Synthese und Reaktionen von 1,2,4,5-Tetramethylimidazol; die Kristallstruktur von Pentamethylimidazolium-iodid

Synthesis and Reactions of 1,2,4,5-Tetramethylimidazole;
the Crystal Structure of Pentamethylimidazolium Iodide

Norbert Kuhn*, Gerald Henkel und Jörg Kreutzberg

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstraße 1,
D-W-4100 Duisburg 1

Herrn Prof. Dr. Peter Sartori zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 1706–1712 (1991); eingegangen am 31. Mai 1991

1,2,4,5-Tetramethylimidazole Derivatives, Synthesis, X-Ray

1,2,4,5-Tetramethylimidazole (**3**) is obtained by metalation of 2,4,5-trimethylimidazole (**2**) with sodium in liquid ammonia and subsequent addition of methyl iodide. **3** reacts with Lewis acids to form the compounds $\text{Me}_4\text{C}_3\text{N}_2 \cdot \text{BH}_3$ (**8**) and $\text{Me}_4\text{C}_3\text{N}_2 \cdot \text{E}^+$ (**4**, **5**, **7**, **10**; E = Me, H, SiMe_3 , C(O)Me). The X-ray structure reveals the ionic nature of pentamethylimidazolium iodide (**4**) in the solid state.

Einleitung

1,2,4,5-Tetramethylimidazol hält in der Gruppe der methylierten Diazole bezüglich seiner Stickstoff-Basizität die Spitzenstellung [1, 2]; dennoch sind Angaben in Fachpublikationen nur selten zu finden [2–5]. Dies mag mit Schwierigkeiten bei der Synthese der kommerziell mittlerweile nicht mehr erhältlichen Verbindung zusammenhängen, da die Kondensation von Diacetyl und Methylamin in Gegenwart von Acetaldehyd [6, 7] nur ungenügende Resultate liefert und sich die schrittweise Methylierung von 2,4-Dimethylimidazol mit Methanol an Al_2O_3 bei hohen Temperaturen [8] im Labormaßstab mit konventioneller Ausstattung schlecht durchführen läßt. In Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Koordination Stickstoff-haltiger Heterozyklen an Metallzentren [9–12] haben wir eine einfache Laborsynthese entwickelt.

Synthese von 1,2,4,5-Tetramethylimidazol

Die N-Alkylierung von Imidazolen gilt trotz der gegenüber Pyridinen reduzierten Basizität als unproblematisch [13]. Wie sich schon aus dem Fehlen entsprechender Literaturangaben vermuten läßt, ist die Synthese von 1,2,4,5-Tetramethylimidazol (**3**) aus dem über die Zwischenstufe **1** leicht zu-

gänglichen 2,4,5-Trimethylimidazol (**2**) [14] mit Schwierigkeiten verbunden. Diese liegen in der hohen Bereitschaft der Zielverbindung, mit dem Edukt in Konkurrenz um das Alkylierungsmittel zu treten. Tatsächlich haben wir durch Umsetzung von **2** mit Methyljodid selbst unter schonenden Bedingungen nur Substanzgemische erhalten, die als Hauptbestandteil das Pentamethylimidazolium-Ion (**4**) enthielten; die unerwünschte Nebenreaktion ließ sich auch durch Zugabe von Hilfsbasen nicht unterdrücken. Die vorgeschaltete Überführung von **2** in seine Alkalimetall-Derivate erbringt bei nachfolgender Umsetzung mit Methyljodid die ausschließliche Bildung von **4**, da die durch die geringe Löslichkeit der Metallverbindungen in organischen Medien bewirkte heterogene Reaktionsführung die Alkylierung von **3** zusätzlich begünstigt.

