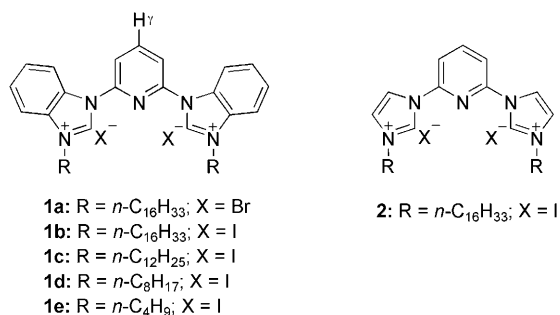


# Pyridin-verbrückte Benzimidazoliumsalze: Synthese, Aggregation und Anwendung als Phasentransferkatalysatoren\*\*

Tao Tu,\* Wilfried Assenmacher, Herwig Peterlik, Gregor Schnakenburg und Karl Heinz Dötz\*

Das Benzimidazolgerüst findet sich in einer Reihe von Naturstoffen.<sup>[1]</sup> Dimethylbenzimidazol ist beispielsweise ein Schlüsselbestandteil von Vitamin B<sub>12</sub> und seinen Derivaten. Die Benzimidazoleinheit spielt nicht nur in der pharmazeutischen Chemie eine herausragende Rolle, sondern bildet auch eine Grundlage für ionische Flüssigkeiten<sup>[2]</sup> und wird als Vorstufe für N-heterocyclische Carbene (NHCs) eingesetzt.<sup>[3,4]</sup> Wir stellen hier Benzimidazoliumsalze als neuartiges Strukturmotiv für effiziente und leicht handhabbare niedermolekulare Gelatoren (LMMGs) vor, die sich zudem auch als Phasentransferkatalysatoren (PTCs) eignen.

Niedermolekulare Gelatoren sind wegen der physikalischen Eigenschaften der aus ihnen resultierenden Gele und deren Anwendungsmöglichkeiten mittlerweile ein schnell expandierendes, interdisziplinäres Forschungsgebiet. Wasserstoffbrücken,  $\pi$ -Stapel-, Van-der-Waals- und Dipolwechselwirkungen werden als die beherrschenden physikalischen und chemischen Beiträge zur Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks angesehen, das Lösungsmittel aufnimmt und immobilisiert.<sup>[5,6]</sup> Die meisten bisher bekannten LMMGs beruhen auf Cholesterol-, Aminosäure- und Kohlenhydratgerüsten und weisen Strukturen auf, die durch mehrere Funktionalitäten geprägt sind. Eine rationale Korrelation von Molekülstruktur und Fähigkeit zur Gelbildung in einem gegebenen Lösungsmittel ist noch immer eine anspruchsvolle Aufgabe. Unser Interesse an LMMGs, die sich von funktionalen metallorganischen Verbindungen ableiten,<sup>[7]</sup> führte uns mit den Benzimidazoliumsalzen des Typs **1** (Schema 1) zu einem einfachen Strukturmotiv.



**Schema 1.** Pyridin-verbrückte Bisbenzimidazolium- und Bisimidazoliumsalze.

Die Synthese der Bisbenzimidazoliumsalze **1** durch Umsetzung von 2,6-Bisbrompyridin<sup>[3]</sup> mit N1-alkylierten Benzimidazolen<sup>[3]</sup> ist mühsam und liefert selbst unter Mikrowellenbedingungen nur geringe Ausbeuten. Demgegenüber ergibt die Aminierung von 2,6-Difluorpyridin mit zwei Äquivalenten Benzimidazol und anschließender N-Alkylierung mit Brom- oder Iodalkanen in einem geschlossenen Gefäß die Bisbenzimidazoliumsalze **1a–e** in nahezu quantitativen Ausbeuten.<sup>[7a,8]</sup>

