

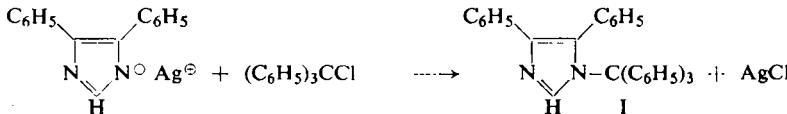
HEINZ GIESEMANN*), HERBERT LETTAU**) und
HANS-GÜNTER MANNSFELDT***)

Untersuchungen über 1-Triphenylmethyl-imidazole, II¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)
(Eingegangen am 5. Oktober 1959)

Das beim Schmelzen des 1-Triphenylmethyl-4,5-diphenyl-imidazols entstehende Umlagerungsprodukt wurde als 2-Triphenylmethyl-4,5-diphenyl-imidazol erkannt. Bei der Reaktion zwischen 4,5-Diphenyl-imidazol-silber und Triphenylchlormethan in siedendem absol. Toluol und Xylool entsteht teilweise, in Biphenyl bei 230° ausschließlich, das 2-Triphenylmethyl-4,5-diphenyl-imidazol. Das 1-Triphenylmethyl-4,5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol lagert sich beim Erhitzen ebenfalls zur 2-Triphenylmethyl-Verbindung um. Eine Reihe von 1-Triarylmethyl-4,5-diaryl-imidazolen zersetzt sich beim Schmelzen zum Imidazol-Derivat und nicht isolierbaren Reaktionsprodukten des Triarylmethyl-Restes.

Bei der Umsetzung der Silbersalze des Imidazols und einiger 4,5-disubstituierter Imidazol-Derivate mit Triphenylchlormethan wurden 1-Triphenylmethyl-imidazole (1-Trityl-imidazole) erhalten¹⁾. Unter diesen Verbindungen nimmt das 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol (I) eine gewisse Sonderstellung ein.



Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (226–228°) färbt sich diese Substanz intensiv dunkelblau, beim Abkühlen verschwindet die Farbe wieder. Nach mehrmaligem Wiederholen dieses Effektes kann aus der glasig erstarrten Schmelze ein kristallines Produkt isoliert werden, das einen wesentlich höheren Schmelzpunkt besitzt (254°) und im Gemisch mit I bei 210–215° schmilzt. Wir vermuteten zunächst, daß beim Schmelzen von I zwei radikalische Bruchstücke auftreten, die sich beim Abkühlen unter Umlagerung zum 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol stabilisieren.

Die Verbindung aus der Umlagerung von I wurde durch das Ausbleiben einer hydrolytischen Spaltung beim Kochen mit 50-proz. Essigsäure und durch das IR-Spektrum mit einer starken, nicht assoziierten NH-Bande bei 3440 bis 3450/cm als 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol erkannt. Der endgültige Beweis durch die Synthese steht noch aus.

Alle anderen 1-Trityl-imidazole¹⁾ konnten trotz Auftretens von Farbeffekten (Braunfärbung) beim Erhitzen aus ihren Schmelzen unverändert zurückgewonnen werden.

Die Umlagerung von I ließ sich in siedendem Benzol oder Xylool nicht erzielen, wohl aber in Biphenyl bei 230°. Da hierbei keine Blaufärbung auftrat, ist die Annahme, daß die

*) Jetzige Anschrift: Halle (Saale) C 2, Viktor-Scheffel-Straße 3.

**) Diplomarb. H. LETTAU, Univ. Halle (Saale) 1959.

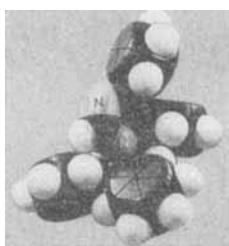
***) Diplomarb. H.-G. MANNSFELDT, Univ. Halle (Saale) 1959.

¹⁾ I. Mitteil.: H. GIESEMANN und G. HÄLSCHKE, Chem. Ber. 92, 92 [1959].

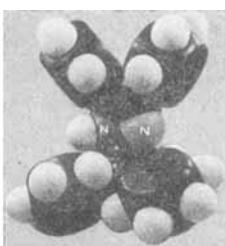
Umlagerung über Radikale als Zwischenprodukte verläuft, nicht mehr aufrecht zu erhalten.