Die störungsfreie Synthese von **3** auf diesem Wege erfordert, daß das eingesetzte Alkylierungsmittel vor der Bildung des Zielprodukts möglichst vollständig zur Abreaktion gebracht wird; dies wird offenbar durch die geringe kinetische Stabilität des bei der Alkylierung intermediär entstandenen 1,2,4,5-Tetramethylimidazolium-Ions **5** verhindert. Eine wesentliche Verbesserung erbringt jedoch die vorgeschaltete Überführung von **2** in das Trimethylsilyl-Derivat **6**. Das durch Methylierung hieraus erhältliche Substanzgemisch enthält das Imidazolium-Ion **7** in präparativ hinreichendem Anteil; darüber hinaus läßt sich die thermische Entsilylierung und nachfolgende Abtrennung des

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.

resultierenden Imidazols **3** durch Vakuumsublimation in einem Arbeitsgang durchführen.

Der zeitraubende und durch die Verwendung von *n*-Butyllithium auch kostspielige Umweg über die Silylverbindung **6** ist jedoch entbehrlich, wenn die Metallierung von 2,4,5-Trimethylimidazol (**2**) nicht mit NaH in Tetrahydrofuran, sondern mit Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt wird. Die Umsetzung der resultierenden Lösung mit stöchiometrischen Mengen an Methyljodid führt in glatter und selektiver Reaktion zum gewünschten 1,2,4,5-Tetramethylimidazol (**3**), das in *ca.* 70% Ausbeute isoliert werden kann. Die Ursache für die überraschende Unterdrückung der Bildung des Pentamethylimidazolium-Ions **4** sehen wir zunächst in der guten Löslichkeit des *in situ* gebildeten Natriumimidazolid im Reaktionsmedium. Darüber hinaus wird vermutlich die Nucleophilie des entstandenen Imidazols **3** in flüssigem Ammoniak durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken stark vermindert und seine Weiterreaktion mit Methyljodid kinetisch gehemmt.

1,2,4,5-Tetramethylimidazol als Lewis-Base

Trotz der innerhalb der Substanzklasse hohen Basizität werden für **3**, abgesehen von der Bildung des Pikrats [6, 8], nur Metallkomplexe beschrieben [2, 4]. Wir haben deshalb einige Reaktionen mit gängigen Lewis-Säuren der Hauptgruppen-Elemente durchgeführt.

Die zur Ermittlung der Basizität bereits untersuchte Protonierung [2] läßt sich durch Umsetzung mit Salzsäure in präparativem Maßstab durchführen; die im Verlauf der Reaktion von **2** mit Methyljodid (s. o.) ebenfalls erfolgende Deprotonierung des hierbei entstandenen Kations **5** ist problemlos möglich, hier jedoch ohne präparativen Nutzen. In ähnlicher Weise läßt sich **3** mit Methyljodid in fast quantitativer Ausbeute zum Kation **4** alkylieren, das jedoch, wie bereits erwähnt, durch direkte Umsetzung von metalliertem 2,4,5-Trimethylimidazol mit 2 Äquivalenten Methyljodid bequemer zugänglich ist. Die Umsetzung von Tetramethylimidazol mit Dimethylsulfid-Boran führt zum stabilen Boran-Addukt **8**, das sowohl zu Pentamethylpyrrol wie zum Kation **4** isoelektronisch ist. Die deutlich geringere Stabilität des durch analoge Umsetzung des silylierten Imidazols **6** erhältlichen Addukts **9** ist vermutlich als Folge der gegenüber **6** gesteigerten Basizität von **3** anzusehen.

Bei Übertragung formal kationischer Fragmente mit Lewis-azidem Charakter tritt das Gegenion in Konkurrenz zur Imidazol-Base **3**. Dies führt bei der Umsetzung mit Acetylchlorid und Chlortrimethylsilan in Lösung zur Ausbildung eines Gleichgewichts von **10** bzw. **7** mit den Edukten, das die Gewinnung analysenreiner Substanzen bislang verhindert hat. Die Bedeutung des Gegenions für die Stabilität der Kationen zeigt sich bei der erfolgreichen Synthese des Tetrafluoroborats **12**, das durch Alkylierung des Acylimidazols **11** mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugänglich ist.

