

Zur katalytischen Hydrierung aromatisch-substituierter Imidazole. V

[Diphenyl-(4)]-imidazole

VON HERMANN SCHUBERT, GÜNTER JAENECKE¹⁾ und HANS TAUBERT²⁾

Inhaltsübersicht

Es wird die Synthese aller C-substituierten [Diphenyl-(4)]-imidazole beschrieben. Diese Basen geben bei der katalytischen Hydrierung die entsprechenden [Dicyclohexyl-(4)]-imidazole in Form von Stereoisomerenmischungen, aus denen nur in wenigen Fällen sterisch einheitliche Formen zu isolieren waren. Die als Stereoisomerenmischungen wie auch als einheitliche *trans*-Formen synthetisierten [Dicyclohexyl-(4)]-imidazole sind mit den Hydrierungsprodukten identisch. Der Diphenylrest „lockert“ das Imidazolsystem nicht für eine katalytische Hydrierung.

Um das von E. WASER und A. GRATSOS³⁾ aufgeworfene Problem der möglichen Kernhydrierung des Imidazols durch Unterstützung aromatischer Substituenten zu einem gewissen Abschluß zu bringen, haben wir noch die [Diphenyl-(4)]-imidazole zu einer analogen Untersuchung⁴⁾ herangezogen. Unsere Beweisführung zur Widerlegung der früheren Ansichten stützte sich neben den IR-Spektren hauptsächlich auf die Intensität zahlreicher synthetisierter Cyclohexyl-imidazole mit den Hydrierungsprodukten der entsprechenden Phenylverbindungen. In der Diphenylreihe der Imidazole ist ein gleiches Verfahren von vornherein etwas erschwert. Jeder dieser Reste muß bei der Perhydrierung – soweit ein stereospezifischer Verlauf ausgeschlossen ist – als 1,4-disubstituiertes Benzolderivat ein *cis-trans*-Gemisch ergeben. Für die di- und trisubstituierten Basen komplizieren sich daher die Verhältnisse in sterischer Hinsicht beträchtlich. Damit wird auch die Chance, zum exakten Vergleich mit synthetisierten [Dicyclohexyl-(4)]-imidazolen sterisch einheitliche Formen in die Hand zu bekommen, sehr gering.

¹⁾ Diplomarbeit G. JAENECKE, Halle 1957.

²⁾ Diplomarbeit H. TAUBERT, Halle 1958.

³⁾ E. WASER u. A. GRATSOS, *Helv. chim. Acta* **11**, 944 (1928).

⁴⁾ H. SCHUBERT u. S. HOFFMANN, *J. prakt. Chem.* [4] **7**, 119 (1958).

Synthesen der [Diphenyl-(4)]-imidazole

Das 4(5)-[Diphenyl-(4)]-imidazol ist 1950 von den Italienern C. MUSANTE und V. PARRANI⁵⁾ über das Diphenyl-glyoxal und 1952 von W. LANGENBECK u. Mitarb.⁶⁾ zum Zwecke von Parahämastudien über das Ketolacetat synthetisiert worden. Die Zugängigkeit des 2-, des 2,4,5-trisubstituierten Imidazols und der beiden isomeren disubstituierten Basen macht nach den bewährten Methoden von R. WEIDENHAGEN⁷⁾, H. BREDERECK⁸⁾ und D. DAVIDSON⁹⁾ keine Schwierigkeiten.

Eine gewisse Modifizierung wird notwendig bei der Darstellung der zweifach und dreifach substituierten Derivate wegen der schon recht extremen Löslichkeitsverhältnisse der Ringschlußkomponenten. Beim Verfahren nach R. WEIDENHAGEN⁷⁾ genügt Alkohol als Ersatz für das sonst übliche Methanol nicht. Dioxan hat den Nachteil eines beträchtlichen Lösungsvermögens und auch einer Abscheideverzögerung der bei der Reaktion entstehenden Cu-Salze. Dimethylformamid erfüllt die gestellten Anforderungen. Für die Umsetzungen in Formamid nach H. BREDERECK⁸⁾ erreicht man mit Nitrobenzol die homogene Reaktionsführung.

Das 4,5-Bis-[diphenyl-(4)]-imidazol ist in siedendem Formamid nahezu unlöslich. In der Menge des sich ausscheidenden Imidazols hat man eine einfache Kontrolle für die erforderliche Cyclisierungszeit der Aeyloine in Formamid. Nach 20 Minuten ist der Ringschluß praktisch vollzogen.

Die mehrfach substituierten Basen dieser Reihe sind besonders in Dioxanlösung durch eine kräftige tiefblaue Fluoreszenz ausgezeichnet. Vom 4(5)-Derivat konnte eine rote instabile Pikratmodifikation erhalten werden.

Die Modellbetrachtung läßt noch viel besser als die Strukturformeln den starr verzweigten Bau der Bis- und Tris-Verbindungen erkennen. Dieser ist wahrscheinlich auch die Ursache für das Schmelzverhalten der Tris-Verbindung. Die für Imidazolabkömmlinge oft charakteristischen Umlagerungserscheinungen, die der Ausbildung der Hochtemperaturform vorausgehen, sind hier erschwert. Der Schmp. von 226° läßt sich nur durch Tempern bei 190° (~1 Std.) fassen. Bei üblicher Erhitzungsgeschwindigkeit tritt nach dem ersten Aufschmelzen im Bereich von 170–190° keine erneute Verfestigung ein.

⁵⁾ C. MUSANTE u. V. PARRANI, Gazz. chim. Ital. **80**, 868 (1950).

⁶⁾ W. LANGENBECK u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **585**, 68 (1954).

⁷⁾ R. WEIDENHAGEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 570 (1937).

⁸⁾ H. BREDERECK, Ber. dtsh. chem. Ges. **86**, 88 (1953).

⁹⁾ D. DAVIDSON, J. org. Chem. **2**, 319 (1938).

[Dicyclohexyl-(4)]-imidazole

[Diphenyl-(4)]-imidazol	Lösungsmittel ml	PtO ₂ g	Hydrierzeit (Stdn.)	[Dicyclohexyl-(4)]imidazol	Schmp.
0,5 g 2-	50 E	0,5	23	2 -	145–210° c)
0,5 g 4(5)-	50 E + 20H ₂ SO ₄ a	1	1	4(5)-	130–145° d)
0,5 g 2,4(5)-Bis-	100 E	0,5	15	2,4(5)- Bis-	150–210° d)
0,25 g 4,5-Bis-	75 E + 30H ₂ SO ₄ a	1	4	4,5- Bis-	259–263° u. 230–258° d)
0,25 g 2,4,5-Tris-	50 E	0,25	12	2,4,5-Tris-	70–110° d)
0,5 g 2-[Diphenyl-(4)]- 4(5)-phenyl-	50 E	0,5	6	2-[Dicyclohexyl-(4)]- 4(5)-cyclohexyl-	160–170° u. 173–174° e)
0,3 g 2-Phenyl- 4(5)-[diphenyl-(4)]	50 E	0,5	9	2-Cyclohexyl- 4(5)-[dicyclohexyl-(4)]-	209–217° u. 224–226° d)
1 g 2-[Diphenyl-(4)]- 4,5-diphenyl-	100 E	0,5	8	2-[Dicyclohexyl-(4)]- 4,5-dicyclohexyl-	185–198° u. 200-200,5° c)
0,5 g 2-Phenyl-4,5-bis- [di-phenyl-(4)]-	50 E	0,5	20	2-Cyclohexyl- 4,5-bis-[dicyclo- hexyl-(4)]-	85–104° d)

