

HEINZ GIESEMANN und GÜNTHER HÄLSCHKE *)

Untersuchungen über 1-Triphenylmethyl-imidazole, I

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 17. September 1958)

Die Umsetzung der Silbersalze des Imidazols und einiger 4,5-disubstituierter Imidazol-Derivate mit Triphenylchlormethan ergibt 1-Triphenylmethyl-imidazole, die durch verd. Essigsäure leicht hydrolytisch gespalten werden. Sterische Hinderung zwischen dem Triphenylmethylrest und den Substituenten in 5-Stellung wurde nicht beobachtet. Aus dem Verhalten des 1-Triphenylmethyl-4,5-diphenyl-imidazols beim Schmelzen wird auf die Entstehung von Radikalen geschlossen, die sich durch Umlagerung zum 2-Triphenylmethyl-4,5-diphenyl-imidazol stabilisieren.

Im Gegensatz zu den sehr beständigen 1-Alkyl- und 1-Aryl-Derivaten des Imidazols und seiner Substitutionsprodukte sind die 1-Acyl-Verbindungen sehr instabil. Nach H. A. STAAB¹⁾ ist die C—N-Bindung bei diesen Derivaten so labil, daß z. T. schon durch Leitfähigkeitswasser eine Spaltung eintritt.

Mit dem Ziel, die 1-Stellung des Imidazols leicht und reversibel schützen zu können, versuchten wir die Darstellung 1-substituierter Derivate, deren Stabilität zwischen derjenigen der 1-Acyl- und 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-imidazole liegt. Als vermutlich geeigneten Substituenten wählten wir den Triphenylmethylrest (Tritylrest), da die C—N-Bindung im 1-Trityl-imidazol stark polarisiert sein müßte.

Da bei der Reaktion von Imidazol mit Triphenylchlormethan in Benzol kein einheitliches Reaktionsprodukt und beim Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel nur Harze erhalten wurden, setzten wir Imidazol-silber nach G. Wyss²⁾ mit Triphenylchlormethan in siedendem Benzol um. Dabei entstand 1-Trityl-imidazol in 27-proz. Ausbeute³⁾.

Die Richtigkeit unserer Annahme über die Stabilität der C—N-Bindung wurde dadurch bestätigt, daß das 1-Trityl-imidazol durch Kochen mit 10-proz. Essigsäure nach kurzer Zeit quantitativ in Imidazol und Triphenylcarbinol gespalten wurde. Analoge Ergebnisse erzielten G. AMIARD, R. HEYMES und L. VELLUZ⁴⁾ beim *N*.1(3)-Ditrityl-L-histidin, dessen Tritylreste durch saure Hydrolyse leicht abspaltbar sind.

In Fortführung dieser Arbeit interessierte uns aus zwei Gründen das Verhalten anderer 1-Trityl-imidazole:

1. Setzt man das Silbersalz eines in 4,5-Stellung substituierten Imidazols mit Triphenylchlormethan um, so ist zu erwarten, daß bei geeigneter Größe der 4,5-Substituenten eine Verbindungsbildung durch sterische Hinderung ausbleibt.

*) Diplomarbeit G. HÄLSCHKE, Univ. Halle (Saale) 1958.

¹⁾ Chem. Ber. **89**, 1927 [1956]; Liebigs Ann. Chem. **609**, 75 [1957].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1373 [1877].

³⁾ W. LANGENBECK, Dissertat. H. GIESEMANN, Univ. Halle (Saale) 1956.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France **1955**, 191.

2. Der Substituent in 5-Stellung des Imidazolringes kann auch bei Ausbleiben einer sterischen Hinderung den Tritylrest in seiner Beweglichkeit so hindern, daß die C—N-Bindung stärker gelockert wird.

