

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

Je 1 g des 2-Trityl-4.5-diphenyl- und des 2-Trityl-4.5-bis-[*p*-biphenyl]-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-Schmp. 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-Trityl-4.5-diphenyl- und 2-Trityl-4.5-bis-[*p*-biphenyl]-imidazol: 3440 bis 3450/cm.

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

## Untersuchungen über 1-Triphenylmethyl-imidazole, III<sup>1)</sup>

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 tritylieren<sup>2)</sup>. Das STUART-BRIEGLER-Modell des 1-Trityl-4.5-diphenyl-imidazols<sup>1)</sup> 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.

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

<sup>2)</sup> H. GIESEMANN und G. HÄLSCHKE, Chem. Ber. 92, 92 [1959].

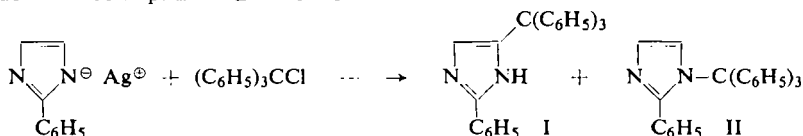
umzusetzen, bestätigt. Der Tritylrest in 1-Stellung könnte jedoch durch den Phenylrest in 5-Stellung schon so behindert werden, daß eine Verzerrung der C—N-Bindung eintritt und eine Substitution in 2-Stellung unmöglich wird. Wir setzten deshalb die Silbersalze von 2.4.5-trisubstituierten Imidazol-Derivaten um, die in 2-Stellung eine Methylgruppe und in 5-Stellung kleine aliphatische Reste enthielten. Aus 2.4.5-Trimethyl-, 2-Methyl-4.5-diäthyl- und 2-Methyl-4.5-di-n-propyl-imidazol konnten auf dem üblichen Weg keine 1-Trityl-Verbindungen erhalten werden. Dies bestätigt die Tatsache, daß sich das STUART-BRIEGLER-Modell des 1-Trityl-2.4.5-trimethyl-imidazols infolge sterischer Hinderung nicht aufbauen läßt.

Dagegen erhielten wir bei der Umsetzung von 2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-Phenyl-imidazol nach der beschriebenen Methode die entsprechenden 1-Trityl-Verbindungen, die sich durch Kochen mit verd. Essigsäure wie alle anderen 1-Trityl-imidazole zum Imidazol-Derivat und Triphenylcarbinol hydrolysieren ließen.

Für die Darstellung von 1-Trityl-imidazolen kann nach diesen Ergebnissen folgende Regel aufgestellt werden: Die Einführung eines Tritylrestes in die 1-Stellung des Imidazolringes ist nur dann möglich, wenn die 2-Stellung oder die 5-Stellung oder beide keinen Substituenten tragen. Alle anderen Fälle scheiden infolge sterischer Hinderung aus.

Das 1-Trityl-2-phenyl-imidazol besitzt wie das 1-Trityl-4.5-diphenyl-imidazol einen Phenylrest in Nachbarschaft zum Tritylrest. Es war an Hand des STUART-BRIEGLER-Modells zu erwarten, daß der Phenylrest in 2-Stellung durch sterische Spannung beim Erhitzen eine Umlagerung wie beim 1-Trityl-4.5-diphenyl-imidazol auslöst. Bisher sind von 1-substituierten Imidazol-Derivaten nur Umlagerungen in die 2-Stellung beschrieben<sup>3)</sup>.

Bei der Darstellung des 1-Trityl-2-phenyl-imidazols konnten aus der Reaktionslösung zwei Substanzen durch fraktionierte Fällung isoliert werden. Die eine schmilzt bei 272—273° und läßt sich durch Kochen mit 50-proz. Essigsäure nicht hydrolytisch spalten. Beim Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure entsteht ein schwefelsaures Salz, in alkoholischer Lösung ein Pikrat. Die zweite Substanz schmilzt bei 181—183° und zerfällt beim Kochen mit 50-proz. Essigsäure hydrolytisch in 2-Phenyl-imidazol und Triphenylcarbinol. Wir schließen, daß es sich bei der ersten Substanz um das 2-Phenyl-4(5)-trityl-imidazol (I) handelt, während aus der zweiten Fraktion das 1-Trityl-2-phenyl-imidazol (II) isoliert wurde. Nach längerem Erhitzen von II auf die Schmelztemperatur wurde I mit Schmp. 270—272° isoliert.



