

Wolfgang Rohr, Robert Swoboda und Heinz A. Staab

Über 1.4-Diaza-fulvene¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. Mai 1968)

■
Darstellung und Eigenschaften von 1.4-Diaza-fulvenen (**4a—c**) werden beschrieben. Für **4** ist die Leichtigkeit nucleophiler Reaktionen an C-6 typisch: Hydratation führt zu **2**, Methanol-Addition zu **8**, Hydrierung mit Natriumborhydrid zu **9**. Cycloadditionen von Ketenen, Isocyanaten und ähnlichen Verbindungen ergeben bicyclische Systeme (z. B. **10**, **11**, **13**, **15** und **16**).

■
Carbocyclische Fulvene²⁾ haben wegen ihrer Stellung im Grenzgebiet zwischen aromatischen und nicht-aromatischen Verbindungen beträchtliches Interesse gefunden. Es ließ sich zeigen, daß der „aromatische“ Charakter der Fulvene mit der Elektronen-Donator-Wirkung der Substituenten am C-6 des Fulven-Systems zunimmt³⁾. Ein ähnlicher Effekt war bei einer Stabilisierung der negativen Ladung im Fünfring zu erwarten. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns für Aza-fulvene, von denen bisher keine Vertreter bekannt waren⁴⁾.

Darstellung und Eigenschaften von 1.4-Diaza-fulvenen

N-Benzyl-imidazole werden bei äquimolarer Umsetzung mit Phenyllithium oder n-Butyllithium bevorzugt am C-2 metalliert⁵⁾. Durch Umsetzung mit Benzophenon sind daher die 1-Benzyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-imidazole **1** sehr einfach erhältlich. Debenzylierung mit Natrium/flüss. Ammoniak ergibt glatt die 2-[α -Hydroxy-benzhydryl]-imidazole **2**, die sich auch aus den entsprechenden 2-Benzoyl-imidazolen mit Phenylmagnesiumbromid bilden. Mit Thionylchlorid entstehen aus **2** die 2-[α -Chlorbenzhydryl]-imidazoliumchloride **3**, deren Umsetzung mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran in sehr guten Gesamtausbeuten die 6.6-Diphenyl-1.4-diaza-fulvene **4** liefert.

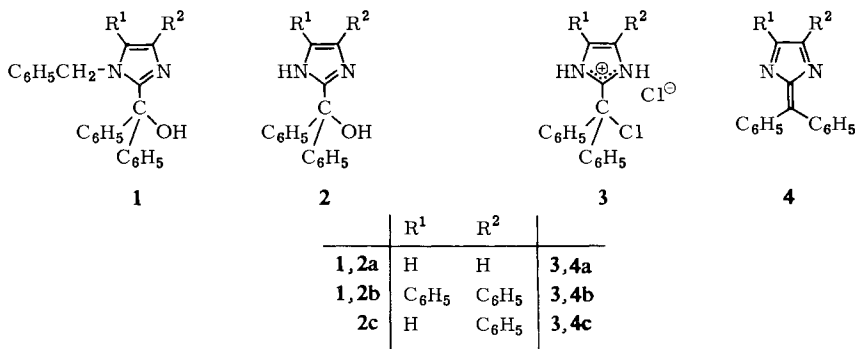
1) Vorläuf. Mitteil.: W. Rohr und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **77**, 1077 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 1073 (1965).

2) Übersicht: E. D. Bergmann, *Chem. Reviews* **68**, 41 (1968); dort zahlreiche Literaturhinweise.

3) Vgl. K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 123 (1963).

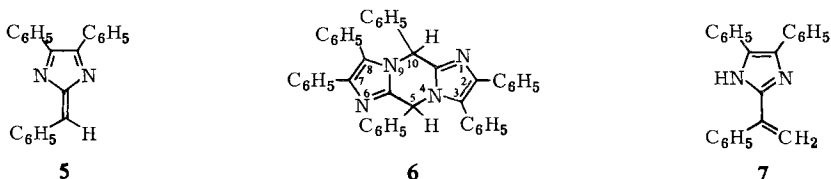
4) Nach der vorläuf. Mitteil.¹⁾ unserer Synthese von 1.4-Diaza-fulvenen wurde über Vertreter dieser Verbindungsgruppe auch von H. Behringer und U. Türck, *Chem. Ber.* **99**, 1815 (1966), und von J. H. M. Hill, *J. org. Chemistry* **32**, 3214 (1967), berichtet.

