

Polymerisationsfähige und polymere Verbindungen. V¹⁾

Über polymerisationsfähige fluoreszierende Heterocyclen

VON GÜNTHER DREFAHL UND KLAUS WINNEFELD

Inhaltsübersicht

Es werden die Darstellungen von polymerisationsfähigen Imidazolen und eines Chin-oxalinderivates beschrieben und ihre UV-Spektren angegeben.

Für Szintillationszähler kommen Derivate des Imidazols, Oxazols, Oxadiazols, Pyrazolins²⁾ usw. zur Anwendung. Es werden feste oder flüssige Lösungen dieser Substanzen benutzt.

Bei der Herstellung von Plast-Szintillatoren liegt es nahe, die heterocyclische Verbindung direkt in das Gerüst des polymeren Körpers einzubauen. Das kann u. a. durch Copolymerisation eines heterocyclischen Systems, das eine polymerisationsfähige Gruppe trägt, mit anderen Monomeren erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden von uns folgende Imidazole (I–X) sowie das 2,3-Di-(4-Vinylphenyl)-chinoxalin (XI) synthetisiert.

Verbindungen mit Allylgruppen (Typ 1) polymerisieren vorwiegend nur mit anderen Monomeren zusammen, während eine Homopolymerisation vielfach erschwert ist³⁾.

Die Darstellung der Heterocyclen erfolgt nach bekannten Verfahren. Mit Hilfe der Methode von D. DAVIDSON und Mitarb.⁴⁾ werden die Imidazole des Typs 1 und 3 gewonnen. Für die Synthese der vinylphenyl-substituierten Derivate empfiehlt es sich, ein unter mildereren Bedingungen verlaufendes Verfahren nach R. WEIDENHAGEN und Mitarb.⁵⁾ zu wählen, um die Bildung

¹⁾ IV. Mittel.: G. DREFAHL, H. H. HÖRHOUD u. H. BRETSCHNEIDER, J. prakt. Chem. **25**, 133 (1964).

²⁾ ST. R. SANDLER u. K. C. TSOU, J. chem. Physics **39**, 1062–1067 (1963).

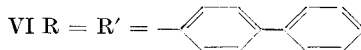
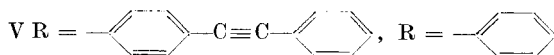
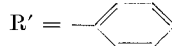
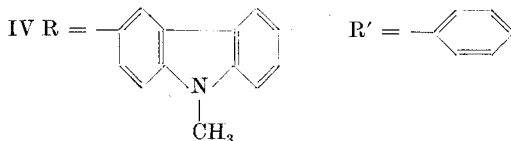
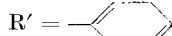
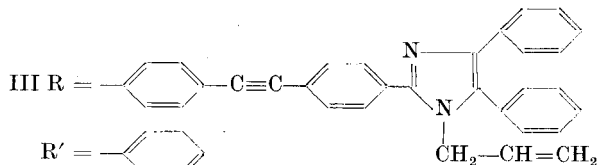
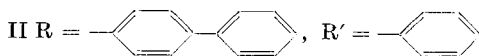
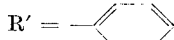
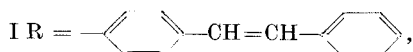
³⁾ B. VOLLMERT, Grundriß d. makromol. Chemie, S. 90, Berlin, Springer 1962; G. TAKAHASHI, Chem. High. Polymers [Tokyo] **14**, 151 (1957); G. B. BUTLER, R. J. ANGELO u. A. CRAWSHAW, US-Pat. 2926161, Chem. Abstr. **54**, 13743h (1960).

⁴⁾ D. DAVIDSON, M. WEISS u. M. JELLING, J. org. Chemistry **2**, 319 (1938).

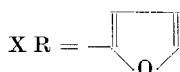
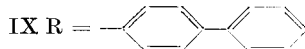
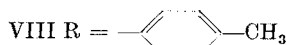
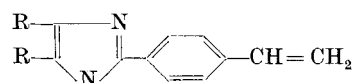
⁵⁾ R. WEIDENHAGEN, R. HERRMANN u. H. WEGNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 574 (1937).

