

Jürgen Heinze, Helmut Baumgärtel und Herbert Zimmermann

Über eine neue Synthese von Tetraaryl-imidazolen und Pentaaryl-imidazolium-Salzen

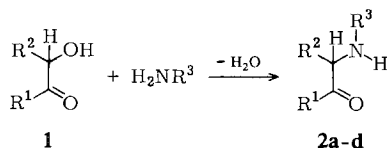
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München *)

(Eingegangen am 6. Mai 1968)

Aus Derivaten des *ms*-[*N*-Acyl-anilino]-desoxybenzoin **3** entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid substituierte *ms*-[*N*-(α -Chlor-arylidene)-anilinio]-desoxybenzoin-chloride **4**. Bei der Umsetzung mit überschüssigem Ammoniak gehen diese in 1.2.4.5-tetraaryl-substituierte Imidazole **5** über. Setzt man **4** mit primären Aminen um, so bilden sich Derivate der *N*-Desyl-amidinium-chloride **6**, die bei Einwirkung von Thionylchlorid Wasser abspalten und unter Ringschluß in 1.2.3.4.5-pentaaryl-substituierte Imidazolium-Salze **7** übergehen. Eine größere Zahl neuer Imidazol-derivate war auf dem beschriebenen Weg in guten Ausbeuten zugänglich.

Wie aus der Literatur zu entnehmen, sind 2.4.5-Triaryl-imidazole leicht zugängliche Verbindungen¹⁻⁴⁾; aus der Reihe der 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazole sind dagegen nur einige spezielle Derivate bekannt⁵⁻⁷⁾. 1.2.3.4.5-Pentaaryl-imidazolium-Salze wurden noch nicht dargestellt. Die Existenz des 1.2.3-Triphenyl-benzimidazolium-chlorids⁸⁾ und theoretische Überlegungen weisen darauf hin, daß Verbindungen dieser Substanzklasse sehr stabil sein sollten. Es ist uns gelungen, eine Anzahl von 1.2.3.4.5-Pentaaryl-imidazolium-Salzen und 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazolen unter schonenden Bedingungen in guten Ausbeuten darzustellen. Bereits die begrenzte Anzahl der hergestellten Verbindungen verdeutlicht, daß bei der angewandten Synthese Typ und Stellung der Substituenten in weiten Grenzen frei wählbar sind.

Benzoine **1** werden mit aromatischen Aminen zu Derivaten des Desylamins (**2**) umgesetzt^{9,10)}:



*) Neue Anschrift: Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, 78 Freiburg, Albertstraße 21.

1) B. Radziszewski, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 1493 (1882).

2) R. Weidenhagen und R. Herrmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1953 (1935).

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

4) A. H. Cook und D. G. Jones, J. chem. Soc. [London] **1941**, 280.

5) A. E. Everest und H. McCombie, J. chem. Soc. [London] **99**, 1746 (1911).


6) G. Drefahl und H. Herma, Chem. Ber. **93**, 486 (1960).

7) H. Schubert und H. Stodolka, J. prakt. Chem. [4] **22**, 130 (1963).

8) A. W. Chapman und C. H. Perrott, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1775.

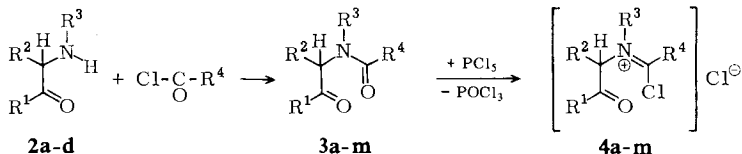
9) E. Knoevenagel, J. prakt. Chem. [2] **89**, 37 (1914).

10) C. N. Cameron, A. C. Nixon und S. Basterfield, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III **25**, 145 (1931).

	R ¹	R ²	R ³
2a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
2b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
2c	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
2d	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)

2a wurde in der Literatur mehrfach beschrieben. Die Verbindungen **2a–d** zeigen im IR-Spektrum intensive Banden bei 1665–1682/cm und bei 3390–3457/cm, die für die C=O- und N–H-Valenzschwingungen charakteristisch sind. Im NMR-Spektrum findet man ein breites Signal des N–H-Protons zwischen $\tau = 4.50$ und 5.17. Bei den Verbindungen **2c** und **2d** findet man außerdem Signale zentriert bei $\tau = 0.46$; sie bilden den A-Teil eines AA'BB'-Systems. Die Lage der Signale ist typisch für die *ortho*-Protonen einer *para*-substituierten Benzoylgruppe. Auf Grund der genannten spektroskopischen Befunde können **2a–d** in Übereinstimmung mit ähnlichen Ergebnissen von Lutz¹¹⁾ und Heyns¹²⁾ nur in der Ketoform vorliegen.

Mit Säurechloriden entstehen aus **2a–d** Derivate des *ms*-[*N*-Acyl-amino]-desoxybenzoin³ **3**¹³⁾. **3a** und **3f** sind bereits bekannt⁵⁾.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a, 4a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3b, 4b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
3c, 4c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)
3d, 4d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)
3e, 4e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)
3f, 4f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
3g, 4g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
3h, 4h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
3i, 4i	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
3k, 4k	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
3l, 4l	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
3m, 4m	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
3n	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅
3o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)

11) R. E. Lutz und J. W. Baker, J. org. Chemistry **21**, 49 (1956).

12) K. Heyns und W. Stumme, Chem. Ber. **89**, 2833, 2844 (1956).

13) A. Bischler und P. Fireman, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1336 (1893).

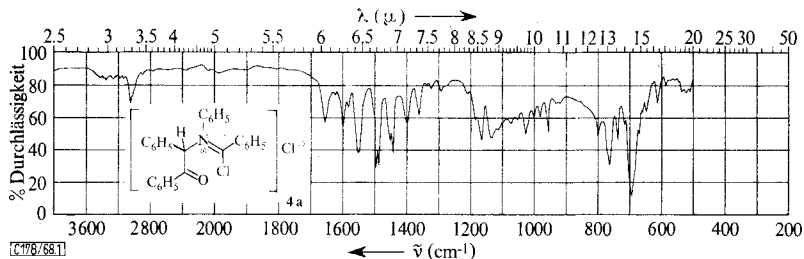
Die IR-Spektren der Verbindungen **3a–m** zeigen eine Bande im Bereich 1679 bis 1700/cm, die auf Grund des Vergleichs der Spektren von Benzoinen **1** und Derivaten der Desylamine **2** der C=O-Valenzschwingung aromatischer Ketone zuzuordnen ist. Im Bereich 1628–1662/cm beobachtet man die Amid I-Bande tertiärer Amide. Die N–H-Valenzschwingung der Verbindungen **2a–d** findet sich erwartungsgemäß in den Spektren der Verbindungen **3a–m** nicht mehr.

