

Synthese, Struktur und photophysikalische Eigenschaften von polyarylierten Imidazolen und Oxazolen

Klaus Buttke und Helmut Baumgärtel

Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität

Hans-Joachim Niclas

Piesteritz, SKW Stickstoffwerke GmbH

Matthias Schneider

Berlin, Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V.

Eingegangen am 17. Juni bzw. 10. September 1997

Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Polyarylated Imidazoles and Oxazoles

Abstract. 23 tetraphenylimidazoles **1,2** and 11 triphenyl-oxazoles **4,5** with amino, nitro, methoxy, hydroxy, or halogeno substituents chiefly in the *para* position were prepared. The absorption and fluorescence emission properties were investigated in ethanolic solution. The effects of the substituents in **1,2** on the spectral shifts show that the arrangement of the phenyl rings in 1 position is not coplanar in relation to the

heterocycle whereas the phenyl rings in 2 position are more coplanar. The spectral changes of compound **2a** in solvents of various polarity (dielectric constants 2,02–47,24) are almost negligible. The Stokes shift is moderately increased. A remarkable increase in the fluorescence quantum yield is observed by chlorine substitution in phenyl ring 2.

2,5-Diarylsubstituierte Oxazole (PPO, PBD, BBO, α -NPO u.a.) gehören zu den wirksamsten organischen Luminophoren für den violetten und blauen Bereich. Praktische Bedeutung haben sie als optische Aufheller, Scintillatoren und Laserfarbstoffe [1–3].

Die Anwendungsmöglichkeiten der vollständig arylierten Vertreter dieser Substanzklasse sowie der entsprechenden Imidazole sind bisher wenig untersucht worden [4]. Aufgrund ihrer optischen Eigenschaften sowie ihrer photochemischen und thermischen Stabilität sind die Verbindungen für die Entwicklung von Festkörperfarbstofflasern auf der Basis von Sol-Gel Gläsern von Interesse [5–10].

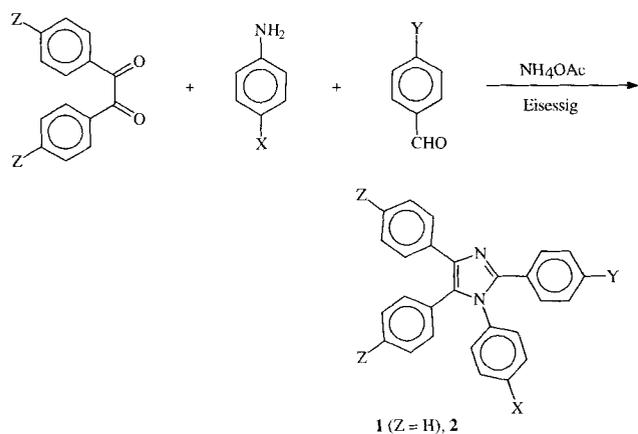
In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß von Substituenten im Benzolteil der Moleküle auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Durch die Substitution soll einerseits die Löslichkeit der Verbindungen in den üblicherweise im Sol-Gel Prozeß verwendeten Lösungsmitteln erhöht werden. Hier bietet sich die Einführung von Alkyl- und Alkoxygruppen an.

Andererseits sind Farbstoffe mit reaktiven Substituenten wie Amino-, Hydroxy-, Allylgruppen oder Halogenatomen interessant. Ihre anschließende Reaktion mit Trialkoxysilanen $(RO)_3Si-[(CH_2)_3-X]$ ($X = \text{Halogen, } NH_2, NCO$) oder $(RO)_3Si-H$ würde zu trialkoxysilyl-substituierten Farbstoffen führen. Damit kann die Ausbildung von kovalenten Bindungen zur Glas-Matrix ermöglicht werden [11].

Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der Imidazole **1** und **2** erfolgte durch Kondensation der substituierten Benzile, Benzaldehyde und Aniline in Gegenwart von Ammoniumacetat in Eisessig [12]. Durch die verschiedenen Substituenten wird der Reaktionsverlauf des Eintopfverfahrens nicht beeinträchtigt. Lediglich mit *p*-Nitranilin gelingt die Kondensation nicht. Bei Verwendung von *p*-Phenylen-diamin wird überwiegend die acylierte Verbindung **1g**

erhalten. **1f** und **1h** wurden durch Hydrolyse von **1e** bzw. **1g** in Salzsäure/Ethanol gewonnen.



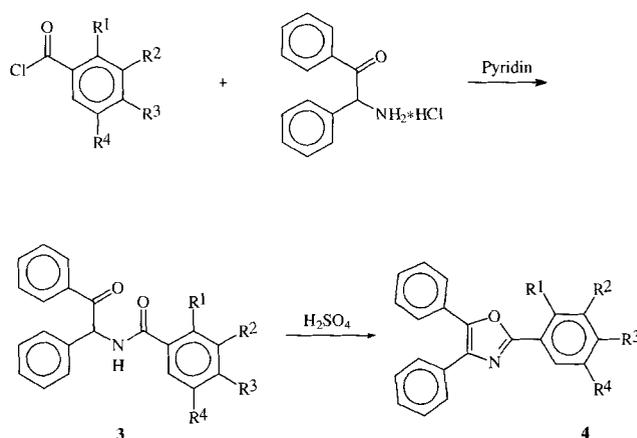
1	X	Y	2	X	Y	Z
a	H	H	a	H	OH	OMe
b	H	OH	b	OH	H	OMe
c	OH	H	c	OH	OH	OMe
d	OH	OH	d	H	H	OH
e	H	NH-CO-Me	e	H	NO ₂	OMe
f	H	NH ₂ ^{a)}	f	OMe	OMe	OMe
g	NH-CO-Me	H				
h	NH ₂ ^{a)}	H				
i	H	Cl				
j	Cl	H				
k	H	Br				
l	H	NMe ₂				
m	NMe ₂	H				
n	H	NEt ₂				
o	H	NO ₂				
p	CH ₂ CN	H				
q	CH ₂ -COOH	H				

a) **1f** wurde aus **1e**, **1h** aus **1g** hergestellt.

