

Synthesen konjugierter Imidazole

Von GÜNTHER DREFAHL und WERNER SCHMERMER

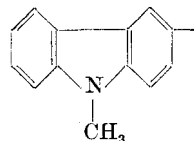
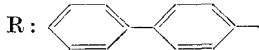
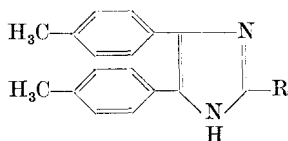
Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

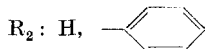
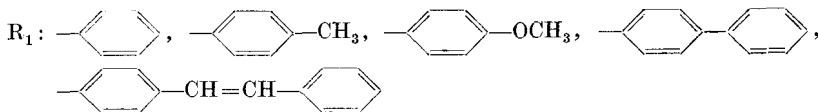
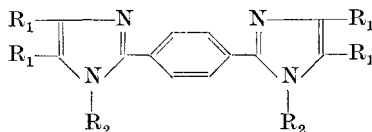
Es werden die Darstellungsverfahren verschiedener Aryl-, Aryl-äthylen-imidazole sowie von Bis-[aryl-imidazolyl-(2)]-benzolen beschrieben und ihr spektrales Verhalten diskutiert.

Zur Prüfung auf ihre Verwendbarkeit als Szintillatorsubstanzen und optische Aufheller wurden 3 Gruppen von Imidazolderivaten dargestellt.

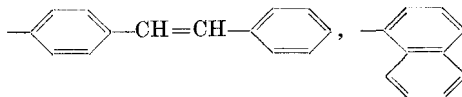
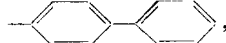
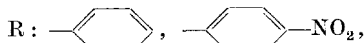
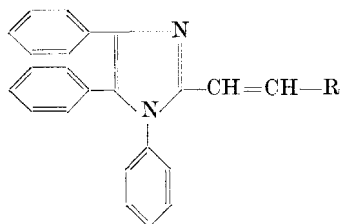
I. 4,5-Di-p-tolyl-2-aryl-imidazole



II. 1,4-Bis-[aryl-imidazolyl-(2)]-benzole



III. 1-[1,4,5-Triphenyl-imidazolyl-(2)]-2-[aryl]-äthylene



Die von G. DREFAHL und H. HERMA¹⁾ beschriebenen Stilbenyl-imidazole zeigen in Lösung schon bei Anregung durch diffuses Tageslicht eine sehr starke Fluoreszenz, ebenso die von H. SCHUBERT, H. TAUBERT und G. JAENECKE²⁾ beschriebenen Biphenyl-(4)-imidazole. Ein ähnliches Verhalten war somit auch von den von uns dargestellten Imidazolen zu erwarten.

Erst in allerjüngster Zeit wurden substituierte Imidazole auf ihre Verwendbarkeit als Szintillatorsubstanzen oder optische Aufheller geprüft. V. KALOVOV, L. BOMER und S. ROBEV³⁾ führten Szintillationsmessungen mit 2,4,5-Triphenylimidazol und 2,4,5-Tri-p-tolyl-imidazol durch. In Patenten wird die Verwendung von 2,4,5-Triphenylimidazol und 2-Aryläthylen-imidazolen als optische Aufheller erwähnt und ihre Herstellung mitgeteilt⁴⁾⁵⁾. Die Synthese der beiden ersten Gruppen I und II erfolgt mit bekannter Methodik⁶⁾ durch Kondensation des entsprechenden 1,2-Diketons mit dem entsprechenden Arylaldehyd bzw. Terephthaldialdehyd und Ammoniumacetat in Eisessig. Die Zugabe von Anilin neben Ammoniumacetat bei der Kondensation führt bekanntlich zu N-Phenylimidazolen. Der Versuch, bei der Darstellung der Bis-[aryl-imidazolyl-(2)]-2-[aryl]-äthylene III konnten auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. Durch Bromierung mit N-Brom-succinimid erhält man aus 1,4,5-Triphenyl-2-methyl-imidazol neben harzigen Produkten das gewünschte 1,4,5-Triphenyl-2-brommethyl-imidazol. Dieses wird ohne vorherige Isolierung mit Triphenylphosphin zum Phosphoniumsalz umgesetzt, welches mit den entsprechenden Aldehyden die WITTIG-Reaktion eingeht. Die Äthylenverbindungen entstehen in 45–64-proz. Ausbeute. Sie ließen sich vorteilhaft auch durch Kondensation des 1,4,5-Triphenyl-2-methylimidazols mit den entsprechenden Aldehyden in Acetanhydrid gewinnen. Eine befriedigende Ausbeute erhält man dabei jedoch erst, wenn man die Reaktion im Bombenrohr durchführt. In jüngster Zeit sind auf ähnlichem Wege eine Reihe von Aldehyden mit 2-Methylimidazol zur Reaktion gebracht worden⁴⁾.

