

**meiner Familie:
Claudia und Nico**

N,N'-disubstituierte Oxalamidine Synthese und Folgechemie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker

Dirk Müller

geboren am 08. April 1968 in Jena

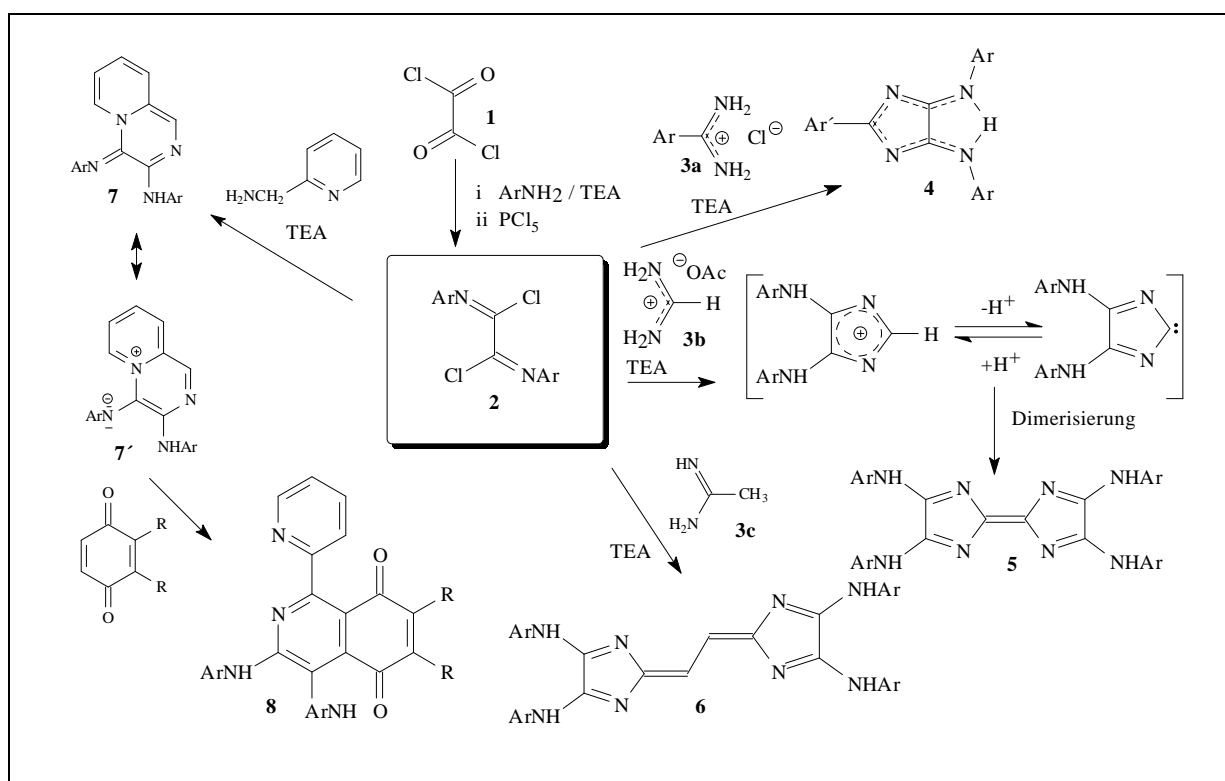
Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Aufgabenstellung	7
3	Synthese und Eigenschaften N,N'-disubstituierter Oxalamidine	8
3.1	Synthese	8
3.2	Eigenschaften	11
4	Synthese substituierter 1,2,4,5-Tetrahydroimidazo[4,5-<i>d</i>]imidazole	12
5	Cyclisierungsreaktionen unter Bildung substituierter Piperazine	15
5.1	Mit Bis(imidoyl)chloriden der Oxalsäure	15
5.2	Cyclisierungsreaktionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	18
6	Reaktionen N,N'-disubstituierter Oxalamidine unter Bildung von 4<i>H</i>-Imidazolen	21
6.1	Bildung aus aromatischen Aldehyden	21
6.2	Bildung aus Benzotrichlorid	23
6.3	Bildung aus Acylchloriden	24
6.3.1	Cyclisierung durch starke Basen	24
6.3.2	Cyclisierung durch Pyridin	25
6.3.3	Synthese von alkylsubstituierten 4 <i>H</i> -Imidazolen	26
7	Dimerisierungsreaktionen mit N,N'-disubstituierten Oxalamidinen	29
7.1	Synthese von Tetraazafulvalenen	29
7.2	Umsetzung mit aliphatischen Acylchloriden	31
7.2.1	Synthese vinyloger Tetraazafulvalene	31
7.2.2	Verhalten substituierter Acylchloride mit α -ständigem Wasserstoff gegenüber Oxalamidinen des Typs 10	33
7.2.3	Mechanistische Untersuchungen zur Bildung vinyloger Tetraazafulvalene	36
7.2.4	Reaktion von Acetylchlorid mit N,N'-Di(4-methylphenyl)-N'',N'''-di(trimethylsilyl)oxalamidin	40
8	Zusammenfassung	43

9	Experimenteller Teil	45
9.1	Verwendete Chemikalien und Geräte	45
9.2	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung N,N'-disubstituierter Oxalamidine des Typs 10	46
9.3	Synthese der 2,5-Dialkoxy-1,4-diaryl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo(4,5- <i>d</i>) imidazole 17 aus Abschnitt 4	52
9.4	Synthese substituierter Piperazine aus Abschnitt 5	57
9.4.1	Synthese von N,N'-Bis-(1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-N'',N'''- bis-p-tolyloxalamidiniumchlorid 19 aus Abschnitt 5.1	57
9.4.2	Synthese der 2,3,5,6-Tetrakis-arylimino-piperazine 21 aus Ab- schnitt 5.1	58
9.4.3	Synthese der substituierten Piperazine aus Abschnitt 5.2	61
9.5	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6	64
9.5.1	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6.1	64
9.5.2	Vorschrift zur Synthese von 4a aus Abschnitt 6.2	65
9.5.3	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6.3	66
9.6	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7	71
9.6.1	Synthese der Tetraazafulvalene aus Abschnitt 7.1	71
9.6.2	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7.2	73
9.7	Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7.2.4	83
9.8	Kristallographische Daten der beschriebenen Röntgenkristallstrukturen und Strukturmodelle	85
10	Abkürzungsverzeichnis	87
Literatur		88

1 Einleitung

Ausgehend von den leicht zugänglichen arylsubstituierten Bis(imidoyl)chloriden **2** der Oxalsäure [1–3] lassen sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungsklassen synthetisieren. Die Umsetzung der Bis(imidoyl)chloride **2** mit aromatischen Amidinen des Typs **3a** liefern die von *Brandenburg* [4] und *Atzrodt* [5] eingehend untersuchten 4*H*-Imidazole **4**, welche ihrerseits eine reichhaltige Folgechemie zeigen [6].



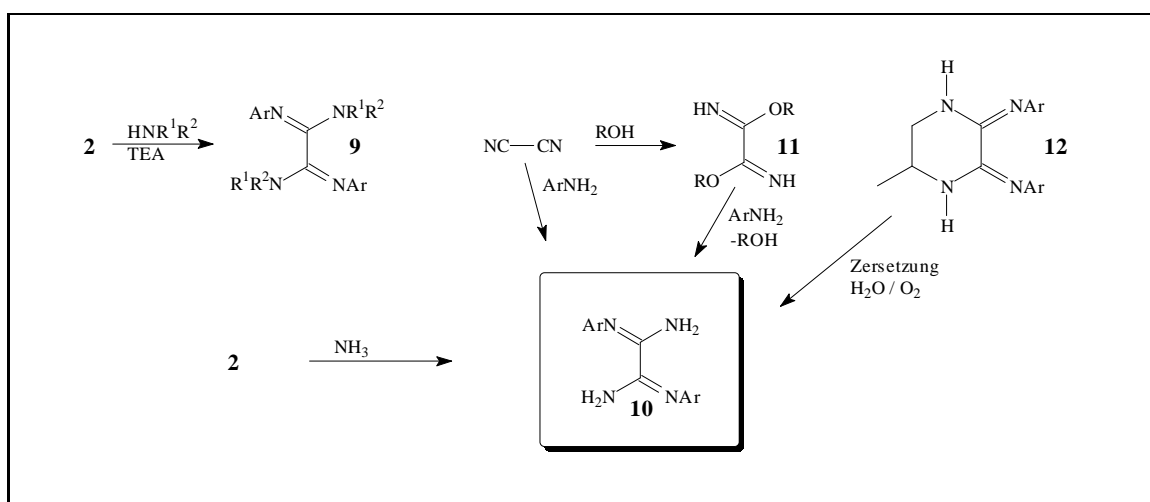
Schema 1 Synthese von Heterocyclen aus Bis(imidoyl)chloriden der Oxalsäure

Die Verwendung von Formamidin **3b**, bzw. Acetamidin **3c** liefert über die in [7] beschriebenen carbenoiden Zwischenstufen die Verbindungsklasse der Tetraazafulvalene. Diese, von *Käpplinger* untersuchten Tetraazafulvalene **5**, sowie deren bisvinylogene [8] und bisphenylogene [9] Derivate **6**, besitzen ein neues Chromophor mit ausgeprägten Redox Eigenschaften.

Die Umsetzung der Imidoylchloride des Typs **2** mit 2-Picolylamin liefert im Gegensatz zum Oxalylchlorid **1** cyclische Kondensationsprodukte in Form der Pyrido[1,2-*a*]pyrazine **7** [10]. Diese stellen in ihrer mesomeren Form **7'** interessante 2-Aza-1,3-diene dar, welche im Rahmen einer Cycloadditions- Ringtransformationssequenz mit Azadienophilen

hochsubstituierte Heterocyclen bilden [11]. Die Verwendung von Chinonen als Dienophil führt zu den bekannten Azachinonen **8** [12], welche ein reversibles Redoxverhalten zeigen [13] (Schema 1).

Die Aminolyse von **2** mit primären und sekundären Aminen führt zu den von *Beckert* [14] und *Lindauer* [15] intensiv untersuchten Oxalamidinen des Typs **9** (Schema 2). Diese Verbindungen sind wiederum Ausgangspunkt für eine Vielzahl von hochsubstituierten Heterocyclen [16], aber auch für die durch Reduktion erhältlichen Tetraaminoethene [17,18].



Schema 2 Bekannte Synthesewege zur Darstellung N,N'-disubstituierter Oxalamidine

Im Gegensatz zu den tetrasubstituierten Oxalamidinen **9** stellen N,N'-disubstituierte Oxalamidine **10** eine wenig untersuchte Klasse von Verbindungen dar. Die wenigen bekannten strukturellen und chemischen Daten [19–21] resultieren aus der bislang schwierigen Zugänglichkeit, ausgehend vom toxischen Dicyan [19, 21–23]. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung disubstituierter Oxalamidine **10** besteht in der Aminolyse von Iminoestern [24–29], welche aber ebenfalls auf Dicyan basieren. Auch die Zersetzung des cyclischen Amidins **12** führt zu Verbindungen des Typs **10** [15], jedoch besitzt diese Reaktion aufgrund vieler Nebenprodukte keine präparative Bedeutung (Schema 2).

Ein anderer Syntheseweg stellt die von *Bauer* in [1] beschriebene Aminolyse des N,N'-Di-*p*-Tolyl-oxalodiimidoyldichlorids unter Verwendung von ammoniakalischem Ethanol dar, jedoch tritt bei dieser Reaktion eine vermehrte Bildung von Isonitrilen als Nebenreaktion auf, was die präparative Nutzung dieser Synthese stark einschränkt.

2 Aufgabenstellung

Für eine detaillierte Untersuchung der N,N'-disubstituierten Oxalamidine **10** bedurfte es einer neuen Synthese. Diese sollte in Bezug auf die Substituenten variabel sein, mit hohen Ausbeuten verlaufen und von leicht zugänglichen Verbindungen, wie beispielsweise den Imidoylchloriden des Typs **2**, ausgehen. Nach einer erfolgreichen Entwicklung einer effektiven Synthese wäre es dann möglich, die Oxalamidine **10** in ihren strukturellen Eigenschaften eingehender zu untersuchen und daraus Synthesestrategien für die Darstellung von neuen heterocyclischen Verbindungen zu entwickeln.

In dieser Arbeit soll vorrangig die Frage geklärt werden, ob die Oxalamidine **10** ein ähnlich hohes Synthesepotential besitzen wie die Bis(imidoyl)chloride **2**, jedoch sollten neben neuen Synthesen auch mechanistische Untersuchungen eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

3 Synthese und Eigenschaften *N,N'*-disubstituierter Oxalamidine

3.1 Synthese

Als Basisreaktion der zu entwickelnden Synthese zur Darstellung der Oxalamidine des Typs **10** wurde die von *Bauer* [1] beschriebene Aminolyse des Bis(imidoyl)chlorides **2b** mit ammoniakalischem Ethanol untersucht. Dabei führte eine Abwandlung dieser Reaktion durch die Verwendung eines aprotischen Lösungsmittels wie beispielsweise THF, sowie der Einsatz von trockenem Ammoniakgas zu einer präparativ leicht handhabbaren Reaktion, welche die arylsubstituierten Oxalamidine **10** in hohen Ausbeuten lieferte [30] (Tabelle 1).

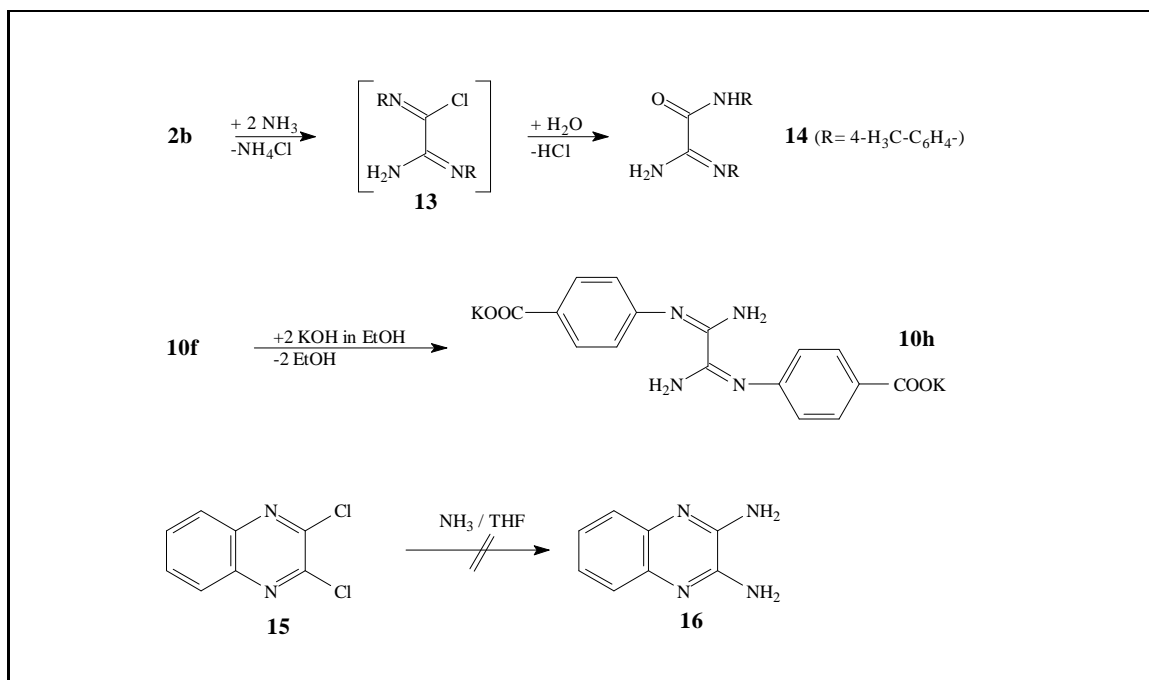
Der Verlauf der Aminolyse ließ sich leicht mittels Dünnschichtchromatographie verfolgen. Je nach Reaktivität des eingesetzten Bis(imidoyl)chlorides **2** war das Ende der Reaktion nach 6 bzw. 8h, sichtbar an der entstehenden weißen Suspension, erreicht. Nach der Abtrennung des entstandenen Ammoniumchlorids durch Filtration der erwärmten Reaktionslösung, lieferte die Umkristallisation die Oxalamidine des Typs **10** mit einer hohen Reinheit und einer Ausbeute von bis zu 95 %.

$\mathbf{2a-g} \xrightarrow[-2 \text{ NH}_4\text{Cl}]{+4 \text{ NH}_3 / \text{THF}} \begin{array}{c} \text{R}^1\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2) \\ \\ \text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{NR}^1) \end{array} \mathbf{10a-g}$			
Produkt	R ¹	Ausbeute / Reaktionszeit	
		Normaldruck	Autoklav
10a	C ₆ H ₅	—	70%/30min
10b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	95%/5-6h	—
10c	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	85%/4h	—
10d	4-Br-C ₆ H ₄	—	90%/45min
10e	4-I-C ₆ H ₄	—	84%/1h
10f	4-H ₅ C ₂ OOC-C ₆ H ₄	—	97%/1h
10g	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	90%/4h	99%/20min

Tabelle 1: Ausbeuten und Reaktionszeiten der Oxalamidinsynthesen

Ein postuliertes Intermediat **13** konnte in Form seines Hydrolyseproduktes **14** aus einer Reaktionslösung nach unvollständiger Umsetzung des eingesetzten Imidoylchlorides **2b** durch wässrige Aufarbeitung isoliert werden. Ein Reaktionszyklus mit einer

Aziridinium-Zwischenstufe ist ebenfalls formulierbar und würde nach einer Hydrolyse zum selben Produkt **14** führen (Schema 3). Die Abbildung 1 zeigt sowohl die Struktur eines einzelnen Moleküls von **14**, als auch die sich im Kristallgefüge über intermolekulare Wasserstoffbrücken bildenden Aggregate.



Schema 3 Verlauf und Grenzen der Oxalamidin-Synthese

Erfolgt die Umsetzung der Bis(imidoyl)chloride **2** mit trockenem Ammoniak im Glasautoklaven unter erhöhtem Druck (4-5 bar), so werden die Reaktionszeiten wesentlich minimiert. Die Bildung des entsprechenden Oxalamidins **10** ist bei Ansatzgrößen von 20-30 mmol somit meist nach einer Stunde abgeschlossen.

Die Anwendung von höherem Druck zeichnete sich sowohl durch bessere Ausbeuten, als auch einem höheren Reinheitsgrad der dargestellten Amidine **10** aus (siehe dazu Abschnitt 3.2 auf Seite 11). Weiterhin verringert sich durch die Verwendung von Autoklaven der apparative Aufwand, so daß sich diese Methode als Hauptsyntheseweg etablierte.

Ausgehend vom Derivat **10f** konnte über eine Verseifung beider Esterfunktionen mittels ethanolischer Kaliumhydroxidlösung das wasserlösliche Oxalamidin **10h** mit einer Ausbeute von 75% erhalten werden (Schema 3).

Die bisher gefundenen Ergebnisse deuten auf eine allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthesemethode. Ausschlaggebend für die Varianz des Substituenten R^1 (Tabelle 1) ist

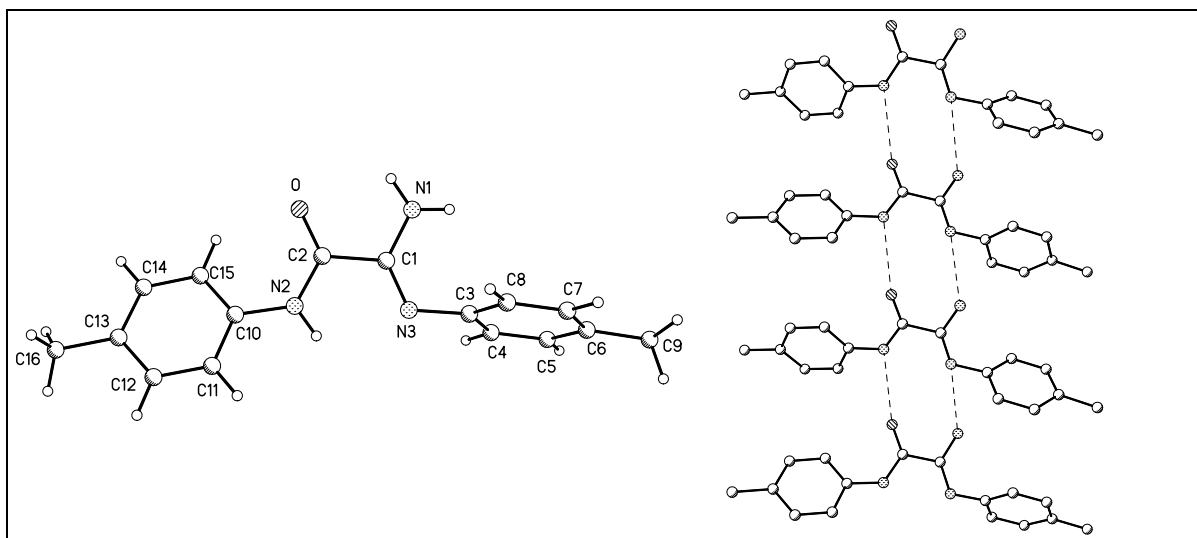


Abb. 1: Kristallstruktur der Verbindung **14**; ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Winkel[°]: C2-N2 1.349(2), C2-O 1.2339(19), C1-C2 1.521(2), C1-N3 1.287(2), C1-N1 1.354(2), O-C2-N2 125.39(16), N3-C1-N1 128.45(17).

die Verfügbarkeit der entsprechenden Bis(imidoyl)chloride **2**. Damit bleibt diese Reaktion vorerst auf arylsubstituierte Oxalamidine beschränkt. An dieser Stelle sei erwähnt, daß die Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalin **15** unter diesen Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt **16** führt [31]. Trotz der in **15** latenten Imidoylchlorid-Substruktur trägt wahrscheinlich eine beträchtliche p- π -Wechselwirkung des aromatisch gebundenen Chlors zu einer schlechten Abgangstendenz bei. Dies wird durch die erst unter drastischen Bedingungen realisierbaren Aminolysereaktionen von **15** mit primären Aminen bestätigt [32].

3.2 Eigenschaften

Die N,N'-disubstituierten Oxalamidine des Typs **10** bilden meist farblose bis schwach gelbliche Kristalle. Sie sind in der Wärme in fast allen polaren Lösungsmitteln, wie beispielweise in THF oder Ethanol, gut löslich.

Im Kristall ordnen sich die aromatischen Reste in der s-trans-Form an, wobei die C=N- Doppelbindungen auf der Seite der aromatischen Reste lokalisiert sind. Die C-NH₂ Bindungen entsprechen mit 1,365(2) Å somit einer typischen C-N Einfachbindung. In Abbildung 2 ist die Kristallstruktur des Derivates **10b** dargestellt.

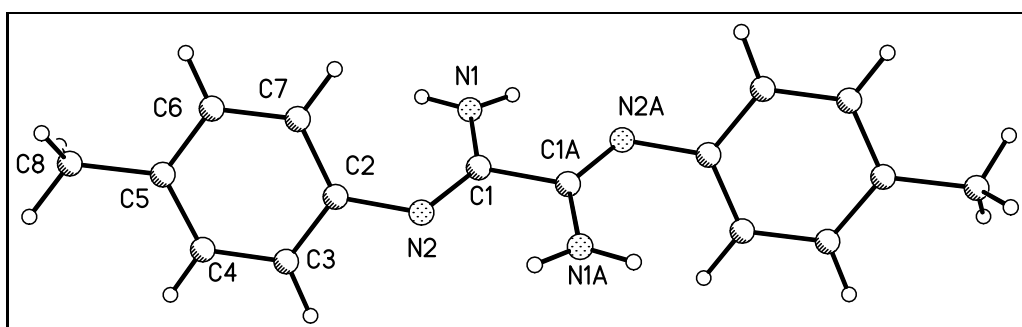


Abb. 2: Kristallstruktur der Verbindung **10b**; ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Winkel[°]: N1-C1 1.365(2), N2-C2 1.429(2), N2-C1 1.292(2), C1-C1A 1.515(3), C1-N2-C2 120.79(14), N2-C1-C1A 116.95(17), N1-C1-C1A 114.43(17).

In Lösung zeigen die ¹H-NMR-Spektren der Oxalamidine **10a-g** neben den CH-Signalen der aromatischen Reste, ein stark verbreitertes NH-Signal im Bereich von 6-7 ppm. Im Falle des auch in der Kälte gut löslichen Oxalamidins **10g** spaltet dieses Signal bei -15°C in mehrere fast vollständig separierte NH-Signale auf. Dies deutet auf eine in Lösung vorhandene Prototropie und (E)/(Z)- Isomerisierung, welche auch als tautomere Rotation bezeichnet wird [33].

Die unter Normaldruck hergestellten Derivate **10** zeigen ein weiteres NH-Signal bei 10-11 ppm. Mittels des sowohl unter Normaldruck, als auch unter erhöhtem Druck synthetisierten Oxalamidins, ausgehend vom ¹⁵N-Anilin, konnte nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um ein Signal eines am ¹⁵N-Atom gebundenen Wasserstoffs handelte. Für die Verbindungen **10**, welche unter erhöhtem Druck dargestellt wurden, konnte ein solches Signal in ihren ¹H-NMR-Spektren nicht nachgewiesen werden. Demnach enthalten die unter Normaldruck hergestellten Amidine **10** geringe Mengen ihres Hydrochlorids. Die Anwendung der Synthese im Autoklaven verdrängte dieses Problem weitgehend.

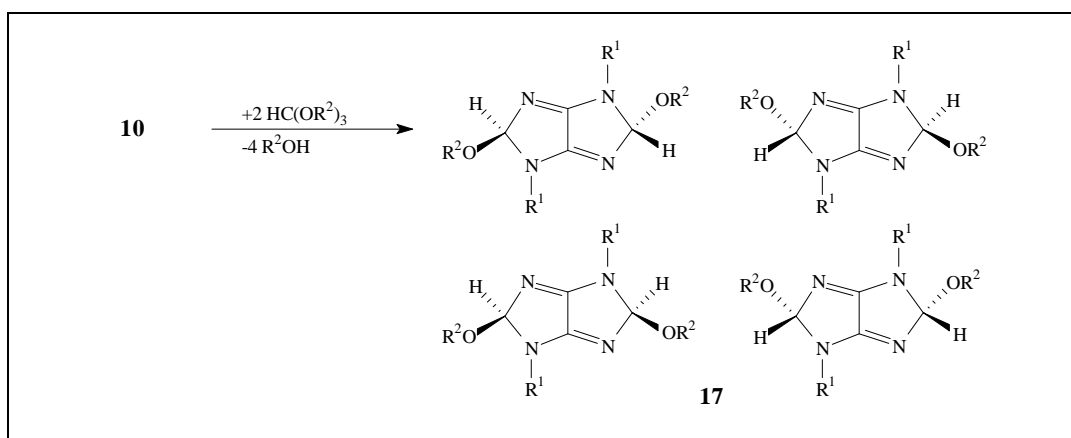
4 Synthese substituierter

1,2,4,5-Tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazole

Die Umsetzung der Oxalamidine **10** mit Trialkylorthoformiaten bei 100-120°C führte über eine Cyclisierung, bei der alle vier Stickstoff-Atome beteiligt waren, zu den entsprechenden Tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazolen **17** (Schema 4). Die durch Dünnschichtchromatographie verfolgte Reaktionen zeigten nach 6-10 *h* eine fast vollständige Umsetzung der Oxalamidine **10**. Die Produkte kristallisierten nach Beendigung der Reaktion aus dem eingesetzten Trialkylorthoformiaten in analytischer Reinheit aus und konnten mit Ausbeuten von bis zu 68 % gewonnen werden (Tabelle 2). Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu dem von *Meves* in [19] berichteten inerten Verhalten der Oxalamidine **10** gegenüber Trimethylorthoformiat.

Die NMR-Spektren der Verbindungen **17** bestätigten durch doppelte Signalsätze das Vorhandensein eines Diastereomerengemisches. Durch Zusatz des Shiftreagenzes (S)-(+)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol erfolgte bei einigen Signalen im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **17a**, eine Aufspaltung. Durch dieses NMR-Experiment konnte das Vorhandensein von Enantiomerenpaaren im Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Zwei der vier möglichen, in Schema 4 gezeigten Isomere entsprechen dabei der meso-Form.

Bei einigen Derivaten des Typs **17** konnte aufgrund der deutlich separierten ¹H-NMR-Signale der Diastereomere, eine prozentuale Verteilung bestimmt werden (Tabelle 2). Dabei zeigte sich, daß der Anteil an anti-Produkt mit steigender Alkylkettenlänge wächst.



Schema 4 Synthese von Tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazolen

Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute	Verhältnis anti:syn
17a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	30%	1,00 : 1
17b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	60%	1,22 : 1
17c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	41%	1,50 : 1
17d	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	43%	—
17e	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	21%	1,50 : 1
17f	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	52%	—
17g	4-Br-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	68%	1,20 : 1
17h	4-I-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	65%	1,25 : 1
17i	4-I-C ₆ H ₄	C ₃ H ₇	58%	1,38 : 1

Tabelle 2: Ausbeuten und Verhältnis syn/anti von **17**

Die durch RKSA ermittelte Molekülstruktur bestätigte die spektroskopischen Ergebnisse. In Abbildung 3 ist die Struktur des Diastereomers mit anti-ständigen Ethoxy-Gruppen **17b** dargestellt. Auffällig ist dabei die geweitete N2-C1-Einfachbindung mit einer Länge von 1,520(2) Å. Die Bindungen N1-C1 [1,476(2) Å] und N2-C2 [1,359(2) Å] entsprechen einer C-N-Einfachbindung, die von N1-C2A [1,291(2) Å], einer C=N-Doppelbindung. Die C-C-Bindung C2-C2A, ist im Vergleich zu dem aliphatisch substituierten 4*H*-Imidazol **4g** (Abbildung 7 auf Seite 28) mit 1,458(3) Å etwas kürzer. Sie liegt damit im Bereich der C-C Bindungslänge, des phenylsubstituierten 4*H*-Imidazols **4a** [34,35].

Eine Di- bzw. Polymerisierung der Tetrahydroimidazo[4,5-*d*]imidazole **17** durch vorsichtiges Erwärmen zum Schmelzpunkt konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Die Bildung carbenoider Zwischenstufen scheint gegenüber der Bindungsspaltung der geweiteten N2-C1- Bindung weniger bevorzugt zu sein. Hier bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen.

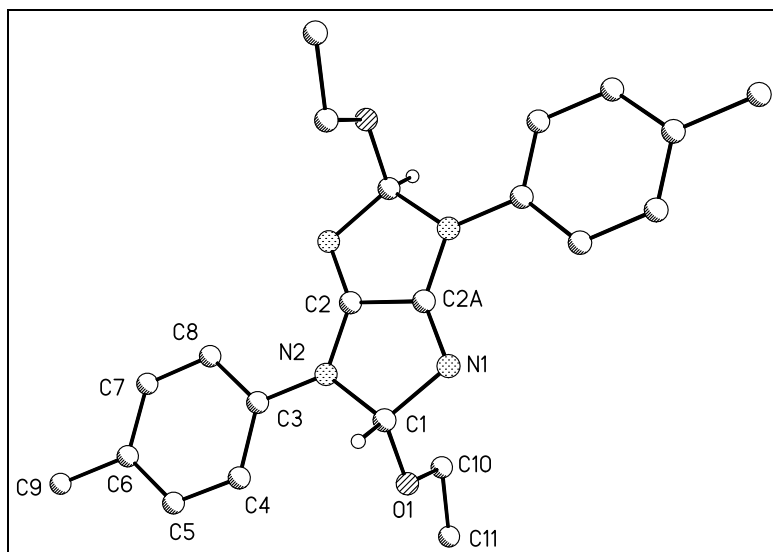


Abb. 3: Kristallstruktur der Verbindung **17b**; ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Winkel[°]: O1-C1 1.395(2), N1-C2A 1.291(2), N2-C2 1.359(2), N2-C1 1.520(2), C2-C2A 1.458(3), N1-C1 1.476(2), N2-C3 1.416(2), C3-N2-C1 124.69(14), C2A-N1-C1 104.87(14), C2-N2-C1 107.04(13), N1-C1-N2 106.21(13).