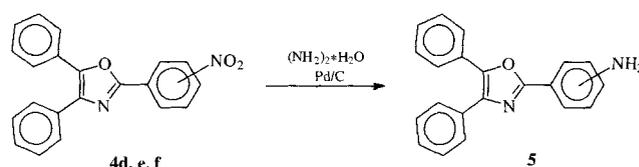
Durch Acylierung von Desylaminhydrochlorid mit den entsprechenden Säurechloriden zu **3** und deren anschließender Kondensation mit Schwefelsäure wurden die Oxazole **4** hergestellt [13]. Reduktion der Nitrophenyloxazole **4d**, **e** und **f** mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Palladiumkohle lieferte die Aminophenylloxazole **5**.

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der substituierten Phenylimidazole **1** und **2** wurden in luftgesättigtem Ethanol bei Raumtemperatur aufgenommen (Tab. 1). Im Vergleich mit der Stammverbindung **1a** haben Hydroxygruppen oder Halogenatome keinen nennenswerten Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden. Aminogruppen am Phenylring in der 2-Position bewirken eine bathochrome Verschiebung (**1e**, **1f**, **1l**, **1n**). Die entsprechenden Substituenten am Phenylring **1** (**1g**, **1h**, **1m**) führen zwar zu einer auffälligen Veränderung der Bandenform, in keinem Falle jedoch zu einer bathochromen Verschiebung (Abb. 1).

Da Substituenten, die nicht koplanar mit dem restlichen Molekül sind, nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden haben sollten, kann für den Phenylring **2** eine zumindest annähernd koplanare und für den Phenylring in der 1-Position eine verdrehte Anordnung mit der Heterocyclenebene vermutet werden. Obwohl aus Gründen der Raumerfüllung eine solche Konformation nicht begünstigt sein sollte, zeigt eine Röntgenkristallstrukturanalyse, daß in fester Phase gerade diese Konformation vorliegt. Während die Verbindungen **1** und **2** allein keine geeigneten Einkristalle lieferten, werden in Gegenwart von Pikrinsäure ausgezeichnet kristallisierende 1:1-Komplexe erhalten. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **2f** im Komplex **2f** : Pikrinsäure : EtOH (1:1:1), Abb. 3 einen Ausschnitt der Kristallstruktur. Die angegebenen Torsionswinkel sind



3	4	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	a	H	H	H	H
b	b	Cl	H	H	NO ₂
c	c	H	NO ₂	Cl	H
d	d	NO ₂	H	H	H
e	e	H	NO ₂	H	H
f	f	H	H	NO ₂	H
g	g	H	H	CH ₂ CN	H
	h	H	H	CH ₂ CONH ₂	H



	NH ₂
5a	<i>o</i>
5b	<i>m</i>
5c	<i>p</i>

Tab. 1 Absorptions- und Fluoreszenzparameter der Verbindungen **1a–q** und **2a–f** in wasserfreiem Ethanol ($c = 10^{-5}$ mol/l)

	λ_{\max} (Abs.) (nm)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ (l/mol cm)	lg ϵ	λ_{\max} (Em.) (nm)	λ_{\max} (Anr.) (nm)	Φ^a	$\Delta\tilde{\nu}^b$ (cm^{-1})
1a	282	1,84	4,265	376	281	0,15	8865
1b	282	3,26	4,514	394	282	0,16	10080
1c	282	2,87	4,458	379	283	0,13	9076
1d	283	2,64	4,421	392	285	0,15	9825
1e	292	2,90	4,462	378	289	0,20	7792
1f	290	3,34	4,523	417	290		10502
1g	258	3,06	4,485	378	260	0,15	12305
1h	282	2,51	4,405	nicht-fluoreszierend			–
1i	282	2,97	4,473	376	286	0,42	8865
1j	280	1,96	4,293	378	282	0,19	9259
1k	286	2,28	4,359	376	284		8369
1l	306	2,98	4,474	413	301	0,31	8467
1m	270	4,06	4,609	nicht-fluoreszierend			–
1n	310	2,64	4,422	411	319		7927
1o	366	1,34	4,126	nicht-fluoreszierend			–
1p	282	2,16	4,335	377	281		8936
1q	276	2,96	4,472	377	290		9707
2a	284	3,24	4,510	390	284		9570
2b	284	2,37	4,374	393	282		9766
2c	284	2,91	4,463	391	281	0,06	9636
2d	286	2,20	4,342	401	285	0,33	10027
2e	272	3,15	4,498	nicht-fluoreszierend			–
2f	284	3,12	4,495	388	288		9438

a) Quantenausbeute in luftgesättigtem EtOH mit Fluoren ($\Phi_S = 0,53$) als Fluoreszenzstandard

b) Stokessche Verschiebung $1/\lambda_{\max}(\text{Abs.}) - 1/\lambda_{\max}(\text{Em.})$