Die Kristallstruktur von Pentamethylimidazolium-iodid (**4**)

Derivate des Imidazols sind wegen ihrer herausragenden Bedeutung für die Chemie schon frühzeitig Gegenstand von Strukturuntersuchungen gewesen [13, 15]. In Salzen der Stammverbindung

[C₃N₂H₅]X sind die Gegenionen, bedingt durch die beträchtliche Azidität der NH-Bindung, über Wasserstoff-Brücken mit dem Ringsystem verbunden [16]. Trotz der demgegenüber reduzierten Polarisierung des an die ringständigen Kohlenstoff-Atome gebundenen Wasserstoffs ist die Präsenz analoger Wechselwirkungen auch in Verbindungen des 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Ions beobachtet worden [17]; diesem Effekt wird seit den bahnbrechenden Arbeiten von Wilkes *et al.* [18] eine bedeutende Rolle bei der Bildung flüssigkristalliner Systeme [19] beigemessen. In diesem Zusammenhang haben wir uns für die interionischen Wechselwirkungen in peralkylierten Imidazolium-Verbindungen interessiert und von Pentamethylimidazolium-iodid (**4**) eine Kristallstrukturanalyse angefertigt* (Tab. II–IV, Abb. 1, 2).

Im Gegensatz zu anderen Strukturen mit planaren ringförmigen Molekülen [20] sind in **4** die Kat-

ionen zueinander paarweise parallel angeordnet; die Präsenz von 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Abb. 2) führt hier zu 4 Paaren von Kationen, die nicht durch eingelagerte Gegenionen getrennt sind. Eine nähere Betrachtung der Abstände zwischen den Ionen ergibt jedoch keinen verbindlichen Hinweis auf die Präsenz kovalenter Wechselwirkungen oder gar das Auftreten von Ionenpaaren. Abb. 1 zeigt die Gegenüberstellung eines Kations und des aufgrund der kürzesten Ab-

Abb. 1. C₈H₁₅N₂I (**4**): Abbildung der Ionen im Kristall.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55853, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. NMR-Daten (ppm).

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1	^a 4,87 (NH), 2,53 (C2–Me), 2,20 (C4,5–Me)	^a 142,60 (C2), 125,11 (C4,5), 11,21 (C2–Me), 8,65 (C4,5–Me)
2	^b 8,67 (NH), 2,23 (C2–Me), 2,05 (C4,5–Me)	^c 142,98 (C2), 126,93 (C4,5), 13,70 (C2–Me), 10,56 (C4,5–Me)
3	^b 3,50 (N–Me), 2,43 (C2–Me), 2,13 (C4,5–Me)	^b 143,53 (C2), 128,55 (C4), 124,69 (C5), 31,80 (N–Me), 13,07 (C2–Me), 11,62, 9,10 (C4,5–Me)
4	^c 3,72 (N–Me), 2,69 (C2–Me), 2,30 (C4,5–Me)	^c 143,90 (C2), 126,99 (C4,5), 32,76 (N–Me), 10,63 (C2–Me), 8,68 (C4,5–Me)
5	^b 3,53 (N–Me), 2,57 (C2–Me), 2,20 (C4,5–Me), NH nicht beob.	^b 144,51 (C2), 128,15, 125,72 (C4,5), 33,46 (N–Me), 12,64 (C2–Me), 10,79, 9,99 (C4,5–Me)
6	^d 2,43 (C2–Me), 2,37, 1,80 (C4,5–Me), 0,00 (Si–Me)	^e 147,61 (c2), 135,00, 125,43 (C4,5), 17,88 (C2–Me), 12,67, 12,37 (C4,5–Me), 2,20 (Si–Me)
8^g	^d 2,27 (N–Me), 2,15 (C2–Me), 2,00, 1,40 (C4,5–Me)	^f 142,27 (C2), 129,49, 122,31 (C4,5), 30,58 (N–Me), 11,16 (C2–Me), 10,42, 8,51 (C4,5–Me)
9	^d 2,43 (C2–Me), 2,37, 1,73 (C4,5–Me), 0,00 (Si–Me)	^e 148,23 (C2), 132,31, 126,39 (C4,5), 15,07 (C2–Me), 12,07, 10,93 (C4,5–Me), 2,13 (Si–Me)
11	^d 2,33 (C2–Me), 1,97 (C4,5–Me), 1,92 (C(O)Me)	^c 172,40 (CO), 146,60 (C2), 135,20, 123,58 (C4,5), 26,99 (C(O)CH ₃), 18,20 (C2–Me), 12,39 (C4,5–Me)
12	^h 3,73 (N–Me), 2,80 (C4,5–Me), 2,43 (C2–Me), 2,30 (C(O)Me)	^b 169,67 (CO), 145,14 (C2), 127,84, 124,33 (C4,5), 32,43 (N–Me), 27,21 (C(O)CH ₃), 12,54, 10,82 (C4,5–Me)