Zur Untersuchung der Bisbenzimidazoliumhalogenide auf ihre Gelbildungsfähigkeit wurden die Verbindungen **1** in einer Reihe protischer und aprotischer polarer organischer Lösungsmittel zum Rückfluss erhitzt und die resultierenden Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Bisbenzimidazoliumsalze **1a–d** bilden üblicherweise in den meisten polaren Lösungsmitteln wie AcOH, MeCN oder verschiedenen Alkoholen innerhalb weniger Minuten thermoreversible trübe Gele; das kürzerkettige Alkylanalogon **1e** bewirkt jedoch unter gleichen Bedingungen keine Gelbildung. Die Gelbildungsexperimente unter Verwendung von 2 Gew.-% **1a–d** (wt/v; entspricht  $1.97 \times 10^{-2}$  M im Fall von **1b**) in einer Auswahl typischer Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. **1a–d** sind die effizientesten Gelatoren für eine breite Palette von Alkoholen verschiedener Struktur; feste Gele wurden mit Glycerol, 1,2-Ethandiol, *i*PrOH, *i*BuOH sowie mit MeCN erhalten. Die Fähigkeit zur Gelbildung sinkt mit abnehmender Länge der Alkylketten. Während die Iodide **1c** und **1d**, die C<sub>12</sub>- bzw. C<sub>8</sub>-Alkylgruppen tragen, in MeOH löslich sind, induziert ihr C<sub>16</sub>-Analogon **1b** die Gelbildung. Diese Beobachtung, die auch mit anderen polaren Lösungsmitteln wie AcOH, Dioxan oder THF gemacht wurde, lässt vermuten, dass für die zur Gelbildung erforderliche Selbstorganisation Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten von Gelator- und Lösungsmittelmolekülen entscheidend sind. Anders als beim Iodid **1b** sinkt

[\*] Dr. T. Tu, Prof. Dr. K. H. Dötz  
 Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie  
 Universität Bonn  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121, Bonn (Deutschland)  
 Fax: (+49) 228-73-5813  
 E-Mail: tao.tu@uni-bonn.de  
 doetz@uni-bonn.de

Homepage: [http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ak\\_do/](http://www.chemie.uni-bonn.de/oc/ak_do/)

Dr. W. Assenmacher, G. Schnakenburg  
 Institut für Anorganische Chemie  
 Universität Bonn (Deutschland)

Prof. Dr. H. Peterlik  
 Fakultät für Physik, Universität Wien  
 Boltzmanngasse 5, 1090 Wien (Österreich)

[\*\*] T.T. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Wir danken Prof. Dr. W. Mader für technische Unterstützung (TEM) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 624 „Template“) für die Förderung dieser Arbeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801628> zu finden.

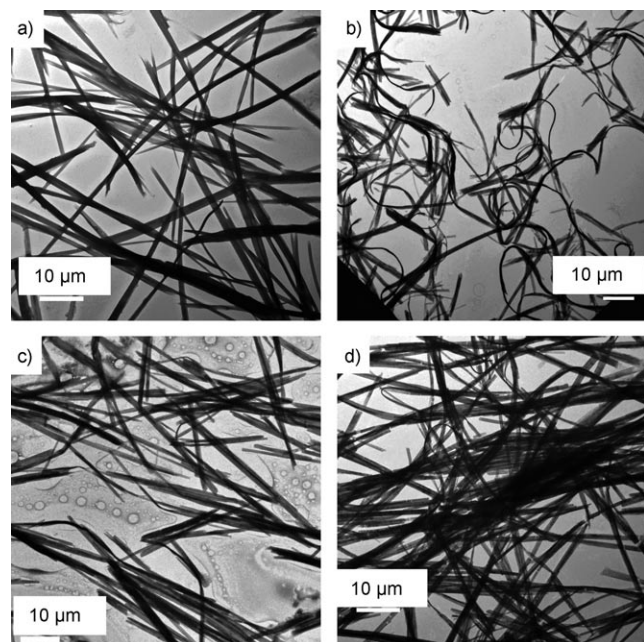
**Tabelle 1:** Gelbildungsverhalten der Bisbenzimidazoliumsalze **1a–d** in ausgewählten Lösungsmitteln.<sup>[a]</sup>

Solvens	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>	Solvens	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
Glycerol	G	G	G	G	<i>t</i> BuOH	WG	I <sup>[b]</sup>	I <sup>[b]</sup>	I
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	G	G	G	G	MeCN	G	G	G	G
MeOH	C	G	S	S	AcOH	PG	G	G	WG
EtOH	PG	G	G	WG	Dioxan	G	G	PG	I
<i>n</i> PrOH	S	G	G	G	THF	P	G	PG	I
<i>i</i> PrOH	G	G	G	G	DCE	P	WG	PG	I
<i>n</i> BuOH	WG	G	G	G	Aceton	I	WG	WG	I
<i>i</i> BuOH	G	G	G	G	DMSO	P	PG	S	S

[a] Gelatorkonzentration 2 Gew.-%; C: Kristall, G: Gel, I: unlöslich, PG: partielles Gel, P: Niederschlag, S: löslich, WG: schwaches Gel. [b] Bei 1 Gew.-% (Obergrenze der Löslichkeit) wurde ein schwaches Gel gebildet. DCE = 1,2-Dichlorethan.

beim Bromid **1a** die Fähigkeit zur Gelbildung innerhalb der Reihe der C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkohole mit abnehmender Kettenlänge des verwendeten Lösungsmittels; aus MeOH konnten sogar nadelförmige Kristalle gezüchtet werden. Dies weist auf einen signifikanten Einfluss des Gegenanions bei der Gelbildung hin.