Die IR-Spektren beider Substanzen bestätigen die Abwanderung des Tritylrestes aus der 1-Stellung. I weist bei 3440 bis 3450/cm eine nichtassoziierte NH-Bande auf, die die freie 1-Stellung beweist. Das STUART-BRIEGLER-Modell von I zeigt wie beim 2-Trityl-4.5-diphenyl-imidazol<sup>1)</sup>, daß durch die Umlagerung die gegenseitige sterische

<sup>3)</sup> O. WALLACH, Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 534 [1883].

Beeinflussung der Substituenten minimal ist. Die Umlagerung eines Substituenten von der 1- in die 4(5)-Stellung des Imidazolringes findet sich bisher noch nicht beschrieben. Der endgültige Beweis durch die Synthese von I muß noch erbracht werden.

Wir nehmen an, daß der Bildung von I bei der Darstellung und beim Erhitzen von II derselbe polare Mechanismus zugrunde liegt wie bei der Bildung des 2-Trityl-4.5-diphenyl-imidazols<sup>1)</sup>.

Bei der Tritylierung des 2.4(5)-Diphenyl-imidazols erhielten wir eine Substanz, die als 1-Trityl-2.4-diphenyl-imidazol angesprochen werden muß. Aus sterischen Gründen ist die Bildung des isomeren 1-Trityl-2.5-diphenyl-imidazols nicht möglich. Beim Erhitzen des 1-Trityl-2.4-diphenyl-imidazols auf den Schmelzpunkt trat eine Zersetzung der Substanz ein, da trotz derselben sterischen Spannungen wie in II für eine Umlagerung des Tritylrestes in die 5-Stellung kein Platz zur Verfügung steht.

Die Umsetzung des Silbersalzes des 4(5)-Phenyl-imidazols ergab eine einheitliche Substanz, die durch das Ausbleiben einer Parahämatinbildung<sup>4)</sup> nur als 1-Trityl-4-phenyl-imidazol angesprochen werden kann. Das restlose Ausweichen des Phenylrestes in die 4-Stellung beweist die Spannungen, die zwischen dem Tritylrest in 1-Stellung und dem benachbarten Phenylrest bestehen. Das 1-Trityl-4-phenyl-imidazol verhält sich beim Erhitzen wie das 1-Trityl-imidazol, es kann aus der Schmelze unverändert zurückgewonnen werden.

Einen weiteren Beitrag zu den sterischen Problemen bei der Tritylierung des Imidazols in 1-Stellung lieferte die Umsetzung des 2-tert.-Butyl-imidazol-silbers mit Triphenylchlormethan. Im STUART-BRIEGLER-Modell verhindert der tert.-Butylrest in 2- oder 5-Stellung des Imidazolringes den Eintritt des Tritylrestes in die 1-Stellung durch sterische Hinderung. Das 4.5-Di-tert.-butyl-imidazol konnte bisher noch nicht hergestellt werden<sup>5)</sup>. Da an Imidazolen mit dem Phenylrest in 2- oder 5-Stellung festgestellt wurde, daß der sterische Effekt dieses Substituenten in beiden Positionen auf die Einführung des Tritylrestes in die 1-Stellung eine gleichartige Wirkung ausübt, mußte der tert.-Butylrest in 2- ebenso gut wie in 5-Stellung eine Aussage über die Gültigkeit der am Modell gewonnenen Annahme zulassen.

Bei der Umsetzung von 2-tert.-Butyl-imidazol-silber mit Triphenylchlormethan in siedendem absol. Benzol hatte sich nach 1 Stde. wider Erwarten die theoret. Menge Silberchlorid abgeschieden. Wir isolierten eine Substanz vom Schmp. 174--177°, die nach den Analysenwerten ein Trityl-tert.-butyl-imidazol ist. Wie das 2-Phenyl-4(5)-trityl-, 2-Trityl-4.5-diphenyl- und 2-Trityl-4.5-bis-[p-biphenyl]-imidazol läßt sich diese Substanz durch saure Hydrolyse nicht in das Imidazol-Derivat und Triphenylcarbinol spalten. Der Tritylrest muß also direkt in die 4(5)-Stellung eingetreten sein, was durch das Auftreten einer nicht assoziierten NH-Bande bei 3460/cm im IR-Spektrum belegt wird. Der endgültige Beweis, daß es sich um das 2-tert.-Butyl-4(5)-trityl-imidazol handelt, muß noch durch die Synthese erbracht werden. Die Tritylierung in 4(5)-Stellung kann nur durch den bereits angedeuteten polaren Mechanismus erklärt werden.

