

Helmut Baumgärtel und Herbert Zimmermann

Über Triarylimidazolyle und Triarylimidazol-Farbstoffe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

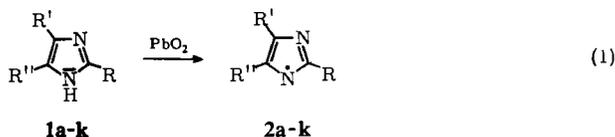
(Eingegangen am 10. August 1965)

Bei der Dehydrierung arylsubstituierter Imidazole mit Bleidioxid in unpolaren Lösungsmitteln, besser noch durch Umsetzung der Alkalisalze der Imidazole mit Brom, entstehen tieffarbige Radikale, die Imidazolyle. Die Radikale stehen in Lösung im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, den Biimidazolyle-(1.1'). — Die Gleichgewichte wurden spektroskopisch vermessen; Gleichgewichtskonstanten, Dissoziationsenthalpien und Entropien werden mitgeteilt. — Bei der Oxydation von 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol entsteht ein tief rotes Farbstoff-Kation, dessen chemische Eigenschaften denen des Kristallvioletts ähneln. 2.4.5-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-imidazol hat saure Eigenschaften. Mit Basen oder mit Alkalimetall werden tiefrote Farbstoff-Anionen gebildet.

Triarylimidazolyle

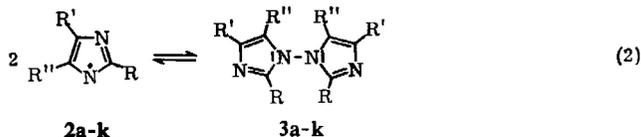
In früheren Arbeiten wurde über die Darstellung und Dissoziation von 2.4.5.2'.4'.5'-Hexaaryl-biimidazolyle-(1.1') berichtet^{1,2)}. Um den Substituenteneinfluß auf die Dissoziation besser verfolgen zu können, wurden neue Biimidazolyle-(1.1') synthetisiert und untersucht.

Dehydriert man 2.4.5-Triaryl-imidazole (**1**) in geeigneten Lösungsmitteln mit Bleidioxid, so erhält man tieffarbige Imidazolyle **2**.

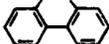


R-Schlüssel s. Gl. (2)

Der Radikalcharakter der Imidazolyle wurde durch Elektronenresonanz-Untersuchungen nachgewiesen. Die Imidazolyle **2a–k** stehen in Lösung im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, den Biimidazolyle-(1.1') **3a–k**.



a: R = R' = R'' = C₆H₅

b: R = C₆H₅; R' = R'' = 

c: R = R' = R'' = C₆H₄-C₆H₅(*p*)

d: R = C₆H₄-CH₃(*p*); R' = R'' = C₆H₅

e: R = R' = R'' = C₆H₄-CH₃(*p*)

f: R = C₆H₄-OCH₃(*p*); R' = R'' = C₆H₅

g: R = C₆H₅; R' = R'' = C₆H₄-OCH₃(*p*)

h: R = R' = R'' = C₆H₄-OCH₃(*p*)

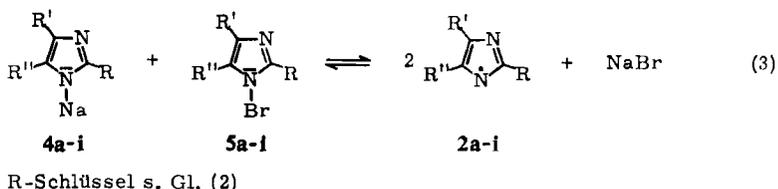
i: R = R' = R'' = C₆H₄-Cl(*p*)

k: R = R' = R'' = C₆H₄-N(CH₃)₂(*p*)

¹⁾ H. Zimmermann, H. Baumgärtel und F. Bakke, *Angew. Chem.* **73**, 808 (1961).

²⁾ H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Z. Naturforsch.* **18 b**, 406 (1963).

