

11. Anil-Synthese

16. Mitteilung¹⁾

Über die Herstellung von Styryl-Derivaten des 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins

von Jean-Paul Pauchard²⁾ und Adolf Emil Siegrist

Organisch-Chemisches Institut der Universität Fribourg

CH-1705 Fribourg

(21. IX. 77)

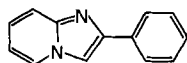
Preparation of styryl derivatives of 2-phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridine

Summary

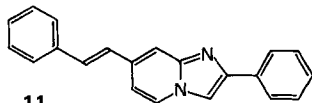
2-(*p*-Tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridines and 7-methyl-2-phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridines can be converted, in dimethylformamide, on reaction with anils of aromatic aldehydes in the presence of potassium hydroxide or potassium *t*-butoxide, into the corresponding 2-(stilben-4-yl)- and 2-phenyl-7-styryl-imidazo[1,2-*a*]pyridines ('Anil-Synthesis'). The 2-(*p*-tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridines react far less readily than the 7-methyl-2-phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridines.

Problemstellung. - Kondensierte 5-Ring/6-Ring-Heterocyklen mit einem gemeinsamen Stickstoffatom, wie Pyrrocoline, Imidazo[1,2-*a*]pyridine und Imidazo[1,2-*a*]pyrimidine wurden schon 1954 als Strukturelemente zum Aufbau optischer Aufheller vorgeschlagen [2]. Sie haben bislang jedoch keine technische Bedeutung erlangt, was zum Teil auf mangelnde Lichteinheit oder zu geringes Fluoreszenzvermögen der aufgeführten Verbindungen zurückzuführen sein mag.

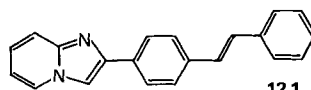
Im Falle des besonders beanspruchten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins³⁾ liegt das Fluoreszenzspektrum zu weit im kurzwelligen Bereich. In der vorliegenden Arbeit soll nun abgeklärt werden, inwieweit eine Verschiebung nach längeren Wellen hin durch Einführung von Styrylgruppen in das 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**1**) möglich wird. Als geeignete konjugierte Systeme kommen dabei das 2-Phenyl-7-styryl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**1.1**) und das 2-(Stilben-4-yl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**12.1**) in Betracht, deren Herstellung mit Hilfe der «Anil-Synthese» [3] untersucht werden soll.



1



1.1



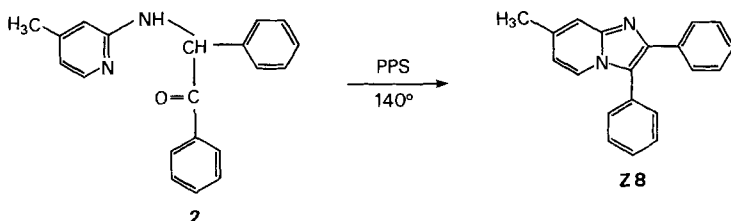
12.1

¹⁾ 15. Mitt. siehe [1].

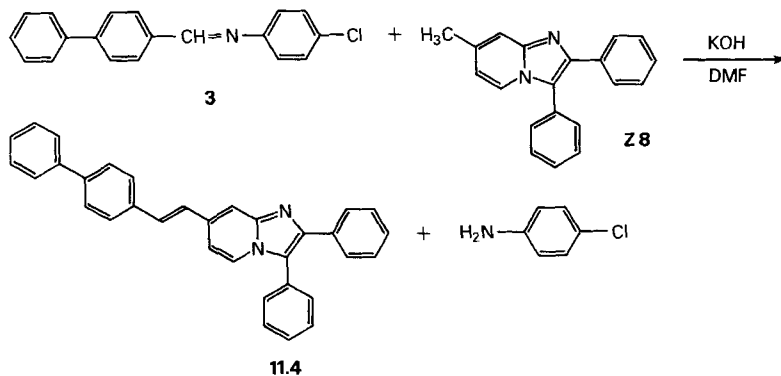
²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation Nr. 767 von Jean-Paul Pauchard, Universität Freiburg, Schweiz.

³⁾ Bezeichnung nach Ring Index, Second Edition, 1197.

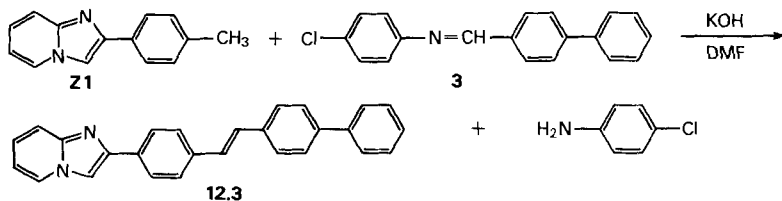
1. Anil-Synthese. - Die zur «Anil-Synthese» benötigten methylsubstituierten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin-Derivate (s. Tab. 13) können aus entsprechend substituierten 2-Amino-pyridinen und ω -Bromacetophenonen nach *Tschitschibabin* [4] hergestellt werden. Das 2,3-Diphenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z 8**) wurde durch Kondensation von 2-Amino-4-methyl-pyridin mit Benzoin (s. Vorschrift F und [5]) und Ringschluss des entstandenen *N*-(4-Methyl-pyrid-2-yl)-desyl-amins (**2**) mit Polyphosphorsäure (PPS) erhalten (s. Vorschrift G):



Das 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin-System weist unter den Reaktionsbedingungen der «Anil-Synthese» eine genügende Alkalibeständigkeit auf. So erhält man zum Beispiel aus der *Schiff*'schen Base **3** aus (4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin) und 2,3-Diphenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z 8**) in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid das 2,3-Diphenyl-7-(4-phenyl-styryl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**11.4**) in einer Ausbeute von etwa 76% (s. Vorschrift B):