E = Eisessig; a) 50proz.; b) auch nach Wochen keine Pikratbildung; c) aus Dioxan;

Hydrierungen

Die katalytische Hydrierung der [Diphenyl-(4)]-imidazole erfolgt in Eisessig mit PtO₂ recht glatt, wenn mit der Kontaktmenge nicht gespart wird. Bei freier 2-Stellung wird der Zusatz von starker Mineral-

durch katalytische Hydrierung

Summenformel	Analyse	Pikrat Schmp.	Summenformel	Analyse
$C_{15}H_{24}N_2$ (232,36)	gef. C 77,3 H 10,18 N 12,84 ber. C 77,59 H 10,34 N 12,07	190—218°	$C_{15}H_{24}N_2$ · $C_6H_3O_7N_3$ (461,47)	gef. N 15,08 ber. N 15,17
$C_{15}H_{24}N_2$ (232,36)	gef. C 77,42 H 10,59 N 11,91 ber. C 77,59 H 10,34 N 12,07	190—198°	$C_{15}H_{24}N_2$ · $C_6H_3O_7N_3$ (461,47)	gef. N 14,9 ber. N 15,17
$C_{27}H_{44}N_2$ (396,64)	gef. C 81,1 H 10,91 N 6,92 ber. C 81,82 H 11,11 N 7,07	130—210°	$C_{27}H_{44}N_2$ · $C_6H_3O_7N_3$ (625,75)	gef. N 11,52 ber. N 11,2
$C_{27}H_{44}N_2$ (396,64)	gef. C 81,4 H 10,78 N 7,28 ber. C 81,82 H 11,11 N 7,07	208—210° u. 235—242°	$C_{27}H_{44}N_2$ · $C_6H_3O_7N_3$ (625,75)	gef. N 11,4 ber. N 11,2
$C_{39}H_{64}N_2$ (560,92)	gef. C 83,08 H 11,42 N 4,82 ber. C 83,51 H 11,50 N 4,99	b) —	—	—
$C_{21}H_{34}N_2$ (314,5)	gef. C 80,39 H 10,69 N 8,8 ber. C 80,25 H 10,83 N 8,92	b) —	—	—
$C_{21}H_{34}N_2$ (314,5)	gef. N 8,71 ber. N 8,92	190—198°	$C_{21}H_{34}N_2$ · $C_6H_3O_7N_3$ (543,6)	gef. N 12,58 ber. N 12,89
$C_{27}H_{44}N_2$ (396,64)	gef. C 81,76 H 11,07 N 7,04 ber. C 81,82 H 11,11 N 7,07	b) —	—	—
$C_{33}H_{54}N_2$ (478,78)	gef. C 82,03 H 11,06 N 5,61 ber. C 82,85 H 11,39 N 5,86	b) —	—	—

d) aus Alkohol; e) aus Aceton

säure⁴⁾ notwendig. Da für verhältnismäßig kleine Einwaagen noch Hydrierzeiten bis zu 10 Stunden erforderlich werden, büßt der Wert der aufgenommenen Wasserstoffmenge zur Entscheidung, wieviel Doppelbindungen aufhydriert worden sind, etwas an Verlässlichkeit ein. Die

isolierten Hydrierungsprodukte zeigen — wie nicht anders zu erwarten war — mit wachsendem Grad der Substitution ein zunehmendes Schmelzintervall. Die an den Hydrierungsprodukten der beiden monosubstituierten Imidazole unternommene systematische Fraktionierung führt sehr schnell zu einer hohen Anreicherung der höherschmelzenden trans-Form. Ihre völlige Reindarstellung ist sehr verlustreich. Die Ausbeuten liegen bei $\sim 5-12\%$. Die erhaltenen „scharf schmelzenden“ Formen der höher substituierten Imidazole sind sicher als ein Glücksfall anzusehen. Daß die Pikratbildung nicht bei allen Basen gelingt, darf auf sterische Faktoren zurückgeführt werden. Die voluminösen Cyclohexylreste schirmen bei Besetzung der 2,4(5)- oder 2,4,5-Stellung den tertiären Stickstoff des Imidazols ab.

Synthesen der [Dicyclohexyl-(4)]-imidazole

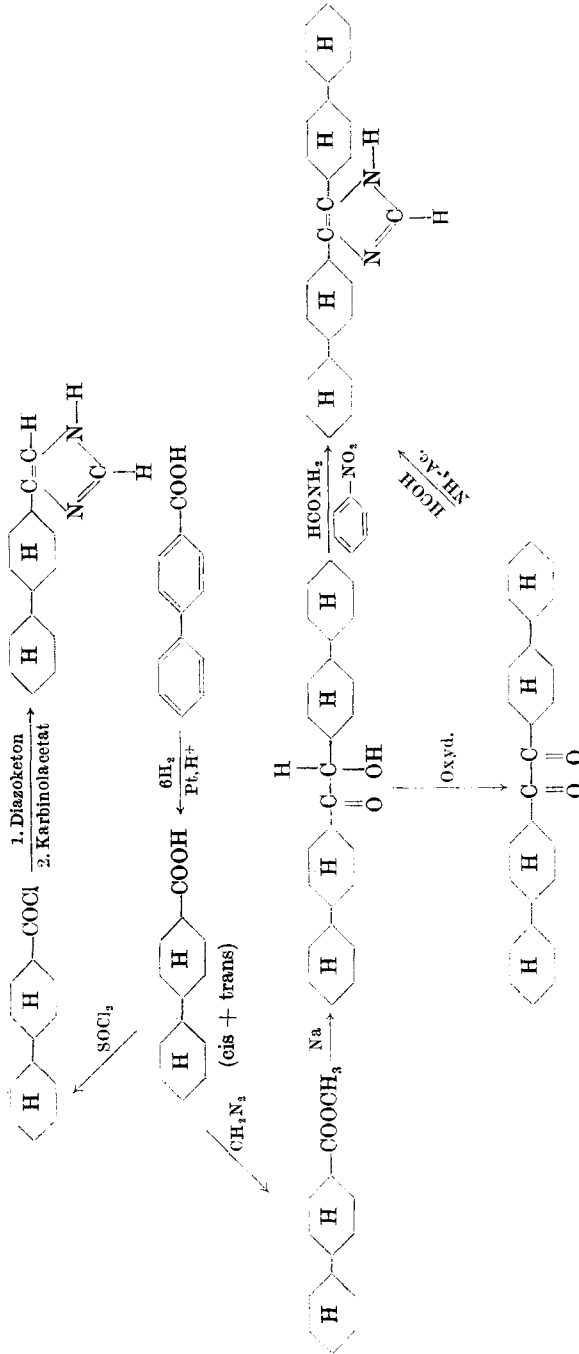
Zur Sicherung dafür, daß bei diesen aromatisch substituierten Imidazolen im Verlauf der Hydrierung am heterocyclischen Kern nichts „geschieht“, haben wir das 4(5)- und das 4,5-Bis-[dicyclohexyl-(4)]-imidazol, zunächst beide als Stereoisomerengemische, synthetisiert. Ausgehend vom cis-trans-Gemisch der Dicyclohexyl-4-carbonsäure¹⁰⁾, wie man es durch Hydrierung der Diphenyl-4-carbonsäure erhält, wurden das zum Ringschluß erforderliche Ketolacetat und das Acyloin dargestellt.