Bei der Dehydrierung mit Bleidioxid werden im allgemeinen Präparate erhalten, deren Gehalt an Radikalen bzw. Dimeren etwa 3–5% beträgt. Wegen der Empfindlichkeit der Substanzen lassen sich die Biimidazole-(1.1') aus diesen Präparaten nicht isolieren. Die Darstellung der reinen Verbindungen **3c** und **3i** folgte der früher für **3a**, **b** und **3d–h** beschriebenen²⁾. Bei der Umsetzung der Alkalisalze der Imidazole **4a–i** mit Halogen werden intermediär *N*-Halogenimidazole **5a–i** gebildet. Diese reagieren mit überschüssiger Alkaliverbindung unter Abspaltung von Alkalihalogenid zu entsprechenden Imidazolylen bzw. den Dimeren.



Im Gegensatz zu allen anderen bisher untersuchten Imidazolen läßt sich **1k** mit Bleidioxid nach Gl. (1) *vollständig* zu **2k** dehydrieren. Das Radikal dimerisiert in der Kälte. Dagegen versagt die Darstellung des Biimidazolyls-(1.1') **3k** durch Umsetzung des Alkalisalzes mit Halogen. Das intermediäre Radikal wird durch Halogen zu einem roten Farbstoff weiteroxydiert.

Die Konstitution der Biimidazole-(1.1') geht aus der Bildungsweise hervor. Die N–N-Verknüpfung folgt aus dem Fehlen der NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum der Dimeren und aus der negativen Zerewitinoff-Reaktion.

Durch Umsetzung mit Wasserstoff-Donatoren können aus den Biimidazolylen-(1.1') die entsprechenden Imidazole zurückgewonnen werden. Die Reaktion mit Hydrochinon verläuft quantitativ²⁾.

Imidazole sind im Gegensatz zu den Biimidazolylen-(1.1') tief farbig. Aus der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der längstwelligsten Radikalbande kann das Gleichgewicht zwischen den Radikalen **2a–k** und Dimeren **3a–k** spektroskopisch bestimmt werden²⁾. Wie Messungen ergaben, sind die Gleichgewichtskonstanten

$$K = c_2^2 / c_3 \quad (4)$$

konzentrationsunabhängig. Aus der Temperaturabhängigkeit von *K* wurden in üblicher Weise Dissoziationsenthalpien ΔH , Freie Enthalpien ΔG und Entropien ΔS mit Hilfe der Beziehung

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

bestimmt.

Die thermodynamischen Daten für die Dissoziation von **3c**, **i** und **k** in Radikale bei 25° in Toluol als Lösungsmittel sind in der Tab. zusammen mit den früher gegebenen²⁾ aufgeführt. Die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande λ_{\max} der Radikale wurde ebenfalls angegeben.

Elektronenresonanzspektroskopisch konnten in Lösung die Radikale 4.5-Diphenyl-2-[*p*-nitro-phenyl]-imidazolyl und 2.4.5-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-imidazolyl nachgewiesen werden. Die gelben Radikale wurden durch Dehydrierung entsprechender Imidazole mit Bleidioxid erhalten. Bisher konnten die Dimeren der Nitroverbindungen nicht isoliert werden.

Thermodynamische Daten der Dissoziation von arylsubstituierten Biimidazolyl-(1.1')
3 in Radikale 2 bei 25° in Toluol als Lösungsmittel

Gleichgewicht	$-\log K$ 25°	ΔH (kcal/Mol)	ΔG (kcal/Mol)	ΔS (cal/Grad·Mol)	λ_{\max} (m μ)
3a \rightleftharpoons 2a	5.76	17	7.9	30	555
3b \rightleftharpoons 2b	3.37	11	4.6	21	584
3c \rightleftharpoons 2c	5.00	13	6.9	20	643
3d \rightleftharpoons 2d	5.44	15	7.5	25	565
3e \rightleftharpoons 2e	4.13	14	5.7	28	589
3f \rightleftharpoons 2f	4.59	14	6.3	26	603
3g \rightleftharpoons 2g	4.08	14	5.6	28	590
3h \rightleftharpoons 2h	2.62	10	3.6	21	621
3i \rightleftharpoons 2i	5.54	16	7.6	28	585
3k \rightleftharpoons 2k	3.11	5	4.3	2	780

Wie aus der Tab. zu entnehmen ist, begünstigen elektronenabgebende Substituenten die Dissoziation. Offenbar werden durch diese Substituenten die Radikale stabilisiert, da der Elektronenmangel im heterocyclischen Fünfring vermindert wird.