Die UV-Spektren der vorstehend angeführten Imidazole wurden in Dioxan mit einem „Uvispek“-Spektralphotometer aufgenommen.

1) G. DREFAHL u. H. HERMA, Chem. Ber. **93**, 486 (1960).

2) H. SCHUBERT, H. TAUBERT u. G. JAENECKE, J. prakt. Chem. **15**, 86 (1962).

3) V. KALOVOV, L. BOMER u. S. ROBEV, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. **15**, 167 (1962).

4) US. 3.030.224, April 1962; C. A. **57**, 2462.

5) US. 3.050.5, August 1962; C. A. **57**, 15120.

6) D. DAVIDSON, M. WEISS u. M. JELLING, J. org. Chemistry **2**, 328 (1938).

Übersicht über die dargestellten Imidazole

		Farbe	Schmp. °C	fest	Fluoreszenz in Dioxan
I	4,5-Di-p-tolyl-2-[biphenyl-(4)]-imidazol	farblos	256°	blau	blauviolett
II	4,5-Di-p-tolyl-2-[N-methyl-carbazolyl-(3)]-imidazol	farblos	353—354° (Zers.)	blau	blau (im UV)
III	1,4-Bis-[4,5-diphenylimidazolyl-(2)]-benzol ⁷⁾	gelb	410—412° (Zers.)	—	blauviolett
IV	1,4-Bis-[4,5-di-(biphenyl)-(4)]-imidazolyl-(2)]-benzol	gelbgrün	350—352° (Zers.)	hellgrün	blau
V	1,4-Bis-[4,5-di-(4-styrylphenyl (1))-imidazolyl-(2)]-benzol	chromgelb	319—320° (Zers.)	—	blaugrün
VI	1,4-Bis-[1,4,5-triphenylimidazolyl-(2)]-benzol	schwach gelb	388—390° (Zers.)	—	blau (im UV)
VII	1,4-Bis-[1-phenyl-4,5-di-p-tolyl-imidazolyl-(2)]-benzol	gelborange	314—315°	blaugrün	blauviolett
VIII	1,4-Bis-[1-phenyl-4,5-di-p-methoxyphenylimidazolyl-(2)]-benzol	gelb	312—314° (Zers.)	gelbgrün	blauviolett
IX	1,4,5-Triphenyl-2-styryl-imidazol	farblos	211—212°	hellblau	blauviolett
X	1,4,5-Triphenyl-2-p-nitrostyryl-imidazol	rotorange	242—244°	rotorange	gelb
XI	1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[biphenyl-(4)]-äthylen	schwach gelb	255—256°	blau	blau
XII	1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[stilbenyl-(4)]-äthylen	gelb	265—266°	gelbgrün	blaugrün
XIII	1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen	tiefgelb	236—237°	gelb	blaugrün

⁷⁾ S. KORI u. S. NARISAWA, C. A. 59, 1621 (1963).

Eine Betrachtung der Kalottenmodelle zeigt, daß die Substituenten in 4,5-Stellung sterisch behindert sind. Das führt zu einer Beeinträchtigung der Resonanz, da nur einer der beiden Substituenten in 4,5-Stellung koplanar zum Fünfring vorliegen kann.

Aus der Abb. 1 ersieht man, daß der Ersatz der beiden Phenylreste in 4,5-Stellung durch Biphenylreste eine verhältnismäßig geringe bathochrome Verschiebung der Hauptbande zur Folge hat. Der Ersatz durch Stilbenreste zeigt die zu erwartende bathochrome Verschiebung.