Interessant ist das Auftreten einer starken permanganatartigen Färbung der Reaktionslösung kurz nach Reaktionsbeginn. Die Farbe verschwindet nach 30 Min. langsam, nach

<sup>4)</sup> W. LANGENBECK, H. SCHUBERT und H. GIESEMANN, Liebigs Ann. Chem. **585**, 68 [1953].

<sup>5)</sup> H. BREDERECK und G. THEILIG, Chem. Ber. **86**, 88 [1953].

1 Stde. ist die Lösung orangegelb. Wahrscheinlich sind, wie bei der Blaufärbung des 1-Trityl-4,5-diphenyl-imidazols<sup>2)</sup> Reaktionszwischenprodukte für die Färbung verantwortlich zu machen.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK danken wir für sein großes Interesse an dieser Arbeit. — Herrn Dr. LUCHSINGER und Herrn Dr. KIMMER, VEB Chemische Werke Buna, danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung der IR-Spektren. — Herrn Dipl.-Chem. D. BRAUN, VEB Leuna-Werke, danken wir für die Hilfe bei der Herstellung des 2-tert.-Butyl-imidazols.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind mit Ausnahmen der besonders angegebenen unkorrigiert.

### *Darstellung der Imidazol-Derivate*

2-Methyl-, 2-Äthyl-, 2-Isopropyl- und 2-Phenyl-imidazol, nach F. L. PYMAN und R. G. FARGHER<sup>6)</sup>.

2-tert.-Butyl-imidazol, dargestellt analog dem Verfahren von F. L. PYMAN und R. G. FARGHER<sup>6)</sup> aus Weinsäure, konz. Salpetersäure, Ammoniak und Trimethylacetaldehyd<sup>7)</sup> als 2-tert.-Butyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5), kleine farblose Prismen (aus Wasser), Ausb. 17.7% d. Th., Schmp. 270° (korr.) (Zers.).

$C_9H_{12}N_2O_4$  (212.2) Ber. C 50.94 H 5.70 N 13.21 Gef. C 51.13 H 5.77 N 13.33

Die Base wurde durch Decarboxylieren bei 270° dargestellt, sie destilliert über und wird durch Sublimation gereinigt; farblose, nadelförmige Kristalle, Ausb. 13.1% d. Th., Schmp. 176–180° (korr.).

$C_7H_{12}N_2$  (124.2) Ber. C 67.70 H 9.74 N 22.56 Gef. C 67.63 H 9.45 N 22.36

*Pikrat*: Gelbe, rhombische Blättchen (aus verd. Äthanol), Schmp. 189–190°.

$C_7H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (353.3) Ber. C 44.19 H 4.28 N 19.83 Gef. C 44.24 H 4.82 N 19.99

4(5)-Phenyl-imidazol, nach H. BREDERECK und G. THEILIG<sup>5)</sup>.

2.4(5)-Diphenyl-imidazol, nach R. WEIDENHAGEN<sup>8)</sup>.

2.4.5-Trimethyl-imidazol, nach H. v. PECHMANN<sup>9)</sup>.

2-Methyl-4.5-diäthyl-imidazol, dargestellt analog dem Verfahren von R. WEIDENHAGEN, R. HERRMANN und H. WEGENER<sup>10)</sup> aus Propionoin<sup>11)</sup>, Acetaldehyd und ammoniakalischer Kupfer(II)acetat-Lösung; sandfarbenes Kupfersalz, durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff braunes Öl, Sdp.<sub>8</sub> 136°; aus verd. Äthanol glänzende, farblose, rechteckige Blättchen; Ausb. 68.5% d. Th., Schmp. 116° (korr.).

$C_8H_{14}N_2$  (138.2) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.68 H 9.97 N 20.36

*Pikrat*: Tiefgelbe Blättchen (aus verd. Äthanol), Schmp. 167–170°.