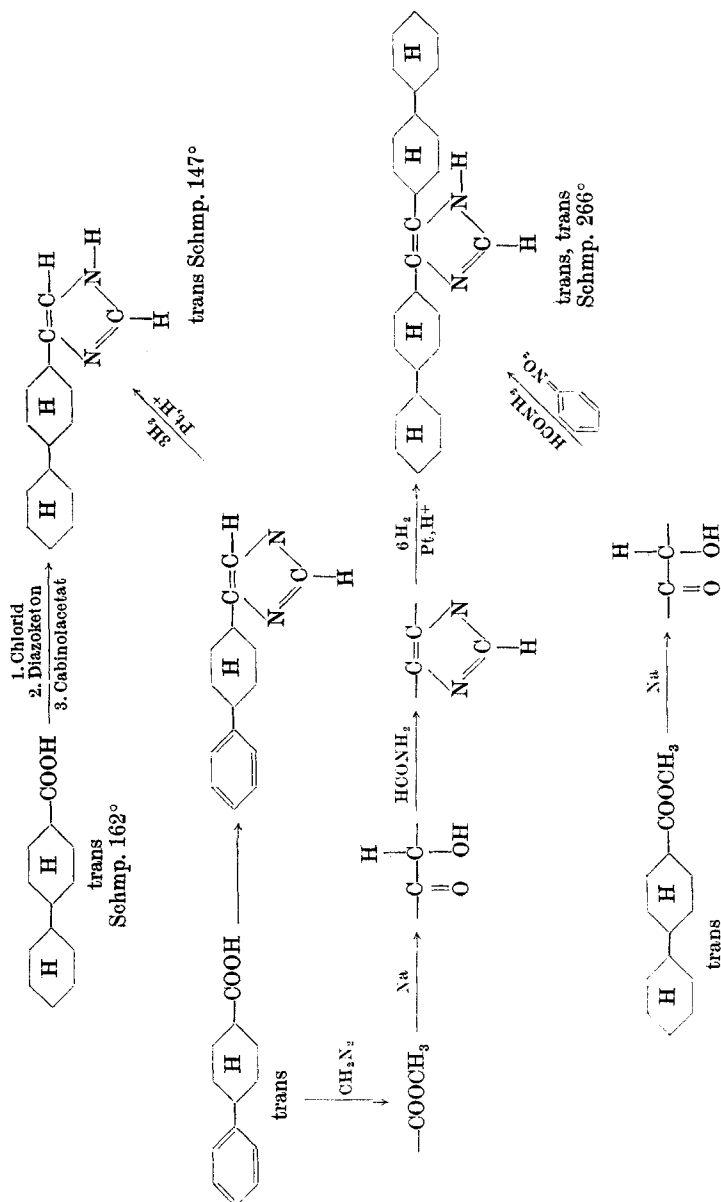
Die mehrmals umkristallisierten [Dicyclohexyl-(4)]-imidazole entsprachen in ihrem Schmelzverhalten den durch katalytische Hydrierung erhaltenen Verbindungen. Die zur Charakterisierung dargestellten Pikrate stimmten ebenfalls überein. Die Isolierung der sterisch einheitlichen trans-Form aus dem anfallenden Gemisch des 4(5)-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazols, von dem uns größere Mengen zur Verfügung standen, durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelang mit einer $\sim 12\%$ Ausbeute. Bei gewissen anderen Dicyclohexyl-Derivaten ist dieses einfache Verfahren recht brauchbar. Aus dem cis-trans-Gemisch des Amids der Dicyclohexyl-4-carbonsäure¹¹⁾ macht die Abtrennung der trans-Form keine Schwierigkeiten. Ebenso läßt sich die schwerer lösliche trans-Verbindung des Ketolacetats durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol nahezu einheitlich erhalten.

Die trans-Dicyclohexyl-4-carbonsäure vom Schmp. 162° stellt das Ausgangsmaterial dar für die Synthese der stabileren trans-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazole. Wir haben kürzlich¹¹⁾ die Bedingungen zur praktisch quantitativen Isomerisierung des cis-trans-Gemisches, wie es

¹⁰⁾ L. F. FIESER u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **70**, 3190 (1948).

¹¹⁾ H. SCHUBERT u. R. HACKEL, J. prakt. Chem. [4] **15**, 18 (1961).





nach der katalytischen Hydrierung der Diphenyl-4-carbonsäure anfällt, angegeben. Ein zweiter präparativ gangbarer Weg führt über die *trans*-4-Phenyl-cyclohexancarbonsäure, die nach B. RASSOW¹²⁾ durch Reduktion der Diphenyl-4-carbonsäure mit Na in siedendem Isoamyl-

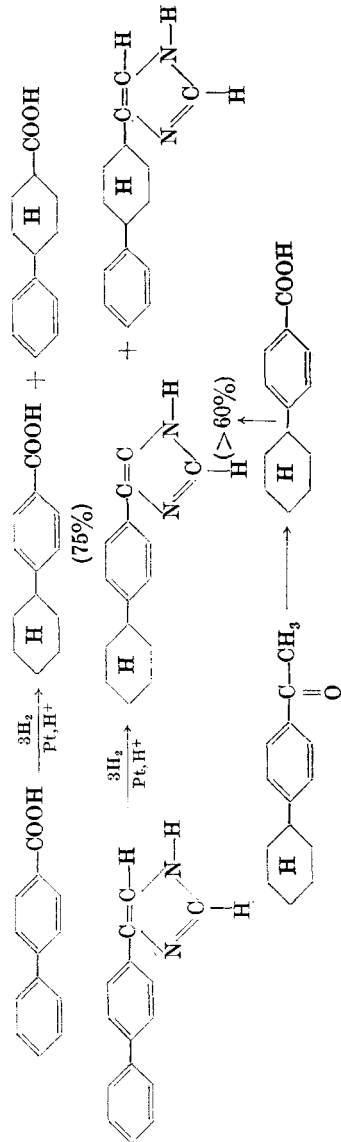
¹²⁾ B. RASSOW, Liebigs Ann. Chem. **282**, 147 (1804).

alkohol entsteht. Deren katalytische Hydrierung mit PtO_2 in saurer Lösung liefert die gewünschte trans-Carbonsäure.

