

Helmut Baumgärtel und Herbert Zimmermann

## Zur Darstellung von Imidazolfarbstoffen

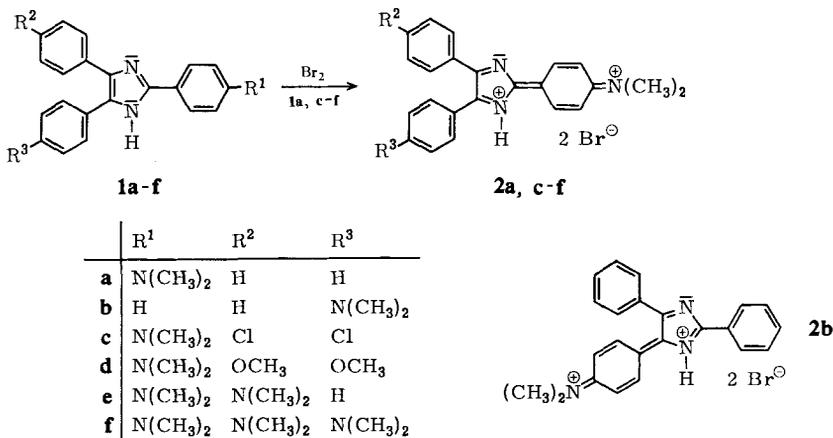
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

(Eingegangen am 31. Oktober 1968)

(*p*-Dimethylamino-phenyl)-diaryl-imidazole (**1a–f**) wurden mit Brom zu den Hydrobromiden chinoider Imidazol-Farbstoffe (**2a–f**) oxydiert. Mit Kaliumpermanganat in perchlorsaure Lösung entstanden die entsprechenden unprotonierten Farbstoff-Perchlorate (**3a–f**). (*p*-Dimethylamino-phenyl)-diaryl-imidazole (**4a–f**) disproportionieren beim Ansäuern zu **1a–f** und den protonierten Kationen **2a–f** der Imidazol-Farbstoffe.

Sowohl bei der Dehydrierung von 2,4,5-Triaryl-imidazolen als auch bei der Oxydation von 2,4,5-Triaryl-imidazol-Anionen mit Brom entstehen 2,4,5-Triaryl-imidazole<sup>1,2</sup>. Diese tief farbigen Radikale stehen in Lösung mit Dimeren im Gleichgewicht. Oxydiert man 2,4,5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol-Natrium, so verläuft die Oxydation über die Stufe der Imidazole zu einem Farbstoff-Kation.

Im folgenden berichten wir über die Oxydation der 2,4,5-Triaryl-imidazole **1a–f**, die eine Dimethylaminogruppe in *p*-Stellung am Phenylring tragen.



Bei der Oxydation mit Brom entstehen aus den Imidazolen **1a, c–f** die Farbsalze **2a, c–f**, die Derivate des 4-Dimethylimonio-1-[4,5-diaryl-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2,5)-bromid-hydrobromids sind. Aus **1b** entsteht dagegen 4-Dimethylimonio-1-[2,5-diphenyl-imidazolyliden-(4)]-cyclohexadien-(2,5)-bromid-hydrobromid (**2b**).

<sup>1)</sup> H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Z. Naturforsch. **18b**, 406 (1963).

<sup>2)</sup> H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Chem. Ber. **99**, 843 (1966).

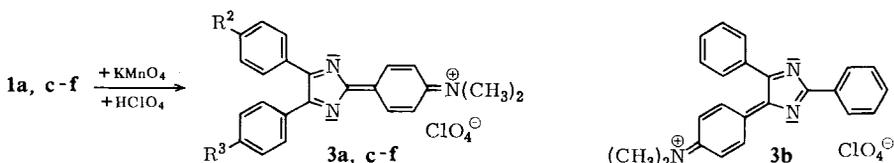
Imidazolium-Radikale, als Zwischenstufe bei der Oxydation zu erwarten, waren nicht nachweisbar.