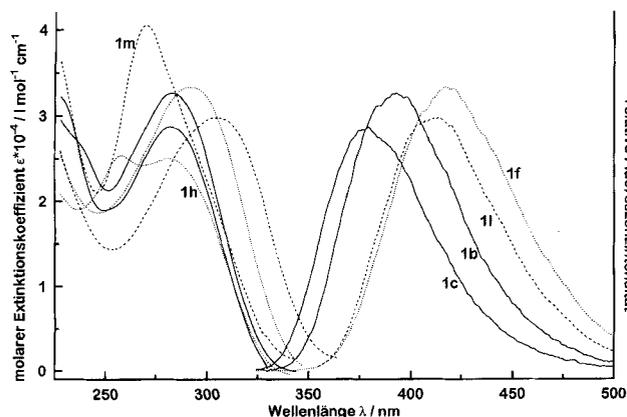


Abb. 1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Hydroxyphenylimidazole **1b** und **1c** (—), der Aminophenylimidazole **1f** und **1h** (.....) sowie der Dimethylaminophenylimidazole **1l** und **1m** (---). Die Fluoreszenzspektren sind auf die Höhe der Absorptionsmaxima normiert.

die Winkel zwischen den Ebenen, die von den jeweiligen Phenylringen und dem Imidazolring aufgespannt werden. Für den Phenylring 1 wird ein Torsionswinkel von $74,1^\circ$, für den Phenylring 2 von $15,4^\circ$ gefunden. Infolge der sterischen Hinderungen liegen alle vier Phenylringe in kontordierter Anordnung vor. Der größere Raumbedarf des Phenylringes 2 in der Molekülebene

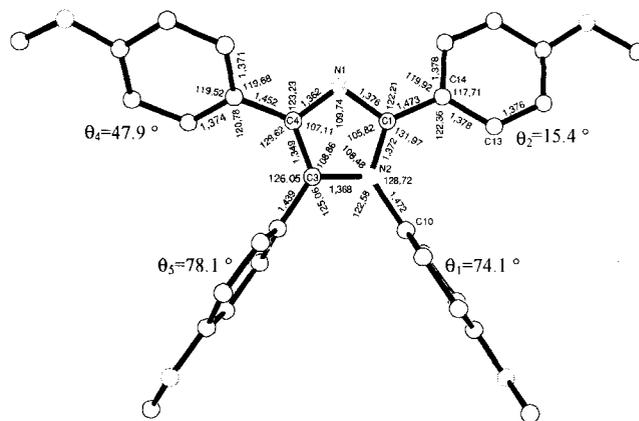


Abb. 2 Molekülstruktur von **2f** im Komplex mit Pikrinsäure (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^\circ$). Torsionswinkel θ ($^\circ$) zwischen der Heterocyclenebene und den Phenylringen.

bedingt eine deutliche Aufweitung der Winkel C10–N2–C1, N2–C1–C14 und C1–C14–C13. Alle fünf Atome des Heterocyclus und die 1'-Kohlenstoffatome der vier Phenylringe liegen nahezu in einer Ebene. Die Winkelsumme an N2 beträgt $359,78^\circ$.

Obwohl eine Konformationsänderung in Abwesenheit von Pikrinsäure und beim Übergang vom Kristall zur Lösung nicht unwahrscheinlich wäre, sprechen die obigen spektroskopischen Befunde jedoch für das Vor-

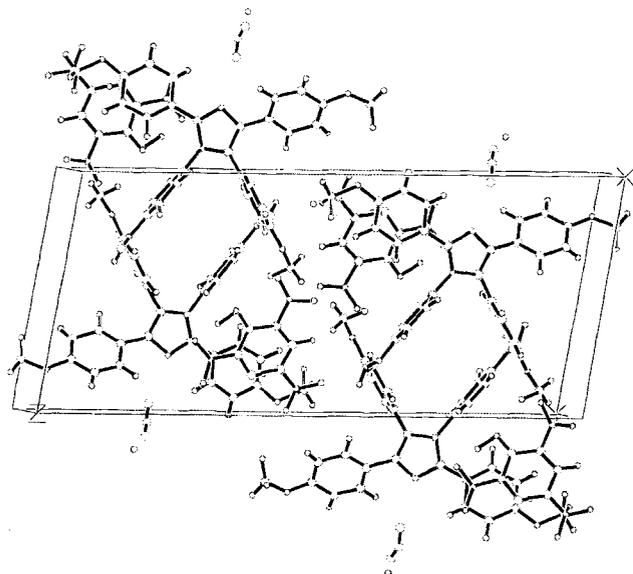


Abb. 3 Kristallstruktur des Komplexes **2f**-Pikrinsäure-Ethanol (1:1:1)

liegen einer ähnlichen Molekülgeometrie auch in Lösung.

Für ausgewählte Verbindungen wurden die relativen Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Während Substituenten am Phenylring 2 die Quantenausbeute allgemein erhöhen, bleibt sie für die am Phenylring 1 substituierten Verbindungen **1c**, **g**, **j** unverändert. Aminogruppen am Phenylring 1 führen zu einem fast vollständigen Verschwinden der Fluoreszenz. Einen deutlichen Effekt hat die Dimethylaminogruppe. Während sie in **1l** die Quantenausbeute erhöht ($\Phi = 0,31$), führt sie in

1k zu einer Verringerung von Φ praktisch auf Null. Als ein wesentliches Kriterium für die Fluoreszenzfähigkeit wird die Starrheit eines Moleküles im ersten angeregten Zustand S^1 angesehen [14]. Die Drehung der 1-(4-Aminophenyl)-Gruppe aus der tordierten Anordnung im Grundzustand könnte für die Fluoreszenzlöschung verantwortlich sein.

Während bei anderen Substanzklassen Chloratome häufig keinen Einfluß auf die Fluoreszenzfähigkeit haben [3], wurde bei *para*-chlorierten Lophinderivaten eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität beobachtet [15]. In Übereinstimmung damit wird bei den hier untersuchten Tetraphenylimidazolen die höchste Quantenausbeute für die Verbindung **1i** ermittelt. Auch die durch das Schweratom Brom substituierte Verbindung **1k** zeigt noch eine deutliche Fluoreszenz.

