

Über die Umsetzung von 2-Methyl-2,5-diphenyl-imidazolin-4-thion und 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chlor-2*H*-imidazol mit aliphatischen und aromatischen Aminen, Alkoholen und Phenolen

Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 76. Mitt.¹

Von

F. Asinger*, D. Neuray**, A. Saus, J. Gräber^{2a} und U. Lames^{2b}

Aus dem Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D-51 Aachen

(Eingegangen am 22. Dezember 1971)

On the Reaction of 2-Methyl-2,5-diphenyl-imidazoline-4-thione and 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chloro-2H-imidazole with Aliphatic and Aromatic Amines, Alcohols and Phenols (Joint Action of Elemental Sulfur and Gaseous Ammonia upon Ketones, LXXVI¹)

Aliphatic amines and alcohols (in the presence of PbO) easily react with 2-methyl-2,5-diphenyl-imidazoline-4-thione (**1**) to 4-alkylamino-2*H*-imidazoles (**2 a—f**, **7**) and 4-alkoxy-2*H*-imidazoles (**9 a—g**), resp. 4-arylamino-2*H*-imidazoles (**4 a—j**) are prepared in good yields by the reaction of 2-methyl-2,5-diphenyl-4-chloro-2*H*-imidazole (**3**) with aromatic amines under reflux in light naphtha or acetone; in the same manner 4-aroxy-2*H*-imidazoles (**10 a—t**) are obtained from **3** and phenols in boiling acetone in the presence of HCl-acceptors (K₂CO₃, Dabco). Reaction of **3** with anthranilic acid leads to 1-methyl-1,3-diphenyl-1*H*.9*H*-imidazo[5.1-*b*]chinazoline-9-one (**6**) in 83% yield. By reaction of thiophenol with **3** 2-methyl-2,5-diphenyl-4-phenylthio-2*H*-imidazole (**11**) is easily obtained.

Aliphatische Amine bzw. Alkohole reagieren (in Gegenwart von PbO) mit 2-Methyl-2,5-diphenyl-imidazolin-4-thion (**1**) glatt zu 4-Alkylamino-2*H*-imidazolen (**2 a—f**, **7**) bzw. 4-Alkoxy-2*H*-imidazolen (**9 a—g**). Die Darstellung von 4-Arylamino-2*H*-imidazolen (**4 a—j**) bzw. 4-Aroxy-2*H*-imidazolen (**10 a—t**) gelingt in guten Ausbeuten durch Umsetzung von 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chlor-2*H*-imidazol (**3**) mit aromatischen Aminen in siedenden Lösungsmitteln (Petroläther, Aceton) bzw. mit

* Herrn Prof. Dipl.-Ing., Dr. techn., Dr. e. h. Otto Kratky zum 70. Geburtstag herzlichst gewidmet.

** Neue Anschrift: Farbenfabriken Bayer AG, Werk Uerdingen, Rhein-ufer-Str. 7—9, D-415 Krefeld-Uerdingen, Deutschland.

Phenolen in siedendem Aceton in Gegenwart von HCl-Acceptoren (K_2CO_3 , Dabco). Die Umsetzung von **3** mit Anthranilsäure liefert in 83proz. Ausbeute 1-Methyl-1,3-diphenyl-1*H*,9*H*-imidazo[5,1-*b*]chinazolin-9-on (**6**). Aus **3** und Thiophenol erhält man glatt 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-phenylthio-2*H*-imidazol (**11**).

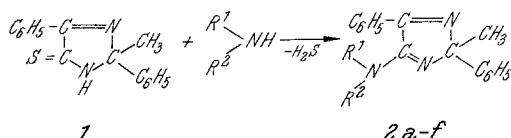
Durch Umsetzung von Acetophenon mit Ammoniak und elementarem Schwefel (Überschuß) in Methanol bei Raumtemperatur erhält man in über 90proz. Ausbeute 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin-5-thion (**1**)³. Die Reaktion ist sowohl auf zahlreiche Methylarylketone^{3, 4} als auch auf aliphatische Methylketone⁵⁻⁷ übertragbar.

Die 5-Imidazolin-4-thione stehen im tautomeren Gleichgewicht mit den 4-Mercapto-2*H*-imidazolen, deren Mercaptogruppe nucleophil substituiert werden kann.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-alkyl(bzw. aryl)-amino-2*H*-imidazole

Wie wir bereits berichteten⁸, liefert die Umsetzung von 5-Imidazolin-4-thionen mit primären aliphatischen oder sekundären cycloaliphatischen Aminen in siedender benzolischer Lösung 4-Alkylamino-2*H*-imidazole. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben wir auf Basis von **1** einige weitere Vertreter dieser Verbindungsklasse (**2 a—e**) analysenrein dargestellt.