Die Bereitung des Säurechlorids, die Umsetzung des Ketolacetats in stark ammoniakalischer Lösung, die mehrstündige Reaktion der Acyloine oder Diketone in siedendem Formamid bzw. siedendem Eisessig sind unumgängliche Reaktionsschritte. Von diesen läßt sich nur die Säurechloridarrstellung zur Ausschaltung von Isomerisierungsvorgängen durch mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur unter milden Bedingungen durchführen. Bei allen anderen Schritten muß eine geringe Isomerisierung in Kauf genommen werden. Nach wiederholtem Umkristallisieren liegen die Verbindungen in sterisch einheitlicher Form vor. Auch die auf zwei unabhängigen Wegen gewonnene trans,trans-Bis-Verbindung weist die sterische Einheitlichkeit des Materials aus.

J. RANEDO und A. LEON¹³⁾ haben die partielle Hydrierung der Diphenyl-4-carbonsäure versucht. Die eigenen Ergebnisse decken sich mit ihren Beobachtungen nicht. Wir konnten in sauren Hydriermedium in 75proz. Ausbeute die 4-Cyclohexylbenzoesäure neben sehr wenig 4-Phenyl-cyclohexancarbonsäure isolieren. Wird in Alkohol hydriert, dann ist der Anteil der im „inneren“ Ring hydrierten Säure etwas größer. Das 4(5)-[Diphenyl(4)]-imidazol verhält sich bei der Hydrierung recht ähnlich. Bei Abbruch nach Aufnahme von 3 Mol H_2 lassen sich zwei Verbindungen isolieren. Hauptprodukt ist das 4(5)-[Cyclohexylphenyl(4)]-imidazol.

Dieses Imidazol wurde über die 4-Cyclohexyl-benzoesäure, die durch Hypochloridoxydation des 4-Cyclohexyl-acetophenons am besten zu



¹³⁾ J. RANEDO u. A. LEON, ref. Chem. Zbl. 95 II, 769 (1924).

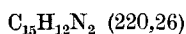
erhalten ist, synthetisiert. Vergleicht man Imidazol und Carbonsäure als Diphenylderivate bei der Hydrierung, so stellt auch beim Imidazol der äußere Benzolkern den Ort des bevorzugten Angriffs des Wasserstoffs dar.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

1. [Diphenyl-(4)]-imidazole

2-[Diphenyl-(4)]-imidazol

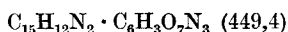
9,1 g (0,05 Mol) p-Phenylbenzaldehyd werden in 500 ml Methanol mit 5 g Glykolaldehyd, 25 g Cu-Acetat und 200 ml konz. NH_3 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 2,8 g (20% d. Th.) weißes Cu-Salz. Aus dem gelbroten H_2S -Filtrat scheidet sich die Base in bräunlichen Kristallen ab. Die beste Reinigung ist die Vakuumsublimation bei einer Badtemperatur von 220°. Aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 249 bis 250°.



gef. C 81,4 H 5,36 N 13,0

ber. C 81,79 H 5,49 N 12,72.

Pikrat aus Alkohol gelbe Säulen vom Schmp. 278–279°.

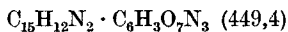


gef. N 15,78 ber. N 15,59.

4(5)-[Diphenyl-(4)]-imidazol

Aus p-Phenylbenzoyl-carbinolacetat mit Cu-Acetat, Formalin und konz. NH_3 oder aus p-Bromacetyl-diphenyl mit Formamid. Aus Chlorbenzol glänzende dünne Schuppen vom Schmp. 221–222°¹⁵⁾. (Leichte Rotfärbung beim Umkristallisieren.) Ausbeute: 67% d. Th.

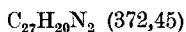
Pikrat aus Methanol rotgelbe Nadeln (inst. Modifikation) vom Schmp. 198–201°.



gef. N 15,74 ber. N 15,59.

2,4(5)-Bis-[diphenyl-(4)]-imidazol

8,3 g (0,03 Mol) p-Bromacetyl-diphenyl werden mit 10 g K-Acetat in 200 ml Methanol 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen KBr wird mit Methanol auf 1,2 l aufgefüllt und mit 5,5 g p-Phenylbenzaldehyd, 200 ml konz. NH_3 und 15 g Cu-Acetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 4,7 g (36% d. Th.) violettes Kupfersalz. Die aus dem H_2S -Filtrat kristallisierende Rohbase wird durch Vakuumsublimation gereinigt. Aus Dioxan Nadelbüschel, aus Chlorbenzol fächerartige Nadeln vom Schmp. 302–303°.



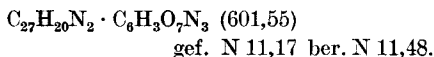
gef. C 86,01 H 5,36 N 7,52

ber. C 87,09 H 5,38 N 7,53.

¹⁴⁾ Alle Schmp. korr.

¹⁵⁾ W. LANGENBECK u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **585**, 68 (1954).

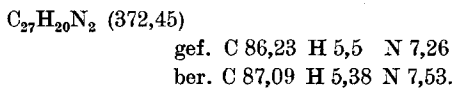
Pikrat aus Alkohol tiefgelbe Säulen vom Schmp. 290—295° (u. Zers.)



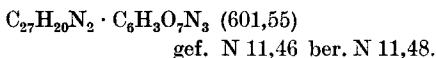
4,5-Bis[diphenyl-(4)]-imidazol

a) 10,9 g (0,03 Mol) p,p'-Diphenylbenzoin werden mit 250 ml Formamid 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Nach 15 Minuten beginnt die Abscheidung des Imidazols. Ausbeute: 7,8 g (70,5% d. Th.) Rohprodukt.

b) 1,05 g (0,003 Mol) p,p'-Diphenylbenzil werden mit 0,2 g Urotropin und 3 g NH₄-Acetat 2 Stunden in 30 ml Eisessig erhitzt. Ausbeute: 0,94 g (87% d. Th.) Rohimidazol. Aus verd. Dioxan Nadeln vom Schmp. 291—292°.



Pikrat aus Methanol goldgelbe Blättchen vom Schmp. 263—265°.

