

Benno Krieg, Lothar Brandt, Brigitte Carl und Georg Manecke

Über einige neue Imidazolderivate¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

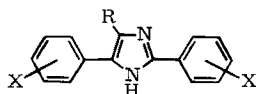
(Eingegangen am 28. Juni 1967)



Bifunktionelle Derivate von Diphenylimidazolen und von Diphenyl-[*p*-phenylen-diimidazolen] wurden synthetisiert. Ausgehend vom 5(4)-Methyl-2.4(5)-diphenyl-imidazol (**1**) wurden (via Nitrierung) *p,p'*-disubstituierte Verbindungen erhalten (**2–5**). Durch Kondensation *m*-substituierter Benzamide mit *m*-substituierten Phenacylbromiden nach einer verbesserten Methode („Zweiphasenkondensation“) entstanden die entsprechenden *m,m'*-disubstituierten Verbindungen (**6–10**). Die Kondensation von 1.4-Bis-phenylglyoxylyl-benzol mit Nitrobenzaldehyden in Gegenwart von Ammoniumacetat lieferte doppelt nitrophenyl-substituierte *p*-Phenylen-diimidazole (**11, 13**), die sich zu den entsprechenden Diaminen (**12, 14**) reduzieren ließen.



Bifunktionelle Heterocyclen-Derivate (u.a. Oxazol-, Thiazol- und Triazolderivate) finden in letzter Zeit Beachtung als Kondensationskomponenten zur Herstellung von



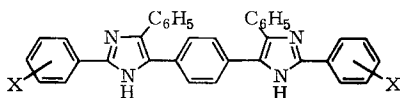
R = CH₃

- X =
- 1:** H
 - 2a:** *p*-NO₂
 - 2b:** Hydrochlorid
 - 3:** *p*-NH₂
 - 3a:** Trihydrochlorid
 - 3b:** Trihydrochlorid-SnCl₄-Doppelsalz
 - 3c:** Pikrat
 - 3d:** *p*-NH-CO-C₆H₅

- X =
- 4:** *p*-OH
 - 4a:** Hydrochlorid
 - 4b:** Pikrat
 - 5a:** *p*-CN
 - 5b:** Pikrat

R = H

- X =
- 6a:** *m*-NO₂
 - 6b:** Hydrochlorid
 - 6c:** Benzol-Addukt
 - 7a:** *m*-NH₂
 - 7b:** Trihydrochlorid
 - 7c:** Pikrat
 - 8:** *m*-OH (Pikrat)
 - 9:** *m*-Br (Hydrochlorid)
 - 10:** *m*-CN



- X =
- 11:** *p*-NO₂
 - 12:** *p*-NH₂

- X =
- 13:** *m*-NO₂
 - 14:** *m*-NH₂

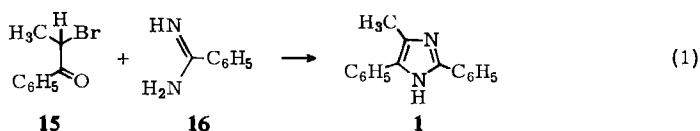
¹⁾ Enthält u. a. Ergebnisse der Diplomarb. von L. Brandt und B. Carl.

Polymeren²⁻⁶). Wir haben die bisher nicht beschriebenen Imidazolderivate **2** bis **14** dargestellt, von denen einige als Polykondensations-Komponenten in Frage kommen dürften.

1. In den *p*-Stellungen substituierte 5(4)-Methyl-2.4(5)-diphenyl-imidazole (**2** bis **5**)

Zur Darstellung der Verbindungen **2** bis **5** gingen wir vom 5(4)-Methyl-2.4(5)-diphenyl-imidazol (**1**) aus.

Nach *Kunckell*⁷⁾ ist diese Substanz durch Kondensation von α -Brom-propioiphenon (**15**) mit Benzamidin (**16**) im Molverhältnis 1 : 2 in CHCl_3 zugänglich, wobei 1 Mol. Amidin zum Abfangen des entstehenden HBr dient. Das Amidin wird zuvor aus seinem Hydrochlorid freigesetzt und aus der wäßrigen Lösung mit CHCl_3 extrahiert. Die Kondensation liefert ein schmieriges, schlecht kristallisierendes Produkt (**1**) in 15proz. Ausbeute.