Am Beispiel von **2a** wurde der Lösungsmiteleinfluß untersucht (Tab. 2). Beim Wechsel vom aprotischen zum protischen Lösungsmittel wird das Absorptionsmaximum nur geringfügig zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Mit steigender Lösungsmittelpolarität nimmt die Stokes-Verschiebung leicht zu. Die geringe Lösungsmittelabhängigkeit der Substanzklasse sollte auch für die spätere Einbringung in unterschiedliche Sol-Gel Materialien von Vorteil sein.

Tab. 3 zeigt die spektroskopischen Daten für die Verbindungen **4** und **5**. Es erfolgt eine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande in der Reihe $o\text{-NO}_2 < \text{H} < m\text{-NO}_2 < p\text{-NO}_2$, was auf die nicht-koplanare Anordnung der *o*-Nitrophenylgruppe in **4d** zurückzuführen sein dürfte. Die Verschiebung zu größeren Wellenlängen in der Reihe $m\text{-NH}_2 = \text{H} < p\text{-NH}_2$

Tab. 2 Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Verbindung **2a** in verschiedenen Lösungsmitteln ($c = 10^{-5}$ mol/l)

Lösungsmittel	DK	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}/$ ($\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em.})/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{Anr.})/\text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
Cyclohexan ^{a)}	2,02	288	—	—	387	283	8882
Dioxan	2,22	288	3,05	4,485	394	290	9342
EtOH	25,3	284	3,24	4,510	390	284	9570
MeOH	33,0	284	3,27	4,515	392	283	9701
Ethylenglykol	41,4	286	2,68	4,428	397	282	9776
DMSO	47,24	288	3,28	4,516	398	288	9597

^{a)} gesättigte Lösung, $c < 10^{-5}$ mol/l

Tab. 3 Absorptions- und Fluoreszenzparameter der Verbindungen **4a**, **d–g** und **5a–c** in wasserfreiem Ethanol ($c = 10^{-5}$ mol/l)

	$\lambda_{\text{max}}(\text{Abs.})/\text{nm}$	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}/$ $\text{l/mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\text{max}}(\text{Em.})/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{Anr.})/\text{nm}$	$\Delta\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$
4a	308	2,36	4,373	376	310	5872
4d	276	2,19	4,340	nicht-fluoreszierend	—	—
4e	316	2,43	4,386	nicht-fluoreszierend	—	—
4f	364	2,14	4,330	nicht-fluoreszierend	—	—
4g	310	2,30	4,362	380	313	5942
5a	354	1,96	4,292	417	356	4268
5b	308	2,84	4,453	435	307	9479
5c	332	2,91	4,464	421	333	6368

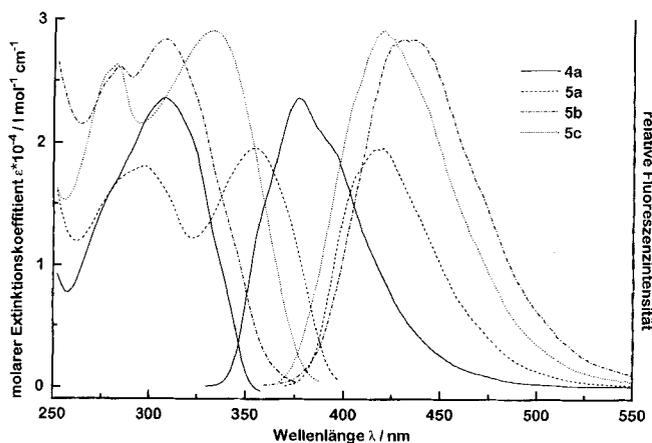


Abb. 4 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Triphenyloxazol (**4a**) und der Aminophenylloxazole **5a**, **b** und **c**. Die Fluoreszenzspektren sind auf die Höhe der Absorptionsmaxima normiert.

< *o*-NH₂ kann mit dem mesomeren Substituenteneffekt bei **5a** und **c** erklärt werden. Wie schon bei den Imidazolen **1** und **2** zeigen alle Nitroverbindungen keine Fluoreszenz. Die Stokes-Verschiebung nimmt in der Reihenfolge *o*-NH₂ < H < *p*-NH₂ < *m*-NH₂ deutlich zu (Abb. 4).

Beschreibung der Versuche

Für die Imidazole **1** und **2** wurden nach einmaligem Umkristallisieren analysenreine Produkte mit zufriedenstellenden Elementaranalysen (C ± 0,42; H ± 0,16; N ± 0,23) erhalten (Tab. 4). Abweichungen von den theoretischen Werten waren auf anhaftende Lösungsmittelreste zurückzuführen, die sich auch nach sorgfältiger Trocknung nicht entfernen ließen.

Für die Benzoylaminoethanone **3** und die Oxazole **4** und **5** wurde (Tab. 5) eine gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und theoretischen Werten (C ± 0,19; H ± 0,12; N ± 0,17) erzielt.