5 Cyclisierungsreaktionen unter Bildung substituierter Piperazine

5.1 Mit Bis(imidoyl)chloriden der Oxalsäure

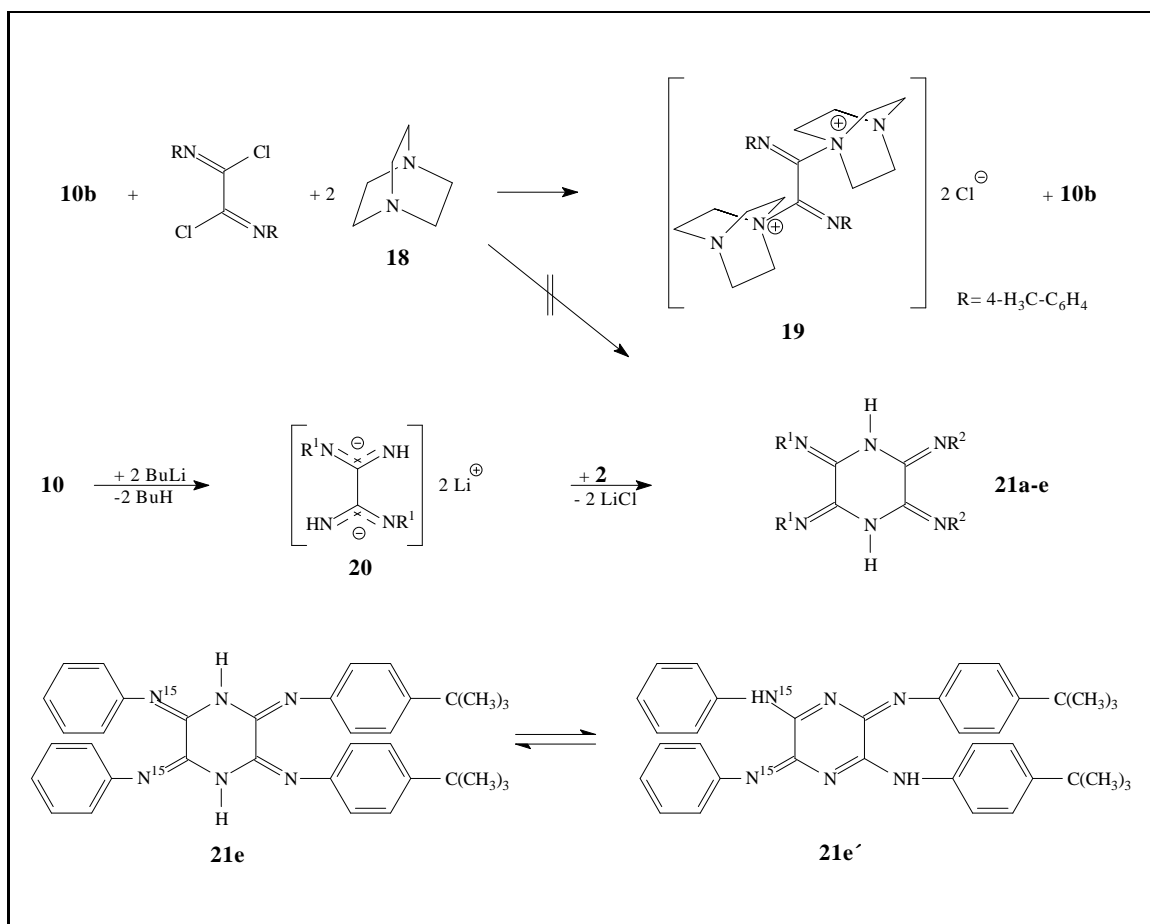
Bei der Reaktion der Oxalamidine **10** mit Bis(imidoyl)chloriden **2** konnten sowohl offenkettige als auch cyclische Verbindungen erwartet werden. Im Unterschied zur Aminolyse der Bis(imidoyl)chloride **2** mit aromatischen Aminen [15], in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase, erfolgte keine Umsetzung von **2** mit den Oxalamidinen **10**.

Der Ersatz der Hilfsbase Triethylamin durch 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan **18** führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt. Es bildete sich dabei das salzartige tetrasubstituierte Oxalamidin **19** (Schema 5). Die Basizität des Diazabicyclooctans reicht demnach nicht aus, um das Oxalamidin **10** zu deprotonieren. Durch seine, im Vergleich zu **10** höhere Nucleophilie, erfolgt die Substitution der Chloratome des Bis(imidoyl)chlorides **2**. Die starke Verbreiterung der Signale einiger CH₂-Gruppen, im ¹H-NMR-Spektrum von **19**, deutet auf eine in Lösung vorhandene Ladungsdelokalisierung und damit erhöhte CH-Acidität der aliphatischen Reste hin. Das Entstehen analoger Produkte ist sowohl von der Umsetzung der Imidoylchloride **2** mit 4-N,N-Dimethylaminopyridin [7], als auch von der Reaktion des 2,3-Dichlorchinoxalins mit 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan bekannt [31].

Produkt	R ¹	R ²	Ausbeute
21a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	45%
21b	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	18%
21c	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	24%
21d	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	23%
21e	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ (N= ¹⁵ N)	23%

Tabelle 3: Ausbeuten an Tetraiminopiperazinen

Erst der Einsatz stärkerer Basen wie z.B. n-Butyllithium bzw. Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid ermöglichte die Deprotonierung des entsprechenden Oxalamidines **10**. Die anschließende Zugabe einer äquimolaren Menge an Bis(imidoyl)chlorid **2** führte mit Reaktionszeiten von ca. 8 h zu den in Schema 5 gezeigten 6-Ring-Heterocyclen **21a-e**. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden diese Reaktionsprodukte in Ausbeuten von bis zu 45% erhalten (Tabelle 3).

Schema 5 Darstellung der Tetraaminopiperazine **21**

Wie aus der Tabelle ersichtlich, ließen sich durch die Verwendung unterschiedlicher Edukte **2** bzw. **10** die Reste R^1 und R^2 variieren.

In den Lösungen der Tetrakis-arylimino-piperazine **21** finden ebenfalls dynamische Prozesse wie Prototropie statt, wodurch die NH-Signale in ihren ^1H -NMR-Spektren verbreitert, bzw. getrennt und mit unterschiedlichen Intensitäten sichtbar sind. Im Falle des Derivates **21e** zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben einem Singulett bei 9,45 ppm, ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 89 Hz. Dies signalisiert, daß am ^{15}N -Atom ein Wasserstoffatom gebunden ist. Ein Teil der Verbindung **21e** muß demnach in Lösung in Form von **21e'** vorliegen (Schema 5). Durch dieses konjugierte System zeigen die UV-VIS Spektren dieser Verbindungen im Bereich von 430-450 nm eine breite Schulter, bzw. ein Maximum mit $\lg \epsilon = 4,2$. Sowohl im Kristall, als auch in Lösung sind die Substanzen **21a-e** orange gefärbt.

Im Gegensatz zur Lösung, sind im Kristallgitter der Verbindung **21e**, die NH-Wasserstoffe des Moleküls an den exocyclischen Stickstoffen gebunden. Die Molekülstruktur entspricht damit der Form **21e'**. Die Bindungen C2A-N4A [1.284(9)Å], C1A-N1A [1.296(9)Å], N2A-C4A [1.297(9)Å] und C3A-N5A [1.277(9)Å] entsprechen in ihrer Länge einer typischen C=N-Doppelbindung, die der Bindungen C1A-N3A [1.350(9)Å], C2A-N2A [1.370(9)Å], C3A-N1A [1.387(9)Å], C4A-N6A [1.345(9)Å] einer typischen C-N-Einfachbindung (Abbildung 4).

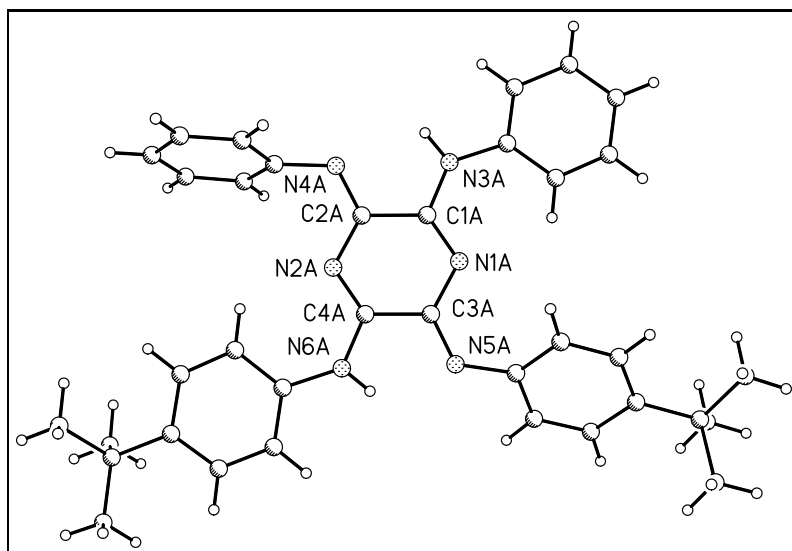


Abb. 4: Kristallstruktur der Verbindung **21e**; ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Winkel[°]: C1A-N1A 1.296(9), C1A-C2A 1.509(10), C2A-N2A 1.370(9), N2A-C4A 1.297(9), C4A-C3A 1.503(9), C3A-N1A 1.387(9), C1A-N3A 1.350(9), C2A-N4A 1.284(9), C4A-N6A 1.345(9), C3A-N5A 1.277(9), C3A-N1A-C1A 117.1(6), C1A-N3A-C5A 131.2(6), C2A-N4A-C11A 118.8(6), C2A-N2A-C4A 117.1(6), C4A-N6A-C27A 131.0(6), C3A-N5A-C17A 124.7(6).

5.2 Cyclisierungsreaktionen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Analog den Synthesen der Tetraaminopiperazine **21** sollten die Reaktionen der Oxalamidine **10** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester cyclische Produkte liefern. Als Endprodukte wären Verbindungen, die sich über *Michael*-Addition, bzw. durch Esteraminolyse bilden, zu erwarten.

Die Umsetzungen der Verbindungen **10b-e** mit einem Überschuß an Acetylendicarbonsäuredimethylester in siedendem THF führten zu Produkten, deren ^1H -, bzw. ^{13}C -NMR-Spektren nicht auswertbar waren. Erst das durch Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnene Strukturmotiv ermöglichte die genaue Zuordnung der in den ^1H -, bzw. ^{13}C -NMR-Spektren gefundenen Signale.

Die Abbildung 5 zeigt das *Z*-Cyclisierungsprodukt, welches durch eine *Michael*-Addition des Oxalamidins **10b** an die C-C-Dreifachbindung und einer Esteraminolyse einer weiteren NH_2 -Gruppe mit einem Methylester-Rest gebildet wurde. Diese Synthese erlaubt die Bildung von *E* und *Z* Isomeren (Schema 6), was durch doppelte Signalsätze in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **22a-d** bestätigt werden konnte. Um die NMR-Signale der entsprechenden *E* und *Z*-Form zuzuordnen, wurde ein NOESY- ^1H -NMR-Experiment durchgeführt. Dabei zeigte sich anhand von Austauschsignalen beider Isomere von **22a**, daß sich diese in Lösung ineinander umwandeln.

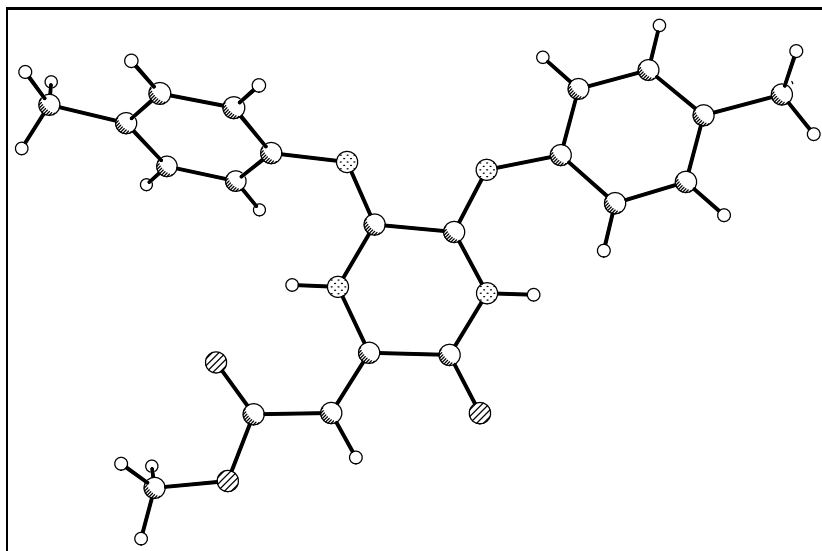
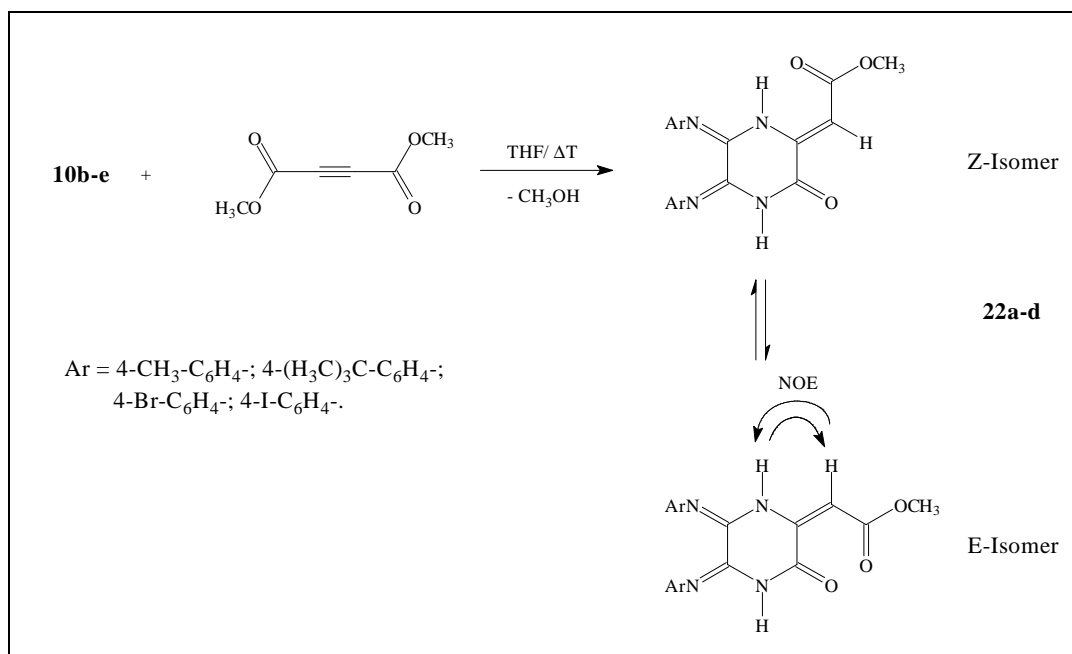


Abb. 5: Strukturmotiv der Verbindung **22a**



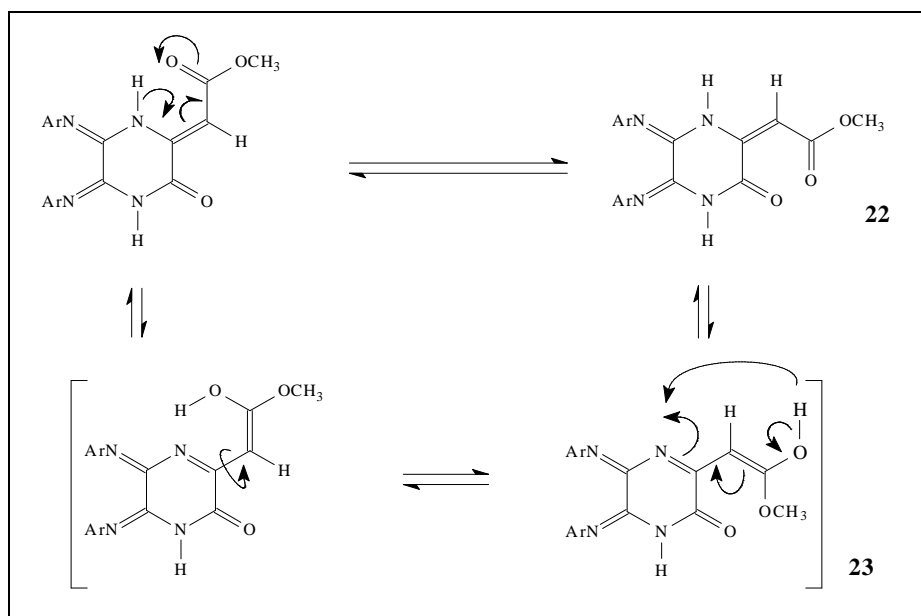
Schema 6 Cyclisierungsreaktionen von Oxalamidinen **10** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Da nur das E-Isomer im NOESY- ^1H -HNMR-Spektrum einen Cross-Peak zwischen einem Signal einer NH-Gruppe und dem Signal der exocyclischen $=\text{CH}$ -Funktion erzeugen kann, war es möglich, beide Signalsätze voneinander zu trennen und die Lage des Gleichgewichtes der E/Z-Isomerisierung zu bestimmen. Bei Raumtemperatur liegt dieses Gleichgewicht in Lösung auf der Seite des E-Derivates. In Tabelle 4 sind sowohl die Ausbeuten, als auch die über ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten E/Z-Isomeren-Verhältnisse der Verbindungen **22a-d** aufgeführt.

Produkt	Ar	Ausbeute	Verhältnis E:Z
22a	4- CH_3 - C_6H_4	25%	5,9 : 1
22b	4-(CH_3) $_3$ C- C_6H_4	33%	3,6 : 1
22c	4-Br- C_6H_4	38%	1,9 : 1
22d	4-I- C_6H_4	50%	2,6 : 1

Tabelle 4: Ausbeuten für Derivate des Typs **22**, sowie Verhältnis ihrer E- und Z-Isomeren (THF / Raumtemperatur)

Die in Lösung vorhandene E/Z-Isomerisierung resultiert aus der Umlagerung der exocyclischen C=C-Doppelbindung ausgehend vom Z-Derivat unter Bildung der Verbin-

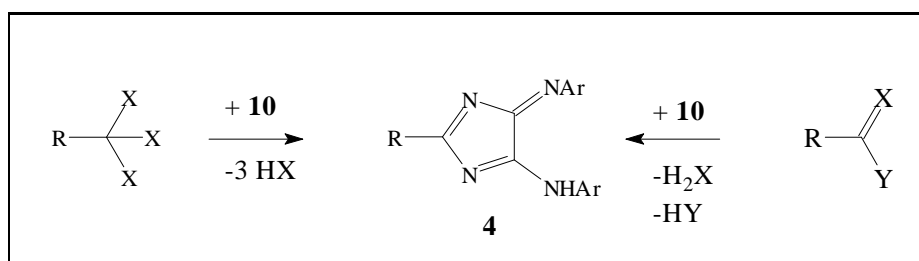


Schema 7 Ablauf der E/Z-Isomerisierungen in den Lösungen von **22**

dung **23**, wobei die nunmehr mögliche Rotation um die C-C-Einfachbindung und eine anschließende Tautomerie zum entsprechenden E-Isomer führt (Schema 7). Ähnliche E/Z-Isomerisierungen in Lösung wurden bei N-[β -Ketoenamino]-sacchariden beobachtet [36].

6 Reaktionen *N,N'*-disubstituierter Oxalamidine unter Bildung von 4*H*-Imidazolen

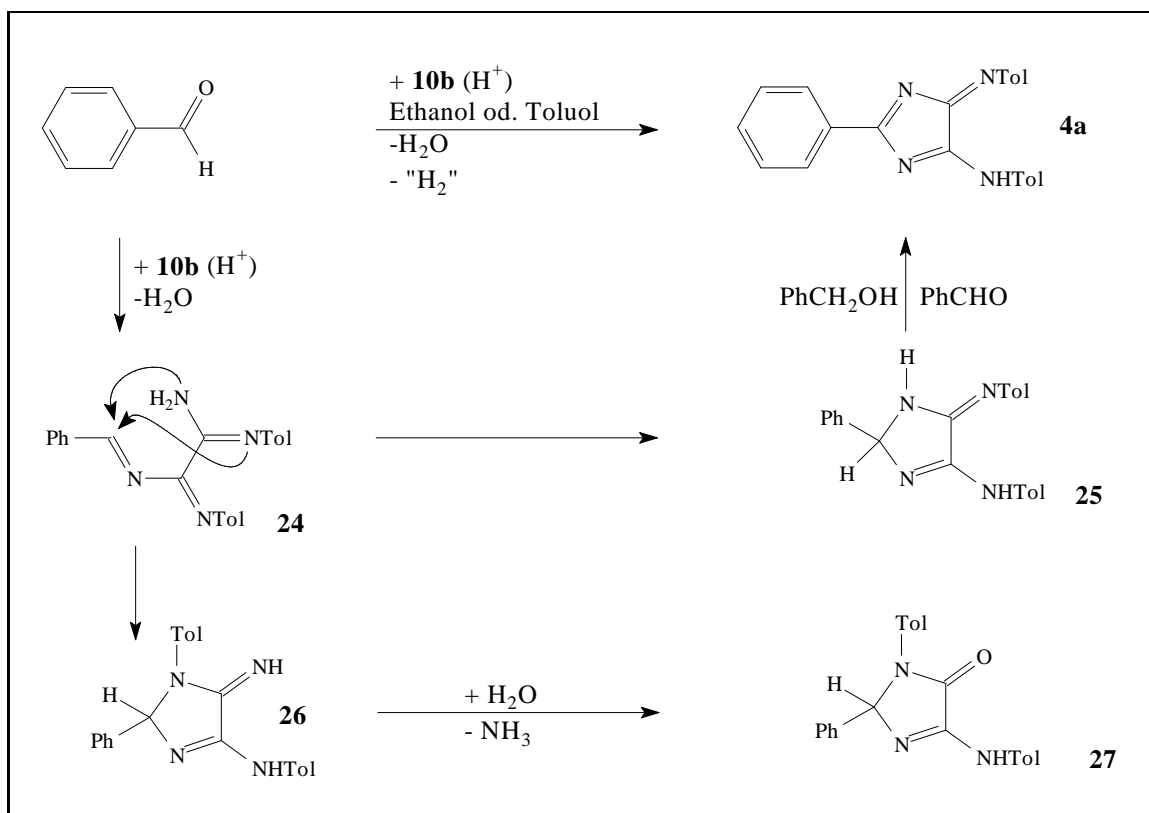
Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt, lassen sich substituierte 4*H*-Imidazole des Typs **4** (Schema 1 auf Seite 5) durch Umsetzung der Bis(imidoyl)chloride **2** mit Benzamidin bei Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase darstellen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere C1-Elektrophile gefunden, welche mit *N,N'*-disubstituierten Oxalamidinen des Typs **10**, substituierte 4*H*-Imidazole **4** bilden (Schema 8). Aus diesen Bildungsreaktionen konnten durch Reaktionsoptimierung allgemeine Synthesewege entwickelt werden, wodurch es nunmehr möglich ist, den Substituenten in 2-Position des Imidazolrings auf einfache Weise zu variieren.



Schema 8 Allgemeine Bildungsreaktionen von 4*H*-Imidazolen des Typs **4**

6.1 Bildung aus aromatischen Aldehyden

Sowohl der als Modellverbindung eingesetzte Benzaldehyd, aber auch andere aromatische Aldehyde wie z.B. *p*-Anisaldehyd und Terephthalaldehyd, bilden bei der Umsetzung mit Oxalamidinen **10** in der Siedehitze 4*H*-Imidazole des Typs **4**. Als Lösungsmittel wurden Ethanol, bzw. Toluol verwendet, wobei geringe Mengen an 4-Toluolsulfonsäure oder wässrige HCl als Katalysator fungierten (Schema 9). Ausgehend von dem sich intermediär bildenden instabilen Azomethin **24** erfolgt eine Cyclisierung zu **25**. Ein Reaktionsverlauf ohne Azomethin-Zwischenstufe, über die Bildung eines Halbaminals aus **10** und Aldehyd ist ebenfalls formulierbar und würde analog zu **25** führen. Die anschließende Oxidation von **25** liefert das 4*H*-Imidazol **4**. Da das Reaktionsprodukt auch unter inerten Bedingungen gebildet wurde, mußte der überschüssige Aldehyd als Oxidationsmittel fungieren und unter Reduktion in Benzylalkohol übergehen. Dieser konnte mittels Gaschromatographie, in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Über einen solchen, *Cannizzaro*-ähnlichen Reaktionsmechanismus, wurde schon von *Atzrodt* bei ähnlichen

Schema 9 Reaktion von **10b** mit Benzaldehyd

Verbindungen berichtet [5, 6]. Die durch Säulenchromatographie isolierbare Menge an 4*H*-Imidazol **4a** erreichte dabei immer ein Maximum von ca. 30%, bezogen auf das eingesetzte Oxalamidin **10**. Das sich bildende 4*H*-Imidazol **4** unterliegt im Reaktionsgemisch weiteren Folgereaktionen. So konnte bei Reaktionszeiten von mehr als 15 h **4a** mittels Dünnschichtchromatographie nicht mehr detektiert werden. Aus einer Lösung von **10b** und Benzaldehyd in Ethanol wurde nach mehrtägigem Erhitzen unter Rückfluß, die Verbindung **27** in 16%-iger Ausbeute isoliert (Schema 9). Dessen Strukturaufklärung gelang durch detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen, wobei im Rahmen eines Shiftversuches mit (*S*)-(+)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol durch die Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale der CH_3 -Gruppe eines Tolyrestes, das Vorhandensein eines Enantiomerenpaares nachgewiesen werden konnte. Das mittels RKSA aus einem Kristall von **27** gewonnene Strukturmotiv bestätigte das Molekül-Grundgerüst der Verbindung **27** (Abbildung 6).

Die Bildung der Verbindung **27** läßt sich zwangslos über das Azomethin-Intermediat **24** erklären, wobei in diesem Fall der Ringschluß über einen am Tolyrest gebundenen

Stickstoff erfolgt und das Regioisomer **26** liefert. Durch das im Reaktionsgemisch vorhandene Wasser (96%-iger Ethanol) erfolgt schließlich die Hydrolyse zu **27**.

Die Verbindung **27** stellt ein Derivat einer schon bekannten und durch Umsetzung von Oxalamidinen des Typs **10** mit Aldehyden, jedoch in Eisessig als Lösungsmittel, synthetisierbaren Verbindungsklasse dar [37]. Über eine intermediäre Bildung eines 4*H*-Imidazols wurde allerdings nicht berichtet.

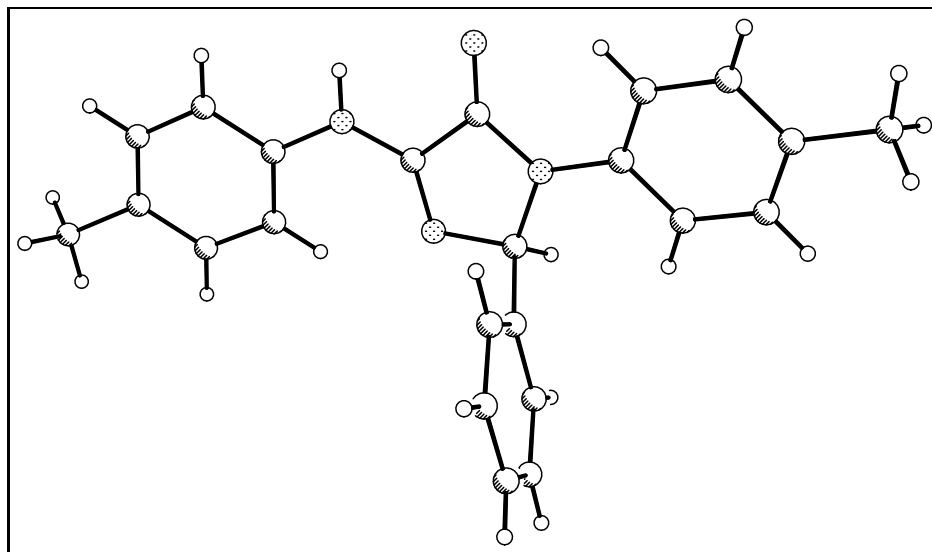


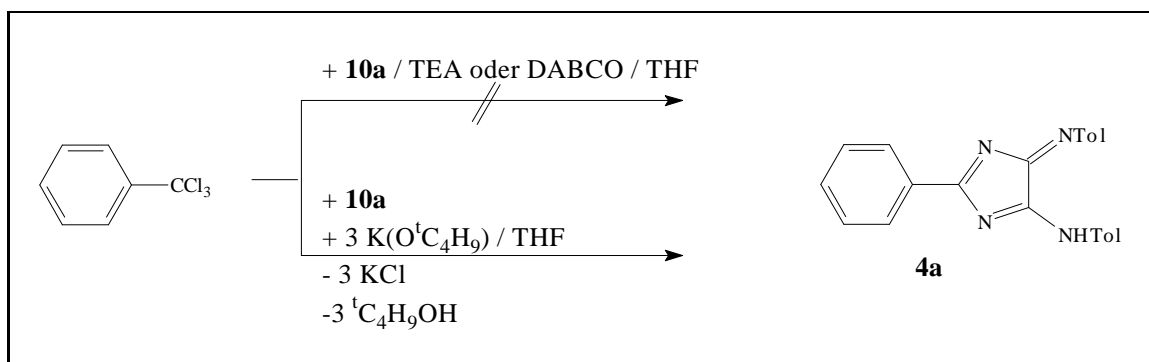
Abb. 6: Strukturmotiv der Verbindung **27**

Diese Ergebnisse ließen vermuten, daß sich das *in situ* gebildete Imidazol **4** mit unumgesetzten Aldehyd bzw. daraus resultierenden Benzylalkohol in Folgereaktionen zu anderen Produkten umsetzte. So erfolgte bei den Reaktionen von **4a** sowohl mit Benzaldehyd, als auch mit Benzylalkohol Zersetzung unter Bildung von Produktgemischen.

Resultierend aus den beobachteten Nebenreaktionen konnte diese Bildungsreaktion von **4a** nicht präparativ genutzt werden.

6.2 Bildung aus Benzotrichlorid

Aufgrund des Oxidationsstatus' sollten Derivate der Benzoesäure unter Umgehung von Redoxprozessen sofort zu **4a** führen. Die Umsetzung des Oxalamidins **10b** mit Benzotrichlorid in siedendem THF lieferte mit einer Ausbeute von 43% die Verbindung **4a**. Als Hilfsbase wurde Kalium-*tert.*-butanolat verwendet (Schema 10). Triethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan erwiesen sich dagegen als wirkungslos. Trotz der vergleichweise

Schema 10 Synthese von **4a** aus Benzotrichlorid

wenigen Nebenprodukte ist diese Synthesevariante wegen der begrenzten Verfügbarkeit substituierter Benzotrichloride präparativ eingeschränkt.

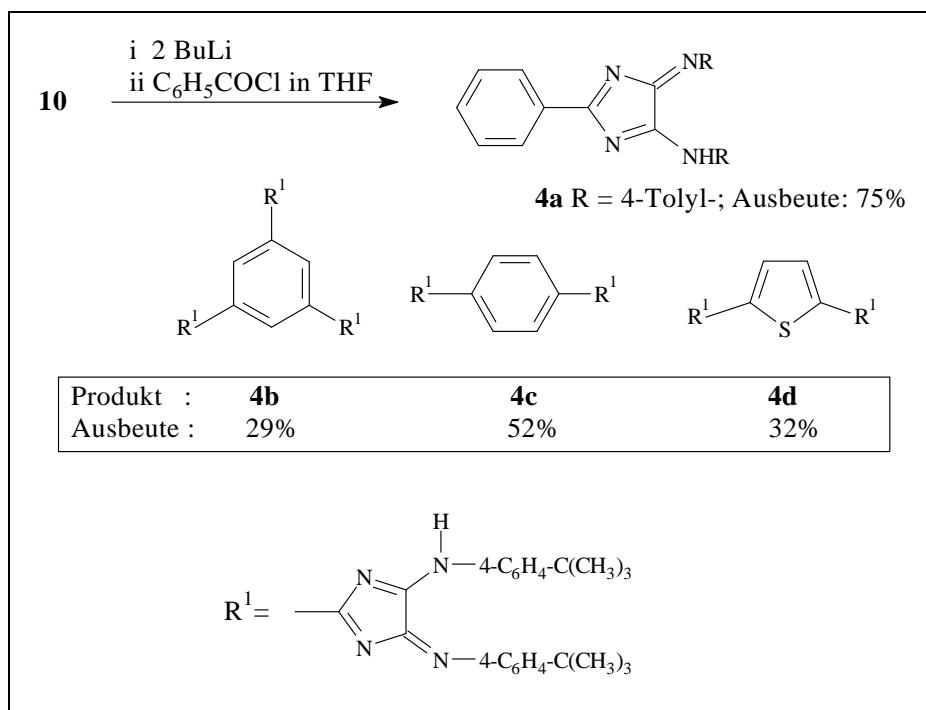
6.3 Bildung aus Acylchloriden

Auf der Suche nach weiteren Synthesewegen für Derivate des Typs **4**, wurden die Reaktionen der Oxalamidine **10** mit Acylchloriden detaillierter untersucht.