Die Struktur der Verbindungen **2a–f** wurde durch die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften sichergestellt. In den Infrarotspektren tritt eine Bande mittlerer Intensität im Bereich von 1640–1650/cm auf, die wir dem chinoiden Strukturelement der Farbstoff-bromid-hydrobromide zuordnen. Erwartungsgemäß tritt die intensive C–N-Schwingung der Dimethylaminophenylgruppe in den Verbindungen **2a–d** nicht mehr auf. Im Elektronenspektrum der Farbsalze findet man eine intensive Absorptionsbande zwischen 16100 und 20500/cm. Diese Bande, die auch bei 1-[4.5-Diphenyl-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)<sup>3)</sup> auftritt, ist der chinoiden Imidazolyliden-cyclohexadienonimin-Gruppierung mit ihrer Diazafulven-Struktur zuzuordnen.

Nach der Elementaranalyse enthalten **2a–f** zwei Bromatome. In wäßrigen Medien kann ein Äquivalent Bromwasserstoff mit Lauge titriert bzw. ein Äquivalent Bromid mit Silber-Ionen gefällt werden. Demnach enthalten diese Farbsalze ein Molekül Bromwasserstoff. Bei den Verbindungen **2a–d** kann die Protonierung nur an den Stickstoffatomen des Imidazolyliden-Gerüsts erfolgen, in den Verbindungen **2e** und **2f** ist die Stellung des Protons nicht bekannt.

Trennt man ein Moläquiv. Bromwasserstoff aus den Verbindungen **2a–e** ab, so entsteht wider Erwarten nicht ein 4-Dimethylimonio-1-[4.5-diaryl-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid (entspr. **3**), sondern eine farblose Verbindung bisher unbekannter Struktur, die noch ein nicht ionogen gebundenes Bromatom enthält. Vermutlich folgt der HBr-Abspaltung aus **2a–e** ein nucleophiler Angriff eines Bromid-Ions am Diazafulvensystem.

Alle Versuche, aus den Verbindungen **2a–f** durch Umsetzung mit Basen nicht-protonierte Farbstoff-Kationen darzustellen, waren erfolglos. Wir haben deshalb die Farbstoff-Perchlorate **3a, c–f** durch Oxydation der Imidazole **1a, c–f** mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Perchlorsäure synthetisiert. Analogentsteht **3b** aus **1b**.



R-Schlüssel siehe bei **1** und **2**

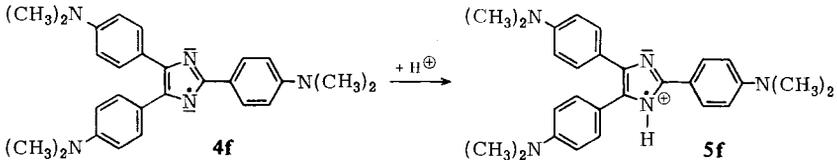
Die Struktur von **3a–f** konnte auf Grund spektroskopischer und chemischer Befunde gesichert werden. Ebenso wie bei **2a–f** tritt eine IR-Bande mittlerer Intensität zwischen 1640 und 1660/cm auf, die durch das chinoiden Strukturelement der Farbstoffe bedingt ist. Im Elektronenspektrum findet sich eine intensive Absorptionsbande bei 16100–20000/cm. Deren Lage wird durch Variation der Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht wesentlich verändert. Wir nehmen daher an, daß sie durch die chinoiden Imidazolyliden-cyclohexadien-Struktur der Farbstoffe bewirkt wird. Die Extinktion

<sup>3)</sup> U. Mayer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **78**, 303 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 311 (1966).

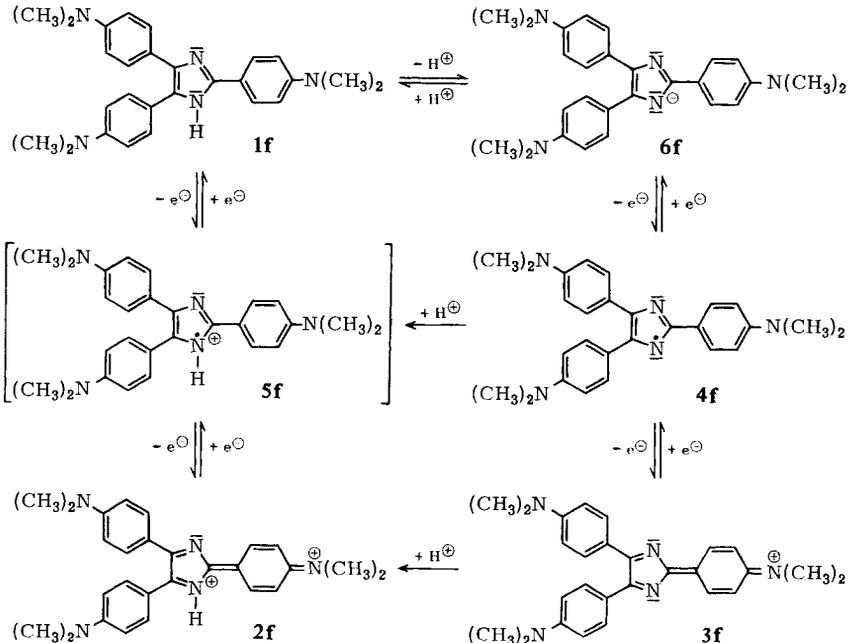
der gemessenen Banden kann nicht genau angegeben werden, da **3a–f** ebenso wie **2a–f** in Lösung instabil sind. Die Größenordnung des molaren Extinktionskoeffizienten beträgt  $\log \epsilon \approx 4$ .