Tab. 4 Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen **1a–q** und **2a–f**

Verb.	Ausb. (%)	F. (°C)	Summenformel (Molmasse)	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C-NMR δ (ppm)
1a	78	216–223 ^{a)} EtOH	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ (372,47)		147,19, 138,54, 137,38, 134,71, 131,36, 129,28, 129,19, 128,66, 128,56, 128,45, 128,38, 128,32, 128,17, 127,63, 126,81,
1b	72	298–299 DMF/EtOH	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388,47)	9,6 (s, OH), 7,4–6,6 (m, 19H, CH _{aryl})	157,46, 146,31, 136,74, 136,28, 134,46,, 131,00, 130,49, 130,44, 129,64, 128,95, 128,65, 128,42, 128,29, 128,14, 127,98, 126,20, 121,12, 114,80
1c	94	301–302 DMF/EtOH	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388,47)	9,7 (s, OH), 7,4–6,6 (m, 19H, CH _{aryl})	157,26, 146,07, 136,61, 134,58, 131,52, 131,06, 130,63, 129,67, 128,26, 128,12, 128,07, 127,96, 127,84, 126,29, 126,21, 115,54
1d	82	332–335 EtOH	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ (404,47)	9,7, 9,6 (s, OH), 7,9–6,5 (m, 18H, CH _{aryl})	157,36, 157,03, 146,40, 136,00, 134,61, 131,00, 130,73, 129,69, 129,52, 128,24, 127,94, 126,16, 126,06, 121,35, 115,40, 114,76
1e	44	286–287 DMF/EtOH	C ₂₉ H ₂₃ N ₃ O (429,52)	10,0 (s, NH), 7,4–7,1 (m, 19H, CH _{aryl}), 2,0 (s, CH ₃)	168,33, 145,84, 139,21, 136,61, 134,36, 131,01, 130,86, 130,36, 129,03, 128,63, 128,33, 128,24, 128,03, 126,26, 124,80, 118,21, 23,92
1f	51 ^{b)}	231–237 DMF/EtOH	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ (387,49)	7,5–6,2 (m, 19H, CH _{aryl}), 5,2 (b, NH ₂)	148,90, 147,15, 137,11, 136,19, 134,72, 131,14, 130,77, 130,14, 129,27, 129,02, 128,81, 128,38, 128,16, 128,07, 126,31, 126,19, 117,56, 113,06
1g	56	306–311 EtOH	C ₂₉ H ₂₃ N ₃ O (429,52)	10,0 (s, NH), 7,5–7,1 (m, 19H, CH _{aryl}), 2,0 (s, CH ₃)	168,45, 145,93, 139,27, 136,58, 134,30, 131,33, 131,00, 130,31, 128,99, 128,34, 128,25, 128,07, 127,94, 126,30, 126,21, 118,78, 23,89
1h	69 ^{c)}	249–251 EtOH	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ (387,49)	7,5–6,3 (m, 19H, CH _{aryl}), 5,2 (b, NH ₂)	148,66, 145,91, 136,31, 134,55, 131,62, 131,00, 130,69, 130,63, 128,94, 128,23, 127,94, 126,20, 124,40, 113,50
1i	71	185–187 ^{d)} DMF/EtOH	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂ (406,91)		144,75, 136,87, 136,29, 134,11, 133,00, 131,45, 130,98, 130,10, 129,73, 129,14, 129,08, 128,80, 128,56, 128,36, 128,17, 128,06, 126,43, 126,23
1j	75	196–199 EtOH	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂ (406,91)		146,92, 138,49, 135,66, 134,21, 134,10, 131,10, 130,62, 130,38, 130,27, 129,58, 129,31, 129,00, 128,53, 128,45, 128,24, 128,16, 127,35, 126,70

