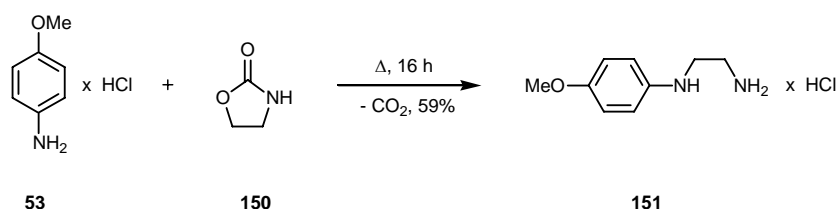


6 Synthese von 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-imidazolin und 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1*H*-imidazol

Die Darstellung von diarylierten 1*H*-Imidazolen und 2-Imidazolinen wurde von mehreren Autoren [291, 292] beschrieben. Keilitz und Gust [216, 293, 294] stellten aus *meso*-1,2-Diarylethan-1,2-diaminen durch Cyclisierung mit Triethylorthoformiat *meso*-4,5-Diaryl-2-imidazoline her, die durch Oxidation mit Braunstein in die analogen 1*H*-Imidazole überführt wurden.

6.1 Darstellung von *N*-(4-Methoxyphenyl)ethan-1,2-diamin Hydrochlorid

Zur Darstellung von *N*-(4-Methoxyphenyl)ethan-1,2-diamin Hydrochlorid (**151**) wurde Oxazolidin-2-on (**150**) mit Anisidin (**53**) Hydrochlorid [295] in einem Ölbad bei 170 - 190°C unter Rührung zu einer Schmelze erhitzt (Schema 54). Die Schmelze wurde unter zunächst starker, dann abnehmender CO₂-Entwicklung 16 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der verbleibende Rückstand in einem MeOH/Diethylether-Gemisch (3:2) gekocht. Das Produkt fiel nach 24 h bei 7°C aus, wurde abgesaugt und mit MeOH/Diethylether (3:2) gewaschen. Verbindung **151** wurde als graue amorphe Substanz in einer Ausbeute von 59% gewonnen.



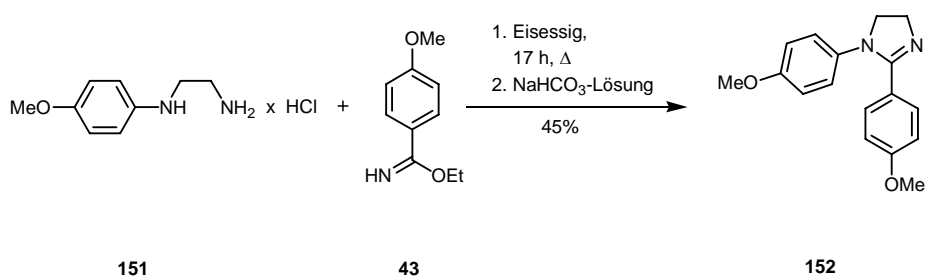
Schema 54

6.2 Cyclisierung von *N*-(4-Methoxyphenyl)ethan-1,2-diamin Hydrochlorid mit 4-Methoxybenzimid Säureethylester zu 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-imidazolin

Verbindung **151** wurde mit 4-Methoxybenzimid Säureethylester (**43**) in Eisessig [237] 17 h unter Rückfluss gekocht (Schema 55). Nach dem Erkalten wurde die Reaktionslösung in 15%ige NaHCO₃-Lösung eingetragen und das Phasengemisch mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der gewonnene Rückstand wurde chromatographisch aufgereinigt. 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-imidazolin (**152**) wurde in einer Ausbeute von 45% durch Abdampfen des Lösungsmittels aus

der Hauptfraktion gewonnen. Die Cyclisierung zu Verbindung **152** wurde durch massenspektroskopische und $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen verifiziert. So wurde der Massenpeak des kationischen Molekülradikals sowie die Signale der OCH_3 -Gruppen (3.75 ppm und 3.71 ppm) und die charakteristischen Triplets der zwei Methylengruppen (4.03 ppm und 3.90 ppm) in der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert.