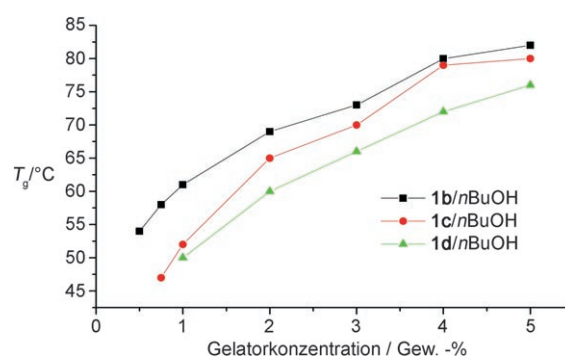
Die Morphologien der ausgewählten typischen dreidimensionalen Netzwerke der Xerogele, die aus **1a–d** in *i*BuOH erhalten wurden, sind in Abbildung 1 dargestellt. Mit **1a** werden ca. 250–500 nm breite und einige Mikrometer lange gerade Fasern gebildet (Abbildung 1a). Ähnliche Morphologien findet man bei den Gelen **1c,d**/*i*BuOH (Abbildung 1c,d). Das Gel **1b**/*i*BuOH (Abbildung 1b) zeigt verdrehte dünne und lange Fasern (ca. 200 nm breit und einige Mikrometer lang), wie sie auch in den aus **1b** mit MeOH, EtOH, *n*PrOH, *i*PrOH und *n*BuOH erhaltenen Gelen beobachtet werden. Filmähnliche Morphologien treten in allen aus



**Abbildung 1:** Ausgewählte transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Abbildungen von Gelen aus **1a–d** in *i*BuOH (3 Gew.-%): Gel aus a) **1a**, b) **1b**, c) **1c** und d) **1d**.

**1a–d** mit Glycerol und 1,2-Ethandiol gebildeten Gelen auf.<sup>[8]</sup> Dünnere und dickere gerade Fasern (200–400 nm breit und einige Mikrometer lang) finden sich in den Gelen **1a**/MeCN, **1b**/DCE und **1b**/THF.<sup>[8]</sup> Ein aus dickeren (ca. 2 µm breiten) Fasern bestehendes, lockereres Netzwerk beobachtet man für die Gele **1a**/EtOH, **1d**/EtOH, **1d**/MeCN und die Gele **1a–d**/AcOH.<sup>[8]</sup> Die Gele **1b**/Aceton und **1b**/Dioxan bilden ähnliche Morphologien und zeigen ein dicht strukturiertes, filmähnliches Netzwerk.<sup>[8]</sup> Das partielle Gel **1b**/DMSO enthält ein Netzwerk aus stäbchenförmigen, ca. 200 nm breiten und 1–2 µm langen Fasern. Alle diese Morphologien lassen vermuten, dass die Gele durch Selbstorganisation über parallele Kolumnarstrukturen gebildet werden.

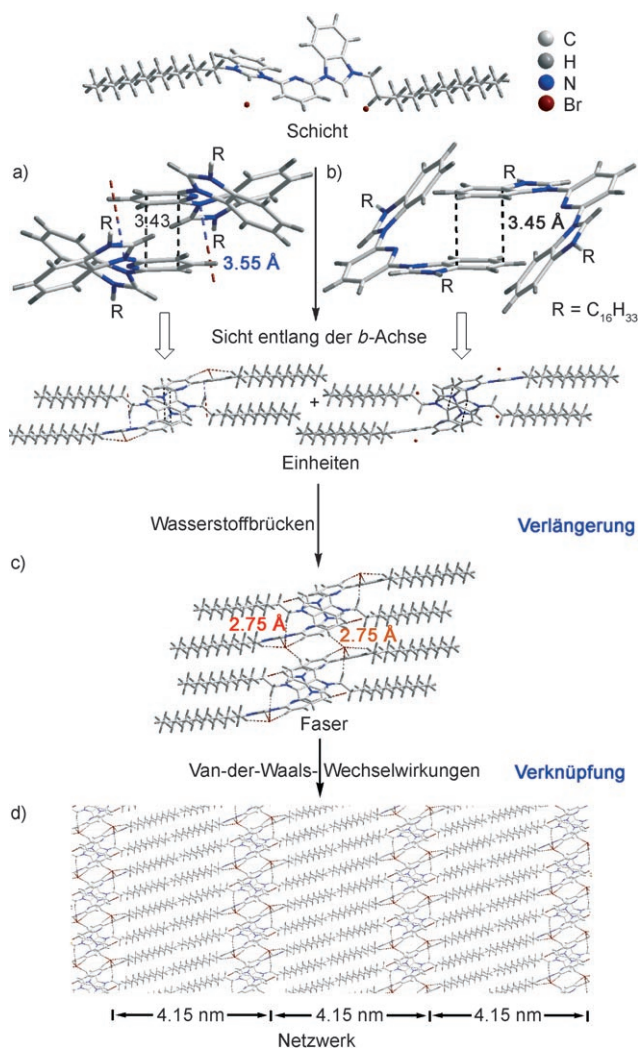
Die Gel-Sol-Phasenübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Gele in ausgewählten Lösungsmitteln wurden mit der „dropping ball“-Methode bestimmt.<sup>[9]</sup> Die Stabilität des Gelnetzwerks steigt mit der Konzentration und mit der Länge der N-Alkylkette des Gelators an, wie anhand der Reihe der Gele **1b**/*n*BuOH, **1c**/*n*BuOH und **1d**/*n*BuOH im Konzentrationsbereich 0,5–5,0 Gew.-% gezeigt wurde (Abbildung 2). Bei



