

UNTERSUCHUNGEN AN DERIVATEN DES 1,3,5-TRIAZEPINS

A. STÜWE, A. MATTHEUS, J. HEINZE UND H. BAUMGÄRTEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

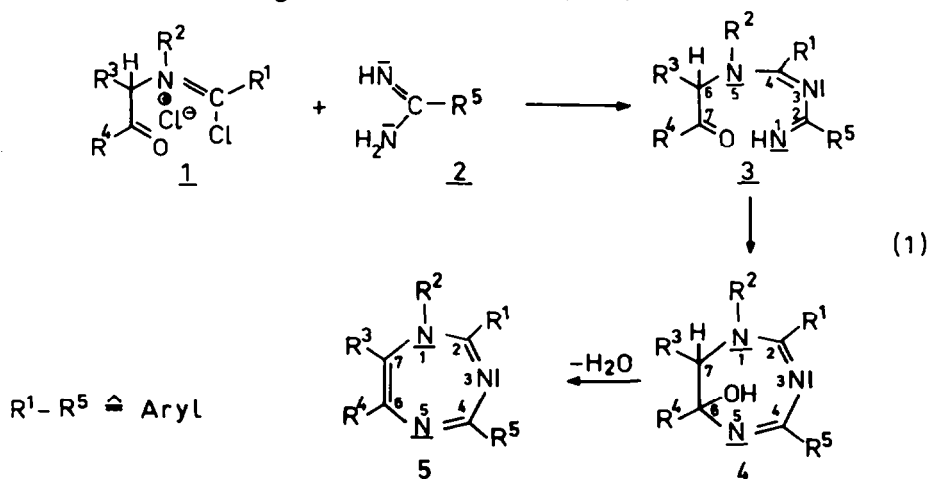
(Received in Germany 2 May 1970; Received in the UK for publication 16 June 1970)

Zusammenfassung—1,2,3,4-Tetraphenyl-2-aza-1-chlor-buten-1-on(4)-chlorid reagiert mit *p*-Tolamidin bei -25° zu 4,5,6,7-Tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,5-triaza-heptadien-1,3-on(7), das sich thermisch in 1,2,3,7-Tetraphenyl-5-(*p*-tolyl)-1,4,6-triaza-heptadien-3,5-on(7) umlagert. Die Umlagerung wurde NMR-spektroskopisch untersucht und ein Reaktionsschema diskutiert.

Abstract—The reaction of 1,2,3,4-tetraphenyl-2-aza-1-chloro-1-butene-4-one chloride with *p*-tolamidin at -25° yields 4,5,6,7-tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,5-triaza-hepta-1,3-dien-7-one. Thermal rearrangement of this compound yields 1,2,3,7-tetraphenyl-5-(*p*-tolyl)-1,4,6-triaza-hepta-3,5-diene-7-one. The rearrangement was studied by NMR spectroscopy and a mechanism is discussed.

Wir haben in letzter Zeit eine Reihe heterocyclischer Verbindungen nach dem Verknüpfungsprinzip 4 + 1 und 4 + 2 synthetisiert. Ausgehend von Benzoyl-desylanilin wurden mit Phosphorpentachlorid die reaktionsfähigen Amidchloride hergestellt. Diese lassen sich mit Ammoniak in 1,2,4,5-Tetraarylimidazole, mit Anilinderivaten in 1,2,3,4,5-Pentaarylimidazoliumsalze überführen.¹ Mit Hydrazin erhält man 4,5-Dihydro-1,2,4-triazine,² mit Hydroxylamin 5,6-Dihydro-1,2,4H-oxadiazine.³ Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, mit Tolamidin nach dem Verknüpfungsprinzip 4 + 3 Derivate des 1,3,5-Triazepins zu erhalten. Die Synthese heterocyclischer Fünf- und Sechsringe mit Hilfe freier Amidine wurde in der Literatur bereits beschrieben.^{4,5}

Bei der Umsetzung von 1,2,3,4-Tetraphenyl-2-aza-1-chlor-buten-1-on(4)-chlorid 1 mit Amidin haben wir folgenden Reaktionsverlauf (Gl. 1) erwartet:*



* Die unterstrichenen Effuerer in den gleichungen 1-4 entsprechen den fettgedruckten in Text und Tabelle.

Aus dem zunächst entstehenden 2,4,5,6,7-Pentaaryl-1,3,5-triaza-heptadien-1,3-on(7) **3** sollte sich mit Kondensationsmitteln über die Zwischenstufe **4** das gewünschte 1,2,4,6,7-Pentaaryl-1,3,5-triazepin **5** darstellen lassen. Das zur Reaktion benötigte freie Amidin **2** kann nicht *in situ* erzeugt werden, da die hierfür erforderlichen starken Basen ihrerseits mit dem Amidchlorid reagieren. Wir haben deshalb das freie Amidin zunächst in Substanz isoliert. Amidchloride setzen sich leicht mit Hydroxylionen um. Eine einheitliche Reaktion mit Amidinen kann deshalb nur in wasserfreiem Medium erwartet werden. Um den Verlauf der Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wurde als Reaktionspartner für das Amidchlorid **1** *p*-Tolamidin gewählt.