Versuche zur Darstellung von I in Toluol und Xylo, zum Teil auch in Benzol, ergaben Produkte, die sich wie Mischungen der 1-Trityl- und der 2-Trityl-Verbindung verhalten. Darstellungsversuche in Biphenyl bei 180° lieferten zum größten Teil, bei 230° ausschließlich, die 2-Trityl-Verbindung.

Diese Ergebnisse lassen folgenden Schluß zu: Ist die C—N-Bindung geknüpft, dann ist die 1-Trityl-Verbindung so stabil, daß erst bei der Schmelztemperatur eine Umlagerung stattfindet. Bei der Darstellung der 1-Trityl-Verbindung muß die Möglichkeit der Entstehung der 2-Trityl-Verbindung gegeben sein. Wir nehmen an, daß bei der Umlagerung eine Spaltung in das Imidazol-Anion und das Trityl-Carbeniumion stattfindet. Infolge der sterisch ungünstigen Situation von I kann durch Reaktion des Carbeniumions mit dem mesomeren Imidazol-Anion²⁾ die energetisch bevorzugte 2-Trityl-Verbindung entstehen. Da bei der Darstellung von I wohl ebenfalls ein polarer Chemismus zugrunde liegt, ist nach diesem Mechanismus die Entstehung der 2-Trityl-Verbindung ebenfalls möglich. Die STUART-BRIEGLB-Modelle beider Verbindungen (Abbild. 1 und 2) zeigen deutlich, daß durch die Umlagerung die gegenseitige sterische Beeinflussung der Substituenten stark verringert wird.



Abbild. 1. STUART-BRIEGLB-Modell des 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols



Abbild. 2. STUART-BRIEGLB-Modell des 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols

Da die Wanderung des Tritylrestes von der 1- in die 2-Stellung anscheinend von dem Vorhandensein eines Phenylrestes in der 5-Stellung abhängig ist, synthetisierten wir eine Reihe anderer 1-Trityl-imidazole. Wir konnten in glatter Reaktion

- 1-Triphenylmethyl-4,5-di-*p*-tolyl-imidazol
- 1-Triphenylmethyl-4,5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol
- 1-Triphenylmethyl-4,5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol

erhalten. Diese Verbindungen ließen sich alle glatt mit 50-proz. Essigsäure hydrolyseren, beim Erhitzen auf 5–10° über den Schmelzpunkt wurde jedoch ein unterschiedliches Verhalten beobachtet. Die Bis-*p*-biphenylyl-Verbindung färbte sich zunächst dunkelgrün, dann rotbraun. Nach 90 Min. erhielten wir eine gelbrote Schmelze, aus der eine kristalline Substanz mit höherem Schmelzpunkt, hydrolytisch nicht abspaltbarem Tritylrest und einer nicht assoziierten NH-Bande im IR-Spektrum bei 3440 bis 3450/cm isoliert werden konnte. Es handelt sich hierbei nach unserer Meinung um das 2-Trityl-4,5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol. Beim 1-Trityl-4,5-di-*p*-tolyl- und 1-Trityl-4,5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol konnten keine Umlagerungsprodukte isoliert

²⁾ W. OTTING, Chem. Ber. 89, 2887 [1956].

werden. Das erstere zersetzt sich zu 4.5-Di-*p*-tolyl-imidazol und einem nicht definierbaren Zersetzungprodukt des Tritylrestes, während 1-Trityl-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol aus der farblosen Schmelze unverändert zurückgewonnen werden kann.

Da dieses experimentelle Material noch keinen eindeutigen Schluß zuläßt, stellten wir folgende Verbindungen auf dem beschriebenen Wege aus den Imidazol-Silbersalzen und den Triarylchlormethanen her:

- 1-[Diphenyl-*p*-tolyl-methyl]-4.5-diphenyl-imidazol
- 1-[Diphenyl-*p*-tolyl-methyl]-4.5-di-*p*-tolyl-imidazol
- 1-[Phenyl-di-*p*-tolyl-methyl]-4.5-diphenyl-imidazol
- 1-[Phenyl-di-*p*-tolyl-methyl]-4.5-di-*p*-tolyl-imidazol
- 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4.5-diphenyl-imidazol
- 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4.5-di-*p*-tolyl-imidazol
- 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol
- 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4.5-bis-[*p*-biphenyl]-imidazol
- 1-[Diphenyl-*o*-tolyl-methyl]-4.5-diphenyl-imidazol
- 1-[Diphenyl-*p*-biphenyl-methyl]-4.5-diphenyl-imidazol

Alle diese Verbindungen ließen sich mit 50-proz. Essigsäure glatt zum Imidazol-Derivat und dem Triarylcarbinol hydrolysieren. Beim Erhitzen blieb auch hier das 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol farblos und konnte aus der Schmelze unverändert zurückgewonnen werden. Alle anderen Verbindungen zersetzen sich zum Imidazol-Derivat und einem nicht definierbaren Zersetzungprodukt des Triaryl methyl-Restes.