$C_8H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (367.3) Ber. C 45.78 H 4.67 N 19.07 Gef. C 45.38 H 4.95 N 19.36

2-Methyl-4.5-di-n-propyl-imidazol, dargestellt analog dem Verfahren von R. WEIDENHAGEN, R. HERRMANN und H. WEGENER<sup>10)</sup> aus Butyrolin<sup>11)</sup>, Acetaldehyd und ammoniakalischer

<sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] **115**, 227 [1919].

<sup>7)</sup> K. N. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1982 [1937]; Methoden d. Organ. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7, Teil 1, S. 68, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1954.

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1953 [1935]. <sup>9)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1415 [1888].

<sup>10)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 570 [1937]. <sup>11)</sup> Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 114 [1950].

Kupfer(II)acetat-Lösung; sandfarbenes Kupfersalz, durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff braunes Öl, Sdp.<sub>8</sub> 145°; aus verd. Äthanol glänzende, farblose, rechteckige Blättchen; Ausb. 77.6% d. Th., Schmp. 114–114.5° (korr.).

$C_{10}H_{18}N_2$  (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85 Gef. C 71.84 H 10.85 N 16.77

*Pikrat*: Gelbe Blättchen (aus verd. Äthanol), Schmp. 125–127°.

$C_{10}H_{18}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (395.4) Ber. C 48.60 H 5.35 N 17.72 Gef. C 48.48 H 5.37 N 18.00

*2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol*, nach D. DAVIDSON, M. WEISS und M. JELLING<sup>12)</sup>.

*Pikrat*: Zitronengelbe, rhombische Blättchen (aus verd. Äthanol), Schmp. 227° (korr.).

$C_{16}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (463.4) Ber. C 57.02 H 3.70 N 15.11 Gef. C 56.83 H 3.84 N 15.16

*2-Äthyl-4.5-diphenyl- und 2-Isopropyl-4.5-diphenyl-imidazol*, nach A. H. COOK und D. G. JONES<sup>13)</sup>.

### *Darstellung der Silbersalze (Tab. 1)*

Die Darstellung folgte der bereits beschriebenen Methode<sup>1,2)</sup>.

*2.4.5-Trimethyl-imidazol-silber*, nach H. v. PECHMANN<sup>9)</sup>.

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

Die Darstellung folgte der bereits beschriebenen Methode<sup>1,2)</sup>. Die Reaktionszeit betrug in allen Fällen 1 Stde.

*2-Phenyl-4(5)-trityl-imidazol*: Die 1. Fraktion der Fällung des 1-Trityl-2-phenyl-imidazols ergibt aus Benzol farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 272–273° (korr.), Misch-Schmp. mit 1-Trityl-2-phenyl-imidazol 163°; Ausb. 27.3% d. Th.

$C_{28}H_{22}N_2$  (386.5) Ber. C 87.01 H 5.74 N 7.25 Gef. C 86.82 H 5.79 N 7.32

*Pikrat*: Zitronengelbe Prismen (aus verd. Äthanol), Schmp. 239–242°.

$C_{28}H_{22}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (615.6) Ber. C 66.33 H 4.09 N 11.38 Gef. C 65.98 H 4.24 N 11.55

*2-tert.-Butyl-4(5)-trityl-imidazol*: 4.5 g *2-tert.-Butyl-imidazol-silber* wurden mit 5.5 g *Triphenylchlormethan* in 80 ccm absol. Benzol suspendiert und unter Rühren auf 80° erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung tiefviolett. Nach 30 Min. schlug die Farbe langsam in Orange-gelb um. Nach 1 Stde. wurde filtriert, 2.7 g Rückstand (ber. 2.7 g AgCl). Aus dem Filtrat schieden sich gelbliche Kristalle aus. Aus Ligroin farblose, seidenglänzende Nadeln, Ausb. 29.4 % d. Th., Schmp. 174–177°.

$C_{26}H_{26}N_2$  (366.5) Ber. C 85.20 H 7.15 N 7.64 Gef. C 85.19 H 7.55 N 7.72

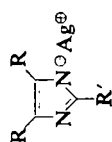
*Pikrat*: Hellgelbe Kristalle (aus verd. Äthanol), Schmp. 223–224°.

