

Hans Behringer und Ulrich Türck

Über 1.4-Diaza-fulvenium-Salze

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München

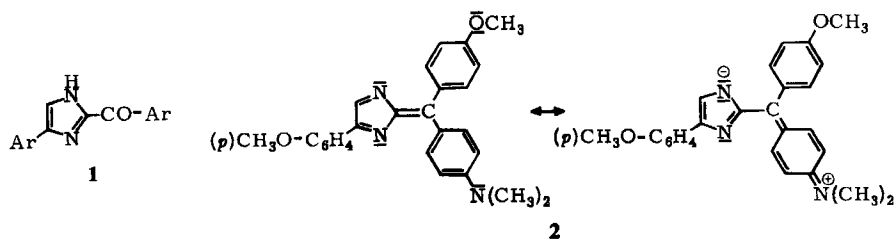
(Eingegangen am 23. Dezember 1965)

Lösungen von 2-[Hydroxy-diaryl-methyl]- und 2-[Hydroxy-aryl-methyl]-4-aryl-imidazolen (4–6 bzw. 11, 12) in konz. Schwefelsäure enthalten 6.6-Diaryl- bzw. 6-Aryl-1.4-diaza-fulvenium-Salze (z. B. mit den Kationen 7 bzw. 8 oder 9). — In einem Fall gelang die Isolierung des entsprechenden 1.4-Diaza-fulvens (2) bei der Kondensation des zugehörigen Aryl-imidazolyl-(2)-ketons mit Dimethylanilin in Phosphoroxychlorid.

Eine vorläufige Mitteilung von *W. Rohr* und *H. Staab*¹⁾ über die Synthese des 6.6-Diphenyl-1.4-diaza-fulvens veranlaßt uns, über noch nicht abgeschlossene Versuche ähnlicher Zielsetzung zu berichten.

Bei der Reaktion von 4-Aryl-2-aryl-imidazolen 1²⁾ mit nucleophilen Aromaten wie Anisol oder Dimethylanilin in Phosphoroxychlorid erhält man tiefgefärbige Lösungen. Bei der Aufarbeitung mit Wasser und verd. Ammoniak glückte die Reindarstellung des Farbstoffs bisher nur in einem Fall: Aus 1 (Ar = C₆H₄–OCH₃(*p*)) und Dimethylanilin wurden 1–5% einer in fast schwarzen Nadelchen kristallisierenden Verbindung erhalten, die wir als das 6-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-diaza-fulven (2)³⁾ ansehen. Es entsteht auch bei der unten erwähnten Synthese des Carbinols 6 als Nebenprodukt.

Das PMR-Spektrum (in CDCl₃, Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt die Protonen der Dimethylamino- bzw. Methoxy-Gruppen bei $\tau = 6.9$ bzw. 6.1, während das Proton am Heterocyclus in das Multiplett der aromatischen Protonen mit Schwerpunkt bei $\tau = 2.5$ fällt (Flächenverhältnis 6 : 6 : 13).

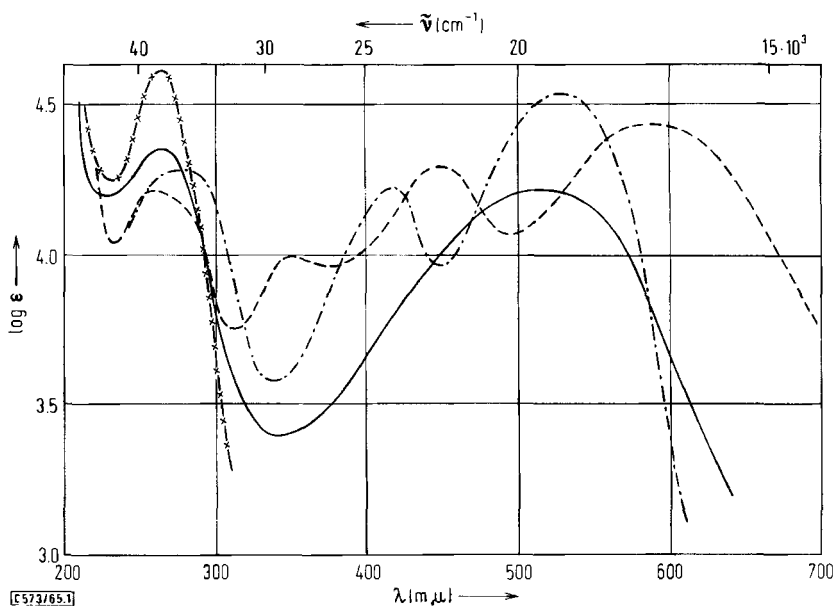


Die intensivsten Banden im Elektronenspektrum (Abbild. 1) liegen im Sichtbaren; ihre Maxima verschieben sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stark bathochrom (Tab. 1).

