

## Notiz zur Darstellung von arylsubstituierten Imidazolen

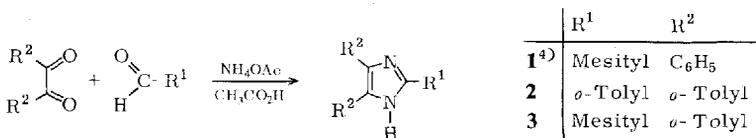
Ulrike Lang und Helmut Baumgärtel\*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg,  
D-7800 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

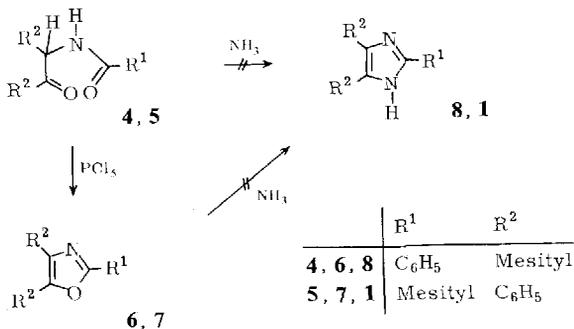
Eingegangen am 16. Februar 1973

Im Rahmen von elektrochemischen Versuchen zum Zusammenhang zwischen Konformation und Redoxpotential arylsubstituierter Imidazole<sup>1,2)</sup> benötigten wir als Modellsubstanzen 2,4,5-Triarylimidazole, bei denen die Arylringe in 4,5-Stellung weitgehend gegen die Ebene des Imidazolrings verdrillt sind. Diese Konformation kann bei Überlappung der Wirkungsradien von *ortho*-Substituenten dieser Phenylringe erreicht werden. Deshalb versuchten wir, als Modellsubstanz 2,4,5-Trimesitylimidazol herzustellen.

2,4,5-Triarylimidazole werden gewöhnlich in guten Ausbeuten nach Davidson<sup>3)</sup> erhalten. Auch die *o*-substituierten Vertreter **1**–**3** konnten wir so gewinnen.



Die Darstellung von 2,4,5-Trimesitylimidazol gelingt weder nach diesem Verfahren noch nach einer der zahlreichen Varianten – z.T. ausgehend vom Mesitilmonoxim –, die in der Literatur beschrieben sind<sup>5–9)</sup>.



1) W. Sümmermann und H. Baumgärtel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 19 (1970).

2) J. Heinze und H. Baumgärtel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 94 (1972).

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

4) L. A. Cescon, G. R. Coraor, R. Dessauer, E. F. Silversmith und E. J. Urban, J. Org. Chem. **36**, 2262 (1971).

5) H. Bredereck, R. Gompper und D. Hayer, Chem. Ber. **92**, 338 (1959).

6) H. Bredereck und G. Theilig, Chem. Ber. **86**, 88 (1953).

7) H. Lettau, Z. Chem. **10**, 338 (1970).

8) M. Selwitz und A. I. Kosak, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5370 (1955).

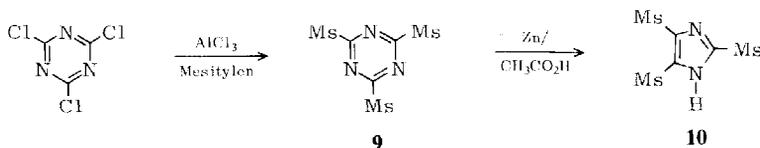
9) K. Volkamer, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Angew. Chem. **79**, 941 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 947 (1967).

Auch Versuche, 4,5-Dimesityl-2-phenylimidazol (**8**) bzw. 2-Mesityl-4,5-diphenylimidazol (**1**) in Anlehnung an frühere Arbeiten<sup>10-12</sup>) aus  $\alpha$ -(Benzamino)desoxymesitoin (**4**) bzw.  $\alpha$ -(2,4,6-Trimethylbenzamino)desoxybenzoin (**5**) direkt oder über die entsprechenden Oxazole **6** bzw. **7** zu gewinnen, schlugen fehl.