$C_{26}H_{26}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (595.6) Ber. C 64.53 H 4.91 N 11.76 Gef. C 64.19 H 4.96 N 11.84

Versuche, die Silbersalze von 2.4.5-Trimethyl-, 2-Methyl-4.5-diäthyl-, 2-Methyl-4.5-di-n-propyl-, 2-Methyl-4.5-diphenyl-, 2-Äthyl-4.5-diphenyl- und 2-Isopropyl-4.5-diphenyl-imidazol nach der beschriebenen Methode umzusetzen, verliefen negativ. Auch bei Verwendung von siedendem absol. Toluol oder Xylol als Lösungsmittel und Erhöhung der Reaktionszeit auf 20 Stdn. konnten keine 1-Trityl-Verbindungen erhalten werden. Aus den Verdampfungsrückständen der Lösungen konnten in einigen Fällen geringe Mengen der Imidazol-Derivate isoliert werden.

<sup>12)</sup> J. org. Chemistry **2**, 319 [1937].

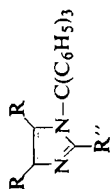
<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] **1941**, 278.



Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Silbersalze

Substituent R	Substituent R'	Beschaffenheit	Ausb. (% d. Th.)	Lösungsmittel bei der Herstellung	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
						C	H	N Ag
H-	Methyl- <sup>14)</sup>	farbloses Pulver	93.1	Wasser	AgC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> (189.0)	Ber. 25.42 Gef. 25.60	2.67 2.88	14.83 15.39 57.09 54.8
H-	Äthyl- <sup>14)</sup>	farbloses Kristallpulver	79.4	Wasser	AgC <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (203.0)	Ber. 29.58 Gef. 29.37	3.48 3.26	13.80 14.27 53.14 53.5
H-	Isopropyl-	farbloses Pulver	96.3	Wasser	AgC <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> (217.0)	Ber. 33.20 Gef. 33.27	4.18 4.18	12.91 13.11 49.71 46.7
H-	tert.-Butyl-	farbloses Pulver	50.0	40-proz. Äthanol	AgC <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> (231.1)	Ber. 36.38 Gef. 36.34	4.80 4.79	12.13 12.28 46.69 48.3
H-	Phenyl-	farbloses Pulver	80.0	50-proz. Pyridin	AgC <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (231.0)	Ber. 43.06 Gef. 43.36	2.81 3.02	11.16 11.26 42.97 43.2
H- und Phenyl-	H-	farbloses Pulver	88.0	20-proz. Pyridin	AgC <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> (251.0)	Ber. 43.06 Gef. 43.31	2.81 2.94	11.16 11.23 42.97 42.7
H- und Phenyl-	Phenyl- <sup>15)</sup>	farbloses Pulver	86.6	66-proz. Pyridin	AgC <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> (327.1)	Ber. 55.07 Gef. 55.35	3.39 3.52	8.56 8.42 32.98 32.5
Äthyl-	Methyl-	farbloses Pulver	86.5	25-proz. Pyridin	AgC <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> (245.1)	Ber. 39.20 Gef. 39.24	5.35 5.44	11.43 11.40 44.02 42.5
n-Propyl-	Methyl-	farbloses Pulver	93.0	25-proz. Pyridin	AgC <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> (283.1)	Ber. 43.97 Gef. 44.27	6.27 6.07	10.26 10.75 39.50 38.9
Phenyl-	Methyl-	blaßgelbes Pulver	97.0	66-proz. Pyridin	AgC <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> (341.2)	Ber. 56.32 Gef. 56.09	3.84 3.91	8.21 8.22 31.63 31.5
Phenyl-	Äthyl-	schwachgelbes Pulver	84.3	66-proz. Pyridin	AgC <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> (355.2)	Ber. 57.48 Gef. 57.47	4.26 4.52	7.89 7.93 30.37 31.2
Phenyl-	Isopropyl-	schwachgrünes Pulver	94.6	66-proz. Pyridin	AgC <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> (369.2)	Ber. 58.55 Gef. 58.85	4.64 4.59	7.59 7.91 29.22 29.7

<sup>14)</sup> B. RADZISZEWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 487 [1883].<sup>15)</sup> F. KUNCKELL, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2505 [1929].