¹⁾ *W. Rohr* und *H. Staab*, *Angew. Chem.* **77**, 1077 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1073 (1965).

²⁾ *J. H. Boyer* und *D. Straw*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4506 (1952).

³⁾ Bezifferung nach C. A. wie bei Fulvenen.



Abbild. 1. Elektronenspektrum des 1,4-Diaza-fulvens **2** in Chloroform (---); in konz. Schwefelsäure, identisch mit dem des Carbinols **6** in konz. Schwefelsäure (-·-·-); des Carbinols **6** in Äthanol (×-×-); des Carbinols **6** in konz. Schwefelsäure mit Wasser verdünnt (—)

Tab. 1. Lage der beiden langwelligsten Banden des 1,4-Diaza-fulvens **2** in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels (E_T -Werte⁴⁾)

Lösungsmittel	E_T -Wert	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2
Cyclohexan		494	35 800	400	16 200
Tetrachlorkohlenstoff	32.5	505	37 200	405	17 000
Benzol	34.5	515	36 800	410	16 600
Tetrahydrofuran	37.4	515	37 600	406	17 500
Chloroform	39.1	533	38 000	420	18 300
Dimethylformamid	43.8	535	37 100	418	17 100
Äthanol	50.7	560	40 000	430	19 800
(Eisessig)	(51.9)	(615)	(48 000)	(482)	(24 200)

Nach dieser ausgeprägt positiven Solvatochromie gehört **2**, wie das 4'-Nitro-4-dimethylamino-stilben oder das analoge Azobenzolderivat⁵⁾ zu den Farbstoffen, deren Grundzustand weniger polar als der Anregungszustand ist^{6,7)}.

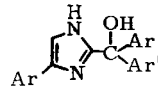
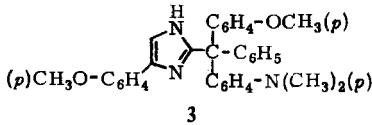
4) K. Dimroth, Chr. Reichardt, T. Siepmann und F. Bohlmann, Liebigs Ann. Chem. **661**, 1 (1963).

5) K. Dimroth, Chimia [Zürich] **15**, 80 (1961).

6) Chr. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 29 (1965).

7) J. Czekalla und G. Wick, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 727 (1961).

Wie bei der geringen Elektrophilie des zentralen C-Atoms zu erwarten, reagieren nur sehr starke Nucleophile mit **2**. Bei dem mit Phenyllithium entstehenden Produkt handelt es sich wohl um das Methanderivat **3**. Additionsreaktionen mit Dipolarophilen (Acetylendicarbonsäureester, Azodicarbonsäureester) wurden bis jetzt nicht beobachtet.



4: Ar = Ar' = C₆H₅

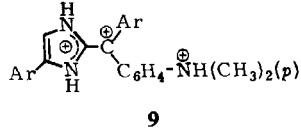
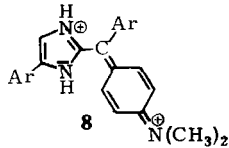
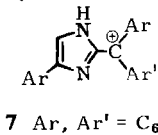
5: Ar = C₆H₅,

Ar' = C₆H₄-N(CH₃)₂(p)

6: Ar = C₆H₄-OCH₃(p),

Ar' = C₆H₄-N(CH₃)₂(p)

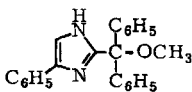
In Lösungen von Carbinolen des Typs **4–6**⁸⁾ in konz. Schwefelsäure sollte man die Bildung entsprechender 1,4-Diaza-fulvenium-Salze erwarten, wobei vorläufig nicht zu sagen ist, ob sie mono- (z. B. **7**) oder dikationisch (z. B. **8**) oder (bei Anwesenheit eines Dimethylaminophenyl-Restes) eventuell auch trikationisch (z. B. **9**) zu formulieren sind⁹⁾.