Aromatische Amine und längerkettige sekundäre Amine, wie z. B. schon Diallylamin, reagieren dagegen nicht mit **1**.



Nr.	R ¹	2-Methyl-2,5-diphenyl-4-...-2 <i>H</i> -imidazol	Formel*	Ausb., % d. Th.	Sdp. [°C/Torr.] (Schmp. [°C])
2a	n-C ₁₀ H ₂₁	n-decylamino	C ₂₆ H ₃₅ N ₃	85	228/0,01
2b	n-C ₁₂ H ₂₅	n-dodecylamino	C ₂₈ H ₃₉ N ₃	86	235/0,01
2c	n-C ₁₄ H ₂₉	n-tetradecylamino	C ₃₀ H ₄₃ N ₃	85	247/0,01
2d	n-C ₁₆ H ₃₃	n-hexadecylamino	C ₃₂ H ₄₇ N ₃	80	250/0,01
2e	n-C ₁₈ H ₃₇	n-octadecylamino	C ₃₄ H ₅₁ N ₃	74	263/0,01
2f	S(CH ₂ CH ₂) ₂ **	thiomorpholino		57 ^a	(73) ^b

* Durch CH- und N-Bestimmung, meistens auch Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

** R¹ + R².

^a Nicht analysenrein.

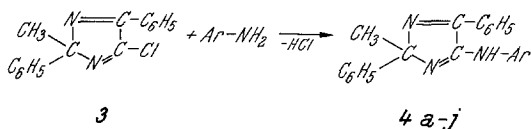
^b Umkristallisiert aus Isopropylalkohol.

Durch Umsetzung von **1** in Benzol mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von Calciumoxid erhält man 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chlor-2*H*-imidazol (**3**)⁹, ein cyclisches Imidchlorid. Die Ausbeute an **3** ist jedoch schlecht reproduzierbar (zwischen 20 und 80%).

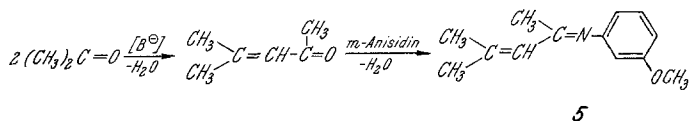
Vorteilhafter ist es, die Reaktion in Methylenechlorid unter Rückfluß durchzuführen, da einerseits der Zusatz von CaO entfällt und andererseits reproduzierbare Ergebnisse (75–80% Ausb. an **3**) auch bei größeren Ansätzen erzielt werden.

Schon früher⁹ hatten wir festgestellt, daß aus **3** auch solche 4-Amino-2*H*-imidazole dargestellt werden können, die durch Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Aminen aus sterischen Gründen oder infolge zu geringer Basizität nicht erhalten werden. Die bisher nur mit Anilin und o-Toluidin durchgeführte Substitution von **3** mit aromatischen Aminen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine Reihe weiterer aromatischer Amine übertragen.

Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung der 4-Arylamino-2*H*-imidazole (**4**) sind je nach Art des eingesetzten Amins zu variieren. In einigen Fällen arbeitet man vorteilhaft in einem siedenden polaren Lösungsmittel (Aceton oder Dimethylformamid), in anderen Fällen besser in einem unpolaren Lösungsmittel wie z. B. Petroläther (63–80°); als HCl-Acceptor dient in der Regel überschüss. Amin, bei Einsatz der Nitroaniline dagegen Triäthylamin.



Bei der Umsetzung von **3** mit *m*-Anisidin in Aceton als Lösungsmittel wird neben dem erwarteten 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(3-methoxyanilino)-2*H*-imidazol (**4 g**) in 60proz. Ausbeute eine Verbindung C₁₃H₁₇NO isoliert, bei der es sich um das bisher nicht beschriebene Mesityloxid-(3-methoxyphenyl)ketimin (**5**) handelt, das wir auch aus Mesityloxid synthetisieren konnten. **5** verdankt seine Entstehung einer Kondensation des *m*-Anisidins mit Mesityloxid, das seinerseits im Zuge der Reaktion durch Aldolkondensation aus Aceton gebildet wird.