6.3.1 Cyclisierung durch starke Basen

Wie schon in Abschnitt 5.1 auf Seite 15 beschrieben, lassen sich die Verbindungen **10** mit *n*-Butyllithium oder Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid deprotonieren. Der Zusatz einer äquimolaren Menge an aromatischen Acylchlorid zu einer Lösung von **10** und zwei äquivalenten *n*-Butyllithiums (2,0 M Lösung in *n*-Hexan) in trockenem THF führte mit Reaktionszeiten von ca. 4 *h* zu den entsprechend substituierten 4*H*-Imidazolen **4**. Aufgrund der guten Verfügbarkeit aromatischer Carbonsäuren und deren leichten Transformation zu Acylchloriden konnte dieser Syntheseweg auf verschiedene 4*H*-Imidazole des Typs **4** übertragen werden. Diese Methode ermöglichte darüber hinaus die mehrfache Einführung des 4*H*-Imidazol-Restes in aromatische Systeme (Schema 11).

Im Falle des Derivates **4d**, aus Thiophen-2,5-dicarbonsäuredichlorid und **10c** zugänglich, konnte gezeigt werden, daß in diese Synthese auch heteroaromatische Carbonsäurechloride einbezogen werden können. Die in Abschnitt 1 auf Seite 5 vorgestellte Darstellungsmethode für **4b** und **4d**, basierend auf dem Imidoylchlorid **2** und den entsprechenden Amidinen versagt, aufgrund des schwierigen Zugangs zu Bis- bzw. Tris-Amidinen.



Schema 11 Synthese von 4*H*-Imidazolen aus aromatischen Acylchloriden

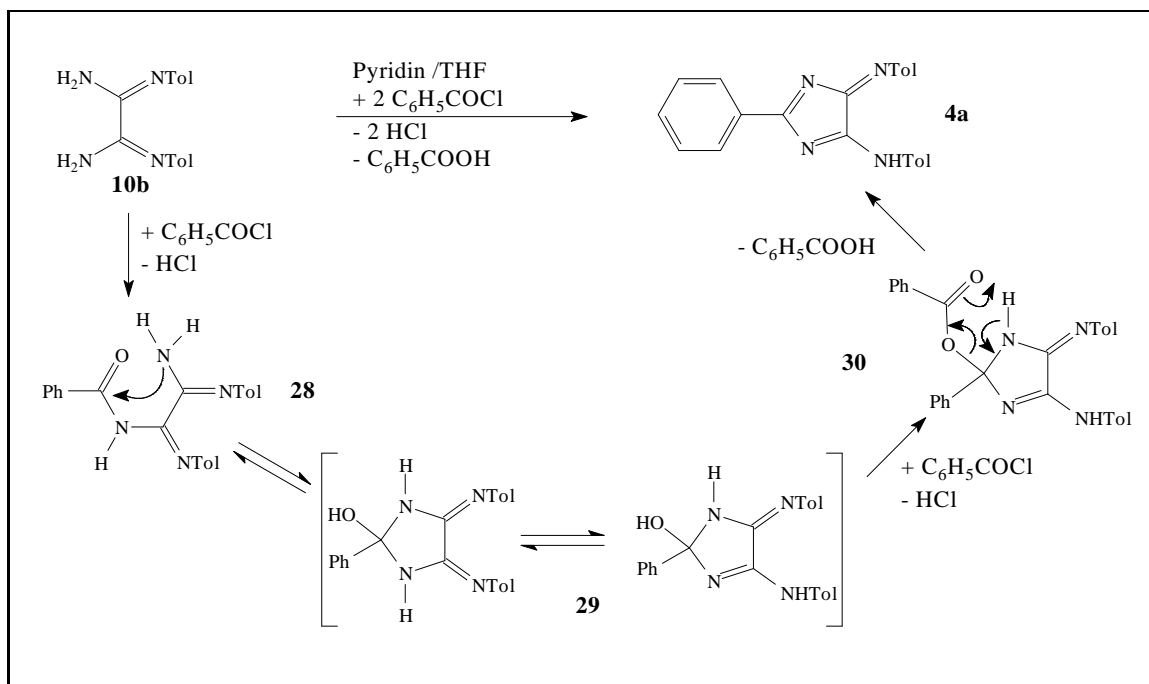
An dieser Stelle sei bemerkt, daß sich mit steigender Zahl an einzuführenden 5-Ringheterocyclen, aufgrund der Bildung oligomerer bzw. polymerer Nebenprodukte, die Ausbeuten an **4** deutlich sinken.

6.3.2 Cyclisierung durch Pyridin

Die Bildung von 4*H*-Imidazolen **4** aus Acylchloriden und den Amidinen **10** sollte auch bei Anwesenheit von Pyridin möglich sein. Grundlegend wurde die Reaktion von Benzoylchlorid mit Oxalamidinen des Typs **10** unter Bildung der Verbindung **4a** schon von *Meves* beobachtet, jedoch konnte er weder das Reaktionsprodukt strukturell identifizieren, noch die nötigen Reaktionsbedingungen optimieren [19]. Als Grundsystem wurde die Reaktion von Benzoylchlorid mit **10b** in trockenem THF als Lösungsmittel, unter Zusatz eines Überschusses an wasserfreiem Pyridin, untersucht. Unter den genannten Reaktionsbedingungen sollte sich das Cyclisierungsprodukt **29**, welches ausgehend vom *N*-acylierten Oxalamidin **28** gebildet wird, in der Siedehitze unter Abspaltung von Wasser, zum Produkt **4a** umsetzen (Schema 12).

Wie sich herausstellte, war die Abspaltung von Wasser aus dem Intermediat **29** behindert. Der Einsatz der doppelten Menge an Acylchlorid führte nach einer intermediären

O-Acylierung von **29** zu **30** und über die anschließende Abspaltung der Carbonsäure zum gewünschten Produkt **4a**. Erst durch diesen Überschuß an Acylchlorid konnten präparativ verwertbare Ausbeuten (68 %), bei Reaktionszeiten von maximal einer Stunde, erlangt werden.



Schema 12 Bildung von **4a** aus Benzoylchlorid

Im Vergleich zu der im Abschnitt 6.3.1 auf Seite 24 vorgestellten Synthesemethode, können nun auch gegenüber starken Basen instabile Substituenten in 2-Position des Imidazols **4** eingeführt werden. Eine Übertragung auf andere aromatische Carbonsäurechloride wurde durch *Gebauer* in [38] gezeigt.

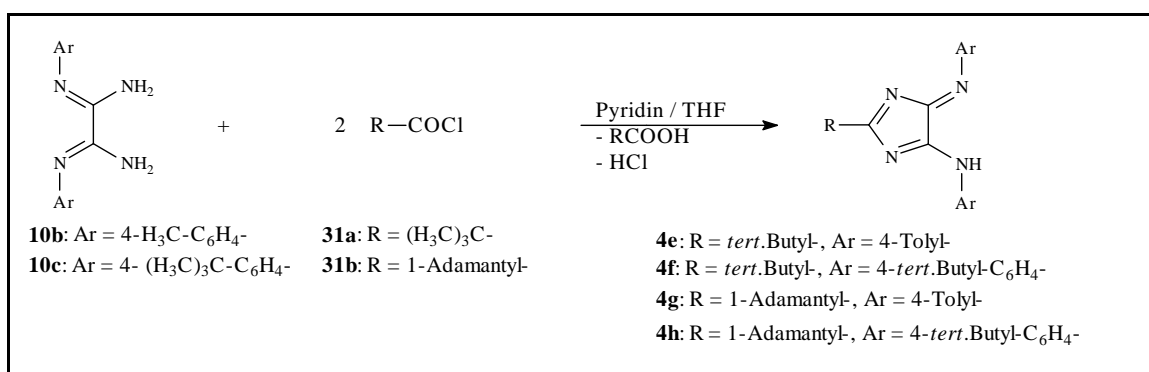
6.3.3 Synthese von alkylsubstituierten 4*H*-Imidazolen

Aufgrund der geringen Informationen über alkylsubstituierte Imidazole des Typs **4** war es von besonderem Interesse, auch aliphatische Carbonsäurechloride ohne α -ständigen Wasserstoff in diese Synthese zu involvieren. Ein bekannter Vertreter dieser Verbindungskategorie ist das von *Brandenburg* in [4] beschriebene Derivat **4e**. Da seine Synthese vom teuren Pivalonitril, welches erst in das entsprechende Amidin überführt werden mußte, ausging, war eine allgemeine Anwendung dieses Syntheseweges erschwert.

Die Umsetzung der Oxalamidine **10** mit aliphatischen Säurechloriden ohne α -ständigen Wasserstoff, lieferte die Derivate **4e-h** mit Ausbeuten von bis zu 70% (Schema 13, Tabelle 5). Als Acylchloride wurden das Pivaloylchlorid **31a** und das 1-Adamantancarbonsäurechlorid **31b** eingesetzt. Die Verwendung aliphatischer Carbonsäurechloride mit α -ständigen Wasserstoff führte zu anderen Reaktionskaskaden, auf die im Abschnitt 7.2 auf Seite 31 eingegangen werden soll.

Die Derivate **4e-h** fallen als intensiv orange, nadelförmig kristalline Verbindungen an. Die ^{13}C -Signale der C-2 Atome der Imidazolringe erfahren im Vergleich zu den aromatisch substituierten Verbindungen (ca. 190 ppm, siehe [5, 34, 35]) einen weiteren Tieffeldshift von über 10 ppm.

Aus einer Lösung von **4g** konnten röntgenfähige Kristalle erhalten werden. In Abbildung 7 ist die durch RKSA ermittelte Molekülstruktur dargestellt. Die C-C-Bindung des Fünfringes ist mit 1.506(5)Å etwas länger als im 2-Phenyl-Derivat [34, 35].



Schema 13 Synthese alkylsubstituierter 4*H*-Imidazole

Produkt	Amidin	Acylchlorid	Ausbeute
4e	10b	31a	70%
4f	10c	31a	62%
4g	10b	31b	41%
4h	10c	31b	40%

Tabelle 5: Ausbeuten an aliphatisch substituierten 4*H*-Imidazolen **4e-h**

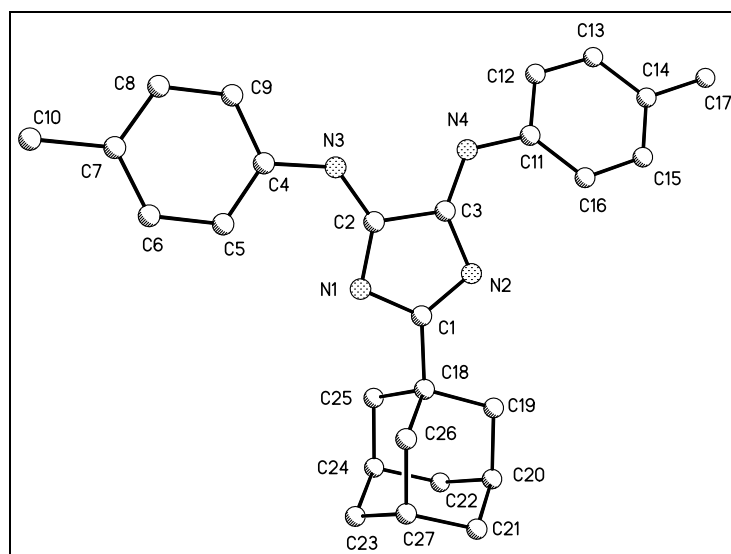


Abb. 7: Kristallstruktur der Verbindung **4g**; ausgewählte Bindungsabstände[Å]: N1-C2 1.323(5), N2-C1 1.329(5), N3-C2 1.315(5), N4-C3 1.295(5), C1-C18 1.502(5), N1-C1 1.411(5), N2-C3 1.376(5), N3-N4 1.412(5), C2-C3 1.506(5).

7 Dimerisierungsreaktionen mit *N,N'*-disubstituierten Oxalamidinen

7.1 Synthese von Tetraazafulvalenen

Wie schon in Abschnitt 1 erwähnt, bilden sich die Tetraazafulvalene **5** durch Dimerisierung carbenoider Zwischenstufen, welche im Verlauf der Cyclisierung von Formamidin **3b** mit Imidoylchloriden des Typs **2** intermediär entstehen [7] (Schema 1 auf Seite 5). Diese tief farbigen Heterofulvalene sind aufgrund ihrer funktionellen Gruppen Ausgangspunkt für viele weitere heterocyclische Derivate [39,40]. Da der genannte Syntheseweg die Verbindungen des Typs **5** nur in Ausbeuten von ca. 40% liefert [7,9], wurde die Möglichkeit untersucht, *N,N'*-disubstituierte Oxalamidine **10** als Edukte in die Darstellung von **5** zu involvieren.

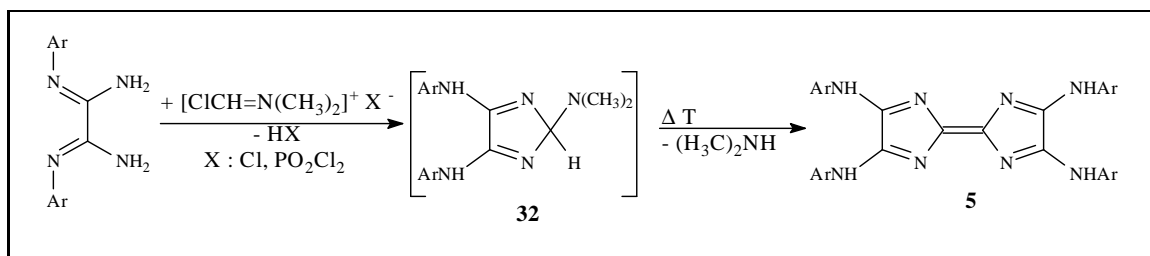
Dabei zeigte sich, daß *Vilsmeier*-Salze als effiziente Cyclisierungspartner für die Oxalamidine **10** genutzt werden können [30]. Durch kurzes Erhitzen des intermediär erzeugten Chlordimethyliminium-Salzes mit **10** in überschüssigem DMF erfolgte ab einer Temperatur von 80-100°C die Cyclisierung und anschließende Dimerisierung zum entsprechenden Tetraazafulvalen des Typs **5**. Ein Erhitzen zum Siedepunkt des DMF's muß allerdings vermieden werden, da es hierbei zu Zersetzungsreaktionen kommt.

Das *Vilsmeier*-Reagenz konnte sowohl aus Phosphoroxychlorid, als auch aus Oxalylchlorid und DMF generiert werden. Beide Systeme lieferten dabei mit **10** die Tetraazafulvalene **5** in vergleichbaren Ausbeuten. Unter Beachtung der optimierten Reaktionsparameter konnten die Verbindungen **5a-e** mit Ausbeuten von bis zu 80%, bei Reaktionszeiten von maximal einer Stunde, dargestellt werden (Tabelle 6). Die auf diesem Weg dargestellten Tetraazafulvalene fallen als Monohydrochloride an.

Produkt	Ar	Ausbeute
5a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	80%
5b	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	65%
5c	4-HOOC-C ₆ H ₄	58%
5d	4-Br-C ₆ H ₄	50%
5e	4-I-C ₆ H ₄	69%

Tabelle 6: Ausbeuten der Tetraazafulvalene **5**

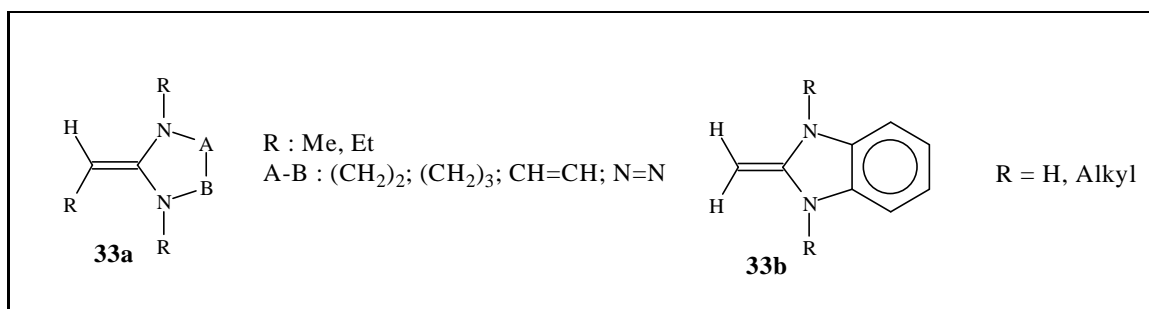
Als Schlüsselintermediat dieser Synthese wird die cyclische Verbindung **32** postuliert, welche beim Erhitzen durch Abspaltung von Dimethylamin zu **5** dimerisiert (Schema 14). Im Falle des Derivates **5c** war es erstmals möglich, ausgehend von dem Oxalamidin **10h**, ein bei Anwesenheit von Alkalihydroxid wasserlösliches Tetraazafulvalen, herzustellen.



Schema 14 Synthese von **5** aus Oxalamidinen **10**

7.2 Umsetzung *N,N'*-disubstituierter Oxalamidine mit aliphatischen Acylchloriden

Das Verhalten der Oxalamidine **10** gegenüber aliphatischen Carbonsäurechloriden mit α -ständigem Wasserstoff, war von besonderem Interesse. Es wurde dabei erwartet, daß sich, ähnlich der Synthese vinyloger Tetraazafulvalene ausgehend vom Acetamidin [8], reaktive Spezies mit Keten-*N,N*-acetal-, bzw. 1,1-Diaminoethen-Substruktur (**33a,b**) bilden (Schema 15). Über diese Verbindungsklassen gibt es nur wenige Beispiele, die in der Literatur beschrieben wurden [41–50]. Die bekannten Keten-*N,N*-acetale besitzen am α -Kohlenstoff-Atom eine hohe Ladungsdichte [49], wodurch die ^{13}C -Signale dieser Atome einen Hochfeld-Shift erfahren [46–48]. Sie stellen neben starken Basen [46,47], auch reaktive Nucleophile [46–49] dar. Aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften können sie für Oxidationsreaktionen präparativ genutzt werden, wobei sich diese Keten-*N,N*-acetale im Reaktionsgeschehen *in situ* bilden.



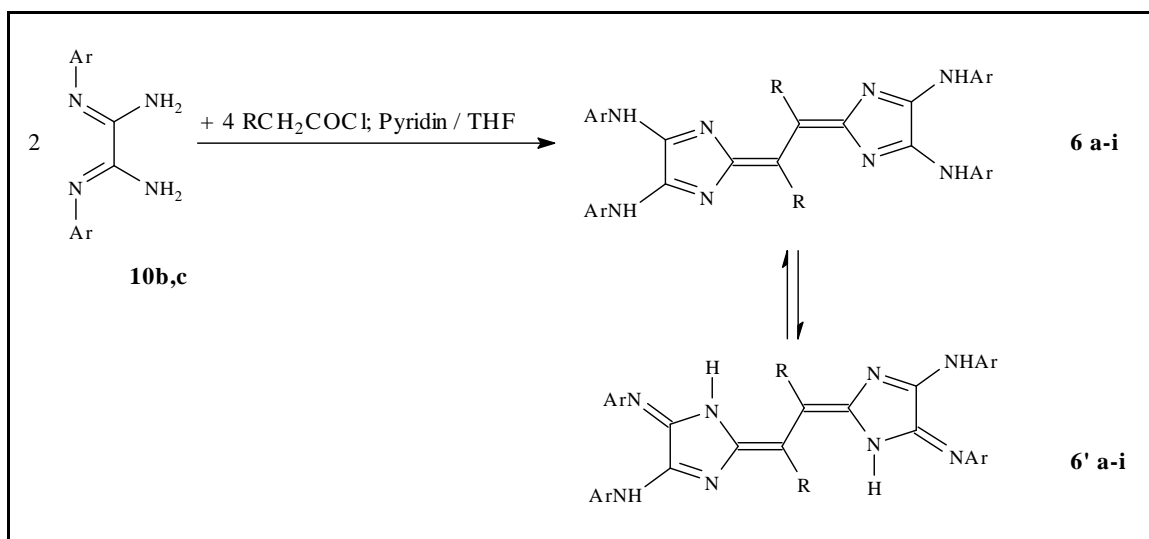
Schema 15 Keten-*N,N*-acetale als Intermediate der Synthese vinyloger Tetraazafulvalene

7.2.1 Synthese vinyloger Tetraazafulvalene

Schon *Meves* berichtete in [19] über die schlecht reproduzierbare Reaktion *N,N'*-disubstituierter Oxalamidine **10** mit Acetylchlorid in Pyridin, jedoch war ihm eine strukturelle Aufklärung des intensiv gefärbten Reaktionsproduktes nicht möglich.

Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Pyridin als Hilfsbase, THF als Lösungsmittel und bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei Äquivalenten des entsprechenden aliphatischen Acylchlorides, die vinylogenen Tetraazafulvalene **6** ausgehend von **10**, reproduzierbar und in akzeptablen Ausbeuten gebildet wurden (Schema 16 / Tabelle 7). Im Vergleich zur Synthese alkylsubstituierter 4*H*-Imidazole (Abschnitt 6.3.3 auf Seite 26), mußten hier aber die Reaktionsparameter genauestens eingehalten werden. So erfolgte beim längerem

Erhitzen ($t > 1h$) die Zersetzung des gebildeten Tetraazafulvalens **6**. Bei Verwendung anderer Basen wie z.B. Triethylamin oder *n*-Butyllithium, konnte keine Dimerisierung zu **6** festgestellt werden. Der Einsatz von mehr als zwei Äquivalenten Acylchlorid führte zu Gemischen *N*-acylierter Verbindungen des Typs **6**, so daß eine sehr genaue Einhaltung der Stöchiometrie zu beachten war.



Schema 16 Synthese vinyloger Tetraazafulvalene

Produkt	Ar	R	Ausbeute
6a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	66%
6b	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	H	70%
6c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	50%
6d	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	CH ₃	48%
6e	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	31%
6f	4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	52%
6g	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>n</i> -C ₄ H ₉	49%
6h	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	49%
6i	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	46%

Tabelle 7: Ausbeuten an vinylogen Tetraazafulvalenen **6**

Unter Beachtung dieser Rahmenbedingungen wurde eine ganze Reihe von einfachen aliphatischen Carbonsäurechloriden umgesetzt. Dabei wurde festgestellt, daß die Dimerisierung stets am α -Kohlenstoff des eingesetzten Acylchlorides stattfand.

Die Abtrennung der Reaktionsprodukte gelang auf zwei unterschiedlichen Wegen. Nach Zusatz eines Überschusses an Triethylamin erfolgte säulenchromatographische Reinigung. In diesem Fall wurden die freien, aber relativ instabilen Basen erhalten. Ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigten, bedingt durch ausgeprägte Tautomerisierungsreaktionen, stark verbreiterte Signale. Der präparativ bessere Zugang resultierte aus der Bildung der Mono-Hydrochloride, die durch Ausfällen aus einer salzsauren methanolischen Lösung des Rohproduktes mittels Wasser erhalten wurden.

Analog den schon bekannten Verbindungen **6a,b** [8,9] zeichneten sich die Hydrochloride von **6c-i**, sowohl durch eine höhere Stabilität, als auch durch wesentlich schmalere Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6** aus. Die Derivate **6** liegen in Lösung weitgehend in ihrer tautomeren Form **6'** vor, was sich in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dieser Verbindungen durch doppelte Signalsätze äußert (Schema 16). Darüber hinaus zeigten sie die für diese Verbindungsklasse typischen UV/Vis Absorptionsbanden zwischen 520 und 590 nm mit molaren Extinktionskoeffizienten von $\log \epsilon = 4,3$.

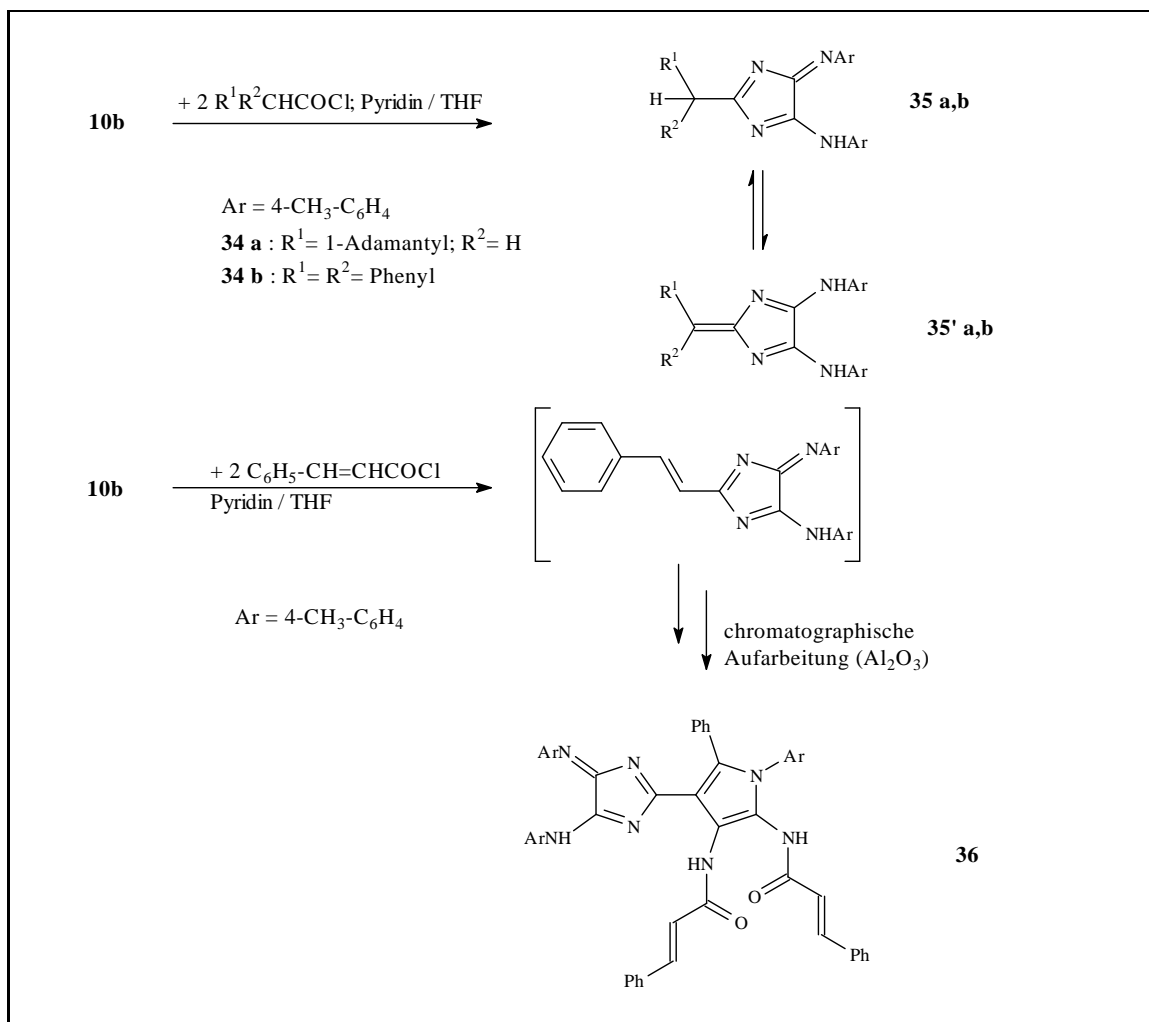
7.2.2 Verhalten substituierter Acylchloride mit α -ständigem Wasserstoff gegenüber Oxalamidinen des Typs 10

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden substituierte Acylchloride wie 1-Adamantyllessigsäurechlorid **34a**, 1,1-Diphenylacetylchlorid **34b**, aber auch Zimtsäurechlorid in die Synthese involviert.

Im Falle von **34a** und **34b** zeigte sich, daß aufgrund sterischer Hinderung, die Synthese auf der Stufe des Diazafulvens **35** stehen bleibt. Eine Dimerisierung konnte nicht beobachtet werden (Schema 17). Die Verbindungen **35a** und **35b** fallen als gelbe ölige Substanzen an und kristallisieren nach längerem Stehen. In Lösung liegen sie tautomer zu ihrer 4*H*-Imidazol-Form vor, was mittels NOESY- ^1H -NMR-Experimente gezeigt werden konnte. Neben den entsprechenden Cross-Peaks waren eine Vielzahl von Austausch-Signalen im NOESY- ^1H -NMR-Spektrum von **35a** sichtbar.

Die Reaktion mit Zimtsäurechlorid und **10b** lieferte hingegen ein unerwartetes Produkt. Die Bildung des entsprechenden 4*H*-Imidazols konnte einzig durch dünnschichtchromatographische Verfolgung der Synthese beobachtet werden. Eine Abtrennung war jedoch nicht möglich, da während der chromatographischen Aufarbeitung auf Aluminiumoxid eine Umsetzung zu **36** erfolgte (Schema 17). Die Strukturaufklärung gelang mittels RKSA. Die angefertigten Analysen (^1H -, ^{13}C -NMR, IR- und UV-Spektroskopie, sowie Elementaranalyse) entsprechen der in Abbildung 8 gezeigten Molekülstruktur.

Im Kristallgefüge von **36** erfolgt Dimerisierung über die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen (Abbildung 8/9). Der Mechanismus zur Bildung von **36** ist weitgehend unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen.



Schema 17 Reaktionen von **10b** mit substituierten Acylchloriden

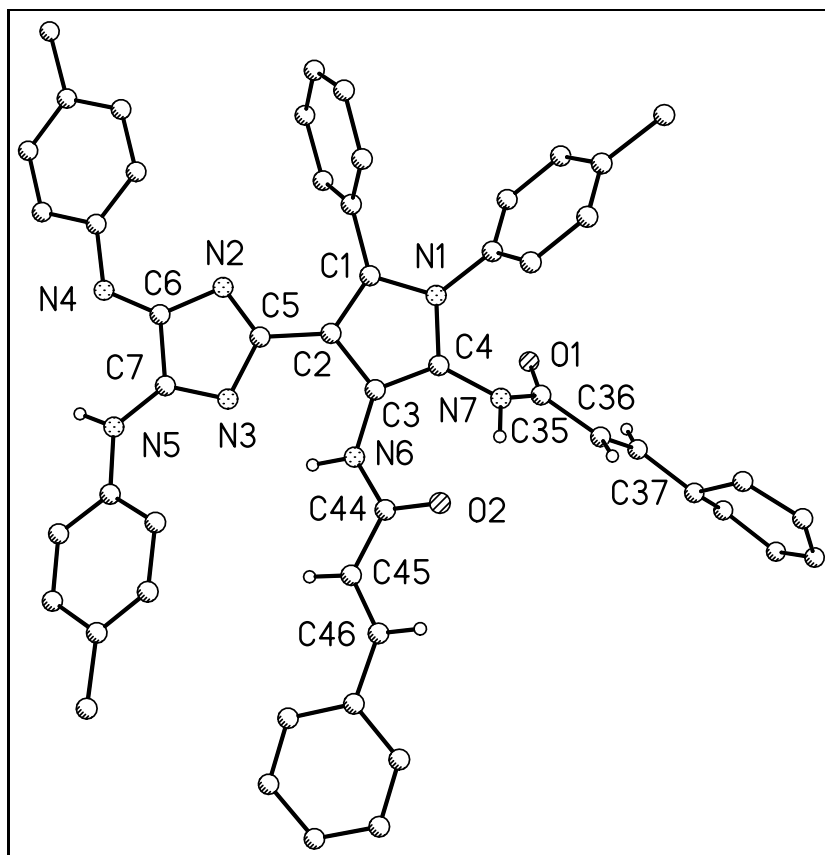


Abb. 8: Kristallstruktur der Verbindung **36**; ausgewählte Bindungsabstände[Å]: N4-C6 1.292(3), N2-C6 1.390(4), N2-C5 1.324(3), N3-C5 1.412(4), N3-C7 1.321(3), N5-C7 1.322(4), C2-C5 1.439(4), C1-C2 1.391(4), N1-C1 1.390(3), N1-C4 1.395(4), C3-C4 1.358(4), C2-C3 1.444(4), N6-C3 1.405(4), N6-C44 1.366(4), O2-C44 1.246(3), C44-C45 1.458(4), C45-C46 1.329(4), N7-C4 1.398(4), N7-C35 1.363(4), O1-C35 1.224(4), C35-C36 1.482(4), C36-C37 1.319(4), C46-C45-C44 120.8(3), C37-C36-C35 123.3(3), C3-C2-C5 125.8(3).