^a CD₃OD; ^b CD₃CN; ^c CD₃NO₂; ^d C₆D₆; ^e C₄H₈O/CD₃NO₂ ext.; ^f CDCl₃; ^g ¹¹B-NMR (C₆D₆): –21,78 ppm (q, *J* = 95,57 Hz); ^h CD₂Cl₂.

Summenformel	C ₈ H ₁₅ N ₂ I
Formelgewicht	266,13
Kristallgröße [mm]	ca. 0,26 · 0,20 · 0,20
Meßtemperatur [K]	293
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
<i>a</i> [Å]	11,188(8)
<i>b</i> [Å]	12,405(11)
<i>c</i> [Å]	15,472(12)
<i>V</i> [Å ³]	2147,31
<i>Z</i>	8
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ [mm ⁻¹]	2,88
<i>D_x</i> [g cm ⁻³]	1,646
Meßgerät	Syntex P2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0,71073$ Å (MoK α))
Meßmethode	$\omega - 2\theta$ -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Transmissionsbereich	0,281–0,235
Meßbereich	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ($+h, +k, +l$)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (3 bis 29° min ⁻¹)
Strukturlösung	SHELXTL PLUS (alle Nicht-H-Atome), H-Atome berechnet
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix), alle Schweratome anisotrop, Methylgruppen starr ($U_{\text{H}} = 0,09$ Å ⁻²), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o) + (0,01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2359 (davon 1340 beobachtet ($I > 1,96\sigma(I)$))
Zahl der Variablen	117
$R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	0,072
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$	0,072

Tab. II. C₈H₁₅N₂I:
Daten zur Kristallstrukturanalyse.Tab. III. C₈H₁₅N₂I: Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)^a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
I(1)	0,12966(7)	0,14444(8)	0,15986(5)	0,0620(3)
C(1)	0,0853(11)	0,0806(11)	0,4217(8)	0,048(5)
C(2)	0,2037(10)	0,0631(12)	0,4436(8)	0,051(5)
C(3)	0,1492(10)	-0,0667(12)	0,3500(8)	0,055(5)
N(1)	0,2382(9)	-0,0265(9)	0,3958(6)	0,049(4)
N(2)	0,0543(8)	-0,0029(9)	0,3654(6)	0,047(4)
C(4)	-0,0002(12)	0,1633(11)	0,4504(9)	0,064(6)
C(5)	0,2836(12)	0,1253(13)	0,4982(9)	0,071(6)
C(6)	0,3607(12)	-0,0740(13)	0,4034(9)	0,071(6)
C(7)	0,1493(12)	-0,1574(12)	0,2876(10)	0,077(6)
C(8)	-0,0646(11)	-0,0193(15)	0,3264(9)	0,070(6)

^a Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.Tab. IV. C₈H₁₅N₂I: Abstände [Å] und Winkel [°].

