

## Notiz zur Darstellung von 4,4',5,5'-tetrasubstituierten Di-2-imidazolyl-Derivaten. Ausgangsprodukte zur Darstellung von 1,4,5,8-Tetraazafulvalen

*Peter Schneiders, Jürgen Heinze und Helmut Baumgärtel\**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstr. 21

Eingegangen am 4. April 1973

Wir untersuchen in Systemen der Struktur X—R—X die elektronische Wechselwirkung zwischen den Gruppen X. X ist ein Strukturelement, das elektrochemisch aktiv ist, R stellt eine aromatische Brücke unterschiedlicher Länge dar. Wir haben bisher die Systeme 1–3 synthetisiert und polarographisch untersucht<sup>1–3</sup>.

Zur Ergänzung dieser Reihe schien uns die Darstellung der Verbindungen **4a–d** mit X = 4,5-Diphenyl-2-imidazolyl notwendig. Besonderes Interesse beansprucht das 4,4',5,5'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolyl (**4a**), das bei der chemischen Oxidation in das 2,3,6,7-Tetraphenyl-1,4,5,8-tetraazafulvalen übergeht<sup>4</sup>). **4a** war bislang nur in Ausbeuten von 1–2% zugänglich. Die längerkettigen Derivate **4b–d** (n = 1, 2, 3), deren Oxidation zu den entsprechenden homologen Bis(isoimidazolyliden)-Derivaten führt, lassen sich nach der bewährten Synthese von Davidson et al.<sup>5</sup> gewinnen (Gl. 1).

Diese Darstellung ist jedoch langwierig, da die Ausgangs-Dialdehyde nur mit größerem präparativem Aufwand darstellbar sind.

Aus diesen Gründen haben wir in Anlehnung an eine frühere Arbeit<sup>6</sup> folgenden Syntheseweg mit sehr gutem Erfolg beschritten: In die Suspension von Desylamin-hydrochlorid in benzolischer Säurechloridlösung läßt man langsam Pyridin tropfen. Es bilden sich die Diamide **5a–d**, die unter diesen schonenden Bedingungen in Ausbeuten um 80% entstehen. Die Diamide lassen sich durch Kochen mit Ammoniumacetat/Eisessig nahezu quantitativ in die Imidazole **4a–c** überführen.

In Abänderung der Vorschrift von Davidson<sup>5</sup> muß in der Reaktionslösung ein möglichst hoher Überschuß an Ammoniumacetat vorhanden sein, andernfalls fällt die Ausbeute des gewünschten Produktes stark ab. Der Ringschluß zu dem Imidazol **4d** (n = 3) wird bei 220°C mit wäßrigem Ammoniak durchgeführt. Eine Umsetzung mit Ammoniumacetat/Eisessig scheitert wahrscheinlich an der geringen Löslichkeit des Ausgangsprodukts.

Wie die Darstellung von 1,3,5-Tris(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)benzol (**6**) zeigt, kann die beschriebene Methode mit gutem Erfolg auch zur Gewinnung komplizierterer Imidazol-derivate verwendet werden.

<sup>1</sup>) G. Kothe, W. Sümmermann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Tetrahedron **28**, 5949 (1972).

<sup>2</sup>) P. Schneiders, J. Heinze und H. Baumgärtel, Synthesis **1970**, 18.

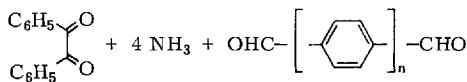
<sup>3</sup>) P. Schneiders, Dissertation, Univ. Freiburg 1973.

<sup>4</sup>) U. Mayer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Tetrahedron Lett. **1966**, 5221.

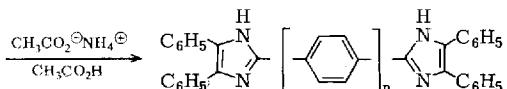
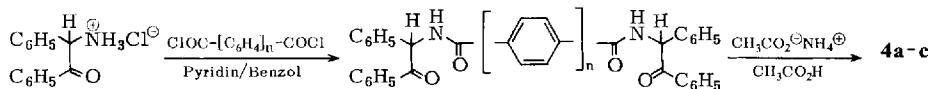
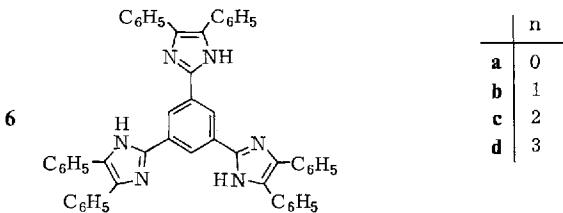
<sup>5</sup>) D. Davidson, M. Weiss und J. Jelling, J. Org. Chem. **2**, 319 (1937).