Bei der Durchführung der Reaktion tritt intermediär eine tiefe Farbe der Lösung auf. Dies zeigt, dass das Amidin mit dem Amidchlorid bei Raumtemperatur reagiert. Aus der Reaktionslösung wurde eine farblose Substanz isoliert. Ihr IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt bei 3450 cm^{-1} eine scharfe Bande mittlerer Intensität, die der

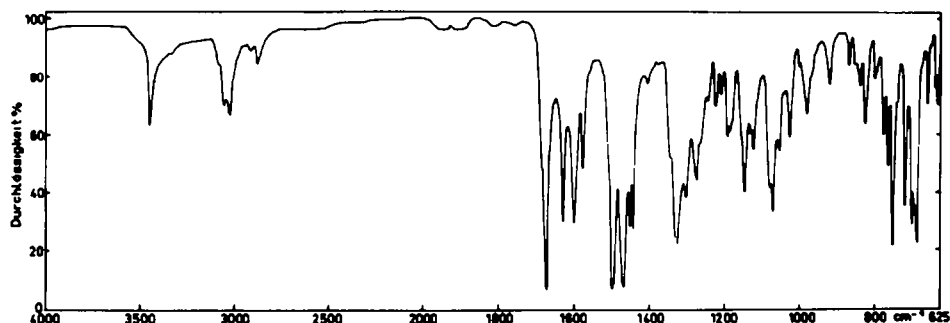


ABB 1. IR-Spektrum von 1,2,3,7-Tetraphenyl-5-(*p*-tolyl)-1,4,6-triaza-heptadien-3,5-on(7) **6**

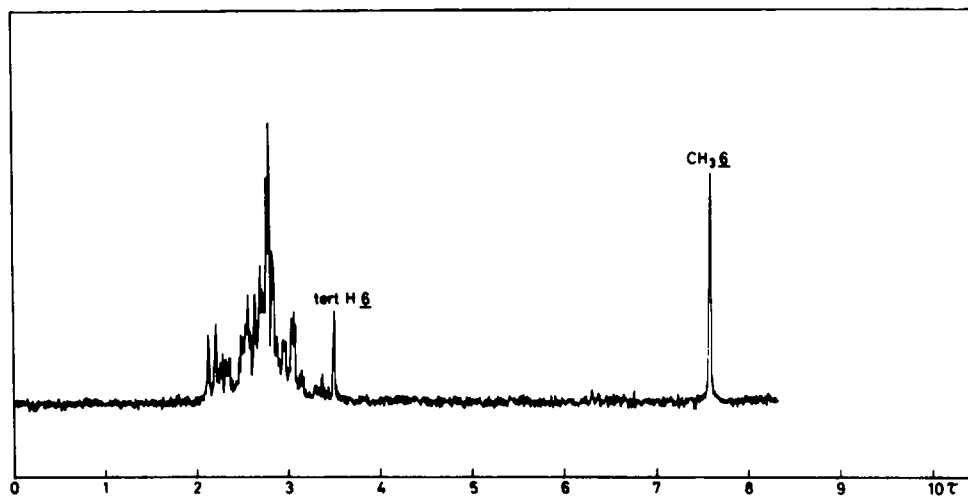
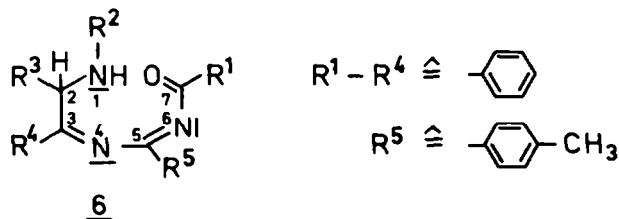


ABB 2. NMR-Spektrum von 1,2,3,7-Tetraphenyl-5-(*p*-tolyl)-1,4,6-triaza-heptadien-3,5-on(7) **6** in CDCl_3 bei $+20^\circ$ *

* Die unterstrichenen Ziffern in den Abb 2, 4–7 beziehen sich auf die Bezeichnung der Verbindungen. Die NMR-Daten sind in einer Tabelle zusammengefasst.

N—H-Valenzschwingung eines sekundären Amins zuzuordnen ist. Neben den erwarteten C—H-Valenzschwingungen der Aromaten treten bei 2920 cm^{-1} und 2880 cm^{-1} die C—H-Valenzschwingungen der Methylgruppe auf. Als charakteristische Gerüstschwingung findet man die Amid-I-Bande bei 1672 cm^{-1} und eine C=N-Valenzschwingung bei 1629 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum (Abb. 2) treten neben den zahlreichen Aromatenpeaks zwischen $\tau = 2.0\text{--}3.2$ Signale eines tertiären Protons bei $\tau = 3.48$ und der Methylgruppe bei $\tau = 7.56$ auf. Verwendet man DMSO- d_6 als Lösungsmittel, so findet man das Signal des N—H-Protons bei $\tau = 0.77$. Es fehlt der AA'-Teil eines AA'BB'C-Systems, der für eine Benzoylgruppe eines aromatischen Ketons typisch ist.¹ Elementaranalyse, Molgewicht und Protonenverhältnis im NMR-Spektrum ergeben die Summenformel $C_{35}H_{29}N_3O$. Die aufgeführten experimentellen Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass nicht die erwartete Verbindung 3, sondern ein Isomeres der Struktur 6 entstanden ist.

Dieser Verlauf der Reaktion überrascht; 6 kann nicht das Primärprodukt der Umsetzung sein. Wir haben deshalb die Reaktion bei -25° wiederholt. Wir isolierten



eine farblose Verbindung, die folgende spektroskopische und chemische Eigenschaften besitzt. Im IR-Spektrum (Abb. 3) tritt die intensitätsschwache N—H-Valenzschwingung eines Imins⁶ bei 3279 cm^{-1} auf. Daneben findet man bei 1684 cm^{-1} die intensive Carbonylbande eines aromatischen Ketons, deren Lage sich eng