Abstände:		Winkel:	
C(1)–C(2)	1,38(2)	C(2)–C(1)–N(2)	105,9(11)
C(1)–N(2)	1,40(2)	C(2)–C(1)–C(4)	131,1(12)
C(1)–C(4)	1,47(2)	N(2)–C(1)–C(4)	122,9(11)
C(2)–N(1)	1,39(2)	C(1)–C(2)–N(1)	105,1(11)
C(2)–C(5)	1,45(2)	C(1)–C(2)–C(5)	130,4(13)
		N(1)–C(2)–C(5)	124,3(11)
C(3)–N(1)	1,32(2)	N(1)–C(3)–N(2)	106,2(11)
C(3)–N(2)	1,35(2)	N(1)–C(3)–C(7)	129,5(11)
C(3)–C(7)	1,48(2)	N(2)–C(3)–C(7)	124,2(11)
N(1)–C(6)	1,50(2)	C(2)–N(1)–C(3)	112,2(10)
		C(2)–N(1)–C(6)	121,8(10)
		C(3)–N(1)–C(6)	125,8(11)
N(2)–C(8)	1,47(2)	C(1)–N(2)–C(3)	110,5(10)
		C(1)–N(2)–C(8)	125,5(11)
		C(3)–N(2)–C(8)	124,0(11)

stände zu den ringständigen Atomen nächst benachbarten Gegenions, das um 3,723 Å aus der mittleren Ebene des Diazol-Rings herausgehoben ist. Unter Verwendung der gebräuchlichen van der Waals-Radien für H, C, N und I (1,00, 1,70, 1,50 und 2,20 Å) können die Bindungsverhältnisse als ionisch angesehen werden ($dI \cdots N2$ 3,763, $dI \cdots C3$ 3,945, $dI \cdots C7$ 4,239, $dI \cdots C8$ 3,935 Å). Gegen die Bildung von Ionenpaaren spricht auch, daß die kürzesten Abstände zwischen Iod- und Wasserstoff-Atomen ($dI \cdots H7B$ 3,711, $dI \cdots H8A$ 3,620 Å) zu Methylgruppen eines anderen Kations ausgebildet werden, dessen Ringebene das Gegenion enthält. Ebenso liegen die kürzesten Abstände der Schweratome zwischen gleichen Ionen ($dC1B \cdots C2A$ 3,771, $dI0A \cdots I0D$ 6,251 Å) deutlich außerhalb des van der Waals-Bereichs.

Die Interpretation der Geometrie des Kations (Abb. 1) könnte bei Vorliegen einer Fehlordnung auf Schwierigkeiten in der Zuordnung der Stickstoff-Atome führen. Solche Fehlordnungen sind für Verbindungen mit den zum Pentamethylimidazolium-Ion isoelektronischen Fragmenten $C_5Me_5^-$ [21], C_4Me_4NMe [9] und $C_4Me_4N \cdot BH_3^-$ [10b] beobachtet worden. An Hand von Literaturvorlagen [16, 17] ordnen wir die kurzen ringständigen Bindungslängen von 1,32(2) und 1,35(2) Å dem Fragment N–C–N zu; dem entsprechen in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Konzept [22] die großen ringständigen Bindungswinkel C2–N1–C3 und C1–N2–C3 (112,2(10) und 110,5(10)°). In-

folge der in guter Näherung planaren Koordinationsgeometrie der ringständigen Atome resultieren hieraus vergleichsweise kleine exozyklische Bindungswinkel C–N–C (vgl. Tab. IV); hierdurch wird die Zuordnung der ringständigen Atome sichergestellt. Die so definierte Bindungsgeometrie des Kations liegt im Erwartungsbereich.

Der ionische Aufbau von Pentamethylimidazolium-iodid stützt die in Zusammenhang mit der Ausbildung von Flüssigkristallen vorgebrachte Argumentation, die der Ausbildung von Wasserstoff-Brücken zwischen ringständigen Wasserstoff-Atomen und den Gegenionen eine tragende Rolle zuweist. Über unsere Ergebnisse zu Struktur und Eigenschaften von Tetramethylimidazolium-Verbindungen berichten wir an anderer Stelle.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Zur Synthese von 2,4,5-Trimethylimidazol [14] wird nachfolgend ein verbessertes Verfahren angegeben. NMR-Spektren (vgl. Tab. I): Bruker WM 300, Bruker WP 80 (^{13}C , ^{11}B), JEOL PMX 60 SI (1H). Massenspektren: Varian MAT 311.