Wir synthetisierten weiterhin die 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-Derivate des Imidazols, Benzimidazols und 4.5-Dicyclohexyl-imidazols. Während das erstere aus seiner Schmelze unverändert zurückgewonnen werden konnte, zersetzte sich das Derivat des Benzimidazols und des 4.5-Dicyclohexyl-imidazols beim Schmelzen wie die anderen Verbindungen.

Auf Grund dieses experimentellen Materials nehmen wir folgendes an: Trägt das in 1-Stellung durch einen Triaryl methyl-Rest substituierte Imidazol-Derivat in 5-Stellung einen Arylrest, so ist die C—N-Bindung durch eine gewisse sterische Hinderung geschwächt. Beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur zerfällt die Verbindung in Imidazol-Anion und Triaryl methyl-Carbeniumion. Ist das Carbeniumion bei dieser Temperatur stabil genug, so kann eine Reaktion mit dem mesomeren Anion stattfinden, nun aber an der sterisch begünstigten 2-Stellung, die deshalb energetisch bevorzugt ist. Ist das Carbeniumion bei der Schmelztemperatur instabil, so wirkt es als Wasserstoff-Donator für das Imidazol-Anion, wobei es sich zersetzt.

Diese Theorie erklärt nicht die Tatsache, daß sich das 1-Trityl-4.5-di-*p*-tolyl-imidazol im Gegensatz zum 1-Trityl-4.5-diphenyl-imidazol zersetzt, während die beiden 1-Triaryl methyl-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazole unverändert aus ihren Schmelzen auskristallisieren. Eine exakte Erklärung kann sicher erst nach systematischen Untersuchungen weiterer 1-Triaryl methyl-4.5-diaryl-imidazole gegeben werden.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK danken wir für sein großes Interesse an dieser Arbeit. — Herrn Prof. Dr. G. GEISELER und Fräulein Dr. J. FRUWERT, VEB Leuna-Werke, danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung der IR-Spektren. — Herrn Dr. habil. H. SCHUBERT, Halle (Saale), danken wir für die Überlassung von 4.5-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind mit Ausnahme der besonders angegebenen unkorrigiert.

Darstellung der Imidazol-Derivate

Imidazol, nach F. L. PYMAN und R. G. FARGHER³⁾.

Benzimidazol, nach Org. Syntheses⁴⁾.

4,5-Dicyclohexyl-imidazol, nach H. SCHUBERT⁵⁾.

4,5-Diphenyl- und 4,5-Di-p-tolyl-imidazol, nach H. BREDERECK und G. THEILIG⁶⁾.

*4,5-Bis-[p-methoxy-phenyl]-imidazol*⁷⁾, nach H. SCHUBERT und D. WARNECKE⁸⁾.

4,5-Bis-[p-biphenylyl]-imidazol, nach H. SCHUBERT und G. JÄNICKE⁹⁾.

Darstellung der Triarylchlormethane

Triphenylchlormethan, nach GATTERMANN-WIELAND¹⁰⁾.

Diphenyl-p-tolyl-chlormethan, nach A. BISTRZYCKI und J. GYR¹¹⁾.

Phenyl-di-p-tolyl-chlormethan, nach M. GOMBERG¹²⁾.

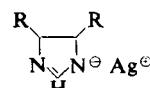
Tri-p-tolyl-chlormethan, nach N. E. TOUSLEY und M. GOMBERG¹³⁾.

Diphenyl-o-tolyl-chlormethan, nach S. F. ACREE¹⁴⁾.

Diphenyl-p-biphenylyl-chlormethan, nach W. SCHLENK, T. WEICKEL und A. HERZENSTEIN¹⁵⁾.