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

Substituent R und R'	Substituent R''	Schmp. (°C)	Kristallform	Ausb. (% d. Th.)	Methode der Aufarbeitung des Rohproduktes	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
H-	Methyl-	215 -- 217 (Braunfärb.)	farblose, quadratische Blättchen	52.5	zweimal aus Ligroin umkrist.	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> (324.4)	Ber. 85.15 6.21 8.64 Gef. 85.08 6.10 8.67
H-	Äthyl-	151 -- 153	farblose Kristalle	22.5	zweimal aus Ligroin umkrist.	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (338.4)	Ber. 85.17 6.55 8.28 Gef. 85.15 6.42 8.28
H-	Isopropyl-	206 -- 211	farblose Nadeln	18.2	mit Äther digeriert, aus Ligroin umkrist.	C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> (352.5)	Ber. 85.19 6.86 7.95 Gef. 85.11 6.72 7.85
H-	Phenyl-	181 -- 183	farblose, durchsichtige Nadeln	16.9	das Filtrat vom AgCl wird einge- engt und mit Petroläther frak- tioniert gefällt. 1. Fraktion: (s. u.); 2. Fraktion: schwach rosa, Substanz mehrfach aus Xylol umkristallisiert	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (386.5)	Ber. 87.01 5.74 7.25 Gef. 86.90 5.92 7.22
R = Phenyl- R' = H-	H-	188 -- 189 (korr.)	farblose, durchsichtige Nadeln	70.0	aus Ligroin umkrist.	C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> (386.5)	Ber. 87.01 5.74 7.25 Gef. 86.98 5.88 7.43
R = Phenyl- R' = H-	Phenyl-	155 -- 175	farblose, durchsichtige Nadeln	38.1	mehrmals aus Ligroin umkrist.	C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> (462.6)	Ber. 88.28 5.66 6.06 Gef. 87.72 5.87 6.35

### *Hydrolyse der Trityl-imidazole*

Alle dargestellten 1-Trityl-imidazole wurden durch Kochen mit 20- bzw. 50-proz. Essigsäure glatt hydrolysiert.

Beim Kochen des 2-Phenyl-4(5)-trityl-imidazols in 50-proz. Essigsäure trat nach kurzer Zeit vollständige Lösung ein, nach 5 Stdn. fiel das eingesetzte Produkt bei der Neutralisation unverändert wieder aus. Beim Kochen mit 20-proz. Schwefelsäure erfolgte keine Lösung, nach 2 Stdn. wurde das ungelöste Produkt mehrmals mit Benzol gewaschen, Schmp. 248–251° (korr.).

$C_{28}H_{22}N_2 \cdot H_2SO_4$  (484.6) Ber. C 69.40 H 4.99 N 5.78 Gef. C 69.84 H 5.39 N 6.08

Beim Versetzen des 2-tert.-Butyl-4(5)-trityl-imidazols mit 10- und 50-proz. Essigsäure trat in beiden Fällen schon in der Kälte Lösung ein. Nach 5 Stdn. Kochen fiel das eingesetzte Produkt bei der Neutralisation unverändert wieder aus.

### *Untersuchungen über das Verhalten der 1-Trityl-imidazole beim Erhitzen*

1-Trityl-2-phenyl-imidazol wurde 20 Min. auf 180° erhitzt. Die gelbe Schmelze erstarrte sehr langsam. Aus Benzol farblose Nadeln, Schmp. 268–270° (korr.), Misch-Schmp. mit 2-Phenyl-4(5)-trityl-imidazol 270–272° (korr.).

1-Trityl-2-methyl-, 1-Trityl-2-äthyl-, 1-Trityl-2-isopropyl- und 1-Trityl-4-phenyl-imidazol veränderten sich nach 1 stdg. Erhitzen auf die Schmelztemperatur nicht.

1-Trityl-2,4-diphenyl-imidazol ergab nach 1 Stde. bei 190° eine goldgelbe Schmelze, aus der keine einheitlichen Produkte isoliert werden konnten.

### *Messung der IR-Spektren*

Die Messung der IR-Spektren erfolgte mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiß, Jena, Lösungsmittel Chloroform. Lage der nicht assoziierten NH-Bande beim 2-Phenyl-4(5)-trityl-imidazol 3440 bis 3450/cm, beim 2-tert.-Butyl-4(5)-trityl-imidazol 3460/cm.

— — — — —