Nach Angaben der Literatur^{14,15} ist zu erwarten daß bei der Umsetzung von *ms*-Aroylamino-desoxybenzoinen mit Phosphorpentachlorid unter Wasserabspaltung Oxazolderivate entstehen. Wir konnten zeigen, daß auf diesem Wege aus **3n** und aus **3o** tatsächlich in sehr guter Ausbeute 2,4,5-Triphenyl- und 4,5-Diphenyl-2-[4-nitrophenyl]-oxazol entstehen. Die analoge Bildung von 2,3,4,5-Tetraaryl-oxazolium-Salzen aus *ms*-[*N*-Aroyl-anilino]-desoxybenzoinen, wie sie bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgt¹⁶, konnten wir bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nicht beobachten.

Everest und *McCombie*⁵) konnten **3a** im Bombenrohr mit wäßrigem Ammoniak bei 230° zu 1,2,4,5-Tetraaryl-imidazol umsetzen. In Anlehnung an dieses Verfahren haben wir aus **3d** mit Ammoniak in sehr geringen Ausbeuten 1,4,5-Triphenyl-2-[4-nitrophenyl]-imidazol erhalten. 1,2,4,5-Tetrakis-[4-methoxyphenyl]-imidazol ist dagegen auf diesem Weg nicht zugänglich. Um zu 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-imidazolium-Salzen zu gelangen, haben wir anstelle von Ammoniak Aniliniumchlorid und Aniliniumhydrogensulfat eingesetzt. Es fielen in geringer Ausbeute 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-imidazolium-chlorid bzw. -sulfat an. Andere arylsubstituierte Imidazole und Imidazolium-Salze konnten wir auf diesem Weg nicht darstellen. Bei allen Bombenrohrversuchen trat in erheblichem Maße Teerbildung auf. Die Darstellung von 1,2,4,5-Tetraaryl-imidazol und 1,2,3,4,5-Pentaaryl-imidazolium-Salzen aus **3** muß deshalb unter milden Reaktionsbedingungen erfolgen.

Die Verbindungen **3a–m** werden mit Phosphorpentachlorid in trockenem Chloroform zu *ms*-[*N*-(α -Chlor-arylidene)-anilino]-desoxybenzoin-chloriden **4** umgesetzt.

In den IR-Spektren von **4a–m** fehlt die Amid I-Bande, die in den Spektren der Verbindungen **3a–m** auftritt. Neben der C=O-Bande, die im Bereich 1651–1670/cm liegt, tritt eine intensive Bande bei 1550–1565/cm auf. In diesem Bereich ist die Valenzschwingung der C=N-Doppelbindung zu erwarten. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt Abbild. 1.



Abbild. 1. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von *ms*-[*N*-(α -Chlor-benzyliden)-anilino]-desoxybenzoin-chlorid (**4a**)

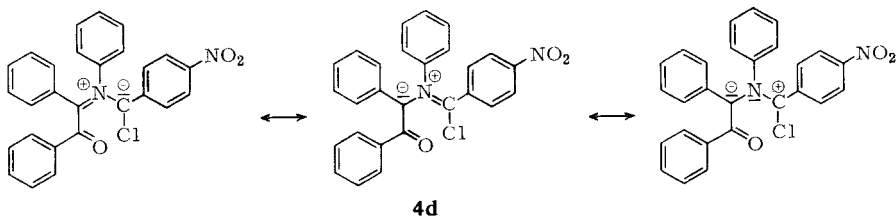
¹⁴) S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 134 (1910).

¹⁵) M. Bachstsz, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 3163 (1914).

¹⁶) R. Gompper, Chem. Ber. **90**, 374 (1957).

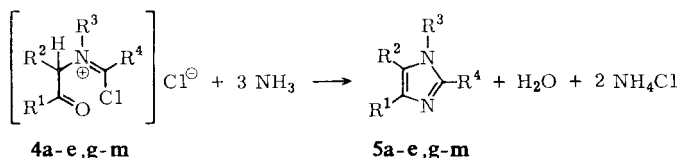
4a–m sind in Äther schwer löslich, lösen sich dagegen in Chloroform und Methylenchlorid. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten^{17–19}, in denen die Umsetzungsprodukte tertiärer Amide mit Phosphorpentachlorid als geminale Dichloride beschrieben werden, postulieren *Zollinger* und andere Autoren^{20,21} bei derartigen Verbindungen eine Ionen- bzw. eine Ionenpaarstruktur. Unsere Befunde stehen mit den Ergebnissen der letztgenannten Autoren in Einklang. Die Verbindungen müssen deshalb im Sinne der Struktur **4** formuliert werden. *Zollinger* gibt für die C=N-Valenzschwingung bei Amidchloriden den Bereich von 1634–1680/cm an, wobei die Bande mit zunehmender Zahl der Substituenten nach kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Die stärkere Verschiebung dieser Bande in den Verbindungen **4a–m** ist auf den Einfluß des Desylrestes zurückzuführen.

Die Einführung einer *p*-Nitro-Gruppe in den *N*-Aryliden-Substituenten erleichtert die Abspaltung des *ms*-ständigen Protons am Desoxybenzoin-Gerüst. Elementaranalyse und Molgewicht beweisen, daß **4d** im Gegensatz zu **4a–c** und **e–m** nur ein Chloratom enthält. Im UV-Spektrum tritt gegenüber **4a** eine langwellige Bande auf. Die C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum bleibt erhalten. **4d** muß deshalb in mesomeriestabilisierter Form vorliegen.



Die Verbindungen **4a–m** sind hydrolyseempfindliche Substanzen; sie müssen für die weitere Synthese nicht isoliert werden.

Über die Umsetzung von Carbamidchloriden mit Basen wurde in der Literatur mehrfach berichtet^{22,23}. Die Kationen von **4** reagieren mit Ammoniak quantitativ zu 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazolen **5**:



5a ist in der Literatur mehrfach beschrieben^{5,7}. Die 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazole sind mit dieser Synthese auf breiter Basis und mit hoher Reinheit zugänglich.