Die Methylgruppe im 2-(*p*-Tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z 1**) ist bedeutend weniger reaktionsfähig und man erhält zum Beispiel mit der *Schiff*'schen Base **3** das 2-(4-Phenylstilben-4'-yl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**12.3**) in einer Ausbeute von nur etwa 8,5% (s. Vorschrift E und Tab. 12):

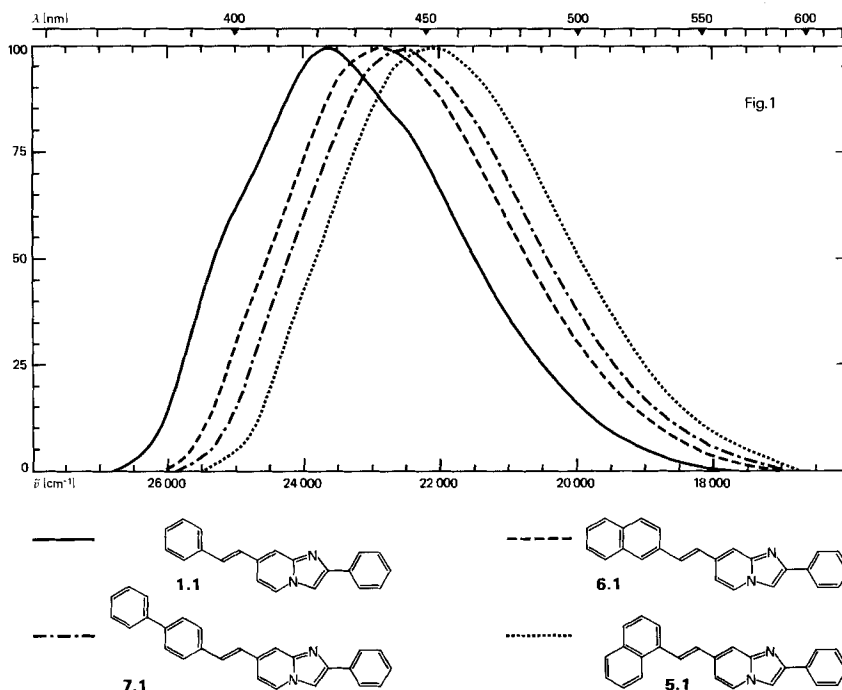


Als Basen wurden pro umzusetzende Methylgruppe 4 Mol-Äqu. feinpulverisiertes Kaliumhydroxid (s. Vorschriften A bis C) oder 2 bis 2,5 Mol-Äqu. Kalium-*t*-butylat (s. Vorschriften D und E) verwendet.

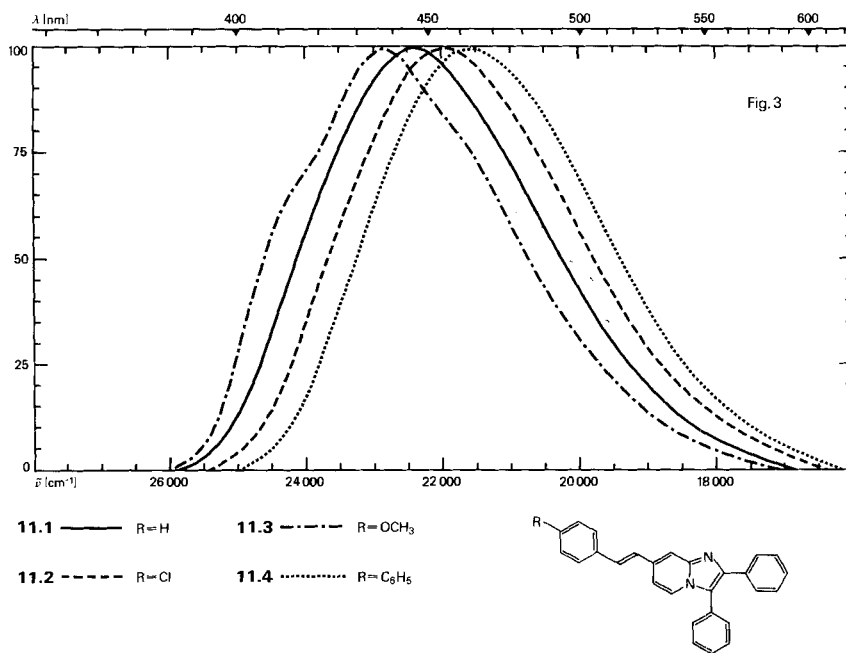
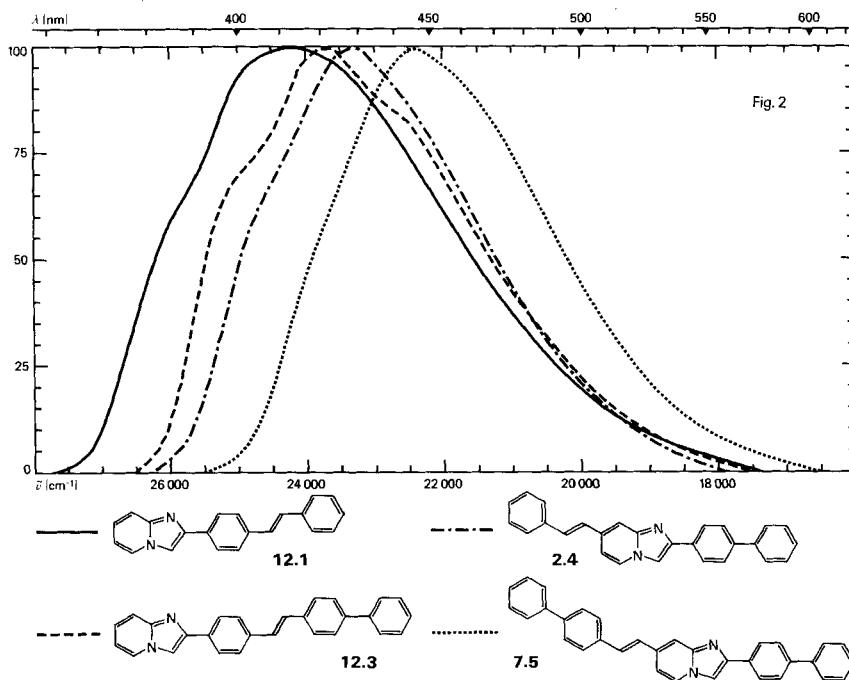
Im einzelnen wurden die methylsubstituierten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridine (s. Tab. 13) mit den *p*-Chloranilen des Benzaldehydes, einer Reihe substituierter Benzaldehyde, des Piperonals, des α - und β -Naphthaldehydes, des 4-Formylbiphenyls, des 3-Formyl-dibenzofurans, des 3-Formyl-pyridins und des 2-Formylthiophens umgesetzt. Die erhaltenen Styryl-Derivate sind in den Tabellen 1 bis 12 aufgeführt.