Die Farbstoff-Perchlorate **3a–f** lassen sich mit Zink in Eisessig wieder zu den Imidazolen **1a–f** reduzieren. Damit ist bewiesen, daß **3a–f** die Atomanordnung des Imidazolgerüsts enthalten. Ebenso bestätigen Bildungsweise und Elementaranalyse die Struktur von **3a–f**.

Da wir bei der Oxydation der Imidazole **1a–f** die Zwischenstufe der Imidazolium-Radikale nicht nachweisen konnten, haben wir versucht, diese durch Protonierung der Imidazolyle zu erhalten. Dazu wurde 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol<sup>2)</sup> (**4f**) in Lösung äquimolar mit Säure umgesetzt:



Die grüne Radikallösung färbt sich augenblicklich rot. Im Elektronenspektrum verschwindet die längstwellige Bande des Imidazolyls **4f**, stattdessen erscheint eine neue intensive Farbstoffbande bei 16100/cm. In den roten Lösungen konnten ESR-spektroskopisch keine Radikale nachgewiesen werden. Wir haben aus diesen Lösungen 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (**1f**) und perchlorsaures 4-Dimethyl-imonio-1-[4.5-bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (**2f**, ClO<sub>4</sub> statt Br) gewonnen. Die Analogie zu **2a–d** macht es wahrschein-



lich, daß in **2f** das Proton an ein Stickstoffatom des Fünfringheterocyclus gebunden ist. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Imidazolyle als Produkte einer mittleren Oxydationsstufe disproportionieren.

Die Radikale **4a–e** disproportionieren ebenfalls in Lösung bei Zusatz von Säuren in die entsprechenden Imidazole **1a–e** und Farbstoff-Kationen **2a–e**. Dies beweist nicht die Existenz der Radikal-Ionen **5** als Zwischenstufe bei der Oxydation, da man für die Disproportionierung auch einen Mechanismus ausgehend von den Dimeren der Imidazolyle formulieren kann.

Die Ergebnisse der Versuche zur Oxydation der Imidazole **1a–f** erlauben es, ein System von Elektronen- und Protonenübergängen aufzustellen, wie es am Beispiel des 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazols (**1f**) formuliert ist (s. vorstehendes Schema).

Mit Ausnahme der Imidazolium-Radikale **5** konnten alle Verbindungen isoliert werden. Die Darstellung der Anionen **6** wurde bereits früher beschrieben<sup>1)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die Überlassung von Sachmitteln.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 12, die UV-Spektren mit einem Spektrometer PMQ II von Zeiss aufgenommen.

### 1. Darstellung der 2.4.5-Triaryl-imidazole **1a–f**

4.5-Diphenyl-2-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol<sup>4)</sup> (**1a**) und 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (**1f**)<sup>2)</sup> waren bereits bekannt.

2.5-Diphenyl-4-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (**1b**): 14.0 g (55 mMol) 4-Dimethylamino-benzil<sup>5)</sup> werden mit 5.85 g (55 mMol) Benzaldehyd und 98 g (1.27 Mol) Ammoniumacetat in 360 ccm Eisessig 6 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird unter Eiskühlung in konz. Ammoniak eingegossen, der Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. 14.2 g (42 mMol = 76%) farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. 236°.