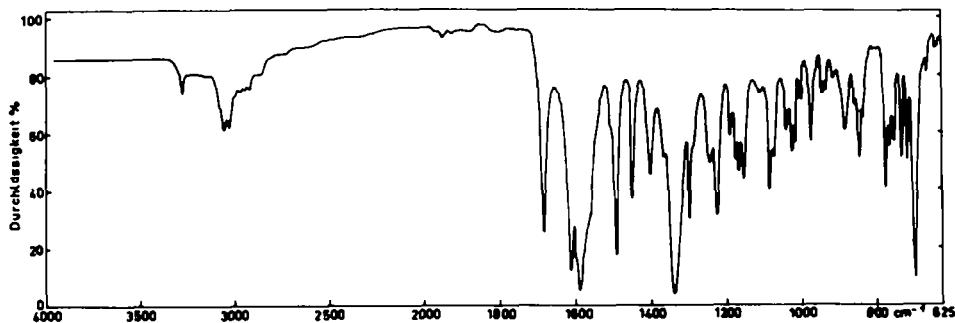


Abb. 3. IR-Spektrum von 4,5,6,7-Tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,5-triaza-heptadien-1,3-on(7) 3

an die der Carbonylbande des Desylanilins anschliesst. Aus der Form der sehr intensiven Banden bei 1610 cm^{-1} und 1588 cm^{-1} kann man schliessen, dass in diesem Bereich C=N-Gerüstschwingungen den Aromatenbanden überlagert sind.⁷ Das NMR-Spektrum (Abb. 4) zeigt den AA'-Teil eines AA'BB'C-Systems zentriert bei $\tau = 1.95$. Form und Lage dieser Signalgruppe sind charakteristisch für die ortho-Protonen einer Benzoylgruppe.¹ Den Methylpeak findet man bei $\tau = 7.67$. Die Aromatensignale erstrecken sich von $\tau = 1.88$ bis $\tau = 3.90$. Die Integration dieser Signalgruppe liefert 26 Protonen anstelle der zu erwartenden 24 Protonen. Dies

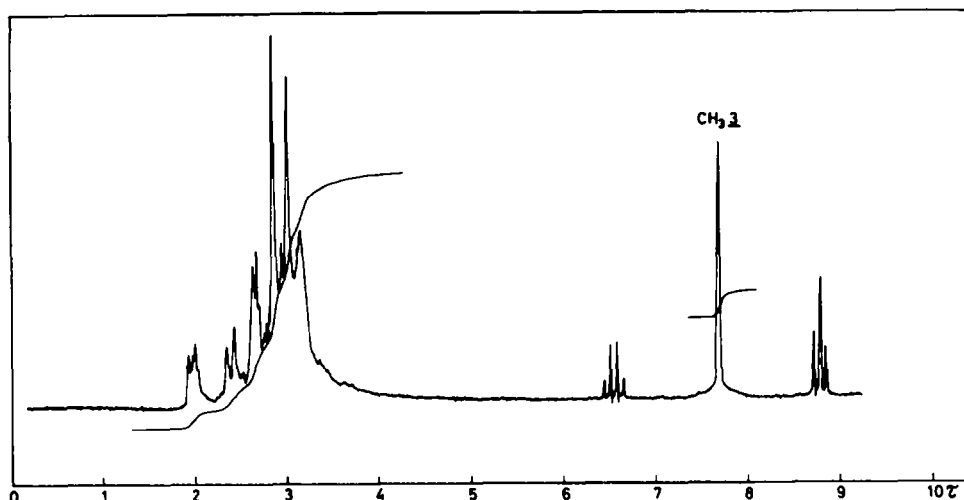
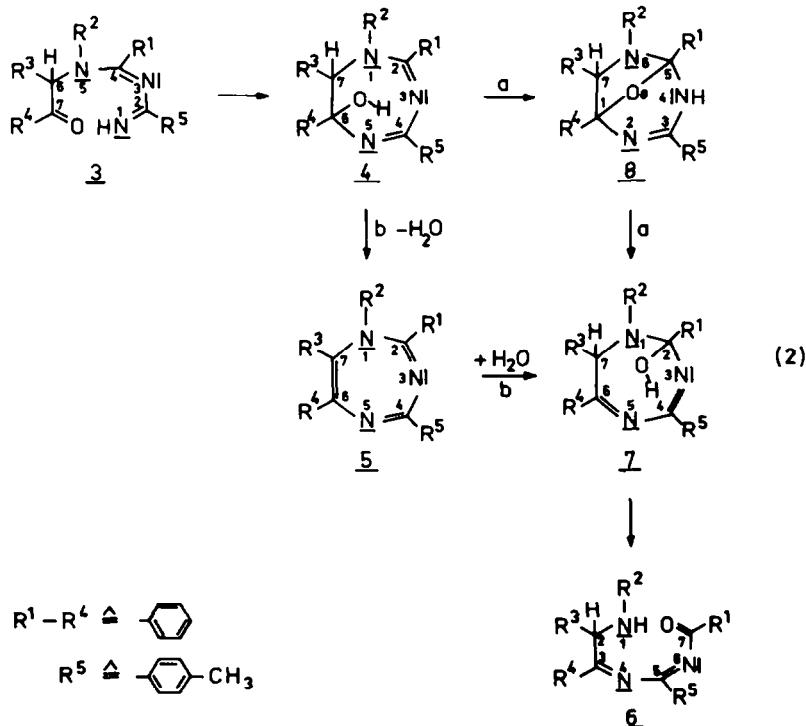


Abb 4. NMR-Spektrum von 4,5,6,7-Tetraphenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3,5-triaza-heptadien-1,3-on(7) 3 in CDCl_3 bei -25° . Man findet in Abb 4-7 bei $\tau = 8.79$ das Triplett und bei $\tau = 6.55$ das Quadruplett von Diäthyläther

bedeutet, dass die Signale von zwei nichtaromatischen Protonen in den Bereich der Aromatenpeaks fallen. Dem NMR-Spektrum entnimmt man ferner, dass die Verbindung 0.5 Mol Kristalläther enthält, den die Substanz bei der Isolierung aufgenommen hat. Dieser Befund wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Die vorliegenden Daten zeigen, dass bei -25° das Primärprodukt 3 abgefangen wurde.