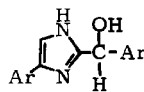
Ar = C₆H₅, C₆H₄-OCH₃(p)

Tatsächlich geben **2** und das Carbinol **6** in konzentrierter Schwefelsäure identische Spektren (s. Abbild. 1). Auch die Carbinole **4** und **5** in konz. schwefelsaurer Lösung zeigen analoge Absorption (s. Abbild. 2). Verdünnt man diese Lösungen mit Wasser, so erfolgt bei den Carbinolen ohne Dimethylaminophenyl-Rest Entfärbung, während bei **5** und **6** statt der beiden langwelligen Banden nur mehr *eine* zu finden ist, deren Maximum (unter Extinktionsabnahme) kurzwelliger liegt, was mutmaßlich mit einer Deprotonierung zu tun hat (s. Abbild. 1).

Einen präparativen Beleg für die Existenz von 1,4-Diaza-fulvenium-Salzen in den Schwefelsäure-Lösungen der Carbinole vom Typ **4–6** gibt der Verlauf der Methanolyse solcher Lösungen: Aus **4** entstand dabei eine Methoxyverbindung, die wir nach **10** formulieren.



10



11: Ar = C₆H₅

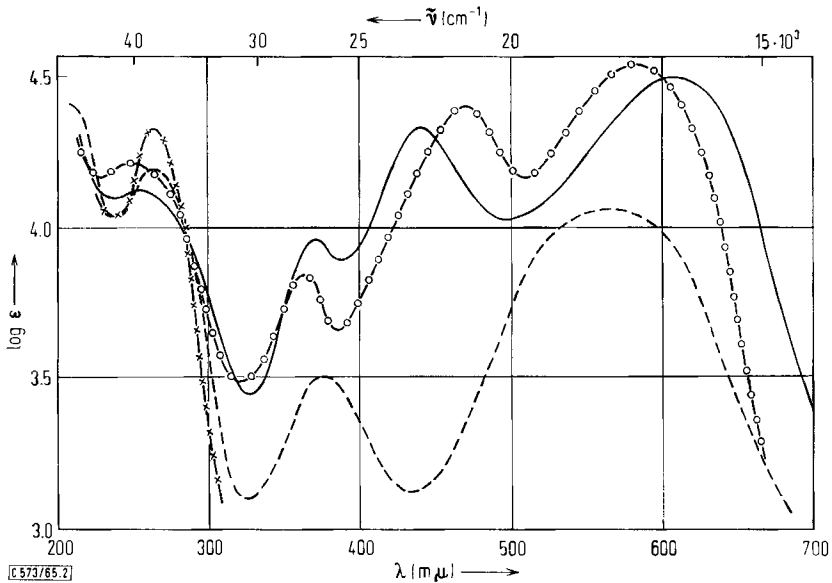
12: Ar = C₆H₄-OCH₃(p)

Schließlich haben wir aus den Aryl-imidazolyl-(2)-ketonen **1** (Ar = C₆H₅ bzw. C₆H₄-OCH₃(p)) durch katalytische Hydrierung die zugehörigen Monoaryl-imidazolyl-(2)-carbinole **11** und **12** hergestellt und ihre Elektronenspektren in konz. Schwefelsäure aufgenommen (s. Abbild. 2¹⁰⁾). Der Typ der Spektren ist dem der 6,6-disubstituierten Diaza-fulvenium-Salze vergleichbar.

⁸⁾ Aus den entsprechenden Ketonen **1** mit 2.1 Mol Phenyl- bzw. *p*-Dimethylamino-phenyllithium erhalten.

⁹⁾ Es ist jeweils nur eine Grenzformel angegeben.

¹⁰⁾ Das Spektrum von **11** in konz. Schwefelsäure ist wegen der niedrigen Extinktionen der beiden langwelligen Banden nicht abgebildet (vgl. S. 1821).