$C_{23}H_{21}N_3$  (339.4) Ber. C 81.38 H 6.24 N 12.38 Gef. C 81.51 H 6.30 N 12.38

**1c–e** wurden analog **1b** bereitet.

4.5-Bis-[*p*-chlor-phenyl]-2-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (**1c**): 3.8 g (14 mMol) 4.4'-Dichlor-benzil<sup>6)</sup>, 2.03 g (14 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 24 g (0.31 Mol) Ammoniumacetat in 86 ccm Eisessig ergeben 1.67 g (4 mMol = 29%) farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. 268–270°.

$C_{23}H_{19}Cl_2N_3$  (408.3) Ber. C 67.65 H 4.69 Cl 17.37 N 10.29  
Gef. C 67.53 H 4.79 Cl 17.15 N 10.62

4) S. Kori und S. Narisawa, *Asahi Garasu Kenkyu Hokoku* **12**, 55 (1962), *C. A.* **59**, 1622 (1963).

5) H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 3538 (1913).

6) A. Hantzsch und W. H. Glower, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **40**, 1519 (1907).

2-[*p*-Dimethylamino-phenyl]-4.5-bis-[*p*-methoxy-phenyl]-imidazol (**1d**): 17.8 g (66 mMol) 4.4'-Dimethoxy-benzil, 9.82 g (66 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 115 g (1.49 Mol) Ammoniumacetat in 400 ccm Eisessig ergeben 18.9 g (47 mMol = 71%) farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. 186°.

$C_{25}H_{25}N_3O_2$  (399.5) Ber. C 75.16 H 6.31 N 10.52 Gef. C 75.08 H 6.33 N 10.22

5-Phenyl-2.4-bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazol (**1e**): 14.0 g (55 mMol) 4-Dimethylamino-benzil, 8.25 g (55 mMol) 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 98 g (1.27 Mol) Ammoniumacetat und 360 ccm Eisessig ergeben 13.0 g (34 mMol = 62%) farblose Kristalle aus Xylol, Schmp. 227°.

$C_{25}H_{26}N_4$  (382.5) Ber. C 78.50 H 6.85 N 14.65 Gef. C 78.59 H 6.87 N 14.66

## 2. Darstellung der Hydrobromide **2a–f**

4-Dimethylimonio-1-[4.5-diphenyl-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2a**): 3.40 g (10 mMol) **1a** werden mit 1.59 g (10 mMol) Brom in trockenem Methylenchlorid umgesetzt. Die rote Lösung wird bei +20° zur Trockne eingedampft. 4.99 g (10 mMol = 100%) rote Kristalle, Zers.-P. 160°. — UV (Methylenchlorid): 20100/cm, IR (KBr): 1640/cm.

$C_{23}H_{20}N_3]Br \cdot HBr$  (499.3) Ber. C 55.33 H 4.24 Br 32.10 N 8.42  
Gef. C 55.52 H 4.43 Br 32.00 N 8.45

**2b–f** wurden analog **2a** in Ausbeuten von 97–100% dargestellt.

4-Dimethylimonio-1-[2.5-diphenyl-imidazolyliden-(4)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2b**): Rote Kristalle, Zers.-P. 177–180°. — UV (Methylenchlorid): 18700/cm, IR (KBr): 1644/cm.

$C_{23}H_{20}N_3]Br \cdot HBr$  (499.3) Ber. C 55.33 H 4.24 Br 32.10 N 8.42  
Gef. C 55.23 H 4.48 Br 31.87 N 8.53

4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-chlor-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2c**): Rote Kristalle, Zers.-P. 170–173°. — UV (Methylenchlorid): 19900/cm, IR (KBr): 1642/cm.

$C_{23}H_{18}Cl_2N_3]Br \cdot HBr$  (566.2) Ber. C 48.62 H 3.37 Cl+Br 40.61 N 7.40  
Gef. C 48.62 H 3.66 Cl+Br 40.82 N 7.35

4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-methoxy-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2d**): Rote Kristalle, Zers.-P. 167–171°. — UV (Methylenchlorid): 20300/cm, IR (KBr): 1641/cm.

$C_{25}H_{24}N_3O_2]Br \cdot HBr$  (559.3) Ber. C 53.68 H 4.51 Br 28.58 N 7.51  
Gef. C 54.00 H 4.73 Br 28.50 N 7.43

4-Dimethylimonio-1-[5-phenyl-4-(*p*-dimethylamino-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2e**): Rote Kristalle, Zers.-P. 191–195°. — UV (Methylenchlorid): 18700/cm, IR (KBr): 1644/cm.