Der Substituenteneinfluß auf die Dissoziation der Dimeren in Radikale kann nicht durch die Hammettsche Freie-Energie-Beziehung wiedergegeben werden. Es besteht aber eine Korrelation zwischen der Dissoziationsenthalpie ΔH der Dimeren und der längstwelligen Absorptionsbande der Radikale. Untersuchungen über diese merkwürdige Beziehung sind im Gang.

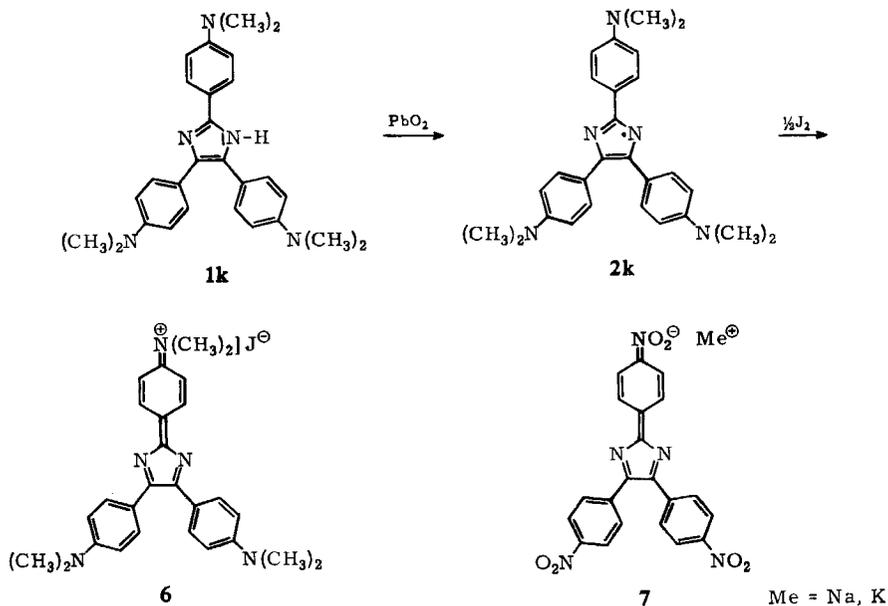
Die Phenylringe in den Molekülen 2a, c–k sind propellerartig angeordnet. Demgegenüber ist 2b eben gebaut. Wie der Tab. zu entnehmen ist, begünstigt Einebnung des Moleküls ebenfalls die Dissoziation der Dimeren in Radikale.

Die Dissoziationskonstanten phenyl- und biphenylsubstituierter Biimidazolyle-(1.1') sind nur wenig voneinander verschieden, im Gegensatz zum Verhalten des Hexaphenyl- und des Hexabiphenyläthans. Hexaphenyläthan ist in Lösung nur zu wenigen Prozenten in Radikale gespalten. Demgegenüber zerfällt Hexabiphenyläthan praktisch vollständig in Tribiphenylmethyl.

Triarylimidazol-Farbstoffe

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, entstehen bei der Umsetzung der Alkalisalze von 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol mit Halogen rote Farbstoffe, da das intermediäre Radikal weiteroxydiert wird. Diese Reaktion verläuft jedoch nicht einheitlich. Zur Darstellung des reinen Farbstoffs ist es deshalb zweckmäßig, das Imidazol 1k mit Bleidioxid zum Radikal 2k zu dehydrieren und mit der äquivalenten Menge Jod zum Farbstoff-jodid 6 zu oxydieren.

Der Farbstoff bildet sich ebenfalls bei der Oxydation des Imidazols 1k mit Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Eisen(III)-Salzen, Cer(IV)-Salzen usw. Auf diese Weise ist es möglich, verschiedene Anionen in das Farbstoffsalz einzuführen. So entsteht z. B. bei der Oxydation von 2k mit Eisen(III)-perchlorat das Farbstoff-perchlorat.