5) Vgl. hierzu D. A. Shirley und P. W. Alley, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4922 (1957), sowie die H/D-Austauschversuche bei Imidazolen: H. A. Staab, H. Irngartinger, A. Mannschreck und M. T. Wu, *Liebigs Ann. Chem.* **695**, 55 (1966); dort weitere Literaturangaben.



Die spektroskopischen Eigenschaften der Diaza-fulvene **4a–c**, die beständige gelbe bis rote Kristalle bilden, sind mit der angenommenen Struktur in Übereinstimmung. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4a** findet man für H-2 und H-3 ein scharfes Singulett bei τ 1.72 sowie für die aromatischen Protonen ein Multipllett der Intensität 10 um τ 2.52 (in CDCl₃). Die intensivste UV-Bande ($\lambda_{\max} = 361 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 18700$, in Cyclohexan) liegt deutlich längerwellig als die des 6.6-Diphenyl-fulvens⁶. In konz. Schwefelsäure gibt **4a** die gleiche langwellige Lichtabsorption eines 1.4-Diaza-fulvenium-Salzes, wie sie auch für **2a** in konz. Schwefelsäure erhalten wird ($\lambda_{\max} = 438 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 36300$).

Wie bei den Fulvenen selbst spielt auch bei **4a–c** die Phenyl-Substitution am C-6 für die Stabilität der Verbindungen eine wichtige Rolle. Bei dem Versuch, in Analogie zu der Reaktionsfolge **1b** \rightarrow **2b** \rightarrow **3b** \rightarrow **4b** durch Einsatz von Benzaldehyd an Stelle von Benzophenon das 2.3.6-Triphenyl-1.4-diaza-fulven (**5**) zu erhalten, konnte dieses zwar in Lösung nachgewiesen und durch Reaktion mit Diphenylketen (s. unten) abgefangen werden; bei Isolierungsversuchen wurde jedoch ein Dimeres, das 2.3.5.7.8.10-Hexaphenyl-5H.10H-diimidazo[1.2-a:1'.2'-d]pyrazin (**6**), erhalten. Die Bildung dieses Dimeren entspricht formal einer 1.3-Cycloaddition, für die weitere Beispiele unten gegeben werden.



Die Eliminierung von HCl aus 2-[1-Chlor-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-imidazoliumchlorid ergab nicht das gewünschte 6-Methyl-2.3.6-triphenyl-1.4-diaza-fulven, sondern das dazu isomere 2-[1-Phenyl-vinyl]-4.5-diphenyl-imidazol (**7**), wie aus den spektroskopischen Daten eindeutig hervorgeht: für die Doppelbindungsprotonen werden zwei Dubletts ($J_{\text{HH}}^{\text{gem}} \approx 2 \text{ Hz}$) bei τ 4.5 und 3.8 (in CDCl₃) beobachtet; im IR-Spektrum tritt eine C=C-Absorption bei 1604/cm (KBr) auf. Die katalytische

⁶ E. D. Bergmann und Y. Hirshberg, Bull. Soc. chim. France **17**, 1091 (1950).

Hydrierung von **7** (Pd/C, Eisessig) lieferte 2-[1-Phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-imidazol, das auch aus 2-[1-Hydroxy-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-imidazol mit Zinkstaub/Eisessig erhalten wurde.

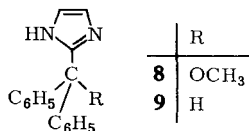
Die Frage, ob die dargestellten 1.4-Diaza-fulvene auf Grund der günstigeren Ladungsverteilung „aromatischer“ sind als ihre carbocyclischen Analoga, kann bisher nicht befriedigend beantwortet werden, weil die Heteroatome die physikalischen und chemischen Eigenschaften so markant verändern, daß ein Eigenschaftsvergleich mit den Fulvenen unter dem isolierten Gesichtspunkt der „Aromatizität“ nicht möglich ist.

Reaktionen der 1.4-Diaza-fulvene

Beim chemischen Verhalten der 1.4-Diaza-fulvene fällt im Vergleich zu den carbocyclischen Fulvenen die überaus leichte nucleophile Addition am C-6 unter Übergang in das stabile Imidazolsystem auf.