Wir fanden, daß sich das Verfahren verbessern läßt, indem man im Zweiphasensystem (Chloroform/Wasser) arbeitet und das Amidin-hydrochlorid direkt einsetzt. Die Lösung des α -Brom-propioiphenons in CHCl_3 und die wäßrige Lösung des Benzamidin-hydrochlorids wurden unter heftigem Rühren allmählich mit 2 Äquivalenten KOH versetzt, von denen eines zur Freisetzung des Amidins und das zweite zur Neutralisation des beim Ringschluß entstehenden HBr diente. Das Kondensationsprodukt **1** fiel kristallin in 45–55proz. Ausbeute an und war für die Weiterverarbeitung rein genug.

Die Nitrierung von **1** mit rauchender Salpetersäure lieferte die Dinitroverbindung **2a**, dagegen entstanden mit Schwefelsäure/Kaliumnitrat schwefelhaltige Produkte. Die *p*-Stellung der NO_2 -Gruppen ließ sich durch energische Oxydation der (dünn-schichtchromatographisch einheitlichen) Verbindung **2a** mit KMnO_4 ^{8,9)} beweisen. Es entstand in 63proz. Ausbeute *p*-Nitro-benzoesäure.

Die Diaminoverbindung **3** war durch katalytische Hydrierung, besser aber durch Reduktion von **2a** mit SnCl_2 erhältlich (isoliert als Trihydrochlorid **3a**). Im letzteren Falle entstand zunächst ein Doppelsalz des Trihydrochlorids mit SnCl_4 (**3b**). Das SnCl_4 ließ sich durch 20proz. Kalilauge entfernen. Die freie Base bildet ein Pikrat (**3c**) und ein Dibenzoylderivat (**3d**). Ihre wäßrigen Lösungen fluoreszieren blau und färben sich nach einigem Stehen rot.

2) Y. Iwakura et al., Makromolekulare Chem. **77**, 41 (1964).

3) J. Preston und W. B. Black, J. Polymer Sci. **B3**, 845 (1965).

4) J. Preston und W. Black, J. Polymer Sci. **B4**, 267 (1966).

5) A. de Roocker und P. de Radzitzky, Bull. Soc. chim. belges **75**, 641 (1966).

6) Koppers Co., Inc. (Erf. B. Rudner, P. E. Brumfield und P. M. Hergenrother), Amer. Pat. 3267081, C. A. **65**, 20243 (1966).

7) F. Kunckell, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 637 (1901).

8) F. L. Pyman und E. Stanley, J. chem. Soc. [London] **125**, 2484 (1924).

9) R. L. Grant und F. L. Pyman, J. chem. Soc. [London] **119**, 1893 (1921).

Versuche, die Reduktion von **2a** mit Hydrazin¹⁰⁾ oder H₂S⁹⁾ durchzuführen, schlugen fehl. Eine acetylierende Reduktion nach *Simons*¹¹⁾ bzw. *Krasso*¹²⁾ gelang zwar, doch entstanden hier bei der Aufarbeitung nicht kristallisierbare Gallerten.

Durch Diazotierung des Trihydrochlorid-SnCl₄-Doppelsalzes **3b** und anschließendes Verkochen wurde die Dihydroxyverbindung **4** (als Hydrochlorid **4a**) erhalten. Sie bildet ein Pikrat (**4b**). Die aus dem Hydrochlorid mit Alkalilauge erhältliche freie Base fiel als dunkelbraunes viskoses Öl an, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Umsetzung der Bis-diazoniumsalz-Lösung mit Kupfer(I)-cyanid/Kaliumcyanid lieferte die Dicyanverbindung **5a**, die ein Pikrat bildet (**5b**).