Die Farbe ist unabhängig vom Anion des Farbstoffs. Die längstwellige Absorptionsbande in Äthanol liegt stets bei $\lambda_{\text{max}} = 549 \text{ m}\mu$. Dadurch ist sichergestellt, daß ein Farbstoff-Kation vorliegt.

Bei der Reduktion von **6** mit Zink/Eisessig in der Kälte wird das Imidazol **1k** zurückgebildet. Das Farbstoff-Kation enthält demnach das Imidazolgerüst. **6** zeigt im IR-Spektrum erwartungsgemäß keine NH-Valenzschwingung.

Durch Säuren wird der Farbstoff protoniert. Mit Basen bildet sich eine gelbe Verbindung, aus der beim Ansäuern der Farbstoff zurückgebildet wird. Die chemischen Eigenschaften des Farbsalzes stehen damit in Analogie zum Verhalten des ähnlich gebauten Triphenylmethanfarbstoffs Kristallviolett.

Der Farbstoff ist gegen nucleophile Agentien im allgemeinen nicht beständig. In vielen Lösungsmitteln treten deshalb Solvolysen ein. Zur Erhöhung der Stabilität ist es zweckmäßig, die Anionen starker Säuren in die Farbsalze einzuführen.

Triphenylimidazolderivate können ganz allgemein zu Farbstoff-Kationen oxydiert werden, wenn das Molekül wenigstens eine *p*-Dimethylamino-phenyl-Gruppe enthält; fehlt diese, so erhält man mit den verwendeten Oxydationsmitteln keine Farbstoffe.

Den beschriebenen Farbstoff-Kationen lassen sich Farbstoff-Anionen gegenüberstellen. 2,4,5-Tris-*p*-nitro-phenyl]-imidazol hat saure Eigenschaften. Mit starken Basen oder beim Kochen mit Alkalimetallen Me in absol. Dioxan werden Farbsalze **7** gebildet, die in Lösung rot sind.

Die Farbe ist unabhängig vom Kation Me^{\oplus} des Farbsalzes. Demnach liegt ein Farbstoff-Anion vor. Die längstwellige Absorptionsbande liegt in Aceton bei $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ m}\mu$.

Bei Zusatz von Wasser oder Säure wird aus dem Farbstoff 7 das Imidazol zurückgebildet.

Andere Nitrophenylimidazole ergeben ebenfalls tieffarbige Alkalisalze. So entstehen aus 4.5-Diphenyl-2-[*p*- bzw. -*o*-nitro-phenyl]-imidazol mit Alkalimetall rotviolette Farbsalze. Demgegenüber bewirkt Salzbildung bei 4.5-Diphenyl-2-[*m*-nitro-phenyl]-imidazol keine Farbvertiefung, da *m*-chinoide Strukturen nicht existieren. Diese Versuche geben einen Hinweis auf den chinoiden Charakter der diskutierten Farbstoffe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Gewährung von Sachbeihilfen sehr zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Arylsubstituierte Imidazole

Die Ausgangsmaterialien zur Darstellung von Biimidazolyl-(1.1') sind entsprechend substituierte Imidazole. Folgende arylsubstituierte Imidazole sind bereits bekannt: Lophin³⁾, 2.4.5-Tris-[biphenyl-(4)]-imidazol⁴⁾, 2-Phenyl-[phenanthro-9'10':4.5-imidazol]⁵⁾, 4.5-Diphenyl-2-[*p*-tolyl]-imidazol³⁾, 2.4.5-Tri-[*p*-tolyl]-imidazol⁶⁾, 4.5-Diphenyl-2-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol³⁾, 2-Phenyl-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol⁷⁾, 2.4.5-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol⁸⁾, 2.4.5-Tris-[*p*-chlor-phenyl]-imidazol⁵⁾, 2.4.5-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-imidazol⁹⁾.

