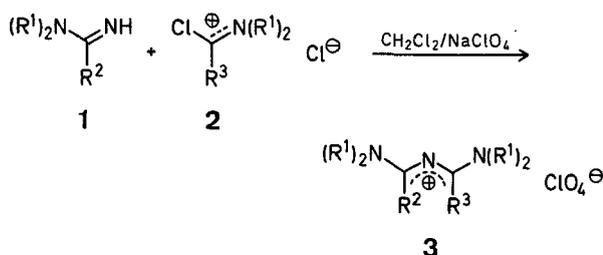


2-Azavinamidinium-Salze und ihre Umwandlung in Dialkylamino-thiazole und -imidazole

R. GOMPPER*, C. S. SCHNEIDER

Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-8000 München 2

Die Reaktionen von 2-Azavinamidinium-Salzen^{1,2,3} sind bislang nur wenig untersucht worden. Eine allgemein anwendbare Synthese für **3** (s. Tabelle 1) besteht in der Umsetzung von Amidinen und Guanidinen **1** mit Amid- und Harnstoffchloriden **2**.



Die Umsetzung der Perchlorate **3** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak liefert die Thiazole **4** (vgl. dazu die Bildung von 5-Acylthiazolen aus 1-Chloro-2-aza-propen-iminium-Salzen und α -Mercaptocarbonyl-Verbindungen⁴) und die Imidazole **5** in guten Ausbeuten (s. Tabelle 2).

Tabelle 1. 2-Azavinamidiniumperchlorate **3** [$R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$]

Produkt	R^3	Ausbeute [%]	F	Summenformel ^a
3a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	93	193–194 ^{ab}	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClN}_5\text{O}_4$ (313.8)
3b	C_6H_5	59	93–94°	$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_4$ (346.8)
3c	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	71	96–97°	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClN}_4\text{O}_4$ (326.8)
3d	SCH_3	85	98–99°	$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_4\text{S}$ (316.8)
3e	SC_2H_5	93	91–93°	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ClN}_4\text{O}_4$ (305.2)
3f	Cl	58	105–106°	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (305.2)

^a Alle Verbindungen gaben zufriedenstellende C,H-Mikroanalysen (C ± 0.37 , H ± 0.17); Ausnahmen **3c**, C -0.55 ; **3a**, H -1.08 .

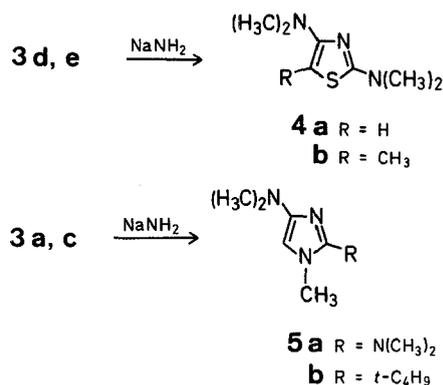
^b Lit.³ F: 189–190°.

Tabelle 2. Thiazole **4** und Imidazole **5**

Produkt	R	Ausbeute [%]	Kp/ 10^{-3} mbar	Summenformel ^a
4a	H	68	80°	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$ (171.2)
4b	CH_3	65	84°	$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (185.2)
5a	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	60	70°	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_4$ (168.2)
5b	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	65	65°	— ^b

^a Alle Verbindungen gaben zufriedenstellende C,H-Mikroanalysen (C ± 0.55 , H ± 0.33); **4a**, S -0.31 .

^b $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (181.3); M.S.: $m/e = 181$ (M⁺).



Bei **4** und besonders bei **5** handelt es sich um sehr reaktionsfreudige Verbindungen; **5a** ist außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

N,N-Dimethyl- (1-*t*-butyl-3,3-bis-[dimethylamino]-2-aza-2-propenyliden)-ammoniumperchlorat (**3c**):

Zu *N,N*-Dimethyl-trimethylacetamidchlorid (6.23 g, 33 mmol), gelöst in Dichlormethan (50 ml), wird die Lösung von Tetramethylguanidin (7.79 g, 66 mmol) in Ether (50 ml) unter Rühren zuge tropft und die Mischung 1 h lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und dann eine gesättigte wäßrige Natriumperchlorat-Lösung zugegeben; farblose Plättchen (aus Ethanol); Ausbeute: 71%.

2,4-Bis-[dimethylamino]-1-methyl-imidazol (**5a**):

Zur Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak (200 ml), hergestellt mit 3.91 g (170 mmol) Natrium, wird portionsweise **3a** (10.7 g, 34 mmol) unter kräftigem Rühren gegeben. Nach 45 min gibt man *n*-Pentan (150 ml), gesättigt mit Stickstoff, zu dem Gemisch und erwärmt schwach mit einem Fön, bis nach etwa 1 h, der Ammoniak verdampft ist. Die Pentan-Lösung wird dekantiert, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert; hellgelbe Flüssigkeit; Ausbeute: 3.4 g (60%).

Eingang: 29. Juni 1978

(ergänzte Fassung: 10. November 1978)

¹ I. Hechenbleikner, *U. S. Patent* 2768204 (1956); American Cyanamid Co.; *C. A.* **51**, 16544 (1957).

² (a) Z. Janousek, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **85**, 90 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 74 (1973).

(b) F. Towac, *Dissertation*, Universität München 1975.

³ Vgl. R. Merenyi in: *Iminium Salts in Organic Chemistry*, H. Böhme, H. G. Viehe, Eds., John Wiley & Sons, New York, 1976, p. 48.

⁴ J. Liebscher, H. Hartmann, *Synthesis* **1976**, 403.

0039-7881/79/0332-0216 \$ 03.00

© 1979 Georg Thieme Publishers