2. In den *m*-Stellungen substituierte Derivate des 2.4(5)-Diphenyl-imidazols (**6 bis 10**)

Zur Darstellung von **6** kam eine Nitrierung des 2.4(5)-Diphenyl-imidazols nicht in Frage, doch lieferte die Kondensation von *m*-Nitro-phenacylbromid¹³⁾ mit *m*-Nitrobenzamidin¹⁴⁾ (s. Gl. 1) das gewünschte Produkt **6**. Auch hier ergab das oben beschriebene Zweiphasenverfahren erheblich bessere Ausbeuten (40%) als die Arbeitsweise nach *Kunckell* (10%).

Die Dinitroverbindung **6a** bildet ein Hydrochlorid (**6b**) und in benzolischer Lösung ein wenig beständiges 1:1-Benzol-Addukt (**6c**).

Das Hydrochlorid **6b** ließ sich in üblicher Weise mit SnCl₂ zum Diamin reduzieren, das als Doppelsalz mit SnCl₄ erhalten wurde. Die durch überschüss. Natronlauge freigesetzte Base **7a** bildet ein Trihydrochlorid **7b** und ein Pikrat (**7c**). Ihre konz. alkoholischen Lösungen fluoreszieren blau.

Reduktionsversuche von **6a** mit Phenylhydrazin nach *Cook* und *Jones*¹⁵⁾ schlugen fehl.

Durch Diazotieren von **7a** und anschließendes Verkochen wurde ein braunes, teeriges Produkt erhalten, aus dem sich in geringer Menge das Pikrat der Dihydroxyverbindung (**8**) isolieren ließ. Die Isolierung der freien Base gelang nicht.

Die Darstellung des Dinitrils **10** gelang auf folgendem Wege: *m*-Brom-benzonitril^{16,17)} wurde in üblicher Weise in das (bisher nicht beschriebene) *m*-Brombenzamidin-hydrochlorid übergeführt und dieses mit *m*-Brom-phenacylbromid^{18,19)} nach der oben beschriebenen Zweiphasenmethode zur Dibromverbindung **9** umgesetzt. Der Austausch von Br gegen CN erfolgte durch Reaktion mit CuCN in

¹⁰⁾ Organikum (Autorenkollektiv), 3. Aufl., S. 486, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964.

¹¹⁾ C. *Simons*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2392.

¹²⁾ O. *Krasso*, J. org. Chemistry **13**, 329 (1948).

¹³⁾ W. L. *Evans* und B. T. *Brooks*, J. Amer. chem. Soc. **30**, 406 (1908).

¹⁴⁾ R. *Forsyth* et al., J. chem. Soc. [London] **1926**, 800.

¹⁵⁾ R. H. *Cook* und D. G. *Jones*, J. chem. Soc. [London] **1941**, 278.

¹⁶⁾ C. A. *Doran*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3448 (1929).

¹⁷⁾ T. *Sandmeyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1496 (1885).

¹⁸⁾ D. E. *Pearson* et al., Org. Syntheses **40**, 7 (1960).

¹⁹⁾ L. A. *Elson* et al., J. chem. Soc. [London] **1930**, 1128.

DMF nach *Friedmann* und *Shechter*²⁰⁾. Dazu wurde das Hydrochlorid **9** eingesetzt, wodurch theoretisch 3 Äquivalente CuCN erforderlich waren; unter Entwicklung von HCN entstand zu Beginn die freie Base. Ein halogenfreies Produkt ließ sich jedoch erst bei Anwendung von 4.5 Äquivalenten CuCN erhalten.

3. *p*-Phenylen-diimidazole (**11** bis **14**)

Die Diamine **12** und **14** waren ebenfalls über die entsprechenden Dinitroverbindungen (**11** und **13**) zugänglich. 1.4-Bis-phenylglyoxyloyl-benzol^{21,22)} wurde mit *m*- bzw. *p*-Nitro-benzaldehyd in Ammoniumacetat/Eisessig²³⁾ kondensiert. Die hochschmelzenden, schwerlöslichen Kondensationsprodukte schieden sich im Verlaufe der Reaktion ab und konnten ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet werden. Ihre Reduktion mit SnCl₂ lieferte die gewünschten Diamine **12** und **14**.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. — DMF = Dimethylformamid.