<sup>6</sup>) J. Heinze und H. Baumgärtel, Chem. Ber. **103**, 1572 (1970).

$X-\left[\text{---}\right]_n-X$	X	n
	<b>1</b> $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^\oplus$	0, 1, 2, 3 <sup>D</sup>
	<b>2</b> 1,4,5-Triphenyl-2-imidazolyl	1, 2, 3 <sup>2,3)</sup>
	<b>3</b> 1,3,4,5-Tetraphenyl-2-imidazolylum	1, 2, 3 <sup>2,3)</sup>



(1)

**4b-d****5a-c**

Dagegen versagt die Methode bei Verbindungen wie 2,4,5-Trimesitylimidazol, bei denen sich sperrige Substituenten häufen<sup>7)</sup>. Die Struktur der Verbindungen **4a-d** und **6** wurde, soweit diese nicht bereits in der Literatur beschrieben sind, durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit mit Personalmitteln.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 257 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Darstellung der Diamide **5a-d** wurde bereits beschrieben<sup>6)</sup>.

**4,4',5,5'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolyl (4a):** 2.00 g (4.29 mmol) Diamid **5a** werden mit 50.0 g (575 mmol) Ammoniumacetat in 350 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wird in Ammoniak/Eiswasser neutralisiert, der kristalline Niederschlag

<sup>7)</sup> U. Lang und H. Baumgärtel, Chem. Ber. **106**, 2079 (1973).

abgenutscht und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.71 g (3.90 mmol, 91%) farblose Nadeln aus Äthanol. Schmp. 343–344°C (Lit.<sup>8)</sup> 339–341°C).

$C_{30}H_{22}N_4$  (438.5) Ber. C 82.17 H 5.06 N 12.78 Gef. C 81.76 H 5.06 N 12.96

*4,4'-Bis(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)biphenyl (4c):* 2.00 g (3.24 mmol) Diamid **5c** werden aus Löslichkeitsgründen mit 100 g Ammoniumacetat in 500 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß gekocht. Ausb. 1.63 g (2.82 mmol, 87%) gelbe Nadeln aus Dimethylformamid/Wasser. Schmp. 361–364°C (Lit.<sup>8)</sup> 363–365°C).

$C_{42}H_{30}N_4$  (590.7) Ber. C 85.40 H 5.12 N 9.48 Gef. C 85.50 H 5.32 N 9.46

*4,4'-Bis(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)-p-terphenyl (4d):* 4.00 g (5.63 mmol) Diamid **5d** werden in 70 ml konz. Ammoniak bei 220°C im Bombenrohr umgesetzt. Ausb. 3.48 g (5.26 mmol, 92%) gelbe Kristalle aus DMF/H<sub>2</sub>O. Schmp. 415–417°C.

$C_{48}H_{34}N_4$  (666.8) Ber. C 86.64 H 5.14 N 8.22 Gef. C 86.51 H 5.24 N 8.31

*N,N',N''-Tridesyltrimesinsäure-triamid:* Zu einer Mischung von 5.00 g (18.8 mmol) Trimesinsäure-trichlorid in 150 ml trockenem Benzol und 13.4 g (56.4 mmol) Desyaminhydrochlorid werden unter intensivem Rühren und leichtem Sieden in 4 h langsam 75 ml Pyridin getropft. Anschließend dampft man zur Trockne ein, wäscht mit Wasser und kocht das Reaktionsprodukt mit Äthanol aus. Ausb. 12.6 g (16.0 mmol, 85%) farbloses Kristallpulver. Schmp. 130–132°C.

$C_{51}H_{39}N_3O_6$  (789.8) Ber. C 77.52 H 4.96 N 5.34 Gef. C 77.32 H 5.07 N 5.61

*1,3,5-Tris(4,5-diphenyl-2-imidazolyl)benzol (6):* Das vorstehende Triamid wird mit konz. Ammoniak bei 220°C im Bombenrohr umgesetzt. Ausb. 83% hellgelbes Kristallpulver nach Auskochen mit Äthanol. Schmp. 425–426°C (Zers.).

$C_{51}H_{36}N_6$  (732.9) Ber. C 83.53 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.70 H 5.07 N 11.61

<sup>8)</sup> U. Mayer, Dissertation, Univ. Freiburg 1969.