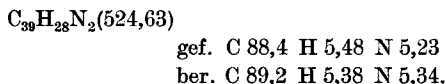


2,4,5-Tris-[diphenyl-(4)]-imidazol

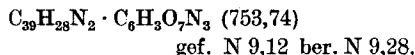
a) 7,4 g (0,02 Mol) p,p'-Diphenylbenzoin werden mit 3,8 g p-Phenylbenzaldehyd in 800 ml Methanol + 150 ml Dimethylformamid in der Hitze gelöst. Ohne Unterbrechen des Siedens wird die Lösung von 18 g Cu-Acetat und 180 ml konz. NH₃ zugetropft. Nach 1 Stunde haben sich 6,5 g (54,5% d. Th.) hellbraunes Cu-Salz abgeschieden. Dieses wird mit H₂S in siedendem verd. Dioxan zerlegt.

b) 3,62 g (0,01 Mol) p,p'-Diphenylbenzil werden mit 1,82 g p-Phenylbenzaldehyd und 6 g NH₄-Acetat in 50 ml Eisessig 2 Stunden erhitzt. Ausbeute: 4,7 g (90% d. Th.) gelbliche Rohbase.

Aus Dioxan drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 225—226° (Schmelzverhalten: 170—190° Aufschmelzen, beim Tempern bei 190° wieder Verfestigung. Bei üblicher Erhitzungsgeschwindigkeit bleibt diese gewöhnlich aus).



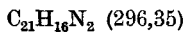
Pikrat aus Alkohol gelbes Kristallpulver vom Schmp. 288—290°.



2-[Diphenyl-(4)]-4(5)-phenyl-imidazol

4,1 g (0,03 Mol) Benzoylcarbinol werden in 700 ml Methanol mit 6 g p-Phenylbenzaldehyd, 12 g Cu-Acetat und 200 ml konz. NH₃ 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 5,4 g (50% d. Th.) rotvioletttes Cu-Salz. Dieses wird mit H₂S in 60proz. HCl-haltigen Alkohol zerlegt. Die freie Base wird durch Eingießen in NH₃ gefällt.

Aus Dioxan Prismen vom Schmp. 273—275°.



gef. C 84,7 H 5,60 N 9,20

ber. C 85,13 H 5,41 N 9,46.

Pikrat aus Alkohol feine Nadeln vom Schmp. 256—264° (u. Zers.)



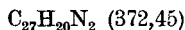
gef. N 13,04 ber. N 13,33.

2-[Diphenyl-(4)]-4,5-diphenyl-imidazol

a) 4,2 g (0,02 Mol) Benzil, 3,7 g p-Phenylbenzaldehyd und 12 g NH_4 -Acetat werden in 100 ml Eisessig 2 Stunden erhitzt. Ausbeute: 7 g (95% d. Th.) Rohimidazol.

b) 4,24 g (0,02 Mol) Benzoin werden in 200 ml Methanol mit 3,7 g p-Phenylbenzaldehyd, 9 g Cu-Acetat und 100 ml konz. NH_3 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 6 g (68% d. Th.) graues Cu-Salz. Dieses wird mit H_2S wie üblich zersetzt.

Aus Dioxan oder Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 234—235°. (Vorangehende schmelzende Umlagerung bei 229—231°.)



gef. C 86,74 H 5,25 N 7,46

ber. C 87,09 H 5,38 N 7,53.

Pikrat aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 253—256°.



gef. N 11,41 ber. N 11,48.

2-Phenyl-4(5)-[diphenyl-(4)]-imidazol

5,5 g (0,02 Mol) p-Bromacetyl-diphenyl werden nach der Umsetzung mit K-Acetat ohne Isolierung des Carbinolacetats in 700 ml Methanol mit 5 g Benzaldehyd, 18 g Cu-Acetat und 180 ml konz. NH_3 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Ausbeute: 4,2 g (53% d. Th.) dunkelbraunes Cu-Salz. Die aus der H_2S -Zerlegung gewonnene Rohbase wird durch Vakuumsublimation gereinigt.

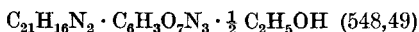
Aus Alkohol Nadeln mit Kristallalkohol. Nach dem Trocknen im Vakuum Schmp. 222—224°.



gef. C 82,87 H 5,91 N 8,59

ber. C 82,73 H 6,01 N 8,77.

Pikrat aus Alkohol gelbe Drusen vom Schmp. 233—239° (bei 100° starke Trübung durch Abgabe des Alkohols).



gef. N 12,46 ber. N 12,77.

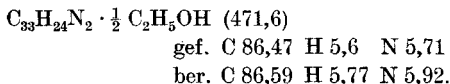
2-Phenyl-4,5-bis-[diphenyl-(4)]-imidazol

a) 14,5 g (0,04 Mol) p,p'-Diphenylbenzoin werden mit 6 g Benzaldehyd in 1 l Methanol + 250 ml Dimethylformamid gelöst. In der Siedehitze wird die Lösung von 20 g

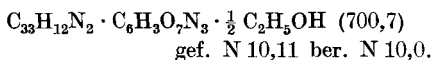
Cu-Acetat in 360 ml konz. NH_3 zugetropft. Nach 1 Stunde haben sich 5,8 g (28% d. Th.) sandfarbenes Cu-Salz abgeschieden. Dieses zeigt beim Trocknen einen Farbwechsel nach violett. Die H_2S -Zersetzung erfolgt am besten in siedendem 60proz. Dioxan. Beim Abkühlen kristallisiert das Imidazol in gelblichen Prismen.

b) 4,5 g (0,012 Mol) p,p'-Diphenylbenzil, 1,3 g Benzaldehyd werden mit 7,5 g NH_4 -Acetat 2 Stunden in 60 ml Eisessig erhitzt. Ausbeute: 5,3 g (95% d. Th.) Rohimidazol.

Aus Alkohol Prismen mit Kristallalkohol. Nach dem Trocknen im Vakuum Schmp. 208—211°.



Pikrat aus Alkohol hellgelbe Nadelbüschel vom Schmp. 247—249° (Umlagerungen und Schmelzvorgänge bei 150°, 205—230°).

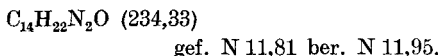


2. [Dicyclohexyl-(4)]-imidazole (Stereoisomerengemische)

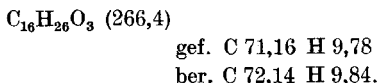
Dicyclohexyl-4-carbonsäure¹⁰): Aus Diphenyl-4-carbonsäure mit PtO_2 in Eisessig. Aus 80proz. Essigsäure derbe Kristalle vom Schmp. 72—94°. Ausbeute: 90% d. Th.

Dicyclohexyl-4-carbonsäure-chlorid: Aus vorst. Säure mit Thionylchlorid in Benzol. $\text{K}_{\text{P}18}$ 176—178°. Ausbeute: 90% d. Th.

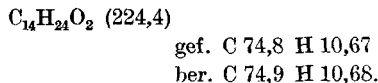
[Dicyclohexyl-(4)]-diazomethylketon: Aus vorst. Säurechlorid mit Diazomethan. Aus PAe (40—60°) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 68—92°.