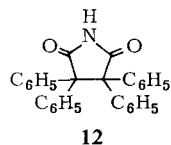
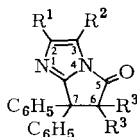
4a addiert Wasser in neutralem Medium quantitativ zu **2a**. Diese Reaktion läßt sich durch Messung der Extinktionsabnahme bei 361 m μ verfolgen. Die Hydratation verläuft bei 22.5° in 10⁻⁴ molarer Lösung in Wasser/Tetrahydrofuran (1:1) nach 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 938 \pm 20 Min. Vorläufige Versuche zur Feststellung der Abhängigkeit der Hydratationsgeschwindigkeit von der Acidität zeigen, daß der erste Schritt dieser Reaktion die Protonierung am Stickstoff ist, daß daneben aber auch in stärker basischem Medium ein primärer nucleophiler Angriff von OH⁻ am C-6 von **4a** möglich ist.

Mit Methanol ergibt **4a** bei kurzem Erhitzen in quantitativer Ausbeute 2-[α -Methoxy-benzhydryl]-imidazol (**8**). Ebenso glatt lassen sich die Verbindungen **4** mit Natriumborhydrid in Tetrahydrofuran/Äthanol zu den entsprechenden 2-Benzhydryl-imidazolen hydrieren, z. B. **4a** zu **9**⁷⁾.



Mit Keten und Diphenylketen reagieren die 1.4-Diaza-fulvene exotherm und praktisch quantitativ zu 1:1-Addukten. Die Strukturen **10** und **11**, die auch mit den spektroskopischen Eigenschaften übereinstimmen, folgen aus der Ozonisierung zu α,α -Diphenyl-succinimid⁸⁾ bzw. zu dem bisher nicht beschriebenen Teträphenyl-succinimid **12**.

	R ¹	R ²	R ³
10a	H	H	H
11a	H	H	C ₆ H ₅
11b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
11c	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅

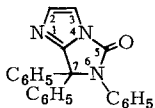


⁷⁾ H. A. Staab und K. Wendel, Liebigs Ann. Chem. **694**, 91 (1966).

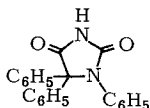
⁸⁾ C. A. Miller und L. M. Long, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4895 (1951).

Als cyclisches Imidazolid⁹⁾ gibt **10a** bei der Methanolyse 3,3-Diphenyl-3-[imidazolyl-(2)]-propionsäure-methylester; bei den Verbindungen **11** wird dagegen die Imidazolid-Reaktivität aus sterischen Gründen weitgehend unterdrückt.

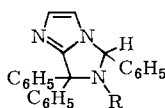
Phenylisocyanat reagiert ganz entsprechend mit **4a** zu **13**, dessen Ozonisierung 1,5,5-Triphenyl-hydantoin (**14**) ergibt. Auch mit Benzalanilin und *anti*-Benzaldoxim wurden 1:1-Addukte erhalten, für die die analogen Strukturen **15** und **16** angenommen werden.



13



14



	R
15	C ₆ H ₅
16	OH

Beschreibung der Versuche

1-Benzyl-2-[\alpha-hydroxy-benzhydryl]-imidazol (1a): Zu 635 ccm 0,83 *n* Phenyllithium-Lösung (0,527 Mol) in Äther tropfte man bei -20° unter Rühren in 1 Stde. 83,2 g (0,527 Mol) *N*-Benzyl-imidazol in 200 ccm Tetrahydrofuran. Nach 2 Stdn. (Temp.-Anstieg auf $+5^{\circ}$) gab man 96,5 g (0,53 Mol) *Benzophenon* in 100 ccm Tetrahydrofuran in 1 Stde. hinzu. Nach Rühren bei Raumtemp. über Nacht wurde mit 300 ccm Wasser ein kristallisierter Niederschlag erhalten, der aus Xylol umkristallisiert wurde: 133 g (74%) **1a**, Schmp. $169-170^{\circ}$; aus Benzol farblose Kristalle, Schmp. 171° .

C₂₃H₂₀N₂O (340,4) Ber. C 81,15 H 5,92 N 8,23 Gef. C 81,11 H 5,96 N 8,24

2-[\alpha-Hydroxy-benzhydryl]-imidazol (2a)

a) Aus **1a**: Zu einer Suspension von 60,2 g (0,177 Mol) **1a** in 500 ccm flüss. Ammoniak gab man bei -50° unter Rühren portionsweise 10 g *Natrium*. Nach Zusatz von 25 g Ammoniumchlorid, Abdampfen des Ammoniaks, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkristallisation aus Methanol 52,45 g (84%) **2a** mit Schmp. $184-185^{\circ}$. Aus Äthanol Schmp. $189-190^{\circ}$, keine Schmp.-Depression mit dem nach b) dargestellten Produkt.