2,4,5-Trimethylimidazol (2)

Eine Lösung von 20,0 g (232 mmol) Diacetyl und 10,22 g (232 mmol) Acetaldehyd in 25 ml Ethanol wird bei 0 °C tropfenweise mit 50 ml (668 mmol) wäss. Ammoniak (25-proz.) versetzt und 6 h bei 0 °C sowie 12 h bei R.T. gerührt. Danach wird die Lösung 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend bei 0 °C mit 19,2 ml (232 mmol) Salzsäure (37-proz.) versetzt. Die resultierende Lösung wird im Temperaturbereich zwischen 25 und 60 °C weitgehend eingeeengt und auf –60 °C abgekühlt. Der resultierende Feststoff wird mehrfach sorgfältig mit auf –78 °C gekühltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an 2,4,5-Trimethylimidazoliumchlorid (**1**) 11,8 g (35%), farbloser Feststoff.

Eine Lösung von 13,78 g (94 mmol) **1** in 150 ml Ethanol wird langsam mit einer Lösung von 94 mmol Natriumethylat (aus 2,16 g Na) in 50 ml Ethanol versetzt und anschließend 4 h zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der verbliebene Rückstand durch Vakuumsublimation gereinigt. Ausbeute 7,62 g (70%), farbloser Feststoff. Sublp.₁ ca.

Abb. 2. $C_8H_{15}N_2I$ (**4**): Abbildung der Elementarzelle (ohne H-Atome).

140 °C. MS (70 eV) m/e = 110 (100%, M^+), 95 (31%, $[M^+ - CH_3]$) und weitere Bruchstücke.

$C_6H_{10}N_2$ (110,2)

Ber. C 65,40 H 9,17 N 25,43,
Gef. C 65,28 H 9,11 N 25,31.

1,2,4,5-Tetramethylimidazol (3)

Eine Lösung von 0,31 g (13,34 mmol) Natrium in 40 ml trockenem Ammoniak wird bei -78 °C mit 1,47 g (13,34 mmol) **2** versetzt und nach Entfernen der Kühlung unter Rückfluß bis zur Entfärbung gerührt. Nach langsamer Zugabe von 1,89 g (13,34 mmol) Methyljodid bei erneuter Kühlung wird 8 h unter Rückfluß gerührt. Der nach Abdampfen des Ammoniaks bei R.T. verbliebene Rückstand ergibt nach Sublimation 1,19 g (72%) **3**, farblose Kristalle. Sublp.₁ ca. 160 °C. MS (70 eV) m/e = 124 (100%, M^+), 109 (56%, $[M^+ - CH_3]$) und weitere Bruchstücke.

$C_7H_{12}N_2$ (124,2)

Ber. C 67,68 H 9,76 N 22,56,
Gef. C 67,44 H 9,61 N 22,32.

Pentamethylimidazolium-iodid (4)

0,48 g (3,63 mmol) Natrium-2,4,5-trimethylimidazol (hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von **2** mit NaH in Tetrahydrofuran) werden in 30 ml Benzol suspendiert und langsam mit 1,5 g (10,6 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 4 h Erhitzen zum Sieden wird der Feststoff abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Nitromethan/Diethylether 0,77 g (80%), farbloser Feststoff.

$C_8H_{15}N_2I$ (266,2)

Ber. C 36,10 H 5,69 N 10,53,
Gef. C 35,94 H 5,41 N 10,38.

1,2,4,5-Tetramethylimidazolium-chlorid (5)

Eine Lösung von 0,62 g (5 mmol) **3** in 10 ml Methanol wird bei 0 °C mit 0,18 g (5 mmol) Salzsäure (37-proz.) versetzt und 20 min unter Erwärmen auf R.T. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der verbliebene Rückstand aus Methanol/Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 0,69 g (86%), farbloser Feststoff.