2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (1k): 20 g (67 mMol) 4.4'-Dimethylamino-benzil¹⁰⁾, 10 g (67 mMol) *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 50 g (0.67 Mol) Ammoniumacetat in 250 ccm Eisessig werden 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen läßt man die Lösung in 800 ccm konz. Ammoniak eintropfen. Das ausgefallene 1k wird abgesaugt und aus Dioxan umkristallisiert: 22 g (52 mMol = 78%) gelbe Kristalle, Schmp. 245°. Alle Operationen müssen unter Stickstoff ausgeführt werden.

C₂₇H₃₁N₅ (425.6) Ber. C 76.20 H 7.34 N 16.46 Gef. C 75.84 H 7.45 N 16.55

2. Natriumsalze der Imidazole

Die Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Imidazole mit Natrium in siedendem Dioxan wurde bereits früher mitgeteilt²⁾.

3. Arylsubstituierte Biimidazolyle-(1.1')

Die Darstellung von 3a, b, d—h wurde von uns bereits früher beschrieben²⁾.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexakis-[biphenyl-(4)]-biimidazolyl-(1.1') (3c): In eine Suspension von 0.55 g (1.0 mMol) 2.4.5-Tris-[biphenyl-(4)]-imidazolyl-natrium in 40 ccm absol. Äther werden mit Hilfe eines Stickstoffstroms 24 mg (0.15 mMol, Unterschuß!) trockenes Brom geleitet. Es entsteht eine tiefgrüne Radikallösung. Vom überschüss. Alkalisalz und vom gebildeten Natriumbromid wird abfiltriert. Beim Einengen des Filtrats fällt in der Kälte 3c aus. Die

3) D. Davidson, H. Weiss und M. Jelling, J. org. Chemistry 2, 319 (1937).

4) H. Schubert, G. Jaenecke und H. Taubert, J. prakt. Chem. [4] 15, 86 (1962).

5) H. Cook und J. Jones, J. chem. Soc. [London] 1941, 278.

6) L. Gattermann, Liebigs Ann. Chem. 347, 867 (1906).

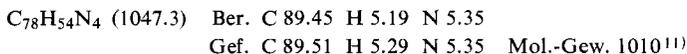
7) H. Novelli, An. Asoc. quim. argent. 31, 161 (1939).

8) E. W. Cottman, R. B. Moffet und S. M. Moffet, Proc. Indiana Acad. Sci. 47, 124 (1938).

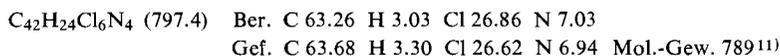
9) T. van Es und O. G. Backeberg, J. chem. Soc. [London] 1963, 1363.

10) H. Staudinger und H. Stockmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3485 (1909).

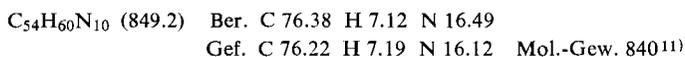
Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Man erhält 0.12 g (0.11 mMol = 76%) gelbgrüne Kristalle. Schmp. 184° (Zers.).



2.4.5.2'.4'.5'-Hexakis-[*p*-chlor-phenyl]-biimidazolyl-(1.1') (**3i**): In eine Lösung von 0.84 g (2.0 mMol) 2.4.5-Tris-[*p*-chlor-phenyl]-imidazolyl-natrium in 30 ccm Tetrahydrofuran/Äther (1 : 1) werden mit Hilfe eines Stickstoffstroms 0.15 g (0.95 mMol) trockenes Brom geleitet. Es entsteht eine tiefblaue Radikallösung. Vom gebildeten Natriumbromid und überschüss. Natriumsalz wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. bei Raumtemperatur rasch eingedampft und i. Hochvak. von Resten des Lösungsmittels befreit. Man nimmt den Rückstand mit 2 ccm absol. Toluol auf, filtriert vom Unlöslichen ab und versetzt das Filtrat mit 3 ccm absol. Petroläther. In der Kälte fällt **3i** nach einiger Zeit aus. Die Kristalle werden abgesaugt und getrocknet, Ausb. 0.20 g (0.25 mMol = 26%) gelbe Kristalle. Schmp. 201° (Zers.).