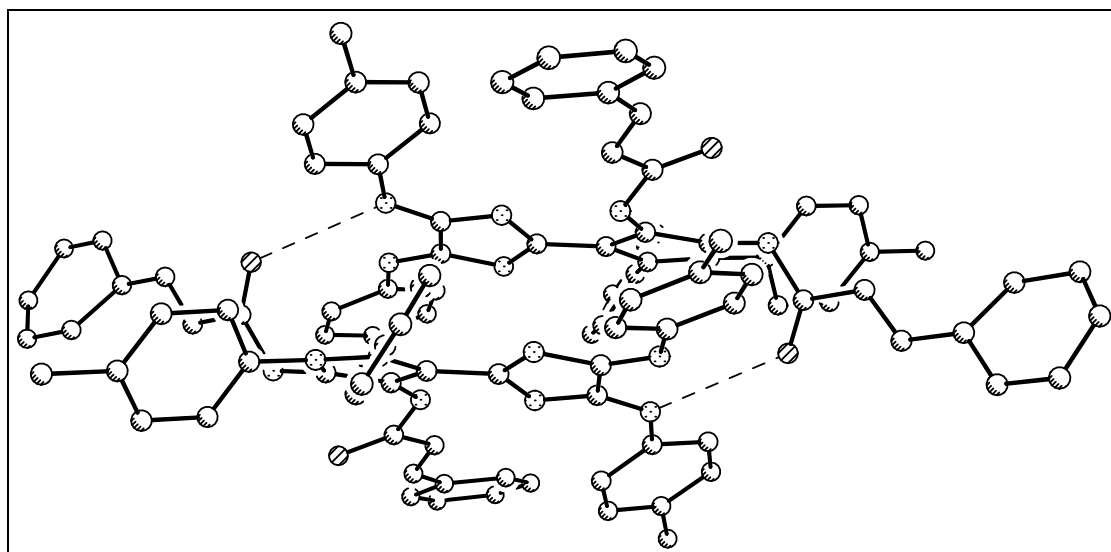
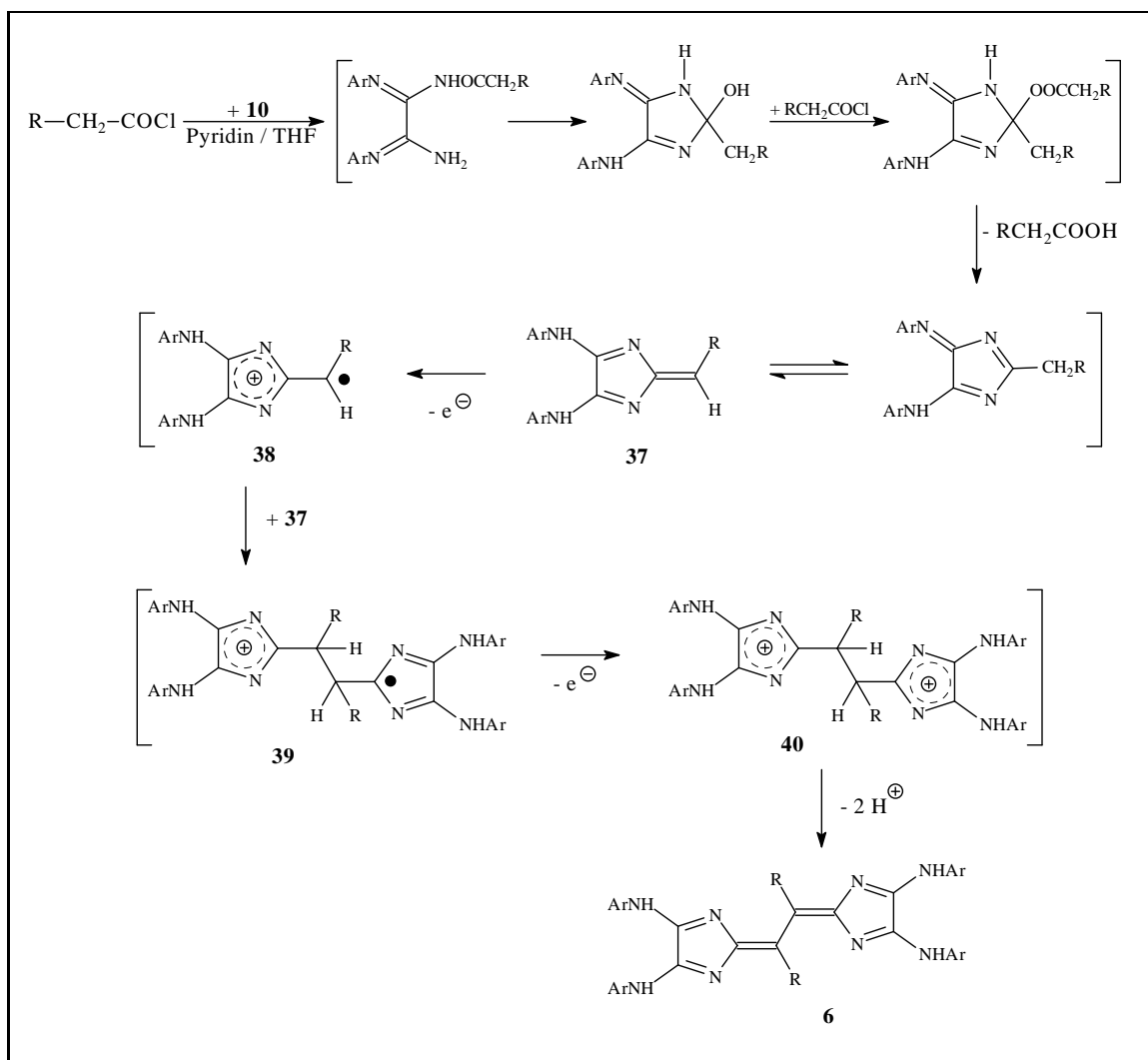


Abb. 9: Dimerenbildung von **36**; Bindungsabstand der intermolekularen N-H-Wasserstoffbrückenbindung [Å]: 3.035(4)

7.2.3 Mechanistische Untersuchungen zur Bildung vinyloger Tetraazafulvalene

Als Schlüsselintermediate dieser oxidativen Dimerisierungsreaktion wurden Keten-*N,N*-acetale des Typs **37** angenommen. Derartige Verbindungen besitzen am α -C-Atom eine erhöhte Ladungsdichte [49], was eine Elektronenabgabe ermöglichen sollte. Das durch einen *SET* gebildete distonische Radikalkation **38** wäre nunmehr in der Lage, mit einem weiteren Molekül von **37** unter Bildung eines zweiten distonischen Radikalkations des Typs **39**, zu reagieren. Ein darauffolgender *SET* würde zum Dikation **40** führen, welches sich durch Abgabe zweier Protonen zum Endprodukt **6**, dem entsprechenden Tetraazafulvalen **6**, stabilisieren könnte (Schema 18).

In der Tat konnte in der Reaktionslösung aus **10c**, Butyrylchlorid und Pyridin in THF, ESR-spektroskopisch radikalische Spezies nachgewiesen werden. Das bei $g=2,0135$ beobachtete Signal war stark verbreitert und zeigte keine Hyperfeinstruktur. Diese Verbreiterung deutete auf ein Radikalion mit einem delokalisierten Ladungssystem hin. Die Bildung solcher radikalischen Spezies konnte sowohl unter An- bzw. Abwesenheit von Luftsauerstoff, als auch bei 60 °C, bzw. Raumtemperatur beobachtet werden. Das Entstehen des entsprechenden Tetraazafulvalens, beobachtbar durch die Bildung einer tief-

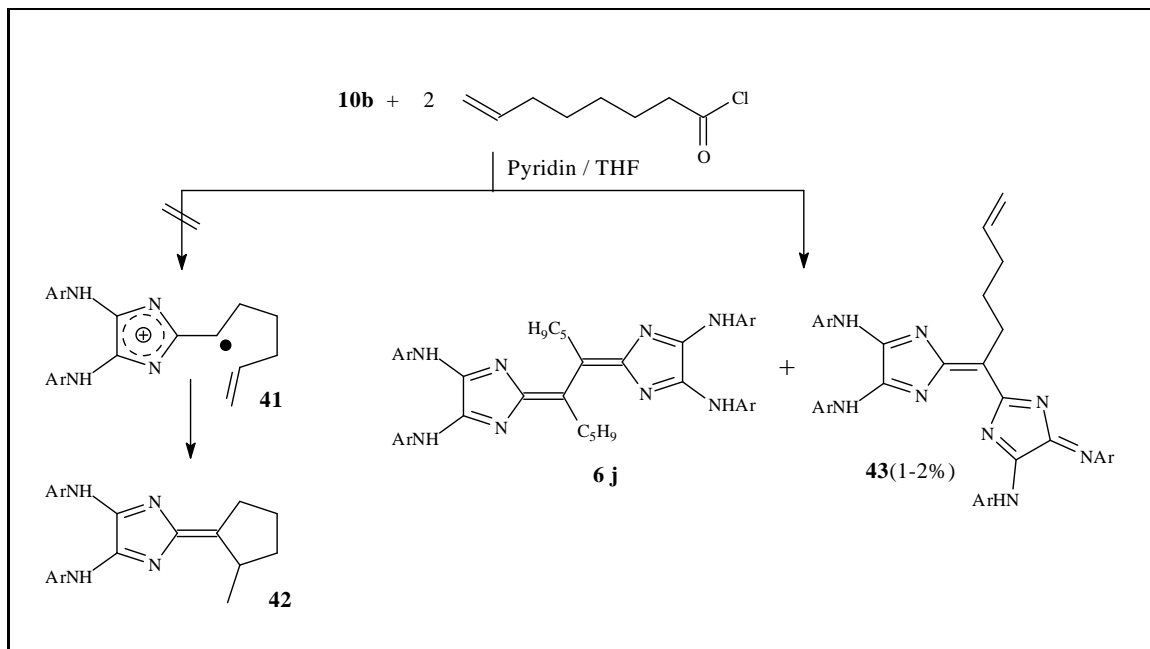


Schema 18 Bildungsmechanismus vinyloger Tetraazafulvalene

blauen Reaktionslösung, konnte bei Abwesenheit von Luftsauerstoff nicht beobachtet werden.

Ein chemischer Nachweis solcher Radikale durch Radikalfänger wie beispielsweise Hydrochinon gelang bisher nicht. Jedoch konnte bei Verwendung von 1-Heptencarbonylchlorid in dieser Synthese neben dem Hauptprodukt **6j** ein unbekanntes Nebenprodukt mit ca. 1-2% Ausbeute abgetrennt werden. Die RKSA von einem der wenigen im Reinigungszyclus angefallenen Kristalle, lieferte das in Abbildung 10 dargestellte Strukturmotiv von **43**. Die Bildung eines solchen Molekülgerüsts läßt sich durch die Dimerisierung der Radikale **38** und **39** unter Abspaltung eines Alkyl-imidazolium-Restes erklären und untermauert damit den postulierten Reaktionsmechanismus (Schema 19/

18). Die geringen Massen der weiteren abgetrennten Nebenprodukte erlaubte einzig massenspektroskopische Analysen, wobei eine Cyclisierung des Alkenrestes ausgehend von **41** zu **42** nicht beobachtet werden konnte.



Schema 19 Reaktion von **10b** mit 1-Heptenoylchlorid

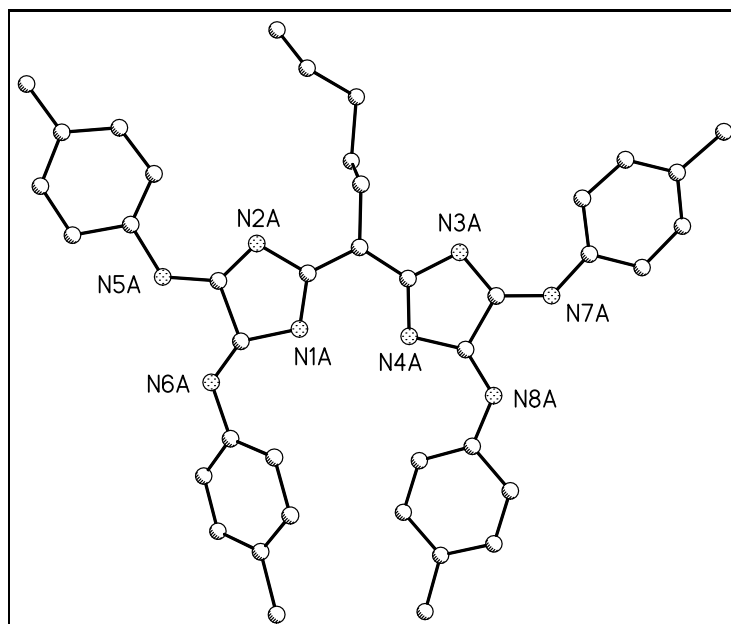


Abb. 10: Strukturmotiv der Verbindung **43**

Einen weiteren Hinweis auf die Komplexität dieser Reaktion, lieferte die zeitaufgelöste NMR-Spektroskopie. Als Modellreaktion diente wiederum die Synthese von **6f**, wobei Pyridin-*d*₅ als Hilfsbase diente.

Die Abbildung 11 zeigt ausgewählte ¹H-NMR-Spektren im Bereich von 0,5 - 2,0 ppm. In diesen Teilen der ¹H-NMR-Spektren sind neben dem Lösungsmittelsignal bei 1,72 ppm (THF-*d*₈) die ¹H-Signale der *tert.*-Butylmethylgruppen um 1,3 ppm sichtbar.

Im ersten Spektrum, aufgenommen nach ca. 5 Minuten Reaktionszeit, ist das Signal des Ausgangsstoffes (bei 1,32 ppm) deutlich sichtbar. Im Anschluß treten eine Reihe weiterer Signale auf, von denen zwei Signale ((H₃C)₃C- bei ca. 1,23 / 1,27 ppm) denen des Reaktionsproduktes entsprechen, andere von mehreren gebildeten Zwischenstufen stammen, welche aber nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

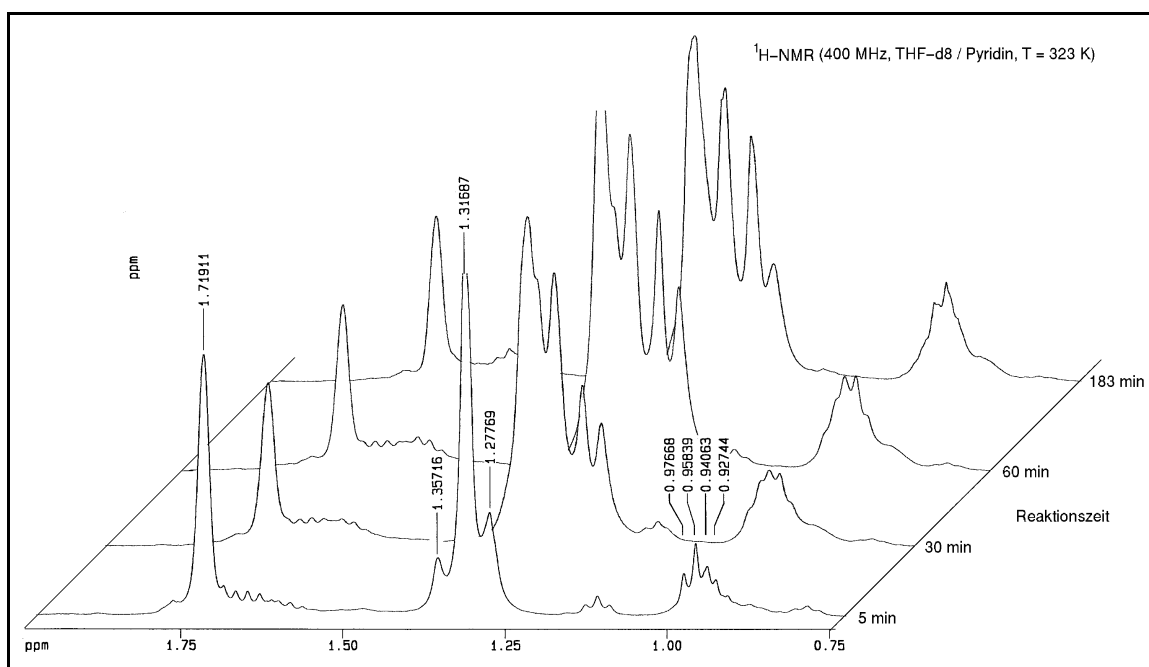


Abb. 11: zeitaufgelöste NMR: Synthese von **6f**

Unter starker Verdünnung ließ sich diese Reaktion auch mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgen. Die Abbildung 12 zeigt 19 UV-Spektren der Reaktionslösung, die während dieser Reaktion in der Siedehitze gemessen wurden. Das erste Spektrum wurde sofort nach Zugabe des Acylchlorides gemessen, die Spektren 2-5 im Abstand von drei Minuten. Bis Spektrum 9 betrug die zeitliche Differenz fünf und danach 10 Minuten.

Anfangs wurde ein deutlicher Zuwachs der Absorption bei 364 nm beobachtet. Diese Absorptionsbande liegt im Bereich von denen der Diazafulvene (**35a,b** / Schema 17 auf Seite 34). Erst nach einer längeren Reaktionszeit wurde die Bildung des Reaktionsproduktes sichtbar (Absorptionsbande bei 595 nm).

Die am Ende der Reaktion gemessene Absorptionsbande bei 650 nm konnte nicht zugeordnet werden, jedoch könnte sie durch die Anwesenheit von Radikationen hervorgerufen werden.

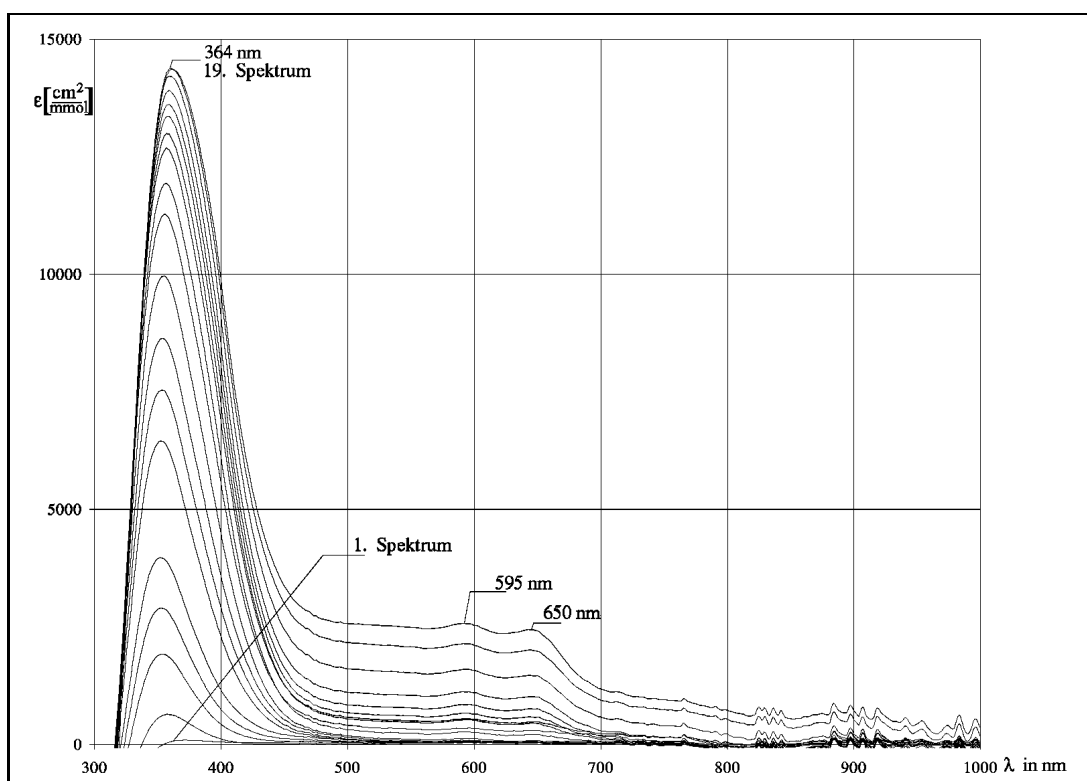


Abb. 12: zeitaufgelöste UV-VIS-Spektroskopie: Synthese von **6f** in stark verdünnter Lösung

7.2.4 Reaktion von Acetylchlorid mit N,N' -Di(4-methylphenyl)- N'',N''' -di(trimethylsilyl)oxalamidin

Analog den tetrasubstituierten Oxalamidinen des Typs **9** (Schema 2 auf Seite 6), konnte das Oxalamidin **10b** leicht mittels N,N -Diethylaminotrimethylsilan in Anwesenheit katalytischer Mengen an Ammoniumsulfat silyliert werden. [30, 51]. Dabei erfolgte eine selektive Monosilylierung der beiden NH_2 -Gruppen (Schema 20).

Das disilylierte Oxalamidin **44** kristallisierte aus n-Heptan in der s-trans-Konfiguration aus. Die Kristallstruktur der Verbindung **44** ist in Abbildung 13 gezeigt. Die C=N-Doppelbindungen sind analog des Ausgangsstoffes **10b** auf der Seite der aromatischen Reste lokalisiert. Die C-N-Bindungen der silylierten Stickstoffatome entsprechen mit einer Länge von 1,366(2) Å einer Einfachbindung.

Trotz der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen erfolgt in Lösung tautomere Rotation, welche am verbreiterten Signal der NH-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum dieser Verbindung, bei ca. 5,5 ppm, sichtbar ist (vgl. dazu Abschnitt 3.2 auf Seite 11).

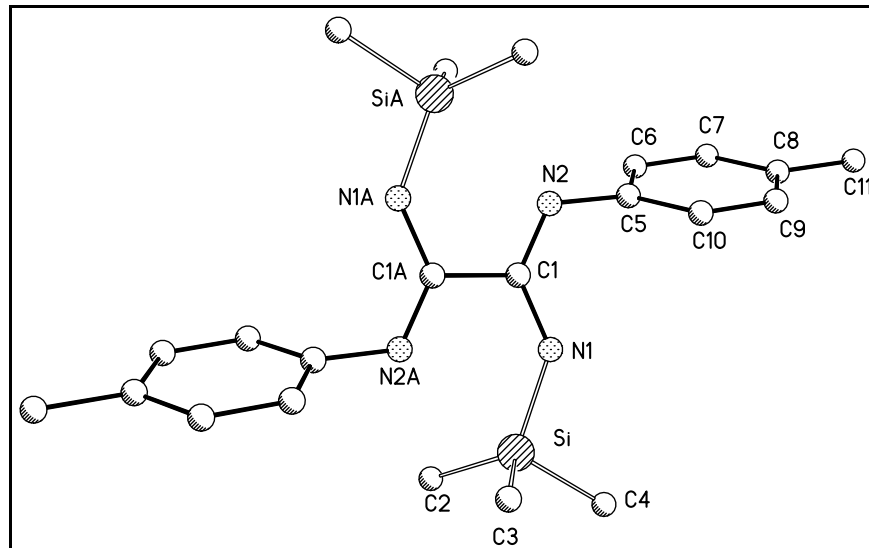
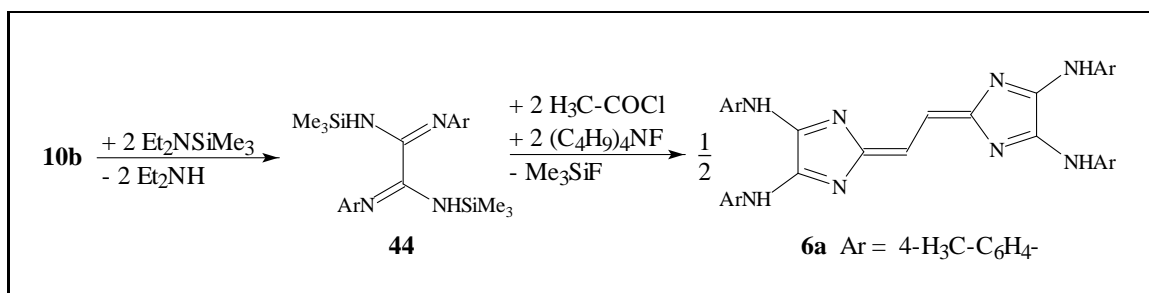


Abb. 13: Kristallstruktur der Verbindung **44**; ausgewählte Bindungsabstände[Å] und Winkel[°]: Si-N1 1.7822(14), N1-C1 1.366(2), N2-C5 1.427(2), N2-C1 1.2918(19), C1-C1A 1.496(3), C1-N1-Si 133.26(12), C1-N2-C5 120.94(13), 115.17(16).

Durch Luftfeuchtigkeit zersetzt sich das Oxalamidin **44** unter Bildung der Ausgangsverbindung **10b**. Die Einführung der Trimethylsilylgruppe erhöht die Reaktivität der Amino-Stickstoffe. Erhitzt man eine Lösung der Verbindung **44** in THF in Anwesenheit eines aliquoten Teils Tertrabutylammoniumfluorids mit 2 Äquivalenten Acetylchlorid, so erfolgt in der Hitze eine sehr schnelle Reaktion zu dem entsprechenden vinylogem Tetraazafulvalen **6a**, sichtbar an der sich bildenden tiefblauen Reaktionslösung (Schema 20). Der Mechanismus dieser Reaktion konnte aufgrund der rasanten Produktbildung nicht eingehend untersucht werden, jedoch ist anzunehmen, daß hier ein ähnlicher Reaktionsmechanismus vorliegt, wie im Falle der Cyclisierungs- und Dimerisierungsreaktionen der Oxalamidine **10** mit aliphatischen Carbonsäurechloriden.

8 Zusammenfassung

N,N'-disubstituierte Oxalamidine des Typs **10** sind schon seit geraumer Zeit bekannt, stellen aber aufgrund ihrer bislang schwierigen Zugänglichkeit eine sehr wenig untersuchte Klasse von Oxalsäurederivaten dar. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine effiziente, variable und leicht zu handhabende Synthese, ausgehend von den einfach zugänglichen Bisimidoylchloriden der Oxalsäure **2**, über die Umsetzung mit trockenem Ammoniak, zu etablieren. Erst dieser neu gefundene Syntheseweg gestattete die einfache Darstellung ausreichender Mengen an Oxalamidinen des Typs **10**, was die eingehende Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften ermöglichte.

Dabei stellte sich heraus, daß ausgehend von **10**, Verbindungen mit schon bekannten Struktureinheiten, wie beispielsweise die Tetraazafulvalene **5** und 4*H*-Imidazole **4**, aber auch Substanzen mit bislang wenig bekannten Substrukturen zugänglich wurden (Schema 21). So ermöglichte die Umsetzung der Verbindungen **10** mit Orthoestern der Ameisensäure, die Synthese von Tetrahydroimidazoimidazolen des Typs **17**.

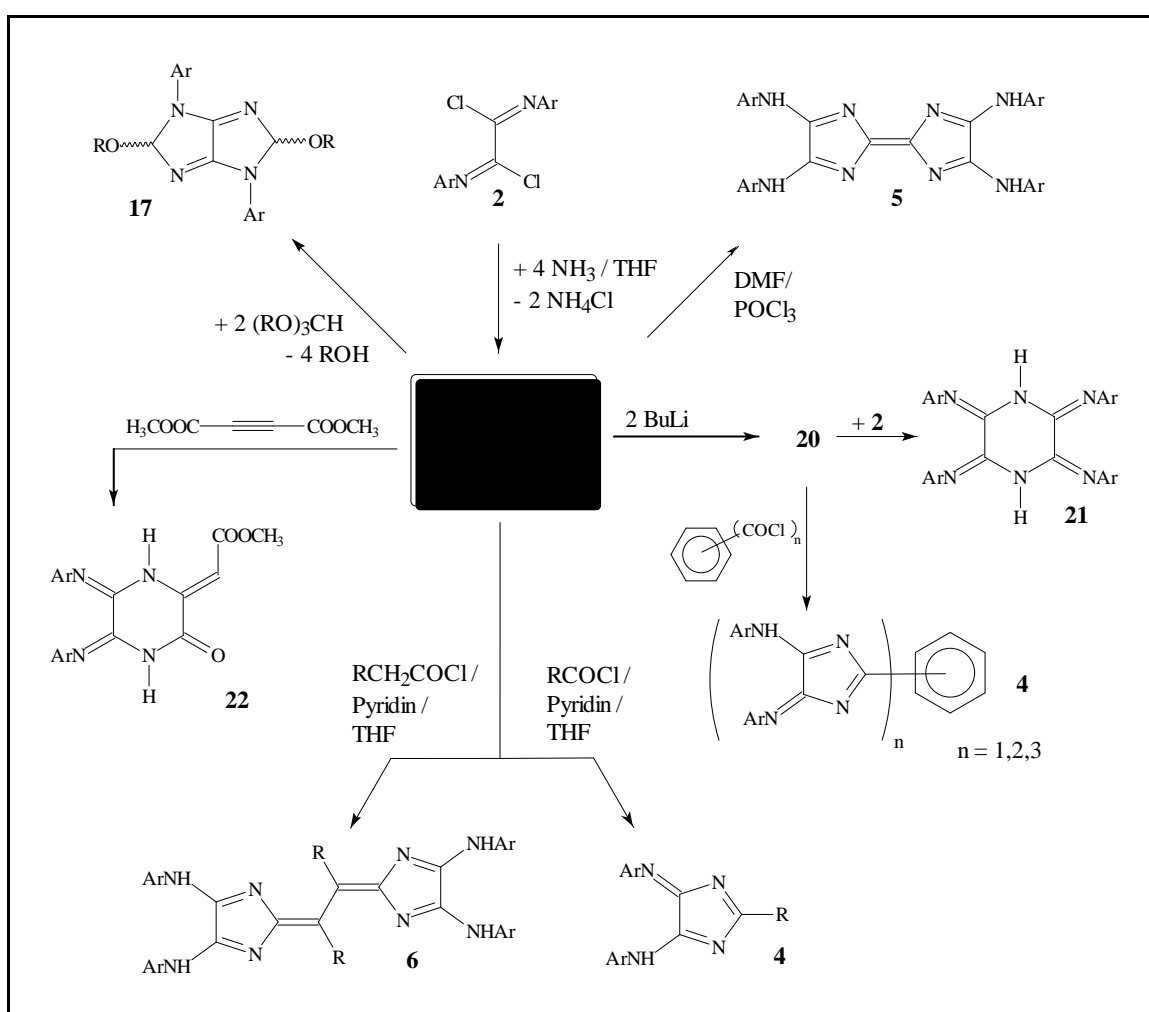
Als geeignete Base für die Deprotonierung von **10** wurde *n*-Butyllithium gefunden, wodurch sowohl die Darstellung von Mono-, Bis-, und Tris-funktionellen 4*H*-Imidazolen, als auch von bis dahin nicht bekannten Tetraiminopiperazinen **21** gelang. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese substituierter Piperazine des Typs **22** gestatteten die Reaktionen der Oxalamidine **10** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Diese Verbindungsklasse **22** zeigte in Lösung gekoppelt mit Prototropie ausgeprägte E/Z-Isomerisierungsreaktionen.

Das für die Oxalamidine **10** charakteristische Cyclisierungsverhalten gegenüber Elektrophilen, wie z.B. dem Vilsmeier-Reagenz, konnte für die Darstellung der Tetraazafulvalene **5** genutzt werden. Als Schlüsselintermediat wird ein Orthoamid **32** postuliert, welches durch Erhitzen unter Abspaltung von Dimethylamin dimerisiert (vgl. dazu Schema 14 auf Seite 30). Die Tetraazafulvalene **5** fielen bei dieser Reaktion mit vergleichsweise hohen Ausbeuten von bis zu 80% an. Eine bekannte alternative Methode [7] liefert die Derivate **5** hingegen mit Ausbeuten von ca. 40 %.