b) Aus *2-Benzoyl-imidazol*: In eine aus 54,8 g (0,35 Mol) *Brombenzol* und 8,5 g (0,35 g-Atom) *Magnesium* in 200 ccm Tetrahydrofuran bereitete Grignard-Lösung wurden unter Rühren und Eiskühlung 25 g (0,145 Mol) *2-Benzoyl-imidazol*¹⁰⁾ in 150 ccm Tetrahydrofuran eingetropfelt. Nach 30 Min. Sieden goß man in Wasser und fällte aus der mit konz. Salzsäure angesäuerten Lösung durch Neutralisation mit konz. Ammoniak 35 g **2a** vom Schmp. $180-183^{\circ}$; aus Äthanol 31,5 g (87%) **2a**, Schmp. $189-190^{\circ}$.

C₁₆H₁₄N₂O (250,3) Ber. C 76,78 H 5,64 N 11,19 Gef. C 76,79 H 6,08 N 11,34

2-[\alpha-Chlor-benzhydryl]-imidazoliumchlorid (3a): 11 g (44 mMol) **2a** wurden mit 4,4 ccm (52,8 mMol) 12 *n* *HCl* versetzt. Nach Zusatz von 200 ccm Benzol engte man i. Vak. zur Trockne ein und gab das so erhaltene **2a-Hydrochlorid** spatelweise bei Raumtemp. in 20 ccm *Thionylchlorid*. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit 60 ccm Tetrahydrofuran verdünnt, mit Äther **3a** als farbloser, feinkristalliner, hygroskopischer Niederschlag ausgefällt und über KOH und P₄O₁₀ im Vak. getrocknet: 5,8 g **3a**, das ohne weitere Reinigung zu **4a** umgesetzt wurde.

⁹⁾ Vgl. hierzu *H. A. Staab*, *Angew. Chem.* **75**, 407 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 351 (1962); neue Fassung: *H. A. Staab* und *W. Rohr*, *Synthesen mit heterocyclischen Amiden (Azoliden)*, in *W. Foerst* (Herausg.), *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Bd. V, S. 53, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

¹⁰⁾ *A. Sonn* und *P. Greif*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **66**, 1900 (1933).

6.6-Diphenyl-1.4-diaza-fulven (**4a**): 4.4 g **3a** in 50 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und Kühlen zu einer Lösung von 3 g Triäthylamin in 30 ccm Tetrahydrofuran getropft. Ausgefallenes Triäthylammoniumchlorid (3.25 g) wurde abgetrennt und mit Tetrahydrofuran gewaschen. Einengen des Filtrats auf 30–40 ccm ergab 2.3 g **4a**, Schmp. 146 bis 150°. Nach zweimaliger Kristallisation aus Tetrahydrofuran rote Kristalle vom Schmp. 150–152° (Zers.).

C₁₆H₁₂N₂ (232.3) Ber. C 82.73 H 5.21 N 12.06

Gef. C 82.76 H 5.37 N 12.08 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 232 (M⁺)

4.5-Diphenyl-1-benzyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-imidazol (**1b**): Darstellung analog **1a** aus 10.9 g (35 mMol) 4.5-Diphenyl-1-benzyl-imidazol¹¹⁾, das bei –40° in 50 ccm Tetrahydrofuran mit 47 ccm (41 mMol) 0.89 n *n*-Butyllithium metalliert und mit 7.7 g (42 mMol) Benzophenon in 20 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt wurde. 12.3 g (72%) **1b** vom Schmp. 157–158°; nach zweimal. Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 161–162°.

C₃₅H₂₈N₂O (492.6) Ber. C 85.33 H 5.73 N 5.69 Gef. C 85.49 H 5.54 N 5.67

4.5-Diphenyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-imidazol (**2b**): 9.3 g (18.8 mMol) **1b** in 150 ccm flüss. Ammoniak wurden bei –35° mit 1.4 g Natrium versetzt. Aufarbeitung analog **2a**: aus Äthanol 5.1 g (67%) **2b** vom Schmp. 166–168°. Erneutes Umkristallisieren aus Äthanol und aus Cyclohexan ergab analysenreines **2b** vom Schmp. 169–171°.

C₂₈H₂₂N₂O (402.5) Ber. C 83.55 H 5.51 N 6.96 Gef. C 83.58 H 5.67 N 7.01

4.5-Diphenyl-2-[α -chlor-benzhydryl]-imidazoliumchlorid (**3b**): Darstellung analog **3a** aus 8.0 g (20 mMol) **2b** mit 25 ccm Thionylchlorid. 8.2 g (85%) rohes **3b**, das nach Waschen mit Äther und Trocknen für die folgende Reaktion verwendet wurde.