17) *O. Wallach* und *J. Kamensky*, Liebigs Ann. Chem. **214**, 234 (1882).

18) *J. v. Braun*, Ber. deutsch. chem. Ges. **37**, 2678 (1904).

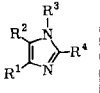
19) *J. v. Braun* und *A. Heymons*, Ber. deutsch. chem. Ges. **62**, 409 (1929).

20) *H. H. Bossard* und *H. Zollinger*, Helv. chim. Acta **42**, 1659 (1959).

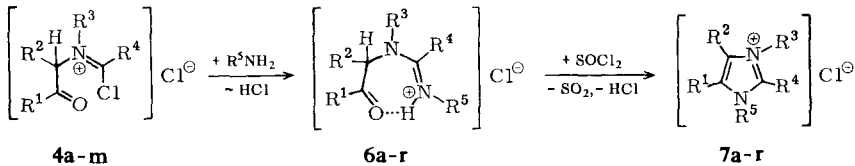
21) *Z. Arnold*, Chem. Listy **52**, 2013 (1958), Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 4048 (1959).

22) *H. Eilingsfeld*, *M. Seefelder* und *H. Weidinger*, Angew. Chem. **72**, 836 (1960).

23) *L. L. Shriner* und *F. Neumann*, Chem. Reviews **35**, 351 (1944).

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
5b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
5c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)
5d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)
5e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)
5g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
5h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
5i	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
5k	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
5l	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
5m	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)

Läßt man auf **4a–m** primäre Amine einwirken, deren $pK_B \leq 10.2$ ist, so erhält man *N,N'*-substituierte Amidine als leicht isolierbare Hydrochloride **6a–r**:

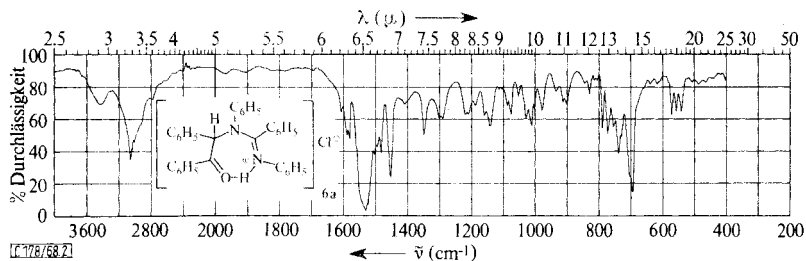


	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
6a, 7a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
6b, 7b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
6c, 7c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)
6d, 7d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇
6e, 7e	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
6f, 7f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -Cl-(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
6g, 7g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
6h, 7h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
6i, 7i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅
6k, 7k	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
6l, 7l	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
6m, 7m	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
6n, 7n	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
6o, 7o	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
6p, 7p	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅
6q, 7q	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)
6r, 7r	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ -OCH ₃ -(<i>p</i>)

Im IR-Spektrum der Verbindungen **6a–r** treten im Bereich 1520–1570/cm mehrere starke Banden auf, die C=O-Valenzschwingungen und C=N-Gerüstschwingungen zuzuordnen sind. Das Spektrum von **6a** gibt Abbild. 2 wieder.

Im Vergleich zu **4a–m** beobachtet man die C=O-Valenzschwingung in den Verbindungen **6a–r** bei längeren Wellen. Die Verschiebung dieser Bande ist auf die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen Ketogruppe und N–H-Proton der Amidinogruppierung zurückzuführen. Modelle lassen erkennen, daß die Bildung dieser Wasserstoffbrücke sterisch sehr begünstigt ist. Dadurch wird das Mole-

kül in eine Konfiguration gebracht, die einen Ringschluß zu pentasubstituierten Imidazolium-Verbindungen unter schonenden Reaktionsbedingungen ermöglicht.

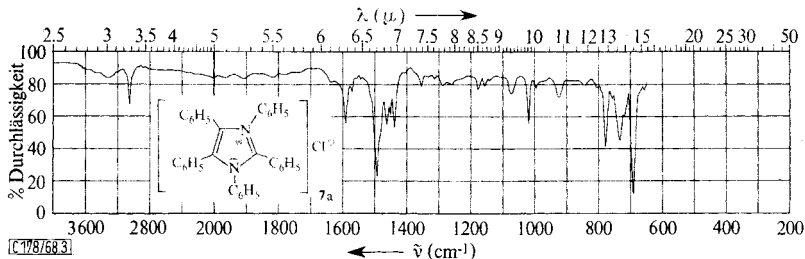


Abbild. 2. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von *N,N'*-Diphenyl-*N*-desyl-benzamidiniumchlorid (**6a**)

Der Ringschluß der Amidine **6a**–**r** zu den 1.2.3.4.5-penta-substituierten Imidazolium-Salzen **7a**–**r** wird unter Wasserabspaltung mit Thionylchlorid vollzogen. Sie fallen in guter Ausbeute und hoher Reinheit an.

7a–**r** sind erwartungsgemäß sehr stabil. Besonders auffallend ist die thermische Stabilität; so zersetzt sich z. B. 1.3.4.5-Tetraphenyl-2-[4-chlor-phenyl]-imidazoliumchlorid (**7f**) erst oberhalb von 500°.

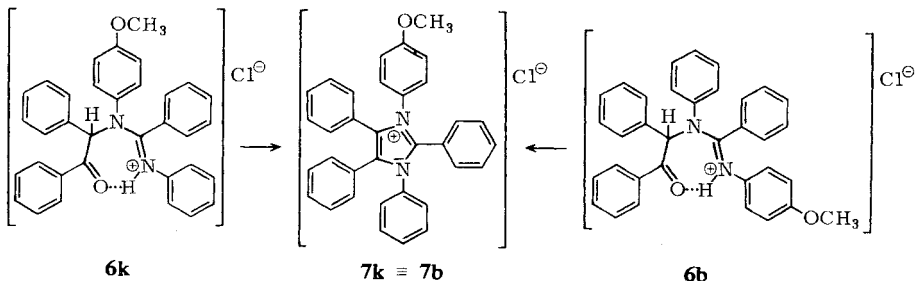
In den IR-Spektren von **7a**–**r** fehlen die Banden der C=O- und der Amidinogruppierung. Dieser Befund beweist in Verbindung mit Elementaranalyse den Ringschluß. Das IR-Spektrum von **7a** ist in Abbild. 3 wiedergegeben.