Die Reaktion von **3** mit Anthranilsäure bleibt nicht auf der Stufe des erwarteten 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-carboxyanilino)-2*H*-imidazols (**4 k**)

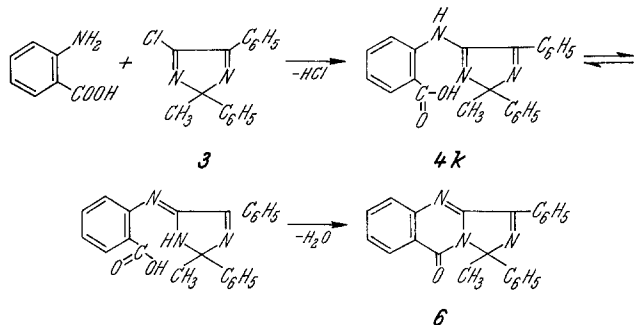
Nr.	Ar =	2-Methyl-2,5-diphenyl- 4-(...)-2H-imidazol	Formel *	Reaktions- medium	Ausb., % d. Th.	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])
4a	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	3-methylanilino	C ₂₃ H ₂₁ N ₃	P $\dot{A}$ ^a	65	99
4b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-methylanilino	C ₂₃ H ₂₁ N ₃	P $\dot{A}$	78	91,5---92,5
4c	2-Cl-C ₆ H ₄	2-chloranilino	C ₂₂ H ₁₈ N ₃ Cl	Aceton	81	135,5
4d	3-Cl-C ₆ H ₄	3-chloranilino	C ₂₂ H ₁₈ N ₃ Cl	P $\dot{A}$	80	115---116
4e	4-Cl-C ₆ H ₄	4-chloranilino	C ₂₂ H ₁₈ N ₃ Cl	P $\dot{A}$	75	(234---236/0,3)
4f	2-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2-methoxyanilino	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O	Aceton	89	122
4g	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	3-methoxyanilino	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O	P $\dot{A}$	87	(210---214/0,01)
4h	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-methoxyanilino	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O	Aceton	85	117---118
4i	2-NO ₂ -C ₆ H ₄	2-nitroanilino	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	Aceton	61 ^b	(138---140/0,25)
4j	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	3-nitroanilino	C ₂₂ H ₁₈ N ₄ O ₂	Aceton	85 ^b	154---155
						160---161

* durch CH-, N- und (soweit vorhanden) Cl-Bestimmung sowie Molgewichtsbestimmung gesichert.

^a P $\dot{A}$ = Petroläther (63---80°).

^b Rohprodukt.

stehen, sondern führt aus der tautomeren Iminoimidazol-Form unter Wasserabspaltung zu 1-Methyl-1,3-diphenyl-1*H*,9*H*-imidazo[5,1-*b*]-chinazolin-9-on (**6**), dessen Struktur durch das ¹H-NMR-, IR- und UV-Spektrum gestützt wird. Derivate dieses Ringsystems waren bisher unbekannt.



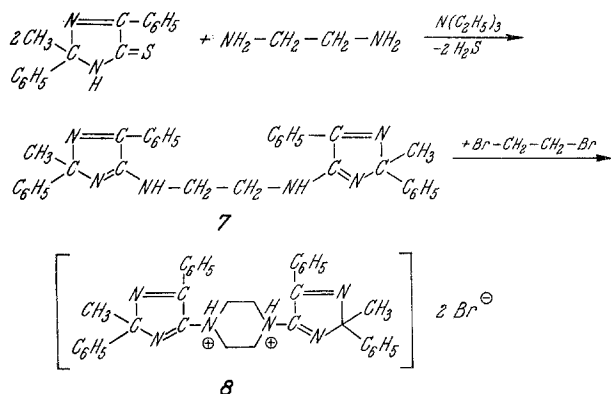
Im Gegensatz zu den 4-Amino-2*H*-imidazolen auf Basis von *o*- und *m*-Nitroanilin gelang es uns nicht, die entsprechende Verbindung auf Basis von *p*-Nitroanilin zu isolieren. Metanilsäure, Sulfanilsäure, 2-Aminopyridin und 2-Aminopyrimidin reagierten unter den gegebenen Bedingungen nicht mit **3**.

So führt die Umsetzung des 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chlor-2*H*-imidazols (**3**) mit Diallylamin in sied. Methanol in 82proz. Ausbeute zu 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-diallylamino-2*H*-imidazol (**2**, R¹ = R² = Allyl).