Darstellung der Silbersalze (Tab. I)

Die Darstellung der Silbersalze folgte der bereits beschriebenen Methode¹⁾. *Imidazol*-, *Benzimidazol*-, *4,5-Dicyclohexyl-imidazol*- und *4,5-Diphenyl-imidazol-silber*¹⁾.



Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Silbersalze

Substituent R	Beschaffenheit	Ausb. (% d. Th.)	Lösungsmittel bei der Herstellung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
<i>p</i> -Tolyl-	farbloses Pulver	96.4	80-proz. Pyridin	$\text{AgC}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2$ (355.2)	C 57.46 57.85 H 4.23 4.30 N 7.81 7.87 Ag 30.42 30.2
<i>p</i> -Methoxy- phenyl-	farbloses, fein- körniges Pulver	81.2	66-proz. Pyridin	$\text{AgC}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2$ (387.2)	C 52.71 52.79 H 3.88 3.83 N 7.24 7.28 Ag 27.91 28.0
<i>p</i> -Biphenylyl-	grauweißes Pulver	80.1	80-proz. Pyridin	$\text{AgC}_{27}\text{H}_{19}\text{N}_2$ (479.3)	C 67.64 67.31 H 3.97 4.23 N 5.85 5.99 Ag 22.54 22.4

³⁾ J. chem. Soc. [London] **115**, 227 [1919]. ⁴⁾ Coll. Vol. II, 65 [1943].

⁵⁾ J. prakt. Chem. [4], **3**, 146 [1956]. ⁶⁾ Chem. Ber. **86**, 88 [1953].

⁷⁾ A. NOVELLI, An. Asoc. quim. argent. **27**, 161 [1939]; C. A. **34**, 1659 [1940]; A. NOVELLI und J. C. SOMAGLINO, ebenda **31**, 147 [1943]; C. A. **38**, 2957 [1944].

⁸⁾ H. SCHUBERT, Diplomarb. D. WARNECKE, Univ. Halle (Saale) 1958, unveröffentlicht.

⁹⁾ H. SCHUBERT, Diplomarb. G. JÄNICKE, Univ. Halle (Saale) 1957, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ Die Praxis d. Org. Chemikers, Verlag Walter de Gruyter, 36. Aufl., S. 297, Berlin 1954.

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 661 [1904]. ¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1627 [1904].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **26**, 1517 [1904]. ¹⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 993 [1904].

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **372**, 18 [1910].

Tab. 2. Versuche zur Darstellung des
1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols bei verschiedenen Temperaturen

Lösungs-mittel	Reaktions-temperatur	Reaktions-zeit	Schmp. *)	Schmelz-farbe
Benzol	80	3 Stdn.	a) 227–230°	blau
			b) 230–232°	blau
			c) 215–225°	bräunlich
	1 Stde.	1 Stde.	a) 227–229°	blau
			b) 205–220°	bräunlich
			c) 225–228°	blau
Toluol	111°	3 Stdn.	212–225°	bräunlich
Xylol	145°	3 Stdn.	202–225°	bräunlich
Biphenyl	180°	1 Stde.	213–240°	bräunlich
	230°	1 Stde.	249–254°	bräunlich

*) Schmp. des 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols 230–232°,
Schmp. des 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols 254°,
Misch-Schmp. 210–215°.

Darstellung der 1-Triarylmethyl-imidazole (Tab. 3)

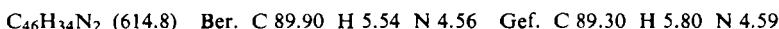
Die Darstellung folgte der bereits beschriebenen Methode¹¹. Die Reaktionszeit wurde in allen Fällen auf 1 Stde. herabgesetzt, da nach dieser Zeit meist sofort kristalline Verbindungen isoliert werden können und die Ausbeuten wesentlich höher liegen.

Versuche über das Verhalten der 1-Triarylmethyl-imidazole beim Erhitzen

Je 2 g 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol wurden in 100 ccm absol. Benzol und 100 ccm absol. Xylol gelöst und 10 Stdn. bzw. 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In beiden Fällen konnten die Substanzen unverändert zurückgewonnen werden. Schmp. 230–232° (Blaufärbung).