$C_7H_{13}ClN_2$ (160,7)

Ber. C 52,32 H 8,18 N 17,44,
Gef. C 52,22 H 8,35 N 17,26.

2,4,5-Trimethyl-1-trimethylsilylimidazol (6)

Eine Lösung von 0,44 g (4 mmol) **2** in 20 ml Tetrahydrofuran wird mit 2,4 ml (4 mmol) *n*-Butylli-

thium (15-proz. in *n*-Hexan) versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf R.T. werden 0,43 g (4 mmol) Chlortrimethylsilan zugesetzt. Nach erneutem Erhitzen zum Sieden (1 h) wird die Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt und mit 10 ml Benzol extrahiert. Das durch Eindampfen der Lösung gewonnene Produkt wird zur Reinigung destilliert. Ausbeute 0,60 g (82%), farbloser Feststoff. Schmp. = 70 °C, Sdp.₁ = 160 °C. MS (70 eV) m/e = 182 (51%, M^+), 167 (15%, $[M^+ - CH_3]$), 73 (100%, $(CH_3)_3Si^+$) und weitere Bruchstücke.

$C_9H_{18}N_2Si$ (182,4)

Ber. C 59,27 H 9,97 N 15,36,
Gef. C 59,20 H 9,82 N 15,27.

1-Boran-2,3,4,5-tetramethylimidazol (8)

Eine Lösung von 1,24 g (10 mmol) **3** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit 1 ml (10 mmol) Dimethylsulfid-Boran versetzt. Nach Erwärmen auf R.T. wird die Lösung filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Toluol/*n*-Pentan 1,32 g (96%), farblose Kristalle. MS (70 eV) m/e = 137 (100%, $[M^+ - H]$), 123 (15%, $[M^+ - CH_3]$), 109 (4%, $[M^+ - CH_3, BH_3]$) und weitere Bruchstücke.

$C_7H_{15}BN_2$ (138,1)

Ber. C 60,90 H 10,97 N 20,29,
Gef. C 60,78 H 10,81 N 20,03.

1-Boran-2,4,5-trimethyl-3-trimethylsilylimidazol (9)

1,82 g (10 mmol) **6**, 1 ml (10 mmol) Dimethylsulfid-Boran; Durchführung wie bei **8**. Ausbeute 1,48 g (80%), farbloser Feststoff.

$C_9H_{21}BN_2Si$ (196,2)

Ber. C 55,09 H 10,81 N 14,28,
Gef. C 54,89 H 10,65 N 14,22.

1-Acetyl-2,4,5-trimethylimidazol (11)

Eine Lösung von 2,2 g (20 mmol) **2** und 3 ml (22 mmol) Triethylamin in 40 ml Tetrahydrofuran wird bei 0 °C mit 1,42 ml (20 mmol) Acetylchlorid versetzt, über Nacht bei R.T. gerührt, zur Trockne eingengt und mit 10 ml Benzol extrahiert. Die resultierende Lösung wird i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen getrennt. Ausbeute nach Destillation (Kp₃ 170 °C) 2,13 g (70%), hellgelbes Öl. IR (Nujol): $\nu(CO)$ bei 1740 cm^{-1} .

$C_8H_{12}N_2O$ (152,2)

Ber. C 63,12 H 7,96 N 18,41,
Gef. C 62,88 H 7,67 N 18,27.

1-Acetyl-2,3,4,5-tetramethylimidazolium-tetrafluoroborat (12)

Eine Lösung von 0,30 g (2 mmol) **3** in 8 ml Di-chlormethan wird bei 0 °C mit 0,30 g (2 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt und 2,5 h bei gleicher Temperatur gerührt. Das nach Zugabe von 30 ml Diethylether resultierende Öl wird abgetrennt und mehrfach mit Diethylether bis zur Kri-

stallisation gewaschen. Ausbeute nach Trocknen i. Vak. 0,46 g (91%), farbloser Feststoff.