Imidazole:

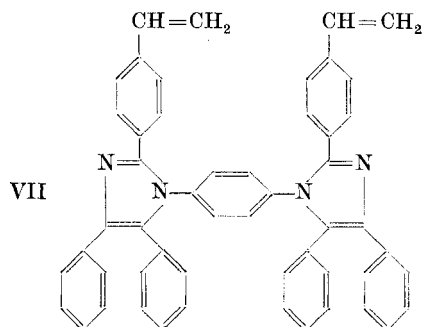
Typ 1



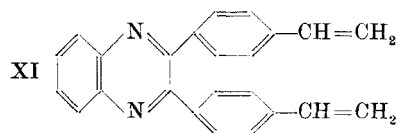
Typ 2



Typ 3



Chinoxalin:



polymerer Anteile weitgehend zu unterbinden. Nach DAVIDSON werden 1, 2-Diketone mit einem Aldehyd in Gegenwart von Ammoniumacetat und einem primären Amin in absolutem Eisessig kondensiert. Benzoinen und Aldehyde können nach WEIDENHAGEN in ammoniakalischem wäßrigem Alkohol mit Kupfersulfat zum Kupfersalz des entsprechenden Imidazols umgesetzt werden. Kürzere Reaktionszeiten und tiefere Temperaturen verhindern eine Polymerisation der gebildeten Monomeren.

Die Darstellung des Chinoxalinderivates erfolgt durch Carbonylolefinierung nach WITTIG. Als Ausgangsprodukt wird 2, 3-Di-(p-tolyl)-chinoxalin verwendet, das durch Bromierung mit NBS in die Dibrommethylverbindung überführt wird. Der Umsatz mit Triphenylphosphin ergibt ein Diphosphoniumsalz, welches mit Formaldehyd in absolutem Alkohol zur Reaktion gebracht wird.

Die Reinigung der Substanzen für Szintillationsmessungen muß sehr sorgfältig ausgeführt werden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren werden die Imidazole in optisch reinen Lösungsmitteln an Aluminiumoxid wiederholt chromatographiert. Die Chromatographiesäule muß vor direkter Lichtwirkung geschützt werden, da sonst eine Verfärbung der Substanzen zu beobachten ist. Die Reinheit der Verbindungen wird durch Aufnahme der IR-Spektren nach jeder Reinigungsoperation und mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie geprüft. Die Substanzen, die eine Vinylgruppe tragen, zeigen im IR-Spektrum die charakteristischen Banden der Vinylgruppe.

UV-Absorptionsspektren

Die Imidazolderivate zeigen im Bereich von 240–350 $m\mu$ zwei Absorptionsmaxima. Eine Veränderung der Reste R in 4- und 5-Stellung des Imidazolsystems hat, wie schon früher festgestellt⁶⁾, infolge sterischer Hinderung keine wesentliche Änderung der Lage des Hauptabsorptionsmaximums zur Folge. Deutlich ist dies an den 2-(4-Vinylphenyl)-4, 5-diaryl-imidazolen (VIII–X) zu erkennen, deren Hauptmaxima bei 335–340 $m\mu$ liegen. Das 1, 4-Di-[2-(4-vinylphenyl)-4, 5-diphenyl-imidazolyl-(1)]-benzol (VII) besitzt bei 305 $m\mu$ das längerwellige Maximum. Diese hypsochrome Verschiebung im Vergleich zu VII erklärt sich durch sterische Hinderung, die der voluminöse Rest in 1-Stellung bewirkt⁶⁾. Die Einführung einer Allylgruppe an Stelle des Iminowasserstoffs hat keinen großen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximums. In einigen Fällen wird eine geringe hypsochrome Verschiebung beobachtet, z. B. absorbiert I in Chloroform bei 340 $m\mu$, 4, 5-Diphenyl-2-[stilbenyl-(4)]-imidazol dagegen bei 358 $m\mu$.

⁶⁾ G. DREFAHL u. H. HERMA, Chem. Ber. **93**, 486 (1960).

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der N-Allyl-(2,4,5-triaryl)imidazole (Typ 1) und des 1,4-Di-[2-(4-vinylphenyl)-4,5-di-phenyl-imidazolyl-(1)]-benzols (Typ 3):

0,01 Mol Diketon, 0,01 Mol Aldehyd, 2,0 g über Phosphorpentoxid getrocknetes Ammoniumacetat (2,6facher Überschuß) und 2 g Allylamin (3,5facher Überschuß) werden in 100 cm³ absolutem Eisessig durch dreistündiges Kochen am Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach 1—2 Stunden beginnt die Reaktionslösung zu fluoreszieren. Unter guter Kühlung mit Eis/Kochsalz versetzt man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit wäßrigem Ammoniak bis zur basischen Reaktion. Die Imidazolbase scheidet sich in den meisten Fällen als dunkles Öl ab, das über Nacht erstarrt. Die Base wird abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Die erste Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren. Allgemein haben sich folgende Lösungsmittel bewährt: Methanol/Wasser, Malonester, Nitromethan, Pyridin/Alkohol/Wasser, Alkohol/Wasser und Ligroin (100—120°)/Benzol. Mehrmalige Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral, bei 150° aktiviert) in Benzol liefert schließlich die reine Verbindung.