Als Festkörper ist die Substanz 3 mehrere Tage bei Raumtemperatur stabil; in Lösung lagert sie sich unter den gleichen Bedingungen quantitativ in 6 um.

Berücksichtigt man die Reaktionsbedingungen und die sterischen Konfigurationen des Systems, so sind besonders die beiden folgenden Reaktionswege a und b für die Umlagerung von 3 in 6 zu diskutieren (Gl. 2). In beiden Fällen erfolgt zunächst der nucleophile Angriff des Imin-Stickstoffes am Kohlenstoffatom-7 der Verbindung 3. Das gebildete Derivat des 6,7-Dihydro-1,3,5-triazepin 4 kann in zweifacher Weise weiterreagieren. Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein 1,3,5-Triazepin 5 (Weg b), das anschliessend durch Wasseranlagerung in ein Derivat des 2,7-Dihydro-1,3,5-triazepin 7 übergeht. Die polare C—N-Bindung zwischen den Positionen 1 und 2 wird heterolytisch gespalten, und unter Protonenwanderung entsteht 6.

Die Betrachtung der sterischen Verhältnisse von 4 legen einen zweiten Mechanismus zur Bildung von 7 nahe (Weg a). Aus 4 bildet sich zunächst das Zwischenprodukt 8, ein 1,5,6,7-Tetraphenyl-3-(*p*-tolyl)-2,4,6-triaza-8-oxa-bicyclo-3,2,1-oct-2-en; ähnliche Verbindungen sind in der Literatur beschrieben.^{8, 9} Durch Öffnung der Sauerstoffbrücke wird der Bicyclus 8 zu 7 stabilisiert, aus dem sich wie beschrieben 6 bilden kann.

Wir haben die thermische Umlagerung NMR-spektroskopisch untersucht. Bei -25° erhält man noch das Spektrum der reinen Verbindung 3 (Abb. 4). Bereits bei -23° verändert sich das Spektrum (Abb 5). Im Methylbereich tritt ein zusätzliches

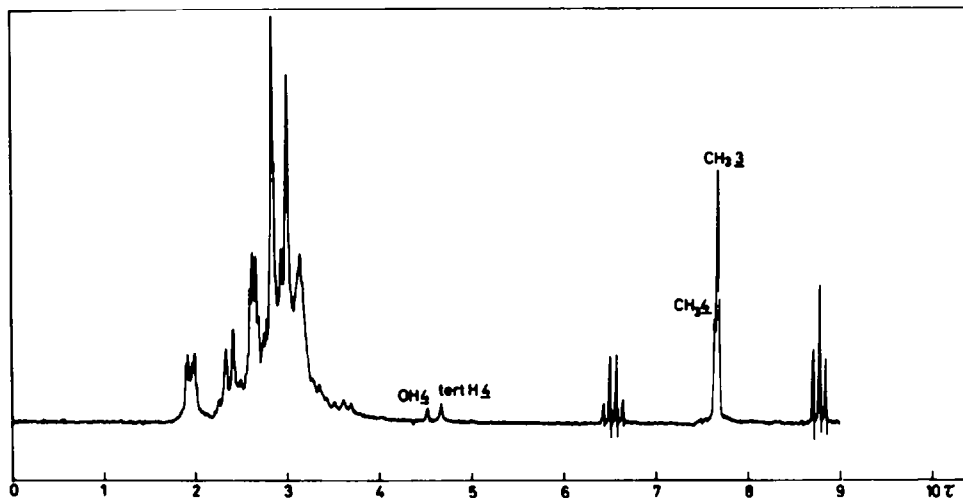


Abb 5. NMR-Spektrum vom Substanzgemisch 3 und 4 in CDCl_3 bei -23°

Signal bei $\tau = 7,65$ auf. Ausserdem entstehen bei $\tau = 4,74$ und $\tau = 4,53$ gleichzeitig zwei neue Signale. Bei Zugabe von Wasser und schwerem Wasser verschwindet das Signal bei $\tau = 4,53$ im Gegensatz zu demjenigen bei $\tau = 4,74$. Der Peak bei $\tau = 4,53$ wird daher der Hydroxylgruppe und das Signal bei $\tau = 4,74$ dem tertiären Proton von 4 (Gl. 2) zugeordnet. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf -10° findet man das in Abb. 6 wiedergegebene Spektrum. Es treten vier Methylsignale unterschiedlicher Intensität bei $\tau = 7,75$; $7,67$; $7,65$ und $7,56$ auf. Von diesen Methylsignalen sind bereits bekannt: das Signal bei $\tau = 7,56$, das durch Verbindung 6 bedingt wird, ferner der Peak bei $\tau = 7,67$, der von Substanz 3 stammt. Verbindung 4 liefert das Signal bei