$C_9H_{15}BF_4N_2O$ (254,1)

Ber. C 42,05 H 5,96 N 11,03,

Gef. C 42,44 H 6,13 N 10,88.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

-
- [1] J. Catalan, O. Mo, J. L. G. de Paz, P. Perez, M. Yanez und J. Elguero, *J. Org. Chem.* **49**, 4379 (1984).
- [2] M. Güntensperger und A. D. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2584 (1977).
- [3] E. V. Dehmlow und K. Franke, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1456.
- [4] A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, E. D. George und G. Hayhurst, *Inorg. Chem.* **20**, 2414 (1981).
- [5] K. Yoshida und H. Kitabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 3693 (1987).
- [6] F. Lions und E. Richie, *J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales* **74**, 365 (1941); *C. A.* **35**, 2890a (1941).
- [7] T. Matsuura und M. Ikari, *Kogyo Kagaku Zasshi* **72**, 179 (1969); *C. A.* **70**, 96703a (1969).
- [8] W. E. Erner, *U.S.* **3,177,233**; *C. A.* **63**, 1795e (1965).
- [9] N. Kuhn, E.-M. Horn, E. Zauder, D. Bläser und R. Boese, *Angew. Chem.* **100**, 572 (1988).
- [10] a) N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese und N. Augart, *Angew. Chem.* **100**, 1433 (1988);
b) *ibid.* **101**, 354 (1989);
c) N. Kuhn, G. Henkel und J. Kreutzberg, *ibid.* **102**, 1179 (1990).
- [11] N. Kuhn, M. Schulten, E. Zauder, N. Augart und R. Boese, *Chem. Ber.* **122**, 1891 (1989); N. Kuhn, E.-M. Horn, R. Boese und D. Bläser, *ibid.* **122**, 2275 (1989); N. Kuhn, K. Jendral, R. Boese und D. Bläser, *ibid.* **124**, 89 (1991); N. Kuhn, A. Kuhn und E.-M. Lampe, *ibid.* **124**, 997 (1991).
- [12] N. Kuhn, E.-M. Horn und E. Zauder, *Inorg. Chim. Acta* **149**, 163 (1988); N. Kuhn und E.-M. Horn, *ibid.* **170**, 155 (1990); N. Kuhn und E.-M. Lampe, *J. Organomet. Chem.* **385**, C9 (1990).
- [13] Übersicht: M. R. Grimmett, in A. R. Katritzky und C. W. Rees (Herausg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford (1984).
- [14] R. Weidenhagen und R. Herrmann, *Chem. Ber.* **68**, 1953 (1935); H. Al-Rawi, A. Williams und C. Dorrick, *J. Chem. Soc. Perkin 2 Trans.* **1979**, 1064.
- [15] Übersicht: J. Reedijk, in G. Wilkinson (Herausg.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [16] H. C. Freeman, F. Huq, J. M. Rosalky und J. F. Taylor (Jr.), *Acta Crystallogr.* **B 31**, 2833 (1975); M. N. G. James und M. Matsushima, *ibid.* **B 32**, 1708 (1976); D. L. Perry, D. P. Freyberg und A. Zalkin, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **42**, 243 (1980).
- [17] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon und J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1753; P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey und E. H. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **113**, L25 (1986); C. J. Dymek (Jr.), D. A. Grossie, A. V. Fratini und W. W. Adams, *J. Mol. Struct.* **213**, 25 (1989).
- [18] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson und C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **21**, 1263 (1982).
- [19] Übersicht: C. L. Hussey, *Adv. Molten Salt Chem.* **5**, 185 (1983).
- [20] Vgl. hierzu N. Kuhn, M. Schulten, R. Boese und D. Bläser, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1503 (1991).
- [21] Vgl. z. B. D. P. Freyberg, J. L. Robbins, K. N. Raymond und J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 892 (1979).
- [22] Vgl. hierzu J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin (1988).