Wir wählten 4,5-disubstituierte Imidazol-Derivate, weil 4(5)-monosubstituierte bei der Substitution in 1-Stellung wegen der Mesomerie im Imidazolring⁵⁾ das 1,4- und das 1,5-Derivat nebeneinander liefern. Bei einem monosubstituierten Imidazol-Derivat würde der Substituent beim Auftreten einer sterischen Hinderung mit dem Tritylrest in die 4-Stellung ausweichen. Die Silbersalze folgender Imidazol-Derivate wurden mit Triphenylchlormethan zur Reaktion gebracht:

4,5-Dimethyl-imidazol	4,5-Diäthyl-imidazol	4,5-Di-n-propyl-imidazol
4,5-Diisopropyl-imidazol	4,5-Di-n-butyl-imidazol	4,5-Diisobutyl-imidazol
4,5-Di-sek.-butyl-imidazol	4,5-Dicyclohexyl-imidazol	4,5-Diphenyl-imidazol
Benzimidazol		

Bei allen diesen Imidazol-Derivaten ließen sich die entsprechenden 1-Trityl-Verbindungen als Stuart-Modelle einwandfrei aufbauen. Bei einigen Derivaten (Dicyclohexyl-, Diphenyl-imidazol) waren jedoch nur wenige ausgezeichnete Lagen der Substituenten konstruierbar, die eine sterische Hinderung gerade noch umgingen. Eine direkte sterische Hinderung im Stuart-Modell ergab ein tert.-Butylrest in der 5- mit dem Tritylrest in der 1-Stellung. Das 4,5-Di-tert.-butyl-imidazol konnte jedoch noch nicht hergestellt werden⁶⁾, da sich zwei tert.-Butylreste in 4,5-Stellung des Imidazolringes nur unter äußerst starker Verzerrung der Valenzwinkel im Ring unterbringen lassen.

Bei der Umsetzung der genannten Imidazol-Derivate in Form ihrer Silbersalze mit Triphenylchlormethan konnten wir in allen Fällen die 1-Trityl-Verbindungen in wechselnden Ausbeuten erhalten. Die Verbindungen waren bis auf das 1-Trityl-4,5-diäthyl- und das 1-Trityl-4,5-di-n-butyl-imidazol, die nur als Öle isoliert wurden, kristallin. Eine merkliche sterische Hinderung, die bei der Umsetzung des 4,5-Dicyclohexyl- und 4,5-Diphenyl-imidazols durch die starre Lage der Substituenten im 1-Trityl-Derivat in Erscheinung treten sollte, wurde nicht bemerkt.

Die saure Hydrolyse der 1-Trityl-Verbindungen mit 10-proz. Essigsäure verlief glatt bis auf die 1-Trityl-Derivate des 4,5-Dicyclohexyl-, 4,5-Diphenyl- und des Benzimidazols. Diese Verbindungen wurden erst durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure zum Imidazol-Derivat und Triphenylcarbinol hydrolysiert. Die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten sind wahrscheinlich auf die verschiedenen Basizitäten sowohl der einfachen als auch der tritylierten Imidazol-Derivate zurückzuführen, da dadurch die Löslichkeiten in dem sauren Medium bedingt sind. Eine Aussage über die Stärke der C—N-Bindung ist hierdurch also nicht möglich und dürfte durch die saure Hydrolyse auch schwer zu geben sein.

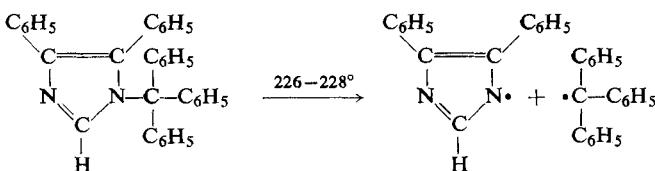
Auf der Suche nach einem anderen Kriterium für die Stärke der C—N-Bindung befaßten wir uns mit dem thermischen Verhalten der 1-Trityl-Derivate. Diese zeigten teils sehr scharfe Schmelzpunkte, teils einen relativ großen Schmelzbereich. Dabei gibt es trotz der verschieden hoch liegenden Schmelzpunkte einen Temperaturbereich,

5) W. OTTING, Chem. Ber. **89**, 2887 [1956].

