

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

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^{1–3}.

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 übergeht⁴. **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(isoimidazolylden)-Derivaten führt, lassen sich nach der bewährten Synthese von Davidson et al.⁵ 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 Arbeit⁶) 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 Davidson⁵) 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.

¹) G. Kothe, W. Sümmerrmann, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Tetrahedron* **28**, 5949 (1972).

²) P. Schneiders, J. Heinze und H. Baumgärtel, *Synthesis* **1970**, 18.

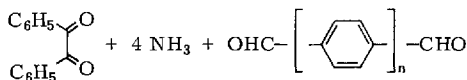
³) P. Schneiders, Dissertation, Univ. Freiburg 1973.

⁴) U. Mayer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5221.

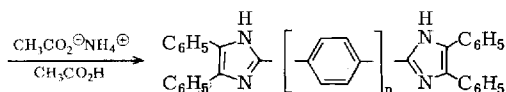
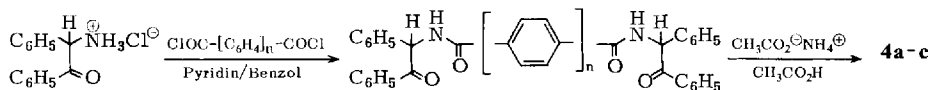
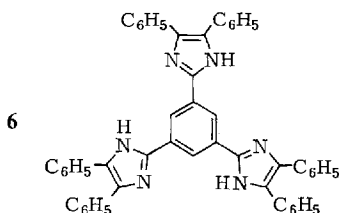
⁵) D. Davidson, M. Weiss und J. Jelling, *J. Org. Chem.* **2**, 319 (1937).

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

	X	n
1	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^{\oplus}$	0, 1, 2, 3 ^D
2	1,4,5-Triphenyl-2-imidazolyl	1, 2, 3 ^{2,3}
3	1,3,4,5-Tetraphenyl-2-imidazolylum	1, 2, 3 ^{2,3}



(1)

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

	n
a	0
b	1
c	2
d	3

Dagegen versagt die Methode bei Verbindungen wie 2,4,5-Trimesitylimidazol, bei denen sich sperrige Substituenten häufen⁷⁾. 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 beschrieben⁶⁾.

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

⁷⁾ 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.⁸⁾ 339–341°C).

C₃₀H₂₂N₄ (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.⁸⁾ 363–365°C).

C₄₂H₃₀N₄ (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/H₂O. Schmp. 415–417°C.

C₄₈H₃₄N₄ (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) Desylaminhydrochlorid 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.

C₅₁H₃₉N₃O₆ (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.).

C₅₁H₃₆N₆ (732.9) Ber. C 83.53 H 4.95 N 11.47 Gef. C 83.70 H 5.07 N 11.61

⁸⁾ U. Mayer, Dissertation, Univ. Freiburg 1969.