5(4)-Methyl-2.4(5)-diphenyl-imidazol (1) (Zweiphasenkondensation): 48 g (0.25 Mol) *Benzamidin-hydrochlorid* · 2 H₂O in 100 ccm Wasser wurden zu einer Lösung von 53 g (0.25 Mol) *α-Brom-propio-phenon* in 250 ccm Chloroform gegeben. Dann wurde unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 28 g (0.5 Mol) *Kaliumhydroxid* in 100 ccm Wasser zugetropft und anschließend 3–4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die wäßrige Phase reagierte danach nur noch schwach alkalisch. Die Chloroform-Phase, noch warm von der wäßrigen getrennt und eingedampft, hinterließ ein kristallines Produkt (gelegentlich auftretende ölige Produkte wurden nach Zusatz von etwas Benzol fest), das mit etwas Benzol und dann mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 45–55%; Schmp. 214–215° (Lit.⁷⁾: 215°).

5(4)-Methyl-2.4(5)-bis-[p-nitro-phenyl]-imidazol (2a): 25.0 g (0.107 Mol) **1** wurden bei 0° unter Rühren zu 125 ccm *rauchender Salpetersäure* (*d* = 1.51) gegeben, wobei die Temperatur unter +5° gehalten wurde. Man goß sofort auf Eis und wusch die hellgelbe Fällung mehrmals mit Wasser und mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Rohausbeute 80–90%, aus DMF/Wasser 22.1 g (64%) orangerote Quader und Würfel, die beim Trocknen i. Vak. bei 120° trübe wurden. Schmp. 283–286°.

C₁₆H₁₂N₄O₄ (324.3) Ber. C 59.26 H 3.72 N 17.28 Gef. C 59.00 H 3.76 N 17.39

Hydrochlorid 2b: Eine Probe von **2a** in Äthanol wurde mit einigen Tropfen *konz. Salzsäure* versetzt. Die zunächst orangerote Lösung wurde dabei gelb und schied gelbe Kristalle ab, die bereits beim Waschen mit kaltem Wasser hydrolysierten. Das Hydrochlorid zersetzte sich ab 200°, offenbar unter Rückbildung der freien Base, die dann bei 280° schmolz.

C₁₆H₁₂N₄O₄ · HCl (360.8) Ber. C 53.20 H 3.64 Cl 9.85 N 15.56
Gef. C 53.11 H 3.79 Cl 9.88 N 15.67

Nachweis der p-Stellung der NO₂-Gruppen durch oxydative Ringspaltung: Zu 500 mg **2a** in 50 ccm siedendem Wasser wurden 175 mg *Kaliumhydroxid* und 1.3 g gepulvertes *Kaliumpermanganat* gegeben. Nach 1stdg. Erhitzen wurde das überschüss. *Kaliumpermanganat* mit

20) *L. Friedmann* und *H. Shechter*, *J. org. Chemistry* **26**, 2522 (1961).

21) *H. Schubert* et al., *J. prakt. Chem.* **22**, 140 (1963).

22) *B. Krieg* und *G. Manecke*, *Z. Naturforsch.* **22b**, 132 (1967).

23) *D. Davidson* et al., *J. org. Chemistry* **2**, 326 (1937).

Äthanol reduziert und die *p*-Nitro-benzoessäure durch Salzsäurezusatz gefällt. Ausb. 324 mg (63%). Schmp. 232–237°. Der Misch-Schmp. mit authent. *p*-Nitro-benzoessäure zeigte keine Depression.

5(4)-Methyl-2.4(5)-bis-[p-amino-phenyl]-imidazol (3)

a) *Reduktion von 2a mit Zinn(II)-chlorid (Trihydrochlorid-SnCl₄-Doppelsalz 3b):* 10.0 g (31 mMol) **2a** wurden mit 42.0 g (0.186 Mol) *Zinn(II)-chlorid-dihydrat* in 150 ccm konz. Salzsäure unter Rühren 3 Stdn. auf 70° erwärmt. Gegen Ende der Reaktion wurden noch einige Zinngranalien zugegeben. Die anfänglich gelbe Suspension wurde allmählich grünlich-weiß. Das ausgeschiedene **3b** wurde mit wenig konz. Salzsäure, Aceton und Äther gewaschen. Ausb. 91–95%. Aus verd. Salzsäure fiel **3b** in Form farbloser, allmählich rötlich werdender Würfel an. Schmelzverhalten: bei ca. 200° gelb, später rot, bei 300° schwarz, nicht geschmolzen bis 330°.

