266°C (Methanol), Ausb. 3.3 g (80%).

$C_{21}H_{18}ClN_5$  (375.9) Ber. C 67.2 H 4.8 Cl 9.4 N 18.6 Gef. C 67.0 H 4.6 Cl 9.2 N 18.6

Analog werden die in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

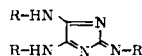
#### 10. 4,5-Bis(arylamino)-2-arylimino-2H-imidazole 8

a) 4,5-Dianilino-2-phenylimino-2H-imidazol (8a) (Allgemeine Vorschrift): Zu einer Suspension von 3.75 g (0.01 mol) 7a in heißem Äthanol werden 10 ml 8proz. Natronlauge und dann soviel Äthanol gegeben, bis die Lösung klar ist. Nach Behandeln mit A-Kohle wird filtriert und das Filtrat mit verd. Essigsäure neutralisiert. Durch Verdünnen mit Wasser fallen gelbe Kristalle aus. Schmp. 171°C (Aceton/n-Hexan), Ausb. 3.3 g (97%).

$C_{21}H_{17}N_5$  (339.4) Ber. C 74.3 H 5.1 N 20.6 Gef. C 73.8 H 5.5 N 20.3

Analog werden die in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen hergestellt.

Tab. 4. 4,5-Bis(arylamino)-2-arylimino-2H-imidazole 8  
(systematische Namen wie in Tab. 3 ohne „-hydrochlorid“)



8	R	Schmp. °C (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
				C	H	N	Cl
b	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	170 (90)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (442.8)	Ber. 57.0 Gef. 56.9	3.2 3.4	15.8 15.8	24.0 24.0
c	3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	164–165 (90)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (442.8)	Ber. 57.0 Gef. 56.0	3.2 4.1	15.8 15.9	24.0 23.3
d	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	243 (88)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>5</sub> (442.8)	Ber. 57.0 Gef. 56.9	3.2 3.4	15.8 16.0	24.0 24.0
e	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	143 (95)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (381.5)	Ber. 75.6 Gef. 74.8	6.1 6.2	18.3 18.5	—
f	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	192 (90)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (381.5)	Ber. 75.6 Gef. 75.2	6.1 6.1	18.3 18.1	—
g	2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	179 (87)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (429.5)	Ber. 67.1 Gef. 66.5	5.4 5.6	16.3 16.4	—
h	3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91–97 (88)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (429.5)	Ber. 67.1 Gef. 66.1	5.4 5.4	16.3 16.4	—
i	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	158–160 (86)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> (429.5)	Ber. 67.1 Gef. 66.7	5.4 5.3	16.3 16.8	—
j	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	213 (90)	C <sub>30</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (555.6)	Ber. 64.9 Gef. 64.8	5.3 5.6	12.6 12.5	—
k	2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	178–180 (90)	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> N <sub>5</sub> (423.5)	Ber. 76.6 Gef. 75.6	6.9 6.8	16.5 16.5	—
l	3,5-(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	175–186 (80)	C <sub>27</sub> H <sub>11</sub> F <sub>18</sub> N <sub>5</sub> (747.5)	Ber. 43.4 Gef. 42.2	1.5 2.0	9.4 9.7	—
p	2,4,5-Cl <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	298 (85)	C <sub>21</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>9</sub> N <sub>5</sub> (649.4)	Ber. 38.9 Gef. 39.1	1.2 2.3	10.8 10.9	49.1 47.3
q	2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	145–149 (92)	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> (381.5)	Ber. 75.6 Gef. 75.6	6.1 6.3	18.3 17.6	—
r	2-CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	154–160 (85)	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> (513.5)	Ber. 63.1 Gef. 63.7	4.5 4.5	13.6 13.5	—
s	2-Cl-5-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	249 (87)	C <sub>24</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>9</sub> N <sub>5</sub> (646.8)	Ber. 44.6 Gef. 43.6	1.7 2.6	10.8 11.1	16.4 16.2

b) *Benzolsulfinat von 8a*: Eine Äther-Lösung von 2.7 g (0.08 mol) **8a** wird mit 1.13 g (0.08 mol) Benzolsulfinsäure in 20 ml Äther vermischt. Die beim Stehenlassen ausgefallenen orangenen Kristalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Schmp. 157–158°C, Ausb. 3.7 g (96%).