5 g 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol wurden mit 50 g Biphenyl 1 Stde. auf 230° erhitzt. Die rotbraune Schmelze wurde nach dem Abkühlen zerkleinert und mit viel Äther digeriert. 4.1 g sandfarbenes Produkt, Schmp. 237–245°, aus währ. Pyridin durchsichtige, sechseckige Blättchen, Schmp. 254° (korrig.). Misch-Schmp. mit 2-Trityl-4,5-diphenyl-imidazol 254° (korrig.).

0.5 g 1-Trityl-4,5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol wurden 90 Min. auf 200° erhitzt. Die Farbe der Schmelze veränderte sich von Dunkelgrün über Rotbraun nach Gelbrot. Nach dem Erkalten wurde zerrieben, in Ligroin gelöst und eingeengt; farblose Kristalle, Schmp. 227°, Misch-Schmp. mit 1-Trityl-4,5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol 178–185°.

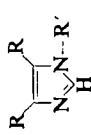


Alle bisher dargestellten 1-Trityl-imidazole¹⁾ mit Ausnahme des 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols konnten aus ihren Schmelzen nach 120 Min. durch Umkrist. wieder rein isoliert werden.

1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-imidazol, 1-Trityl-4,5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol und 1-[Tri-*p*-tolyl-methyl]-4,5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol konnten aus ihren Schmelzen nach 90 Min. unverändert wieder isoliert werden. Bei allen anderen 1-Triarylmethyl-imidazolen konnten nach 30 Min. Erhitzungszeit aus den erstarrten Schmelzen die entspr. in 1-Stellung unsubstituierten Imidazol-Derivate isoliert und durch den Misch-Schmp. identifiziert werden.

Hydrolyse der 1-Triarylmethyl-imidazole

Je 1 g der 1-Triarylmethyl-imidazole wurde mit 50 ccm 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die 1-Triarylmethyl-imidazole gingen dabei in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther oder Ligroin ausgeschüttelt. Aus den essigsauren Lösungen fielen