**Abbildung 2:** Korrelation der Gel-Sol-Übergangstemperaturen ( $T_g$ ) der Gele **1b–d**/*n*BuOH mit der Gelatorkonzentration.

3 Gew.-% nimmt  $T_g$  für die Gele **1d**/MeCN, **1c**/MeCN, **1a**/MeCN und **1b**/MeCN von 48 über 54 und 58 auf 78 °C zu; ein ähnlicher Verlauf wurde bei den Gelen von **1a–d** mit *i*BuOH, 1,2-Ethandiol und Glycerol beobachtet,<sup>[8]</sup> was die Annahme stützt, dass das Gegenion Iodid in **1b** zu einer besseren Aggregationsfähigkeit führt als Bromid in **1a**.

Bisbenzimidazoliumbromid **1a** ist ein seltenes Beispiel<sup>[10]</sup> eines effizienten Gelators, der trotz zweier langer Alkylketten durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte (Abbildung 3). Die Struktur eines aus MeOH erhaltenen nadelförmigen Einkristalls zeigt ein Netzwerk mit einer parallelen Anordnung von Säulen (Abbildung 3d), die über die Alkylketten durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind (H–H-Abstände von 2,75–2,99 Å).<sup>[8]</sup> Innerhalb dieser Säulen (Fasern) sind Wasserstoffbrücken und  $\pi$ -Stapelung die wichtigsten Wechselwirkungen. Br–H-Abstände von 2,6–3,4 Å sprechen für inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen innerhalb derselben Schicht.<sup>[8]</sup> Benachbarte Schichten werden durch zwei verschiedene  $\pi$ -Stapelungsvarianten zu einer Einheit verbunden:  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen sowohl zwischen den Pyridinringen (3,43 Å; Abbildung 3a) als auch



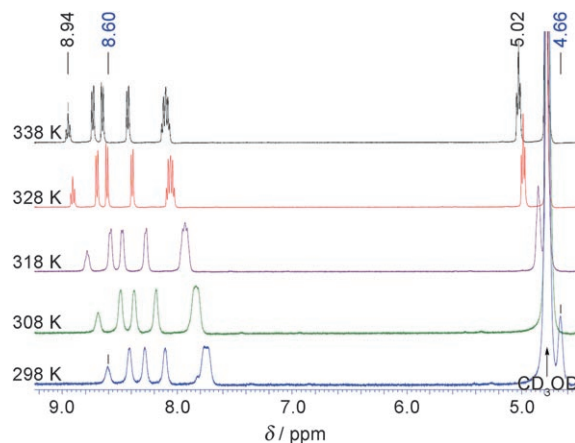
**Abbildung 3.** Strukturanalyse eines aus MeOH erhaltenen Einkristalls von **1a**: a)  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Pyridinringen zweier benachbarter Schichten; b)  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Phenylringen zweier benachbarter Schichten; c) die Schichten verbindende Wasserstoffbrücken; d) Ausschnitt aus der Kolumnarstruktur der gestützten  $2 \times 2 \times 2$ -Anordnung der Elementarzellen (Sicht entlang der  $b$ -Achse).

zwischen den Phenylringen der Benzimidazol-Einheiten (3.45 Å; Abbildung 3b) halten zwei Schichten zusammen, die die Struktureinheit der Säule bilden. Die Einheiten aggregieren durch zwei starke Wasserstoffbrücken (jeweils 2.75 Å; Abbildung 3c) zwischen einem Bromidion und einem Wasserstoffatom eines Phenylrings einerseits sowie zwischen einem weiteren Bromidion und einem Wasserstoffatom einer  $\text{NCH}_2$ -Einheit andererseits. Diese beherrschenden Wechselwirkungskräfte dürften – unterstützt von zusätzlichen ionischen Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Br}^-$ - und  $\text{N}^+$ -Zentren mit einem kleinsten Abstand von 3.55 Å (Abbildung 3a) – die LMMG **1** zur effizienten Gelbildung befähigen.