$[\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_5]\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$  (481.6) Ber. C 67.4 H 4.8 N 14.5 Gef. C 66.7 H 4.8 N 14.7

11. *Abbau von 8a zu Phenylguanidin*: Ein Gemisch von 10 g (0.026 mol) **8a**, 16.7 g (0.3 mol) Kaliumhydroxid und 70 ml Wasser wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird mit Äther extrahiert, getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert. Man erhält 1.2 g Anilin, Sdp. 184°C; Ausb. 25%. Die wäbr. Phase wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, der feste Rückstand mehrmals mit heißem Äther extrahiert, der Auszug getrocknet und eingengt. Aus Benzol/n-Hexan 2.0 g (57%) Phenylguanidin vom Schmp. 67–68°C.

12. *2,4,5-Tris(alkylthio)imidazol-hydrochloride 9*

a) *2,4,5-Tris(methylthio)imidazol-hydrochlorid (9a)*: Zu einer Lösung von 64 g (0.31 mol) **4** in 450 ml absol. Äther werden bei –25°C unter Rühren während 1 h 74.5 g (1.55 mol) Methanthiol eingeleitet. Man läßt die Temp. über Nacht auf 20°C steigen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Nach Lösen in Methanol, Entfärben mit A-Kohle in der Kälte und Ausfällen mit Äther Schmp. 171°C (Zers.); Ausb. 60 g (80%).

$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}_3]\text{Cl}$  (242.8) Ber. C 29.7 H 4.6 N 11.5 Gef. C 29.8 H 4.6 N 11.8

b) *2,4,5-Tris(äthylthio)imidazol-hydrochlorid (9b)*: Wie vorstehend mit Äthanthiol; Schmp. 104–105°C; Ausb. 83%.

$[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_3]\text{Cl}$  (284.8) Ber. C 37.9 H 6.0 N 9.8 Gef. C 37.5 H 6.2 N 9.9

13. a) *2,4,5-Tris(methylthio)imidazol (10a)*: Die Lösung von 2.4 g (0.01 mol) **9a** in 50 ml 2proz. Natronlauge wird mit A-Kohle in der Kälte entfärbt und mit verd. Essigsäure neutralisiert. Die beim Stehenlassen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Schmp. 126–127°C (Ligroin); Ausb. 1.9 g (92%).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$  (206.4) Ber. C 34.9 H 4.9 N 13.6 Gef. C 34.7 H 5.3 N 13.8

b) *2,4,5-Tris(äthylthio)imidazol (10b)*: Wie vorstehend aus **9b**. Farblose Kristalle, Schmp. 92–93°C; Ausb. 95%.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_3$  (248.4) Ber. C 43.5 H 6.5 N 11.3 Gef. C 43.8 H 6.2 N 11.5

14. a) *2,4,5-Tris(methylsulfonyl)imidazol (11a)*: Zu einer Lösung von 7.5 g (0.031 mol) **9a** in 140 ml Eisessig werden bei 16–18°C während  $\frac{1}{2}$  h unter Rühren 20.4 ml 30proz. Wasserstoffperoxid getropft. Nach 60 h wird eingengt. Farblose Kristalle, Schmp. 295–296°C (Äthanol); Ausb. 8.4 g (90%).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$  (302.3) Ber. C 23.8 H 3.3 N 9.3 Gef. C 24.2 H 3.4 N 9.6

b) *2,4,5-Tris(äthylsulfonyl)imidazol (11b)*: Wie vorstehend aus **9b**. Farblose Kristalle, Schmp. 227–228°C; Ausb. 92%.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3$  (344.4) Ber. C 31.4 H 4.7 N 8.1 Gef. C 31.9 H 4.7 N 8.0

15. a) *Oxidation von 9b zu Parabansäure (5)*: Zu 8.9 g (0.031 mol) **9b** in 50 ml Wasser werden innerhalb 1 h bei Raumtemp. 50 ml Salpetersäure ( $d = 1.40$ ) getropft. Es wird über Nacht weitergerührt und dann i. Vak. eingedampft. Durch Anreiben des Rückstandes mit Äther wird in quantitativer Ausb. **5** (Schmp. 242°C, Zers.) gewonnen. Die Oxidation von **9a** führt unter den gleichen Bedingungen ebenfalls zu **5**.

b) In eine Lösung von 2.85 g (0.01 mol) **9b** in 20 ml Wasser wird 20 min bei Raumtemp. Chlor eingeleitet und anschließend i. Vak. eingedampft. Schmp. 242°C (Zers.); Ausb. 1.1 g (96%).

16. *Chlorierung von 9b zu 4*: In eine Suspension von 2.8 g (0.01 mol) **9b** in 15 ml absol. Tetrachlormethan wird bei Raumtemp. trockenes Chlor (20 min) eingeleitet. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Schmp. 86°C; Ausb. 1.8 g (87%).