Die detaillierte Untersuchung der Reaktionen von **10** mit verschiedenen Carbonsäurechloriden in Anwesenheit von Pyridin als Base lieferte neben einem Einblick in den komplexen Mechanismus der Reaktion ein ganze Reihe neuartiger Verbindungen. So konnte eine Synthese zur Darstellung von 4*H*-Imidazolen **4** entwickelt werden, welche eine hohe Varianz der Substituenten in 2-Position des Imidazolrings erlaubte. Zudem stellt diese Synthese aufgrund der leichten Zugänglichkeit auch von komplexeren Car-

bonsäurechloriden eine sehr gute Alternative zu der bekannten Synthese aus Amidinen **3a** und Imidoylchloriden **2** dar (vgl. dazu Schema 1 auf Seite 5).

Der Einsatz aliphatischer Carbonsäurechloride mit α -ständigem Wasserstoff führte zu den bislang unbekanntem alkylsubstituierten vinylogem Tetraazafulvalenen des Typs **6**. Spektroskopische Experimente, aber auch chemische Untersuchungen untermauerten den für diese oxidative Dimerisierung vorgeschlagenen Mechanismus (vgl. dazu Schema 18 auf Seite 37). Diese Reaktionskaskade beinhaltet zwei *SET*-Schritte, wobei darüber hinaus durch semiempirische Berechnungen von *Weston* Keten-N,N-acetale als Intermediate dieser Synthese bestätigt werden konnten [52].



Schema 21 Reaktionen der N,N'-disubstituierten Oxalamidine **10**

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien sind, falls nicht extra aufgeführt, kommerziell verfügbar (Firma ALDRICH, FLUKA, MERCK, LANCASTER) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel, wie z.B.: n-Heptan, THF, Toluol oder Chloroform, wurden mittels Standardtechniken vor der Verwendung absolutiert und gereinigt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei Fertigplatten, beschichtet mit neutralem Aluminiumoxid und Fluoreszenzindikator (POLYGRAM ALOX N/UV₂₅₄ der Firma MARCHERY-NAGEL) verwendet wurden. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente neutrales Aluminiumoxid (MERCK, Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Aktivität V, Korngröße 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh ASTM). Die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel sind bei den entsprechenden Synthesevorschriften aufgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boetius der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS oder mittels Digital Melting Point Analyzer KSPS 1000 der Firma A. KRÜSS-OPTRONIC bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIO-RAD, die der UV-Vis-Spektren an einem Lambda-19-Spektrometer der Firma PERKIN-ELMER. Für alle neuen Substanzen wurden Elementaranalysen mit dem CHN-Automaten CHNS-832 der Firma LECO angefertigt und sie bewegen sich innerhalb der gerätespezifischen Toleranzbereiche. Die Massenspektren wurden an einem Gerät der Marke FINNIGAN MAT SSQ 710, die hochaufgelösten Massenspektren mit einem FINNIGAN MAT 95 XL-Trap aufgenommen. Die ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem AC-250 (250 MHz)- bzw. DRX-400 (400 MHz)-Spektrometer der Firma BRUKER gemessen (NMR-Shift relativ zum verwendeten deuterierten Lösungsmittel). Die EPR-Untersuchungen wurden an einem Spektrometer ESP 300E der Firma BRUKER (X-Band-Spektrometer bei $\nu = 9,4$ GHz) durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, erfolgten alle Messungen bei Raumtemperatur.

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte auf einem ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator) mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ Werten von 25 ausgewählten Reflexen. Reflexintensitäten wurden in ω - 2θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. [53,54] Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Struk-

turen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS [55]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F^2 verfeinert. [56] Die Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop in die abschließende Verfeinerung einbezogen.

9.2 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung

N,N'-disubstituierter Oxalamidine des Typs 10

Variante A (Normaldruck):

Das entsprechende Bis-imidoylchlorid **2** (20 *mmol*) wird in ca. 300 *ml* getrocknetem THF gelöst. In diese Lösung leitet man unter Rühren für 5 - 8 h gasförmigen Ammoniak ein, wobei sich die Reaktionslösung nach kurzer Zeit trübt. Ist die Lösung farblos und damit das eingesetzte Imidoylchlorid umgesetzt (DC- Kontrolle, Laufmittel: Toluol/ Aceton 10:1), so beendet man die Gaseinleitung und läßt die Lösung zur Vervollständigung der Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Die heiße Lösung wird filtriert und der verbleibende weiße Rückstand noch zweimal mit heißem THF extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt und man läßt bei -30 °C kristallisieren. Das entsprechende Oxalamidin fällt als farbloser bis schwach gelber kristalliner Niederschlag aus und liegt nach dem absaugen und trocknen im Vakuum in analytischer Reinheit vor. Bei leicht löslichen Reaktionsprodukten kann die Kristallisation durch Zusatz von wenig Wasser oder n-Heptan vervollständigt werden bzw. man engt die Mutterlauge komplett ein.

Variante B (Überdruck):

Das entsprechende Bis-imidoylchlorid **2** (20 *mmol*) wird in 100-150 *ml* getrocknetem THF bei Raumtemperatur vollständig gelöst. Auf diese Lösung wird unter Rühren im Glasautoklaven so lange Ammoniakgas aufgepresst, bis die Lösung mit Gas gesättigt ist und der Druck konstant (bei ca. 4-5 bar) stehen bleibt. Die Reaktion ist nach ca. einer Stunde beendet (gelbe Fäbe des Imidoylchlorides verschwindet). Die Aufarbeitung erfolgt analog der o. g. Vorschrift. Bildet sich ein kolloidaler Ammoniumchlorid- Niederschlag, so wird die heiße Lösung über Aluminiumoxid filtriert.

Bis(phenyl)-oxalamidin 10a:

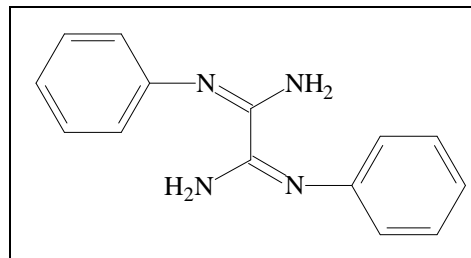
Ausbeute:(Variante B): 85 %, schwach gelbliche Kristalle, **F:** 207-208 °C, **Summenformel:** C₁₄H₁₄N₄ **M_r:** 238.29g/mol.

MS(CI), m/z(%): 239(100)[M+1]; 119(35); 93(15); 77(25).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3432 (NH); 3319 (NH); 3056 (CH-arom.); 3028 (CH-arom.); 1623 (C=N-); 1588; 1557; 1484; 763; 698.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 6,14 (br., 2H, NH₂); 6,91 (d, 2H, ²J=7,7Hz, o-Ph.-H); 6,97 (t, 1H, ²J=7,4Hz, p-Ph.-H); 7,28 (t, 2H, 2J=7,6Hz, m-Ph.-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 120,33 (o-Ph.-C); 121,31 (p-Ph.-C); 127,92 (m-Ph.-C); 148,51 (quart., Ph.-C); 149,08 (C_{quart.}).

**Bis(4-tolyl)-oxalamidin 10b:**

Ausbeute: (Variante A) 95%, schwach gelbliche Kristalle, **F:** 220°C, **Summenformel:** C₁₆H₁₈N₄ **M_r:** 266,32 g/mol

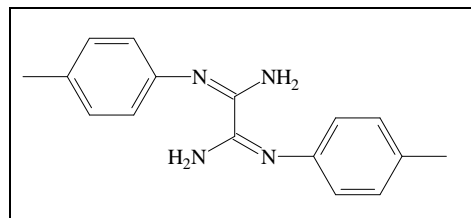
MS(CI), m/z(%): 267 (100) [M+1]; 133 (15); 91 (10).

IR(ATR) ν(cm⁻¹):

3426 (NH); 3304 (NH); 3115 (CH-arom.); 3020 (CH-arom.); 2920 (CH-Alkyl); 2865 (CH-Alkyl); 1624 (C=N-); 1604 (arom.-C=C-); 1561; 1503; 1290; 848; 813; 762.

¹H-NMR (250 MHz, THF-d8) δ (ppm): 2,28 (s, 6H, -CH₃); 6,13 (br., 4H, -NH₂); 6,80 (d, 4H, CH- arom.); 7,10 (d, 4H, CH- arom.).

¹³C-NMR (63 MHz, THF-d8) δ (ppm): 20,79 (-CH₃); 122,04 (-CH); 130,32 (-CH); 132,25 (C_{quart.}); 148,26 (C_{quart.}); 150,47 (C_{quart.}).



Bis(4-tert.-Butylphenyl)-oxalamidin 10c:

Ausbeute:(Variante A) 85 %,

farbloses amorphes Pulver, **F:** 245°C, **Summen-**

formel: C₂₂H₃₀N₄ **M_r:** 350.50 g/mol

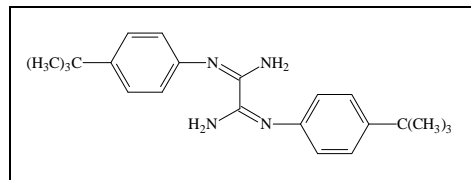
MS(CI), m/z(%): 351(100)[M+1]; 293(5);

160(10); 91(5).

IR(ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3484 (NH); 3340 (NH); 3084 (CH-arom.); 3028 (CH-arom.); 2961, 2901, 2870 (C-H-aliph.); 1623 (C=N-); 1602; 1554; 1294; 858; 806.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,31 (s, 9H, CH₃); 5,60 (br., 2H, NH₂); 6,90 (d, 2H, CH-arom.); 7,36 (d, 2H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 31,39 (CH₃); 34,25 (C_{quart.}); 120,79 (CH-arom.); 126,04 (C_{quart.}); 126,34 (CH-arom.); 146,26 (C_{quart.}); 149,49 (C_{quart.}).

**Bis(4-Bromphenyl)-oxalamidin 10d:**

Ausbeute:(Variante B) 90 %, schwach gelbliche

Kristalle, **F:** 231 °C (Zersetzung), **Summenfor-**

mel: C₁₄H₁₂Br₂N₄ **M_r:** 396.08 g/mol

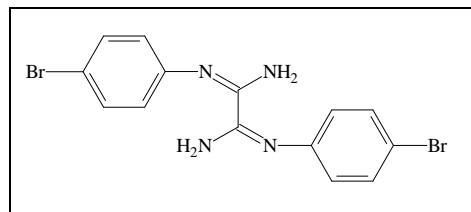
MS(CI), m/z(%): 396(100)[M]; 352(5); 197(15);

157(15); 118(10); 90(5); 76(10).

IR(ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3427(NH); 3296 (NH); 3115

(CH-arom.); 3079 (CH-arom.); 1620 (C=N-); 1562; 1481; 1289; 1070; 1006. **¹H-NMR** (400 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 6,24 (br., 2H, NH₂); 6,84 (d, 2H, CH-arom.); 7,43 (d, 2H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 115,99 (C_{quart.-arom.}); 124,34 (CH-arom.); 132,87 (CH-arom.); 149,83 (C_{quart.}); 150,72 (C_{quart.}).



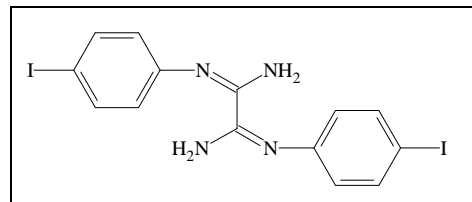
Bis(4-Iodphenyl)-oxalamidin 10e:

Ausbeute:(Variante B) 84 % , schwach gelbliche Kristalle, **F:** 220 °C (Zersetzung), **Summenformel:** C₁₄H₁₂I₂N₄ **M_r:** 490.08 g/mol
MS(CI), m/z(%): 491(100)[M+1]; 399(10); 364(30).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3427 (NH); 3291 (NH); 3119 (CH-arom.); 3052 (CH-arom.); 1656 (C=N-); 1617; 1584; 1476; 1002; 817.

¹H-NMR (250 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 6,32 (br., 2H, NH₂); 6,71 (d, 2H, CH-arom.); 7,60 (d, 2H, CH-arom.).

¹³C-NMR (63 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 122,86 (C_{quart.}-arom.); 124,69 (CH-arom.); 138,92 (CH-arom.); 150,62(C_{quart.}); 150,77(C_{quart.}).

**Bis(4-Ethoxycarbonylphenyl)-oxalamidin 10f:**

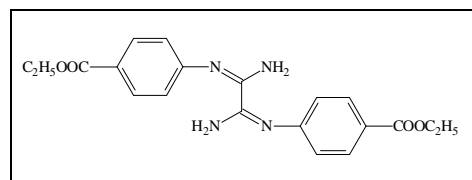
Ausbeute:(Variante B): 97 % , farblose gelbliche Kristalle, **F:** 204°C, **Summenformel:** C₂₀H₂₂N₄O₄ **M_r:** 382.41 g/mol

MS(CI), m/z(%): 383(100)[M+1]; 337(85); 191(10); 163(20); 120(15); 91(10); 73(70).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3457 (NH); 3337 (NH); 3127 (CH-arom.); 3004 (CH-arom.); 2958 (C-H aliph.); 2901(C-H aliph.); 1701 (C=O); 1635 (C=N-); 1596; 1568; 1165; 1020.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 1,34 (t, 3H, 2J=7,1Hz, CH₃); 4,29 (q, 2H, 2J=7,1Hz, CH₂); 6,00 (br., 2H, NH₂); 6,97 (d, 2H, CH-arom.); 7,97 (d, 2H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 14,62 (CH₃); 60,80 (CH₂); 122,07 (CH-arom.); 125,76 (C_{quart.}); 131,53 (CH-arom.); 150,33(C_{quart.}); 155,54(C_{quart.}); 166,28 (C_{quart.}).



Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin 10g:

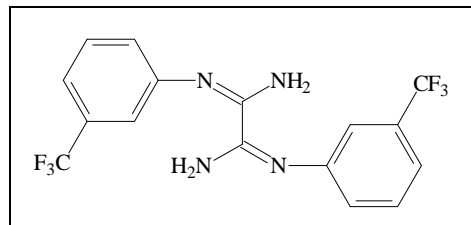
Ausbeute:(Variante A/B): 92/ 99 %, weißer Feststoff, **F:** 75-77°C, **Summenformel:** C₁₆H₁₂F₆N₄
M_r: 374.28 g/mol

MS(CI), m/z(%): 375(100)[M+1]; 355(55); 205(10); 187(15); 145(15); 91(10).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3500 (NH); 3461 (NH); 3430 (CH-arom.); 3302 (CH-arom.); 1629 (C=N-); 1608 (arom.-C=C-); 1542; 1327; 1120; 876; 695.

¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 5,65 (br., 2H, NH₂); 7,14 (d, 1H, ²J=7,5 Hz, C6-H-arom.); 7,23 (s, 1H, C2-H-arom.); 7,34 (d, 1H, ²J=7,8Hz, C4-H-arom.); 7,47 (t, 1H, ²J=7,83Hz, C5-H-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 118,23 (quart., J=3,7Hz, C2-arom.); 120,33 (quart, J=3,7Hz, C4-arom.); 123,88(quart, J=278,9Hz, CF₃); 124,58(C6-arom.); 130,09(C5-arom.); 132,00(C_{quart.}, J=32,3Hz, C1-arom.); 149,07(C_{quart.}); 149,27(C_{quart.}).

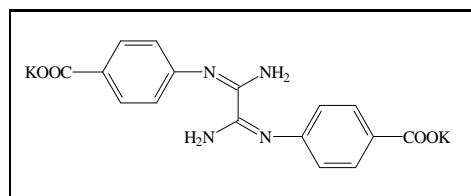
**Bis(4-carboxyphenyl)-oxalamidin-di Kaliumsalz 10h:**

In einer Lösung aus 0,224 g (4 mmol) KOH in 50 ml Ethanol werden 0,764 g (2 mmol) N,N'-Di(4-(ethoxycarbonyl)-phenyl)-oxalamidin **3f** unter Rückfluß erhitzt. Die nach 6 h entstehende Suspension wird filtriert, der Rückstand mit Ethanol gewaschen und anschließend getrocknet.

Ausbeute: 75 %, weißer Feststoff, **F:** > 250°C (Zers.), **Summenformel:** C₁₆H₁₂K₂N₄O₄ **M_r:** 402,49 g/mol

MS(CI), m/z(%): (M-Peak nicht detektiert); 259(85); 240(45); 231(90); 212(90); 166(80); 138(55); 119(100); 94(78).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3484 (NH); 3351 (NH); 2980; 2937 (CH-arom.); 1718 (C=O); 1631



(C=N-); 1588 (arom.-C=C-); 1541; 1388; 1273; 1099; 813; 787; 719; 683.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 6,90 (d, 2H, CH-arom.); 7,74 (d, 2H, CH-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ (ppm): 121,35 (CH-arom.); 130,48 (CH-arom.); 131,70 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 150,41 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 152,82 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 175,37 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

Synthese von 2-Amino-N-p-tolyl-2-p-tolylimino-acetamid 14

In eine Lösung von 3,6 g (11,8 mmol) Bis(p-tolylimido-yl)-chlorid **2b** in 250 ml wasserfreiem THF wird trockener Ammoniak eingeleitet. Nach ca. 60 min (DC-Kontrolle, Laufmittel Toluol / Aceton 10 : 1) engt man die Lösung komplett ein und der verbleibende Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dieser wird anschließend mit 20 ml Chloroform aufgeschlämmt und die intensiv gelbe Lösung vor der chromatographischen Reinigung filtriert (Laufmittel Toluol / Aceton 10 : 1, $R_f=0,6$). Die Fraktion des Reaktionsproduktes engt man zur Hälfte ein und man läßt unter Zusatz von n-Heptan bei 0 °C kristallisieren. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 21 %, gelb-orange Kristalle, **F:** 112-115 °C, **Summenformel:** $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ **M_r :** 267,33 g/mol

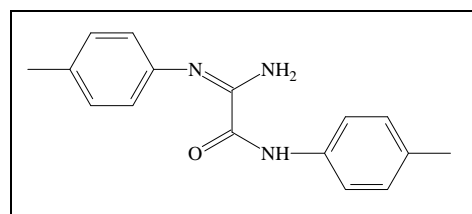
MS(CI), m/z(%): 268(100)[M+1]; 133(16); 118(10); 91(10).

IR(ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3480 (NH); 3341 (NH); 3285 (NH); 3038 (CH-arom.); 3019 (CH-arom.); 2917 (CH_3); 2861 (CH_3); 1686; 1643; 1523; 1502; 1364; 1310; 1242.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2,23 (s, 6H, $-\text{CH}_3$); 5,56 (br., 2H, NH_2); 6,86 (d, 2H, arom.); 7,17 (m, 4H, arom.); 7,63 (d, 2H, arom.); 9,68 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 20,87 (CH_3); 20,91 (CH_3); 119,59; 121,08; 129,59; 130,28; 133,53; 134,29; 134,49; 145,05; 147,88; 159,06 (C=O).

UV-VIS(CHCl_3) $l(\text{lg}\epsilon)$: 285,6 (4,4); 443,2 (3,0).



9.3 Synthese der 2,5-Dialkoxy-1,4-diaryl-1,2,4,5-tetrahydroimidazo(4,5-d)imidazole 17 aus Abschnitt 4

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des Oxalamidins **10** wird in 20 ml des entsprechenden Trialkoxyorthoformiats suspendiert und unter Argon 4-8 h auf 120 °C, bzw. im Falle des Trimethyloxyorthoformiats auf 100 °C erwärmt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle: Toluol / Aceton 10:1) engt man die Reaktionslösung um die Hälfte ein und läßt bei 0 °C kristallisieren. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit n-Heptan gewaschen und anschließend getrocknet.

2,5-Dimethoxy-1,4-di-p-tolyl-1,2,4,5-tetrahydroimidazo[4,5-d]imidazol **17a**:

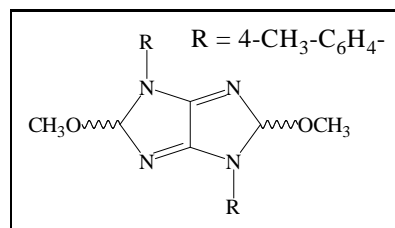
Ausbeute: 30%, weiß-graue Kristalle, *Verhältnis* anti:syn: 1,00:1, **F:** 267-269 °C (Zers.), **Summenformel:** C₂₀H₂₂N₄O₂, **M_r:** 350.42 g/mol.

MS (CI), m/z (%): 351(100)[M+1]; 319(65); 175(30); 132(10).

IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3420 (NH); 3302 (NH); 3000 (CH-arom.); 2972 (CH-aliph.); 2948; 2920; 2865; 2833; 1684 (C=N-); 1611; 1515; 1411; 1359; 1096; 816; 714.

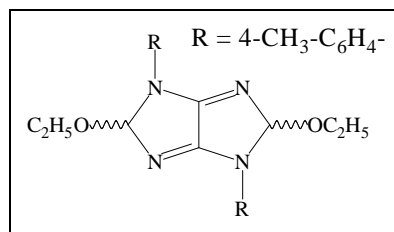
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2,34 (s, 6H, CH₃-tol.); 3,18 (s, 3H, CH₃-O); 3,26 (s, 3H, CH₃-O); 7,02 (s, 1H, C_{asym}H); 7,07 (s, 1H, C_{asym}H); 7,22 (m, 4H, CH-arom.); 7,71 (m, 4H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 20,71 (CH₃-Tol.); 48,41 (CH₃-O-); 112,01 (C_{asym}H); 113,10 (C_{asym}H); 117,45 (CH-arom.); 117,55 (CH-arom.); 129,76 (CH-arom.); 133,76 (C_{quart.}); 134,64 (C_{quart.}); 158,05 (C_{quart.}); 158,71 (C_{quart.}).

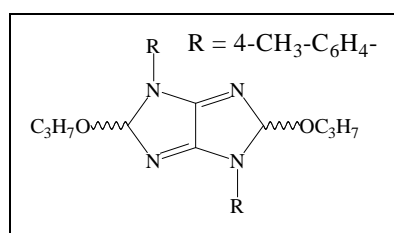


2,5-Diethoxy-1,4-di-p-tolyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazol 17b:**Ausbeute:** 60 %, farblos bis schwach gelbe Kristalle,**Verhältnis anti:syn:** 1,22:1, **F:** 173°C, **Summenformel:** $C_{22}H_{26}N_4O_2$, M_r : 378.47 g/mol**MS(CI), m/z(%):** 379(100)[M+1]; 333(60); 189(15); 161(10); 133(10).**IR(ATR) ν (cm⁻¹):** 3079 (CH-arom.); 3036 (CH-arom.);

3016 (CH-arom.); 2974 (CH-aliph.); 2927; 2896; 1680 (C=N-); 1612; 1515; 1411; 1361; 1101; 1044; 1029; 816; 726; 674.

¹**H-NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,18 (m, 6H, CH₃-alk.); 2,34 (s, 6H, CH₃-Tol.); 3,48 (m, 4H, -CH₂-O-); 7,05 (2 * s, 2H, C_{asym}H); 7,22 (m, 4H, CH-arom.); 7,72 (m, 4H, CH-arom.).¹³**C-NMR** (62 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,74 (CH₃-Alk.); 14,82 (CH₃-Alk.); 20,86 (CH₃-Tol.); 57,03 (-CH₂-O); 57,19 (-CH₂-O); 111,74 (C_{asym}H); 112,84 (C_{asym}H); 117,43 (CH-arom.); 117,54 (CH-arom.); 129,81 (CH-arom.); 133,65 (C_{quart.}); 134,83 (C_{quart.}); 157,81 (C_{quart.}); 158,46 (C_{quart.}).**2,5-Dipropoxy-1,4-di-p-tolyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazol****17c:****Ausbeute:** 41%, grau-weiße Kristalle, **Verhältnis anti:syn:**1,50:1, **F:** 199-200°C, **Summenformel:** $C_{24}H_{30}N_4O_2$, M_r : 406.52 g/mol**MS(CI), m/z(%):** 407(100)[M+1]; 347(60); 203(10); 161(10); 131(60).**IR(ATR) ν (cm⁻¹):** 3079 (CH-arom.); 2960 (CH-aliph.);

2948; 2876; 1681 (C=N-); 1612; 1516; 1411; 1359; 1171; 1094; 1044; 818; 721; 671.

¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,85 (m, 3H, CH₃-Alk.); 1,56 (m, 2H, -CH₂-Alk.); 2,33 (s, 3H, CH₃-Tol.); 3,48 (m, 2H, -CH₂-O-); 7,06 (2 * s, 1H, C_{asym}H); 7,20 (m, 2H, CH-arom.); 7,71 (m, 2H, CH-arom.).¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,54 (CH₃-Alk.); 10,59 (CH₃-Alk.); 20,81 (CH₃-Tol.); 22,37 (-CH₂-Alk.); 22,45 (-CH₂-Alk.); 62,84 (-CH₂-O); 63,15 (-CH₂-O);

111,66 (C_{asym}H); 112,72 (C_{asym}H); 117,36 (CH-arom.); 117,46(CH-arom.); 129,71 (CH-arom.); 133,54 (C_{quart.}); 134,74 (C_{quart.}); 157,70 (C_{quart.}); 158,37 (C_{quart.}).

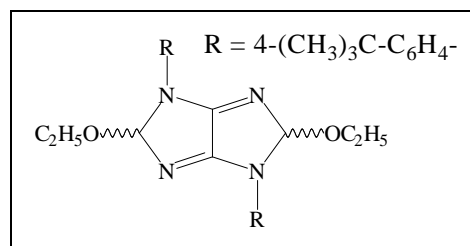
2,5-Diethoxy-1,4-di-*p*-*tert*-butylphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol 17d:

Ausbeute: 43%, schwach gelbliche Kristalle, **F:** 209-210°C, **Summenformel:** C₂₈H₃₈N₄O₂, **M_r:** 462,63 g/mol

MS(CI), m/z(%): 463(100)[M+1]; 417(45); 103(30). **IR(ATR) ν(cm⁻¹):** 3064 (CH-arom.); 2966 (CH-aliph.); 2893; 2869; 1667 (C=N-); 1612; 1519; 1410; 1360; 1168; 1095; 1042; 831; 705; 670.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,19 (m, 3H, CH₃-Alk.); 1,31 (s, 3H, CH₃-*tert*-Butyl); 3,63 (m, 2H, -CH₂-O-); 7,03 (s, br., 1H, C_{asym}H); 7,41 (m, 2H, CH-arom.); 7,76 (m, 2H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,73 (CH₃-Alk.); 31,27 (CH₃-*tert*-Butyl); 34,31 (C_{quart.}); 56,97 (-CH₂-O); 57,13 (-CH₂-O); 111,71 (C_{asym}H); 112,81 (C_{asym}H); 117,16 (CH-arom.); 126,06 (CH-arom.); 134,69 (C_{quart.}); 146,90 (C_{quart.}); 157,79 (C_{quart.}).

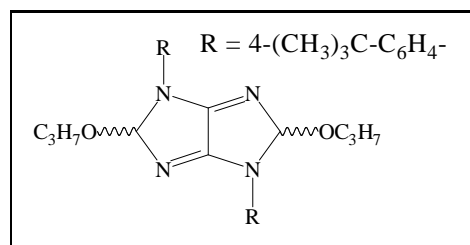


2,5-Dipropoxy-1,4-di-*p*-*tert*-butylphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol 17e:

Ausbeute: 21%, schwach gelbliche Kristalle, **Verhältnis** anti:syn: 1,50:1, **F:** 182°C, **Summenformel:** C₃₀H₄₂N₄O₂, **M_r:** 490,68 g/mol

MS(CI), m/z(%): 491(100)[M+1]; 431(45); 203(10).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3056 (CH-arom.); 2966 (CH-aliph.); 2930; 2878; 1679 (C=N-); 1610; 1519; 1410; 1360; 1172; 1095; 1044; 833; 702; 673.



¹**H-NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,85 (m, 3H, CH₃-Alk.); 1,31 (s, 9H, CH₃-*tert.*-Butyl.); 1,59 (m, 2H, -CH₂-Alk.); 3,36 (m, 2H, -CH₂-O-); 7,06 (2*s, 1H, C_{asym}H); 7,42 (m, 2H, CH-arom.); 7,76 (m, 2H, CH-arom.).

¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,51 (CH₃-Alk.); 10,56 (CH₃-Alk.); 22,39 (-CH₂-Alk.), 22,48 (-CH₂-Alk.); 31,27 (CH₃-*tert.*-Butyl.); 34,31 (C_{quart.}-*tert.*-Butyl.); 62,86 (-CH₂-O); 63,19 (-CH₂-O); 111,77 (C_{asym}H); 112,87 (C_{asym}H); 117,12 (CH-arom.); 117,20 (CH-arom.); 126,02 (CH-arom.); 134,70 (C_{quart.}); 134,72 (C_{quart.}); 146,86 (C_{quart.}); 146,88 (C_{quart.}); 157,77 (C_{quart.}); 158,43 (C_{quart.}).

2,5-Diethoxy-1,4-diphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-*d*]imidazol 17f:

Ausbeute: 52%, grau-weiße Kristalle, **F:** 97°C, **Sum-**

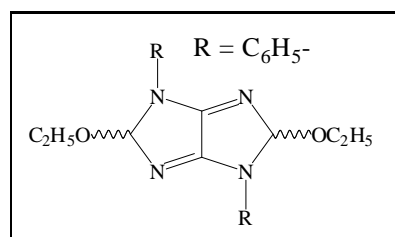
menformel: C₂₀H₂₂N₄O₂, **M_r:** 350.42 g/mol

MS(CI), m/z(%): 350(60)[M]; 305(15); 276(40); 175(95); 147(50); 119(100); 77(60); 29(30).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 2978 (CH-aliph.); 2937; 2896; 1680 (C=N-); 1593; 1502; 1414; 1388; 1360; 1175; 1097; 1028; 886; 757; 732; 689; 657.

¹**H-NMR** (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,22 (m, 6H, CH₃-); 3,49 (br., m, 4H, -CH₂-O-); 7,13 (m, ges.: 4H, 2H: C_{asym}H / 2H: 4-CH-Phenyl.); 7,42 (t, a,b-Aromat, J=7,9 Hz, 3-CH-Phenyl.); 7,84 (t, a,b-Aromat, J= 8,1 Hz, 2-CH-Phenyl.).

¹³**C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,7 (CH₃); 57,2 (-CH₂-O); 57,4 (-CH₂-O); 111,7 (C_{asym}H); 112,8 (C_{asym}H); 117,5/ 117,6 (2-C-Phenyl.); 124,0 (4-C-Phenyl.); 129,3 (3-C-Phenyl.); 137,2 (C_{quart.}, ipso-N); Signale der quart. C-Atome des Imidazo[4,5-*d*]imidazols nicht sichtbar.



2,5-Diethoxy-1,4-di-p-bromphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazol 17g:

Ausbeute: 68%, grau-weiße Kristalle, *Verhältnis anti:syn:*

1,20:1, **F:** 240-242 °C, **Summenformel:** C₂₀H₂₀N₄O₂Br₂,

M_r: 508.21 g/mol

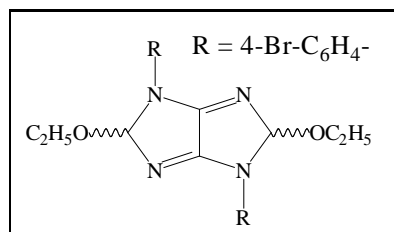
MS(CI), m/z(%): 509(100)[M+1]; 463(30); 312(10); 256(15); 154(10); 103(15).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3095 (CH-arom.); 2977 (CH-aliph.);

2940; 2898; 2865; 1666 (C=N-); 1588; 1492; 1420; 1405; 1350; 1178; 1090; 1040; 1028; 882; 825; 814; 681; 666.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,19 (m, 6H, CH₃-); 3,49 (m, 4H, -CH₂-O-); 7,01/7,05 (2*s, ges. 2H, C_{asym}H); 7,52 (m, 4H, CH-arom.); 7,71 (m, 4H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,7/14,8 (CH₃); 57,6 (-CH₂-O); 57,7 (-CH₂-O); 111,9 (C_{asym}H); 113,0 (C_{asym}H); 117,0 (C_{quart.}, ipso-Br); 119,1/119,2 (CH-arom.); 132,4 (CH-arom.); 136,2 (C_{quart.}, ipso-N); 157,6 (C_{quart.}); 158,3 (C_{quart.}).