C₁₆H₁₆N₄·3HCl·SnCl₄ (634.3) Ber. C 30.28 H 3.20 Cl 39.17 N 8.84 Sn 18.71
Gef. C 30.74 H 3.36 Cl 38.84 N 8.98 Sn 18.65

(Das Zinn wurde nach Ausfällung mit Schwefelwasserstoff aus der wäßrigen Lösung des Doppelsalzes als Zinndioxid bestimmt.)

Trihydrochlorid 3a: 15.0 g **3b** wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in 200 ccm 20proz. Kalilauge eingerührt. Das als dunkelrotes schmieriges Harz abgeschiedene Diamin wurde in kaltem Äthanol gelöst und nach Abfiltrieren vom ungelösten Zinndioxid mit einigen Millilitern 10proz. Äthanol. Salzsäure versetzt. Die Lösung der gelblich-braunen Fällung in 75 ccm Wasser wurde mit Aktivkohle aufgekocht und die heiße Lösung nach Filtrieren tropfenweise mit konz. wäßriger Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach erneutem Umkristallisieren der beim Abkühlen entstandenen Fällung fielen fast farblose, allmählich rötlich werdende Kristalle an. Ausb. 6.0 g (69%). Schmp. 225–230° unter Rotfärbung und Zersetzung.

C₁₆H₁₆N₄·3HCl (373.5) Ber. C 51.40 H 5.13 Cl 28.50 N 15.00
Gef. C 51.84 H 5.16 Cl 28.44 N 15.05

Pikrat 3c: Aus der wäßrigen Lösung von **3a** mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung. Schmp. 243–246° (Äthanol).

C₁₆H₁₇N₄[C₆H₂N₃O₇] (493.4) Ber. C 53.65 H 3.88 N 19.75 Gef. C 53.87 H 3.88 N 20.20

Dibenzoylderivat 3d: Durch Umsetzung von **3a** mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge unter Erwärmung auf dem Wasserbad. Schmp. 253–258° (Äthanol).

C₃₀H₂₄N₄O₂ (472.3) Ber. C 76.25 H 5.12 N 11.86 Gef. C 76.60 H 5.03 N 12.02

b) *Katalytische Hydrierung von 2a zu 3a:* Eine Suspension von 1.8 g (5.6 mMol) **2a** in 150 ccm absol. Äthanol wurde mit Pd/BaSO₄ hydriert. Im Verlauf von 6 Stdn. wurden 705 ccm Wasserstoff (90%) aufgenommen, wobei die Suspension allmählich farblos wurde und zu fluoreszieren begann. Einleiten von Chlorwasserstoff in die Äthanol. Lösung lieferte 1.2 g (58%) **3a**. Schmp. (aus verd. Salzsäure) 225–230° (Zers.), Misch-Schmp. mit vorstehend beschriebenen (durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid hergestelltem) **3a** ohne Depression.

5(4)-Methyl-2.4(5)-bis-[p-hydroxy-phenyl]-imidazol-hydrochlorid (4a): In eine Suspension von 10.0 g (15.8 mMol) **3b** in 30 ccm konz. Salzsäure wurde bei 0° unter Rühren eine Lösung von 2.20 g (32 mMol) Natriumnitrit in 10 ccm Wasser eingetropft. Nach 1stdg. Rühren bei 0° wurde das ausgeschiedene Produkt in 160 ccm kochendes Wasser eingetragen. Nach

Zugabe von etwas Natriumdithionit wurde mit Aktivkohle aufgeköcht. Das Heißfiltrat schied nach Abkühlung gelbe Kristalle ab. Ausb. 1.3 g (27%). Schmp. 186–189° (verd. Salzsäure).