Abbild. 2. Elektronenspektren der Carbinole 4 (—○—○), 5 (—), 12 (---) in konz. Schwefelsäure, und des Carbinols 12 (×—×—) in Äthanol

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für eine Sachbeihilfe, Fräulein R. Steger und Herrn H. Huber von unserem Physikalischen Labor für die Aufnahme der UV-Spektren.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

4-[4-Methoxy-phenyl]-2-[4-methoxy-benzoyl]-imidazol (1, Ar = $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(p)$)

a) 4-Methoxy-phenacylazid: 18.5 g (100 mMol) 4-Methoxy-phenacylchlorid wurden in 100 ccm Äthanol heiß gelöst, dann 12 ccm (ca. 200 mMol) Eisessig und 13.0 g (200 mMol) Natriumazid in 20 ccm Wasser zugegeben und bei $65-70^\circ$ gerührt. Unter Orangefärbung begann sich nach 1 Stde. das Reaktionsprodukt abzuscheiden. Ohne Heizung wurde noch 4 Stdn. weitergerührt, dann im Kühlschrank über Nacht aufbewahrt und zur Vervollständigung der Abscheidung noch mit ca. 40 ccm Wasser versetzt. Nach dem Waschen mit viel Wasser 16.0 g (84%) fast farbloser Nadelchen, Schmp. $62-66^\circ$. Zur Analyse wurde zweimal aus Äther/Petroläther (Sdp. $40-60^\circ$) umgelöst, Schmp. $68-71^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (191.2) Ber. N 21.98 Gef. N 21.61

b) Zersetzung des Azids: 16.0 g (84 mMol) des Azids wurden in 800 ccm Trichlorbenzol gelöst und 45 Min. lang auf $200-220^\circ$ erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Die Lösung wurde stark eingengt und mit Cyclohexan versetzt, wobei sich nach mehrstdg. Stehenlassen 8.3 g (64%) eines ockergelben Pulvers abschieden. Zur Analyse wurde viermal aus Pyridin/Wasser umkristallisiert, Schmp. $212-215^\circ$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ (308.3) Ber. C 70.11 H 5.23 N 9.10 Gef. C 70.41 H 5.37 N 9.06

Bei allen Aryl-imidazolyl-(2)-ketonen dieses Typs gibt das IR-Spektrum keinen Hinweis für eine NH-Assoziation.

¹¹⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

4-[*p*-Tolyl]-2-[*p*-toluoyl]-imidazol (**1**, $Ar = C_6H_4-CH_3(p)$)

a) 4-Methyl-phenacylazid: 64 g (0.30 Mol) 4-Methyl-phenacylbromid in 250 ccm Äthanol und 35 ccm (ca. 0.60 Mol) Eisessig wurden bei 0° mit 39 g (0.60 Mol) Natriumazid in 60 ccm Wasser versetzt, einen Tag lang gerührt, dann eine Woche im Eisschrank aufbewahrt. Das abgeschiedene, farblose Pulver (50 g, 95%) wurde mit viel Wasser gewaschen, Schmp. 58–60°.

$C_9H_9N_3O$ (175.2) Ber. N 23.99 Gef. N 23.69

b) Zersetzung des Azids: 13.0 g (74 mMol) des Azids wurden in 900 ccm Trichlorbenzol bei 210–220° innerhalb von 2 Stdn. zersetzt. Nach dem Einengen und Auswaschen mit Petroläther (Sdp. 40–60°) 6.3 g (62%) farbloses Pulver, Schmp. 202–205°. Zur Analyse löste man einmal aus Äthanol/Wasser und einmal aus Pyridin/Wasser um. Schmp. 203.5–205.5°.

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276.3) Ber. C 78.24 H 5.84 N 10.14

Gef. C 78.14 H 5.77 N 10.37 Mol.-Gew. 275 (osmometr. in Dioxan)

2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 277–281°.