2,5-Diethoxy-1,4-di-p-iodphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazol 17h:

Ausbeute: 65%, grau-weiße Kristalle, *Verhältnis anti:syn:*

1,25:1, **F:** 206-209 °C, **Summenformel:** C₂₀H₂₀N₄O₂I₂,

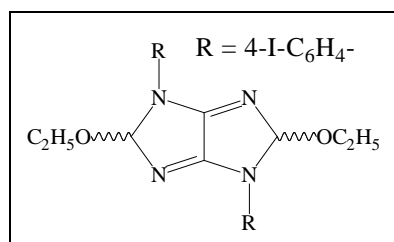
M_r: 602.21 g/mol

MS(CI), m/z(%): 603(100)[M+1]; 557(35); 476(42); 431(12); 301(15); 103(32).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3294; 3091 (CH-arom.); 2976 (CH-aliph.); 2929; 2892; 1682 (C=N-); 1584; 1491; 1422; 1400; 1098; 1042; 1026; 1002; 883; 817; 670.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,19 (m, 6H, CH₃-); 3,48 (m, 4H, -CH₂-O-); 7,00/7,04 (2*s, ges. 2H, C_{asym}H); 7,65 (m, 8H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14,6/14,7 (CH₃); 57,5 (-CH₂-O); 57,6 (-CH₂-O); 87,5 (C_{quart.}, ipso-I); 111,7 (C_{asym}H); 112,8 (C_{asym}H); 119,3/119,4 (CH-arom.);

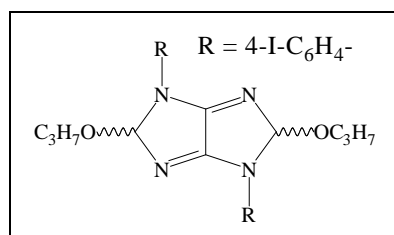


136,76/136,77 (C_{quart.}); 138,18/138,19 (CH-arom.); 157,5 (C_{quart.}); 158,1 (C_{quart.}).

2,5-Dipropoxy-1,4-di-p-iodphenyl-1,2,4,5-tetrahydro-imidazo[4,5-d]imidazol 17i:

Ausbeute: 58%, **F:** 173-176° C, grau-weiße Kristalle, *Verhältnis* anti:syn: 1,38:1, **Summenformel:** C₂₂H₂₄N₄O₂I₂, **M_r:** 630.26 g/mol

MS(CI), m/z(%): 631(100)[M+1]; 571(43); 504(40); 493(25); 445(15); 315(15); 273(17); 256(23); 154(17); 107(17).



IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3425; 3294; 3087 (CH-arom.); 2955 (CH-aliph.); 2925; 2885; 1665 (C=N-); 1583; 1488; 1401; 1090; 1039; 1001; 882; 815; 735; 666.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0,88 (m, 6H, CH₃); 1,59 (m, 4H, -CH₂-); 3,35 (m, 4H, -CH₂-O-); 7,02/7,05 (2*s, ges. 2H, C_{asym}H); 7,65 (m, 8H, CH-arom.).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10,5/10,6 (CH₃); 22,3/22,4 (-CH₂-); 63,4 (-CH₂-O); 63,6 (-CH₂-O); 87,5 (C_{quart.}, ipso-I); 111,8 (C_{asym}H); 112,9 (C_{asym}H); 119,3/119,4 (CH-arom.); 136,8 (C_{quart.}); 138,1/138,2 (CH-arom.); 138,5 (C_{quart.}); 157,5 (C_{quart.}); 158,1 (C_{quart.}).

9.4 Synthese substituierter Piperazine aus Abschnitt 5

9.4.1 Synthese von N,N'-Bis-(1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-N'',N'''-bis-p-tolyloxalamidiniumchlorid 19 aus Abschnitt

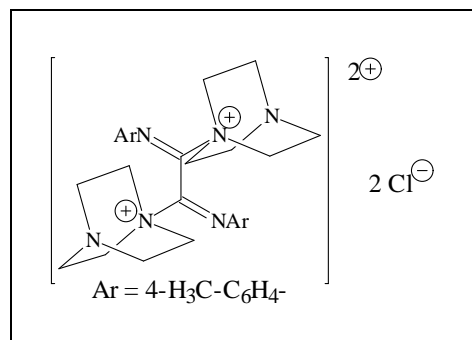
5.1

266 mg (1 mmol) **10b** werden zusammen mit 305 mg (1 mmol) Bis(p-tolyl)-imidoylchlorid und 300 mg (2,7 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan in 40 ml THF gelöst. Die Lösung wird 8 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend eingengt. Das Reaktionsprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Toluol / Aceton 10:1, R_f : 0,2). Die Produktfraktion wird eingengt, mit n-Heptan versetzt und man läßt bei -30 °C kristallisieren. Der farblose kristalline Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 25 % **F:** 196-198°C, farblose Kristalle
Summenformel: C₂₈H₃₈N₆Cl₂ **M_r:** 528.25 g/mol.
MS(CI), m/z(%): 528[M](90); 492(10); 410(20);
 291(20) 264(95); 251(15); 235(10); 159(35); 147(100);
 118(100); 91(90); 56(65); 42(38).
IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3417; 3020; 2939 (CH-aliph.);
 2865; 2834; 1584; 1446; 1432; 1357; 1234; 1161; 1124;
 997; 970; 837; 752; 731.

¹**H-NMR**(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,83 (br., s, 2H, -CH₂-); 2,16 (br., s, 2H, -CH₂-);
 2,26 (s, gesamt: 8H, 2H: -CH₂-/ 6H: CH₃-Tol.); 2,58 (t, J= 6,9 Hz, 4H, -CH₂-); 3,12
 (br., s, 4H, -CH₂-); 3,47 (t, J= 6,9 Hz, 4H, -CH₂-); 3,60 (br., s, 4H, -CH₂-); 6,82 (m,
 4H, CH-arom.); 6,97 (m, 4H; CH-arom.).

¹³**C-NMR**(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 20,7 (CH₃-Tol.); 40,5 (-CH₂-); 42,2 (-CH₂-);
 45,7 (-CH₂-); 52,0 (-CH₂-); 52,7 (-CH₂-); 59,5 (-CH₂-); 121,7 (CH- arom.); 129,1
 (CH-arom.); 132,2 (C_{quart.}); 145,4 (C_{quart.}); 150,3 (C_{quart.}).



9.4.2 Synthese der 2,3,5,6-Tetrakis-arylimino-piperazine 21 aus Abschnitt 5.1

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des entsprechenden Oxalamidins **10** wird unter Schutzgasatmosphäre in 30 ml ketyliertem THF gelöst. Anschließend gibt man 2 ml 1,0 N n-Butyllithium-Lösung in Hexan zu und läßt 10 min bei Raumtemperatur Rühren. Nach der Zugabe von 1 mmol des entsprechenden Bisimidoylchlorids **2** erhitzt man die Lösung 8 h unter Rückfluß.

Aufarbeitung:

Variante A: Die intensiv orange gefärbte Reaktionslösung wird mit 20 ml Wasser versetzt und anschließend mit Toluol ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet, etwas eingengt und mit n-Heptan versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

Variante B: Die Reaktionslösung wird komplett eingengt und das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : Toluol, R_f : 0,8). Die Produktfraktion wird etwas eingengt, mit n-Heptan versetzt und man läßt bei 0 °C kristallisieren. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet.

2,3,5,6-Tetrakis-p-tolylimino-piperazin 21a:

Ausbeute: 45 % (Variante A), oranger Feststoff, **F:** 245-247°C,

Summenformel: C₃₂H₃₀N₆ **M_r:** 498.63 g/mol.

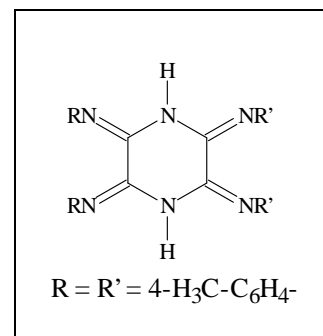
MS (CI), m/z (%): 499[M+1](22); 357(10); 269(100); 93(10).

IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3426 (NH); 3301; 3022; 2963 (CH-aliph.); 2921; 2859; 2738; 1634 (C=N-); 1606; 1560; 1524; 1504; 806; 712.

¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2,36 (s, 12H, CH₃-Tol.); 7,18 (m, 8H, CH-arom.); 7,58 (m, 8H; CH-arom.); 9,27/9,46 (2 s, ges.: 2H, NH).

¹³C-NMR(63 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21,1 (CH₃-Tol.); 119,7 (C-quar., ipso-Me); 122,5 (br, CH-arom.); 129,2 (CH-arom.); 134,7 (C_{quart.}, ipso-N(Phenyl.)); (C_{quart.}-Pyrimidin: nicht sichtbar).

UV-VIS(THF) λ_[nm](lgε): 266(4,4); 281(4,3); 381(4,3); 430(4,2).

**2,3-Bis(3-trifluormethylphenylimino)-5,6-bis-4-tolylimino-piperazin 21b:**

Ausbeute: 18 % (Variante B), oranger Feststoff, **F:** 191-192°C,

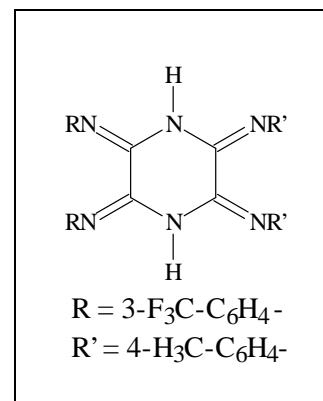
Summenformel: C₃₂H₂₄N₆F₆, **M_r:** 606.57 g/mol.

MS (CI), m/z (%): 607[M+1](100); 587(30); 55(5); 37(70).

IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3269 (NH); 3107; 3028 (CH-arom.); 2921 (CH-aliph.); 2865; 1638 (C=N-); 1529; 1439; 1323; 1159; 1114; 1070; 802; 695; 660.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2,35 (s, 6H, CH₃-Tol.); 7,15 (m, 4H, CH-Tol.); 7,46 (m, 8H, 2H: H₆-CF₃-Phenyl./ 2H: H₅-CF₃-Phenyl./ 4H: CH-Tol.); 7,68 (d, J = 7,8 Hz, 2H, H₄-CF₃-Phenyl.); 8,00 (s 2H, H₂-CF₃-Phenyl.); 9,55 (s, 2H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21,0 (CH₃-Tol.); 118,8 (C₂-CF₃-Phenyl.); 121,3 (d, J=3,7 Hz, C₅-CF₃-Phenyl.); 122,2 (br., C₆-CF₃-Phenyl.); 123,9 (q, J = 272,6 Hz, CF₃); 125,5 (br., C₄-CF₃-Phenyl.); 129,1 (CH-Tol.); 129,4 (CH-Tol.); 131,1 (q, J = 32,3 Hz, ipso-CF₃); 135,4 (C_{quart.}); 139,1 (br., C_{quart.}); 142,8 (br., C_{quart.}); 149,3 (br., C_{quart.}).



UV-VIS(CHCl₃) λ [nm](lg ϵ): 266(4,5); 370(4,4); 4,26(4,3).

2,3-Bis(4-*tert.*-butylphenylimino)-5,6-bis-4-tolylimino-piperazin 21c:

Ausbeute: 24 % (Variante B), oranger Feststoff, **F:** 205°C,
BF Summenformel: C₃₈H₄₂N₆, **M_r:** 582.79 g/mol.

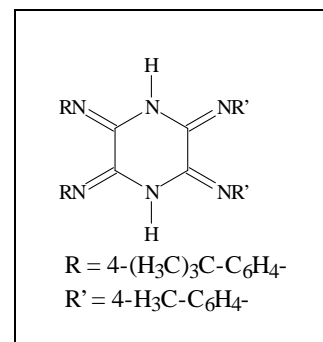
MS(CI), m/z(%): 583[M+1](65); 525(5); 276(5); 61(10)
 37(100).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3293 (NH); 3095; 3028 (CH-arom.);
 2960 (CH-aliph.); 2901; 2865; 1628 (C=N-); 1551; 1507; 811;
 686.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,35 (s, 18H, CH₃-*tert.*
 Butyl-); 2,36 (s, 6H, CH₃-Tol.); 7,13 (m, 4H, CH-Tol.); 7,36 (m,
 4H, CH-*tert.*-Butyl-phen.); 7,58 (m, 8H, CH-arom.[Tol./*tert.*-Butylphen.]); 9,44 / 9,45
 (2*s, ges.: 2H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21,1 (CH₃-Tol.); 31,4 (CH₃-*tert.*-Butyl.); 34,5
 (C_{quart.} *tert.*-Butyl.); 122,3 (br., CH/C_{quart.}); 125,5 (CH-arom.); 129,2 (CH-arom.);
 134,7 (C_{quart.}); 147,9 (C_{quart.}); einige Signale der quart. C-Atome nicht sichtbar.

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 269(4,5); 281(4,5); 383(4,4).



2,3,5,6-Tetrakis-4-*tert.*-butylphenylimino-piperazin 21d:

Ausbeute: 23 % (Variante B), orange Kristalle, **F:** 223-226°C

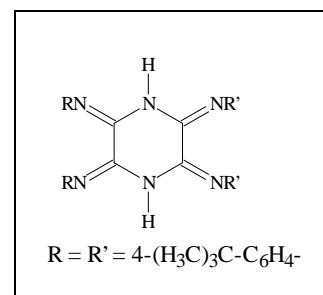
Summenformel: C₄₄H₅₄N₆, **M_r:** 666.95 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 667[M+1](10); 483(5); 160(45); 93(20).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3484; 3437; 3340 (NH); 3298; 3032
 (CH-arom.); 2959 (CH-aliph.); 2903; 2867; 1630 (C=N-); 1557;
 1506; 837; 673.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,34 (s, 36H, CH₃-*tert.*
 Butyl-); 7,34 (m, 8H, CH-arom.); 7,53 (m, 8H, CH-arom.); 9,29
 / 9,34 (2x s, ges.: 2H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 31,3 (CH₃-*tert.*-Butyl.); 34,4 (C_{quart.}, *tert.*-



Butyl.); 119,5 ($C_{\text{quart.}}$, ipso-Alkyl.); 121,9 (br, CH- arom.); 125,3 (CH-arom.); 145,9 ($C_{\text{quart.}}$, ipso-N); 147,7 ($C_{\text{quart.}}$).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 283(4,4); 381(4,1).

2,3-Bis(4-*tert.*-butylphenylimino)-5,6-bis-phenylimino-piperazin 21e (^{15}N -Derivat):

Ausbeute: 23 % (Variante B), orange Kristalle, **F:** 226-227°C,

Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4^{15}\text{N}_2$, **M_r :** 556,72 g/mol.

MS (CI), m/z(%): 557[M+1](25); 484(10); 353(100); 337(30); 297(50).

IR (ATR) ν (cm^{-1}): 3294(NH); 3083; 3056 (CH-arom.); 2963 (CH-aliph.); 2901; 2869; 1636 (C=N-); 1556; 1509; 1445; 841; 750; 686.

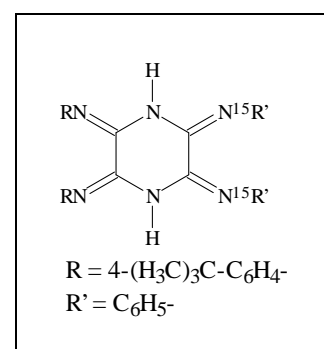
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,34 (s, 18H, CH_3 -*tert.*

Butyl-); 7,16 (t, $J=7,4$ Hz, 2H, *p*-Phenyl); 7,34 (m, 8H, CH-

arom./*tert.*-Butylphenyl: 4H, *m*-Phenyl: 4H); 7,60 (m, 8H, CH-arom./*tert.*-Butylphenyl: 4H, *o*-Phenyl: 4H); 9,45 (s, NH)/ 9,46 (d, $J=89$ Hz, 15NH) (ges.: 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 31,3 (CH_3 -*tert.*-Butyl.); 34,4 ($C_{\text{quart.}}$ *tert.*-Butyl.); 118,9 ($C_{\text{quart.}}$, ipso-Alkyl.); 122,0 (br, CH- arom.); 124,8 (*p*-Phenyl-C); 125,4 (CH-arom., 2x) 126,0($C_{\text{quart.}}$); 128,6 (CH-arom.); 148,0 ($C_{\text{quart.}}$).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 266(4,4); 277(4,4); 373(4,3).



9.4.3 Synthese der substituierten Piperazine aus Abschnitt 5.2

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des entsprechenden Oxalamidins **10**, sowie 200 mg (1,41 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester werden in 30 ml THF gelöst und man erhitzt anschließend insgesamt 20 h unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle, Laufmittel: Toluol / Aceton 10 : 1) wird das Reaktionsgemisch komplett eingengt, der verbleibende gelbe Rückstand in wenig Acetonitril aufgelöst und man läßt nach Zusatz von wenig Wasser bei 0 °C kristallisieren. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und getrocknet.

5,6-Bis-p-tolylimino-3-oxo-piperazin-2-yliden)-acetessigsäuremethylester 22a:

Ausbeute: 25 %, gelb-braune Kristalle, **F:** 185°C (Zers.),

Summenformel: C₂₁H₂₀N₄O₃, **M_r:** 376.41. g/mol.

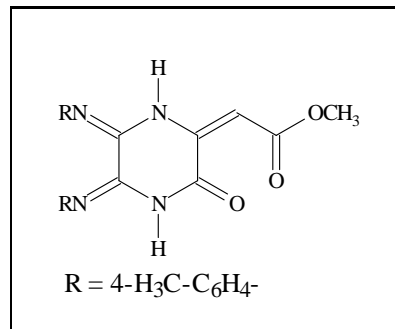
MS(CI), m/z(%): 377[M+1](100); 345(10); 217(10); 175(10); 161(20); 143(85); 75(45).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3271 (NH); 3203(NH); 2954 (CH-aliph.); 2921; 2869; 1738 (C=O); 1710 (C=O); 1664; 1642; 1613; 1595; 1547; 1513; 1256; 1222; 1130; 825; 777; 743.

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm)(E/Z-Gemisch[Verh.: 5,9:1 bei RT]): 2,30/2,34 (2*s, ges.: 3H, CH₃-Tol.); 2,36/2,38 (2*s; ges.: 3H, CH₃-Tol.); 3,68/3,78 (2*s, ges.: 3H, CH₃O-); 6,09/6,49 (2*s, ges.: 1H, =CH-); 7,15 (m, 4H, CH-arom.); 7,51 (m, 4H; CH-arom.); 8,11/9,62 (2*s, ges.: 1H, NH); 8,82/11,16 (2*s, ges.: 1H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 31,6 (CH₃-Tol.); 31,7 (CH₃-Tol.); 34,9 (C_{quart.}); 35,0 (C_{quart.}); 52,1 (CH₃O-); 52,2 (CH₃O-); 98,0 (=CH-); 122,1 (CH- arom.); 122,2 (CH-arom.); 126,5 (CH-arom.); 127,3(CH-arom.); 133,9 (C_{quart.}, ipso-CH₃); 135,2 (C_{quart.}, ipso-CH₃); 139,5 (C_{quart.}, ipso-NH); 141,9 (C_{quart.}, ipso-NH); 149,5 (C_{quart.}, C=N); 149,6 (C_{quart.}, C=N); 166,2 (C_{quart.}, C=O); 169,3 (C_{quart.}, C=O).

UV-VIS(CHCl₃) λ[nm](lgε): 262(4,3); 366(4,2).



5,6-Bis-p-tert.-butylphenylimino-3-oxo-piperazin-2-yliden)-acetessigsäuremethylester 22b:

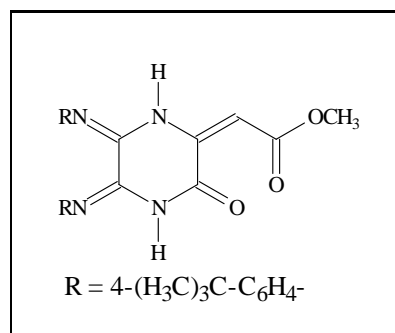
Ausbeute: 33 %, hellgelber Feststoff, **F:** 184°C, **Sum-**

menformel: C₂₇H₃₂N₄O₃, **M_r:** 460.57 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 461[M+1](100); 429(20); 405(25); 371(20); 353(15).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3298 (NH); 3214; 3119; 3048; 2961 (CH-aliph.); 2901; 2867; 1680 (C=O); 1642; 1588; 1507; 1250; 1135; 838; 773; 705; 683.

¹H-NMR(250 MHz, CDCl₃) δ (ppm)(E/Z-Gemisch



[Verh.: 3,6:1 bei RT]): 1,26 (s, 9H, CH₃-*tert.*-But.); 1,28 (s, 9H, CH₃-*tert.*-But.); 3,62/3,82 (2 s; ges.: 3H, CH₃O-) 6,03/6,45 (2*s, ges.: 1H, =CH-); 7,15 (m, 4H, CH-arom.); 7,60 (m, 4H; CH-arom.); 8,07/9,57 (2*s, ges.: 1H, NH); 8,79/11,11 (2*s, ges.: 1H, NH).

¹³C-NMR(63 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 31,6 (CH₃-*tert.*-But.); 31,7 (CH₃-*tert.*-But.); 34,9 (C_{quart.}); 35,0 (C_{quart.}); 52,1 (CH₃O-); 52,2 (CH₃O-); 98,0 (=CH-); 122,1 (CH- arom.); 122,2 (CH-arom.); 126,5 (CH-arom.); 127,3(CH-arom.); 133,9 (C_{quart.}, ipso-*tert.*But.); 135,2(C_{quart.}, ipso-*tert.*But.); 139,5 (C_{quart.}, ipso-NH); 141,9 (C_{quart.}, ipso-NH); 149,5 (C_{quart.}, C=N); 149,6 (C_{quart.}, C=N); 166,2 (C_{quart.}, C=O); 169,3 (C_{quart.}, C=O).

UV-VIS(CHCl₃) λ[nm](lgε): 262(4,3); 366(4,2).

5,6-Bis-p-bromphenylimino-3-oxo-piperazin-2-yliden)-acetessigsäuremethylester 22c:

Ausbeute: 38 %, hellgelber Feststoff, **F:** ab 157°C Zers.,

Summenformel: C₁₉H₁₄N₄O₃Br₂, **M_r:** 506.15 g/mol.

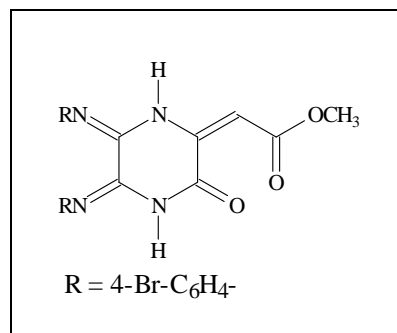
MS(CI), m/z(%): 507[M+1](100); 397(90); 257(30); 197(25); 172(30); 157(20); 120(30); 93(35); 88(25).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3425 (NH); 3253 (NH); 3105; 2950; 2921 (CH-aliph.); 2873; 1666 (C=O); 1648; 1623; 1592; 1542; 1483; 1451; 1338; 1304; 1255; 1219; 1131; 1071; 1006; 978; 820; 777; 705; 653.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈) δ (ppm)(E/Z-Gemisch[Verh.: 1,9:1 bei RT]): 3,66/3,79 (2*s, ges.: 3H, CH₃O-); 5,90/6,36 (2*s, ges.: 1H, =CH-); 6,92/7,04 (2*m, ges.: 2H, CH-arom.); 7,48 (m, ges.: 4H, CH-arom.); 7,99/8,29 (2*m, ges.: 2H; CH-arom.); 9,37/10,10 (2*s, ges.: 1H, NH); 10,02/11,11 (2*s, ges.: 1H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 51,6 (CH₃O-); 52,0 (CH₃O-); 96,8 (=CH-); 114,4 (=CH-); 117,0/ 118,6/ 119,07/ 119,09 (C_{quart.}, ipso-Br); 123,1/ 123,6/ 123,9/ 125,0 (CH-arom.); 132,4/ 132,6/ 133,5/ 133,9 (CH-arom.); 136,4/ 137,8/ 140,3/ 141,5/ 143,0/ 145,75/ 145,82/ 147,1 (C_{quart.}); 160,6/ 164,9/ 165,7/ 169,9 (C=O).

UV-VIS(THF) λ[nm](lgε): 254(4,4); 367(4,2).



5,6-Bis-p-iodphenylimino-3-oxo-piperazin-2-yliden)-acetessigsäuremethylester22d:

Ausbeute: 50 %, hellgelber Feststoff, **F:** 219-220° C (Zers.), **Summenformel:** C₁₉H₁₄N₄O₃I₂, **M_r:** 600.15 g/mol.

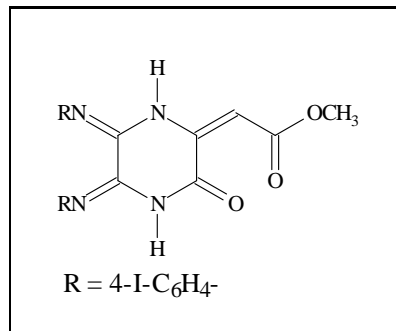
MS(CI), m/z(%): 601[M+1](100); 492(50); 220(40); 93(50); 65(60).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3310 (NH); 3266 (NH); 3211; 3079 (CH-arom.); 2950 (CH-aliph.); 1731 (C=O); 1689 (C=O); 1654 (C=N); 1634; 1580; 1532; 1481; 1400; 1287; 1202; 1179; 1004; 820; 664.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈) δ (ppm)(E/Z-Gemisch[Verh.: 2,6 : 1 bei RT]): 3,65/3,78 (2*s, ges.: 3H, CH₃O-); 5,89/6,35 (2*s, ges.: 1H, =CH-); 6,78/6,90 (2*m, ges.: 2H, CH-arom.); 7,59- 8,16 (mehrere Signale, ges.: 6H, CH-arom.); 9,34/9,94 (2*s, ges.: 1H, NH); 10,07/11,10 (2*s, ges.: 1H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 50,5 (CH₃O-); 50,7 (CH₃O-); 86,6/ 88,3/ 89,2/ 89,7 (C_{quart.}, ipso-I); 95,8 (=CH-); 113,3 (=CH-); 122,4/ 122,9/ 123,1/ 124,1 (CH-arom.); 135,8/ 137,1/ 138,3/ 139,3/ 139,4/ 140,0/ 142,0/ 145,3/ 145,4/ 146,2 (C_{quart.}); 159,6/ 164,0/ 164,6/ 168,9 (C=O).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 367(4,2).

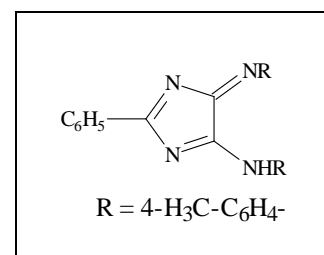


9.5 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6

9.5.1 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6.1

Beschreibung der Umsetzung von Benzaldehyd mit 10b:

266 mg (1 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalamidin **10b** werden zusammen mit 0,2 ml Benzaldehyd und einem Tropfen konz. HCl in 30 ml Ethanol unter Rückfluß erhitzt. Die Bildung des entsprechenden 4H-Imidazols **4a** erreicht nach ca. 5 h ein Maximum von etwa 30%, wobei die analytischen Daten (Schmelzpunkt, MS, NMR) der säulenchromatographisch (Laufmittel: Toluol, R_f : 0,7) abgetrennten Verbindung **4a** mit den in [4,5,34] angegebenen übereinstimmen.

2-Phenyl-5-(p-tolylamino)-4-(p-tolylimino)-4H-imidazol 4a:

Wird die Reaktionslösung jedoch weitere 100 h erhitzt, so verringert sich die Konzentration an **4a** drastisch und am Ende der Reaktion kann die Verbindung **27** säulenchromatographisch abgetrennt werden (Laufmittel: Toluol / Aceton 10 : 1, R_f : 0,4).

2-Phenyl-3-p-tolyl-5-p-tolylimino-2,3-dihydro-imidazol-4-on 27:

Ausbeute: 16 %, hellgrüner Feststoff, **F:** 215-217 °C, **Summenformel:** $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$, **M_r :** 355,44 g/mol.

MS (CI), m/z(%): 356[M+1](100); 322(15); 221(35); 89(15).

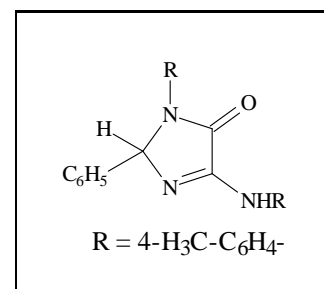
IR (ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3314 (NH); 3032 (CH-arom.); 2921 (CH-aliph.); 2865; 1699 (C=O); 1639 (C=N); 1613; 1514; 1391; 816; 693.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 2,23/ 2,25 (2*s, ges.:

6H, CH₃-Tol.); 6,66 (s, 1H, -CH_{asym}.); 7,05 (m, 4H, 2* CH-Tol.); 7,25 (m, ges.: 5H, CH-Phenyl.); 7,49 (m, 2H, CH-Tol.); 7,80 (m, 2H, CH-Tol.); 8,66 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d8) δ (ppm): 20,75/ 20,78 (2*CH₃-Tol.); 82,8 (CH_{asym}.); 119,2/ 121,6/ 129,9 (CH-Tol.); 127,8/ 129,2/ 129,7 (CH-Phen.); 129,0/ 132,1/ 135,3/ 135,4/ 138,4/ 138,9 (C_{quart}.); 153,8 (C=N); 160,6 (C=O).

UV-VIS(CHCl₃) $\lambda[\text{nm}](\lg\epsilon)$: 287(4,3).

**9.5.2 Vorschrift zur Synthese von 4a aus Abschnitt 6.2**

266 mg (1 mmol) N,N'-Bis(p-tolyl)oxalamidin **10b** werden zusammen mit 194 mg (1 mmol) Benzotrichlorid und 300 mg (2,7 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat in 30 ml getrocknetem THF 10 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird eingengt, der verbleibende Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel : Toluol / Aceton 10 : 1, R_f : 0,9), die Produktfraktion eingengt und das 4H-Imidazol **4a** aus Acetonitril umkristallisiert. **Ausbeute:** 150 mg **4a** entspricht 43 %, Schmelzpunkt und spektroskopische Daten: siehe [4,5,34].

9.5.3 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 6.3

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von N,N'-disubstituierten Oxalamidinen 10 mit Acylchloriden

Variante A, Cyclisierung mit starken Basen: 1 mmol des entsprechenden Oxalamidins **10** wird in 30 ml ketyliertem THF unter Schutzgasatmosphäre gelöst, 2 ml 1,0 N n-Butyllithiumlösung in n-Hexan wird zugegeben und man läßt 10 Minuten bei Raumtemperatur Rühren. Anschließend setzt man eine aliquoten Menge des korrespondierenden Acylchlorides zu (Verhältnis: 1 mol Oxalamidin pro mol Säurechlorid-Funktion). Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch 5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend komplett eingeeengt und das entstandene 4H-Imidazol **4** mittels Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel : Toluol/Aceton 10:1).

Variante B, Cyclisierung mit Pyridin als Hilfsbase: 1 mmol des entsprechenden Oxalamidins **10** wird zusammen mit 1 ml trockenem Pyridin in 20 ml getrocknetem THF gelöst. Anschließend setzt man 2 mmol des korrespondierenden Acylchlorides zu und erhitzt eine Stunde unter Rückfluß. Die Reaktionslösung wird komplett eingeeengt und das entstandene 4H-Imidazol **4** säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol/Aceton 10:1).