Kürzere N-Alkylketten wie in **1e** unterdrücken die Fähigkeit zur Gelbildung. Stattdessen wird das Wachstum von Einkristallen der Zusammensetzung **1e**·0.61  $\text{CHCl}_3$  mit einer ähnlichen parallelen Säulenanordnung begünstigt.<sup>[8]</sup> Die Schichten innerhalb der Säulen werden durch  $\pi$ -Stapelung

(3.42 Å) der Phenylringe und durch Wasserstoffbrücken (2.99 Å) zusammengehalten. Zwischen den Säulen sind offenbar keine Van-der-Waals-Kräfte wirksam; dagegen sind Wasserstoffbrücken (3.12–3.15 Å) für die Wechselwirkung der  $n$ -Butylgruppen mit den Lösungsmittelgästen verantwortlich.

Der Beitrag der  $\pi$ -Stapelung zur Gelbildung wurde durch temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen sowie durch Vergleich homologer Bisbenzimidazolium- (**1**) und Bisimidazoliumsalze (**2**) abgeschätzt.<sup>[7a]</sup> Breite NMR-Signale für die aromatischen Wasserstoffatome, wie sie für das Gel von **1b** (2 Gew.-%) in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei 298 K beobachtet werden, zeigen eine ausgeprägte Aggregation an (Abbildung 4). Die breiten,



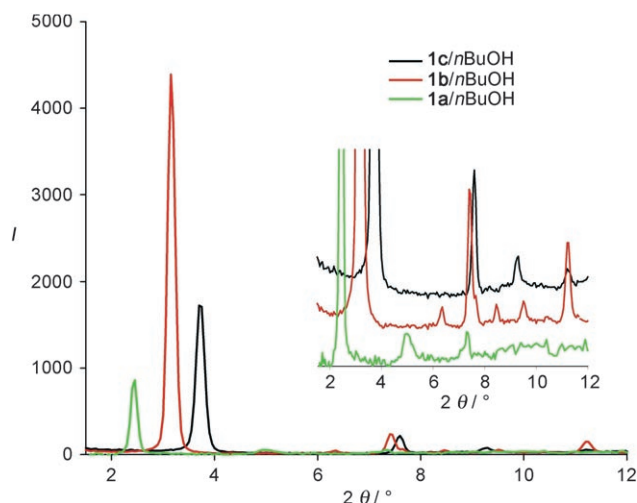
**Abbildung 4.** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Aromaten- und  $\text{NCH}_2$ -Alkyl-Bereich) eines Gels **1b**/ $\text{CD}_3\text{OD}$  (2 Gew.-%).

bei 298 K für die heteroaromatischen H-Atome und die Wasserstoffatome von  $\text{NCH}_2$ -Einheiten charakteristischen Signale werden beim schrittweisen (10 K) Erwärmen auf 338 K stetig schärfer und nach tieferem Feld verschoben (z. B. wandert das  $\gamma$ -Wasserstoffatom des Pyridinrings über einen Temperaturbereich von 40 K von 8.60 nach 8.94 ppm). Dieser Effekt ist reversibel und spricht dafür, dass die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Gelatormolekülen beim Erwärmen geschwächt werden. Um Aufschluss über den Beitrag der Benzoleinheit zur Gelbildung in den Salzen **1** zu erhalten, erweiterten wir unsere Untersuchungen auf die homologen Imidazoliumhalogenide **2**. Allerdings konnte in deren Fall selbst bei einer Erhöhung der Gelatorkonzentration auf > 5 Gew.-% unter sonst ähnlichen Testbedingungen in allen gewählten Lösungsmitteln keine Gelbildung beobachtet werden. Dies unterstreicht die Wirksamkeit der  $\pi$ -Stapelung, wie sie durch das Benzo-Substitutionsmuster der Bisbenzimidazoliumhalogenide **1** gegeben ist.