6-[4-Dimethylamino-phenyl]-2.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-diaza-fulven (**2**): 1.54 g (5.00 mMol) **1** ($Ar = C_6H_4-OCH_3(p)$) wurden in 40 ccm Phosphoroxchlorid suspendiert und unter Stickstoff auf 70° erwärmt. Dann wurden 1.25 ccm (ca. 10 mMol) Dimethylanilin zugegeben und 2 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Zersetzen mit viel Eiswasser wurde die filtrierte, weinrote Lösung unter guter Kühlung mit halbkonz. Ammoniak neutralisiert. Es entstand ein violetter Niederschlag, dessen Konsistenz zwischen fest und harzig schwankte und der immer etwas Dimethylanilin enthielt. Beim Trocknen über P_2O_5 verfestigte sich auch der teerige Anteil. Hierauf wurde in Methylenchlorid an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe III–IV) chromatographiert und mit Chloroform/Tetrahydrofuran (15:1 Vol.-Tle.) eluiert. Nicht umgesetztes **1** blieb im Kopf der Säule hängen. Nach einem blau-violetten Vorlauf, der noch etwas Dimethylanilin enthielt, folgte eine weinrote Lösung mit dem gesuchten **2**. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit Cyclohexan und Ligroin versetzt. In einer Ausbeute von 1–5% wurden grünschillernde Blättchen vom Schmp. 171–173° erhalten. Beim Umlösen kamen aus demselben Lösungsmittelgemisch fast schwarze Nadelchen vom Schmp. 172.5–173.5°.

$C_{26}H_{25}N_3O_2$ (411.5) Ber. C 75.89 H 6.12 N 10.21 Gef. C 75.77 H 5.96 N 10.14

Phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-[4-(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-methan (**3**): 125 mg (0.30 mMol) **2** in 10 ccm Benzol wurden mit 0.5 mMol Phenyllithium in ätherischer Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung entfärbte sich nicht vollständig. Nach 1 stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser Schmp. 158–161°.

$C_{32}H_{31}N_3O_2$ (489.6) Ber. C 78.49 H 6.38 Gef. C 78.17 H 6.45

Imidazolyl-carbinole **4–6**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 10 mMol des Aryl-imidazolyl-(2)-ketons²⁾ in absol. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff innerhalb von 5 Min. mit 21 mMol einer äther. Lösung des entsprechenden Aryllithiums versetzt, wobei mit Leitungswasser gekühlt wurde. Der Gehalt der Aryllithium-Lösung wurde vorher acidimetrisch bestimmt. Nach 20 Stdn. bei 20° wurde mit der berechneten Menge von Ammoniumchlorid in Wasser zerlegt, zur Trockne eingedampft, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Nur mit Phenyllithium verlief die Reaktion glatt, in den anderen Fällen sanken die Ausbeuten stark ab.

Diphenyl-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-carbinol (4): Nach dem Zusatz der äther. *Phenyllithium*-Lösung zur Lösung von **1** ($Ar = C_6H_5$) entstand eine klare beigefarbene Lösung, aus der sich nach 1 Stde. ein farbloser Niederschlag ausschied. Nach der Aufarbeitung wurde das pulverige Produkt aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 2.50 g (77%) nahezu farblose Nadelchen vom Schmp. 175–177°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 185–187°.

$C_{22}H_{18}N_2O$ (326.4) Ber. C 80.95 H 5.66 N 8.58 Gef. C 81.25 H 5.80 N 8.50

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-[4-(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-carbinol (6): Beim Zulaufenlassen der ätherischen *4-Lithium-dimethylanilin*-Lösung zur Tetrahydrofuran-Lösung von **1** ($Ar = C_6H_4-OCH_3(p)$) erwärmte sich die Lösung beträchtlich; beim Eindampfen verfärbte sie sich nach Violett. Nach der Aufarbeitung wurde das dunkle Harz einige Tage über P_2O_5 getrocknet und dann aus Äthanol/Wasser oder Isopropylalkohol/Wasser umkristallisiert, wobei sich die Lösungen stets violett färbten: 0.95 g (22%) verfilzter, leicht graublauer Nadelchen vom Schmp. 169–171° (Violett färbung und Zers.). Nochmals aus Isopropylalkohol/Wasser umgelöst, lag der Zers.-P. bei 169–171° (vgl. Schmp. von **2**: 172°!).