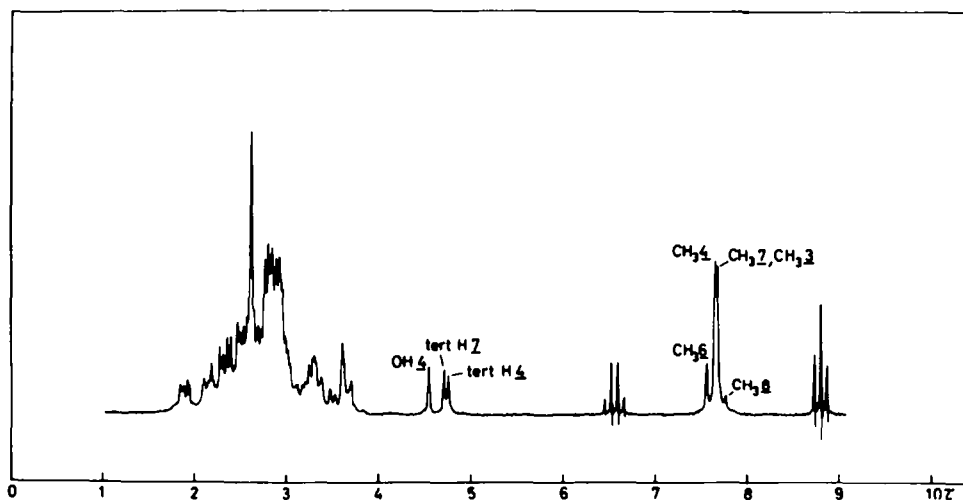


ABB 6. NMR-Spektrum vom Substanzgemisch 3, 4, 7, 8 und 6 in CDCl_3 bei -10°

$\tau = 7.65$. Die Resonanz bei $\tau = 7.75$ zeigt, dass zusätzlich eine neue Verbindung in der Reaktionsmischung auftritt. Die Intensität der Signale bei $\tau = 4.53$ und $\tau = 4.74$, die von der Verbindung 4 stammen, hat zugenommen. Ausserdem tritt ein zusätzlicher Peak bei $\tau = 4.71$ auf. Die Lage dieses Signals lässt auf ein tertiäres Proton schliessen. Da das Intensitätsverhältnis der noch nicht zugeordneten Peaks bei $\tau = 7.75$ und $\tau = 4.71$ ungefähr 1:3 statt 3:1 ist, muss geschlossen werden, dass sie von zwei verschiedenen Substanzen herrühren. Es lassen sich demnach insgesamt fünf Spezies bei -10° in der Lösung nachweisen. Das bedeutet, dass sich zwei Methylsignale überlagern. Aus der Tatsache, dass die Intensität der Aromatensignale von 3 stärker abgenommen hat als die des zugehörigen Methylpeaks bei $\tau = 7.67$, schliessen wir, dass an dieser Stelle zwei Signale überlagert sind.

Wie weitere Messungen zeigen, lassen sich entscheidende Änderungen besonders gut im Spektrum der Abb. 7 erkennen, das bei $+12^\circ$ gemessen wurde. Die charak-

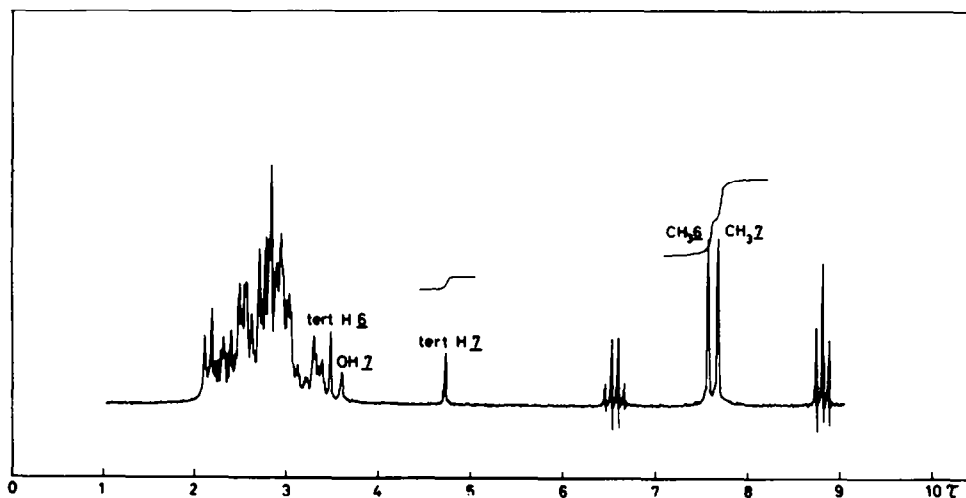


ABB 7. NMR-Spektrum vom Substanzgemisch 7 und 6 in CDCl_3 bei $+12^\circ$

teristischen Signale der Verbindung 3 sind in diesem Spektrum nicht mehr nachweisbar. Das Methylsignal bei $\tau = 7.65$ sowie das Signal der Hydroxylgruppe bei $\tau = 4.53$ und des tertiären Protons bei $\tau = 4.74$, die alle zur Verbindung 4 gehören, treten im Spektrum (Abb. 7) ebenfalls nicht mehr auf. Dies zeigt, dass auch diese Substanz im System nicht mehr enthalten ist. Ebenso ist der Methylpeak bei $\tau = 7.75$ verschwunden. Die bekannten Signale der Verbindung 6 (Abb. 2) bei $\tau = 7.56$ und $\tau = 3.48$ treten deutlicher hervor. Zu diskutieren bleiben die Peaks bei $\tau = 7.67$; 4.71 und 3.59, die teilweise bereits im Spektrum der Abb. 6 zu erkennen sind. Aus dem Intensitätsverhältnis 3:1:1 ergibt sich, dass sie zur gleichen Verbindung gehören. Das Signal bei $\tau = 3.59$ verschwindet nach Zusatz von schwerem Wasser. Dies berechtigt zu der Annahme, dass es sich hierbei um ein Hydroxylsignal handelt. Auf Grund der Lage im Spektrum deuten wir das Signal bei $\tau = 4.71$ als Resonanz eines tertiären C—H-Protons. Beide Signale können infolge der vorangehenden Überlegungen nur von Verbindung 7 stammen. Das Methylsignal von 7 bei $\tau = 7.67$ liegt an der gleichen Stelle wie das der Verbindung 3. Damit sind die ungewöhnlichen Intensitätsverhältnisse des Spektrums der Abb. 6 geklärt.

In der Tabelle auf der folgenden Seite sind die zur Interpretation verwendeten NMR-Daten zusammengefasst.