Tab. 3. Übersicht über die dargestellten 1-Triarylmethyl-imidazole

Substituent R	Substituent R'	Schmp. (°C)	Kristallform	Ausb. (% d. Th.)	Methode der Aufarbeitung des Rohproduktes	Brutoformel (Mol.-Gew.)			Analyse C H N		
						C ₄₆ H ₄₀ N ₂ (490.6)	C ₄₇ H ₄₀ N ₂ O ₂ (522.6)	C ₄₈ H ₄₄ N ₂ (614.8)	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.32 6.30 5.80	Ber. 82.27 5.74 5.36 Gef. 82.92 5.69 5.24	Ber. 89.90 5.54 4.56 Gef. 89.47 5.62 4.54
p-Tolyl-	Triphenylmethyl-	198	kleine farblose Rhomben	61.3	aus Xylool umkrist.	C ₄₆ H ₄₀ N ₂ (490.6)	C ₄₇ H ₄₀ N ₂ O ₂ (522.6)	C ₄₈ H ₄₄ N ₂ (614.8)	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.32 6.30 5.80	Ber. 82.27 5.74 5.36 Gef. 82.92 5.69 5.24	Ber. 89.90 5.54 4.56 Gef. 89.47 5.62 4.54
p-Methoxy-phenyl-	Triphenylmethyl-	166–167	kleine farblose Rhomben	49.7	aus Benzol/Petroläther umkrist.	C ₄₇ H ₄₀ N ₂ O ₂ (522.6)			Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.32 6.30 5.80	Ber. 82.27 5.74 5.36 Gef. 82.92 5.69 5.24	Ber. 89.90 5.54 4.56 Gef. 89.47 5.62 4.54
p-Biphenyl-	Triphenylmethyl-	195–196	kleine, verflipte, farblose Rhomben	50.4	aus Benzol umkrist.; aus Ligroin krist. Substanz lösungsmittelhaltig, Schmp. 136–137°	C ₄₆ H ₄₄ N ₂ (614.8)			Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72
Phenyl-	Diphenyl-p-tolyl-methyl-	178–183	farblose rhombische Blättchen	52.5	aus Ligroin umkrist.	C ₄₃ H ₂₈ N ₂ (476.6)			Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.29 6.07 5.93	Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.29 6.07 5.93	Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.29 6.07 5.93
p-Tolyl-	Diphenyl-p-tolyl-methyl-	153–156	farblose kleine Rhomben	66.6	aus Xylool umkrist.	C ₄₃ H ₃₂ N ₂ (504.7)			Ber. 88.15 6.34 5.51 Gef. 87.77 6.47 5.44	Ber. 88.15 6.34 5.51 Gef. 87.77 6.47 5.44	Ber. 88.15 6.34 5.51 Gef. 87.77 6.47 5.44
Phenyl-	Phenyl-di-p-tolyl-methyl-	184–188	farblose rhombische Blättchen	52.8	aus Ligroin und verd. Alkohol umkrist.	C ₄₈ H ₃₀ N ₂ (490.6)			Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72	Ber. 88.13 6.16 5.71 Gef. 88.06 6.36 5.72
p-Tolyl-	Phenyl-di-p-tolyl-methyl-	158–161	farblose rhombische Blättchen	33.2	aus Xylool umkrist.	C ₄₃ H ₂₄ N ₂ (518.8)			Ber. 88.04 6.55 5.41 Gef. 88.02 6.76 5.44	Ber. 88.04 6.55 5.41 Gef. 88.02 6.76 5.44	Ber. 88.04 6.55 5.41 Gef. 88.02 6.76 5.44
H-	Tri-p-tolyl-methyl-	184–185	farblose Nadeln	49.9	aus Ligroin umkrist.	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ (352.5)			Ber. 85.19 6.86 7.95 Gef. 85.12 6.66 8.20	Ber. 85.19 6.86 7.95 Gef. 85.12 6.66 8.20	Ber. 85.19 6.86 7.95 Gef. 85.12 6.66 8.20
(Benzimidazol)	Tri-p-tolyl-methyl-	224–225	farblose dichte Kristalle	52.7	aus Ligroin umkrist.	C ₂₉ H ₂₆ N ₂ (402.5)			Ber. 86.53 6.51 6.96 Gef. 86.50 6.58 6.95	Ber. 86.53 6.51 6.96 Gef. 86.50 6.58 6.95	Ber. 86.53 6.51 6.96 Gef. 86.50 6.58 6.95
Cyclohexyl-	Tri-p-tolyl-methyl-	208–222	farblose Nadeln	43.4	aus Ligroin umkrist.	C ₃₁ H ₂₄ N ₂ (516.7)			Ber. 86.00 6.58 5.42 Gef. 86.11 6.58 5.50	Ber. 86.00 6.58 5.42 Gef. 86.11 6.58 5.50	Ber. 86.00 6.58 5.42 Gef. 86.11 6.58 5.50
Phenyl-	Tri-p-tolyl-methyl-	197–199	farblose kleine Nadeln	44.9	aus Xylool umkrist.	C ₃₇ H ₂₂ N ₂ (504.7)			Ber. 88.06 6.39 5.35 Gef. 87.85 6.29 6.55	Ber. 88.06 6.39 5.35 Gef. 87.85 6.29 6.55	Ber. 88.06 6.39 5.35 Gef. 87.85 6.29 6.55
p-Tolyl-	Tri-p-tolyl-methyl-	211	dichte Rhomben	47.4	aus Xylool umkrist.	C ₄₉ H ₃₆ N ₂ (512.8)			Ber. 87.97 6.77 5.26 Gef. 87.53 7.01 5.34	Ber. 87.97 6.77 5.26 Gef. 87.53 7.01 5.34	Ber. 87.97 6.77 5.26 Gef. 87.53 7.01 5.34
p-Methoxy-phenyl-	Tri-p-tolyl-methyl-	176–177	farblose Rhombenboeder	35.4	aus Benzol/Petroläther umkrist.	C ₄₉ H ₃₈ N ₂ O ₂ (564.8)			Ber. 82.98 6.38 4.97 Gef. 81.90 6.13 4.95	Ber. 82.98 6.38 4.97 Gef. 81.90 6.13 4.95	Ber. 82.98 6.38 4.97 Gef. 81.90 6.13 4.95
p-Biphenyl-	Tri-p-tolyl-methyl-	223	kleine farblose Rhomben	32.0	aus Benzol/Petroläther umkrist.	C ₄₉ H ₄₀ N ₂ (656.8)			Ber. 89.63 6.10 4.27 Gef. 89.16 5.96 4.43	Ber. 89.63 6.10 4.27 Gef. 89.16 5.96 4.43	Ber. 89.63 6.10 4.27 Gef. 89.16 5.96 4.43
Phenyl-	Diphenyl-p-tolyl-methyl-	141–145	kleine farblose Prismen	52.3	aus Ligroin umkrist.	C ₄₁ H ₂₈ N ₂ (476.6)			Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.37 6.23 5.94	Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.37 6.23 5.94	Ber. 88.19 5.92 5.88 Gef. 88.37 6.23 5.94
Phenyl-	Diphenyl-p-biphenyl-methyl-	218–222	farblose Kristalle	54.3	mit Ligroin ausgekocht, aus Xylool umkrist.	C ₄₉ H ₄₀ N ₂ (538.7)			Ber. 88.94 6.07 5.26 Gef. 88.94 6.07 5.26	Ber. 88.94 6.07 5.26 Gef. 88.94 6.07 5.26	Ber. 88.94 6.07 5.26 Gef. 88.94 6.07 5.26