Fortsetzung **Tab. 4**

Verb.	Ausb. (%)	F. (°C)	Summenformel (Molmasse)	¹ H-NMR δ (ppm)	¹³ C-NMR δ (ppm)
1k	60	194–196 DMF/EtOH	C ₂₇ H ₁₉ BrN ₂ (451,37)		144,80, 136,91, 136,28, 134,09, 131,49, 131,08, 130,98, 130,09, 129,97, 129,42, 129,15, 128,80, 128,55, 128,36, 128,06, 126,43, 126,23, 121,72
1l	41	228–233 ^{e)} EtOH	C ₂₉ H ₂₅ N ₃ (415,54)	7,6–6,5 (m, 19H, CH _{aryl}), 2,9 (s, NMe ₂)	150,03, 147,59, 137,82, 137,56, 134,76, 131,13, 130,98, 130,03, 129,77, 128,94, 128,56, 128,20, 128,04, 127,93, 127,66, 127,38, 126,31, 118,33, 111,50, 40,19
1m	77	211–216 EtOH	C ₂₉ H ₂₅ N ₃ (415,54)	7,5–6,5 (m, 19H, CH _{aryl}), 2,8 (s, NMe ₂)	149,61, 146,22, 136,54, 134,65, 131,76, 131,15, 130,77, 129,09, 128,44, 128,27, 128,13, 126,32, 124,73, 111,54, 39,50
1n	63	163–165 EtOH	C ₃₁ H ₂₉ N ₃ (443,60)	7,5–6,5 (m, 19 H, CH _{aryl}), 3,25 (q, CH ₂), 1,05 (t, C H ₃)	147,09, 146,77, 137,13, 136,24, 134,70, 3,25, 131,10, 130,72, 130,22, 129,25, 129,04, 128,80, 128,46, 128,32, 128,08, 128,02, 126,28, 126,14, 116,60, 110,42, 43,44, 12,37
1o	58	223–225 ^{f)} Essigs./EtOH	C ₂₇ H ₁₉ N ₃ O ₂ (417,48)		146,53, 143,71, 137,73, 136,18, 136,07, 133,80, 132,68, 130,97, 129,75, 129,35, 129,14, 128,69, 128,59, 128,51, 128,41, 128,14, 126,70, 126,29, 123,38
1p	61	190–192 DMF/EtOH	C ₂₉ H ₂₁ N ₃ (411,51)		146,02, 136,82, 135,88, 134,21, 131,66, 131,10, 131,02, 130,18, 129,10, 128,69, 128,41, 128,25, 128,08, 126,36, 126,23, 118,76, 21,88
1q	60	268–271 Essigester	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (430,51)	12,3 (b, OH), 7,4–7,0, 12,3 (b, OH), 7,4–7,0, (m, 19H, CH _{aryl}) 3,5 (s, CH ₃)	172,05, 146,02, 136,43, 134,98, 134,31, 172,05, 146,02, 136,43, 134,98, 131,14, 131,02, 130,28, 130,19,
2a	53	261–264 DMF/EtOH	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ (448,53)	9,6 (s, OH), 7,4–6,6 (m, 17H, CH _{aryl}), 3,6 (s, CH ₃)	128,36, 128,31, 128,21, 128,02, 126,28, 39,92 158,75, 157,70, 157,34, 145,87, 137,00, 136,17, 132,36, 129,56, 129,24, 128,95, 128,68, 128,30, 127,33, 127,23, 122,63, 121,38, 114,78, 113,74, 113,47, 54,86
2b	69	287–290 DMF/EtOH	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₃ (448,53)	9,7 (s, 1H, OH), 7,4–6,6 (m, 17H, CH _{aryl}), 3,6 (s, 6H, CH ₃)	159,56, 158,60, 157,34, 146,92, 137,17, 133,01, 131,07, 130,86, 130,23, 128,89, 128,78, 128,71, 128,62, 128,46, 127,59, 123,15, 116,16, 114,45, 114,30, 55,71, 55,67
2c	30	274–276 DMF/EtOH	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O ₄ (464,53)	9,7, 9,6 (s, OH), 7,4–6,6 (m, 16H, CH _{aryl}), 3,65, 3,63 (s, CH ₃)	159,39, 158,43, 157,48, 157,13, 147,08, 136,70, 132,82, 130,24, 130,05, 128,96, 128,28, 127,75, 123,34, 122,23, 115,99, 115,42, 114,27, 114,14, 55,56, 55,50
2d	48	288–294 EtOH	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂) (404,48)	9,6, 9,3 (s, OH), 7,4–6,6 (m, 18H, CH _{aryl})	157,15, 156,01, 145,18, 137,02, 136,87, 132,46, 130,66, 130,10, 129,08, 128,77, 128,50, 128,10, 127,55, 125,61, 120,89, 115,32, 114,93
2e	38	153–160 MeOH	C ₂₉ H ₂₃ N ₃ O ₄ (477,59)	8,1–6,8 (m, 17H, CH _{aryl}), 3,80, 3,78 (s, CH ₃)	159,74, 158,98, 147,19, 144,15, 139,34, 137,10, 136,91, 132,54, 131,80, 129,77, 129,15, 128,66, 128,55, 126,95, 123,63, 122,39, 114,18, 113,94, 55,31, 55,25
2f	55	250–253 ^{b)} CHCl ₃ /EtOH	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ (492,57)	7,6–6,7 (m, 16H, CH _{aryl}), 3,80 (s, OCH ₃)	159,35, 158,95, 158,87, 158,20, 146,53, 137,38, 132,33, 130,15, 129,65, 129,45, 128,55, 128,38, 127,46, 123,39, 123,18, 114,11, 113,73, 113,50, 113,45, 55,30, 55,13, 55,10

^{a)} Lit. [4] 221 °C ^{b)} Aus **1e** durch Hydrolyse mit Salzsäure. Ausb. auf **1e** bezogen. ^{c)} Aus dem Rohprodukt von **1g** durch Hydrolyse mit Salzsäure. Ausb. auf Benzil bezogen. ^{d)} Lit. [4] 187 °C. ^{e)} Lit. [4] 227–228 °C. ^{f)} Lit. [4] 210 °C. ^{g)} Lit. [4] 252–253 °C

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Mikroheiztisch nach Böetius bestimmt und sind korrigiert. Die Elementaranalysen wurden mit einem Carlo Erba Autoanalyser 1106 durchgeführt. ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Varian Gemini 300 Spektrometer bei 300 bzw. 75 MHz aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, wurde DMSO als Lösungsmittel und TMS als interner Standard verwendet. Die

UV-Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Specord M 400 (Carl Zeiss Jena), die Fluoreszenzspektren am Lumineszenz-Spektrometer LS 50 B (Perkin Elmer) an Lösungen der Extinktion < 0,1 (d = 1 cm) im Maximum der langwelligen Absorptionsbande aufgenommen. Für die Messungen wurden UVASOL-Lösungsmittel der Firma MERCK verwendet.

Tab. 5 Ausbeuten und analytische Daten der Verbindungen **3a–g**, **4a–h** und **5a–c**