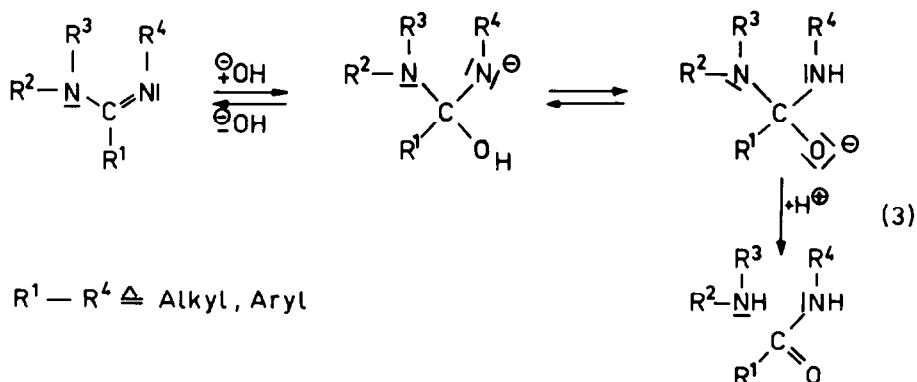
Das intermediäre Auftreten des Methylpeaks bei $\tau = 7.75$ (Abb. 5 und 6) bestätigt das Vorliegen einer weiteren Zwischenstufe bei der Umlagerung von 4 in 7. Die folgenden Überlegungen geben einen Anhaltspunkt für die Struktur des Zwischenproduktes. Das Dreiding-Stereomodell von 4 zeigt, dass der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom-2 (Gl. 2) höchstens 3 Å beträgt. Abstände dieser Grössenordnung werden bei transannularen Umlagerungen häufig beobachtet.¹⁰⁻¹³ Das Kohlenstoffatom-2 zwischen zwei Stickstoffatomen ist stark positiviert, wodurch die Bildung einer C—O—C-Brücke des Bicyclus 8 begünstigt wird. Die Ringspannung in diesem bicyclischen System ist nicht sehr gross. Die chemische Verschiebung des Methylpeaks lässt sich mit einer bicyclischen Struktur vereinbaren; bei einem Derivat des 1,3,5-Triazepins würde man auf Grund des Anisotropieeffekts das Methylsignal bei niedrigerem Feld erwarten. Weitere Angaben über die Natur des Zwischenproduktes lassen sich aus den NMR-Spektren nicht entnehmen, deshalb kann der Verlauf der Umlagerung über das 1,3,5-Triazepin 5 nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Bei der basischen Hydrolyse von Amidinen wird von mehreren Autoren¹⁴⁻¹⁶ ein Mechanismus postuliert, bei dem eine Zwischenstufe mit tetraedrischer Struktur des Acylkohlenstoffs auftritt (Gl. 3). Robinson¹⁴ konnte durch eine kinetische Untersuchung der basischen Hydrolyse von 1,3-Diphenylimidazoliumchlorid diesen Mechanismus stützen. Bei der Bildung der Verbindung 6 aus 4 (Gl. 2) läuft eine intramolekulare Amidinhydrolyse ab. Aus dem cyclischen Amidin 4 bildet sich durch nucleophilen Angriff des Hydroxylsauerstoffs am Kohlenstoffatom-2 der Amidin-gruppierung die stabile Zwischenstufe 7 mit tetraedrischem Acylkohlenstoff. Diese geht erwartungsgemäss in das sekundäre Amid 6 über. Ob dabei eine weitere anionische Zwischenstufe auftritt, kann mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen nicht entschieden werden. Durch den NMR-spektroskopischen Nachweis einer Zwischenstufe mit sp^3 -bastardisiertem Acylkohlenstoff wird ein wesentlicher Bestandteil des in der Literatur¹⁴ diskutierten Hydrolysemechanismus der Amidine bestätigt.

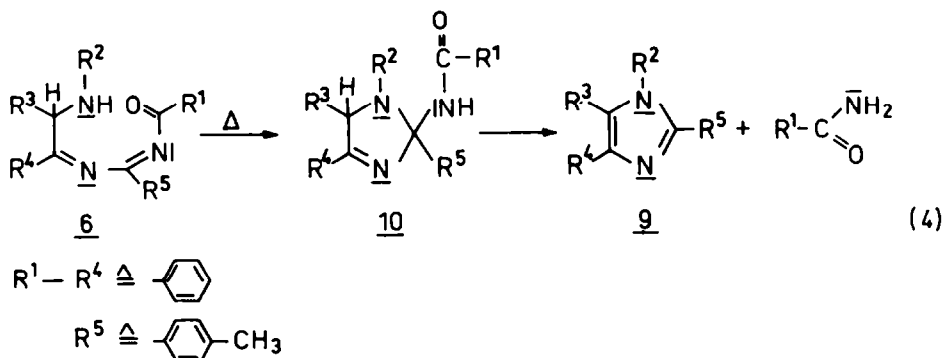
TABELLE. ZUSAMMENSTELLUNG DER NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 3-8

Produkt	Temp [°C] Abb	CH ₃ 3 ^a	CH ₃ 4	CH ₃ 7	CH ₃ 8	CH ₃ 6	Arom Protonen	ortho- Protonen	tert Protonen H 6	tert Proton H 4	tert Proton H 7	sek N—H	OH 4	OH 7
3	-25 Abb 4	7.67 s ^b	—	—	—	—	1.88 — 3.90	zentriert bei 1.95	—	—	—	—	—	—
3 + 4	-23 Abb 5	7.67 s	7.65 sh	—	—	—	1.88 — 3.90	1.95	—	4.74 w	—	—	4.53 w	—
3 + 4 + 7 + 8	-21 —	7.67 s	7.65 s	7.67 s	7.75 w	—	1.88 — 3.90	1.95	—	4.74 w	4.71 w	—	4.53 w	—
3 + 4 + 7 + 8 + 6	-10 Abb 6	7.67 s	7.65 s	7.67 s	7.75 w	7.56 m	1.88 — 3.90	1.95	—	4.74 m	4.71 m	—	4.53 m	—
7 + 6	+12 Abb 7	—	—	7.67 s	—	7.56 s	2.0 — 3.40	—	3.48 m	—	4.71 m	—	—	3.59 m
6	+20 Abb 2	—	—	—	—	7.56 s	2.0 — 3.20	—	3.48 m	—	—	0.77 m ^d	—	—