2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin-5-thion (**1**) reagiert mit überschüss. Äthylendiamin, wie bereits berichtet⁸, zu 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-aminoäthylamino)-2*H*-imidazol. Setzt man dagegen Äthylendiamin in Benzol in Gegenwart von Triäthylamin als H₂S-Acceptor mit einem Überschuß an **1** um, wird in 35proz. Ausbeute ein Reaktionsprodukt isoliert, dessen Elementaranalyse in guter Näherung darauf hindeutet, daß es sich um das erwartete N,N'-Bis[2-methyl-2,5-diphenyl-2*H*-4-imidazolyl]-äthylendiamin (**7**) handelt. Es gelang zwar nicht, **7** analysenrein zu erhalten, doch ließ sich das Vorliegen von **7** wie folgt bestätigen.

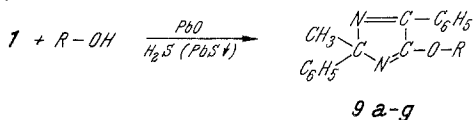
Behandelt man das rohe **7** mit 1,2-Dibromäthan, bildet sich das farblose bis-quartäre Salz von **7**, das N,N'-Bis-[2-methyl-2,5-diphenyl-2*H*-4-imidazolyl]-piperazin-dihydrobromid (**8**), das erwartungsgemäß in Wasser und polaren Lösungsmitteln löslich, in unpolaren Lösungsmitteln dagegen unlöslich ist.

8 entsteht auch durch Umsetzung des 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-aminoäthylamino)-2*H*-imidazols mit **3** und anschließende Dialkylierung mit 1,2-Dibromäthan.



2-Methyl-2,5-diphenyl-4-alkoxy(bzw. aryloxy)-2H-imidazole

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zum Reaktionsverhalten der 3-Imidazolin-5-thione fanden wir¹⁰, daß **1** in sied. Methanol in Gegenwart von PbO bei gleichzeitigem Einleiten von Ammoniak zu 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-methoxy-2H-imidazol reagiert, wobei der fre werdende Schwefelwasserstoff als PbS abgefangen wird. Beim näheren Studium der Reaktion zeigte sich, daß der Zusatz von NH₃ für die Bildung der 4-Methoxy-Verbindung nicht notwendig ist. Durch Umsetzung von **1** mit verschiedenen Alkoholen in Gegenwart von PbO bei Siedetemperatur des jeweiligen Alkohols haben wir einige weitere bisher unbekannte 4-Alkoxy-2H-imidazole (**9 a—g**) dargestellt. Es handelt sich durchwegs um thermisch stabile Öle, die nach längerem Stehenlassen zu kristallisieren beginnen.



Nr.	2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(. . .)-2H-imidazol	Formel *	Ausb., % d. Th.	Sdp., °C/Torr
9a	äthoxy	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O	61	146/0,03
9b	n-propoxy	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O	72	152/0,05
9c	i-propoxy	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O	79	136/0,04 ^a
9d	n-butoxy	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O	65	117/0,05
9e	(2-äthyl-n-hexyloxy)	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O	64	173/0,03
9f	cyclohexyloxy	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O	75	180/0,03
9g	(2-hydroxyäthoxy)	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂	65	193/0,03

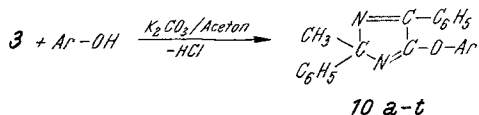
* Summenformeln durch Elementaranalysen und Mol.-Gew.-Bestimmungen gesichert.

^a Kristallisiert in der Vorlage aus.