2.3.6.6-Tetraphenyl-1.4-diaza-fulven (**4b**): 8.2 g (17 mMol) **3b** wurden wie bei **4a** in 115 ccm Tetrahydrofuran mit 3.9 g (38 mMol) Triäthylamin umgesetzt: 5.5 g (80%) gelbrotes **4b** vom Schmp. 172–175°. Aus Tetrahydrofuran Schmp. 173–175°.

C₂₈H₂₀N₂ (384.5) Ber. C 87.47 H 5.24 N 7.29

Gef. C 87.20 H 5.43 N 7.40 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 384 (M⁺)

4(5)-Phenyl-2-[α -hydroxy-benzhydryl]-imidazol (**2c**): Darstellung analog **2a** (Methode b)) aus 23.1 g (93 mMol) 4(5)-Phenyl-2-benzoyl-imidazol¹²⁾ und einer aus 41 g (260 mMol) Brombenzol und 6.4 g (260 mg-Atom) Magnesium in Tetrahydrofuran bereiteten Grignard-Lösung. Aus Äthanol 25 g (83%) **2c** vom Schmp. 186–189°; nach dreimaliger Umkristallisation aus Methanol Schmp. 192–193°.

C₂₂H₁₈N₂O (326.4) Ber. C 80.95 H 5.56 N 8.58 Gef. C 80.67 H 5.53 N 8.62

4(5)-Phenyl-2-[α -chlor-benzhydryl]-imidazoliumchlorid (**3c**): Darstellung analog **3a** aus 16.6 g (50 mMol) **2c** nach Überführung in das Hydrochlorid und Reaktion mit 26 ccm Thionylchlorid. 19.4 g **3c** vom Schmp. 138–145° (Zers.), das ohne weitere Reinigung zu **4c** umgesetzt wurde.

2.6.6-Triphenyl-1.4-diaza-fulven (**4c**): Darstellung analog **4a** aus 14.8 g (38 mMol) **3c** mit 8.3 g (82 mMol) Triäthylamin in 380 ccm Tetrahydrofuran. Aus Cyclohexan 8.3 g **4c** in gelben Kristallen vom Schmp. 124–126°, analysenrein aus Benzin (60–70°) mit Schmp. 129–131°.

C₂₂H₁₆N₂ (308.4) Ber. C 85.69 H 5.23 N 9.09

Gef. C 85.95 H 5.26 N 9.18 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 308 (M⁺)

¹¹⁾ H. Schubert, W. v. Berg und H. Andrae, Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, math.-naturwiss. R. **11** (5), 603 (1962), zit. nach C. A. **60**, 14495a (1964).

¹²⁾ S. Minovici, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2204 (1899).

4,5-Diphenyl-1-benzyl-2-[α -hydroxy-benzyl]-imidazol: Analog der Darstellung von **1a** und **1b** wurden 27.8 g (90 mMol) *4,5-Diphenyl-1-benzylimidazol* in 250 ccm Tetrahydrofuran bei -40° mit 80 ccm (96 mMol) einer 1.2 *n*-Butyllithium-Lösung und anschließend bei 0° mit 10.6 g (100 mMol) *Benzaldehyd* in 20 ccm Tetrahydrofuran umgesetzt. Aus Tetrahydrofuran 27.1 g (73%), Schmp. 207–208°.

$C_{29}H_{24}N_2O$ (416.5) Ber. C 83.63 H 5.80 N 6.73 Gef. C 83.67 H 6.08 N 6.80

4,5-Diphenyl-2-[α -hydroxy-benzyl]-imidazol: Aus 31 g (74 mMol) der vorstehenden *1-Benzyl-Verbindung* durch Debenzylierung mit *Natrium* in flüss. *Ammoniak* wie bei **2a** und **2b**: 13.5 g (56%), Schmp. 181–182°.

$C_{22}H_{18}N_2O$ (326.4) Ber. C 80.95 H 5.56 N 8.58 Gef. C 80.77 H 5.12 N 8.67

4,5-Diphenyl-2-[α -chlor-benzyl]-imidazoliumchlorid: Aus 12.5 g (38 mMol) *4,5-Diphenyl-2-[α -hydroxy-benzyl]-imidazol* über das *Hydrochlorid* und Reaktion mit 30 ccm *Thionylchlorid* wie bei **3a–c**: 13.2 g, Schmp. 318–324° (Zers.).