6) H. BREDERECK und G. THEILIG, Chem. Ber. **86**, 88 [1953].

etwa um 220°, bei dem eine hellbraune Verfärbung eintritt. Beim 1-Trityl-4,5-diisopropyl-imidazol wurde eine schmutziggrüne und beim 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol eine intensiv dunkelblaue Verfärbung beobachtet. Diese blaue Farbe tritt nur beim reinen 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol genau beim Schmp. 226–228° auf. Beim Abkühlen der Schmelze verschwindet die Färbung, um beim erneuten Erhitzen wieder zu erscheinen. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Effektes bleibt eine glasig erstarrende, hellbraune Substanz zurück, die beim Erhitzen nicht wieder blau wird.

Diese Erscheinung können wir nur so erklären: In dem sehr unbeweglich gebauten Molekül ist eine nur sehr schwache C–N-Bindung vorhanden, die beim Erhitzen bzw. Schmelzen aufgeht, wobei zunächst zwei Radikale, die die Färbung verursachen, auftreten.



Beim Abkühlen könnten sich 1. die beiden Radikale zur 1-Trityl-Verbindung zurückverwandeln, 2. die Imidazolylradikale zum 1,1'-Diimidazolyl-Derivat zusammenlagern, während die Tritylradikale sich zersetzen, und 3. der Tritylrest in die 2-Stellung des Imidazolringes umspringen. Wir halten die dritte Möglichkeit für die wahrscheinlichste.

Aus der glasig erstarrten Schmelze ließ sich ein kristallines Produkt vom Schmp. 254° isolieren, das mit 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol (Schmp. 226–228°) einen Misch-Schmelzpunkt von 210–215° ergab. Die Analysenwerte deuten auf ein Trityl-diphenyl-imidazol hin. Wir vermuten, daß es sich um das 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol handelt. Genaue Untersuchungen über diese Substanz sowie über die Produkte, die beim Erhitzen der anderen 1-Trityl-imidazole entstehen, werden jetzt durchgeführt.

Nach diesen Ergebnissen hielten wir eine noch stärkere Schwächung der C–N-Bindung durch Einführung eines weiteren Phenylrestes in die 2-Stellung für wahrscheinlich. Versuche, das Silbersalz des 2,4,5-Triphenyl-imidazols (Lophin) mit Triphenylchlormethan in absol. Benzol umzusetzen, verliefen negativ. Wir vermuteten zunächst eine sterische Hinderung. Bei der Umsetzung in siedendem absol. Toluol und absol. Xylol und auch bei einer wesentlichen Verlängerung der Reaktionszeit in absol. Benzol wurde jedoch teilweise Silberchlorid erhalten, was wie bei den anderen Umsetzungen auf eine Reaktion hindeutet. Aus den Filtraten des Silberchlorids kristallisierte jedoch Lophin aus, während aus den Rückständen des Filtrates vom Lophin bei der Aufarbeitung keine einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten.

Das Auftreten von Lophin und Silberchlorid bei diesen Umsetzungen kann für unsere Theorie der Radikalbildung eine starke Stütze sein. Wir nehmen an, daß zunächst eine Reaktion in der üblichen Weise stattfindet, bei den Reaktionstemperaturen aber gleichzeitig eine Dissoziation in die Radikale eintritt. Dies zeigt sich auch in einer tiefroten Farbe der Reaktionslösungen. Das 2,4,5-Triphenyl-imidazol-Radikal stabilisiert sich dann zum Lophin, wobei das Tritylradikal, das sich z. T. schon zersetzt, als Wasserstoffdonator dienen kann.

Diese Annahmen, die zum ersten Mal eine Radikalbildung bei einer C—N-Bindung deutlich erkennen lassen würden, bedürfen jedoch noch weiterer Untersuchungen. Mit der Umsetzung von 4,5-Diphenyl-imidazolen, die in 2-Stellung verschiedene Reste tragen, mit Triphenylchlormethan sind wir beschäftigt.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind mit Ausnahme der besonders angegebenen unkorrigiert.