beim Neutralisieren die Imidazol-Derivate aus, die durch Misch-Schmp. identifiziert wurden. Aus den Äther- bzw. Ligroin-Extrakten konnten die Triaryl-methyl-carbinole isoliert und durch Misch-Schmp. identifiziert werden.

Je 1 g des 2-Triyl-4.5-diphenyl- und des 2-Triyl-4.5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazols wurde mit 50 ccm 50-proz. Essigsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Substanzen lösten sich nicht auf. Nach dem Abfiltrieren ergaben die Misch-Schmpp. mit den Ausgangsprodukten keine Depressionen.

Messung der IR-Spektren

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena, Lösungsmittel Chloroform. Lage der nichtassoziierten NH-Bande beim 2-Triyl-4.5-diphenyl- und 2-Triyl-4.5-bis-[*p*-biphenylyl]-imidazol: 3440 bis 3450/cm.

HEINZ GIESEMANN *), ANNELIESE OELSCHLÄGEL **)
und HARALD PFAU ***)

Untersuchungen über 1-Triphenylmethyl-imidazole, III¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)
(Eingegangen am 5. Oktober 1959)

Die Silbersalze von 2.4.5-trisubstituierten Imidazol-Derivaten reagieren mit Triphenylchlormethan infolge sterischer Hinderung nicht. 2-Substituierte Imidazol-Derivate lassen sich dagegen in 1-Stellung tritylieren. Bei der Tritylierung des 2-Phenyl-imidazols entsteht das 2-Phenyl-4(5)-triphenylmethyl-imidazol als Nebenprodukt. Beim Erhitzen des 1-Triphenylmethyl-2-phenyl-imidazols auf die Schmelztemperatur lagert sich der Triphenylmethylrest ebenfalls in die 4(5)-Stellung um. — 4(5)-Phenyl- und 2.4(5)-Diphenyl-imidazol werden aus sterischen Gründen nur zu den 1.4-Verbindungen trityliert. — Das Silbersalz des 2-tert.-Butyl-imidazols reagiert mit Triphenylchlormethan unter Bildung des 2-tert.-Butyl-4(5)-triphenylmethyl-imidazols, da die Substitution in 1-Stellung infolge sterischer Hinderung nicht möglich ist.

Im Gegensatz zum Silbersalz des 4.5-Diphenyl-imidazols vermochten wir das des 2.4.5-Triphenyl-imidazols (Lophin) nicht zu tritylieren²⁾. Das STUART-BRIEGLB-Mo dell des 1-Triyl-4.5-diphenyl-imidazols¹⁾ legt eine sterische Behinderung als Ursache nahe. Es ist am Modell deutlich zu erkennen, daß eine Substitution des Wasserstoffs in 2-Stellung nicht mehr möglich ist.

Diese Vermutung wurde durch negative Versuche, die Silbersalze des 2-Methyl-, 2-Äthyl- und 2-Isopropyl-4.5-diphenyl-imidazols mit Triphenylchlormethan in Benzol

*) Jetzige Anschrift: Halle (Saale) C 2, Viktor-Scheffel-Straße 3.

**) Diplomarb. A. OELSCHLÄGEL, Univ. Halle (Saale) 1959.

***) Diplomarb. H. PFAU, Univ. Halle (Saale) 1959.

¹⁾ II. Mitteil.: H. GIESEMANN, H. LETTAU und H.-G. MANNSFELDT, Chem. Ber. 93, 570 [1960], vorstehend.

²⁾ H. GIESEMANN und G. HÄLSCHKE, Chem. Ber. 92, 92 [1959].