2. Fluoreszenzspektren einiger Styryl-Derivate des 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins. - Alle hergestellten Verbindungen weisen eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich auf. In den Figuren 1-5 sind die in Dimethylformamid aufgenommenen, normierten Fluoreszenzspektren der einfachsten Vertreter und einiger Derivate wiedergegeben, wobei die relative Intensität in Energie pro Wellenzahl-Intervall gegen die Wellenzahl aufgetragen ist.

Vergleicht man in den Figuren 1 und 2 die Fluoreszenzspektren der isomeren Verbindungen 1.1 und 12.1 oder der isomeren Verbindungen 7.1, 12.3 und 2.4, so wird man erkennen, dass der Styryl-Rest in 7-Stellung des 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins eine stärkere bathochrome Verschiebung bewirkt als ein Stilbenyl-Rest in 2-Stellung des Imidazo[1,2-*a*]pyridins. Durch Einführung eines weiteren Phenylrestes in 3-Stellung des 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins kann eine zusätzliche bathochrome Verschiebung der entsprechenden Styryl-Derivate beob-



achtet werden (s. *Fig. 3*). In *Figur 4* sind die Fluoreszenzspektren einiger Methoxy-substituierter Styryl-Derivate und in *Figur 5* schliesslich sind die Spektren einiger (Hetero-aryl)-vinyl-Derivate des 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridins aufgezeichnet.



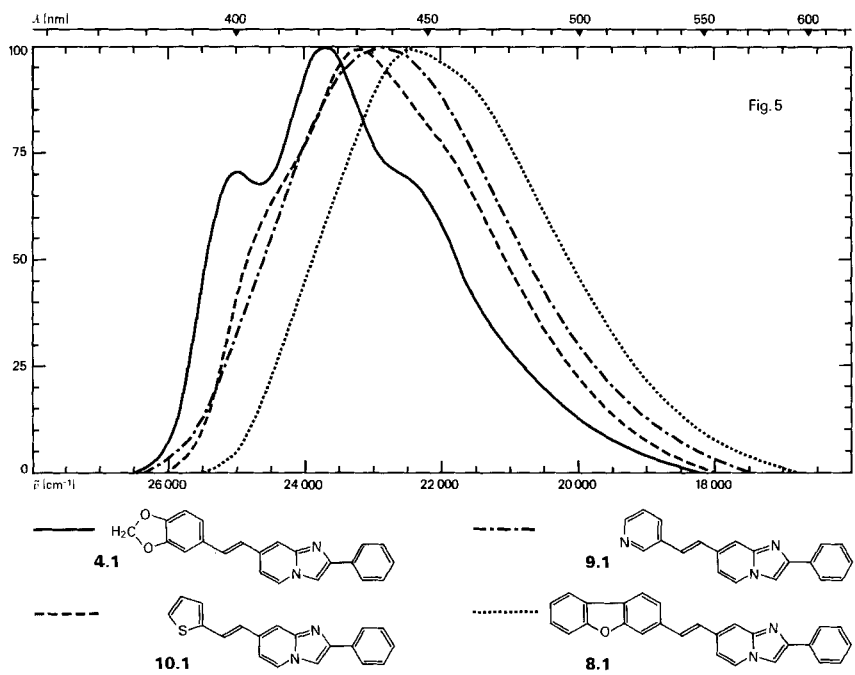
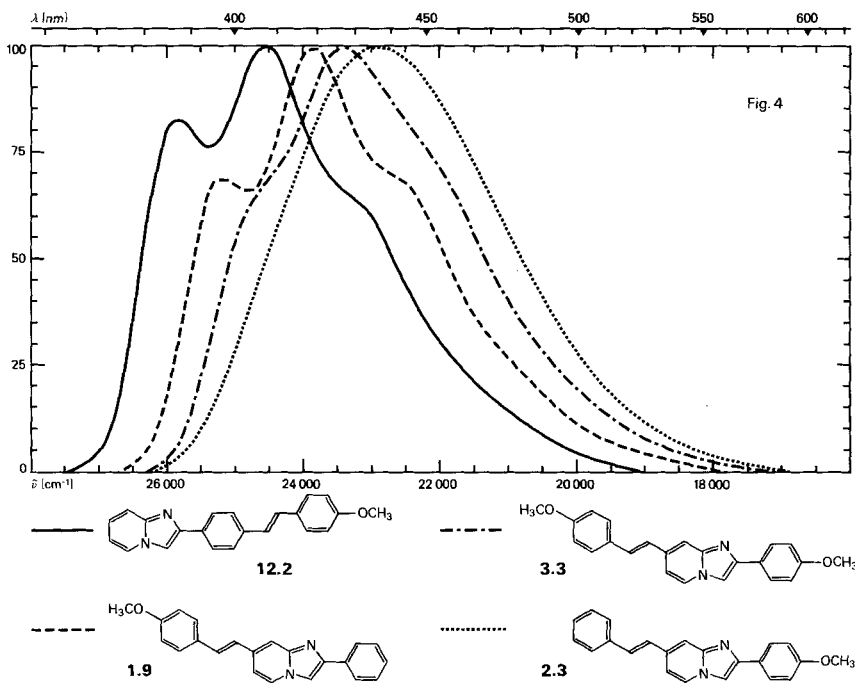