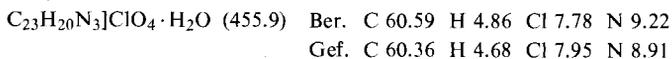
$C_{25}H_{25}N_4]Br \cdot HBr$  (542.4) Ber. C 55.37 H 4.83 Br 29.47 N 10.33  
Gef. C 55.78 H 5.26 Br 29.19 N 10.43

4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-bromid-hydrobromid (**2f**): Rote Kristalle, Zers.-P. 176–180° (ohne Schmelzen). — UV (Methylenchlorid): 16100/cm, IR (KBr): 1640/cm.

$C_{27}H_{30}N_5]Br \cdot HBr$  (585.4) Ber. C 55.40 H 5.34 Br 27.30 N 11.96  
Gef. C 55.49 H 5.72 Br 27.40 N 12.05

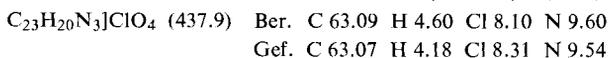
## 3. Darstellung der Perchlorate 3a–f

4-Dimethylimonio-1-[4.5-diphenyl-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3a): In einem Scheidetrichter werden 1.70 g (5 mMol) **1a** in 200 ccm Methylenchlorid gelöst. Man fügt 175 ccm (2 mMol)  $n/10$   $KMnO_4$  zu, die mit 20 ccm 30proz. *Perchlorsäure* (60m Mol) angesäuert sind, schüttelt stark um und trennt die wäbr. Phase von der roten Methylenchloridphase ab. Die Farbstofflösung wird 1 Stde. über Calciumchlorid getrocknet und schonend zur Trockne eingedampft. Nach 10 Stdn. Trocknen bei Raumtemp. i. Hochvak. 2.11 g (4.82 mMol = 96%) rote Kristalle, Zers.-P. 173–175°. — UV (Methylenchlorid): 20000/cm, IR (KBr): 1649/cm.

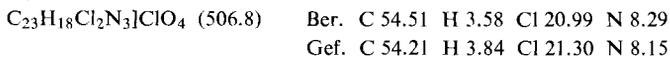


Analog **3a** wurden die Farbstoff-Salze **3b–e** in Ausbeuten von 95–100% hergestellt.

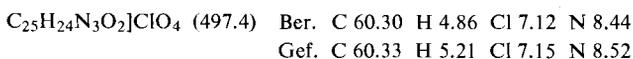
4-Dimethylimonio-1-[2.5-diphenyl-imidazolyliden-(4)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3b): Rote Kristalle, Zers.-P. 158–163°. — UV (Methylenchlorid): 18900/cm, IR (KBr): 1642/cm.



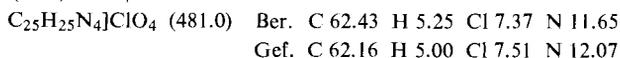
4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-chlor-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3c): Rote Kristalle, Zers.-P. 167–170°. — UV (Methylenchlorid): 19700/cm, IR (KBr): 1650/cm.



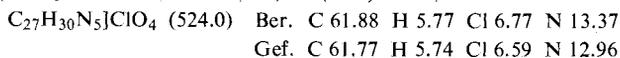
4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-methoxy-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3d): Rote Kristalle, Zers.-P. 159–161°. — UV (Methylenchlorid): 19600/cm, IR (KBr): 1647/cm.



4-Dimethylimonio-1-[5-phenyl-4-(*p*-dimethylamino-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3e): Rote Kristalle, Zers.-P. 164–166°. — UV (Methylenchlorid): 18600/cm, IR (KBr): 1642/cm.

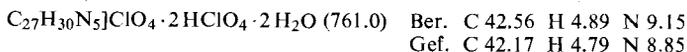


4-Dimethylimonio-1-[4.5-bis-(*p*-dimethylamino-phenyl)-imidazolyliden-(2)]-cyclohexadien-(2.5)-perchlorat (3f): Als Lösungsmittel wird hier Methylenchlorid/Aceton (1:2) benützt. Das Farbstoff-Kation verteilt sich zwischen der organischen und der wäbr. Phase. Da allein die erstere aufgearbeitet wird, beträgt die Ausb. nur 63%<sup>7)</sup>. Rote Kristalle, Zers.-P. 123 bis 125°. — UV (Methylenchlorid): 16100/cm, IR (KBr): 1640/cm.