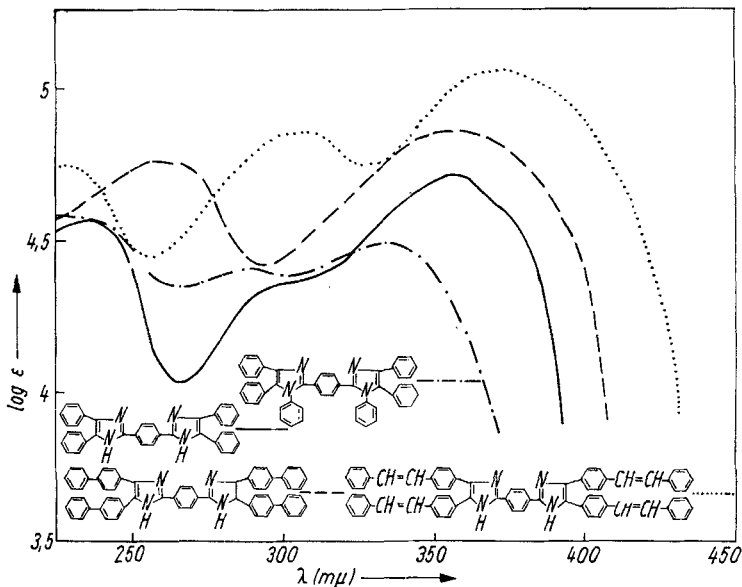


Abb. 1. UV-Spektren von 1,4-Bis-[4,5-diphenylimidazolyl-(2)]-benzol, 1,4-Bis-[1,4,5-triphenylimidazolyl-(2)]-benzol, 1,4-Bis-[4,5-di-(biphenyl(4))-imidazolyl-(2)]-benzol, 1,4-Bis-[4,5-di-(4-styrylphenyl(1))-imidazolyl-(2)]-benzol in Dioxan

Die Substitution des Iminowasserstoffs durch einen Phenylrest hat weitere sterische Hinderung zur Folge, was sich in einer Verringerung der Extinktion und einer hypsochromen Verschiebung der Hauptbande äußert (Abb. 1). Die Substituenten in 2-Stellung haben einen dominierenden Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Bei Verlängerung der konjugierten Seitenkette bzw. Ersatz von Benzolkernen durch höhere Aromaten (Biphenyl, Naphthalin) erfolgt eine Erhöhung der Extinktion und eine bathochrome Verschiebung der Hauptbanden (Abb. 2).

Das Spektrum des 4,5-Di-p-tolyl-2-[N-methylcarbazolyl-(3)]-imidazols entspricht etwa dem des 4,5-Di-p-tolyl-2-phenylimidazols, da sich die Kon-

jugation bei einem 3-substituierten N-Methylcarbazol praktisch nur über den einen kondensierten Benzolkern erstreckt.

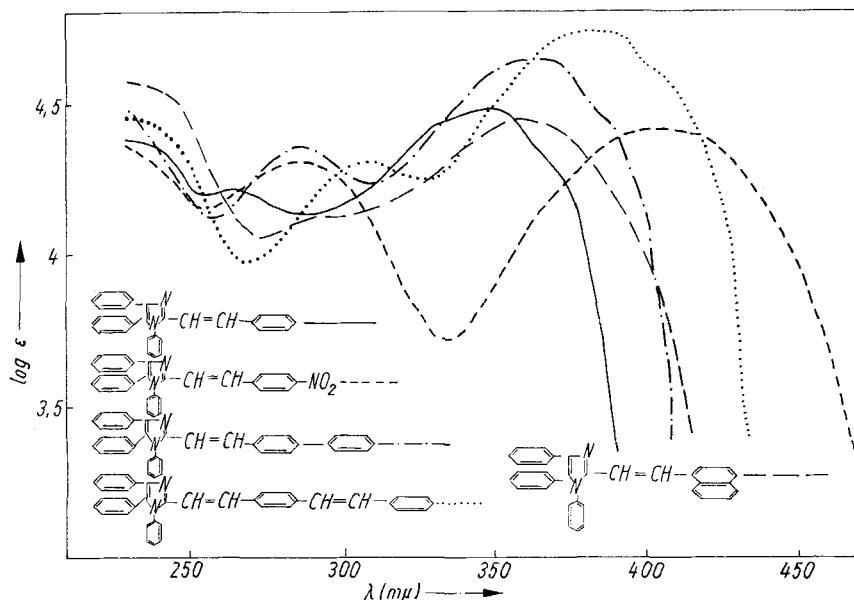


Abb. 2. UV-Spektren von 1,4,5-Triphenyl-2-styryl-imidazol, 1,4,5-Triphenyl-2-p-nitrostyryl-imidazol, 1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[biphenyl-(4)]-äthylen, 1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[stilbenyl-(4)]-äthylen, 1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-naphthyl-(1)]-äthylen in Dioxan

Beschreibung der Versuche

4,5-Di-p-tolyl-2-[biphenyl-(4)]-imidazol

4 g Toluol, 2,8 g Biphenyl-4-aldehyd und 10 g Ammoniumacetat werden in 150 cm³ absol. Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten bis zur Trübung mit Wasser versetzt und ammoniakalisch gemacht. Die abgeschiedenen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wird mehrmals aus Benzol umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 256°; Ausbeute 82% d. Th.