$C_{16}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$ (302.8) Ber. Cl 11.72 N 9.24 Gef. Cl 12.01 N 9.35

Pikrat 4b: Aus einer wäßrig-äthanolischen Lösung von **4a** mit wäßriger *Pikrinsäure*-Lösung nach 2tägigem Stehen. Schmp. 209–211°.

$C_{16}H_{15}N_2O_2 \cdot C_6H_2N_3O_7$ (495.4) Ber. C 53.33 H 3.46 N 14.14
Gef. C 52.62 H 3.52 N 14.88

5(4)-Methyl-2.4(5)-bis-[p-cyan-phenyl]-imidazol (5a): 5.0 g (13.4 mMol) **3a** wurden in verd. Schwefelsäure (40 ccm Wasser + 1.6 ccm konz. Schwefelsäure) suspendiert und bei 0° mit einer Lösung von 1.85 g (26.8 mMol) *Natriumnitrit* in 7.5 ccm Wasser diazotiert. Dann wurde in eine auf 0° gekühlte Lösung von 12 g *Kupfer(I)-cyanid* und 21.5 g *Kaliumcyanid* in 80 ccm Wasser eingerührt. Nach 2stdg. Rühren bei 0° und anschließendem 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde der violettschwarze Niederschlag mehrmals mit 25proz. Äthanol extrahiert (insgesamt mit 250 ccm). Ausb. 2.7 g hellbraunes Rohprodukt (71%). Schmp. 283–285° (Äthanol).

$C_{18}H_{12}N_4$ (284.3) Ber. N 19.71 Gef. N 20.12

Pikrat 5b: Aus verd. Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 205–207°.

2.4(5)-Bis-[m-nitro-phenyl]-imidazol (6a): Aus 93 g (0.46 Mol) *m-Nitro-benzamidin-hydrochlorid*¹⁴⁾ in 500 ccm Wasser und 112 g (0.46 Mol) *m-Nitro-phenacylbromid*¹³⁾ in 400 ccm Chloroform, durch Eintropfen einer Lösung von 52 g (0.93 Mol) *Kaliumhydroxid* in 200 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen. Nach 3stdg. Kochen wurde das aus dem Chloroform gewonnene Produkt in 700 ccm Aceton gelöst und dann mit 100 ccm konz. Salzsäure versetzt, wonach sich ein gelbes Hydrochlorid abschied, das nach Behandeln mit überschüss. konz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung die freie Base lieferte. Ausb. 55 g (39%) Rohprodukt. Schmp. 270° (Äthanol, DMF oder DMF/Wasser).

$C_{15}H_{10}N_4O_4$ (310.3) Ber. C 58.06 H 3.25 N 18.06 Gef. C 58.36 H 3.23 N 17.67

Hydrochlorid 6b: Aus **6a** in äthanolischer oder acetonischer Lösung bei Zugabe von wenig konz. Salzsäure. Hellgelbe Blättchen, die bei 200–210° unter Chlorwasserstoffabgabe in die freie Base **6a** übergingen und dann bei 269° schmolzen.

$C_{15}H_{10}N_4O_4 \cdot HCl$ (346.8) Ber. C 52.00 H 3.20 Cl 10.24 N 16.15
Gef. C 52.04 H 3.35 Cl 10.38 N 15.70

Benzol-Addukt 6c: Eine konz. Lösung von **6a** in Aceton oder Äthanol wurde mit dem doppelten Volumen *Benzol* versetzt und gekühlt. Goldgelbe Prismen, die zwischen 80° und 100° das *Benzol* abgeben ohne zu schmelzen.

$C_{15}H_{10}N_4O_4 \cdot C_6H_6$ (388.4) Ber. C 64.94 H 4.15 N 14.43 Gef. C 64.92 H 4.26 N 14.66

2.4(5)-Bis-[m-amino-phenyl]-imidazol (7a): 1.3 g (4.2 mMol) **6a** wurden mit 15 g (66.4 mMol) *Zinn(II)-chlorid-dihydrat* in 100 ccm konz. Salzsäure durch 3stdg. Kochen reduziert. Die wäßrige Lösung des ausgeschiedenen Doppelsalzes mit *Zinn(IV)-chlorid* wurde in überschüss. Natronlauge eingerührt. Ausb. 0.6 g (57%) graue Nadeln. Schmp. 242–243° (Zers.) (Äthanol/Wasser).