Nr.	$A_r =$	2-Methyl-2,5-diphenyl- 4-(, . .)-2H-imidazol	Formel *	Ausb., % d. Th.	Sdp., °C/Torr
10a	C_6H_5	phenoxy	$C_{22}H_{18}N_2O$	86	200/0,01
10b	4-(CH_3) ₃ C— C_6H_4	(4-tert.-butylphenoxy)	$C_{26}H_{26}N_2O$	81	210/0,03
10c	2-c- C_6H_{11} — C_6H_4	(2-cyclohexylphenoxy)	$C_{28}H_{38}N_2O$	86	235/0,03
10d	4-c- C_6H_{11} — C_6H_4	(4-cyclohexylphenoxy)	$C_{28}H_{38}N_2O$	81	233/0,03
10e	2- CH_3O — C_6H_4	(2-methoxyphenoxy)	$C_{23}H_{20}N_2O_2$	90	190/0,01
10f	3- CH_3O — C_6H_4	(3-methoxyphenoxy)	$C_{23}H_{20}N_2O_2$	93	198/0,01
10g	4- CH_3O — C_6H_4	(4-methoxyphenoxy)	$C_{23}H_{20}N_2O_2$	84	195/0,01
10h	4-Cl— C_6H_4	(4-chlorphenoxy)	$C_{22}H_{17}N_2OCl$	83	213/0,01
10i	2-Br— C_6H_4	(2-bromphenoxy)	$C_{22}H_{17}N_2OBr$	72	215/0,03
10j	3-Br— C_6H_4	(3-bromphenoxy)	$C_{22}H_{17}N_2OBr$	77	220/0,03
10k	4-Br— C_6H_4	(4-bromphenoxy)	$C_{22}H_{17}N_2OBr$	79	218/0,03
10l	2,4-(CH_3) ₂ — C_6H_3	(2,4-dimethylphenoxy)	$C_{22}H_{24}N_2O$	85	190/0,03
10m	2,3-(CH_3) ₂ — C_6H_3	(2,3-dimethylphenoxy)	$C_{24}H_{22}N_2O$	92	198/0,03
10n	5- CH_3 -2-(CH_3) ₂ CH— C_6H_3	(5-methyl-2-isopropylphenoxy)	$C_{26}H_{26}N_2O$	84	230/0,01
10o	2,4-di-Cl— C_6H_3	(2,4-dichlorphenoxy)	$C_{22}H_{16}N_2OCl_2$	79	225/0,03
10p	2,4,5-tri-Cl— C_6H_2	(2,4,5-trichlorphenoxy)	$C_{22}H_{15}N_2OCl_3$	81	210/0,03
10q	2,4,6-tri-Cl— C_6H_2	(2,4,6-trichlorphenoxy)	$C_{22}H_{15}N_2OCl_3$	74	215/0,03
10r	1- $C_{10}H_7$	(1-naphthyl oxy)	$C_{26}H_{20}N_2O$	82	220/0,01
10s	2- $C_{10}H_7$	(2-naphthyl oxy)	$C_{26}H_{20}N_2O$	88	225/0,01
10t	C_6Cl_5	pentachlorphenoxy	$C_{22}H_{13}N_2OCl_5$	54	Schmp. 152°

* Durch CH_3 -, N- (und ggf. Halogen-)bestimmung sowie Molekulargewichtsbestimmung gesichert.

Phenole lassen sich zwar unter diesen Bedingungen nicht mit **1** zur Reaktion bringen, die Synthese von 4-Aryloxy-2*H*-imidazolen (**10 a—s**) gelingt jedoch in meist sehr guten Ausbeuten, wenn man 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-chlor-2*H*-imidazol (**3**) in siedendem Aceton in Gegenwart von K_2CO_3 mit Phenolen umsetzt.



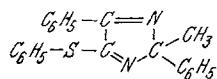
Analog stellten *Musliner* und *Gates*¹¹ aus Phenolen und 1-Phenyl-5-chlortetrazol 5-Aryloxy-tetrazole dar.

Die 4-Aryloxy-2*H*-imidazole sind gelbe bis hellrote, zähflüssige Öle, die sich größtenteils unzersetzt destillieren lassen und nach längerem Stehenlassen teilweise auskristallisieren.

Während Phenole, die bis zu drei Substituenten 1. Ordnung tragen können, in der Regel glatt mit **3** reagieren, lassen sich Phenole, die im Kern mit Elektronenakzeptoren substituiert sind, wie Mono- oder Dinitrophenole, Salicylaldehyd, Vanillin und Salicylsäurederivate, unter den gegebenen Bedingungen nicht in 4-Aryloxy-2*H*-imidazole überführen.

Pentachlorphenol reagiert nur dann mit **3**, wenn an Stelle von Kaliumcarbonat 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (Dabco) als HCl-Fänger verwandt wird. Das entsprechende 4-Aryloxy-2*H*-imidazol (**10 t**) erhält man in 54proz. Ausbeute.

Analog den Phenolen lassen sich auch Thiophenole mit **3** umsetzen; z. B. entsteht 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-phenylthio-2*H*-imidazol (**11**) in 82proz. Ausbeute.



11

Herrn Dipl.-Chem. *E. Müller* danken wir für die Interpretation der Spektren.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen schulden wir Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — Das IR-Spektrum wurde mit dem IR-Gitterspektrographen III G (Leitz), Gitter III, das

UV-Spektrum mit dem UV-Spektralphotometer SP. 800 (Leitz-Unicam) und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem Kernresonanzspektrographen T 60 (Varian) aufgenommen.

2-Methyl-2,5-diphenyl-imidazolin-4-thion (**1**) wurde durch Umsetzung von Acetophenon mit Schwefel und NH_3 nach ³ dargestellt.