Versuch der Darstellung von 2.3.6-Triphenyl-1.4-diaza-fulven (5): 13.2 g *4,5-Diphenyl-2-[α -chlor-benzyl]-imidazoliumchlorid* setzte man in 520 ccm Tetrahydrofuran unter Rühren und Eiskühlung mit 7 g (69 mMol) *Triäthylamin* um. Nach Absaugen des Triäthylammoniumchlorids wurde die Hälfte des Filtrats bei $40-50^\circ$ i. Vak. zur Trockne eingengt: 2.4 g einer Verbindung vom Schmp. 330–331°, nach zweimaliger Umkristallisation aus Dimethylformamid Schmp. 346°. Es handelt sich nicht um **5**, sondern um das **5-Dimere 2.3.5.7.8.10-Hexaphenyl-5H.10H-diimidazo[1,2-a:1',2'-d]pyrazin (6)**.

$C_{44}H_{32}N_4$ (616.7) Ber. C 85.69 H 5.23 N 9.09

Gef. C 85.39 H 5.29 N 9.35 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 616 (M^+)

Die zweite Hälfte des obigen Ansatzes gab man zu einer Lösung von 3.5 g (18 mMol) *Diphenylketen* in 50 ccm Tetrahydrofuran. Nach 20 Min. Sieden dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab: 6.6 g vom Schmp. 215–218°. Ausfällen mit Methanol aus der Lösung der Substanz in Tetrahydrofuran ergab 4.4 g des *1:1-Adduktes* vom Schmp. 229–231°.

$C_{36}H_{26}N_2O$ (502.6) Ber. C 86.03 H 5.21 N 5.57

Gef. C 85.88 H 5.26 N 5.69 Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 502 (M^+)

2-[1-Hydroxy-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-1-benzylimidazol: 62 g (0.2 Mol) *4,5-Diphenyl-1-benzylimidazol* wurden analog der Darstellung von **1b** bei -30° mit *n*-Butyllithium metalliert und mit *Acetophenon* umgesetzt: 69 g (80%) Rohprodukt vom Schmp. 114–118°; aus Methanol Schmp. 118–120°.

$C_{30}H_{26}N_2O$ (430.5) Ber. C 83.69 H 6.09 N 6.51 Gef. C 83.84 H 6.10 N 6.42

2-[1-Hydroxy-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenylimidazol: 10.3 g (24 mMol) *2-[1-Hydroxy-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-1-benzylimidazol* wurden analog vorstehenden Vorschriften in 250 ccm flüss. *Ammoniak* mit 2 g (90 mg-Atom) *Natrium* debenzyliert. 4.5 g, Schmp. 159–163°.

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4) Ber. C 81.15 H 5.92 N 8.23 Gef. C 81.27 H 6.00 N 8.32

2-[1-Chlor-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenylimidazoliumchlorid: Aus 10.2 g (30 mMol) der vorstehenden Verbindung mit *Thionylchlorid* wie bei **3a u. b**: 7.2 g, Schmp. 195–202° (Zers.).

2-[1-Phenyl-vinyl]-4.5-diphenylimidazol (7): 3.4 g (8.5 mMol) des vorstehend beschriebenen Rohproduktes wurden in Tetrahydrofuran mit 1.7 g (17 mMol) *Triäthylamin* umgesetzt. Analog der Darstellung von **4a–c** wurden 2.1 g (80%) **7** vom Schmp. 222–224° erhalten; aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 229–230°.

$C_{23}H_{18}N_2$ (322.4) Ber. C 85.68 H 5.62 N 8.69 Gef. C 85.52 H 5.61 N 8.73

2-[1-Phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-imidazol

a) 1.0 g (3.1 mMol) **7** wurden in 50 ccm Eisessig mit Palladium/Tierkohle bis zu 84 ccm Wasserstoff-Aufnahme (30 Min. bei Raumtemp.) hydriert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Methanol/Wasser (1 : 1) ergab 500 mg (50%) Hydrierungsprodukt vom Schmp. 192–193°.

$C_{23}H_{20}N_2$ (324.4) Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64 Gef. C 84.97 H 6.42 N 8.79

b) Die gleiche Verbindung wurde auch aus 1.00 g *2-[1-Hydroxy-1-phenyl-äthyl]-4.5-diphenyl-imidazol* durch Kochen mit 2.5 g Zinkstaub in 6 ccm Eisessig erhalten. 780 mg (80%), Schmp. und Misch-Schmp. mit nach a) dargestelltem Produkt 192–193°.