2-Phenyl-5-(p-tolylamino)-4-(p-tolylimino)-4H-imidazol 4a:

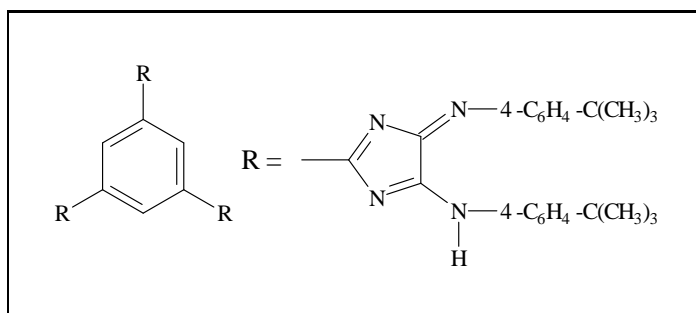
Ausbeute: 75 % (Variante A), Schmelzpunkt und spektroskopische Daten: siehe [4,5,34].

1,3,5-Tris-(5-(4-tert.-butylphenylamino)-4-(4-tert.-butylphenylimino)-4H-imidazol-2-yl)-benzen 4b:

Ausbeute: 29 % (Variante A), rote Kristalle, **F**:272°C(Zers.), **Summenformel:** C₇₅H₈₄N₁₂, **M_r:** 1153.57 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 1152(100)[M-1]; 1095(45); 1008(10); 896(10); 821(20); 576(15); 520(30).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3321 (br., NH); 3068 (CH-arom.); 2956 (CH-aliph.); 2900; 2869; 1627 (C=N-); 1599; 1573; 1291; 834; 737.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 1,39 (s, 54H, CH_3 -*tert.*-Butyl); 7,55 (m, 12H, CH-arom.); 8,18 (m, 12H, CH-arom.); 9,80 (s, 3H, CH-aromat.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d8) δ (ppm): 31,75 (CH_3 -*tert.*-Butyl); 35,25 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 124,80 (CH-arom.); 126,42 (CH-arom.); 134,81 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 135,90 ($\text{C}_{\text{quart.}}$); 150,28 (br. $\text{C}_{\text{quart.}}$); 188,36 ($\text{C}_{\text{quart.}}$).

UV-VIS(CHCl_3) λ [nm](lg ϵ): 266 (4,7); 354 (4,7); 416 (4,7); 495 (4,7).

1,4-Bis-(5-(4-*tert.*-butylphenylamino)-4-(4-*tert.*-butylphenylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-benzene 4c:

Ausbeute: 52 % (Variante A), dunkelroter Feststoff, *F*:310°C(Zers.),
Summenformel: $\text{C}_{52}\text{H}_{58}\text{N}_8$, M_r :795.08 g/mol.

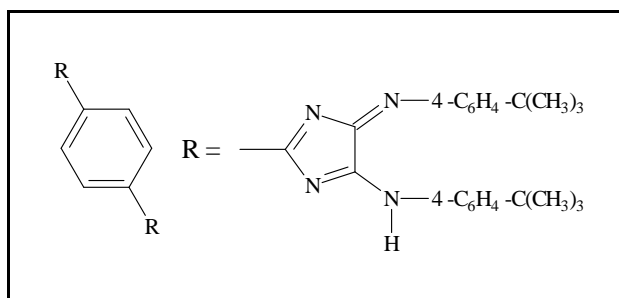
MS(CI), m/z(%): 796(60)[M+1]; 481(100); 423(20); 223(15); 176(15); 150(45); 134 (15); 94 (40).

IR(ATR) ν (cm^{-1}): 3353 (NH); 3195; 3091 (CH-arom.); 3036; 2960 (CH-aliph.); 2904; 2868; 1697 (C=N-); 1621; 1575; 1507; 1403; 1317; 1279; 836; 728.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 1,37 (s, 36H, CH_3 -*tert.*-Butyl); 7,50 (s, br, 8H, CH-arom.); 8,03 (s, br, 8H, CH-arom.); 8,15 (s, br, 4H, CH-arom.); 8,69 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d8) δ (ppm): 30,7 (CH_3 -*tert.*-Butyl); 34,3 ($\text{C}(\text{Me})_3$); 123,7 (CH-arom.); 125,5 (CH-arom.); 129,8 (CH-arom.); 140,3; 149,2; 164,5; 166,2; 187,1 (C2-Imidazol).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 278(4,5); 351(4,5); 418(4,5); 447(4,5); 505(4,6).



2,5-Bis-(5-(4-*tert.*-butylphenylamino)-4-(4-*tert.*-butylphenylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-thiophen 4d:

Ausbeute: 32 % (Variante A),

tiefrote Kristalle, **F:** 211-212°C,

Summenformel: C₅₀H₅₆N₈S₁,

M_r: 801,11 g/mol.

MS (CI), m/z (%): 802(15)[M+1];

619(15); 586(20); 486(25); 150(100);

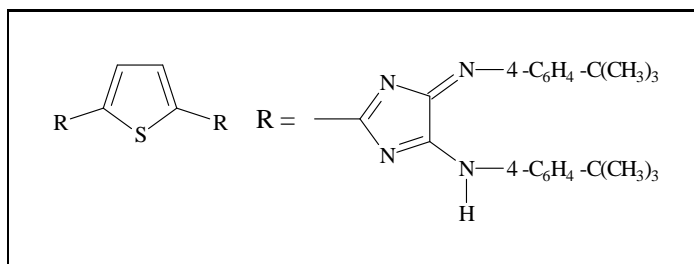
134(40); 94(50).

IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3340 (NH); 3064 (CH-arom.); 2956 (CH-aliph.); 2904; 2868; 1622 (C=N-); 1513; 1268; 834; 743; 668.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 1,37 (s, 36H, CH₃-*tert.*-Butyl); 7,48 (m, 10H, 8H: CH-arom.; 2H: CH-Thiophen); 8,00 (m, 8H, CH-arom.).

¹³C-NMR(100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 31,56 (CH₃-*tert.*-Butyl); 35,19 (C_{quart.}); 124,79 (CH-arom.); 126,23 (CH-Thiophen); 126,45 (CH-arom.); 134,88 (C_{quart.}); 145,1 (C_{quart.}); 148,18 (C_{quart.}); 150,38 (C_{quart.}); 182,86 (C_{quart.}).

UV-VIS(CHCl₃) λ[*nm*](lgε): 298(4,4); 446(4,5); 479(4,5).



2-*tert.*-Butyl-5-(4-methylphenylamino)-4-(4-methylphenylimino)-4*H*-imidazol 4e:

Ausbeute: 70 % (Variante B), orange Kristalle, **F:** 127-129°C,

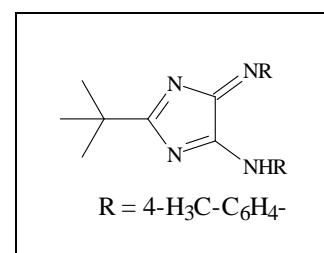
Summenformel: C₂₁H₂₄N₄, **M_r:** 332,44 g/mol.

ITMS (CI), m/z (%): 333(100)[M+1]; 317(25).

IR (ATR) ν (cm⁻¹): 3352 (NH); 3032 (CH-arom.); 2964 (CH-aliph.); 2917; 2865; 1610; 1579; 1541; 1512; 1488; 1303; 1152; 1077; 816.

¹H-NMR(250 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 1,38 (s, 9H, CH₃-*tert.*-Butyl.); 2,34 (s, 6H, CH₃-Tol.); 7,19 (m, 4H, CH-arom.); 7,87 (m, 4H, CH-arom.).

¹³C-NMR(100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 21,0 (CH₃-Tol.); 28,2 (CH₃-*tert.*-Butyl.); 36,9 (C_{quart.}, *tert.*-Butyl.); 124,6 (br., CH-arom.); 129,8 (CH-arom.); 136,4 (ipso-Me.); 141,2 (C_{quart.}, ipso-N); 165,2 (C_{quart.}, C4/C5- Imidazol) 204,1 (C2-Imidazol).



UV-VIS(CHCl₃) λ [nm](lg ϵ): 295(4,1); 460(3,7); 604(2,9).

2-tert.-Butyl-5-(4-tert.-Butylphenylamino)-4-(4-tert.-Butylphenylimino)-4H-imidazol 4f:

Ausbeute: 62 % (Variante B), orange Kristalle, *F*: 75-79°C,

Summenformel: C₂₇H₃₆N₄, *M_r*: 416.60 g/mol.

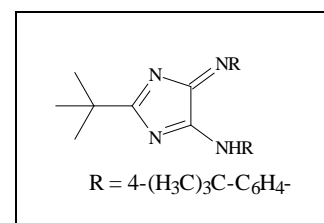
MS(CI), m/z(%): 417(100)[M+1]; 401(10); 359(45).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3346 (NH); 3072 (CH-arom.); 2961 (CH-aliph.); 2901; 2869; 1620; 1578; 1543; 1305; 1488; 1265; 1159; 1075; 839; 665; 618.

¹*H-NMR*(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,33 (s, 18H, CH₃-tert.-Butylphen.); 1,41 (s, 9H, CH₃-tert.-Butyl); 7,44 (m, 4H, CH-arom.); 7,85 (m, 4H, CH-arom.).

¹³*C-NMR*(100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 27,9 (CH₃-tert.-Butyl./imidazol); 31,3(CH₃-tert.-Butylphen.) 34,6 (C_{quart.}, tert.-Butylphen.); 123,3 (br., CH-arom.); 126,1 (CH-arom.); 139,3 (ipso-N); 149,6 (C_{quart.}, ipsoAlk); 163,4 (C_{quart.}, C4/C5- Imidazol); 204,4 (C2-Imidazol).

UV-VIS(CHCl₃) λ [nm](lg ϵ): 297(4,2); 461(4,2).



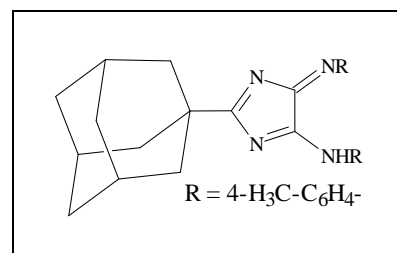
1-(5-(4-Methylphenylamino)-4-(4-methylphenylimino)-4H-imidazol-2-yl)-adamantan 4g:

Ausbeute: 41 % (Variante B), orange Kristalle, *F*: 178-179°C, *Summenformel*: C₂₇H₃₀N₄, *M_r*: 410.56 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 411(100)[M+1]; 395(10); 305(5); 257(5).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3335 (NH); 3024 (CH-arom.); 2904 (CH-aliph.); 2850; 1607; 1581; 1545; 1291; 1279; 1211; 1172; 1050; 824; 806; 661.

¹*H-NMR*(400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1,80 (s, 6H, CH₂); 2,09 (s, 9H, CH/CH₂); 2,35 (s, 6H, CH₃-Tol.); 7,20 (m, 4H, CH-arom.); 7,78 (m, 4H, CH-arom.).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 21,2 (CH_3 -Tol.); 28,1 (CH_2); 36,8 (CH_2); 38,6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, ipso-Adam.); 39,5 (CH); 123,5 (br., CH-arom.); 129,7 (CH-arom.); 136,3 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, ipso-N); 163,5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, C4/C5- Imidazol) 203,3 (C2-Imidazol) (C- CH_3 -Tol.: nicht sichtbar).

UV-VIS(CHCl_3) λ [nm](lg ϵ): 295(4,1); 337(4,1); 558(3,5); 605(3,5).

1-(5-(4-*tert.*-Butylphenylamino)-4-(4-*tert.*-Butylphenylimino)-4*H*-imidazol-2-yl)-adamantan 4h:

Ausbeute: 40 %, orange Kristalle, *F*: 198-201°C, *Summenformel*: $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_4$, *M_r*: 494.72 g/mol.

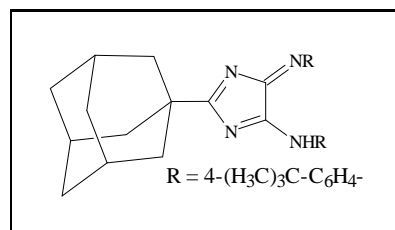
MS(CI), *m/z*(%): 495(100)[M+1]; 437(30); 353(40); 135(13); 93(37); 83(30); 71(41).

IR(ATR) ν (cm^{-1}): 3338 (NH); 3069 (CH-arom.); 3032; 2963 (CH-aliph.); 2901; 2852; 1619; 1610; 1578; 1543; 1453; 1326; 1281; 1056; 840; 673.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 1,32 (s, 18H, CH_3 -*tert.*-Butyl.); 1,80 (s, 6H, CH_2); 2,10 (s, 9H, CH/ CH_2); 7,40 (m, 4H, CH-arom.); 7,77 (m, 4H, CH-arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 28,0 (CH_2); 31,4(CH_3 -*tert.*-Butyl.); 34,6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, *tert.*-Butyl.); 36,8 (CH_2); 38,6 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, ipso-Adam.); 39,5 (CH); 123,2 (br., CH-arom.); 126,0 (CH-arom.); 138,7 (br., ipso-*tert.*-Butyl.); 149,5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, ipso-N); 163,7 ($\text{C}_{\text{quart.}}$, C4/C5- Imidazol) 203,3 (C2-Imidazol).

UV-VIS(CHCl_3) λ [nm](lg ϵ): 302(4,1); 462(4,0); 559(3,2); 604(3,2).



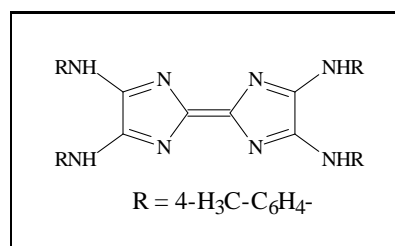
9.6 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7

9.6.1 Synthese der Tetraazafulvalene aus Abschnitt 7.1

Allgemeine Vorschrift 1 *mmol* des entsprechenden Oxalamidins **10** wird in 20 *ml* N,N-Dimethylformamid suspendiert, 306 *mg* (2 *mmol*) Phosphoroxichlorid werden zugegeben und man erhitzt das Reaktionsgemisch anschließend, bis sich die Lösung tiefviolett verfärbt, jedoch nicht über 120 °C. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle, Laufmittel: Toluol/Aceton 5:1; Reaktionszeit: max. 1 *h*) läßt man langsam abkühlen und gibt ca. 100 *ml* Wasser hinzu. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen und getrocknet.

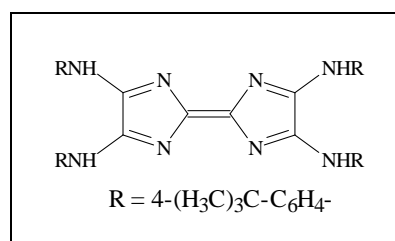
2,3,6,7-Tetrakis[4-methylphenylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalen **5a**:

Ausbeute: 80 %, dunkel-violetter Feststoff, **F:** 282 °C,
Spektroskopische Daten: siehe [4, 9].



2,3,6,7-Tetrakis[4-*tert.*-butylphenylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalen **5b**:

Ausbeute: 65 %, dunkel-violetter Feststoff, **F:** 260 °C,
Spektroskopische Daten: siehe [4, 9].



2,3,6,7-Tetrakis[4-carboxyphenylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalen 5c:

Ausbeute: 58 %, dunkel-violetter Feststoff, **F:** >250 °C

Zers. **Summenformel:** C₃₄H₂₄N₈O₈, **M_r:** 672,61 g/mol.

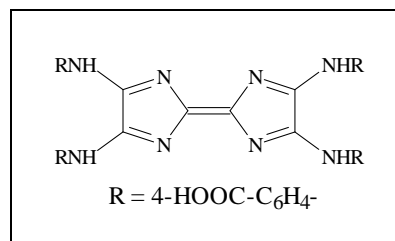
MS(CI), m/z(%): 256(34); 237(80); 212(45); 164(34); 138(60); 119(100); 94(85).

IR(ATR) $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3315 br. (NH, -OH); 2994 (CH-aliph.); 2543; 1676 br. (C=N-, -COOH); 1591; 1522; 1501; 1235; 851; 767; 690.

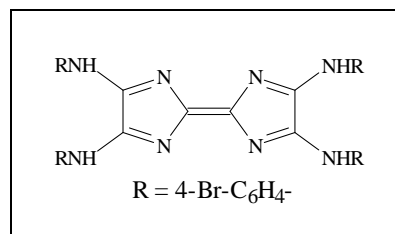
¹**H-NMR**(250 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7,96 (m, br., CH-arom.).

¹³**C-NMR**(62 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 119,94 (CH-arom.); 126,61 (C_{quart.}); 130,21 (CH-arom.); 141,56 (C_{quart.}); 158,76 (C_{quart.}); 162,25 (C_{quart.}); 166,80 (C_{quart.}).

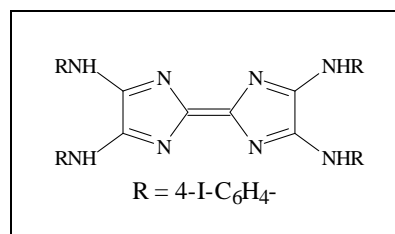
UV-VIS(THF) $\lambda_{[nm]}(\lg\epsilon)$: 291(4,3); 488(3,6); 525(3,6); 562(3,4).

**2,3,6,7-Tetrakis[4-bromophenylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalen 5d:**

Ausbeute: 50 %, schwarzes Pulver, **F:** 284-286 °C, Spektroskopische Daten: siehe [9].

**2,3,6,7-Tetrakis[4-iodophenylamino]-1,4,5,8-tetraazafulvalen 5e:**

Ausbeute: 69 %, schwarzes Pulver, **F:** 285-289 °C, Spektroskopische Daten: siehe [9].



9.6.2 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7.2

Synthese der vinylogenen Tetraazafulvalene aus Abschnitt 7.2.1

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des entsprechenden Oxalamidins **10** wird zusammen mit 1 ml trockenem Pyridin in 20 ml getrocknetem THF gelöst. Anschließend setzt man 2 mmol des korrespondierenden Acylchlorides zu und erhitzt eine Stunde unter Rückfluß.

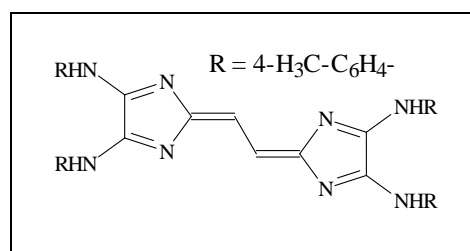
Aufarbeitung:

Variante A (freie Base): Nach dem Zusatz von 3 ml Triethylamin wird die Lösung komplett eingeeengt und das entsprechende vinyloge Tetraazafulvalen **6** säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol/Aceton 5:1, R_f : 0,4-0,7).

Variante B (Mono-Hydrochlorid): Das Reaktionsgemisch wird komplett eingeeengt, mit 20 ml Aceton aufgenommen und das Rohprodukt durch Zusatz von 2 ml konzentrierter Salzsäure, sowie ca. 3 ml Wasser ausgefällt. Der tieffarbige Niederschlag wird abgesaugt und durch nochmaliges Umfällen, aus einer mit wiederum 2 ml konzentrierter Salzsäure angesäuerten Lösung des Rohproduktes in 20 ml Methanol und anschließendem Zusatz von ca. 3 ml Wasser, gereinigt. Das ausgefallene vinyloge Tetraazafulvalen wird abgesaugt und getrocknet.

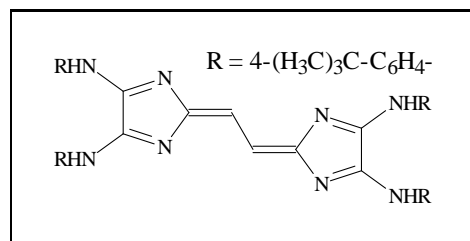
N,N'-Di-p-tolyl-2-[2-(4,5-di-p-tolylaminoimidazol-2-yliden)-ethyliden]-2H-imidazol-4,5-diamin **6a:**

Ausbeute: 66 %, Mono-Hydrochlorid, schwarzes Pulver, **F**: 265-267 °C, Spektroskopische Daten: siehe [4,9].



N,N'-Di-p-tert.-butylphenyl-2-[2-(4,5-di-p-tert.-butylphenylaminoimidazol-2-yliden)-ethyliden]-2H-imidazol-4,5-diamin 6b:

Ausbeute: 70 %, Mono-Hydrochlorid, schwarzes Pulver, **F:** 198-200 °C, Spektroskopische Daten: siehe [4,9].



2-[1-Methyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-ylidene)-propylidene]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6c:

Ausbeute: 50 %, freie Base, violetter Feststoff **F:** 89-91°C, **Summenformel:** C₃₈H₃₈N₈, **M_r:** 606.77 g/mol.

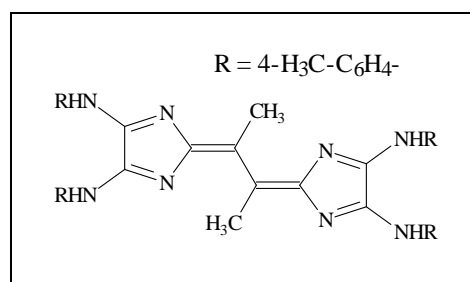
MS(CI), m/z(%): 607[M+1](10); 391(100); 363(65); 327(30); 305(100); 271(55); 164(100); 108(95).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3337 (NH); 3242; 3179; 3123; 2917 (CH-aliph.); 2869; 1631 (C=N-); 1603; 1537; 1509; 811; 684.

¹H-NMR(250 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 2,11 (s, 6H, CH₃); 2,20 (s, 12H, CH₃-Tol.); 7,23 (m, 8H, CH-arom.); 7,79 (m, 8H; CH-arom.).

¹³C-NMR(62 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 18,4 (CH₃-Tol.); 19,7 (CH₃); 116,0/ 116,1 (CH- arom.); 127,0/127,5 (CH-arom.); 129,0/129,1 (C_{quart.}, ipso-CH₃); 135,8/135,9 (C_{quart.}, ipso-NH); 149,0 (C_{quart.}); 149,7 (C_{quart.}); 157,5 (C_{quart.}).

UV-VIS(THF) λ[nm](lgε): 290(4,4); 346(4,4); 514(4,1).



2-[1-Methyl-2-(4,5-di-p-tert.-butyl-phenylamino-imidazol-2-ylidene)-propylidene]-N,N'-di-p-tert.-butyl-phenyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6d:

Ausbeute: 48 %, freie Base, violetter Feststoff,
F: 160-163°C, **Summenformel:** C₅₀H₆₂N₈, **M_r:**
775.09 g/mol.

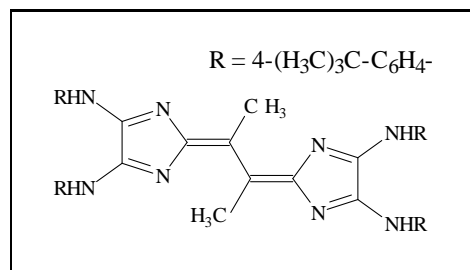
MS(CI), m/z(%): 776[M+2](10); 447(30);
346(15); 206(100); 190(10); 134(10).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3342 (NH); 3242 (NH); 3175;
3123; 3060; 2958 (CH-aliph.); 2901; 2869; 1642
(C=N-); 1604; 1537; 1513; 833; 679.

¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 1,21 (s, 36H, CH₃-tert.-Butyl); 2,16 (s, 6H, CH₃); 7,38 (m, 8H, CH-arom.); 7,78 (m, 8H; CH-arom.).

¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 18,0 (CH₃); 31,7 (CH₃-tert.-But.); 34,4 (C_{quart.}); 118,0 (CH-arom.); 126,1 (CH-arom.); 128,1 (C_{quart.}, ipso-tert.-But.); 138,4 (C_{quart.}, ipso-NH); 144,6 (C_{quart.}); 152,5 (C_{quart.}); 152,6 (C_{quart.}); 157,1 (C_{quart.}).

UV-VIS(THF) λ[nm](lgε): 252(4,5); 347(4,5); 504(3,8).



2-[1-Ethyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-ylidene)-butylidene]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6e:

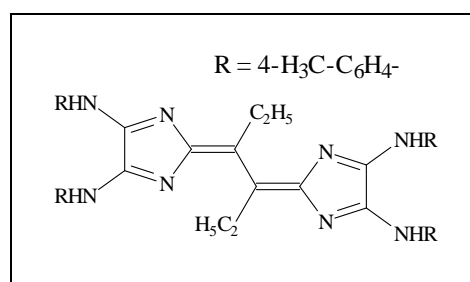
Ausbeute: 31 %, Mono-Hydrochlorid, blauschwarzer Feststoff, **F:** 142-145°C, **Summenformel:** C₄₀H₄₄N₈ (für die freie Base, **M_r:** 636.84 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 635[M-1](1); 457(3); 424(2);
405(4); 377(10); 319(5); 269(15); 178(20); 108(100).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3282 (NH); 3211; 3107 (CH-arom.); 3028; 2964; 2925 (CH-aliph.); 2873; 1642; 1511; 815; 678; 618.

¹H-NMR(250 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 1,20 (br., m, 6H; CH₃-); 2,04/ 2,32 (2x s, 12H, CH₃-Tol.); 2,62 (m, 4H, -CH₂-); 7,15 (m, 8H, CH-arom.); 7,32 (m, 4H, CH-arom.); 7,98 (m, 4H; CH-arom.) 10,03/ 12,57 (2x s, 4H, NH).

¹³C-NMR(60 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 12,8/ 13,8 (CH₃); 19,6/ 19,7 (CH₃-Tol.); 24,0



(-CH₂-); 119,4 (CH- arom.); 128,6/ 128,9 (CH- arom.); 123,2/ 125,4/ 133,0/ 134,6/ 148,0/ 148,8/ 148,9/ 157,2 (C_{quart.}).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 256(4,4); 351(4,3); 556(4,2), 594(4,2).

2-[1-Ethyl-2-(4,5-di-p-tert.-butyl-phenylamino-imidazol-2-ylidene)-butylidene]-N,N'-di-p-tert.-butyl-phenyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6f:

Ausbeute: 52 %, Mono-Hydrochlorid, blauschwarzer Feststoff, **F:** ab 180°C (Zers.), **Summenformel:** C₅₂H₆₆N₈ (freie Base), **M_r:** 803.14 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 804[M+1](5); 706(5); 502(30); 353(100); 337(55); 297(30); 220(20); 150(45); 134(35); 94(20).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3291; 3214; 3159; 3105 (CH-arom.); 3059; 2962; 2904 (CH-aliph.); 2870; 1654; 1635; 1607; 1585; 1572; 1514; 1329; 1251; 832; 712.

¹H-NMR(250 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 0,80- 1,23(br., m, 46H; CH₃-tert.-Butyl/ CH₂/ CH₃); 7,28 (m, 8H, CH-arom.); 7,63 (m, 4H, CH-arom.); 7,98 (br., m, 4H, CH-arom.); 9,98 (s, 4H, NH).

¹³C-NMR(60 MHz, THF-d₈) δ (ppm): Alkylsignale (C₂H₅-) nicht sichtbar; 31,6/ 31,7 (CH₃-tert.-Butyl.); 35,0/ 35,1 (C_{quart.}); 120,5 (CH- arom.); 126,6 (CH-arom.); 126,9 (br., C_{quart.}); 136,3/ 148,1/ 150,9/ 159,1 (C_{quart.}).

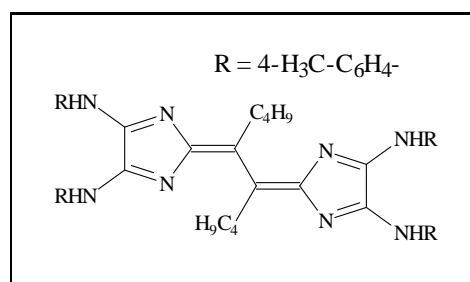
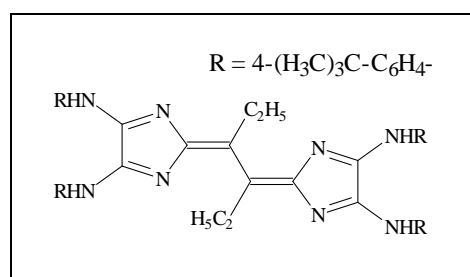
UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 273(4,5); 350(4,3); 561(4,3); 596(4,3).

2-[1-Butyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-ylidene)-hexylidene]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6g:

Ausbeute: 49 %, Mono-Hydrochlorid, blauschwarzes Pulver, **F:** 160-164°C, **Summenformel:** C₄₄H₅₀N₈ (freie Base), **M_r:** 690.93 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 691[M+1](15); 415(5); 347(20); 303(5); 285(5); 187(10); 108(100).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3252 (NH); 3208; 3107 (CH-



arom.); 2958; 2928 (CH-aliph.); 2870; 1667; 1641; 1607; 1576; 1510; 1457; 812; 731; 676.
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, THF-d8) δ (ppm): 0,88- 0,99 (br., m, 6H; CH₃-); 1,31 (m, 4H, -CH₂-); 1,48 (m, 4H, -CH₂-); 1,61 (m, 4H, -CH₂-); 2,07 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,29 (s, 6H, CH₃-Tol.); 6,95 (m, 4H, CH-arom.); 7,16 (m, 4H, CH-arom.); 7,36 (br., m, 4H, CH-arom.); 7,91 (br., m, 4H; CH-arom.) 10,21 (s, 4H, NH).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, THF-d8) δ (ppm): 13,3/ 13,4 (CH₃); 20,0/ 20,1 (CH₃-Tol.); 22,3/22,7/ 24,4/ 31,1/ 31,9 (-CH₂-); 120,3 (CH- arom.); 129,4/ 129,6 (CH-arom.); 149,6 (C_{quart.}).
UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 264(4,3); 356(4,4); 558(4,1).

2-[1-Pentyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-yliden)-heptyliden]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazol-4,5-diamin 6h:

Ausbeute: 49 %, Mono-Hydrochlorid, schwarzes Pulver, **F:** 144-147°C, **Summenformel:** C₄₆H₅₄N₈ (freie Base), **M_r:** 718.98 g/mol.

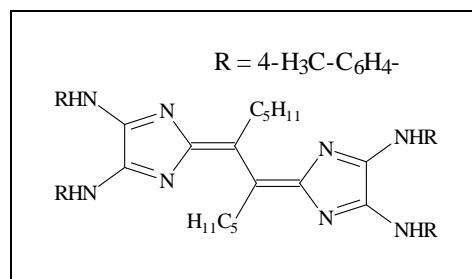
MS(CI), m/z(%): 719[M+1](10); 509(10); 459(10); 443(10); 313(30); 201(60); 130(20); 108(100).

IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3254 (NH); 3209; 3109 (CH-arom.); 3028; 2955; 2923 (CH-aliph.); 2859; 1740; 1631; 1586; 1507; 1455; 1410; 810; 728; 699.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF-d8) δ (ppm): 0,92 (m, 6H, CH₃-); 1,30- 1,50 (m, 8H, -CH₂-); 2,05 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,38 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,50 (br, m, 8H, -CH₂-); 6,70 (m, 4H, CH-arom.); 7,12 (m, 8H, CH-arom.); 8,09 (m, 4H; CH-arom.) 10,19/ 10,75/ 11,64 (3*s, 4H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (60 MHz, THF-d8) δ (ppm): 13,0/ 13,2 (CH₃); 19,6/ 19,7 (CH₃-Tol.); 22,0/ 23,7/ 26,2/ 31,0/ 31,2 (-CH₂-); 118,6/ 118,8 (CH- arom.); 128,7/ 129,0 (CH- arom.); 131,5/ 134,1/ 146,5/ 146,8/ 169,2 (C_{quart.}).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 263(4,3); 353(4,3); 558(4,2); 595(4,2).



2-[1-Dodecyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-ylidene)-tetradecylidene]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazole-4,5-diamin 6i:

Ausbeute: 46 %, Mono-Hydrochlorid, blauschwarzer Feststoff, **F:** 139-141°C, **Summenformel:** C₆₀H₈₂N₈ (freie Base), **M_r:** 915.36 g/mol.

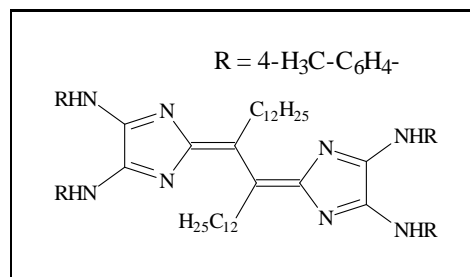
MS(CI), m/z(%): 914[M-1](1); 809(2); 459(10); 425(30); 318(10); 107(100).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3310 (NH); 3222; 3110 (CH-arom.); 3063; 2956; 2918 (CH-aliph.); 2851; 1744; 1652; 1633; 1586; 1511; 1463; 1176; 813; 793; 718; 691.