2-Methyl-2,5-diphenyl-5-chlor-2H-imidazol (3)

In die stark gerührte Lösung von 26,6 g (0,1 Mol) **1** in 250 ml CH_2Cl_2 tropft man bei Rückflußtemp. innerhalb einer Stunde 40,5 g (0,3 Mol) SO_2Cl_2 zu und läßt noch 3 Stdn. bei dieser Temp. ausreagieren. Nach dem Abkühlen wird filtriert, Lösungsmittel und überschüss. SO_2Cl_2 im Vak. abgedampft und das verbleibende Öl im Ölpumpenvak. zügig destilliert (22 g = 82% d. Th. rohes **3**); Redestillation liefert 20 g (74% d. Th.) analysenreines **3**, ein hellgelbes Öl, Sdp._{0,03} 140 °C, $n_{\text{D}}^{20} = 1,6010$; nach Lit.⁹ Sdp._{0,35} 156 °C; $n_{\text{D}}^{20} = 1,6032$.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-alkylamino-2H-imidazole (2 a—f) aus 1 und aliphatischen Aminen (Allgemeine Vorschrift)

26,6 g (0,1 Mol) **1** und 0,2 Mol Amin werden in 200 ml Benzol 24 Stdn. bei Rückflußtemp. gerührt. Nach dem Erkalten wird, wie unter ⁸ beschrieben, aufgearbeitet, und die Reaktionsprodukte werden entweder im Ölpumpenvakuum destilliert (**2 a—e**) oder umkristallisiert (**2 f**).

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-arylamino-2H-imidazole (4 a—h) aus 3 und aromatischen Aminen (Allgemeine Vorschrift)

13,4 g (0,05 Mol) **3** und 0,15 Mol aromat. Amin werden in 150 ml Lösungsmittel gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird entweder sofort [bei Verwendung von $P\ddot{A}$ (63—80°) als Lösungsmittel] 3mal mit je 250 ml Wasser gewaschen oder zuerst (bei Verwendung von Aceton) das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 250 ml Benzol aufgenommen und erst dann, wie oben beschrieben, ausgeschüttelt. Nach Trocknen über geglühtem Na_2SO_4 wird eingedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert bzw. im Ölpumpenvak. destilliert.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-nitroanilino)-2H-imidazol (4 i)

Eine Lösung von 13,4 g (0,05 Mol) **3**, 6,9 g (0,05 Mol) 2-Nitroanilin und 10,1 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 250 ml Aceton wird 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aceton wird im Vak. entfernt, der Rückstand in 400 ml Benzol aufgenommen und mehrere Male mit je 250 ml 40—50 °C warmen Wassers gewaschen. Der nach Abdampfen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert; Ausb. 11,2 g (61% d. Th.) rohes **4 i**; nach nochmaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol unter Zusatz von A-Kohle schmilzt das analysenreine **4 i** bei 154—155 °C.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(3-nitroanilino)-2H-imidazol (4 j)

13,4 g (0,05 Mol) **3** und 6,9 g (0,05 Mol) 3-Nitroanilin werden nach voranstehender Vorschrift umgesetzt und aufgearbeitet; 15,8 g (85% d. Th.) rohes **4 j** werden erneut aus Isopropylalkohol unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert; Schmp. des analysenreinen **4 j**: 160—161 °C.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-diallylamino-2H-imidazol (2 g)

26,9 g (0,1 Mol) **3** und 29,1 g (0,3 Mol) Diallylamin werden in 100 ml absol. Methanol 12 Stdn. bei Rückflußtemp. gerührt. Lösungsmittel und überschüss. Amin werden im Vak. entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert. Man erhält 27 g (82% d. Th.) **2 g**, Sdp._{0,03} 175 °C.

C₂₂H₂₃N₃ (329,4). Ber. C 80,21, H 7,04, N 12,76.
Gef. C 79,71, H 6,83, N 12,52.
Mol.-Gew. 346 (Benzol).

1-Methyl-1,3-diphenyl-1H,9H-imidazo[5,1-b]chinazolin-9-on (6) aus 3 und Anthranilsäure

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-arylamino-2H-imidazole werden 13,4 g (0,05 Mol) **3** und 20,6 g (0,15 Mol) Anthranilsäure in 150 ml Aceton umgesetzt und aufgearbeitet. Es resultieren 14,6 g (83% d. Th.) **6**, gelbweiße Kristalle, Schmp. 183 °C (aus Isopropylalkohol).

