

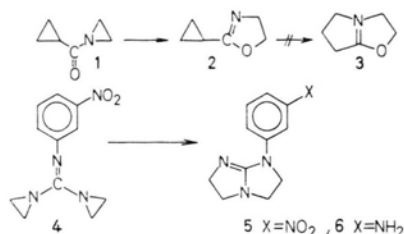
## Umlagerungen von Heteroanalogen des 1.1-Dicyclopropyläthylens; ein neuer Zugang zum Tetrahydro-1-H-imidazo[1.2-a]imidazolsystem

ECKEHARD V. DEHMLOW und H.-J. WESTENDORF  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
Berlin

(Z. Naturforsch. 25 b, 1191 [1970]; eingegangen am 8. Juli 1970)

Thermische Umlagerungen von Vinylcyclopropenen<sup>1</sup>, Cyclopropanaldehyden und Cyclopropanketoniminen<sup>2</sup> sind wohlbekannt. Ebenso sind durch Säure oder Nucleophile katalysierte sowie rein thermische Umlagerungen von Acylaziridinen in 2-Alkyl- $\Delta^2$ -oxazoline gut untersucht<sup>3</sup>. 1.1-Dicyclopropyläthylen speziell geht thermisch zunächst in 1-Cyclopropylcyclopenten-(1) über, das seinerseits Bicyclo[3.3.0]-octen-(1) liefert<sup>4</sup>. Es interessiert, ob Heteroanaloga ähnliche Reaktionen eingehen würden.

Cyclopropancarbonsäureaziridid (**1**)<sup>5</sup> ging beim Kochen in Dioxan in 2-Cyclopropyl- $\Delta^2$ -oxazolin (**2**) über<sup>6</sup>. **2** verharzt beim Erhitzen auf ca. 220°. Die Verbindung konnte weder thermisch in Substanz oder in Lösung, noch Lewis-Säure-katalysiert in **3** umgelagert werden. Ebenso wie aus **1** wurde bei der Lithiumaluminiumhydridreduktion von **2** nach saurer Aufarbeitung Cyclopropanaldehyd erhalten.



Bei der Umsetzung von 3-Nitrophenylisocyanidchlorid<sup>7</sup> mit Aziridin wurde 1.2-Diäthylen-3-[3'-nitrophenyl]-guanidin (**4**)<sup>8</sup> erhalten. Während wir keine thermische Umlagerung von **4** beobachteten, gelang die Natriumjodid-katalysierte Isomerisierung zu 1-[3'-Nitrophenyl]-2,3,5,6-tetrahydro-1H-imidazo[1.2-a]imidazol (**5**) bereits beim Kochen in Aceton<sup>9</sup>. Eine Aziridinylimidazolin-Zwischenstufe konnte auch unter anderen Reaktionsbedingungen nicht gefaßt werden. Das substituierte Guanidinsystem von **5** ist sowohl gegen Reduktion als auch gegen Oxydation recht beständig. So wurde mit Lithiumalanat in siedendem THF nur die Nitrogruppe reduziert; es entstand **6**<sup>10</sup>. Mehrtägige Einwirkung von Quecksilberacetat in Eisessig-Wasser bei 100° vermochte nicht, **5** zum Imidazo-imidazol zu dehydrieren.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, für das Isocyanidhalogenid.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. DEHMLOW, Organ.-Chem. Institut d. Techn. Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115.

<sup>1</sup> Übersicht bei W. v. E. DOERING u. W. R. ROTH, *Angew. Chem.* **75**, 27 [1963].

<sup>2</sup> Übersicht bei R. BRESLOW, in: *Molecular Rearrangements*, part 1, S. 233; ed. by P. DE MAYO, Interscience Publ., New York, London 1963.

<sup>3</sup> Übersicht bei W. HEINE, *Angew. Chem.* **74**, 772 [1962].

<sup>4</sup> A. D. KETLEY u. J. L. McCLANAHAN, *J. org. Chemistry* **30**, 940 [1965].

<sup>5</sup> H. C. BROWN u. A. TSUKAMOTO, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2016 [1961].

<sup>6</sup> Sdp.<sub>19</sub> 87°, Ausbeute 60%, C ber. 64,84, gef. 65,06; H ber. 8,16, gef. 8,11; N ber. 12,60, gef. 12,97; IR 1678 cm<sup>-1</sup>.

<sup>7</sup> E. KÜHLE, B. ANDERS u. G. ZUMACH, *Angew. Chem.* **79**, 663 [1967].

<sup>8</sup> Schmp. 78° (aus Äther-Petroläther), 74% Ausbeute, C ber. 56,89, gef. 56,41; H ber. 5,21, gef. 5,28; N ber. 24,13, gef. 24,05; IR 1640 cm<sup>-1</sup>, NMR: m 2,18, m 2,65, s 7,67, s 7,90  $\tau$  im Verhältnis 2 : 2 : 4 : 4.

<sup>9</sup> Schmp. 144°, Ausbeute 72%, C ber. 56,89, gef. 56,41; H ber. 5,21, gef. 5,18; N ber. 24,13, gef. 24,18; IR 1660, 1610, 1540, 1355 cm<sup>-1</sup>, NMR: gesättigter Bereich m 5,75–5,95 und m 6,64–6,94  $\tau$  je 4 Protonen.

<sup>10</sup> Schmp. 260° (Zers.), C ber. 65,34, gef. 65,38; H ber. 6,93, gef. 6,68; N ber. 27,72, gef. 27,66; IR 3360 (breit), 1650, 1600 cm<sup>-1</sup>.