Fig. 1-5. Fluoreszenzspektren (in DMF) einiger Styryl-Derivate des 2-Phenyl-imidazo[1,2-a]pyridins

3. Tabellarische Übersicht der hergestellten Verbindungen

In den Tabellen I bis 13 bedeuten:

Spalte I: obere Zeile Formel-Nummer, untere Zeile Herstellungsvorschrift.

Spalte II: Variable Strukturelemente.

Spalte III: obere Zeile Rohausbeute in %, untere Zeile Ausbeute an analysenreiner Verbindung in %.

Spalte IV: obere Zeile Farbe des reinen Reaktionsproduktes, bezeichnet mit folgenden Zahlen:

1 farblos	4 blass grünstichig-gelb	7 blassgelb
2 nahezu farblos	5 hell grünstichig-gelb	8 hellgelb
3 hellbeige	6 grünstichig-gelb	9 gelb

untere Zeile Kristallform des Reaktionsproduktes bezeichnet mit folgenden Buchstaben:

B Blättchen K feine Kristalle N Nadelchen

Spalte V: obere Zeile Smp. (unkorr.) in °C, untere Zeile Umkristallisationsmedium, mittels folgender Zahlen bezeichnet:

1 Methanol	3 2-Propanol	5 Tetrachloräthylen	7 Xylol
2 Äthanol	4 Dimethylformamid	6 Toluol	8 <i>o</i> -Dichlorbenzol

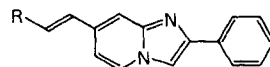
Spalte VI: Summenformel und Molekulargewicht.

Spalte VII: Absorptions-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{\max} in nm, rechte Zahl molare Extinktion.

Spalte VIII: Fluoreszenz-Maxima (in DMF); linke Zahl λ_{\max} in nm (Hauptmaximum mit \cdot bezeichnet), rechte Zahl Fluoreszenz-Quantenausbeute.

Tabelle 1.

2-Phenyl-7-styryl-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



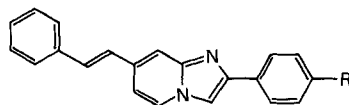
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
1.1	C ₆ H ₅	75,6	4	207-208	C ₂₁ H ₁₆ N ₂	359	3,90	423	0,74
A		58,1	B	6	(296,35)	379	3,60		
1.2	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	49,9	5	188,5-189	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂	365	3,70	443	0,67
C		29,6	N	6	(330,82)				
1.3	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	32,0	4	209-210	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂	363	3,90	438	0,72
B		15,7	N	6	(330,82)	382	3,50		
1.4	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	48,4	4	230-231	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂	363	4,20	432	0,71
A		12,2	N	6	(330,82)	383	3,80		
1.5	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	76,1	7	194,5-195	C ₂₂ H ₁₈ N ₂	361	4,00	423	0,68
B		51,6	B	6	(310,38)	380	3,60		
1.6	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	69,7	4	227-228	C ₂₄ H ₂₂ N ₂	362	4,60	421	0,68
A		48,5	B	6	(338,43)	380	4,10		
1.7	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	85,9	8	176,5-177	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	365	4,10	425	0,69
C		69,4	N	6	(326,38)	383	3,55		
1.8	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	79,7	4	174,5-175	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	361	4,10	424	0,69
A		42,0	N	6	(326,38)	381	3,70		
1.9	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	73,6	7	243-244	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O	363	4,70	397	0,58
A		52,8	B	7	(326,38)	383	4,30	419	
1.10	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	88,1	4	245-246	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O	364	4,80	397	0,49
A		58,8	B	7	(340,41)	383	4,40	419	

Fortsetzung Tabelle 1

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
1.11 B	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	85,5 71,6	2 N	219-220 7	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388,45)	363 383	4,60 4,10	422	0,70
1.12 B	2,3-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	83,6 55,5	8 N	159,5-160 6	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	361 381	4,00 3,50	424	0,68
1.13 A	2,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	71,9 43,8	8 B	173,5-174 6	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	370 387	4,70 4,10	427	0,20
1.14 B	2,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	75,2 23,0	8 B	148,5-149 3	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	373	4,00	433	0,64
1.15 B	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	71,8 58,0	8 B	189,5-190 6	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	366 386	4,90 4,60	400 422'	0,43
1.16 B	3,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	83,0 57,2	7 N	157,5-158 6	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	361 380	4,10 3,70	424	0,69
1.17 B	3,4,5-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	63,1 43,9	8 B+N	145-145,5 3	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O ₃ (386,43)	365 384	4,60 4,20	423	0,67
1.18 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ SCH ₃	85,3 59,6	8 B+N	238-239 7	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ S (342,47)	370 389	5,30 4,80	429	0,65

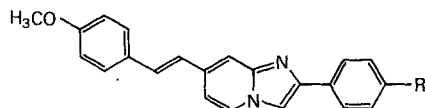
Tabelle 2.