Wir konnten zwar 2-Phenyl-4,5-dimesityloxazol (**6**) und 2-Mesityl-4,5-diphenyloxazol (**7**) isolieren, jedoch gelang trotz zahlreicher Versuche<sup>13</sup>) der Austausch des Saucrstoff's gegen die NH-Gruppe nicht.

Ebenso schlugen Versuche fehl, Mesityl mit geeigneten Komponenten zu 6-Ringen umzusetzen<sup>14,15</sup>), die reaktiv in das Imidazolsystem übergeführt werden können.

Das gewünschte 2,4,5-Trimesitylimidazol (**10**) konnte nur durch Reduktion von 2,4,6-Trimesityl-1,3,5-triazin (**9**) hergestellt werden, das aus Mesitylen und Cyanurchlorid leicht zugänglich ist.



Die Struktur der Verbindungen **1**–**7**, **9**, **10** ist durch Elementaranalyse, Molekülmasse-Bestimmung und IR-Spektren belegt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit mit Personalmitteln.

## Experimenteller Teil

*Darstellung*<sup>3)</sup> der Imidazole **1**–**3**: 8.4 g (40 mmol) Benzil werden mit 5.9 g (40 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd und 60 g Ammoniumacetat in 250 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, gießt in konz. Ammoniak/Eis. Der Niederschlag wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

2-Mesityl-4,5-diphenylimidazol (**1**): 8.6 g (26 mmol, 65%), Schmp. 229°C (Lit.<sup>4)</sup>: 230°C).

2,4,5-Tri-*o*-tolylimidazol (**2**): 9.1 g (26.8 mmol, 67%), Schmp. 228°C.

$C_{24}H_{22}N_2$  (338.4) Ber. C 85.21 H 6.55 N 8.28 Gef. C 85.02 H 6.81 N 8.57

2-Mesityl-4,5-di-*o*-tolylimidazol (**3**): 10.6 g farblores Kristallpulver aus Benzol (28.9 mmol 72%), Schmp. 234°C.

$C_{26}H_{26}N_2$  (366.5) Ber. C 85.21 H 7.15 N 7.64 Gef. C 85.30 H 7.25 N 7.69

*Darstellung der Oxazole 6 und 7*

$\alpha$ -(Benzamino)desoxymesitoin (**4**): Zu einem Zweiphasensystem von 4.85 g Benzoylchlorid (34.8 mmol) in 67 ml trockenem Benzol und 11.5 g Aminodesoxymesitoin-hydrochlorid (34.8 mmol) werden unter kräftigem Rühren sehr langsam 25 ml trockenes Pyridin getropft. Die Temp. beträgt in den ersten 4 h 35–40°C, dann 3 h 50–60°C. Man dampft zur

<sup>10</sup>) J. Heinze und H. Baumgärtel, Chem. Ber. **103**, 1572 (1970).

<sup>11</sup>) J. Heinze, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Chem. Ber. **101**, 3504 (1968).

<sup>12</sup>) P. Schneiders, J. Heinze und H. Baumgärtel, Synthesis **1**, 18 (1970).

<sup>13</sup>) G. Theilig, Chem. Ber. **86**, 96 (1953).

<sup>14</sup>) P. V. Laakso, R. Robinson und H. P. Vandrewala, Tetrahedron **1**, 103 (1957).

<sup>15</sup>) H. Biltz, Liebigs Ann. Chem. **339**, 279 (1905).