UV-Absorptionsmaximum: 334 mμ (log ε = 4,54)

C₂₆H₂₄N₂

(400,5) ber.: C 86,96; H 6,04; N 6,99;

gef.: C 86,66; H 5,99; N 6,67.

4,5-Di-tolyl-2-[N-methyl-carbazolyl-(3)]-imidazol

4 g Toluol, 3,5 g N-Methylcarbazol-3-aldehyd und 10 g Ammoniumacetat werden wie vorstehend umgesetzt. Das getrocknete Rohprodukt wird mehrmals aus Pyridin umkristallisiert.

Farblose Nadeln vom Schmp. 353–354° (Zers.); Ausbeute 75% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 310 m μ ($\log \epsilon = 4,64$)

242 m μ ($\log \epsilon = 4,67$).

C₂₀H₂₅N₃

(427,55) ber.: C 84,28; H 5,89; N 9,83;

gef.: C 84,42; H 5,83; N 10,02.

1,4-Bis-[4,5-diphenylimidazolyl-(2)]-benzol

1 g Terephthaldialdehyd, 3,14 g Benzil und 8 g Ammoniumacetat werden in 200 cm³ absol. Eisessig 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wird nach dem Erkalten mit 100 cm³ Wasser verdünnt und ammoniakalisch gemacht. Die abgeschiedenen gelben Flocken werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Verbindung wird einmal aus Pyridin umkristallisiert, dann bei 0,05 Torr und 400–405° sublimiert und nochmals aus Pyridin umkristallisiert.

Gelbe Nadelchen vom Schmp. 410–412° (Zers.); Ausbeute 80% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 360 m μ ($\log \epsilon = 4,69$)

238 m μ ($\log \epsilon = 4,52$)

C₃₆H₂₆N₄

(514,6) ber.: C 84,01; H 5,09; N 10,88;

gef.: C 84,21; H 5,25; N 10,92.

1,4-Bis-[1,4,5-triphenylimidazolyl-(2)]-benzol

1 g Terephthaldialdehyd, 3,14 g Benzil, 3,3 g Ammoniumacetat und 3 g Anilin werden in 200 cm³ absol. Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei bildet sich nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag. Die Reaktionslösung wird wie vorstehend aufgearbeitet. Das getrocknete Rohprodukt wird einmal aus Nitrobenzol umkristallisiert, dann bei 0,05 Torr und 380° sublimiert und nochmals aus Nitrobenzol umkristallisiert.

Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 388–390° (Zers.); Ausbeute 60% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 337 m μ ($\log \epsilon = 4,49$)

290 m μ ($\log \epsilon = 4,40$).

C₄₈H₃₄N₄

(666,8) ber.: C 86,46; H 5,14; N 8,40;

gef.: C 86,25; H 5,41; N 8,55.

1,4-Bis-[1-phenyl-4,5-di-p-tolyylimidazolyl-(2)]-benzol

1 g Terephthaldialdehyd, 3,6 g Tolil, 3,3 g Ammoniumacetat und 3 g Anilin werden wie vorstehend umgesetzt. Das getrocknete Rohprodukt wird mehrmals aus Nitromethan umkristallisiert.

Gelborange Nadelchen vom Schmp. 314–315° (Zers.); Ausbeute 62% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 342 m μ ($\log \epsilon = 4,54$)

295 m μ ($\log \epsilon = 4,48$).

C₅₂H₄₂N₄

(722,9) ber.: C 86,39; H 5,85; N 7,75;

gef.: C 86,59; H 6,05; N 7,62.

1,4-Bis-[1-phenyl-4,5-di-p-methoxyphenylimidazolyl-(2)]-benzol

1 g Terephthaldialdehyd, 4,2 g Anisil, 3,3 g Ammoniumacetat und 3 g Anilin werden wie vorstehend umgesetzt. Das Rohprodukt wird mehrmals aus Nitromethan umkristallisiert.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 312–314° (Zers.); Ausbeute 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 347 m μ (log ϵ = 4,49)
 289 m μ (log ϵ = 4,54)
 229 m μ (log ϵ = 4,67).