2-Phenyl-7-styryl-imidazo [1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
2.1 B	Cl	87,7 64,4	11 N	252-253 8/4	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ (330,82)	360 380	4,20 3,70	422	0,65
2.2 B	CH ₃	80,8 53,4	8 N	247-248 6	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ (310,38)	362 380	4,10 3,80	426	0,64
2.3 D	OCH ₃	76,7 69,0	8 N	232-233 6	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O (326,38)	364 380	3,84 3,58	436	0,72
2.4 B	C ₆ H ₅	85,5 76,3	8 N	276-277 8/4	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ (372,45)	365 383	4,78 4,26	428	0,71

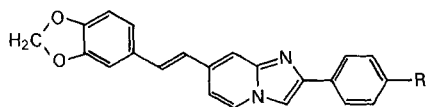
Tabelle 3.

 7-(*p*-Methoxy-styryl)-2-phenyl-imidazo [1,2-a]pyridin-Derivate


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
3.1 B	Cl	86,1 54,9	7 N	265-266 7	C ₂₂ H ₁₇ ClN ₂ O (360,84)	364 383	4,90 4,50	398 420'	0,58
3.2 B	CH ₃	95,6 49,1	8 B	235-236 7	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O (340,41)	364 384	4,70 4,31	401 423'	0,64
3.3 D	OCH ₃	82,1 71,6	5 N	266-267 8/4	C ₂₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (356,41)	366 385	4,38 4,16	427	0,67
3.4 B	C ₆ H ₅	79,2 71,5	4 B	296-297 8/4	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O (402,47)	368 387	5,40 4,90	403 425'	0,69

Tabelle 4.

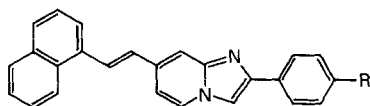
7-(3,4-Methylenedioxy-styryl)-2-phenyl-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
4.1 A	H	77,1	4	218-219	$C_{22}H_{16}N_2O_2$ (340,36)	367	4,80	400	0,59
		58,8	B	6		385	4,60	422'	
4.2 A	Cl	50,1	5	244-245	$C_{22}H_{15}ClN_2O_2$ (374,83)	367	4,88	400	0,60
		34,7	N	8/4		385	4,57	423'	
4.3 A	CH ₃	63,5	8	219-220	$C_{23}H_{18}N_2O_2$ (354,39)	366	4,60	425	0,66
		38,8	K	6		387	4,35		
4.4 D	OCH ₃	79,7	8	236-237	$C_{23}H_{18}N_2O_3$ (370,39)	368	4,63	430	0,71
		63,5	N	7		388	4,40		
4.5 A	C ₆ H ₅	54,1	5	277-278	$C_{28}H_{20}N_2O_2$ (416,46)	372	5,58	407	0,73
		49,9	N	8/4		391	5,12	429'	

Tabelle 5.

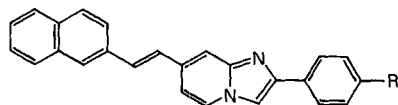
7-(2,3-Benzo-styryl)-2-phenyl-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
5.1 A	H	84,3	8	189,5-190	$C_{25}H_{18}N_2$ (346,41)	375	4,00	452	0,70
		45,0	B	6					
5.2 A	Cl	51,2	6	209-210	$C_{25}H_{17}ClN_2$ (380,88)	374	4,05	446	0,70
		31,5	K	7					
5.3 B	CH ₃	84,7	8	171,5-172	$C_{26}H_{20}N_2$ (360,44)	376	4,05	455	0,74
		35,5	N	6					
5.4 A	OCH ₃	79,8	9	175,5-176	$C_{26}H_{20}N_2O$ (376,44)	378	3,98	466	0,77
		49,9	N	6					
5.5 B	C ₆ H ₅	85,2	9	220-221	$C_{31}H_{22}N_2$ (422,50)	378	4,62	454	0,71
		66,4	B	7					

Tabelle 6.

7-(3,4-Benzo-styryl)-2-phenyl-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



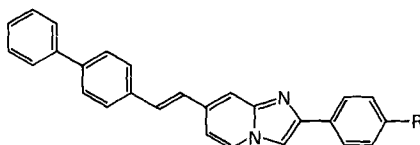
I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.1 A	H	81,4	8	264-265	$C_{25}H_{18}N_2$ (346,41)	368	5,00	438	0,75
		66,3	K	8/7		386	4,60		
6.2 B	Cl	86,8	5	279-280	$C_{25}H_{17}ClN_2$ (380,88)	369	5,40	433	0,73
		65,7	N	8		387	4,87		
6.3 B	CH ₃	81,0	5	266-267	$C_{26}H_{20}N_2$ (360,44)	370	5,00	443	0,73
		53,7	N	8/4		389	4,65		

Fortsetzung Tabelle 6

I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
6.4	OCH ₃	85,1	5	263-264	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O	371	4,83	453	0,77
D		78,6	N	8/4	(376,44)	390	4,52		
6.5	C ₆ H ₅	73,4	5	319-320	C ₃₁ H ₂₂ N ₂	373	5,72	443	0,76
B		67,5	N	8/4	(422,50)	391	5,24		

Tabelle 7.