Darstellung der Imidazol-Derivate

Imidazol, nach F. L. PYMAN und R. G. FARGHER⁷⁾.

4.5-Dimethyl-, 4.5-Diäthyl-, 4.5-Di-n-propyl-, 4.5-Diisopropyl-, 4.5-Di-n-butyl-, 4.5-Diisobutyl- und 4.5-Diphenyl-imidazol, nach H. BREDERECK und G. THEILIG⁶⁾.

4.5-Dimethyl-imidazol, Schmp. 124° (Lit.⁶⁾: 117°).

4.5-Di-n-butyl-imidazol wird als Öl beschrieben⁶⁾. Das Öl wurde in Äther-Chloroform gelöst und mit Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt. Das reine Hydrochlorid (Schmp. 147°) wurde in Wasser gelöst und mit verd. Ammoniak versetzt. Das zunächst entstehende Öl erstarrte zu farblosen Kristallen, Schmp. 34—35°.

$C_{11}H_{20}N_2$ (180.3) Ber. C 73.27 H 11.18 N 15.54 Gef. C 73.40 H 11.25 N 16.06

4.5-Diisobutyl-imidazol, das auch als Öl beschrieben wird⁶⁾, konnte auf dem gleichen Weg kristallin erhalten werden. Farblose Kristalle, Schmp. 76—78°.

$C_{11}H_{20}N_2$ (180.3) Ber. C 73.27 H 11.18 N 15.54 Gef. C 73.52 H 11.29 N 15.68

4.5-Di-sek.-butyl-imidazol, dargestellt analog dem Verfahren von BREDERECK und THEILIG⁶⁾ aus 3,6-Dimethyl-butyroin⁸⁾ und Formamid als Formiat. Farblose Nadeln (aus Aceton), Ausb. 65 % d. Th., Schmp. 134°.

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot CH_2O_2$ (226.3) Ber. C 63.68 H 9.80 N 12.38 Gef. C 63.41 H 10.01 N 12.63

Die Base wurde durch Zugabe von Natronlauge zur wässr. Lösung des Formiats erhalten. Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol), Schmp. 174°.

$C_{11}H_{20}N_2$ (180.3) Ber. C 73.27 H 11.18 N 15.54 Gef. C 73.49 H 11.14 N 15.73

Pikrat: Gelbe Kristalle (aus verd. Alkohol), Schmp. 157°.

$C_{11}H_{20}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (409.4) Ber. C 49.87 H 5.66 N 17.11 Gef. C 50.08 H 5.74 N 17.03

Die beim 3,6-Dimethyl-butyroin und beim 4,5-Di-sek.-butyl-imidazol auftretenden optischen Isomeren wurden unberücksichtigt gelassen.

4.5-Dicyclohexyl-imidazol, nach H. SCHUBERT⁹⁾.

Benzimidazol, nach Org. Syntheses¹⁰⁾.

2,4,5-Triphenyl-imidazol nach D. DAVIDSON¹¹⁾.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **115**, 227 [1919].

⁸⁾ N. CAMPBELL, J. DUNSMUIR und M. FITZGERALD, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2744.

⁹⁾ J. prakt. Chem. [4] **3**, 146 [1956]. ¹⁰⁾ Coll. Vol. II, 65 [1943].

¹¹⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS und M. JELLING, J. org. Chemistry **2**, 327 [1938].

Darstellung der Silbersalze (Tab. 1)

Die gravimetrischen Ag-Bestimmungen sind sehr ungenau, da sich die Silbersalze z. T. nur in halbkonz. Salpetersäure lösen und somit die Ag-Werte stets zu niedrig ausfallen. Die angegebenen Ag-Werte sind die Rückstände der C—H-Bestimmungen.

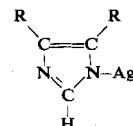
Imidazol-silber, nach Wyss²⁾.