Hydratation von 4a zu 2a: 2.3 g **4a** in 55 ccm Tetrahydrofuran und 30 ccm Wasser wurden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nahezu quantitativ. Ausb. an **2a** mit Schmp. 188°.

Methanol-Addition an 4a zu 2-[α -Methoxy-benzhydryl]-imidazol (8): 2.3 g (10 mMol) **4a** und 60 ccm Methanol kochte man 50 Min. unter Rückfluß. Einengen i. Vak. ergab in quantitativ. Ausb. **8** vom Schmp. 184–190°; aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 192–193°.

$C_{17}H_{16}N_2O$ (264.3) Ber. C 77.25 H 6.10 N 10.60 Gef. C 77.54 H 5.99 N 10.73

Hydrierung von 4a zu 2-Benzhydryl-imidazol (9): 1.15 g (5 mMol) **4a** in 50 ccm Tetrahydrofuran wurden mit einer Suspension von 100 mg Natriumborhydrid in 10 ccm Äthanol versetzt. Man rührte 1 Stde. bei Raumtemp., engte i. Vak. ein, wusch den Rückstand mit Wasser; nach dem Trocknen 1.05 g (90%) **9**, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Probe⁷⁾ 232–233°.

Hydrierung von 4c zu 4(5)-Phenyl-2-benzhydryl-imidazol: Analog wurden aus 1.5 g (5 mMol) **4c** in 30 ccm Tetrahydrofuran mit 100 mg Natriumborhydrid in 6 ccm Äthanol 1.5 g *4(5)-Phenyl-2-benzhydryl-imidazol* vom Schmp. 230–231° erhalten; aus Äthanol Schmp. 237 bis 238°.

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.4) Ber. C 85.13 H 5.85 N 9.03 Gef. C 85.60 H 5.82 N 8.87

Reaktion der 6.6-Diphenyl-1.4-diaza-fulvene 4a–c mit Diphenylketen zu 11a–c: Umsetzung von **4a**, **b** und **c** mit äquimolaren Mengen *Diphenylketen* in Benzol oder Tetrahydrofuran ergab nahezu quantitativ die 1:1-Addukte **11**:

a) *5-Oxo-6.6.7.7-tetraphenyl-6.7-dihydro-5H-pyrrolo[1.2-a]imidazol (11a)*: Schmp. 236–237° (aus Benzol).

$C_{30}H_{22}N_2O$ (426.5) Ber. C 84.48 H 5.20 N 6.57
Gef. C 84.16 H 5.20 N 6.65
Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 426 (M⁺)

b) *5-Oxo-2.3.6.6.7.7-hexaphenyl-6.7-dihydro-5H-pyrrolo[1.2-a]imidazol (11b)*: Schmp. 256 bis 257° (aus Benzol/Tetrahydrofuran, 1 : 1).

$C_{42}H_{30}N_2O$ (578.7) Ber. C 87.17 H 5.23 N 4.84
Gef. C 86.68 H 5.46 N 4.74
Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 578 (M⁺)

c) *5-Oxo-2.6.6.7.7-pentaphenyl-6.7-dihydro-5H-pyrrolo[1.2-a]imidazol (11c)*: Schmp. 215 bis 216° (aus Cyclohexan).

$C_{36}H_{26}N_2O$ (502.6) Ber. C 86.03 H 5.21 N 5.57 Gef. C 85.76 H 5.57 N 5.39

Ozonisierung von 11a zu $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyl-succinimid (12): 2.0 g (4.7 mMol) **11a** in 50 ccm Methylenchlorid wurden bei –48° ozonisiert. Aufarbeitung durch Zugabe von 5 ccm Wasser, Abdampfen des Methylenchlorids i. Vak., Waschen des Rückstandes mit Wasser und Kristallisation aus Methanol ergab 1.35 g (71%) rohes **12** vom Schmp. 240°. Zur Analyse mußte

durch präparative Schichtchromatographie und Kristallisation aus Äthanol gereinigt werden: farblose Kristalle vom Schmp. 256–258°.