[Dicyclohexyl-(4)]-acetoxyethylketon: Aus vorst. Diazoketon in Eisessig unter Zusatz von K-Acetat. Das in gelblichen Schuppen anfallende Rohprodukt schmilzt von 60—80°. Aus Alkohol feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 78—82°. Ausbeute: 73% d. Th.

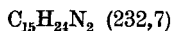


[Dicyclohexyl-(4)]-hydroxymethylketon: 1 g vorst. Ketolacetat wird in 25 ml 50proz. Alkohol mit 2 ml konz. H_2SO_4 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt. Das ausgefallene Ketol wird getrocknet und zweimal aus PAe (40 bis 60°) ausgefroren. Feine Nadeln vom Schmp. 92—99°. Ausbeute: 70% d. Th



4(5)-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazol

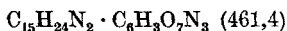
10,6 g (0,04 Mol) vorst. Ketolacetat werden in 400 ml Methanol mit 18 g Cu-Acetat, 10 ml Formalin und 200 ml konz. NH_3 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung tritt nach wenigen Minuten ein. Ausbeute: 10 g (84% d.Th.) sandfarbenes Cu-Salz. Aus dem H_2S -Filtrat kristallisieren beim Abkühlen 6 g Rohimidazol vom Schmp. 120—140°. Aus Benzol oder Chlorbenzol Kristalle vom Schmp. 134—145°.



gef. C 77,38 H 10,61 N 11,87

ber. C 77,5 H 10,34 N 12,06.

Pikrat aus Alkohol goldgelbe Nadeln oder Schuppen vom Schmp. 192—198° (Mikroschmelze bei 172—176°).



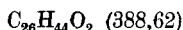
gef. N 14,87 ber. N 15,18.

4,5-Bis-[dicyclohexyl-(4)]-imidazol

Dicyclohexyl-4-carbonsäure-methylester: Aus Dicyclohexyl-4-carbonsäure mit Diazomethan. Kp_{14} 169—170°. Erstarrt in Eiskochsalzmischung. Ausbeute: 85% d. Th.

Dicyclohexyl-4-carbonsäure-äthylester: 10 g Diphenyl-4-carbonsäure-äthylester vom Schmp. 53—55° werden in 200 ml reinen Alkohol + 10 ml Eisessig mit 5 g PtO_2 (Kontaktzugabe 1 g, 2 g, 2 g) hydriert. Hydrierdauer 12 Stunden. Kp_{16} 176—178°. Der Ester ist ein farbloses dickflüssiges Öl. Ausbeute: 80—90% d. Th.

4,4'-Dicyclohexyl-dodekahydrobenzoin: 26,9 g (0,12 Mol) vorst. Methylester, gelöst in 50 ml abs. Äther werden langsam zu 6 g Na-Sand in 300 ml abs. Äther unter starkem Rühren zugetropft. Danach wird 8 Stunden im leichten Rückfluß gehalten. Der breiige, hellgelbe Kolbeninhalt wird vorsichtig mit verd. H_2SO_4 zersetzt, die gelbe Ätherschicht wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 10 g (43% d. Th.) schwach gelb gefärbtes Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol derbe Kristalle vom Schmp. 95—125°. Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Isoamyläther farblose Prismen vom Schmp. 128—142°.



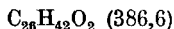
gef. C 79,1 H 10,97

ber. C 80,36 H 11,41.

(Beim Stehen der Ätherlösung während der Aufarbeitung scheiden sich farblose Kristalle ab. Aus Dioxan Schmp. 228—244° (u. Zers.)

gef. C 76,85 H 10,78.)

4,4'-Dicyclohexyl-dodekahydrobenzil: 3,9 g (0,01 Mol) vorst. Acyloin werden in 70proz. Essigsäure mit Cu-Acetat oxydiert. Reaktionszeit 2,5 Stunden. Ausbeute: 3,1 g (80% d. Th.) Aus Dioxan lange gelbe Nadeln vom Schmp. 134—142°.



gef. C 81,2 H 11,23

ber. C 80,8 H 10,95.

2,4-Dinitrophenylhydrazon aus Dioxan/Alkohol feine gelbe Nadeln vom Schmp. 190—205°.



gef. N 9,98 ber. N 9,71.

a) 3,9 g (0,01 Mol) Acyloin werden mit 70 ml Formamid + 30 ml Nitrobenzol 2 Stunden am Steigrohr erhitzt (erst in der Hitze wird das Gemisch homogen). Es wird im Vakuum stark eingeeengt, dann in konz. Ammoniak eingerührt. Ausbeute: 2,5 g (63% d. Th.) graues Rohimidazol. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol Nadeln vom Schn p 258—263° (Mikroschmelze bei 253°).

b) 1,8 g (0,005 Mol) vorst. Diketon werden mit 0,5 g Urotropin und 3 g NH_4 -Acetat in 30 ml Eisessig 2 Stunden erhitzt. Ausbeute 0,9 g (47% d. Th.).

Aus Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 257–262°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_2$ (396,64)

gef. C 81,4 H 11,3 N 7,02

ber. C 81,82 H 11,11 N 7,07.

Pikrat aus Alkohol lange gelbe Säulen vom Schmp. 235–242° (Mikroschmelze bei 223°).

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (625,4)

gef. N 11,55 ber. N 11,2.

3. trans-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazole

trans-Dicyclohexyl-4-carbonsäure: a) Durch 8stündiges Kochen des aus der Hydrierung von Diphenyl-4-carbonsäure mit PtO_2 erhaltenen Stereoisomerenmischens mit Thionylchlorid und anschließende Verseifung¹¹).

b) Aus trans-4-Phenylcyclohexancarbonsäure¹²) durch Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig. Aus PAe (40–60°) Blättchen vom Schmp. 161–162°.

Partielle Hydrierung der Diphenyl-4-carbonsäure: 5 g Säure werden in 250 ml Eisessig mit 5 g PtO_2 (Kontaktzugabe 1 g, 1 g, 3 g) hydriert. In 4,5 Stunden sind 3 Mol H_2 aufgenommen. Nach üblicher Aufarbeitung wird aus PAe (40–60°) fraktioniert kristallisiert. Man erhält 3,5 g 4-Cyclohexylbenzoesäure vom Schmp. 195–198°, daneben 0,7 g Gemisch aus 4-Cyclohexylbenzoesäure und trans-4-Phenylcyclohexancarbonsäure vom Schmp. 166–169°.

4(5)-trans-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazol

[trans-Dicyclohexyl-(4)]-diazomethylketon: 15 g trans-Dicyclohexyl-4-carbonsäure werden bei Zimmertemperatur mit 100 ml Thionylchlorid unter häufigem Umschwenken behandelt. Das Reagens wird im Vakuum abgezogen. Das rohe Säurechlorid wird in 150 ml abs. Äther gelöst und langsam zu ätherischer Diazomethanlösung unter Kühlung zugetropft. Nach 3 Stunden wird der Äther abgezogen, das feste Diazoketon aus wenig Äther umkristallisiert. Ausbeute: 7,7 g (46% d. Th.) gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 98–100°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ (234,3)

gef. C 71,78 H 9,44 N 11,91

ber. C 71,75 H 9,46 N 11,96.