C₂₃H₁₇N₃O (351,4). Ber. C 78,61, H 4,88, N 11,96.
Gef. C 78,60, H 5,13, N 11,59.
Molgew. 341 (Benzol).

IR-Spektrum (KBr): 1690 cm⁻¹ (ss, C=O).

UV-Spektrum (Methanol): λ_{max} (log ε) = 265 (4.10), 292 (4.11), 327 mμ (3.97).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): δ = 2,4 (s), 7,6 (m) im Verhältnis 3 : 14, TMS als innerer Standard.

*Mesityloxid-(3-methoxyphenyl)-ketimin (5)**a) Aus Mesityloxid und 3-Methoxyanilin*

2,45 g (25 mMol) Mesityloxid, 3,75 g (30 mMol) 3-Methoxyanilin und eine Spur p-Toluolsulfonsäure werden 5 Stdn. in 150 ml Toluol zum Sieden erhitzt, wobei das Reaktionswasser mit Hilfe eines Wasserabscheiders ausgekreist wird. Die erkaltete Lösung wird 2mal mit 100 ml Wasser gewaschen, im Vak. weitgehend eingengt und das verbleibende Öl im Ölpumpenvak. destilliert; Ausb. 3,8 g (75% d. Th.) **5**, Sdp._{0,05} 118—124 °C; **5** erstarrt in der Vorlage, Schmp. 66—67 °C [aus Petroläther (63—80°)].

C₁₃H₁₇NO (203,3). Ber. C 76,81, H 8,43, N 6,89.
Gef. C 76,66, H 8,62, N 7,01.
Molgew. 210 (Benzol).

b) Aus der Umsetzung von 3 mit 3-Methoxyanilin in Aceton

Aus der Umsetzung von 13,4 g (0,05 Mol) **3** mit 18,5 g (0,15 Mol) 3-Methoxyanilin in 150 ml Aceton resultieren neben 11,6 g (65% d. Th.) **4 g** (Sdp._{0,5} 214—218 °C) 10,5 g (60% d. Th., bez. auf nicht mit **3** umgesetztes Amin) **5**, Sdp._{0,5} 127—130 °C, das in der Vorlage erstarrt, Schmp. und Mischschmp. mit obigem authent. Produkt: 66—67 °C.

Gef. C 76,90, H 8,46, Molgew. 205 (Benzol).

N,N'-Bis-[2-methyl-2,5-diphenyl-2H-4-imidazolyl]-äthylendiamin (7)

Eine Lösung von 2,8 g (0,05 Mol) Äthylendiamin, 40,0 g (0,15 Mol) 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin-5-thion (1) und 15,0 g (0,15 Mol) Triäthylamin in 400 ml Benzol wird 72 Stdn. bei Rückflußtemp. gerührt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird 2mal mit je 200 ml Wasser, 3mal mit je 200 ml 10proz. NaOH und weitere 3mal mit je 200 ml Wasser extrahiert. Die benzol. Lösung wird zur Trockne eingeengt und der Rückstand 2mal aus Petroläther (110—140°) umkristallisiert; man erhält 8,9 g (34% d. Th.) rohes 7, Schmp. 125—128 °C.

$C_{34}H_{32}N_6$ (524,7). Ber. C 77,83, H 6,15, N 16,02.

Gef. C 77,39, H 6,83, N 14,52.

Molgew. 525 (Benzol).

N,N'-Bis-[2-methyl-2,5-diphenyl-2H-4-imidazolyl]-piperazin-dihydrobromid (8)

a) Aus 7 und 1,2-Dibromäthan

Das aus 2,8 g (0,05 Mol) Äthylendiamin und 40,0 g (0,15 Mol) 1 erhaltene Reaktionsrohprodukt (7) wird in 250 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 10,3 g (55 mMol) 1,2-Dibromäthan 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und mit 100 ml Benzol gewaschen. Es resultieren 1,6 g (4,5% d. Th. rohes 8; aus Aceton/Wasser (1:1) Schmp. 308—310 °C.

$C_{36}H_{36}Br_2N_6$. Ber. C 60,68, H 5,09, N 11,79, Br 22,43.