4. Bestimmung von Bromwasserstoff in den Verbindungen 3a–f: Die Lösungen der Verbindungen **3a–f** in Methylenchlorid p. A. werden portionsweise mit Wasser geschüttelt, bis die wäbr. Phase neutral bleibt. In den vereinigten wäbr. Phasen wird *Bromwasserstoff* mit  $n/10$   $NaOH$  titriert.

<sup>7)</sup> Bei Aufarbeitung der wäbr. Phase erhält man ein rotes Farbsalz, das dem doppelt protonierten Farbstoff **3f** entspricht. Zers.-P. 197–200°. — UV (Methylenchlorid): 16300/cm, IR (KBr): 1643/cm.



| Verbindung | Einwaage<br>(mg) | Verbrauch $n/10$ NaOH<br>(ccm) | % HBr |       |
|------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|
|            |                  |                                | Ber.  | Gef.  |
| <b>3a</b>  | 257.3            | 5.15                           | 16.21 | 16.20 |
| <b>3b</b>  | 279.6            | 5.49                           | 16.21 | 15.88 |
| <b>3c</b>  | 287.8            | 5.02                           | 14.24 | 14.10 |
| <b>3d</b>  | 230.0            | 4.00                           | 14.47 | 14.08 |
| <b>3e</b>  | 304.1            | 5.72                           | 14.92 | 15.21 |
| <b>3f</b>  | 310.2            | 5.38                           | 13.82 | 14.03 |

5. *Fällung von Bromid in den Verbindungen 3a–f*: Die Verbindungen **3a–f** werden in Acetonitril/Wasser (3 : 1) unter Rühren mit einer 10proz. Silberperchlorat-Lösung des gleichen Lösungsmittelgemisches versetzt. Das ausgefallene Silberbromid wird im Gooch-Tiegel A 4 gesammelt, einmal mit Acetonitril/Wasser (3 : 1) und einmal mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und ausgewogen.

| Verbindung | Einwaage<br>(mg) | AgBr<br>(mg) | % Br <sup>⊖</sup> |       |
|------------|------------------|--------------|-------------------|-------|
|            |                  |              | Ber.              | Gef.  |
| <b>3a</b>  | 290.3            | 109.1        | 16.01             | 16.08 |
| <b>3b</b>  | 327.0            | 121.5        | 16.01             | 15.82 |
| <b>3c</b>  | 360.4            | 121.1        | 14.07             | 14.32 |
| <b>3d</b>  | 277.8            | 91.2         | 14.29             | 13.97 |
| <b>3e</b>  | 312.5            | 106.0        | 14.73             | 14.46 |
| <b>3f</b>  | 348.4            | 109.5        | 13.65             | 13.38 |

6. *Reduktion der Farbstoff-Perchlorate 3a–f zu den Imidazolen 1a–f*: 1 g (ca. 2 mMol) der Perchlorate werden in Eisessig gelöst. Man fügt Zinkpulver zu; nach Entfärben der Lösung wird 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert vom unverbrauchten Zink ab und arbeitet auf, wie bei der Darstellung der Imidazole beschrieben. Ausbeuten 72–90%, Charakterisierung durch Schmp. und IR-Spektrum.

7. *Nachweis der Disproportionierung der Imidazolyle 4a–f*: Die Reaktion wurde am Beispiel des 2.4.5-Tris-[*p*-dimethylamino-phenyl]-imidazolyls (**4f**) quantitativ untersucht:

**4f** wird nach l. c.<sup>2)</sup> dargestellt. Seine Lösung in Aceton wird äquimolar mit Perchlorsäure in Aceton versetzt, wobei sich die Lösung sofort rot färbt. Die Absorptionsspektren der Lösung wurden mit dem Spektrum eines äquimolaren Gemischs aus **1f** und **2f** verglichen. Beide Spektren stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Durch Säulenchromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral mit Methylenchlorid können **1f** und **2f** in annähernd gleichen Mengen erhalten werden.

**4a–e** verhalten sich wie **4f**; die Disproportionierung wurde in diesen Fällen jedoch nur qualitativ verfolgt, da **4a–e** nur in Lösung zur Verfügung standen.