[trans-Dicyclohexyl-(4)]-acetoxymethylketon: 7 g vorst. Diazoketon werden mit 2 g K-Acetat in 150 ml Eisessig bei Zimmertemperatur gelöst und 2 Tage stehen gelassen. Dann trägt man in Eiswasser ein. Das ausgefällte Ketolacetat wird aus Alkohol umkristallisiert. 4,6 g (58% d. Th.) verfilzte Nadeln vom Schmp. 81,5–82,5°.

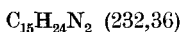
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (266,37)

gef. C 72,31 H 10,01

ber. C 72,14 H 9,84.

4 g vorst. Ketolacetat werden in 200 ml Methanol mit 70 ml konz. NH_3 , 3,5 ml Formalin und 7 g Cu-Acetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung beginnt

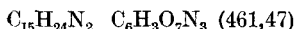
nach wenigen Minuten. Es wird abgesaugt, mit heißem Alkohol gründlich ausgewaschen und das Cu-Salz in 60proz. Alkohol mit H_2S versetzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird das gelbliche Rohimidazol zweimal aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,95 g (27% d. Th.). Verwachsene Rhomben vom Schmp. 146–147°.



gef. C 77,34 H 10,19 N 12,3

ber. C 77,53 H 10,41 N 12,06.

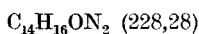
Pikrat aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Schmp. 197,5–198,5.



gef. N 15,23 ber. N 15,18.

4(5)-[trans-Phenylcyclohexyl-(4)]-imidazol

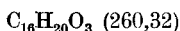
[trans-Phenylcyclohexyl-(4)]-diazomethylketon: 20 g trans-4-Phenylcyclohexancarbonsäure werden in 100 ml Äther mit 70 ml Thionylchlorid durch Schütteln bei Zimmertemperatur gelöst und 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Einengen im Vakuum wird das Säurechlorid aus Äther umkristallisiert. Ausbeute: 12,2 g (56% d. Th.) vom Schmp. 68–70°. Das Säurechlorid wird wie vorst. mit Diazomethan umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 7,5 g (70% d. Th.). Aus Äther lange grüngelbe Nadeln vom Schmp. 89–91° (u. Zers.).



gef. C 73,38 H 7,20 N 12,11

ber. C 73,65 H 7,06 N 12,27.

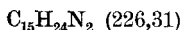
[trans-Phenylcyclohexyl-(4)]-acetoxymethylketon: 7 g vorst. Diazoketon werden wie beschrieben zum Ketolacetat umgesetzt. Ausbeute: 5,5 g (69% d. Th.). Aus Alkohol feine Nadelbüschel vom Schmp. 74–75°.



gef. C 73,36 H 7,66

ber. C 73,82 H 7,74.

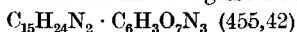
5 g vorst. Ketolacetat werden in 200 ml Methanol mit 4 ml Formalin, 70 ml konz. NH_3 und 8 g Cu-Acetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das fast weiße Cu-Salz wird mit H_2S zerlegt. Das Imidazol kristallisiert aus verd. Alkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 176–177° (Aufschmelzen bei 172°, beim Tempern bei dieser Temperatur Erstarrung zu langen Nadeln). Ausbeute: 1,7 g (39% d. Th.).



gef. C 79,47 H 8,31 N 12,31

ber. C 79,6 H 8,02 N 12,38.

Pikrat aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 202–203°.



gef. N 15,36 ber. N 15,45.

4(5)-[Cyclohexylphenyl-(4)]-imidazol

[Cyclohexylphenyl-(4)]-diazomethylketon: 20 g 4-Cyclohexylbenzoesäure werden mit 50 ml Thionylchlorid 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des über-

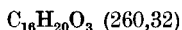
schüssigen Reagens wird mit ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Ausbeute: 18,5 g (82,5% d. Th.). Aus PAe (40–60°) gelbe Blättchen vom Schmp. 105–107° (u. Zers.)



gef. C 73,51 H 7,32 N 12,36

ber. C 73,65 H 7,06 N 12,27.

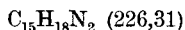
[Cyclohexylphenyl-(4)]-acetoxyethylketon: 18 g vorst. Diazoketon werden in 100 ml Eisessig portionsweise eingetragen und nach Beendigung der Gasentwicklung mit 2 g K-Acetat 1 Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in Eiswasser eingerührt. Das abgeschiedene Ketolacetat wird aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 16 g (78% d. Th.) feine Nadeln vom Schmp. 80–81°.



gef. C 73,63 H 8,06

ber. C 73,82 H 7,74.

15 g vorst. Ketolacetat werden in 400 ml Methanol mit 12 ml Formalin, 250 ml konz. NH_3 und 15 g Cu-Acetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung des rotbraunen Cu-Salzes erfolgt nach wenigen Minuten. Das nach der H_2S -Zerlegung erhaltene Rohimidazol wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 8 g (61,5% d. Th.) flache Nadeln vom Schmp. 173–174°.



gef. C 78,95 H 8,06 N 12,47

ber. C 79,6 H 8,02 N 12,38.

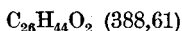
Pikrat aus verd. Alkohol goldgelbe Nadeln (Hydrat) vom Schmp. 85–95°. Nach dem Trocknen im Vakuum. Schmp. 174–175,5°.



gef. N 15,04 ber. N 15,45.

4,5-Bis-[trans-dicyclohexyl-(4)]-imidazol

trans,trans-4,4'-Dicyclohexyl-dodekahydrobenzoin: 35 g trans-Dicyclohexyl-4-carbonsäure werden mit Diazomethan verestert. Der Methyl ester wird in 90 ml abs. Äther gelöst und in 30 Minuten zu 8 g Na-Sand, vorgelegt in 100 ml abs. Äther, unter starkem Rühren zugetropft. Zur weiteren Umsetzung wird noch 10 Stunden gerührt. Das gelbe Gemisch wird in Eiswasser, das mit Äther überschichtet ist, eingerührt. Die wäßrige Phase wird mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden in üblicher Weise aufgearbeitet. Das gelbe Rohacyloin wird mehrmals aus Diisooamyläther umkristallisiert. Zur Trennung höher schmelzender Nebenprodukte wird mit PAe (40–60°) gründlich extrahiert. Ausbeute: 8,5 g (26% d. Th.) schneeweiße Blättchen vom Schmp. 146–147.



gef. C 80,47 H 11,38

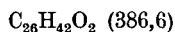
ber. C 80,35 H 11,41.