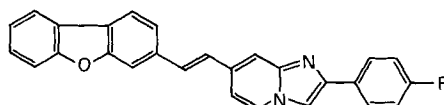
2-Phenyl-7-(p-phenyl-styryl)-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
7.1	H	83,9	5	274-275	C ₂₇ H ₂₀ N ₂	370	5,40	443	0,77
A		66,6	B + N	8/7	(372,45)	388	4,60		
7.2	Cl	88,6	4	308-309	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂	370	5,50	442	0,69
B		71,3	N	8/4	(406,92)	390	4,70		
7.3	CH ₃	81,5	5	290-291	C ₂₈ H ₂₂ N ₂	373	5,50	445	0,71
B		63,4	N	8/4	(386,47)	391	4,85		
7.4	OCH ₃	82,1	5	289-290	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O	375	5,19	455	0,78
D		73,4	N	8/4	(402,47)	392	4,65		
7.5	C ₆ H ₅	82,5	6	347-348	C ₃₃ H ₂₄ N ₂	375	6,10	445	0,74
B		74,7	B	8	(448,54)	393	5,35		

Tabelle 8.

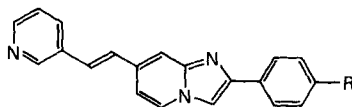
7-[β -(Dibenzofuran-3-yl)-vinyl]-2-phenyl-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate
Schiff'sche Base s. [6]



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
8.1	H	58,3	8	277-278	C ₂₇ H ₁₈ N ₂ O	377	6,00	445	0,76
A		46,9	N	8/7	(386,43)	396	5,60		
8.2	Cl	44,0	5	301-302	C ₂₇ H ₁₇ ClN ₂ O	375	6,18	444	0,69
A		36,9	B	8/4	(420,90)	395	5,30		
8.3	CH ₃	48,7	9	282-283	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O	377	5,88	453	0,72
A		44,3	N	8/4	(400,46)	397	5,10		
8.4	OCH ₃	40,9	6	290-291	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	380	5,71	463	0,81
A		35,4	B	8/4	(416,46)	398	5,08		
8.5	C ₆ H ₅	64,7	5	329-330	C ₃₃ H ₂₂ N ₂ O	380	6,64	452	0,75
A		57,3	N	8/4	(462,55)	400	5,80		

Tabelle 9.

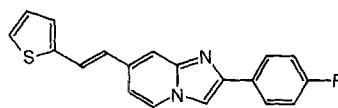
2-Phenyl-7-[β -(pyrid-3-yl)-vinyl]-
imidazo [1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
9.1	H	57,2	5	203-204	$C_{26}H_{15}N_3$ (297,34)	362	3,85	438	0,67
		19,0	N	2		380	3,50		
9.2	Cl	55,4	8	212-213	$C_{20}H_{14}ClN_3$ (331,81)	363	4,05	434	0,67
		31,2	N	6		380	3,60		
9.3	OCH ₃	30,6	5	221-222	$C_{21}H_{17}N_3O$ (327,37)	367	3,60	453	0,72
		13,0	B	6		383	3,42		
9.4	C ₆ H ₅	34,8	5	250-251	$C_{26}H_{19}N_3$ (373,44)	368	4,55	443	0,73
		23,4	N	7		385	4,10		

Tabelle 10.

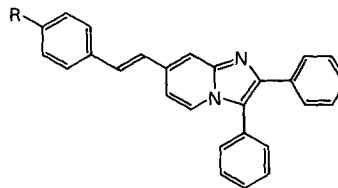
2-Phenyl-7-[β -(thien-2-yl)-vinyl]-
imidazo [1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
10.1	H	55,6	9	228-229	$C_{16}H_{14}N_2S$ (302,40)	370	4,30	432	0,31
		37,4	N	6		388	3,80		
10.2	Cl	41,6	8	244-245	$C_{19}H_{13}ClN_2S$ (336,84)	369	4,52	430	0,26
		31,9	K	7		389	3,90		
10.3	CH ₃	60,4	9	215-216	$C_{20}H_{16}N_2S$ (316,43)	372	4,35	435	0,46
		19,3	B	6		390	3,85		
10.4	OCH ₃	58,7	9	222-223	$C_{20}H_{16}N_2OS$ (332,43)	373	4,19	444	0,57
		34,6	B + N	8/4		393	3,81		
10.5	C ₆ H ₅	30,4	9	275-276	$C_{25}H_{18}N_2S$ (378,49)	374	5,15	437	0,53
		23,1	N	8/4		395	4,56		

Tabelle 11.

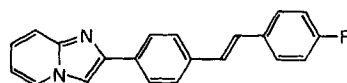
2,3-Diphenyl-7-styryl-
imidazo [1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	φ
11.1	H	91,8	9	142,5-143	$C_{27}H_{20}N_2$ (372,45)	365	3,40	446	0,64
		48,4	K	1		383	3,10		
11.2	Cl	76,8	6	194-195	$C_{27}H_{19}ClN_2$ (406,92)	369	3,70	455	0,66
		53,1	N	6 + 1		385	3,40		
11.3	OCH ₃	81,5	8	194-195	$C_{28}H_{22}N_2O$ (402,47)	368	4,06	438	0,58
		55,7	N	6 + 2		386	3,67		
11.4	C ₆ H ₅	89,3	6	246-247	$C_{33}H_{24}N_2$ (448,54)	376	4,80	463	0,73
		75,9	N	6 + 1					

Tabelle 12.