Die Strukturen und Abmessungen der Gelnetzwerke von **1a–c**/ $n\text{BuOH}$  wurden durch Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) untersucht.<sup>[5,11]</sup> Die Diffraktogramme belegen, dass die im Einkristall von **1a** gefundene Kolumnarstruktur in den Gelen erhalten bleibt und einen charakteristischen Abstand innerhalb der Säulen von 3.65 nm für **1a**/ $n\text{BuOH}$ , 2.80 nm für **1b**/ $n\text{BuOH}$  und 2.37 nm für **1c**/ $n\text{BuOH}$  aufweist, wie sich aus den intensiven Reflexen bei  $2\theta = 2.42$ , 2.65 und 3.15° ergibt



(Abbildung 5). Der Säulenabstand im Kristall von **1a** ist mit 4.15 nm (Abbildung 3d) etwas größer als im Gel **1a**/*n*BuOH. Dies deutet darauf hin, dass Alkohole mit längeren Alkylketten die Vernetzung der Gelatormoleküle fördern und die



**Abbildung 5.** Röntgendiffraktogramme der Gele **1a–c**/*n*BuOH (5 Gew-%) nach Subtraktion des lösungsmittelbedingten Untergrunds. Einschub: Kurven in verstärkter und gestaffelter Darstellung.

Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Säulen verstärken, was zur Gelbildung führt (Tabelle 1). Aus der Röntgenbeugung wird ein signifikanter Gegenanioneneffekt deutlich, der eine effizientere Gelbildung durch das Iodid **1b** als durch das Bromid **1a** ermöglicht: Die Wiederholungseinheit, für die im Gel **1a**/*n*BuOH ein Abstand von 3.65 nm ermittelt wurde, verkürzt sich auf 2.8 nm im Gel **1b**/*n*BuOH; für dieses Gel belegen weitere Reflexe im Bereich größerer Beugungswinkel darüber hinaus das Vorliegen eines komplexeren Aggregationsmusters (Abbildung 5, Einschub).

Während aus LMMGs erhaltene Metallogele<sup>[12]</sup> vereinzelt bereits als Katalysatoren bei der Oxidation von Benzylalkohol<sup>[13]</sup> und bei einer doppelten Michael-Addition<sup>[7a]</sup> eingesetzt wurden, ist bisher noch kein Beispiel einer metallfreien Katalyse im Gelzustand bekannt geworden. Wir wandten uns daher Phasentransferkatalysatoren (PTCs)<sup>[14]</sup> und insbesondere den 2,6-Bis[(benz)imidazolymethyl]pyridinen **3a–d** als Vorstufen für NHC-Komplexe<sup>[15]</sup> und kationische Cyclophane<sup>[16]</sup> zu. Kürzlich wurden quartäre Ammoniumsalze und Pyridinophane als PTCs zur Synthese von **3a,c** unter Standardbedingungen (wässrige Lösung von 25 % NaOH und MeCN bei Raumtemperatur) untersucht, wobei nach längeren Reaktionszeiten (> 12 h) geringe Ausbeuten (bis 30 % für **3c**) erhalten wurden.<sup>[16a]</sup> Wir fanden nun, dass entsprechende Phasentransferreaktionen mit den Gelen **1a,b**/MeCN deutlich schneller ablaufen (Tabelle 2).

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Bisbenzimidazoliumsalze in MeCN beschleunigen gesättigte Lösungen von **1a,b** die Bildung von **3a** gegenüber dem Blindtest nicht (50 h, RT; Tabelle 2, Nr. 1, 2). Wurde jedoch das Gel **1b**/MeCN als PTC eingesetzt, war die Reaktion innerhalb von 3 h beendet und ergab eine Ausbeute an isoliertem Produkt von 89 %

**Tabelle 2:** Phasentransferkatalysierte N-Alkylierung von Benzimidazol, Benzotriazol und Imidazol.

<b>3a:</b> X = N, Ar = Benzimidazol <b>3b:</b> X = N, Ar = Benzotriazol <b>3c:</b> X = N, Ar = Imidazol <b>3d:</b> X = CH, Ar = Benzimidazol				
Nr.	Katalysator	<i>t</i> [h] <sup>[a]</sup>	Produkt	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
1	<b>1a</b> ( <b>1b</b> ) <sup>[c]</sup>	50	<b>3a</b>	60 (61)
2	–	50	<b>3a</b>	60
3	Gel <b>1b</b> /MeCN (5 Gew-%)	3	<b>3a</b>	89
4	Gel <b>1a</b> /MeCN (5 Gew-%)	5	<b>3a</b>	92
5	Gel <b>1b</b> /MeCN (5 Gew-%)	3	<b>3b</b>	59
6	Gel <b>1a</b> /MeCN (5 Gew-%)	6	<b>3c</b>	67
7	Gel <b>1b</b> /MeCN (5 Gew-%)	5	<b>3c</b>	63
8	Gel <b>1b</b> /MeCN (5 Gew-%)	3	<b>3d</b>	90

[a] Bestimmt über GC/MS und Dünnschichtchromatographie. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Gesättigte Lösung von **1a** oder **1b** in 10 mL MeCN.