Abbild. 3. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-imidazoliumchlorid (**7a**)

Die auffallend geringe Anzahl von Banden im „fingerprint“-Gebiet weist auf die hohe Symmetrie des Imidazoliumgerüsts hin.

Die Bildung des Imidazoliumrings konnte auch auf anderem Weg gezeigt werden. Dazu wurde der Ringschluß mit den isomeren Amidinen **6b** und **6k** durchgeführt:



Die auf beiden Wegen erhaltenen Imidazoliumsalze **7b** und **7k** waren erwartungsgemäß identisch.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sach- und Personalmittel, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Alle *IR-Spektren* wurden als KBr-Preßlinge mit einem Beckman-Spektralphotometer IR 12 aufgenommen.

Die *NMR-Spektren* wurden mit einem Varian Spektrometer A60 in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard gemessen.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1. Benzoin 1

Die verwendeten Benzoinen wurden nach Literaturvorschriften bereitet²⁴⁾.

2. *ms*-Arylamino-desoxybenzoin (2a—d)

ms-Anilino-desoxybenzoin (**2a**): 50.0 g (236 mMol) Benzoin, 25.0 g (268 mMol) Anilin in 125 ccm Äthanol und 40 ccm Eisessig kocht man 20 Min. unter Rückfluß und nutschts die Kristalle nach dem Abkühlen ab. Ausb. 65.0 g (226 mMol = 96%) gelbe Kristalle aus Äthanol. Schmp. 98^{°S}, $\nu_{C=O}$ 1672, ν_{N-H} 3390/cm.

ms-[*p*-Anisidino]-desoxybenzoin (**2b**): Man kocht 59.5 g (280 mMol) Benzoin, 42.0 g (341 mMol) Anisidin in 150 ccm Äthanol und 20 ccm Eisessig 50 Min. unter Rückfluß und arbeitet auf wie bei **2a**. Ausb. 75.0 g (233 mMol = 83%) hellgelbe Kristalle. Schmp. 95[°], $\nu_{C=O}$ 1682, ν_{N-H} 3410/cm.

$C_{21}H_{19}NO_2$ (317.4) Ber. C 79.47 H 6.03 N 4.41 Gef. C 79.55 H 5.91 N 4.30

ms-Anilino-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**2c**): 79.0 g (290 mMol) Anisoin, 32.0 g (344 mMol) Anilin in 250 ccm Äthanol und 30 ccm Eisessig liefern bei 40 Min. Kochen unter Rückfluß und Aufarbeitung wie bei **2a** 82.0 g (236 mMol = 81%) gelbe Kristalle. Schmp. 120[°], $\nu_{C=O}$ 1672, ν_{N-H} 3400/cm.

$C_{22}H_{21}NO_3$ (347.4) Ber. C 76.06 H 6.03 N 4.03 Gef. C 75.92 H 6.25 N 4.01

ms-[*p*-Anisidino]-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**2d**): 70.0 g (257 mMol) Anisoin und 40.0 g (324 mMol) Anisidin kocht man in 150 ccm Äthanol und 20 ccm Eisessig 30 Min. unter Rückfluß und arbeitet auf wie bei **2a**. Ausb. 87.0 g (230 mMol = 89%) gelbe Kristalle. Schmp. 122[°], $\nu_{C=O}$ 1665, ν_{N-H} 3457/cm.

$C_{23}H_{23}NO_4$ (377.4) Ber. C 73.19 H 6.14 N 3.71 Gef. C 73.16 H 6.36 N 3.67

3. Derivate des *ms*-[*N*-Acyl-amino]-desoxybenzoin (3a—o)

Die verwendeten Säurechloride wurden nach Literaturvorschriften hergestellt^{25, 26)}.

ms-[*N*-Benzoyl-anilino]-desoxybenzoin (**3a**): Man läßt zu 66.0 g (229 mMol) **2a** in 150 ccm trockenem Pyridin unter Rühren bei Raumtemperatur 35.1 g (250 mMol) Benzoylchlorid, zutropfen. Am anderen Morgen gießt man die Reaktionslösung in 2*n* HCl von 0[°] und bringt

²⁴⁾ Organic Reactions, Vol. 4, S. 269, John Wiley, New York 1949.

das anfallende Öl nach dem Abstumpfen mit Kaliumhydrogencarbonat zur Kristallisation. Ausb. 74.4 g (190 mMol = 83 %) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 148^o, $\nu_{C=O}$ 1695, Amid I 1644/cm.

ms-[N-(4-Methoxy-benzoyl)-anilino]-desoxybenzoin (3b): Zu 30.0 g (104 mMol) **2a** in 100 ccm trockenem Pyridin läßt man unter Rühren 20.0 g (117 mMol) *Anisoylchlorid* bei Raumtemperatur eintropfen, kocht 60 Min. unter Rückfluß, gießt nach dem Abkühlen in 2*n* HCl von 0° und stumpft mit Kaliumhydrogencarbonat ab. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, mit Na₂CO₃-Lösung sowie Wasser gewaschen und zur Trockne eingeeengt. Ausb. 31.4 g (74.0 mMol = 71 %) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 134°, $\nu_{C=O}$ 1695, Amid I 1632/cm.

C₂₈H₂₃NO₃ (421.5) Ber. C 79.78 H 5.50 N 3.32 Gef. C 80.02 H 5.47 N 3.19

Die folgenden Verbindungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, wie **3b** dargestellt.

ms-[N-(4-Chlor-benzoyl)-anilino]-desoxybenzoin (3c): 30.0 g (104 mMol) **2a** werden mit 19.6 g (112 mMol) *4-Chlor-benzoylchlorid* in 100 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Nach zweitägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur ergibt die Aufarbeitung 34.0 g (80 mMol = 77 %) farblose Kristalle. Schmp. 151–152°, $\nu_{C=O}$ 1692, Amid I 1654/cm.

C₂₇H₂₀ClNO₂ (425.9) Ber. C 76.13 H 4.73 Cl 8.33 N 3.28

Gef. C 76.30 H 4.77 Cl 8.54 N 3.26

ms-[N-(4-Nitro-benzoyl)-anilino]-desoxybenzoin (3d): 30.0 g (104 mMol) **2a** werden mit 20.0 g (108 mMol) in Benzol gelöstem *4-Nitro-benzoylchlorid* in 100 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Ausb. 36.0 g (82 mMol = 79 %) hellgelbe Nadeln. Schmp. 186–187°, $\nu_{C=O}$ 1689, Amid I 1646/cm.