Verb.	Ausb. (%)	F. (°C)	Summenformel (Molmasse)	¹³ C-NMR (CDCl ₃) bzw. ¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)
3a	75	139–141	C ₂₁ H ₁₇ NO ₂ (315,37)	196,18, 166,63, 137,50, 134,48, 134,14, 131,97, 129,48, 129,42, 129,00, 128,80, 128,66, 128,57, 127,40, 59,00
3b	60	185–187	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ (394,82)	195,15, 163,32, 146,80, 138,10, 136,62, 135,90, 134,39, 134,08, 131,81, 129,61, 129,47, 129,08, 129,01, 128,59, 126,10, 125,90, 59,62
3c	50	163–166	C ₂₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ (394,82)	195,58, 163,34, 148,16, 136,78, 134,41, 134,10, 133,98, 132,47, 131,62, 130,62, 129,64, 129,46, 129,08, 129,02, 128,60, 124,77, 59,39
3d	85	139–142	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ (360,37)	195,54, 165,67, 146,81, 136,73, 134,27, 133,86, 132,61, 130,89, 129,54, 129,47, 129,03, 128,88, 128,56, 124,81, 59,19
3e	80	157–159	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ (360,37)	196,05, 166,64, 148,20, 137,12, 134,56, 134,15, 133,60, 131,82, 129,49, 128,83, 128,54, 126,84, 124,91, 123,05, 59,72
3f	70	172–175	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ (360,37)	195,68, 164,62, 150,00, 139,73, 136,94, 134,39, 134,14, 129,64, 129,45, 129,09, 128,98, 128,64, 128,58, 59,32
3g	65	144–146	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354,41)	195,65, 165,48, 137,00, 134,09, 133,93, 133,70, 133,56, 129,24, 129,14, 128,74, 128,49, 128,32, 128,08, 128,00, 117,23, 58,95, 23,47, 8,0–7,1 (m, 14H, CH _{aryl}), 7,7 (d, NH), 6,7 (d, CH), 3,7 (s, CH ₂)
4a	79	113–115 ^{a)}	C ₂₁ H ₁₅ NO (297,36)	
4b	80	149–153	C ₂₁ H ₁₃ ClN ₂ O ₃ (376,81)	155,91, 146,89, 146,39, 138,59, 136,89, 132,46, 131,73, 129,12, 128,77, 128,64, 128,55, 128,14, 128,01, 127,08, 126,61, 125,62, 124,76
4c	87	136–137	C ₂₁ H ₁₃ ClN ₂ O ₃ (376,81)	156,74, 148,10, 146,65, 137,14, 132,34, 131,64, 130,01, 129,10, 128,73, 128,60, 128,51, 128,23, 128,06, 127,85, 127,04, 126,60, 122,92
4d	91	Öl	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (342,36)	155,53, 148,46, 146,89, 136,72, 131,93, 131,76, 130,87, 130,21, 128,99, 128,68, 128,53, 128,38, 128,13, 127,90, 126,57, 123,75, 120,55
4e	82	138–141	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (342,36)	157,65, 148,55, 146,51, 137,08, 131,88, 131,76, 129,87, 129,02, 128,84, 128,74, 128,64, 128,48, 128,29, 127,95, 126,65, 124,54, 121,07
4f	88	143–145	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (342,36)	157,79, 148,42, 146,98, 137,56, 132,60, 131,80, 129,15, 128,78, 128,68, 128,57, 128,21, 127,97, 126,88, 126,66, 124,10
4g	50	159–161	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O (336,39)	159,27, 145,79, 136,83, 132,32, 131,91, 128,69, 128,63, 128,34, 128,06, 127,23, 127,08, 126,55, 117,34, 23,56
4h	59	235–240	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ (354,41)	171,57, 159,42, 144,94, 139,44, 135,93, 131,82, 129,81, 128,89, 128,62, 128,34, 128,09, 127,56, 126,32, 125,89, 124,58, 42,00
5a	20	119–124	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O (312,37)	160,10, 146,49, 143,63, 135,50, 132,55, 131,21, 128,94, 128,64, 128,49, 128,44, 128,11, 127,98, 127,50, 126,59, 116,70, 116,11, 109,26, 7,9–6,6 (m, 14H, CH _{aryl}), 6,0 (b, NH ₂)
5b	70	122–124	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O (312,37)	160,25, 146,74, 145,24, 136,50, 132,47, 129,90, 128,82, 128,53, 128,52, 128,38, 128,08, 128,06, 127,96, 126,36, 117,06, 116,54, 112,54, 7,7–6,6 (m, 14H, CH _{aryl}), 3,7 (b, NH ₂)
5c	85	173–175	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O (312,37)	160,73, 148,58, 144,38, 136,36, 132,84, 129,19, 128,54, 128,52, 128,10, 128,01, 126,25, 117,47, 114,62, 7,9–6,6 (m, 14H, CH _{aryl}), 3,9 (b, NH ₂)

^{a)} Lit. [4] 116 °C.

Aus den korrigierten Emissionsspektren wurden die Quantenausbeuten Φ nach der in [16, 17] beschriebenen Methode bestimmt. Fluoren ($\Phi_S = 0,53$) [18, 19] diente als Fluoreszenzstandard. Für die Messungen wurden ethanolische Lösungen (ohne Sauerstoffausschluss) mit Extinktionen von $\approx 0,06$ ($d = 1\text{ cm}$) verwendet.

Tetraphenylimidazole **1** und **2** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Eine Mischung aus 0,02 mol des Benzils, 0,02 mol des Benzaldehyds, 0,04 mol des substituierten Anilins und 0,05 mol Ammoniumacetat in 200 ml Eisessig wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird im Vakuum auf das halbe Volumen eingeeengt, mit 50 ml Wasser verdünnt und Ammoniak bis pH 7–9 zugetropft. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und umkristallisiert. Es wird sehr sorgfältig im Vakuum (Trockenpistole) über Molsieb oder Calci-

umchlorid getrocknet (Ausbeuten und analytische Daten, vgl. Tab. 4).

2-Benzoylamino-1,2-diphenylethanone **3** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 30 mmol des Säurechlorides in 60 ml abs. Toluol werden bei 80 °C 30 mmol Desylaminhydrochlorid gegeben. Es werden 22,5 ml Pyridin (abs.) zugetropft. Es wird 5 h bei dieser Temperatur nachgerührt, abgesaugt, mit Toluol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert (Ausbeuten und analytische Daten, vgl. Tab. 5).

Triphenyloxazole **4** (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

20 mmol **3** werden in 80 ml konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach 4 h auf Eis gegossen. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Aus **3g** wird bei dieser Arbeitsweise die Carbamoylmethyl-

verbindung **4h** erhalten. Der Ringschluß von **3g** mit PCl_5 liefert dagegen **4g** (Ausbeuten und analytische Daten, vgl. Tab. 5).