^a Die chemischen Verschiebungen sind in τ -Werten bezogen auf TMS als inneren Standard angegeben.^b s: stark; m: mittel; w: schwach; sh: Schulter^c Fehler: $\pm 0.01 \tau$ ^d in DMSO-d₆ gemessen



In siedendem Chloroform bildet sich aus dem sekundären Amid **6** 1,4,5-Triphenyl-2-(*p*-tolyl)-imidazol **9** und Benzamid (Gl. 4). Die Formulierung der Gleichung 4 folgt aus den Befunden, die Barltrop *et al.*¹⁷ bei der Bildung von Benzimidazol aus 1,5-Benzdiazepinen gefunden haben. Das Zwischenprodukt **10** konnten wir bisher nicht beobachten. Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde spektroskopisch bestimmt. Das Imidazol **9** wurde darüber hinaus auf unabhängigem Weg dargestellt.



EXPERIMENTELLER TEIL

Physikalische Messungen. Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer 257 aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer HA 100 im abgeschmolzenen Röhrchen in Deuterochloroform und Dimethylsulfoxid- d_6 mit TMS als inneren Standard bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Molekulargewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Hitachi-Perkin-Elmer bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden im Metallblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Lösungsmittel und Reagenzien

Methylenchlorid wurde mit einer Aluminiumoxid-Säule (neutral, Aktivitätsstufe I, Säulenlänge 30 cm) gereinigt. Äther wurde durch Destillation über Calciumhydrid absolutiert. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Reinheitsgrad 99.99%) verwendet, der nacheinander mit konzentrierter Schwefelsäure, Ätzkali und Siccant getrocknet wurde.

***p*-Tolamidin (2).** *p*-Tolamidin wurde nach Pinner und Glock^{18,19} über *p*-Tolamidinhydrochlorid dargestellt. Das freie Amidin wurde abweichend von der Literaturvorschrift isoliert.

Man löst 50 g (293 mmol) *p*-Tolamidinhydrochlorid in 300 ml Wasser und fügt 200 ml Methylenchlorid hinzu. Unter kräftigem Rühren und Kühlen auf 0° lässt man langsam 60 ml einer 30% KOH-Lösung

zutropfen. Danach wird noch 5 Minuten gerührt und die organische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wird fünfmal mit 50 ml Methylenchlorid ausgezogen. Die organischen Lösungen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschliessend zieht man das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer ab. Man kristallisiert den Rückstand aus Benzol um und trocknet bei 70° am Hochvakuum. Ausbeute: 23 g (172 mMol = 59%) stark glänzende Blättchen Fp.: 103–105°, Lit.-Fp.: 101–102°. ¹⁹

1,2,3,4-Tetraphenyl-2-aza-1-chlor-buten-1-on(4)-chlorid (1). Die Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift¹ synthetisiert.

Darstellung von 4,5,6,7-Tetraphenyl-2-(p-tolyl)-1,3,5-triaza-heptadien-1,3-on(7) (3)

Verbindung 1 (2.22 g; 4.97 mMol) wird in 300 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren bei –25° unter Stickstoff langsam in eine Lösung von 2.0 g (14.9 mMol) *p*-Tolamidin in 50–70 ml Methylenchlorid getropft. Anschliessend wird noch 90 Minuten gerührt. Der farblose Niederschlag wird über eine Fritte abgesaugt und das Lösungsmittel an der Ölpumpe abgezogen. Der Rückstand wird zweimal mit 25 ml Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im getrockneten Zustand ist die farblose Substanz längere Zeit beständig. Nach einigen Tagen tritt Gelbfärbung ein, Schmelzpunkt und IR-Spektrum ändern sich dabei nur unwesentlich. Bei –25° ist die Substanz im Schlenkrohr unter Stickstoff mehrere Wochen haltbar, Ausbeute: 2.3 g (4.22 mMol = 85%); Fp.: 113–115°. ($C_{33}H_{29}N_3O + 0.5 C_4H_{10}O$ (544.7). Ber: C, 82.00; H, 6.22; N, 7.71. Gef: C, 81.60; H, 6.28; N, 8.08%).

Kristalläther konnte trotz 48-stündigem Trocknen bei –25° und 6-stündigem Trocknen bei +25° am Hochvakuum nicht entfernt werden. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich die Substanz.

Darstellung von 1,2,3,7-Tetraphenyl-5-(p-tolyl)-1,4,6-triaza-heptadien-3,5-on(7) (6)

Verbindung 1 (2.22 g; 4.97 mMol) wird in 300 ml Methylenchlorid gelöst und unter Rühren langsam in eine Lösung von 2.0 g (14.9 mMol) *p*-Tolamidin in Methylenchlorid getropft. Es wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend saugt man den Niederschlag über eine Fritte ab und engt die Lösung bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach der Beendigung der Reaktion über eine Fritte abgesaugt und im Hochvakuum bei 70° über Nacht getrocknet wird. Alle Operationen müssen unter trockenem Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden, Ausbeute: 2.0 g (3.95 mMol = 80%); Fp.: 144–145°. ($C_{33}H_{29}N_3O$ (507.6). Ber: C, 82.81; H, 5.76; N, 8.28. Gef: C, 82.49; H, 5.76; N, 8.42%); Molekulargewicht: Ber: 507.6. Gef: 528.0 (i. Benzol).