C₂₇H₂₀N₂O₄ (436.5) Ber. C 74.30 H 4.62 N 6.42 Gef. C 74.54 H 4.80 N 6.36

ms-[N-(4-Dimethylamino-benzoyl)-anilino]-desoxybenzoin (3e): 29.0 g (101 mMol) **2a** läßt man mit 19.5 g (106 mMol) in Toluol gelöstem *4-Dimethylamino-benzoylchlorid* über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Alle Operationen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden. Ausb. 29.5 g (68.0 mMol = 67 %) farblose Kristalle. Schmp. 171–173°, $\nu_{C=O}$ 1697, Amid I 1633/cm.

C₂₉H₂₆N₂O₂ (434.5) Ber. C 80.16 H 6.03 N 6.45 Gef. C 80.25 H 5.92 N 6.60

ms-[N-Acetyl-anilino]-desoxybenzoin (3f): 30.0 g (104 mMol) **2a** werden mit 9.0 g (115 mMol) *Acetylchlorid* in 100 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Aufarbeitung wie bei **3a** liefert 27.0 g (82 mMol = 78 %) farblose Kristalle. Schmp. 157^o, $\nu_{C=O}$ 1692, Amid I 1661/cm.

ms-[N-Benzoyl-p-anisidino]-desoxybenzoin (3g): 35.0 g (110 mMol) **2b** werden mit 17.0 g (121 mMol) *Benzoylchlorid* in 120 ccm Pyridin umgesetzt. Ausb. 39.0 g (93 mMol = 85 %) farblose Kristalle. Schmp. 135°, $\nu_{C=O}$ 1700, Amid I 1638/cm.

C₂₈H₂₃NO₃ (421.5) Ber. C 79.78 H 5.50 N 3.32 Gef. C 79.95 H 5.73 N 3.32

ms-[N-(4-Methoxy-benzoyl)-p-anisidino]-desoxybenzoin (3h): 35.0 g (110 mMol) **2b** werden mit 20.0 g (117 mMol) *Anisoylchlorid* in 100 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Die Reaktionslösung bleibt über Nacht stehen. Ausb. 35.0 g (78.0 mMol = 71 %) farblose Kristalle. Schmp. 147°, $\nu_{C=O}$ 1698, Amid I 1628/cm.

C₂₉H₂₅NO₄ (451.5) Ber. C 77.14 H 5.58 N 3.10 Gef. C 77.28 H 5.53 N 3.24

²⁵) Methoden der organ. Chemie, (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VIII, S. 464, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

²⁶) J. Decombe, Bull. Soc. chim. France (5) **18**, 416 (1951).

ms-[*N*-Benzoyl-anilino]-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**3i**): 40.0 g (115 mMol) **2c** werden mit 17.0 g (121 mMol) Benzoylchlorid in 125 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Ausb. 46.0 g (102 mMol = 89%) farblose Kristalle. Schmp. 142°, $\nu_{C=O}$ 1685, Amid I 1638/cm.

$C_{29}H_{25}NO_4$ (451.5) Ber. C 77.14 H 5.58 N 3.10 Gef. C 77.22 H 5.55 N 3.17

ms-[*N*-(4-Methoxy-benzoyl)-anilino]-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**3k**): 40.0 g (115 mMol) **2c** werden mit 21.0 g (123 mMol) Anisoylchlorid in 125 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Ausb. 37.7 g (78.0 mMol = 68%) farblose Kristalle. Schmp. 149°, $\nu_{C=O}$ 1679, Amid I 1638/cm.

$C_{30}H_{27}NO_5$ (481.6) Ber. C 74.83 H 5.65 N 2.91 Gef. C 75.04 H 5.76 N 2.82

ms-[*N*-Benzoyl-*p*-anisidino]-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**3l**): 40.0 g (106 mMol) **2d** werden mit 15.5 g (110 mMol) Benzoylchlorid in 80 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Die Reaktionslösung bleibt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Ausb. 45.4 g (94.0 mMol = 89%) farblose Nadeln. Schmp. 113°, $\nu_{C=O}$ 1686, Amid I 1642/cm.

$C_{30}H_{27}NO_5$ (481.6) Ber. C 74.83 H 5.65 N 2.91 Gef. C 75.14 H 5.75 N 3.07

ms-[*N*-(4-Methoxy-benzoyl)-*p*-anisidino]-4,4'-dimethoxy-desoxybenzoin (**3m**): 40.0 g (105 mMol) **2d** werden mit 20.0 g (117 mMol) Anisoylchlorid bei Raumtemperatur in 120 ccm trockenem Pyridin umgesetzt. Ausb. 42.5 g (83.0 mMol = 83%) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 132–135°, $\nu_{C=O}$ 1688, Amid I 1640/cm.

$C_{31}H_{29}NO_6$ (511.6) Ber. C 72.78 H 5.71 N 2.73 Gef. C 72.85 H 5.78 N 2.89

ms-Benzoylamino-desoxybenzoin (**3n**) wurde nach Literaturvorschrift bereit³⁾.

ms-[4-Nitro-benzoylamino]-desoxybenzoin (**3o**): Zu einem Zweiphasensystem aus 25.0 g (52.0 mMol) Desylaminstannoehlorid²⁷⁾ in 250 ccm Wasser und 17.6 g (94.8 mMol) 4-Nitrobenzoylchlorid läßt man bei 5–10° 200 ccm 10proz. Natronlauge tropfen. Nach Entfernung des Kältebades rührt man noch 30 Min. und trennt die organische Phase ab. Es wird bis zur Trockne eingengt. Ausb. 16.2 g (51.1 mMol = 85%) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 172°.

$C_{21}H_{16}N_2O_4$ (360.4) Ber. C 69.99 H 4.48 N 7.77 Gef. C 70.06 H 4.67 N 7.73

4. Derivate des *ms*-[*N*-(α -Chlor-arylidien bzw. -alkyldien)-anilino]-desoxybenzoin-chlorids (**4a–m**)

ms-[*N*-(α -Chlor-benzyliden)-anilino]-desoxybenzoin-chlorid (**4a**): 5.00 g (12.7 mMol) **3a** in Chloroform (gereinigt über eine Säule aus Aluminiumoxid neutral, Akt.-St. I, Länge 30 cm) erhitzt man nach Zugabe von 2.70 g (13.0 mMol) Phosphorpentachlorid unter Rühren zum Sieden, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Äther ausgefällt und mehrfach aus Chloroform mit Äther umgefällt. Alle Operationen müssen unter Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen werden. Ausb. 5.70 g (13.0 mMol = 100%) farbloses Kristallpulver. Schmp. 195° (Zers.), $\nu_{C=O}$ 1659, $\nu_{C=N}$ 1556/cm.