Benzimidazol-silber, nach F. FEIGL und H. GLEICH¹²⁾.

Die Darstellung der anderen Silbersalze erfolgte analog Wyss²⁾.

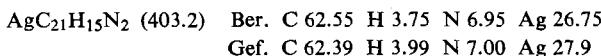
Bei der Verwendung von verd. Alkohol oder währ. Pyridin als Lösungsmittel wurde das Silbernitrat und das Ammoniak in demselben Lösungsmittel von gleicher Konzentration zugegeben, um ein Ausfällen des Imidazol-Derivates zu vermeiden. Nach dem Ausfällen des Silbersalzes wurde in allen Fällen mit der gleichen Menge Wasser verdünnt.

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Silbersalze



Substituent R	Beschaffenheit	Ausb. (% d. Th.)	Lösungsmittel bei der Herstellung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
					C	H	N	Ag
Methyl-	weißes Pulver	90	Wasser	$\text{AgC}_5\text{H}_7\text{N}_2$ (203.0)	Ber. 29.58 Gef. 29.84	3.48 3.73	13.80 13.74	53.14 53.2
Äthyl-	graues Pulver	88	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_7\text{H}_{11}\text{N}_2$ (231.0)	Ber. 36.36 Gef. 36.77	4.80 5.10	12.12 12.44	46.69 47.4
n-Propyl-	weißes Pulver	82	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_9\text{H}_{15}\text{N}_2$ (259.1)	Ber. 41.72 Gef. 42.22	5.84 5.78	10.81 10.77	41.63 39.2
iso-Propyl-	weißes Pulver	80	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_9\text{H}_{15}\text{N}_2$ (259.1)	Ber. 41.72 Gef. 42.41	5.84 6.04	10.81 10.99	41.63 39.8
n-Butyl-	weißes Pulver	84	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2$ (287.2)	Ber. 46.00 Gef. 45.54	6.67 6.84	9.76 9.96	37.57 37.77
iso-Butyl-	schwachgelbes Pulver	83	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2$ (287.2)	Ber. 46.00 Gef. 46.21	6.67 6.98	9.76 10.13	37.57 35.6
sek.-Butyl-	hellgelbes Pulver	95	60-proz. Äthanol	$\text{AgC}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2$ (287.2)	Ber. 46.00 Gef. 45.80	6.67 6.76	9.76 9.96	37.57 38.1
Cyclohexyl-	weißes Pulver	94	währ. Pyridin 75 Vol.-%	$\text{AgC}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_2$ (339.2)	Ber. 53.11 Gef. 53.73	6.83 7.01	8.26 8.42	31.80 31.1
Phenyl-	weißes Pulver	96	80-proz. Äthanol	$\text{AgC}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2$ (327.1)	Ber. 55.07 Gef. 54.78	3.39 3.60	8.56 8.53	32.98 32.9

2.4.5-Triphenyl-imidazol-silber¹³⁾ wurde durch Ausfällen in 66-proz. währ. Pyridin dargestellt. Weißes Pulver, Ausb. 95 % d. Th.

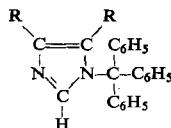


Darstellung der 1-Trityl-imidazole (Tab. 2)

Die feingepulverten Silbersalze wurden in absol. Benzol unter Zugabe der äquivalenten Menge Triphenylchlormethan (i. Hochvak. destilliert) suspendiert und die Mischungen unter Röhren und Lichtausschluß 3 Stdn. am Sieden gehalten. Das ausgeschiedene Silberchlorid wurde heiß abfiltriert und mit heißem absol. Benzol gewaschen. Aus den vereinigten Filtraten wurde i. Vak. das Benzol abdestilliert. Die Rückstände waren in allen Fällen braune oder braunrote, zähe Öle.

¹²⁾ Mh. Chem. 49, 385 [1928].

¹³⁾ F. FEIGL und H. GLEICH, Mh. Chem. 49, 398 [1928]; H. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 49, 1997 [1927].