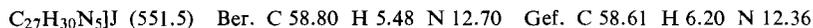
2.4.5.2'.4'.5'-Hexakis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-biimidazolyl-(1.1') (**3k**): 0.212 g (0.50 mMol) 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol in 50 ccm absol. Äther werden mit 0.12 g Bleidioxyd¹²⁾ 30 Min. geschüttelt. Die tief grüne Radikallösung wird vom Bleidioxyd abfiltriert und das Filtrat bei Raumtemperatur i. Vak. zur Trockne eingedampft. Man erhält 0.17 g (0.20 mMol = 80%) **3k** als olivgrünes Kristallpulver. Schmp. 160° (Zers.).



Bei der Darstellung arylsubstituierter Biimidazole-(1.1') müssen alle Operationen in geschlossenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden.

4. Triarylimidazol-Farbstoffe

Farbstoffjodid **6**: 0.425 g (1.0 mMol) 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol in 100 ccm 70-proz. Äthanol werden mit 2 g Bleidioxyd¹²⁾ versetzt. Es entsteht eine grüne Radikallösung, zu der unter Rühren eine Lösung von 0.126 g (1.0 mg-Atom) Jod in 40 ccm Äthanol gegeben wird. Die Farbe der Lösung schlägt nach Rot um. Man rührt 20 Min., filtriert vom Bleidioxyd ab und dampft das Filtrat i. Vak. bei 50° zur Trockne ein. Das rohe Farbstoffjodid **6** wird in wenig Chloroform aufgenommen und auf einer Kieselgelsäule (Korngröße 0.05—0.2 mm, Säulenlänge 30 cm, Akt.-St. III) mit Chloroform/Benzol (9 : 1) chromatographiert. Beim Entwickeln erhält man eine gelbe und zwei rote Zonen. Das Farbstoffjodid **6** hat unter den angegebenen Bedingungen die kleinste Wanderungsgeschwindigkeit. Die Farbstoffzone wird der Säule entnommen und mit Methanol extrahiert. Nach Eindampfen des Eluats i. Vak. bei 40° erhält man 0.37 g (0.67 mMol = 67%) **6** als rotes Kristallpulver. Schmp. 170° (Zers.).



Reduktion des Farbstoffjodids **6** zum Imidazol **1k**: 2.95 g (5.4 mMol) **6** in 150 ccm Eisessig werden unter Rühren mit 20 g Zinkstaub versetzt. Die rote Lösung entfärbt sich. Man rührt 30 Min., filtriert vom überschüss. Zinkstaub und tropft das Filtrat in 500 ccm konz. Am-

¹¹⁾ Die Molekulargewichte wurden durch Titration mit eingestellter Hydrochinonlösung bestimmt²⁾.

¹²⁾ R. Kuhn und I. Hammer, Chem. Ber. **83**, 413 (1950).

moniak ein. Das Imidazol **1 k** fällt als gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Dimethylformamid/Methanol umkristallisiert wird. Alle Operationen müssen unter Stickstoff durchgeführt werden. Man erhält 1.9 g (4.5 mMol = 83%) **1 k**. Schmp. und IR-Spektrum des Produkts stimmen mit dem des Imidazols **1 k** überein. Der Misch-Schmp. ergibt keine Depression.

2.4.5-Tris-[p-nitro-phenyl]-imidazolyl-natrium (7): 1.0 g (2.3 mMol) *2.4.5-Tris-[p-nitro-phenyl]-imidazol* wird mit 0.46 g (20 mg-Atom) Natrium in 40 ccm absol. Dioxan unter Stickstoff 30 Min. gekocht. Das Natriumsalz des Imidazols fällt als schwarzes Kristallpulver aus, das unter Stickstoff abfiltriert, vom überschüss. Natrium befreit, mit absol. Äther gewaschen und getrocknet wird. Man erhält 0.91 g (2.0 mMol = 87%) **7**.

Zur Analyse wird eine eingewogene Menge **7** mit Wasser hydrolysiert und die gebildete Lauge titriert.

$\text{Na}[\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6]$ (453.4) Ber. Na 5.07 Gef. Na 5.30

[389/65]