(Tabelle 2, Nr. 3). Ein Austausch von Iodid gegen Bromid verlangsamt die Reaktion (Tabelle 2, Nr. 4), was auf einen Gegenanioneneffekt hinweist. Die Phasentransferkatalyse erfordert ein Rühren des Reaktionsgemisches, was zu einem teilweisen Abbau des Gelnetzwerks zu Gelfasern führt, die während der Reaktion sichtbar bleiben. Sie können wegen ihrer Unlöslichkeit nach Filtration zurückgewonnen und nach erneuter Gelierung mit MeCN als Katalysator wiederverwendet werden. Das Verfahren wurde auch auf die Synthese der Benzotriazol- und Imidazolanaloga **3b** bzw. **3c** ausgedehnt, die etwas geringere Ausbeuten lieferten (Tabelle 2, Nr. 5–7). Die Dialkylierung von *m*-Dibromxylole ergab **3d** in 90 % Ausbeute (Tabelle 2, Nr. 8); ähnliche Ergebnisse wurden mit *o*- und *p*-Dibromxylole erhalten.<sup>[8]</sup>

Diese Resultate zeigen, dass Gelfasern aus den Benzimidazoliumsalzen **1a,b** Phasentransfer-N-Alkylierungen effizient katalysieren. Wir nehmen an, dass durch den partiellen Abbau des Gelnetzwerks zu Fasern die spezifische Oberfläche der Katalysezentren vergrößert wird. Darüber hinaus zwingen die langen N-Alkylketten den zentralen heteroatomfunktionalisierten Teil des Moleküls an die Grenzfläche aus organischem Lösungsmittel und Wasser. Eine Häufung der Katalysezentren in den Faseraggregaten, wie sie aus Abbildung 3c ersichtlich ist, könnte die katalytische Wirksamkeit erklären.

Die einfach strukturierten Benzimidazoliumhalogenide **1a–d** sind ein neuartiger Typ von LMMGs, die nicht nur eine breite Palette polarer protischer und aprotischer organischer Lösungsmittel selbst noch in Konzentrationen bis herab zu 0.5 Gew.-% effizient gelieren, sondern sich auch gut als PTCs für N-Alkylierungen eignen, wie am Beispiel von (Benz-)Imidazol und Benzotriazol gezeigt wurde. Ein aus der Einkristallstruktur des Gelators **1a** abgeleitetes Packungsmodell lässt darauf schließen, dass die  $\pi$ -Stapelung zwischen den (hetero)aromatischen Ringen, Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten für

die Selbstorganisation im Laufe der Gelbildung verantwortlich sind. Dies wird durch Einkristallstrukturanalyse, Röntgenbeugung und temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen sowie durch einen Vergleich des Aggregationsverhaltens homologer Imidazolium- und Benzimidazoliumsalze bestätigt. Damit wurde, zusätzlich zu ihrer Verwendung als ionische Flüssigkeiten und Carbenstufen, eine neue Anwendung von Benzimidazoliumsalzen in Form metallfreier Katalysatoren erschlossen.

### Experimentelles

Synthese der Benzimidazoliumhalogenide **1**: Ein Gemisch aus 2,6-Bis(benzimidazol-1-yl)pyridin<sup>[8]</sup> (622 mg, 2 mmol) und Halogenalkan RX (4 mmol) wurde in Substanz 30 h bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in  $\text{CHCl}_3$  (50 mL) gelöst und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 mL) versetzt. Das Rohprodukt wurde durch Umfällen mit  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$  gereinigt. In nahezu quantitativer Ausbeute erhielt man einen NMR-spektroskopisch reinen gelben Feststoff von **1**. **1a**:  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 500 MHz, 358 K):  $\delta$  = 10.25 (s, 2H), 8.17 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.87 (dt,  $J$  = 8.3, 1.0 Hz, 2H), 7.85 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.68 (d,  $J$  = 8.3, 1.0 Hz, 2H), 7.25 (ddd,  $J$  = 8.0, 7.5 und 1.0 Hz, 2H), 7.19 (ddd,  $J$  = 8.0, 7.5 und 1.0 Hz, 2H), 4.14 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 1.54 (Quintett,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 0.92 (Quintett,  $J$  = 7.8 Hz, 4H), 0.83 (Quintett,  $J$  = 7.5 Hz, 4H), 0.65–0.79 (m, 44H), 0.30 ppm (t,  $J$  = 7.0 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 125 MHz, 298 K):  $\delta$  = 147.23, 145.44, 143.53, 132.65, 130.58, 128.88, 128.36, 119.19, 116.47, 115.15, 48.57, 32.04, 29.78, 29.72, 29.63, 29.40, 29.37, 29.31, 26.73, 22.78, 14.55 ppm; HR-MS (MALDI, DCTB):  $m/z$  = 840.5513 ( $[\text{M}-\text{Br}]^+$ ) (ber.); 840.5536 (gef.). C,H,N-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{Br}_2\text{N}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$  (940.0297): C 65.16, H 8.69, N 7.45; gef.: C 65.38, H 8.39, N 7.49. Die analytischen Daten von **1b–e** sind in den Hintergrundinformationen zusammengefasst.<sup>[8]</sup>