C₅₂H₄₂N₄O₄ (786,9) ber.: C 79,36; H 5,39; N 7,12;
 gef.: C 79,57; H 5,60; N 7,28.

1,4-Bis-[4,5-di-(biphenyl)-(4))-imidazolyl-(2)]-benzol

2 g Terephthaldialdehyd, 5,4 g 4,4'-Diphenylbenzil und 15 g Ammoniumacetat werden wie vorstehend umgesetzt. Das getrocknete Rohprodukt wird einmal aus Xylol und noch mehrmals aus Pyridin umkristallisiert.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 350—352° (Zers.); Ausbeute 48% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 361 m μ (log ϵ = 4,85)
 264 m μ (log ϵ = 4,74).

C₆₀H₄₂N₄ (819,0) ber.: C 87,99; H 5,17; N 6,84;
 gef.: C 88,14; H 5,33; N 7,11.

1,4-Bis-[4,5-di-(4-styryl-phenyl)-(1))-imidazolyl-(2)]benzol

4,5 g 4,4'-Distyrylbenzil, 0,73 g Terephthaldialdehyd und 7 g Ammoniumacetat werden in 500 cm³ absol. Eisessig 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei bildet sich ein gelber Niederschlag, der nach dem Erkalten abgesaugt wird und mehrmals aus Dimethylformamid umkristallisiert wird.

Gelbe Nadelchen vom Schmp. 319—320°; Ausbeute 45% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 375 m μ (log ϵ = 5,06)
 309 m μ (log ϵ = 4,86).

C₆₈H₅₀N₄ (923,2) ber.: C 88,47; H 5,46; N 6,07;
 gef.: C 88,05; H 5,40; N 5,80.

Terephthaldialdehyd-di-(4-styryl-anil)

1 g Terephthaldialdehyd und 2,9 g 4-Aminostilben werden in 50 cm³ Eisessig 30 Minuten gekocht. Die abgeschiedene Verbindung wird abgesaugt und aus Nitrobenzol umkristallisiert.

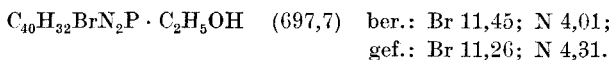
Gelbe Blättchen vom Schmp. 338° (sintert vorher bei 316°).

C₃₆H₂₈N₂ (488,6) ber.: C 88,49; H 5,75; N 5,74;
 gef.: C 88,21; H 5,78; N 6,13.

Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methyl-imidazol]-phosphoniumbromid

10 g 1,4,5-Triphenyl-2-methylimidazol, 6 g N-Bromsuccinimid und 0,1 g frisches Benzoylperoxyd werden in 100 cm³ absol. Tetrachlorkohlenstoff 30 Minuten im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit tritt Rotfärbung auf und es bilden sich Verharzungsprodukte, die sich zusammen mit dem Succinimid an der Oberfläche ansammeln. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung abgekühlt und filtriert. Das 1,4,5-Triphenyl-2-brommethylimidazol wird nicht isoliert. Zu dieser Lösung gibt man 8 g Triphenylphosphin, erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbad und läßt über Nacht stehen. Das abgeschiedene Phosphoniumsalz wird abgesaugt und mit absol. Tetrachlorkohlenstoff und Äther gewaschen. Es wird durch mehrmaliges Umfällen aus Alkohol/Äther gereinigt. Das Phos-

phoniumsalz kristallisiert dabei mit einem Mol Kristallalkohol in weißen Blättchen. Es beginnt bei etwa 155° zu schmelzen, wird bei 190° wieder fest und schmilzt nochmals bei 249 bis 250°. Ausbeute 30% d. Th.



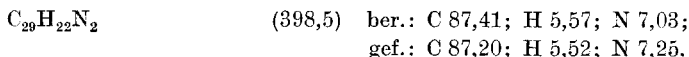
1,4,5-Triphenyl-2-styryl-imidazol

Nach WITTIG: 2 g Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methylimidazol]-phosphoniumbromid und 1 g Benzaldehyd werden in 70 cm³ absol. Alkohol unter Erwärmen gelöst. Dazu gibt man unter Argon 6,5 cm³ einer 0,4 m Natriumäthylatlösung. Die gelbe Lösung läßt man über Nacht im Eisschrank stehen und saugt die abgeschiedenen gelben Kristalle ab, wäscht mit eiskaltem Alkohol und kristallisiert aus Alkohol um. Dann wird in heißem Benzol an Aluminiumoxyd chromatographiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 211–212°; Ausbeute 53% d. Th.