Tabelle 1

	-imidazol	Ausbeute	Schmp.	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyse ber./gef.			λ max [m μ] (log ϵ) in Dioxan
					C	H	N	
I	4,5-Di-phenyl-1-allyl-2-[stilbenyl-(4)]-imidazol	48%	211—212°	C ₃₂ H ₂₆ N ₂ (438,5)	87,64 87,04	5,98 6,16	6,39 6,26	340 (4,56) 295 (4,37)
II	4,5-Di-phenyl-1-allyl-2-[biphenyl-(4)]-imidazol	89%	172—174°	C ₃₀ H ₂₄ N ₂ (412,5)	87,35 87,13	5,87 5,85	6,79 6,95	310 (4,55) 257 (4,50)
III	4,4'-Di-[1-allyl-4,5-di-phenyl-imidazolyl-(2)]-tolan	34%	190—192°	C ₅₀ H ₃₈ N ₄ (694,8)	86,43 86,41	5,51 5,64	8,06 8,14	330 (4,58) 295 (4,49) ~
IV	4,5-Di-phenyl-1-allyl-2-[carbazolyl-(3)]-imidazol	52%	212—213°	C ₃₁ H ₂₅ N ₃ (439,5)	84,71 84,03	5,73 5,89	9,56 9,24	295 (4,64) 240 (4,72)
V	4,5-Di-phenyl-2-[tolanyl-(4)]-imidazol	28%	202—203°	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ (436,5)	88,05 87,68	5,54 5,50	6,42 6,85	327 (4,47) 288 (4,42)
VI	4,5-Di-[biphenyl-(4)]-1-allyl-2-[biphenyl-(4)]-imidazol	50%	178°	C ₄₂ H ₃₂ N ₂ (564,7)	89,33 88,99	5,71 5,88	4,96 5,29	317 (4,55) 259 (4,40) 235 (4,38)
VII	1,4-Di-[2-(4-vinylphenyl)-4,5-di-phenyl-imidazolyl-(1)]-benzol	28%	409—410° (Zers.)	C ₅₂ H ₃₈ N ₄ (718,9)	86,88 85,91	5,33 5,57	7,79 7,96	305 (4,45) 245 (4,49)

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 2-(4-Vinyl-phenyl)-4,5-diaryl-imidazole (Typ 2).

0,01 Mol Benzoin und 0,01 Mol 4-Vinylbenzaldehyd⁷⁾ werden in 200 cm³ Methanol oder Äthanol gelöst. Dazu fügt man langsam 4 g Kupfer-II-acetat in 40 cm³ konz. Ammoniak. 45 Minuten wird auf dem Wasserbad am Sieden gehalten, anschließend das Kupfersalz abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das in 100 cm³ 50proz. Äthanol suspendierte Salz läßt sich durch Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zersetzen. Kupfersulfid wird abfiltriert und durch die klare, heiße alkoholische Lösung leitet man Stickstoff, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben. Die Imidazole fallen beim Abkühlen aus. Die Reinigung wird wie unter 1. beschrieben durchgeführt.

VIII. 4,5-Di-(p-tolyl)-2-(4-vinylphenyl)-imidazol

Durch Umkristallisieren aus Nitromethan und anschließende Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man derbe weiße Nadeln vom Schmp. 250—252°; Ausbeute bezogen auf 4-Vinylbenzaldehyd 39% d. Th.

UV-Absorptionsmaxima: λ 335 m μ (log ϵ = 4,48), λ 237 m μ (log ϵ = 4,32) in Dioxan.

C₂₅H₂₂N₂ (350,4) ber.: C 85,68; H 6,33; N 7,99;
gef.: C 85,00; H 6,35; N 8,26.