$C_{15}H_{14}N_4$ (250.3) Ber. C 71.97 H 5.64 N 22.39 Gef. C 72.66 H 5.73 N 22.00

Trihydrochlorid 7b: Aus **7a**, gelöst in ca. 1proz. Salzsäure, durch tropfenweise Zugabe konz. Salzsäure. Schmp. 240–245° nach Gelbfärbung ab 190° und Sintern ab 235°.

$C_{15}H_{14}N_4 \cdot 3HCl$ (359.7) Ber. Cl 29.60 N 15.57 Gef. Cl 30.29 N 15.47

Pikrat 7c: Aus einer konz. äthanolischen Lösung von **7a** durch Zugabe gesättigter wäßriger *Pikrinsäure*-Lösung. Gelbe Kristalle, Schmp. 238–241° (Äthanol/Wasser).

$C_{15}H_{15}N_4[C_6H_2N_3O_7]$ (479.4) Ber. C 52.61 H 3.58 N 20.45 Gef. C 52.87 H 3.58 N 20.46

2.4(5)-Bis-[m-hydroxy-phenyl]-imidazol-pikrat (8): 5 g (20 mMol) **7a** wurden in 100 ccm 8proz. Schwefelsäure bei 0° diaziiert. Die klare Diazoniumsalzlösung wurde portionsweise in 150 ccm kochendes Wasser eingetragen. Das harzige Reaktionsprodukt wurde mit warmer verd. Schwefelsäure extrahiert, aus der sich beim Abkühlen eine geringe Menge eines gelben Produkts abschied. Dieses wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung behandelt. Aus der äthanolischen Lösung des Produkts schieden sich nach Zugabe wäßriger *Pikrinsäure*-Lösung gelbe Kristalle ab, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser ab 230° sinterten und bei 240–245° schmolzen.

$C_{15}H_{13}N_2O_2[C_6H_2N_3O_7]$ (481.4) Ber. C 52.39 H 3.14 N 14.55
Gef. C 51.75 H 3.22 N 14.50

m-Brom-benzamidin-hydrochlorid: Aus *m-Brom-benzonitril*^{16,17)} nach *Pinner*²⁴⁾. Das Produkt fiel in kristallwasserhaltigen Würfeln an, die bei 90° im eigenen Kristallwasser schmolzen. Das Kristallwasser ließ sich durch 24stdg. Trocknen bei Raumtemperatur (P₂O₅) und anschließendes 12stdg. Trocknen bei 110° (P₂O₅) entfernen. Ausb. 53%. Schmp. 157–159°.

$C_7H_7BrN_2 \cdot HCl$ (235.5) Ber. C 35.70 H 3.42 Br 33.92 Cl 15.06 N 11.90
Gef. C 35.89 H 2.96 Br 34.63 Cl 14.72 N 11.97

2.4(5)-Bis-[m-brom-phenyl]-imidazol-hydrochlorid (9): Aus 4.7 g (20 mMol) des vorstehenden *Amidiniumsalzes* in 20 ccm Wasser und 5.6 g (20 mMol) *m-Brom-phenacylbromid*^{18,19)} in 20 ccm Chloroform durch Zugabe von 1.15 g (20.5 mMol) *Kaliumhydroxid* in 10 ccm Wasser bei Raumtemperatur unter heftigem Rühren. Dann wurden in die siedende Lösung nochmals 10 ccm Kalilauge obiger Konzentration eingetropt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wurde in 60 ccm Äthanol gelöst und das *Hydrochlorid* durch Zugabe von 10 ccm konz. *Salzsäure* gewonnen. 3.3 g (40%) gelbliche Kristalle, Schmp. 228–230° (verd. *Salzsäure*).