$C_{28}H_{21}NO_2$ (403.5) Ber. C 83.35 H 5.25 N 3.47 Gef. C 83.03 H 5.07 N 3.60

Reaktion von 4a mit Keten zu 5-Oxo-7,7-diphenyl-6,7-dihydro-5H-pyrrolo[1,2-a]imidazol (10a): In eine Lösung von 4.6 g (20 mMol) **4a** in 150 ccm Tetrahydrofuran leitete man unter Wasserkühlung in 30 Min. etwa 20 mMol *Keten* ein, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Cyclohexan/Äther: 4 g (72%) **10a** vom Schmp. 112–113°; aus Benzol Schmp. 113–114°.

$C_{18}H_{14}N_2O$ (274.3) Ber. C 78.81 H 5.14 N 10.21 Gef. C 78.89 H 5.31 N 10.38

Methanolyse von 10a: 1.5 g **10a** kochte man 16 Stdn. unter Rückfluß in 40 ccm *Methanol*. Entfernen des Methanols i. Vak. und Zusatz von Cyclohexan ergab 1.5 g (90%) 3,3-Diphenyl-3-[imidazolyl-(2)]-propionsäure-methylester vom Schmp. 155°; aus Cyclohexan/Benzol (4:1) 1.25 g (75%), Schmp. 157–158°.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$ (306.4) Ber. C 74.49 H 5.92 N 9.15

Gef. C 74.67 H 6.08 N 9.29

Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 306 (M^+)

Ozonolyse von 10a: 1.0 g (3.6 mMol) **10a** in 60 ccm Methylenchlorid wurde bei –45° ozonisiert. Aufarbeitung wie bei **11a** ergab 0.65 g (71%) α,α -Diphenyl-succinimid vom Schmp. 134°; nach 3maligem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Nadeln vom Schmp. 138–139°. Misch-Schmp. mit dem Präparat nach Lit.⁸⁾ ohne Depression.

5-Oxo-6,7,7-triphenyl-6,7-dihydro-5H-imidazo[1,5-a]imidazol (13): 6.96 g (30 mMol) **4a** in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 3.8 g (31 mMol) *Phenylisocyanat* 80 Min. unter Rückfluß erhitzt. Abdampfen i. Vak. und Kristallisation aus 100 ccm Äthanol gab 8.5 g (81%) **13** mit Schmp. 165–166°.

$C_{23}H_{17}N_3O$ (351.4) Ber. C 78.61 H 4.88 N 11.96

Gef. C 78.39 H 5.04 N 12.06

Mol.-Gew. (massenspektrometr.) 351 (M^+)

Ozonolyse von 13 zu 1,5,5-Triphenyl-hydantoin (14): Ozonolyse von 2.0 g (5.7 mMol) **13** in 80 ccm Methylenchlorid bei –47° und Aufarbeitung wie oben ergab nach Kristallisation aus Methanol 1.1 g (57%) rohes **14**. Reinigung durch präparative Schichtchromatographie und Kristallisation aus Aceton/Benzin (60–70°): Schmp. 194–195° (Lit.¹³⁾: 197–198°.

$C_{21}H_{16}N_2O_2$ (328.4) Ber. C 76.81 H 4.91 N 8.53 Gef. C 76.71 H 5.05 N 8.69

5,6,7,7-Tetraphenyl-6,7-dihydro-5H-imidazo[1,5-a]imidazol (15): 1.0 g (4.3 mMol) **4a** und 2.0 g (11.1 mMol) *Benzalanilin* wurden gut vermischt auf 120° erhitzt, wobei eine farblose Substanz auszukristallisieren begann. Umkristallisation aus Benzol ergab 0.45 g (25%) **15**, Schmp. 219–220° (Zers.).

$C_{29}H_{23}N_3$ (413.5) Ber. C 84.23 H 5.61 N 10.16 Gef. C 84.07 H 5.81 N 9.87

6-Hydroxy-5,7,7-triphenyl-6,7-dihydro-5H-imidazo[1,5-a]imidazol (16): Zu 5.0 g (41.4 mMol) auf 100° erhitztem *anti-Benzaldoxim* gab man innerhalb 15 Min. 0.5 g (2.2 mMol) **4a**. Nach Abkühlen wurde der gebildete farblose Niederschlag mit wenig Äther gewaschen und abgesaugt: 0.5 g (66%) farblose Nadeln, Schmp. 205° (Zers.). Nach 4maligem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 206° (Zers.).

$C_{23}H_{19}N_3O$ (353.4) Ber. C 78.16 H 5.42 N 11.89 Gef. C 78.33 H 5.48 N 12.05

¹³⁾ H. Aspelund, Acta Acad. Aboensis, Math. Physica **23**, No. 3, 8 (1962), zit. nach C. A. **59**, 1618f (1963), [174/68]