IX. 4,5-Di-[biphenyl(4)]-2-(4-vinylphenyl)-imidazol

Die Reinigung erfolgt durch Chromatographieren an Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Nitromethan oder Benzol. Man gewinnt so weiße Blättchen vom Schmp. 239 bis 241° in 30proz. Ausbeute.

UV-Absorptionsmaxima: λ 340 m μ (log ϵ = 4,48), λ 260 m μ (log ϵ = 4,35) in Dioxan.

C₃₅H₂₆N₂ (474,6) ber.: C 88,50; H 5,52; N 5,90;
gef.: C 88,54; H 5,43; N 5,92.

X. 4,5-Di-[furyl-(2)]-2-(4-vinylphenyl)-imidazol

Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol und Chromatographie an Aluminiumoxid werden gelbe Nadeln vom Schmp. 194—196° in einer Ausbeute von 35% erhalten.

UV-Absorptionsmaxima: λ 335 m μ (log ϵ = 4,45), λ 270 m μ (log ϵ = 4,33) in Dioxan.

C₁₉H₁₄N₂O₂ (302,3) ber.: C 75,49; H 4,67; N 9,27;
gef.: C 75,20; H 5,02; N 9,51.

3. Darstellung des 2,3-Di-(4-vinylphenyl)-chinoxalins (XI)⁸⁾

a) 2,3-Di-(p-tolyl)-chinoxalin: 5 g o-Phenylendiamin und 5 g Tolil werden in 100 cm³ siedendem Äthanol zur Reaktion gebracht. Nach 3,5 Stunden behandelt man den Ansatz mit Aktivkohle, filtriert und versetzt mit 20 cm³ Wasser. Es kristallisieren lange gelbe Nadeln aus der Lösung aus. Durch Umlösen aus Äthanol werden 7,7 g gelbe Nadeln vom Schmp. 144—145° erhalten.

C₂₂H₁₈N₂ (310,4) ber.: C 85,12; H 5,84; N 9,03;
gef.: C 85,05; H 5,58; N 9,10.

⁷⁾ W. G. DALE, L. STARR u. CH. W. STROBEL, J. org. Chemistry **26**, 2225 (1961).

⁸⁾ G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. **95**, 2782 (1962).

b) Bromierung von 2,3-Di-(p-tolyl)-chinoxalin (XII): 7,7 g XII werden mit 8,7 g NBS und 0,2 g Dibenzoylperoxid in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff in 3 Stunden bromiert. Nach Abfiltrieren vom Succinimid wäscht man mit 40–50° warmem Wasser und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Durch Abdestillieren im Vakuum können 9,2 g rohe Dibrommethylverbindung gewonnen werden.

c) Umsetzung mit Triphenylphosphin: 4,5 g rohe Dibrommethylverbindung werden mit 9 g Triphenylphosphin (etwa doppelter Überschuß) in 80 cm³ absolutem Dimethylformamid zur Reaktion gebracht. 6 Stunden beläßt man bei der Siedetemperatur und fällt dann das Diphosphoniumsalz mit Äther. Aus Äthanol/Essigester kann fraktioniert umgefällt werden, um von gebildeten schmierigen Produkten zu trennen. Man erhält so 7 g (85% d. Th., bezogen auf 2,3-Di-(p-tolyl)-chinoxalin) hellgelbe Spieße vom Schmp. >310°.

C₅₈H₄₆Br₂N₂P₂ (992,7) ber.: Br 16,09; gef.: Br 16,49.

d) 2,3-Di-(4-vinylphenyl)-chinoxalin (XI): Die Umsetzung nach WITTIG erfolgt in 90 cm³ absolutem Äthanol mit Formaldehyd. 2,7 g Diphosphoniumsalz ergaben nach Zusatz der äquivalenten Menge 0,2 n Lithiumäthylat-Lösung und Verdünnen mit 150 cm³ Wasser 800 mg feine hellgelbe Nadeln. Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und in Methylenchlorid an Aluminiumoxid chromatographiert, lassen sich 700 mg (79% d. Th.) feine schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 149–152° isolieren.

UV-Absorptionsmaxima: 358 m μ (log ϵ = 4,3); λ 263 m μ (log ϵ = 4,71); Schulter bei λ 285 m μ (log ϵ = 4,60) in Dioxan.

C₂₄H₁₈N₂ (334,4) ber.: C 86,20; H 5,43; N 8,38;
gef.: C 86,54; H 5,59; N 7,74.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1964.