2,4-Dinitrophenylhydrazon aus Alkohol braunrote Nadeln vom Schmp. 227–228°.



gef. N 9,89 ber. N 9,85.

trans,trans-4,4'-Dicyclohexyl-dodekahydrobenzil: 3,5 g vorst. Acyloin werden mit 1 g Cu-Acetat in 70proz. Essigsäure 1 Stunde erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Diketon abgesaugt. Ausbeute: 2,6 g (74% d. Th.) aus Benzol oder Dioxan Blättchen vom Schmp. 143—144°.



gef. C 80,82 H 11,11

ber. C 80,77 H 10,95.

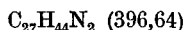
2,4-Dinitrophenylhydrazon aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 201—205°.



gef. N 10,11 ber. N 9,89.

a) 3 g vorst. Acyloin werden mit 20 ml Formamid + 10 ml Nitrobenzol 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wird im Vakuum abdestilliert. Das feste Rohimidazol wird aus verd. Dioxan unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, anschließend aus Chlorbenzol. Ausbeute: 0,9 g (29% d. Th.) vom Schmp. 265—266°.

b) 2 g vorst. Diketon werden in 25 ml Eisessig mit 3 g NH_4 -Acetat und 1 g Urotropin 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, dann in konz. NH_3 eingerührt. Nach dem Absaugen und Trocknen wird zweimal aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausbeute: 1,4 g (46% d. Th.) vom Schmp. 265—266°.



gef. C 80,98 H 10,93 N 7,01

ber. C 81,75 H 11,18 N 7,06.

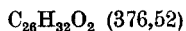
Pikrat aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 239—242°.



gef. N 10,90 ber. N 11,19.

4,5-Bis-[trans-phenylcyclohexyl-(4)]-imidazol

trans,trans-4,4'-Diphenyl-dodekahydrobenzoin: 30 g trans-4-Phenylcyclohexancarbonsäure werden mit Diazomethan verestert. Der Methylester wird mit 7 g Na-Sand wie vorst. beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeute: 8 g (29% d. Th.). Aus Diisooamyläther weiße Nadeln vom Schmp. 136—137,5°.

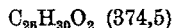


gef. C 82,5 H 8,53

ber. C 82,93 H 8,57.

trans,trans-4,4'-Diphenyl-dodekahydrobenzil: 3 g vorst. Acyloin werden mit 1 g Cu-Acetat in 70proz. Essigsäure 1 Stunde erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wird in Wasser gegossen und das Diketon abgesaugt. Ausbeute: 2,5 g (72% d. Th.).

Aus Benzol oder Dioxan tiefgelbe Nadeln vom Schmp. 159—162°.



gef. C 83,05 H 8,12

ber. C 83,38 H 8,08.

a) 3 g vorst. Acyloin werden mit 150 ml Formamid 2 Stunden am Steigrohr erhitzt. Nach dem Abdestillieren im Vakuum wird das feste Rohimidazol aus verd. Dioxan, dann

aus Chlorbenzol umkristallisiert. Ausbeute: 0,7 g (25% d. Th.) Nadeln vom Schmp. 249–250°.

b) 2 g vorst. Diketon werden in 40 ml Eisesig mit 3,5 g NH_4 -Acetat und 1,4 g Urotropin 2 Stunden erhitzt. Ausbeute: 1,1 g (54% d. Th.).

Aus Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 249–250°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (384,54)

gef. C 84,83 H 8,29 N 7,44

ber. C 84,33 H 8,38 N 7,29.

Pikrat aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 242–244°.

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ (613,65)

gef. N 11,52 ber. N 11,41.

4-Cyclohexylbenzoesäure-methylester: Aus 4-Cyclohexylbenzoesäure mit Diazomethan: Aus Methanol Blättchen vom Schmp. 47–48°. Ausbeute: 90% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218,28)

gef. C 76,94 H 8,26

ber. C 77,03 H 8,31.

4,4'-Dicyclohexyl-benzil: 30 g vorst. Ester werden mit 7 g Na-Sand in abs. Äther wie vorst. beschrieben zum Acyloin umgesetzt. Das rötlichgelbe feste Acyloin (2 g Rohprodukt) wird in 70proz. Essigsäure mit 1 g Cu-Acetat zum Diketon oxydiert. Ausbeute: 0,95 g (3,7% d. Th.).

Aus Dioxan gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 164,5–166°.

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (374,5)

gef. C 83,22 H 8,15

ber. C 83,38 H 8,08.

Katalytische Hydrierung des 4(5)-trans-[Phenylcyclohexyl-(4)]-imidazols: 1 g Imidazol wird in 50 ml Eisessig + 50 ml 50proz. H_2SO_4 gelöst und mit 1,2 g PtO_2 hydriert. Nach 2 Stunden sind bei $t = 21^\circ$ und 764 mm Hg 565 ml H_2 (theoret. Menge 563 ml) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird unter guter Kühlung in konz. NH_3 eingerührt. Das ausgefällte Imidazol wird aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 146 bis 147°. Misch-Schmp. mit 4(5)-trans-[Dicyclohexyl-(4)]-imidazol ohne Depression.

Katalytische Hydrierung des 4,5-Bis-[trans-phenylcyclohexyl-(4)]-imidazols: 1 g Imidazol wird mit 1,5 g PtO_2 wie vorst. hydriert. Nach 2 Stunden sind bei $t = 21^\circ$ und 756 mm Hg 692 ml (theoret. Menge 687 ml) H_2 aufgenommen. Aufarbeitung wie vorstehend. Aus Chlorbenzol Nadeln vom Schmp. 265–266°. Misch-Schmp. mit 4,5-Bis-[trans-dicyclohexyl-(4)]-imidazol ohne Depression.

Partielle Hydrierung des 4(5)-[Diphenyl(4)]-imidazols:

a) 4 g Imidazol werden in 75 ml Eisessig + 75 ml 50proz. H_2SO_4 gelöst und mit 2 g PtO_2 hydriert. Nach 3 Stunden sind bei $t = 20^\circ$ und 764 mm Hg 1740 ml H_2 (theoret. Menge für 3 Doppelbindungen 1734 ml) aufgenommen. Aufarbeitung wie vorstehend. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol werden 2 g (50% d. Th.) 4(5)-[Cyclohexylphenyl-(4)]-imidazol vom Schmp. 170–174° erhalten.

b) 3 g Imidazol werden in 100 ml reinem Alkohol mit 5 g Ni–Mg-Mischoxalat-Katalysator¹⁶⁾ 5 Stunden bei 160° und 100 atü hydriert. Das Hydrierungsprodukt fällt als

¹⁶⁾ W. LANGENBECK u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953); **281**, 90 (1955).

Sirup an. Mit Pikrinsäure werden daraus 3,8 g (61% d. Th.) Pikrat des 4(5)-[Cyclohexylphenyl-(4)]-imidazols (Misch-Schmp. ohne Depression) gefällt.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Halle (Saale), Institut für organische Chemie der Martin-Luther-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1961.