$C_{15}H_{10}Br_2N_2 \cdot HCl$ (414.5) Ber. C 43.45 H 2.66 Br 38.59 N 6.75
Gef. C 43.46 H 2.86 Br 38.48 N 6.85

2.4(5)-Bis-[m-cyan-phenyl]-imidazol (10): 4.9 g (11.8 mMol) **9** und 4.5 g (50.2 mMol) *Kupfer(I)-cyanid* wurden in 8 ccm DMF 4 Stdn. gekocht (HCN-Entwicklung!). Die braune Lösung wurde anschließend in 150 ccm 10proz. *Kaliumcyanid*-Lösung eingerührt. Der Niederschlag wurde in DMF gelöst und nochmals in einen Überschuß 10proz. *Kaliumcyanid*-Lösung eingerührt. Der nunmehr farblose Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (44%). Schmp. 253°.

$C_{17}H_{10}N_4$ (270.3) Ber. C 75.54 H 3.73 N 20.73 Gef. C 75.72 H 3.96 N 21.13

1.4-Bis-[4(5)-phenyl-2-(p-nitro-phenyl)-imidazolyl-(5) (oder 4)]-benzol (11): 1.71 g (5 mMol) *1.4-Bis-phenylglyoxyloyl-benzol*^{21,22)} und 1.51 g (10 mMol) *p-Nitro-benzaldehyd*, in 20 ccm Eisessig gelöst, wurden in eine Lösung von 6.0 g *Ammoniumacetat* in 50 ccm *Eisessig* gegeben. Nach 2.5stdg. Kochen unter Rühren hatte sich das Reaktionsprodukt abgeschieden. Nach Waschen mit Äthanol und Äther resultierten 2.82 g (93%) Rohprodukt vom Schmp. 373 bis 374°. Analysenprobe: rote Kristalle, Schmp. 377–378° (DMF/Wasser) (im Kupferblock) nach vorherigem Sintern.

$C_{36}H_{24}N_6O_4$ (604.6) Ber. N 13.90 Gef. N 13.46

²⁴⁾ A. Pinner, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 1643 (1883).

1.4-Bis-[4(5)-phenyl-2-(m-nitro-phenyl)-imidazolyl-(5)(oder 4)]-benzol (13): Ansatz analog vorstehend mit *m-Nitro-benzaldehyd*. Ausb. 2.71 g (90%) Rohprodukt. Schmp. 374–376° (DMF/Wasser) (im Kupferblock).

$C_{36}H_{24}N_6O_4$ (604.6) Ber. C 71.51 H 4.00 N 13.90 Gef. C 71.40 H 4.33 N 14.19

1.4-Bis-[4(5)-phenyl-2-(p-amino-phenyl)-imidazolyl-(5)(oder 4)]-benzol (12): 0.6 g (1 mMol) **11** wurden mit 2.7 g (12 mMol) *Zinn(II)-chlorid-dihydrat* in einer Lösung von 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Äthanol unter Rühren 30 Min. gekocht. Danach war die ursprünglich gelbe Suspension farblos geworden. Sie wurde in 25 ccm 25proz. Natronlauge eingerührt und der Niederschlag aus Aceton/Wasser umkristallisiert: 0.45 g (83%) grau-grüne Kristalle. Schmelzverhalten: ab 200° Sintern, bei 220° klar glasig.

$C_{36}H_{28}N_6$ (544.6) Ber. C 79.39 H 5.18 N 15.43 Gef. C 78.92 H 5.21 N 16.01

1.4-Bis-[4(5)-phenyl-2-(m-amino-phenyl)-imidazolyl-(5)(oder 4)]-benzol (14): Hergestellt durch Reduktion von **13** wie vorstehend beschrieben. Aus Aceton/Wasser oder Äthanol/Wasser 2.0 g (37%) farblose, grünstichige Kristalle. Schmelzverhalten: ab 175° Sintern, bei 200° zäher, trüber Tropfen, der sich allmählich bräunt und bis 320° nicht klar schmilzt.

$C_{36}H_{28}N_6$ (544.6) Ber. C 79.39 H 5.18 N 15.43 Gef. C 79.12 H 5.38 N 15.34

[291/67]