Gef. C 59,14, H 5,18, N 11,96, Br 22,07.

b) Aus 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-aminoäthylamino)-2H-imidazol, 3, und 1,2-Dibromäthan

Die Lösung von 14,5 g (0,05 Mol) 2-Methyl-2,5-diphenyl-4-(2-aminoäthylamino)-2H-imidazol (dargestellt nach ⁸ aus 1 und Äthylendiamin), 13,4 g (0,05 Mol) 3 und 10,0 g (0,1 Mol) Triäthylamin in 250 ml Benzol wird 48 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wäscht man 3mal mit je 200 ml Wasser, versetzt die benzol. Lösung mit 10,3 g (55 mMol) 1,2-Dibromäthan und läßt weitere 48 Stdn. bei Siedetemp. reagieren. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Man erhält 1,8 g (5% d. Th.) rohes 8; nach Umkristallisation aus Aceton/Wasser (1:1) Schmp. und Mischschmp. mit authent. Produkt: 308—310 °C.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-alkoxy-2H-imidazole (9 a—g) aus 1 und Alkoholen (Allgemeine Vorschrift)

26,6 g (0,1 Mol) 1 und 33,4 g (1,5 Mol) PbO werden in 500 ml des jeweiligen Alkohols suspendiert und unter intensivem Rühren 12 Stdn. entweder bei 100 °C* oder Rückflußtemperatur (s. Tab. 3) umgesetzt. Nach kurzer Zeit färbt sich das Gemisch durch fein verteiltes Bleisulfid schwarz. Nach beendeter Reaktion wird PbS gegebenenfalls über Celit abfiltriert, überschüssiger Alkohol im Vak. abgedampft und der verbleibende Rückstand im Ölpumpenvak. destilliert.

* Im Falle Äthylenglykol (Darst. von 9 g).

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-aroxy-2H-imidazole (10 a—s) aus 3 und Phenolen (Allgemeine Vorschrift)

26,9 g (0,1 Mol) **3** und 0,1 Mol Phenol werden in Gegenwart von 27,6 g (0,2 Mol) wasserfr. K_2CO_3 in 100 ml trockenem Aceton 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten werden die anorg. Salze abfiltriert und Aceton im Vak. abgedampft. Der Rückstand wird in 100 ml $CHCl_3$ aufgenommen, mit 50 ml 10proz. NaOH und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Ölpumpenvak. destilliert.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-pentachlorphenoxy-2H-imidazol (10 t)

26,9 g (0,1 Mol) **3** und 26,6 g (0,1 Mol) Pentachlorphenol werden in Gegenwart von 22,5 g (0,2 Mol) Dabco in 150 ml Aceton 24 Stdn. unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Absaugen des gebildeten Hydrochlorids und Entfernen des Acetons wird in 200 ml $CHCl_3$ aufgenommen, 2mal mit je 100 ml 15proz. CH_3COOH und je 100 ml Wasser ausgewaschen, das Chloroform abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 27 g (54% d. Th.) **10 t**, farbl. Kristalle, Schmp. 152 °C.

2-Methyl-2,5-diphenyl-4-phenylthio-2H-imidazol (11)

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstellung der 4-Aryloxy-2H-imidazole werden 26,9 g (0,1 Mol) **3** und 11,0 g (0,1 Mol) Thiophenol umgesetzt und aufgearbeitet; 28 g (82% d. Th.) **11**, Sdp._{0,03} 195 °C.

$C_{22}H_{18}N_2S$ (342,5). Ber. C 77,16, H 5,30, N 8,18, S 9,36.

Gef. C 77,02, H 5,32, N 7,78, S 9,39.

Molgew. 342 (Aceton).

Literatur

- ¹ 75. Mitt.: *F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns, P. Krings und H. Andree*, Ann. Chem., im Druck.
- ^{2a} Teil der Diplomarbeit *J. Gräber*, Techn. Hochschule Aachen, 1970.
- ^{2b} Teil der Diplomarbeit *U. Lames*, Techn. Hochschule Aachen, 1971.
- ³ *F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Mütting*, Ann. Chem. **661**, 95 (1963).
- ⁴ *F. Asinger, W. Schäfer und G. Kriebel*, Mh. Chem. **96**, 69 (1965).
- ⁵ *F. Asinger und F. Gentz*, Mh. Chem. **96**, 1474 (1965).
- ⁶ *G. Kriebel*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1965.
- ⁷ *F. Asinger, H. Offermanns, D. Neuray und F. Abo Dagga*, Mh. Chem. **101**, 500 (1970).
- ⁸ *F. Asinger, W. Schäfer und G. Kriebel*, Mh. Chem. **97**, 1108 (1966).
- ⁹ *F. Asinger, W. Schäfer, A. Wegerhoff und G. Kriebel*, Mh. Chem. **97**, 792 (1966).
- ¹⁰ *F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf*, Ann. Chem. **672**, 134 (1964).
- ¹¹ *W. J. Musliner und J. W. Gates*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4271 (1966).