Tab. 2. Übersicht über die dargestellten 1-Triptyl-imidazole

Substituent R	Schmp. (°C)	Kristall-form	Ausb. (%d.Th.)	Methode der Aufarbeitung des Rohproduktes	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
H-	229–230 (korrig.)	derbe, durchsichtige Nadeln	27.3	aus absol. Xylool unter Zusatz von Tierkohle umkrist.	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310.4)	Ber. 85.13 5.85 9.03 Gef. 84.34 5.53 9.20
Methyl-	225–235 (Braunfärbg.)	weiße, glänzende Blättchen	49.7	aus verd. Äthanol umkrist.	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ (338.4)	Ber. 85.17 6.55 8.28 Gef. 84.51 6.73 8.54
Äthyl-	—	sehr zähes, hellgelbes Öl	34.5	äther. Lösung wurde mit Bleicherde gereinigt	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ (366.5)	Ber. 85.20 7.15 7.65 Gef. 84.71 7.42 7.00
n-Propyl-	170–172	farblose Prismen	23.6	aus Ligroin mehrmals umkrist.	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ (394.5)	Ber. 85.23 7.67 7.10 Gef. 85.09 7.79 6.99
iso-Propyl-	208–209 (Braunfärbg.)	feine Nadeln	17.0	mit Ligroin digeriert, aus Ligroin, dann aus verd. Äthanol umkrist.	C ₂₈ H ₃₀ N ₂ (394.5)	Ber. 85.23 7.67 7.10 Gef. 84.95 7.49 7.08
n-Butyl-	—	sehr zähes, gelbes Öl	46.0	äther. Lösung wurde mit Bleicherde gereinigt	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ (422.6)	Ber. 85.26 8.11 6.63 Gef. 84.84 8.36 6.59
iso-Butyl-	158	farblose Nadelchen	13.0	mit Petroläther digeriert, aus Ligroin umkrist.	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ (422.6)	Ber. 85.26 8.11 6.63 Gef. 85.22 8.38 6.75
sek.-Butyl-	158–159	farblose, quadratische Blättchen	11.5	aus Ligroin, Äthanol und wieder Ligroin umkrist.	C ₃₀ H ₃₄ N ₂ (422.6)	Ber. 85.26 8.11 6.63 Gef. 85.24 8.23 6.94
Cyclohexyl-	210–222 (Braunfärbg.)	farblose, feine Kristallchen	31.0	mit Äther angerieben, aus Ligroin umkrist.	C ₃₄ H ₃₈ N ₂ (474.7)	Ber. 86.03 8.07 5.90 Gef. 85.74 8.11 5.99
Phenyl-	226–228 (Blaufärbg.)	sechseckige, durchsichtige Blättchen	23.0	die Benzol-Lösung i. Vak. auf 50 ccm eingeengt, die ausgefallenen Kristalle aus absol. Xylool umkrist.	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ (462.6)	Ber. 88.28 5.66 6.06 Gef. 88.29 5.79 6.43
1-Triptyl-benzimidazol	180	undurchsichtige, rhombische Platten	34.0	mit absol. Xylool in der Wärme aufgenommen, durch Zusatz von Petroläther Kristallisation, aus Ligroin umkrist.	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ (360.4)	Ber. 86.63 5.59 7.77 Gef. 86.79 5.87 7.96

Hydrolyse der 1-Triptyl-imidazole

6.2 g *1-Triptyl-imidazol* wurden in 100 ccm 10-proz. Essigsäure 30 Min. gekocht; weiße Flocken, nach dem Umkristallisieren aus Benzol Prismen, Schmp. 162°, Misch-Schmp. mit *Triphenylcarbinol*: 162°. Das essigsäure Filtrat wurde i. Vak. eingeengt, mit Wasser aufgenommen, vom restlichen Triphenylcarbinol abfiltriert, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Pikrinsäure versetzt, lange gelbe Nadeln, Schmp. 208–210°, Misch-Schmp. mit *Imidazolpikrat*: 209°.