$C_{27}H_{21}ClNOCl$ (446.4) Ber. C 72.65 H 4.74 Cl 15.88 N 3.13
Gef. C 73.00 H 4.92 Cl 15.95 N 3.17

Die folgenden Substanzen wurden wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit nicht analysenrein isoliert. Sie wurden im Gegensatz zur Vorschrift für **4a** bei Raumtemperatur hergestellt (Tab. 1).

²⁷⁾ R. Pschorr und F. Brüggemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2740 (1902).

Tab. 1. *ms*-[*N*-(α -Chlor-arylidien bzw. -alkyliden)-anilinio]-desoxybenzoin-chloride 4

-desoxybenzoin-chlorid	Formel	cm ⁻¹	
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-4-methoxy-benzyliden)-anilinio]-	4b	1655	1561
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -4-Dichlor-benzyliden)-anilinio]-	4c	1654	1552
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-4-dimethylamino-benzyliden)-anilinio]-	4e	28)	
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(1-Chlor-äthyliden)-anilinio]-	4f	28)	
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-benzyliden)- <i>p</i> -anisidinio]-	4g	1664	1550
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-4-methoxy-benzyliden)- <i>p</i> -anisidinio]-	4h	1670	1563
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-benzyliden)-anilinio]-4,4'-dimethoxy-	4i	1655	1555
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-4-methoxy-benzyliden)-anilinio]-4,4'-dimethoxy-	4k	1668	1565
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-benzyliden)- <i>p</i> -anisidinio]-4,4'-dimethoxy-	4l	1656	1555
<i>ms</i> -[<i>N</i> -(α -Chlor-4-methoxy-benzyliden)- <i>p</i> -anisidinio]-4,4'-dimethoxy-	4m	1656	1562

ms-[*N*-(α -Chlor-4-nitro-benzyliden)-anilinio]-desoxybenzoin (*Betain 4d*): 5.00 g (11.4 mMol) **3d** setzt man mit 2.70 g (13.0 mMol) *Phosphorpentachlorid* analog **3a** um. Ausb. 4.70 g (10.3 mMol = 90%) gelbes Kristallpulver. Schmp. 228–230° (Zers.), $\nu_{C=O}$ 1658, $\nu_{C=N}$ 1553/cm.

C₂₇H₁₉ClN₂O₃ (454.9) Ber. C 71.29 H 4.20 N 6.16 Cl 7.79

Gef. C 71.14 H 4.50 N 6.11 Cl 7.80 Mol.-Gew. 451

5. 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazole (5a—e, g—m)

1.2.4.5-Tetraphenyl-imidazol (**5a**): In eine Lösung von 5.70 g (12.8 mMol) **4a** in trockenem Methylenchlorid wird *Ammoniak* im Überschuß eingeleitet. Man wäscht mit Wasser und zieht das Methylenchlorid ab. Ausb. 5.40 g (12.5 mMol = 98%) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 221° (Lit.⁷⁾: 219–223°).

Die übrigen Imidazole **5** (Tab. 2) wurden nach der oben angegebenen Vorschrift hergestellt.

6. Derivate des *N*-Desyl-amidinium-chlorids (6a—r)

N,N'-Diphenyl-*N*-desyl-benzamidinium-chlorid (**6a**): Zu einer Lösung von 5.70 g (128 mMol) **4a** in trockenem Methylenchlorid gibt man bei Raumtemperatur 2.50 g (268 mMol) *Anilin*. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab. Zur vollständigen Fällung wird mit Äther versetzt. Abnutschen und Auskochen mit Äthanol/Wasser (2:1) ergibt dann 6.29 g **6a** (125 mMol = 98%), farbloses Kristallpulver. Schmp. 279° (Zers.).

C₃₃H₂₇N₂O]Cl (503.1) Ber. C 78.79 H 5.36 Cl 6.95 N 5.57

Gef. C 78.41 H 5.42 Cl 6.72 N 5.50

28) Wegen der Empfindlichkeit der Substanz wurde kein IR-Spektrum aufgenommen.

Tab. 2. 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazole 5

-imidazol	Formel	% Ausb.	Kristallform	Schmp. (aus Lösungsmittel)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
1.4.5-Triphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-	5b	96	farbl. Nadeln	172° (Äthanol)	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O (402.5)	Ber. 83.55 5.50 6.96 Gef. 83.38 5.56 6.99
1.4.5-Triphenyl-2-[4-chlor-phenyl]-	5c	96	farbl. Kristalle	187° (Äthanol)	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂ *) (406.9)	Ber. 79.69 4.71 6.88 Gef. 79.58 4.79 7.03
1.4.5-Triphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-	5d	89	gelbe Kristalle	210° (Äthanol)	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ (417.5)	Ber. 77.68 4.59 10.07 Gef. 77.61 4.71 10.20
1.4.5-Triphenyl-2-[4-dimethylamino-phenyl]-	5e	85	farbl. Nadeln	227--228° (Äthanol)	C ₂₉ H ₂₅ N ₃ (415.5)	Ber. 83.82 6.06 10.11 Gef. 83.88 6.03 10.33
2.4.5-Triphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-	5g	97	farbl. Kristalle	180--182° (Äthanol/Wasser 3 : 1)	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O (402.5)	Ber. 83.55 5.50 6.99 Gef. 83.77 5.54 6.99
4.5-Diphenyl-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-	5h	96	farbl. Kristalle	203--204° (Äthanol)	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ (432.5)	Ber. 80.53 5.59 6.48 Gef. 80.70 5.82 6.62
1.2-Diphenyl-4.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-	5i	94	farbl. Kristalle	212° (Äthanol/Benzol 3 : 2)	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₂ (432.5)	Ber. 80.53 5.59 6.48 Gef. 80.52 5.82 6.36
1-Phenyl-2.4.5-tris-[4-methoxy-phenyl]-	5k	97	farbl. Kristalle	194° (Äthanol)	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ (462.6)	Ber. 77.90 5.67 6.06 Gef. 77.83 5.94 5.80
2-Phenyl-1.4.5-tris-[4-methoxy-phenyl]-	5l	94	farbl. Kristalle	209° (Methanol)	C ₃₀ H ₂₆ N ₂ O ₃ (462.6)	Ber. 77.90 5.67 6.06 Gef. 77.63 5.93 6.01
1.2.4.5-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-	5m	94	farbl. Kristalle	252--253° (Benzol/Äthanol 2 : 1)	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ (492.6)	Ber. 75.59 5.73 5.69 Gef. 75.79 5.88 5.73

*) Cl Ber. 8.71 Gef. 8.54.