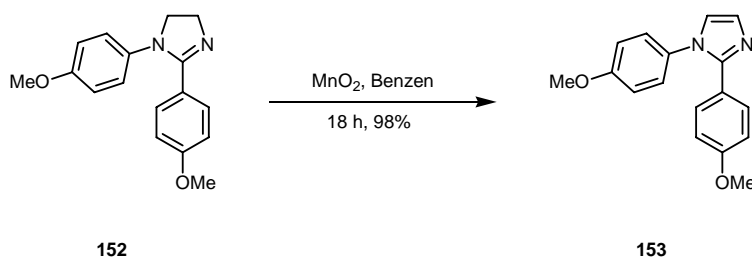
Anders als in der Literatur beschrieben, wurde hier zur Cyclisierung der freie Iminoester **43** und nicht das Hydrochlorid eingesetzt. Bei Reaktionsansätzen von Verbindung **151** mit den Hydrotetrafluoroboraten der Iminoester **45a** - **45b** (Kap. 4.2.3) konnte kein 1,2-Diaryl-2-imidazolin isoliert werden.



Schema 55

6.3 Oxidative Aromatisierung von 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-2-imidazolin zu 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1*H*-imidazol

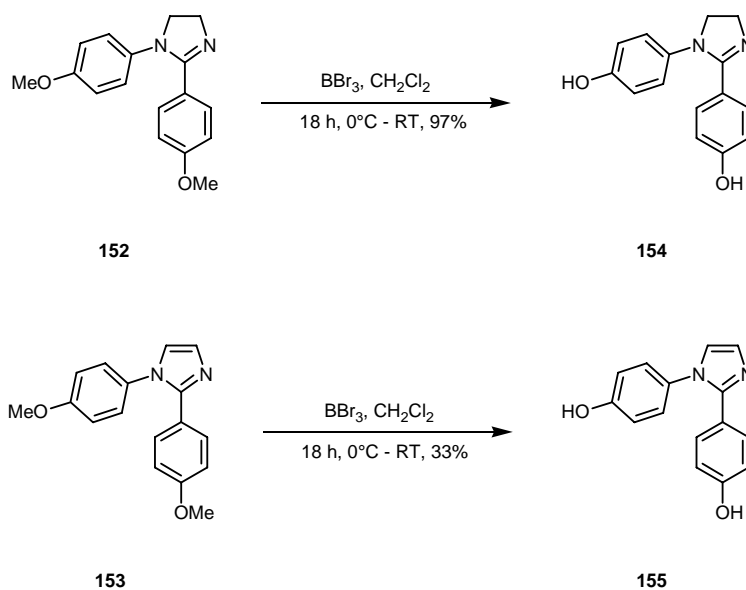
Das 1,2-Diaryl-2-imidazolin **152** wurde mit MnO_2 18 h in Benzen [291] am Wasserabscheider gekocht (Schema 56). Die Reaktionslösung wurde mehrmals filtriert und der Rückstand mit Toluol gewaschen. Aus den vereinigten organischen Phasen wurde das 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1*H*-imidazol **153** durch Abdampfen des Lösungsmittels in einer Ausbeute von 98% als farblose Substanz gewonnen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte zwei charakteristische Dupletts bei 7.34 ppm und 7.10 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.0 Hz bzw. 1.2 Hz.



Schema 56

6.4 Darstellung von 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-imidazolin und 1,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1H-imidazol

Zur Etherspaltung an 2-Imidazolin **152** und 1H-Imidazol **153** wurde BBr_3 in trockenem CH_2Cl_2 eingesetzt (Kap. 4.4). Die Reaktion wurde unter Stickstoff durchgeführt. Zu Beginn der Reaktion wurde mit einem Eisbad gekühlt, später wurde das Eisbad entfernt und die Reaktionslösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde wie in Kapitel 4.4 beschrieben aufgearbeitet. Die hydroxylierten Verbindungen **154** und **155** wurden als farblose Substanzen in Ausbeuten von 97% und 33% erhalten (Schema 57).



Schema 57