Durch Kondensation: 7,5 g 1,4,5-Triphenyl-2-methylimidazol, 5 cm³ Benzaldehyd und 10 cm³ Acetanhydrid werden im Bombenrohr 10 Stunden auf 210–215° erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert das 1,4,5-Triphenyl-2-styryl-imidazol aus. Man spült den Kristallbrei mit Alkohol aus dem Bombenrohr heraus, wäscht mit Alkohol und kristallisiert mehrmals aus Alkohol um.

Gelbliche Nadeln vom Schmp. 210–211°, Ausbeute 65% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: 352 m μ (log ϵ = 4,47)
266 m μ (log ϵ = 4,23).



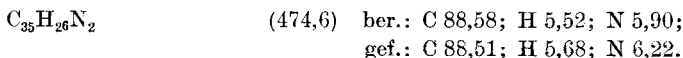
1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[biphenyl-(2)]-äthylen

Nach WITTIG: 2 g Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methylimidazol]-phosphoniumbromid und 1 g Biphenyl-4-aldehyd werden in 100 cm³ absol. Alkohol gelöst und mit 6,5 cm³ einer 0,4 m Natriumäthylatlösung versetzt. Dabei bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Nach einiger Zeit wird abgesaugt und aus Alkohol oder Essigester umkristallisiert. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 255–256°; Ausbeute 55% d. Th.

Durch Kondensation: 7,5 g 1,4,5-Triphenyl-2-methylimidazol, 4,5-Biphenyl-4-aldehyd und 15 cm³ Acetanhydrid werden im Bombenrohr 10 Stunden auf 210–215° erhitzt. Der Kristallbrei wird mit Alkohol aus dem Bombenrohr herausgespült, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Dann wird mehrmals aus Essigester umkristallisiert.

Gelbe Nadelchen vom Schmp. 255°; Ausbeute 48%.

UV-Absorptionsmaxima: 365 m η (log ϵ = 4,62)
289 m μ log ϵ = 4,36).



1,4,5-Triphenyl-2-p-nitrostyryl-imidazol

3 g Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methylimidazol]-phosphoniumbromid und 0,7 g p-Nitrobenzaldehyd werden unter Erwärmen in 100 cm³ absol. Alkohol gelöst und mit 10 cm³ einer 0,5 m Natriumäthylatlösung versetzt. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen, saugt ab und kristallisiert mehrmals aus n-Butanol um.

Rotorange Nadeln vom Schmp. 242–244°; Ausbeute 65%.

UV-Absorptionsmaxima: 405 m μ (log ϵ = 4,39)

286 m μ (log ϵ = 4,28).

C₂₉H₂₁N₃O₂ (443,5) ber.: C 78,53; H 4,77; N 9,48;
gef.: C 78,39; H 4,88; N 9,59.

1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[stilbenyl-(4)]-äthylen

3 g Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methylimidazol]-phosphoniumbromid und 0,95 g Stilben-4-aldehyd werden in 100 cm³ absol. Alkohol gelöst und mit 10 cm³ einer 0,5 m Natriumäthylatlösung versetzt. Nach einiger Zeit bildet sich ein gelber Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Es wird mehrmals aus n-Butanol umkristallisiert.

Gelbe Kristalle vom Schmp. 265–266°; Ausbeute 41%

UV-Absorptionsmaxima: 387 m μ (log ϵ = 4,71)

309 m μ (log ϵ = 4,30)

C₃₇H₂₈N₂ (500,65) ber.: C 88,77; H 5,64; N 5,59;
gef.: C 88,63; H 5,76; N 5,85.

1-[1,4,5-Triphenylimidazolyl-(2)]-2-[naphthyl-(1)]-äthylen

2 g Triphenyl-[1,4,5-triphenyl-2-methylimidazol]-phosphoniumbromid und 1,5 g α -Naphthaldehyd werden in 70 cm³ absol. Alkohol gelöst und mit 6,5 cm³ einer 0,5 m Natriumäthylatlösung versetzt. Man läßt über Nacht stehen, saugt die Kristalle ab und kristallisiert mehrmals aus Alkohol um.

Gelbe Nadeln vom Schmp. 236–237°; Ausbeute 55%.

UV-Absorptionsmaximum: 363 m μ (log ϵ = 4,42)

C₃₃H₂₄N₂ (448,6) ber.: C 88,36; H 5,39; N 6,25;
gef.: C 88,46; H 5,86; N 6,50.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1963.