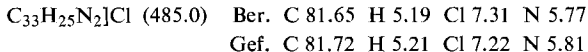
Die in Tab. 3 angeführten Verbindungen wurden analog der Vorschrift für 6a als farblose Kristallpulver isoliert. Die Ausbeuten betragen 90–95%.

Tab. 3. N-Desyl-amidinium-chloride 6

-amidinium-chlorid	Formel	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H Cl N
N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-N-desyl-benz-	6b	272°	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂]Cl (533.1)	Ber. 76.61 5.48 6.65 5.26 Gef. 76.51 5.68 6.53 5.41
N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-N-desyl-benz-	6c	248°	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₂ O]Cl (537.5)	Ber. 73.74 4.87 13.19 5.21 Gef. 74.13 4.98 13.24 5.06
N'-Propyl-N-phenyl-N-desyl-benz	6d	265°	C ₃₀ H ₂₉ N ₂ O]Cl (469.1)	Ber. 76.82 6.23 7.55 5.97 Gef. 77.12 6.44 7.30 6.14
4-Methoxy-N-N'-diphenyl-N-desyl-benz-	6e	230–231°	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂]Cl (533.1)	Ber. 76.61 5.48 6.65 5.26 Gef. 76.69 5.53 6.75 5.27
4-Chlor-N-N'-diphenyl-N-desyl-benz-	6f	256°	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₂ O]Cl (537.5)	Ber. 73.74 4.87 13.19 5.21 Gef. 73.63 5.03 13.20 5.37
4-Nitro-N-N'-diphenyl-N-desyl-benz-	6g	218–220°	C ₃₃ H ₂₆ N ₃ O ₃]Cl (548.1)	Ber. 72.32 4.78 6.47 7.67 Gef. 72.71 4.80 6.64 7.77
4-Dimethylamino-N-N'-diphenyl-N-desyl-benz-	6h	265°	C ₃₅ H ₃₂ N ₃ O]Cl (546.1)	Ber. 76.97 5.90 6.49 7.69 Gef. 76.60 5.87 6.75 7.48
N,N'-Diphenyl-N-desyl-acet-	6i	256°	C ₂₈ H ₂₅ N ₂ O]Cl (441.0)	Ber. 76.26 5.71 8.04 6.35 Gef. 76.72 5.79 8.17 6.49
N'-Phenyl-N-[4-methoxy-phenyl]-N-desyl-benz-	6k	245–247°	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ O ₂]Cl (533.1)	Ber. 76.61 5.48 6.95 5.16 Gef. 76.50 5.68 6.70 4.98
4-Nitro-N-phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-N-desyl-benz-	6l	260°	C ₃₄ H ₂₈ N ₃ O ₄]Cl (578.1)	Ber. 70.64 4.88 6.13 7.26 Gef. 70.25 4.96 6.23 7.43
N,N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-N-desyl-benz-	6m	256°	C ₃₅ H ₃₁ N ₂ O ₃]Cl (563.1)	Ber. 74.65 5.55 6.29 4.97 Gef. 74.31 5.61 6.09 4.87
N,N'-Diphenyl-N-[4.4'-dimethoxy-desyl]-benz-	6n	244°	C ₃₅ H ₃₁ N ₂ O ₃]Cl (563.1)	Ber. 74.65 5.55 6.29 4.97 Gef. 74.67 5.50 6.26 4.71
4-Methoxy-N,N'-bis-[4-methoxy-phenyl]-N-desyl-benz-	6o	246°	C ₃₆ H ₃₃ N ₂ O ₄]Cl (593.1)	Ber. 72.90 5.61 5.98 4.72 Gef. 72.50 5.56 5.90 4.63
4-Methoxy-N,N'-diphenyl-N-[4.4'-dimethoxy-desyl]-benz-	6p	217°	C ₃₆ H ₃₃ N ₂ O ₄]Cl (593.1)	Ber. 72.90 5.61 5.98 4.72 Gef. 72.72 5.57 5.58 4.47
N,N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-N-[4.4'-dimethoxy-desyl]-benz-	6q	229°	C ₃₇ H ₃₅ N ₂ O ₅]Cl (623.1)	Ber. 71.31 5.66 5.69 4.49 Gef. 71.30 5.65 5.75 4.49
4-Methoxy-N,N'-[4-methoxy-phenyl]-N-[4.4'-dimethoxy-desyl]-benz-	6r	253°	C ₃₈ H ₃₇ N ₂ O ₆]Cl (653.2)	Ber. 69.87 5.70 5.43 4.28 Gef. 69.75 5.68 5.35 4.52

7. 1.2.3.4.5-Pentasubstituierte Imidazolium-Salze (7a—r)

1.2.3.4.5-Pentaphenyl-imidazolium-chlorid (7a): 6.29 g (125 mMol) **6a** werden in 30 ccm *Thionylchlorid* 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Eiswasser hydrolysiert und der Niederschlag abfiltriert. Ausb. 6.01 g (124 mMol = 99%) farblose Kristalle aus Äther/Äthanol (5:1). Schmp. 450° (Zers.).



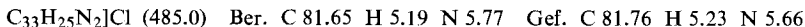
Die folgenden Verbindungen der Tab. 4 wurden analog hergestellt. Die Ausbeuten betragen 97—98%.