2-(Stilben-4-yl)-imidazo[1,2-a]pyridin-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	λ	ϕ
12.1	H	10,8	7	261-262	$C_{21}H_{16}N_2$ (296,35)	349	4,90	412	0,73
E		8,4	N	6					
12.2	OCH ₃	25,4	3	263-264	$C_{22}H_{18}N_2O$ (326,38)	354	5,30	387	0,41
E		12,3	B+N	7					
12.3	C ₆ H ₅	16,9	7	323-324	$C_{27}H_{20}N_2$ (372,45)	361	6,70	422	0,75
E		8,5	N	8/4					

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 14M, in Dimethylformamid (Lösungen unter Ausschluss von Licht hergestellt), die Fluoreszenzspektren auf einem Hitachi-Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell MPF-2A, bei einem Messwinkel von 90° und einer spektralen Bandbreite von 4,0 nm mit $5 \cdot 10^{-6}M$ Lösungen in Dimethylformamid (Schichtdicke 1 cm) aufgenommen. Angeregt wurde bei 365,0 nm.

Alle basenkatalysierten Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt; als Lösungsmittel diente Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck; das fein-pulverisierte Kaliumhydroxid hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Zur Reinigung der Produkte wurde als Bleicherde *Tonsil optimum NFF* und als Aktivkohle *Norit* eingesetzt.

Von allen in den Tabellen 1-13 aufgeführten Verbindungen wurden für C, H und N Elementaranalysen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von $\pm 0,3\%$ von den theoretischen berechneten Werten ergaben.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung (unter Leitung von Herrn Dr. W. Padowetz), die Elektronenspektren sowie die Fluoreszenzspektren in der physikalischen Abteilung (unter Leitung der Herren Dres. H. Hürzeler und H.-R. Stadelmann) der Ciba-Geigy AG, Werk Klybeck, durchgeführt bzw. aufgenommen.

1. Styryl- bzw. Stilbenyl-Derivate. - Mit den Herstellungsvorschriften A-E werden typische Beispiele gegeben; für die übrigen nach diesen Vorschriften hergestellten Verbindungen. Tabellen 1-12. Alle Versuche wurden unter gutem Rühren ausgeführt. Die Rohprodukte wurden zwei bis dreimal umkristallisiert.

Vorschrift A. 7- $[\beta$ -(Dibenzofuran-3-yl)-vinyl]-2-(*p*-tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**8.3**). 4,45 g (0,02 mol) 7-Methyl-2-(*p*-tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z.4**), 6,12 g (0,02 mol) der Schiff'schen Base aus 3-Formyl-dibenzofuran und *p*-Chloranilin [6] und 5,0 g ($\sim 0,08$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt und im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt. Die Farbe des Gemisches wechselt dabei allmählich von gelb über braun nach rotbraun. Man rührt 1 Std. bei 90-95°, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 320 ml Methanol zu und kühlt weiter bis auf -10°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 100 ml Methanol gewaschen und danach getrocknet: 3,9 g (48,7% d.Th.) **8.3** als gelbes Pulver vom Smp. 280,5-281,5°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 3,55 g (44,3%) gelbe, sehr feine Nadelchen vom Smp. 282-283°. - UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. Tabelle 8.

$C_{28}H_{20}N_2O$ (400,46) Ber. C 83,97 H 5,03 N 7,00% Gef. C 84,00 H 5,10 N 6,85%

Vorschrift B. 2,2'-Diphenyl-7-(4-phenyl-styryl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**11.4**). 3,55 g (0,0125 mol) 2,3-Diphenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z.8**), 3,65 g (0,0125 mol) der Schiff'schen Base aus 4-Formyl-biphenyl und *p*-Chloranilin und 3,15 g ($\sim 0,05$ mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 80 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 1 Std. bei 60-65°

nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 5,0 g (89,3%) **11.4** als grünstichig-gelbes Pulver vom Smp. 245-246°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol/Methanol 4:1 (Bleicherde): 4,25 g (75,9%) grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 246-247°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 11*.

$C_{33}H_{24}N_2$ (448,54) Ber. C 88,36 H 5,39 N 6,25% Gef. C 88,42 H 5,38 N 6,33%

Vorschrift C. 7-(2-Methoxy-styryl)-2-phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**1.7**). 5,21 g (0,025 mol) 2-Phenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z3**), 6,14 g (0,025 mol) der *Schiff*'schen Base aus *o*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und 1 Std. bei 40-45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 7,0 g (85,9%) **1.7** als hellgelbes Pulver vom Smp. 175-176°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 5,66 g (69,4%) hellgelbe, feine Nadelchen vom Smp. 176,5-177°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 1*.

$C_{22}H_{18}N_2O$ (326,38) Ber. C 80,95 H 5,56 N 8,58% Gef. C 81,00 H 5,39 N 8,49%

Vorschrift D. 7-(3,4-Benzo-styryl)-2-(4-methoxy-phenyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**6.4**). 4,76 g (0,02 mol) 2-(4-Methoxyphenyl)-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z6**), 5,32 g (0,02 mol) der *Schiff*'schen Base aus 2-Naphthaldehyd und *p*-Chloranilin und 5,61 g (0,05 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 80 ml Dimethylformamid analog Vorschrift B umgesetzt; 6,4 g (85,1%) **6.4** als hellgelbes Pulver vom Smp. 256-257°. Nach Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde) und danach aus Dimethylformamid: 5,9 g (78,6%) helle, grünstichig-gelbe, verfilzte Nadelchen vom Smp. 263-264°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 6*.

$C_{26}H_{20}N_2O$ (376,44) Ber. C 82,95 H 5,36 N 7,44% Gef. C 82,68 H 5,40 N 7,29%

Vorschrift E. 2-(4-Methoxy-stilben-4'-yl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**12.2**). 5,26 g (0,025 mol) 2-(*p*-Tolyl)-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z1**), 6,14 g (0,025 mol) der *Schiff*'schen Base aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 5,61 g (0,05 mol) Kalium-*t*-butylat werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und 2 Std. bei 60-65° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 2,07 g (25,4%) **12.2** als beige-braune, verfilzte Nadelchen vom Smp. 262-263°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 1,0 g (12,3%) hellbeige, glänzende Blättchen und Nadelchen vom Smp. 263-264°. - UV.-Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima: s. *Tabelle 12*.