Eingegangen am 7. April 2008

Online veröffentlicht am 7. August 2008

**Stichwörter:** Aggregation · Benzimidazoliumsalze · Gele · Phasentransferkatalyse · Selbstorganisation

[1] R. J. Sundberg, R. B. Martin, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 471.

[2] a) W. Huang, S. Zhang, L. Dai, Y. Shan, *J. Chem. Res.* **2004**, 506; b) F. Wang, Z. Chen, Q. Zheng, *J. Chem. Res.* **2004**, 206; c) Imidazoliumsalze als ionische Flüssigkeiten: S. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049 und d) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[3] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2007**, 26, 150; b) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2006**, 25, 5927; c) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, V. Gomez-Benitez, D. Morales-Morales, T. Pape, *Organometallics* **2005**, 24, 6458; d) F. E. Hahn, M. Foth, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 585, 241; e) F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Blaser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931.

[4] a) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642, zit. Lit.; b) S. P. Nolan, *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1348; d) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.

[5] a) P. Terech, R. G. Weiss, *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, Dordrecht, **2006**; b) M. George, R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 489; c) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237; d) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3133.

[6] a) „Low Molecular Weight Organic Gelators“: *Tetrahedron* **2007**, 63, 7271; b) „Low Molecular Mass Gelators“: F. Fages, F. Vögtle, M. Žinić, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 256; c) N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 821; d) F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491; e) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1201.

[7] a) T. Tu, W. Assenmacher, H. Peterlik, R. Weisbarth, M. Nieger, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6486; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6368; b) T. Klawonn, A. Gansäuer, I. Winkler, T. Lauterbach, D. Franke, R. J. M. Nolte, M. C. Feiters, H. Börner, J. Hentschel, K. H. Dötz, *Chem. Commun.* **2007**, 1894; c) G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2494.

[8] Siehe die Hintergrundinformationen.

[9] A. Takahashi, M. Sakai, T. Kato, *Polym. J.* **1980**, 12, 335.

[10] a) O. Lebel, M. Perron, T. Maris, S. F. Zalzal, A. Nanci, J. D. Wuest, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3616; b) D. R. Trivedi, P. Dastidar, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1470; c) D. R. Trivedi, P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2114; d) D. K. Kumar, D. A. Jose, A. Das, P. Dastidar, *Chem. Commun.* **2005**, 4059; e) J. Makarević, M. Jokić, Z. Raza, Z. Štefanić, B. Kojić-Prodić, M. Žinić, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5567.

[11] a) P. Terech, F. Volino, R. Ramasseul, *J. Phys.* **1985**, 46, 895; b) O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering*, Academic Press, London, **1982**.

[12] F. Fages, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1680.

[13] a) B. Xing, M.-F. Choi, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5028; b) J. F. Miravet, B. Escuder, *Chem. Commun.* **2005**, 5796.

[14] a) T. Ooi, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4222; b) M. J. O'Donnell, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: I. Ojima), Wiley, New York, **2000**; c) T. Shioiri, S. Arai, *Stimulating Concepts in Chemistry* (Hrsg.: F. Vögtle, F. Stoddart, M. Shibasaki), Wiley, New York, **2000**; d) A. Nelson, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1583.

[15] a) A. Melaiye, Z. Sun, K. Hindi, A. Milsted, D. Ely, D. H. Reneker, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2285; b) A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, S. Winston, G. Eastham, M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2003**, 1009.

[16] a) P. Rajakumar, M. Dhanasekaran, *Synthesis* **2006**, 654; b) M. V. Baker, M. J. Bosnich, D. H. Brown, L. T. Byrne, V. J. Hesler, B. W. Skelton, A. H. White, C. C. Williams, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7640; c) P. Rajakumar, M. Dhanasekaran, *Tetrahedron* **2002**, 58, 1355.