Aminophenylloxazole 5 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

5 mmol des entsprechenden Nitrophenylloxazols werden in 65 ml Ethylenglycolmonomethylether suspendiert. Nach Zugabe von 130 mmol Hydrazinhydrat und 0,13 g 10%ige Palladiumkohle wird 0,5 h unter Rückfluß gekocht. Die noch warme Lösung wird durch ein weiches Filter filtriert, auf 25 ml eingeeengt, durch ein hartes Filter filtriert und schließlich vollständig eingeeengt. Das glasige Produkt wird mit Ethanol verrieben und umkristallisiert (Ausbeuten und analytische Daten, vgl. Tab. 5).

Komplex von **2f** mit Pikrinsäure

Zu 0,49 g (1 mmol) **2f** in 20 ml Chloroform wird eine Lösung von 0,34 g (1,1 mmol) Pikrinsäure in 10 ml Chloroform und 30 ml Ethanol getropft. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (767,75), Ausbeute 75%, *F.* 108–112 °C. Ber. C 61,01, H 4,86, N 9,12, Gef. C 60,87, H 4,74, N 9,02. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 162,04, 161,90, 160,44, 160,40, 160,27, 144,14, 141,71, 132,40, 131,32, 130,51, 130,10, 129,64, 129,09, 127,94, 126,16, 126,10, 118,74, 118,17, 115,00, 114,50, 114,44, 114,39, 114,22, 58,44, 55,53, 55,38, 55,22, 18,41. – ^1H -NMR (CDCl_3): δ/ppm = 8,77 (s, 2H, CH_{aryl}), 7,4–6,7 (m, 16H, CH_{aryl}), 3,81, 3,79, 3,75, 3,74 (s, OCH_3), 3,72 (q, CH_2), 1,24 (t, CH_3).

Röntgenkristallographische Strukturbestimmung des Komplexes **2f** : Pikrinsäure : Ethanol (1:1:1)

Für die Einkristalluntersuchungen wurde ein nadelförmiger Kristall (0,5 mm Länge, 0,08 mm Breite) ausgewählt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (14) mit den Gitterkonstanten $a = 11,964(2)$ Å, $b = 12,182(2)$ Å, $c = 26,768(2)$ Å, $\beta = 99,64(3)^\circ$ und einer berechneten Dichte von $d_{\text{calc}} = 1,326 \text{ gcm}^{-3}$. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Datensammlung bei Raumtemperatur erfolgten an einem ENRAF-NONIUS CAD 4 Diffraktometer (Mo K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator).

Insgesamt wurden in einem Thetabereich von $1,5 < \theta < 20,0^\circ$ 3594 Reflexe gesammelt. Nach Korrektur der Lorentz- und Polarisationsanteile wurden für die Strukturanalyse 2229 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ genutzt. Die Lösung der Struktur erfolgte unter Nutzung des Programmes SHELXS-86 [20], die Verfeinerung (Full-Matrix-Least-Squares) mit SHELXL-93 [21]. Die H-Atome wurden in der Differenz-Fouriersynthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die abschließende Verfeinerung konvergierte mit einem *R*-Wert von 0,052 für alle beobachteten Reflexe. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm CELLGRAPH (Reck, Walther, Krause) erstellt.

Listen der Strukturparameter, Anisotropieparameter, Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-

407638, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- [1] B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin, Organic Luminescent Materials, VCH, Weinheim 1988
- [2] R. Steppel, in: Handbook of Laser Science and Technology, Volume 1, S.299, M. J. Weber (Ed.), CRC Press, Boca Raton 1982
- [3] K. H. Drexhage, in: Topics in Appl. Phys. Vol. 1: Dye Lasers, F. P. Schäfer (Ed.), Springer, Berlin 1990
- [4] J. Heinze, H. Baumgärtel, H. Zimmermann, Chem. Ber. **101** (1968) 3504
- [5] D. Levy, J. Non-Cryst. Solids **147&148** (1992) 508
- [6] E. T. Knobbe, B. Bunn, P. D. Fuqua, F. Nishida, J. I. Zink, in: Ultrastructure Processing of Advanced Materials, D. R. Uhlmann, D. R. Ulrich (Ed.), Wiley, New York 1992
- [7] D. Lo, J. E. Parriss, J. L. Lawless, Appl. Phys. **B56** (1993) 385
- [8] M. Canva, P. Georges, J.-F. Perelgritz, A. Brun, F. Chapat, J.-P. Boilot, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **329** (1994) 279
- [9] R. Reisfeld, J. de Physique, Colloque C4, Supplement au J. de Physique III, **4** (1994) 281
- [10] K. S. Lam, D. Lo, K. H. Wong, IEEE Photo. Tech. Lett. **7** (1995) 306
- [11] Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. R. Dalton, S. Kalluri, W. H. Steier, Y. Shi, J. H. Bechtel, Chem. Mater. **6** (1994) 1899
- [12] G. Drefahl, H. Herma, Chem. Ber. **93** (1960) 486
- [13] J. Heinze, H. Baumgärtel, Chem. Ber. **103** (1970) 1572
- [14] N. I. Nijegorodov, W. S. Downey, J. Phys. Chem. **98** (1994) 5639
- [15] I. Nicholson, R. Poretz, J. Chem. Soc. **1965**, 3067
- [16] J. N. Demas, G. A. Crosby, J. Phys. Chem. **75** (1971) 991
- [17] D. F. Eaton, J. Photochem. Photobiol., B: Biol. **2** (1988) 523
- [18] G. Weber, F. W. J. Teale, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **53** (1957) 646
- [19] G. Guilbault, Practical Fluorescence, Marcel Dekker, New York 1990
- [20] G. M. Sheldrick, SHELX-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen 1986
- [21] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Program for Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen 1993

Korrespondenzanschrift:

Dr. Klaus Buttke
Max-Born-Institut
Rudower Chaussee 6
Postfach 1107
D-12474 Berlin