Die anderen krist. 1-Triptyl-imidazole wurden fein gepulvert, *1-Triptyl-4,5-diäthyl-* und *1-Triptyl-4,5-di-n-butyl-imidazol* wurden als Öle eingesetzt, in 10-proz. Essigsäure suspendiert, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Rückstand abfiltriert und gewaschen. Bis auf die Hydrolyseversuche der beiden öigen Substanzen und des *1-Triptyl-diphenyl-*, *1-Triptyl-dicyclohexyl-* und des *1-Triptyl-benzimidazols* entstand sofort reines *Triphenylcarbinol*, Schmp. 162–163°. Die Rückstände der Hydrolyseversuche der beiden öigen Substanzen ergaben nach dem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther ebenfalls reines Triphenylcarbinol, während die drei anderen Verbindungen nur teilweise hydrolysiert waren. Sie wurden in 50-proz. Essigsäure

gelöst und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In allen Fällen kristallisierte nach dem Abkühlen reines *Triphenylcarbinol* aus.

Auf die Isolierung der Imidazolderivate wurde verzichtet.

Untersuchungen über das Verhalten des 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols beim Erhitzen

5 g 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol wurden vorsichtig erhitzt. Die Substanz schmolz unter Blaufärbung, beim vollständigen Schmelzen entstand eine tiefblaue Flüssigkeit, deren Färbung beim Schütteln an der Luft nicht verschwand. Beim Abkühlen wurde eine gelbgrüne Schmelze erhalten, die nur z.T. erstarrte. Beim nachfolgenden Erhitzen trat wieder Blaufärbung auf, jedoch nicht so intensiv. Beim Abkühlen erstarrte die gelbgrüne Substanz glasig. Der Vorgang ließ sich nicht beliebig wiederholen. Die glasige Substanz wurde unter Äther zerdrückt, der dabei entstandene krist. Niederschlag (4.5 g = 90 % d. Th.) ergab nach dem Umkristallisieren aus Wasser-Pyridin kleine sechseckige Kristalle, Schmp. 254° (korrig.), Misch-Schmp. mit 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol: 210–215°.

C34H26N2 (462.6) Ber. C 88.28 H 5.66 N 6.06 Gef. C 87.72 H 5.81 N 6.42

Versuche zur Darstellung des 1-Trityl-2,4,5-triphenyl-imidazols (1-Trityl-lophin)

Die Suspension von 5.0 g *Lophin-silber* in einer Lösung von 3.45 g *Triphenylchlormethan* in 200 ccm absol. Benzol wurde 12 Stdn. unter Rühren am Sieden gehalten. Dann wurde heiß filtriert und mit absol. Benzol gewaschen. Rückstand 4.4 g eines grauen Pulvers, fast völlig in konz. Salpetersäure löslich. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeengt, mit absol. Äther digeriert und 0.6 g eines flockigen Niederschlages abfiltriert. Nach dem Umkristallisieren aus Malonester Schmp. 268°, Misch-Schmp. mit *Lophin*: 268°. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren 3.2 g eines hellgelben krist. Rückstandes, der aus Acetylchlorid umkristallisiert wurde. Schmp. 110–112°, Misch-Schmp. mit *Triphenylchlormethan*: 110 bis 112°. Der Versuch wurde in siedendem absol. Toluol (Reaktionszeit 7 Stdn.) und in siedendem absol. Xylol (Reaktionszeit 3 Stdn.) wiederholt. In beiden Fällen wurde die theoret. berechnete Menge Silberchlorid erhalten, während die Filtrate tiefrot gefärbt waren. Aus dem Toluol schieden sich 0.9 g (24.7 % d. Th.), aus dem Xylol 2.0 g (45.5 % d. Th.) *Lophin* aus, Schmp. und Misch-Schmp. mit *Lophin*: 271°. Die Filtrate des Lophins wurden i. Vak. eingeengt, in beiden Fällen konnten keine definierten Produkte isoliert werden.