$C_{22}H_{18}N_2O$ (326,38) Ber. C 80,95 H 5,56 N 8,58% Gef. C 80,80 H 5,53 N 8,81%

2. Zwischenprodukte der Imidazo[1,2-*a*]pyridin-Reihe. - Die methylsubstituierten 2-Phenyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin-Derivate sind zum Teil bekannt; sie wurden aus entsprechend substituierten 2-Aminopyridinen und ω -Brom-acetophenonen nach *Tschitschibabin* [4] hergestellt (s. *Tab. 13*). Das 2,3-Diphenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin wurde durch Kondensation von 2-Amino-4-methyl-pyridin mit Benzol und Ringschluss des entstandenen *N*-(4-Methyl-pyrid-2-yl)-desylamins mit Polyphosphorsäure erhalten.

Vorschrift F. *N*-(4-Methyl-pyrid-2-yl)-desylamin. 106,1 g (0,5 mol) Benzoin, 64,9 g (0,5 mol) 2-Amino-4-methyl-pyridin und 5,0 g (0,08 mol) Borsäure werden in 300 ml Xylol während 5 Std. unter Rückfluss und Abdestillieren des gebildeten Wassers erwärmt, hierauf auf 15° abgekühlt, mit 650 ml Methanol versetzt und weiter auf -10° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 70 ml kaltem Methanol gewaschen und getrocknet: 76,5 g (50,6%) *N*-(4-Methyl-pyrid-2-yl)-desylamin als hellgelbes Pulver vom Smp. 115-116°. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 2-Propanol: 45% farblose, glänzende Nadelchen vom Smp. 115,5-116°.

$C_{20}H_{18}N_2O$ Ber. C 79,44 H 6,00 N 9,27 O 5,29%
(302,36) Gef. ,, 79,60 ,, 6,19 ,, 9,28 ,, 5,36%

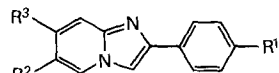
Vorschrift G. 2,3-Diphenyl-7-methyl-imidazo[1,2-*a*]pyridin (**Z8**). 70,0 g (0,23 mol) *N*-(4-Methyl-pyrid-2-yl)-desylamin werden in 700 g Polyphosphorsäure (etwa 83% P_2O_5 enthaltend) im Verlaufe von 1 Std. auf 140° erwärmt und 3 Std. bei 140-145° gerührt. Man kühlt auf etwa 100° ab und trägt das Gemisch auf 1,5 kg Eis aus. Das entstandene Harz wird zunächst in 2 l Äthanol gelöst, mit wässriger Natriumhydroxidlösung neutral gestellt und danach mit 2 l Wasser versetzt. Das ausgefallene Produkt wird auf 0° gekühlt, abgenutscht, mit viel kaltem Wasser gewaschen und getrocknet: 46,3 g (70,8%) **Z8**

als beige-braunes Pulver vom Smp. 142,5–143°. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äthanol (Aktivkohle): 35,6 g (54,4%) beiges, feinkristallines Pulver vom Smp. 145–145,5°. Nach Sublimation i.HV. Smp. 145,5–146°.

$C_{20}H_{16}N_2$ (284,34) Ber. C 84,48 H 5,67 N 9,85% Gef. C 84,45 H 5,78 N 9,91%

Tabelle 13.

Methylsubstituierte 2-Phenyl-imidazo-
[1,2-a]pyridin-Derivate



Nach [4] hergestellt

I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z1	CH ₃	H	H	92,5 71,4	1 N	147–147,5 5/6	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ (208,25)
Z2	H	CH ₃	H	86,0 80,0	1 N	170,5–171 6	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ (208,25)
Z3	H	H	CH ₃	88,5 82,2	1 N	163–163,5 6	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ (208,25)
Z4	CH ₃	H	CH ₃	95,7 63,8	1 N	166–167 ^a) 5	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ (222,28)
Z5	Cl	H	CH ₃	96,9 88,8	2 N	191–192 ^b) 5	C ₁₄ H ₁₁ ClN ₂ (242,71)
Z6	OCH ₃	H	CH ₃	42,2 27,9	2 N	157–158 ^c) 6	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O (238,28)
Z7	C ₆ H ₅	H	CH ₃	98,5 86,7	2 N	222–223 ^d) 6	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ (284,34)

^a) Smp. 166° [7].

^b) Smp. 188° [7].

^c) Smp. 160° [8].

^d) Smp. 217° [9].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. Siegrist, G. Kormány, G. Kabas & H. Schläpfer, *Helv.* 60, 2334 (1977).
 [2] L. E. Craig (*General Aniline & Film Corp.*), US. Pat. 2785133 (US. Prior. 26.3.1954).
 [3] A. E. Siegrist, *Helv.* 50, 906 (1967).
 [4] A. E. Tschitschibabin, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 59, 2048 (1926).
 [5] I. A. Kaye, C. L. Parris & W. J. Burlant, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 746 (1953).
 [6] J. Garmatter & A. E. Siegrist, *Helv.* 57, 945 (1974).
 [7] N. P. Buu-Hoi & N. Hoán, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 68, 441 (1949).
 [8] N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon, N. D. Xuong & D. Lavit, *J. org. Chemistry* 19, 1370 (1954).
 [9] N. P. Buu-Hoi, N. Hoán & R. Royer, *Bull. Soc. chim. France* 1950, 489.