Trockne ein und schlämmt den Rückstand mit Benzol/Wasser auf. Die Benzolphase wird abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Xylol/Petroläther (2:1) umkristallisiert. 5 g farblose Kristalle (14.8 mmol, 42.5%), Schmp. 179°C. —  $\nu_{\text{CO}}$  1700, 1655  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_2$  (399.5) Ber. C 81.20 H 7.32 N 3.51 Gef. C 81.08 H 7.14 N 3.57

*o*-(2,4,6-Trimethylbenzamino)desoxybenzoin (5): Schmp. 146°C. —  $\nu_{\text{CO}}$  1680, 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_2$  (357.4) Ber. C 80.68 H 6.48 Gef. C 80.49 H 6.47

2-Phenyl-4,5-dimesityloxazol (6): Unter Stickstoff wird zu 660 mg  $\text{PCl}_5$  (3.2 mmol) eine Lösung von 1.0 g (2.5 mmol) Diketon 4 in 15 ml trockenem Chloroform ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral, Akt.-Stufe I) getropft. Nach 1 h Rühren und Erwärmen liegt eine klare, gelbe Lösung vor. Das Lösungsmittel wird abgesaugt, der Rückstand mit Äther und Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand der Äther-Phase liefert nach zweimaliger Umkristallisation aus Methanol 0.50 g farblose Kristalle (1.2 mmol, 52%), Schmp. 157°C.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}$  (381.5) Ber. C 85.01 H 7.13 N 3.67

Gef. C 84.92 H 7.13 N 3.46

Mol.-Masse 378 (osmometr. in Chloroform)

2-Mesityl-4,5-diphenyloxazol (7): 0.60 g farblose Kristalle (1.7 mmol, 70%), Schmp. 139°C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}$  (339.4) Ber. C 84.93 H 6.23 N 4.12

Gef. C 84.80 H 6.07 N 4.01

Mol.-Masse 325 (osmometr. in Toluol)

2,4,6-Trimesityl-1,3,5-triazin (9) (siehe auch i. c.<sup>16)</sup>): Zu einer auf 15–20°C gekühlten Mischung von 144 g Mesitylen (1.2 mol) und 38.6 g Cyanurchlorid (0.20 mol) gibt man unter stetigem, kräftigem Rühren portionsweise 26.5 g Aluminiumchlorid (0.20 mol) (30 min). Man erwärmt innerhalb 2 h auf 50°C (Farbumschlag von gelb nach rot, Chlorwasserstoff-Entwicklung), zersetzt dann über Nacht mit 1 Liter halbkonz. Salzsäure, neutralisiert mit Soda, wäscht die wäßr. Phase mit Benzol und die organische Phase mit Wasser. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Benzol wird abgezogen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol liefert 13.8 g (31.7 mmol, 16%) farblose Nadeln, Schmp. 185–186°C. Nach Trocknen i. Hochvak. Schmp. 191°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3$  (435.6) Ber. C 82.72 H 7.63 N 9.65

Gef. C 82.56 H 7.85 N 9.94

Mol.-Masse 438 (osmometr. in Chloroform)

2,4,5-Trimesitylimidazol (10): 18 g (41.5 mmol) Triazin 9 werden in 360 ml Eisessig unter Rühren und Rückfluß erwärmt und nach und nach mit 35 g Zinkpulver (0.54 mol) versetzt<sup>17,18)</sup>. Nach 1½ h Kochen neutralisiert man mit Ammoniak/Eis. Der Niederschlag wird zunächst aus Methanol, dann aus Benzol umkristallisiert und bei 100°C i. Hochvak. über Nacht getrocknet. 14.5 g farbloser Kristallpulver (34.4 mmol, 83%), Schmp. 272°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (422.6) Ber. C 85.30 H 8.06 N 6.64

Gef. C 85.32 H 8.24 N 6.79

Mol.-Masse 427 (osmometr. in Chloroform)

<sup>16)</sup> T. Ishikawa, T. Ishii, N. Kameda und K. Kishi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi **25** (1), 55 (1967) [C. A. **66**, 95005 e (1967)].

<sup>17)</sup> B. Radziszewski, Ber. Deut. Chem. Ges. **15**, 1493 (1882).

<sup>18)</sup> A. H. Cook und D. G. Jones, J. Chem. Soc. **1941**, 278.