Tab. 4. 1.2.3.4.5-Pentaaryl-imidazolium-chloride 7

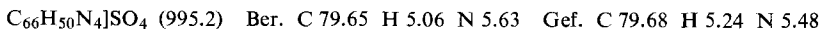
-imidazolium-chlorid	Formel	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			
				C	H	Cl	N
2.3.4.5-Tetraaryl- 1-[4-methoxy-phenyl]-	7b	373°	C ₃₄ H ₂₇ N ₂ OCl (515.1)	Ber. 79.29	5.28	6.88	5.44
				Gef. 79.41	5.29	6.76	5.22
2.3.4.5-Tetraaryl- 1-[4-chlor-phenyl]-	7c	450°	C ₃₃ H ₂₅ ClN ₂ Cl (519.5)	Ber. 76.30	4.65	13.65	5.39
				Gef. 76.36	4.72	13.80	5.66
1-n-Propyl-2.3.4.5-tetraaryl-	7d	299°	C ₃₀ H ₂₇ N ₂ Cl (451.0)	Ber. 79.89	6.03	7.86	6.21
				Gef. 79.84	5.98	7.73	6.03
1.3.4.5-Tetraaryl- 2-[4-methoxy-phenyl]-	7e	370°	C ₃₄ H ₂₇ N ₂ OCl (515.1)	Ber. 79.29	5.28	6.88	5.44
				Gef. 79.35	5.53	6.70	5.42
1.3.4.5-Tetraaryl- 2-[4-chlor-phenyl]-	7f	?	C ₃₃ H ₂₆ ClN ₂ Cl (519.5)	Ber. 76.30	4.65	13.65	5.39
		(> 500°)		Gef. 76.18	4.87	13.78	5.19
1.3.4.5-Tetraaryl- 2-[4-nitro-phenyl]-	7g	417—421°	C ₃₅ H ₂₄ N ₃ O ₂ Cl (530.0)	Ber. 74.77	4.65	6.68	7.92
				Gef. 74.82	4.64	6.57	7.85
1.3.4.5-Tetraaryl- 2-[4-dimethylamino-phenyl]-	7h	334—337°	C ₃₅ H ₃₀ N ₃ Cl (528.1)	Ber. 79.60	5.77	6.71	7.96
				Gef. 79.45	5.78	6.90	7.83
2-Methyl-1.3.4.5-tetraaryl-	7i	342—345°	C ₂₈ H ₂₃ N ₂ Cl (423.0)	Ber. 79.51	5.48	8.38	6.62
				Gef. 79.58	5.49	8.17	6.38
1.2.4.5-Tetraaryl- 3-[4-methoxy-phenyl]-	7k	373°	C ₃₄ H ₂₇ N ₂ Cl (515.1)	Ber. 79.29	5.28	6.88	5.44
				Gef. 79.24	5.31	6.56	5.37
3.4.5-Triphenyl-2-[4-nitro- phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-	7l	355—360°	C ₃₄ H ₂₆ N ₃ O ₃ Cl (560.1)	Ber. 72.91	4.88	6.33	7.50
				Gef. 73.04	4.73	6.35	7.37
2.4.5-Triphenyl-1.3-bis- [4-methoxy-phenyl]-	7m	332°	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₂ Cl (545.1)	Ber. 77.12	5.36	6.50	5.14
				Gef. 77.38	5.59	6.37	5.24
1.2.3-Triphenyl-4.5-bis- [4-methoxy-phenyl]-	7n	348—350°	C ₃₅ H ₂₉ N ₂ O ₂ Cl (545.1)	Ber. 77.12	5.36	6.50	5.14
				Gef. 76.88	5.45	6.69	4.87
4.5-Diphenyl-1.2.3-tris- [4-methoxy-phenyl]-	7o	342—344°	C ₃₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl (575.1)	Ber. 75.18	5.43	6.16	4.87
				Gef. 75.34	5.42	6.20	4.81
1.3-Diphenyl-2.4.5-tris- [4-methoxy-phenyl]-	7p	307—310°	C ₃₆ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl (575.1)	Ber. 75.18	5.43	6.16	4.87
				Gef. 75.39	5.46	6.25	4.96
2-Phenyl-1.3.4.5-tetrakis- [4-methoxy-phenyl]-	7q	322—325°	C ₃₇ H ₃₃ N ₂ O ₄ Cl (605.1)	Ber. 73.44	5.49	5.85	4.63
				Gef. 73.44	5.70	5.94	4.54
1.2.3.4.5-Pentakis- [4-methoxy-phenyl]-	7r	362—363°	C ₃₈ H ₃₅ N ₂ O ₅ Cl (635.2)	Ber. 71.86	5.55	5.58	4.41
				Gef. 71.86	5.70	5.70	4.15

8. Darstellung von 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-imidazolium-Salzen durch Umsetzung von **3a** mit Anilinium-Salzen im Bombenrohr

1.2.3.4.5-Pentaphenyl-imidazolium-chlorid (7a): 5.00 g (12.7 mMol) **3a** werden mit 5.00 g (38.6 mMol) *Aniliniumchlorid* im Bombenrohr 6 Stdn. auf 240—250° erhitzt. Das Reaktionsgut wird mit Wasser gekocht und der Rückstand abfiltriert. Ausb. 0.70 g (14.5 mMol = 11%) farblose Kristalle aus Äthanol/Äther (5:1). Schmp. 450° (Zers.).



1.2.3.4.5-Pentaphenyl-imidazolium-sulfat: 5.00 g (12.7 mMol) **3a** werden mit 7.50 g (39.2 mMol) *Aniliniumhydrogensulfat* wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 1.00 g (1.00 mMol = 7.9%) farblose Kristalle, Schmp. 354°.



9. Darstellung von 2.4.5-Triaryl-oxazolen

2.4.5-Triphenyl-oxazol: 3.00 g (95.1 mMol) **3n** werden in 40 ccm Chloroform (gereinigt über eine Säule von Aluminiumoxid neutral, Akt.-St. I, 30 cm) nach Zugabe von 2.00 g (96.0 mMol) *Phosphorpentachlorid* unter Rühren leicht erwärmt, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird mit Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und bis zur Trockne eingedampft. Ausb. 2.68 g (90.1 mMol = 95 %) farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 116° (Lit.²⁹): 115°.

4.5-Diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol: 3.00 g (83.2 mMol) **3o** werden mit 1.80 g (86.4 mMol) *Phosphorpentachlorid* wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 2.31 g (67.5 mMol = 81 %) gelbe Nadeln aus Ätbanol. Schmp. 146° (Lit.³⁰): 145–146°.

$C_{21}H_{14}N_2O_3$ (342.4) Ber. C 73.67 H 4.12 N 8.18 Gef. C 73.44 H 4.37 N 8.14

²⁹) R. H. Wiley, Chem. Reviews **37**, 40 (1945).

³⁰) R. Huisgen und R. Raab, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 649.