Umlagerung von 3 in 6

Man löst 1.0 g (1.95 mMol) 3 unter trockenem Stickstoff in absolutem Methylenchlorid und lässt die Lösung 48 Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur stehen. Aus der Lösung lassen sich 1.0 g (1.95 mMol = 100%) 6 wie beschrieben isolieren.

Umlagerung von 6 in 9

Man löst 0.8 g (1.58 mMol) 6 in 50 ml Chloroform und kocht die Lösung 24 Stunden am Rückfluss. Anschliessend engt man die Lösung am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird mit 30 ml Wasser versetzt und die Suspension unter starkem Rühren 30 Minuten auf 60° erhitzt. Die Lösung wird heiss filtriert und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Aus dem Wasser kristallisiert reines Benzamid. Aus dem Äthanol erhält man die reine Verbindung 9.

a. *Verbindung 9*. Ausbeute: 0.53 g (1.37 mMol = 87%) farblose Nadeln, Fp.: 184–186°.

b. *Benzamid*. Ausbeute: 0.155 g (1.28 mMol = 81%), Fp.: 125–126°, Lit.-Fp.: 127°.

Nach dem IR-Spektrum und dem Mischschmelzpunkt ist die auf diese Weise gewonnene Substanz 9 mit dem auf unabhängigem Wege synthetisierten 1,4,5-Triphenyl-2-(*p*-tolyl)-imidazol identisch.

Darstellung von 1,4,5-Triphenyl-2-(p-tolyl)-imidazol (9)

Verbindung 1 wurde nach einer Literaturvorschrift¹ hergestellt.

1,2,3-Triphenyl-4-(*p*-tolyl)-3-aza-butanion (1,4). Man lässt zu 22.0 g (76.6 mMol) 1 in 70 ml trockenem Pyridin unter Rühren bei Raumtemperatur 12.4 g (80 mMol) *p*-Toluychlorid zutropfen. Die Reaktionslösung wird über Nacht stehen gelassen und anschliessend in 2*n*-Salzsäure von 0° gegossen. Der Niederschlag wird abgesaugt, an Luft getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert, Ausbeute: 21.4 g (52.8 mMol = 69%), Fp.: 143–144°; $\nu_{C=O}$: 1688 cm^{–1}, Amid-I: 1650 cm^{–1}. ($C_{28}H_{23}NO_2$ (405.5), Ber: C, 82.94; H, 5.75; N, 3.46. Gef: C, 83.02; H, 5.64; N, 3.94%).

1,2,3-Triphenyl-4-(*p*-tolyl)-2-aza-1-chlor-buten-1-on(4)-chlorid. 21.0 g (51.8 mMol) 1,2,3-Triphenyl-4-(*p*-tolyl)-3-aza-butadion(1,4) in absolutem Methylenchlorid erhitzt man nach Zugabe von 11.0 g (52.8 mMol) Phosphorpentachlorid unter Rühren zum Sieden, bis eine klare Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt mit Äther ausgefällt und mehrfach aus Methylenchlorid mit Äther umgefällt. Es muss unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden, Ausbeute: 20.6 g (44.8 mMol = 86%), Fp.: 175–176°; $\nu_{\text{C=O}}$: 1656 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=N}}$: 1553 cm^{-1} .

1,4,5-Triphenyl-2-(*p*-tolyl)-imidazol (9). In eine Lösung von 7.5 g (16.3 mMol) 1,2,3-Triphenyl-4-(*p*-tolyl)-2-aza-1-chlor-buten-1-on(4)-chlorid in trockenem Methylenchlorid wird Ammoniak im Überschuss eingeleitet. Man wäscht mit Wasser, zieht das Methylenchlorid ab und kristallisiert aus Äthanol um, Ausbeute: 5.3 g (13.7 mMol = 84%) farblose Nadeln Fp.: 185–186°. ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (386.5), Ber.: C, 87.01; H, 5.74; N, 7.25. Gef.: C, 87.13; H, 5.73; N, 7.54%).

LITERATUR

- ¹ J. Heinze, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **101**, 3504 (1968)
- ² J. Heinze und H. Baumgärtel, *Ibid.* **102**, 1762 (1969)
- ³ J. Heinze und H. Baumgärtel, *Ibid.* im Druck
- ⁴ H. G. Schmelzer, E. Degener und H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* **78**, 982 (1966)
- ⁵ R. Gompper und H. Brederick, *Ibid.* **71**, 753 (1959)
- ⁶ P. L. Pickard und C. W. Polly, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5169 (1954)
- ⁷ J. Fabian und M. Legrand, *Bull. Chim. Soc. Fr.* 1461 (1956)
- ⁸ D. Horton und E. K. Just, *Carbohydr. Res.* **9**, 129 (1969)
- ⁹ J. Ashby und U. Eisner, *J. Chem. Soc.* 1706 (1967)
- ¹⁰ J. D. Dunitz und V. Prelog, *Angew. Chem.* **72**, 896 (1960)
- ¹¹ D. S. Noyce und H. I. Weingarten, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3093 (1957)
- ¹² G. Fodor, K. Nador und O. Kovacs, *J. Chem. Soc.* 721, 724 (1953)
- ¹³ A. P. terBorg, H. Kloosterziel und N. Van Meurs, *Rec. Trav. Chim.* **82**, 731 (1967)
- ¹⁴ D. R. Robinson, *Tetrahedron Letters* **48**, 5007 (1968)
- ¹⁵ S. C. Johnson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **5**, 237 (1967)
- ¹⁶ A. F. Porzharskii, A. D. Garnovskii und A. M. Simonov, *Russ. Chem. Rev.* **35**, 122 (1966)
- ¹⁷ J. A. Barltrop, C. G. Richards, D. M. Russel und G. Ryback, *J. Chem. Soc.* 1132 (1959)
- ¹⁸ A. Pinner, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Bln. 1892, S. 183,
- ¹⁹ G. Glock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 2653 (1888)