$C_{26}H_{27}N_3O_3$ (429.5) Ber. C 72.71 H 6.34 N 9.79 Gef. C 72.59 H 6.33 N 9.69

In einem Versuch, bei dem zu einer Lösung von **1** ($Ar = C_6H_4-OCH_3(p)$) zunächst 10 mMol *Methylmagnesiumjodid* und dann 10 mMol *4-Lithium-dimethylanilin* zugesetzt worden waren, trat beim Trocknen des Rohprodukts i. Vak. bei 100° eine intensive Grünfärbung auf. Nach Chromatographie (wie bei der Gewinnung von **2** beschrieben) wurde beim Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methylenchlorid/Cyclohexan/Petroläther (Sdp. 40–80°) als zweite Fraktion eine geringe Menge **2** erhalten (Schmp., IR-Vergleich).

Phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-carbinol (5): Die Umsetzung von *4-Lithium-dimethylanilin* mit **1** ($Ar = C_6H_5$) verlief unter denselben Erscheinungen wie bei **6**. Nach dem Trocknen des Harzes über P_2O_5 wurde aus Isopropylalkohol/Wasser umkristallisiert: 0.740 g (20%) graue Nadelchen vom Schmp. 151–154° (Violett färbung und Zers.). Nach zweimaligem Umlösen Zers.-P. 166–168°.

$C_{24}H_{23}N_3O$ (369.4) Ber. C 78.02 H 6.28 N 11.38 Gef. C 77.72 H 6.26 N 11.29

Methanolyse von 4 ($Ar = Ar' = C_6H_5$) zu *1.1-Diphenyl-1-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-dimethyläther (10)*: 0.325 g (1.00 mMol) **4** wurden in 8 Portionen in jeweils 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die tiefgefärbte Lösung in stark gekühltes *Methanol* eingetroppt, wobei sofortige Entfärbung zu beobachten war. Die insgesamt 50 ccm der blaßgelben Lösung wurden vorsichtig mit 200 ccm Wasser verdünnt und unter guter Kühlung mit halbkonz. Ammoniak neutralisiert. Es schied sich 0.320 g einer flockigen Substanz ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurden 0.210 g (62%) farbloser Kristalle vom Schmp. 133–136° erhalten; nach Umlösen Schmp. 134–137°.

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 81.10 H 6.06 N 8.45

Die UV-Spektren des Äthers **10** in Äthanol und in konz. Schwefelsäure sind mit denen des Carbinols **4** in diesen Lösungsmitteln identisch.

Acetat des Phenyl-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-carbinols (11): 2.48 g (10.0 mMol) **1** ($Ar = C_6H_5$) wurden in 120 ccm *Eisessig* suspendiert und mit 1.0 g Palladium-Aktivkohle (Degussa) in der Schüttelbirne hydriert, wobei die Substanz in Lösung ging. Nach Beendigung der *Wasserstoff*-Aufnahme (nach 45 Min.) wurde vom Katalysator abfiltriert, die braune Lösung eingeeengt und im Exsikkator über KOH der Kristallisation überlassen: 1.57 g (57%) vom Schmp.

110–112°. Durch Zugabe von Äther zur Mutterlauge wurde noch etwas weniger reines Produkt erhalten. Zur Analyse wurde einmal aus wenig Nitromethan umgelöst, Schmp. 112–115°.

$C_{16}H_{15}N_2O]C_2H_3O_2$ (310.3) Ber. C 69.67 H 5.84 N 9.03 Gef. C 69.78 H 6.10 N 9.40

Elektronenspektrum (in konz. Schwefelsäure): λ_{\max} 592 m μ (log ϵ 3.12), 396 (2.39), 261 (4.31).

[4-Methoxy-phenyl]-[4-(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-carbinol (12): 7.70 g (25.0 mMol) 1 (Ar = C₆H₄–OCH₃(p)) wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert und mit 2.0 g Palladium-Aktivkohle (Degussa) hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurden mitentstandene teerige Nebenprodukte durch fraktionierte Fällung mit Wasser entfernt. Dann neutralisierte man die klare, essigsäure Lösung vorsichtig mit Ammoniak und kristallisierte das dabei flockig ausfallende Produkt (5.5 g, 71%) mit Zers.-P. 136–141° zur Analyse 3 mal aus Acetonitril um, Schmp. 170–172°.

$C_{18}H_{18}N_2O_3$ (310.3) Ber. C 69.67 H 5.84 N 9.03 Gef. C 69.49 H 5.91 N 9.16

[573/65]