17. *2,4,5-Trichlorimidazol (3a) aus 9b*: 8.9 g (0.031 mol) **9b** werden mit 150 ml 37proz. Salzsäure 4 h zum Sieden erhitzt. Dann wird noch heiß durch eine Glasfritte filtriert, mit Wasser verdünnt und stehengelassen. Schmp. 191°C (Benzol); Ausb. 5.0 g (94%).

18. *2,4,5-Tribromimidazol (2) aus 9b*: 8.9 g (0.031 mol) **9b**, 30 g Brom, 0.1 g Eisenspäne und 100 ml Chloroform werden 8 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird eingedampft, die Lösung des Rückstands in Natronlauge filtriert und mit verd. Essigsäure angesäuert. Schmp. 224°C (Benzol); Ausb. 8.0 g (85%).

19. *2,2,5-Trichlor-2H-imidazol-4-carbonitril (12)*: Ein Gemisch von 20.6 g (0.1 mol) **4**, 44.7 g (0.5 mol) wasserfreiem Kupfer(I)-cyanid und 230 ml absol. Xylol wird ca. 30 h auf 110–120°C erhitzt. Nach Erkalten wird filtriert und der braune Rückstand mehrfach mit Äther gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit A-Kohle geschüttelt, filtriert, i. Vak. eingeengt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Schmp. 114–115°C (n-Hexan); Ausb. 7.9 g (40%).

$C_4Cl_3N_3$  (196.3) Ber. C 24.4 Cl 54.2 N 21.4 Gef. C 25.2 Cl 52.6 N 20.9

20. *2,2,5-Trichlor-4-(2,2,4,5,5-pentachlor-3-imidazolin-1-yl)-2H-imidazol (13)*: Ein Gemisch aus 41 g (0.2 mol) **4** und 41 g (0.42 mol) Maleinsäureanhydrid wird im Einschmelzrohr 7 h auf 100°C erhitzt. Danach wird unter Zusatz von 1 Liter absol. Ligroin zum Sieden erhitzt, wobei sich das Maleinsäureanhydrid als Öl abscheidet. Man läßt die Lösung abkühlen, dekantiert vom Maleinsäureanhydrid und dampft zur Trockne ein. Schmp. 149–150°C (Leichtbenzin); Ausb. 38 g (92%).

$C_6Cl_8N_4$  (411.7) Ber. C 17.5 Cl 68.9 N 13.6 Gef. C 17.5 Cl 69.5 N 14.0

#### 21. Reaktionen von 13 mit Anilinen

a) **7a**: Zu einer Lösung von 10.3 g (0.025 mol) **13** in 200 ml absol. Äther wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei –20°C eine Lösung von 32.5 g (0.35 mol) Anilin in 50 ml absol. Äther getropft. Anschließend läßt man 20 h bei Raumtemp. rühren. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, im Mörser mit Wasser zermahlen und abgesaugt. Gelbe Kristalle; Schmp. 264–266°C; Ausb. 14.8 g (79%).

b) **7d**: Analog mit 4-Chloranilin. Schmp. 304–308°C; Ausb. 85%.

c) *Unbekannte Verbindung*  $C_{18}H_9Cl_7N_6$ : Wie unter a) beschrieben aus 10.3 g (0.025 mol) **13** und 44.7 g (0.35 mol) 2-Chloranilin. Schmp. 216°C (Cyclohexan); Ausb. 7.2 g (52%).

$C_{18}H_9Cl_7N_6$  (557.4) Ber. C 38.8 H 1.6 Cl 44.5 N 15.1 Gef. C 39.1 H 2.1 Cl 44.3 N 14.9

d) *Unbekannte Verbindung*  $C_{20}H_{15}Cl_5N_6$ : Wie unter a) mit o-Toluidin. Schmp. 200°C (Cyclohexan); Ausb. 65%.

$C_{20}H_{15}Cl_5N_6$  (516.7) Ber. C 46.5 H 2.9 Cl 34.3 N 16.3 Gef. C 46.6 H 3.0 Cl 34.4 N 16.3

e) *Unbekannte Verbindung*  $C_{20}H_7Cl_7F_6N_6$ : Wie unter a) mit 2-Chlor-5-(trifluormethyl)anilin. Schmp. 264°C (Benzol); Ausb. 40%.

$C_{20}H_7Cl_7F_6N_6$  (693.5) Ber. C 34.6 H 1.0 Cl 35.8 N 12.1

Gef. C 33.8 H 1.8 Cl 35.5 N 12.1

Die unter 21c–e) hergestellten Verbindungen zersetzen sich bei längerem Aufbewahren unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.