¹H-NMR(250 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 0,87 (m, 6H, CH₃-); 1,28 (br, m, 40H, -CH₂-); 2,10 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,36 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,66 (br, m, 4H, -CH₂-); 6,74 (m, 4H, CH-arom.); 7,08 (m, 4H, CH-arom.); 7,18 (m, 4H, CH-arom.); 8,13 (m, 4H; CH-arom.); 10,18/ 11,05/ 11,99 (3*s, 4H, NH).

¹³C-NMR(60 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 13,4 (CH₃); 19,9/ 20,1 (CH₃-Tol.); 23,6/ 29,0-33,3(br.)/ 36,7 (-CH₂-); 119,0 (br., CH- arom.); 129,0 (br., CH- arom.); 134,4/ 135,0/ 137,5/ 149,9/ 150,2/ 172,7/ 173,4 (C_{quart.}).

UV-VIS(THF) λ[*nm*](lgε): 356(4,2); 559(3,9).



Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7.2.2

Synthese der Diazafulvene aus Abschnitt 7.2.2

Allgemeine Vorschrift: siehe Allgemeine Vorschrift auf auf Seite 73

Aufarbeitung: Die Reaktionslösung wird filtriert, komplett eingengt und das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Toluol/Aceton 6:1; R_f : 0,5). Die Produktfraktion wird komplett eingengt und der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet.

6-Adamantyl-2,3-bis(4-tolylamino)-1,4-diaza-fulven 35a:

Ausbeute: 34 %, gelbe-oranger Feststoff, **F:** 106-108°C, **Summenformel:** C₂₈H₃₂N₄, **M_r:** 424.58 g/mol.

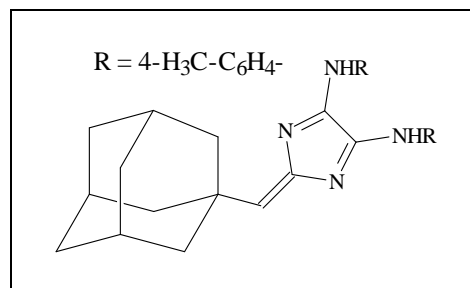
MS(CI), m/z(%): 425(5)[M+1]; 370(5); 284(25); 264(7); 221(7); 195(10); 177(100); 148(5); 135(43); 107(17); 93(8).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3338 (NH); 3127; 3028 (CH-arom.); 2900 (CH-aliph.); 2847; 1808; 1688; 1651; 1607; 1539; 1512; 1345; 1314; 1253; 1034; 813; 651.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈, 323 K) δ (ppm): 1,71 (br, m, 14H, -CH₂-/ CH); 1,97 (br, 6H, CH₃-Tol.); 2,31 (m, 3H, CH-Adamantyl.); 6,75 - 7,92 (br., m, 8H, CH-arom.).

¹³C-NMR(100 MHz, THF-d₈, 323 K) δ (ppm): 19,8 (CH₃-Tol.); 28,9 (br., CH); 33,6 (C_{quart.}); 35,8 (br, -CH₂-); 42,5 (br, -CH₂-); 48,9 (br, -CH₂-); 119,1 (br., CH-arom.); 128,9 (br., CH-arom.); 139,4/ 166,6/ 168,1/ 171,4 (C_{quart.}).

UV-VIS(CHCl₃) λ[*nm*](lgε): 346(3,9); 462(3,2).

**6,6-Diphenyl-2,3-bis(4-tolylamino)-1,4-diaza-fulven 35b:**

Ausbeute: 45 %, gelb-oranger Feststoff (fällt bei Aufarbeitung als gelbes Öl an), **F:** 140-145°C, **Summenformel:** C₃₀H₂₆N₄, **M_r:** 442.56 g/mol.

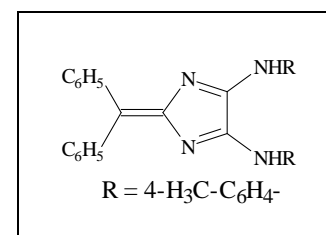
MS(CI), m/z(%): 443(45)[M+1]; 355(30); 338(60); 318(35); 302(100); 268(60); 248(20); 183(90); 167(45); 150(80).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3340; 3060; 3029 (CH-arom.); 2954; 2922; 2869; 1641; 1604; 1538; 1511; 1177; 1033; 813; 753; 696.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 2,30 (br., m, 6H, CH₃-Tol.); 6,80 - 7,90 (br., m, 18H, CH-arom.).

¹³C-NMR(100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 19,8 (CH₃-Tol.); 120- 130 (br., m, CH-arom./C_{quart.}); 135,7/ 138,1/ 141,5/ 148,6 (C_{quart.}).

UV-VIS(CHCl₃) λ[*nm*](lgε): 250(4,2); 406(3,9).



Synthese von (*E*)-*N*-[5-Phenyl-1-*p*-tolyl-4-(5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolyl-imino-4*H*-imidazol-2-yl)-2-((*E*)-3-phenyl-allanoylamino)-1*H*-pyrrol-3-yl]-3-phenyl-acrylamide **36**

266 mg (1 mmol) des Oxalamidins **10b** werden zusammen mit 1 ml trockenem Pyridin in 20 ml getrocknetem THF gelöst und man setzt anschließend 332 mg (2 mmol) Zimtsäurechlorid zu. Das Reaktionsgemisch wird 45 min auf ca. 50 ° C erwärmt und die entstehende tiefrote Lösung komplett eingengt. Das dünnschichtchromatographisch detektierte Hauptprodukt (Laufmittel: Toluol/Aceton 10:1; R_f : 0,9) zersetzt sich während der säulenchromatographischen Reinigung beim Auftragen auf das Aluminiumoxid (Laufmittel: Toluol/Aceton 10:1). Das dabei entstehende Produkt mit R_f = 0,6 wird abgetrennt, die gelb-braune Lösung komplett eingengt und der verbleibende braune Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 22 %, rot-braune Kristalle, **F:** 297 °C, **Summenformel:** C₅₂H₄₃N₇O₂, ***M_r*:** 797.98 g/mol.

MS(CI), m/z(%): 798(40)[M+1]; 666(10); 536(15); 118(35); 108(100).

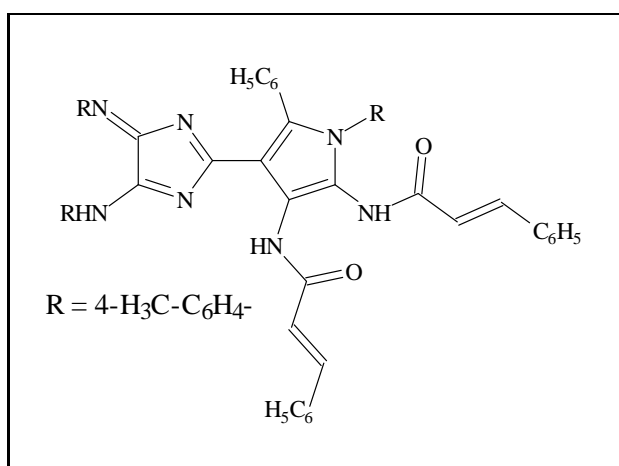
IR(ATR) ν (cm⁻¹): 3214 (NH); 3024 (CH-arom.); 2917; 2861; 1672 (C=O); 1658 (C=O); 1631 (C=N); 1608 (C=C); 1581; 1491; 1445; 1145; 1095; 965; 820; 763; 682.

¹H-NMR(400 MHz, THF-d₈) δ (ppm):

2,19 (s, 3H, CH₃-Tol.); 2,27 (s, 6H, 2*CH₃-Tol.); 6,60 (br., m, 4H, -CH=CH-); 6,96-7,57 (mehrere Signale, ges.: 27H, CH-arom.); 9,15(s, 1H, NH); 10,95 (s, 1H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, THF-d₈) δ (ppm): 20,2 (br., CH₃-Tol.); 106,4 (-HC=CH-); 117,6 (CH-arom.); 120,7; 121,4; 122,5 (br.); 127,0 (CH-arom.); 127,3 (C_{quart.}); 127,7/ 127,9/ 128,4/ 128,5 (CH-arom.); 128,6; 129,0; 129,2; 129,3; 131,9; 132,2; 135,2; 135,3; 137,4; 138,6; 141,0; 162,9/ 164,4 (C=O); 184,0 (C-2-Imidazol).

UV-VIS(THF) λ [nm](lg ϵ): 273(4,7); 423(4,4); 475(4,4); 507(4,2).



Beschreibung der ESR-Versuche zum Abschnitt 7.2.3

200 mg (0,57 mmol) **10c** wurden zusammen mit 1 ml getrocknetem Pyridin in 20 ml wasserfreiem THF gelöst. Eine zweite Lösung wurde aus 20 ml wasserfreiem THF und 122 mg (1,14 mmol) n-Butyrylchlorid hergestellt. Durch beide Lösungen wurde eine Stunde Argon geleitet und anschließend wurden sie auf ca. -50 °C gekühlt. Je 0,25 ml beider Lösungen wurden in einem gekühltem ESR-Röhrchen unter Schutzgasatmosphäre gemischt und anschließend sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei 50 °C vermessen.

Ein weiterer Versuch, diesmal unter Anwesenheit von Luftsauerstoff lieferte ein analoges, stark verbreitertes ESR-Signal bei $g = 2,0135$.

Beschreibung des NMR-Versuches zum Abschnitt 7.2.3

In einem NMR-Röhrchen wurden eine auf 50 °C temperierte Lösung von 10 mg ($28,6 \cdot 10^{-3}$ mmol) **10c** und 0,025 ml Pyridin-d5 in 0,4 ml THF-d8 mit einer wiederum auf 50 °C temperierte Lösung von 6 mg ($56,3 \cdot 10^{-3}$ mmol) n-Butyrylchlorid in 0,4 ml THF-d8 gemischt. Anschließend wurde dieses Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 50°C im 400 MHz-NMR-Spektrometer vermessen.

Beschreibung des UV-VIS-Versuches zum Abschnitt 7.2.3

4 mg ($11,4 \cdot 10^{-3}$ mmol) des Oxalamidins **10c** wurden zusammen mit zwei Tropfen Pyridin (getrocknet) in 20 ml getrocknetem THF gelöst. Diese Lösung wurde auf Siedetemperatur erwärmt und anschließend erfolgte die Zugabe von 2,4 mg ($22,8 \cdot 10^{-3}$ mmol) n-Butyrylchlorid. Daran angeschlossen erfolgten die Messungen der UV-VIS-Spektren mittels einer Eintauch-Sonde (Tauchsonde TS5A / Xenonleuchte CLX 111 / Detektor MCS 400 der Firma ZEISS).

Beschreibung der Umsetzung von 10b mit 1-Heptenoylchlorid zum Abschnitt 7.2.3

2-[1-Pent-4-enyl-2-(4,5-di-p-tolylamino-imidazol-2-ylidene)-hept-6-enylidene]-N,N'-di-p-tolyl-2H-imidazole-4,5-diamine 6j:

Synthese: Allgemeine Vorschrift auf auf Seite 73; Reaktionstemperatur: 50 °C, Reaktionszeit: 3 h.

Ausbeute: 55 %, Mono-Hydrochlorid, blauschwarzer Feststoff, **F:** 170-175°C (Zers.), **Summenformel:** C₄₆H₅₀N₈ (freie Base), **M_r:** 714.95 g/mol.

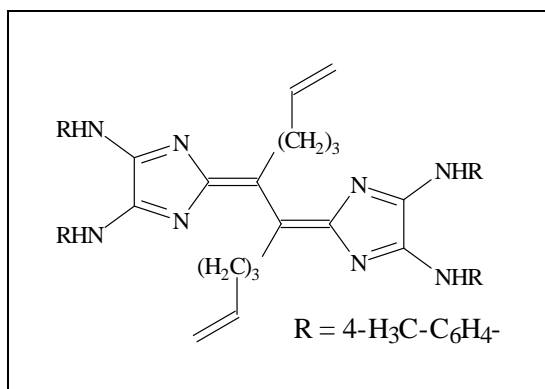
MS(CI), m/z(%): 715[M+1](20); 439(10); 359(25); 283(15); 257(100); 229(30); 21(10); 108(100); 93(45); 61(75).

IR(ATR) ν(cm⁻¹): 3631 (NH); 3604 (NH); 3282; 3199; 3103 (CH-arom.); 2920 (CH-aliph.); 2865; 2802; 1664 (C=N-); 1638; 1607; 1574; 1534; 1508; 1323; 1195; 813; 678.

¹H-NMR(400 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 1,71 (s, 4H, -CH₂-); 2,10 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,19 (s, 4H, -CH₂-); 2,32 (s, 6H, CH₃-Tol.); 2,85 (s, 4H, -CH₂-); 4,96 (d, J=10,1 Hz, 2H, [trans- Kopplung] -CH=CH₂-); 5,05 (d, J= 16,6 Hz, 2H, [cis- Kopplung] -CH=CH₂-); 5,84 (m, 2H, -CH=); 6,89 (m, 4H, CH-arom.); 7,22 (m, 8H, CH-arom.); 7,74 (m, 4H, CH-arom.); 12,58 (br., 4H, NH).

¹³C-NMR(100 MHz, CD₂Cl₂) δ (ppm): 20,7 (CH₃-Tol.); 20,8 (CH₃-Tol.); 29,2 (CH₂); 30,5 (CH₂); 33,3 (CH₂); 115,4 (=CH₂); 120,0 120,7 (br., CH); 123,9 (C_{quart.}); 130,0 (CH-arom.); 133,6 (C_{quart.}); 136,4 (C_{quart.}); 138,1 (CH-arom.); 144,7 (C_{quart.}); 148,3 (C_{quart.}).

UV-VIS(CHCl₃) λ[*nm*](lgε): 343(4,3); 587(4,3).



Abtrennung des Nebenproduktes 43: Die nach einer analog der o.g. Synthese entstehende tiefblaue Reaktionslösung wird komplett eingengt, mit wenig Chloroform aufgenommen und die Nebenprodukte mit Toluol/Aceton (10:1) als Laufmittel säulenchromatographisch abgetrennt (Hauptprodukt R_f : 0,6). Die Nebenprodukt-Fraktion (R_f 0,2-0,3) wird komplett eingengt und die Verbindung **43** mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Al₂O₃) von den restlichen Produkten gereinigt (Laufmittel:

Toluol/ Essigester 5:1, R_f : 0,3). Das mit dem violetten Produkt **43** beladene Aluminiumoxid wird abgetragen, mit THF eluiert und anschließend nach dem kompletten Einengen der Lösung, aus Acetonitril umkristallisiert.

9.7 Beschreibung der Versuche aus Abschnitt 7.2.4

Synthese von N,N'-Di(4-methylphenyl)-N'',N'''-di(trimethylsilyl)oxalamidin **44**:

20 mmol (5,32g) N,N'-Di-(4-methylphenyl)-oxalamidin **10b** wurden unter Zusatz einer Spatelspitze Ammoniumsulfat in 30 ml N-Trimethylsilyldiethylamin suspendiert und anschließend unter Schutzgas drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum eingengt und der verbleibende Rückstand unter Schutzgas aus n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 50 %, schwach gelbliche Kristalle, **F:**

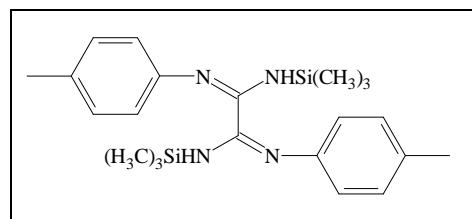
186- 189°C, **Summenformel:** $C_{22}H_{34}N_4Si_2$ **M_r :**
410.70 g/mol

MS(CI), m/z(%): 410(10)[M]; 395(40); 205(95);
107(80); 73(100).

IR(ATR) ν (cm^{-1}): 3429 (NH); 3305 (NH); 3115
(CH-arom.); 3024 (CH-arom.); 2952 (CH-aliph.); 2917 (CH-aliph.); 2893 (CH-aliph.);
2865 (CH-aliph.); 1629 (br., C=N-); 1504; 1285; 1248; 844.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 0,05 (s, 18H, Si- CH_3); 2,32 (s, 6H, CH_3 -arom.);
5,54 (s, br., NH); 6,84 (m, 4H, CH-arom.); 7,18 (m, 4H, CH-arom.).

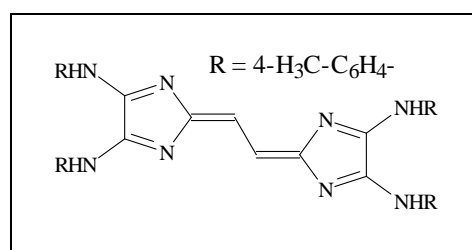
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2,2 (Si- CH_3); 20,8 (CH_3 -Ph); 121,1 (CH-
arom.); 130,2 (CH-arom.); 132,9 ($C_{quart.}$); 145,1 ($C_{quart.}$); 151,6 ($C_{quart.}$).



Darstellung von 6a aus 44:

Zu einer Lösung von 410 mg (1 mmol) **44** in 30 ml getrocknetem THF gibt man 156 mg (2 mmol) Acetylchlorid sowie 2 ml 1,0 N Tetrabutylammoniumfluorid-Lösung in THF und erhitzt anschließend 30 min unter Rückfluß. Dabei verfärbt sich die Lösung innerhalb weniger Minuten tiefblau. Nach Zusatz von 2 ml Triethylamin wird die Lösung eingeeengt und das Tetraazafulvalen **6a** durch chromatographische Reinigung (Laufmittel: Toluol / Aceton 5:1) gewonnen.

Ausbeute: 40 %, **F:** 264-266 °C **Summenformel:** C₃₆H₃₄N₈, **M_r:** 578,75 g/mol
Spektroskopische Daten: siehe [4, 9].



9.8 Kristallographische Daten der beschriebenen Röntgenkristallstrukturen und Strukturmodelle

Verbindung	10b	14	17b	21	22
Kristallmorphologie	farblos	gelb	farblos	rot-braun	braun
Summenformel	C ₁₆ H ₁₈ N ₄	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O ₂	C ₃₆ H ₃₈ N ₆	C ₂₁ H ₂₀ N ₄ O ₃
M _R	266,34	267,33	378,47	554,72	376,41
Mess-temp.[°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c
Gitterparameter a[Å]	11,7733(6)	16,3216(9)	5,1503(2)	11,5633(5)	11,9882(9)
b[Å]	6,6546(4)	8,5563(3)	21,930(2)	20,4372(8)	8,0095(4)
c[Å]	9,1563(5)	10,2719(5)	9,1131(6)	26,998(1)	19,831(1)
α[°]	90,00	90,00	90,00		90,00
β[°]	99,651(3)	90,543(2)	91,239(4)	86,712(2)	100,454(4)
γ[°]	90,00	90,00	90,00	78,625(2)	90,00
Elementarzellen- volumen V[Å ³]	707,21(7)	1434,43(12)	1029,0(1)	6001,8(4)	1872,55(19)
Kristallgröße [mm ³]	0,30*0,28*0,22	0,24*0,20*0,18	0,32*0,22*0,10	0,10*0,10*0,08	0,20*0,20*0,12
Z (Moleküle pro Ele- mentarzelle)	2	4	2	8	4
ρ _{ber.} [g*cm ⁻³]	1,251	1,238	1,221	1,228	1,335
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0,77	0,8	0,8	0,74	0,92
Θ _{max} [°]	26,40	27,50	27,53	23,00	27,60
Zahl d. gemessenen Reflexe	2625	5981	3897	24610	11878
symmetrieunabh. Re- flexe	1445	3286	2436	16337	4281
beob. Reflexe	1013	2234	1537	9370	2898
Anzahl der verfeiner- ten Parameter	128	249	179	1545	253
R _{1obs}	0,0477	0,0569	0,0647	0,1255	0,2130
wR _{2obs}	0,1139	0,1285	0,1144	0,3166	0,2703
Differenz Elektronen- dichte min/max[e*Å ⁻³]	0,206/-0,160	0,163/-0,206	0,190/-0,199	0,399/-0,346	0,505/-0,435
R _{1all}	0,0758	0,0974	0,1160	0,1884	0,2832
wR _{2all}	0,1289	0,1440	0,1297	0,3446	0,2927

Verbindung	27	4g	36	43	44
Kristallmorphologie	farblos	orange	schwarz		farblos
Summenformel	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O	C ₂₇ H ₃₀ N ₄	C ₅₄ H ₄₇ N ₇ O ₂	C ₄₀ H ₄₁ N ₈	C ₂₂ H ₃₄ N ₄ Si ₂
M _R	355,44	410,55	833,9	633,81	410,71
Meltemp.[°C]	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	P-1	P-1
Gitterparameter a[Å]	6,1522(12)	6,5601(3)	11,1287(7)	7,961(1)	6,0846(4)
b[Å]	33,384(7)	11,3116(4)	13,9735(9)	15,430(2)	9,3165(6)
c[Å]	12,015(2)	29,668(1)	16,3598(9)	27,998(4)	11,0303(8)
α[°]	90,00	90,00	76,775(3)	83,288(5)	74,869(3)
β[°]	103,60(3)	90,00	77,357(3)	86,29(1)	85,813(3)
γ[°]	90,00	90,00	71,687(3)	87,738(8)	80,385(3)
Elementarzellen- volumen V[Å ³]	2398,5(8)	2201,5(2)	2321,2(2)	3406,7(8)	594,84(7)
Kristallgröße [mm ³]	0,20*0,18*0,12	0,18*0,12*0,10	0,12*0,10*0,10	0,10*0,08*0,06	0,30*0,20*0,12
Z (Moleküle pro Ele- mentarzelle)	4	4	2	4	1
ρ _{ber.} [g*cm ⁻³]	1,195	1,239	1,193	1,236	1,147
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0,72	0,74	0,75	0,75	1,64
Θ _{max} [°]	27,44	27,47	27,51	22,63	27,55
Zahl d. gemessenen Reflexe	2314	3735	15866	11521	4296
symmetrieunabh. Re- flexe	1989	3735	10058	7428	2693
beob. Reflexe	1343	3100	3388	2582	2217
Anzahl der verfeiner- ten Parameter	133	284	580	862	195
R _{1obs}	0,2467	0,0893	0,0659	0,0987	0,0437
wR _{2obs}	0,3446	0,1592	0,1674	0,2371	0,1005
Differenz Elektronen- dichte min/max[e*Å ⁻³]	0,503/-0,377	0,284/-0,315	0,537/-0,304	0,315/-0,281	0,221/-0,246
R _{1all}	0,3089	0,1089	0,17288	0,2050	0,0594
wR _{2all}	0,3661	0,1672	0,1851	0,2637	0,1079

Tabelle 8: Kristallographische Daten

10 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Alk	Alkylrest
Ar	aromatischer Rest
br.	breit (Spektroskopie)
Bu	Butylrest
CI	Chemische Ionisation (Massenspektroskopie)
COSY	correlation spectroscopy (NMR-Spektroskopie)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan
DMF	Dimethylformamid
F	Schmelzpunkt
IR	Infrarotspektroskopie
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie)
M_r	molare Masse
MS	Massenspektroskopie
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear overhauser effect
NOESY	nuclear overhauser effect spectroscopy (NMR-Spektroskopie)
Ph	Phenylrest
q	Quartett (NMR-Spektroskopie)
quart.	quartär (C-Atom / NMR-Spektroskopie)
R	organischer Rest (allgemein)
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
s	singulett (NMR-Spektroskopie)
SET	single-electron-transfer
t	Triplett (NMR-Spektroskopie)
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
Tol / Toly	4-Methylphenyl-
UV-VIS	Elektronenspektroskopie

Literatur

- [1] A.Bauer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 40:2650–2662, 1907.
- [2] A.Bauer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 41:450, 1908.
- [3] A.Bauer. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42:2111–2118, 1909.
- [4] J. Brandenburg. *Dissertation FSU-Jena*, 1994.
- [5] J. Atzrodt. *Dissertation, FSU-Jena*, 1999.
- [6] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, and H. Görls. *Eur. J. Org. Chem.*, pages 1661–1668, 2000.
- [7] C. Käpplinger, R. Beckert, W. Günther, and H. Görls. *Liebigs Ann./Recueil*, pages 617–622, 1997.
- [8] J. Brandenburg, C. Käpplinger, and R. Beckert. *Synthesis*, pages 1301–1304, 1996.
- [9] C. Käpplinger. *Dissertation, FSU-Jena*, 1997.
- [10] T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, J. Brandenburg, H. Görls, and P. Langer. *J. Heterocyclic Chem.*, 36:627–633, 1999.
- [11] T. Billert, R. Beckert, M. Döring, and H. Görls. *J. Prakt. Chemie*, 36:332–341, 1999.
- [12] T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, and H. Görls. *Tetrahedron*, 53:5455–5462, 1997.
- [13] D. Müller. *Diplomarbeit, FSU-Jena*, 1997.
- [14] R.Beckert and R. Mayer. *J. prakt. Chem./Chem.-Ztg.*, 322:273–280, 1980.
- [15] D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döring, and H. Görls. *J. Prakt. Chemie*, 337:508–515, 1995.
- [16] R.Beckert and M. Gruner. *J. prakt. Chem.*, 332:65–82, 1990.
- [17] M. Wenzel. *Dissertation, FSU-Jena*, 1998.

- [18] M. Wenzel, D. Lindauer, R. Beckert, R. Boese, and E. Anders. *Chem. Ber.*, 129:39–44, 1996.
- [19] W. Meves. *J. Prakt. Chem.*, 61:449–476, 1900.
- [20] A. R. Todd and N. Whittaker. *J. Chem. Soc.*, 24:628–633, 1946.
- [21] A. W. Hofmann. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 66:129–149, 1848.
- [22] R. W. Begland and D. R. Hartter. *J. Org. Chem.*, 37:4136–4145, 1972.
- [23] E. Sell. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 126:153–167, 1863.
- [24] A. Senf. *J. Prakt. Chemie*, 35:513–541, 1887.
- [25] D. Vorländer. *Chem. Ber.*, 24:803–833, 1891.
- [26] J. D. Behun Wyandotte Chemicals Corp. U.S. Patent 3018289; 1962. *Chem. Abstr.*, 58:1360, 1963.
- [27] H. Weidinger and J. Kranz. *Chem. Ber.*, 97:1599–1608, 1964.
- [28] D. P. Matthews, J. P. Whitten, and J. R. Carthy. *Synthesis*, pages 336–337, 1986.
- [29] G. Scherer and H. H. Limbach. *Am. Chem. Soc.*, 116:1230–1239, 1994.
- [30] D. Müller, R. Beckert, and H. Görls. *Synthesis*, pages 601–606, 2001.
- [31] O. Hampel. *mündliche Mitteilung*.
- [32] R. Beckert, K. Waisser, C. Käßplinger, D. Lindauer, and R. Walther. *Pharmazie*, 52:638–640, 1997.
- [33] L. M. Jackman and T. Jen. *J. Am. Chem. Soc.*, 97:2811–2818, 1975.
- [34] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßplinger, R. Beckert, and W. Günther H. Görls J. Fabian. *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.*, 339:729–734, 1997.
- [35] J. Fabian, H. Görls, R. Beckert, and J. Atzrodt. *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.*, 339:735–741, 1997.
- [36] M. Gottschaldt. *mündliche Mitteilung*.

- [37] R. Quell, H. Lettau, and H. Schubert. *Z. Chem.*, 4:132–133, 1977.
- [38] T. Gebauer. *Diplomarbeit FSU-Jena*, 2001.
- [39] C. Käßlinger, R. Beckert, and W. Imhof. *J. prakt. Chem.*, pages 323–333, 1998.
- [40] C. Käßlinger and R. Beckert. *Synlett*, 7:1188–1190, 2001.
- [41] H. Böhme and F. Soldan. *Chem. Ber.*, 94:3109–311, 1961.
- [42] J. Bourson. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pages 152–159, 1971.
- [43] A. I. Meyers and N. Nazarenko. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94:3243–3245, 1972.
- [44] P. P. Ponti, J. C. Baldwin, and W. C. Kaska. *Inorg. Chem.*, 18:873–875, 1973.
- [45] C. Reichardt and N. Kaufmann. *Chem. Ber.*, 118:3424–3427, 1985.
- [46] U. Gruseck and M. Heuschmann. *Chem. Ber.*, 120:2053–2064, 1987.
- [47] U. Gruseck and M. Heuschmann. *Tetrahedron Letters*, 120:2053–2064, 1987.
- [48] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, and D. Bläser R. Boese. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, pages 1136–1137, 1993.
- [49] H. Quast, M. Ach, M. K. Kindermann, P. Rademacher, and M. Schindler. *Chem. Ber.*, 126:503–516, 1993.
- [50] H. Quast, S. Ivanova, E.-M. Peters, K. Peters, and H. G. von Schnering. *Liebigs Ann. Chem.*, pages 1541–1549, 1996.
- [51] R. Beckert, S. Vorwerk, D. Lindauer, and M. Döring. *Z. Naturforsch.*, 48b:1386–1390, 1993.
- [52] D. Müller, R. Beckert, J. Weston, H. Görls, W. Günther, and M. Friedrich. *Eur. J. Org. Chem.*; *in press*, 2001.
- [53] Nonius B.V. *Collect. Data Collection Software, Netherlands*, 1998.
- [54] Z. Otwinowski and W. Minor. Processing of x-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by C.W. Carter and R.M. Sweet, San Diego Academic Press, 276:307–326, 1997.

- [55] G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 46:467–473, 1990.
- [56] G.M. Sheldrick. Shelxl-97. *University of Göttingen, Germany*, 1993.

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1997 bis November 2001 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

Nicht nur für die sehr interessante Themenstellung, sondern auch für das hohe Maß an wissenschaftlicher Freiheit, die richtigen Ratschläge und vielen fruchtbaren Diskussionen gilt mein besonderer Dank meinem Betreuer:

Prof. Dr. Rainer Beckert.

An dieser Stelle bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Beckert. Besonders hervorheben möchte ich die Mitarbeiter, die durch viele Ratschläge und Diskussionen entscheidend am Gelingen dieser Arbeit beteiligt waren. Vor allem sind hier die ehemaligen Kollegen Herrn Dr. J. Atzrodt und Dipl. Chem. T. Billert zu nennen, die mir in der 'schweren Anfangszeit' dieser Arbeit stets mit Ratschlägen zur Seite standen. Aber auch die Mitarbeiterinnen A. Darsen, Dipl. Chem. B. Frank, die Kollegen Dipl. Chem. O. Hampel, Dr. D. Weiß und Dipl. Chem. T. Gebauer sind hier zu nennen. Ihnen schulde ich sowohl für fachliche Ratschläge und fruchtbare Zusammenarbeit, als auch für das freundschaftliche Arbeitsklima ganz besonderen Dank.

Für die vielen angefertigten NMR-Spektren bedanke ich mich bei Herrn Dr. W. Günther, Frau K. Feuerstein, Frau Hallpap und Frau Friedrich. Vor allem Herrn Dr. W. Günther danke ich für die Durchführung spezieller NMR-Messungen (zeitaufgelöste NMR).

Herrn Dr. W. Poppitz und seinem Team danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. Friedrich für die ESR-spektroskopischen Untersuchungen. Herrn Dr. H. Görls danke ich für die Anfertigung der für die Strukturaufklärung oftmals unerläßlichen Röntgenkristallstrukturanalysen.

Weiterhin bedanke ich mich für die präparative Unterstützung bei den (ehemaligen) studentischen Hilfskräften Frau Dipl. Chem. J. Hüttig, Frau Dipl. Chem. K. Zehl und Frau S. Trupp recht herzlich.

Für die Berechnungen möchte ich mich bei Frau Dr. J. Weston bedanken.

Ganz besonders danke ich meiner Frau Claudia, die mich stets unterstützt und zum Studium der Chemie ermutigt hat. Nichtzuletzt danke ich meinen Eltern für die stete Unterstützung.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena, 23.11.2001

Lebenslauf

Name:	Müller
Vorname:	Dirk
Geburtsdatum:	08. April 1968
Geburtsort:	Jena
Familienstand:	verheiratet
1974 - 1984	Polytechnische Oberschule Jena
1984 - 1986	Lehrausbildung Laborant bei Jenapharm
1986 - 1987	Laborant an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1987 - 1989	Grundwehrdienst
1989 - 1992	Laborant an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1990 - 1992	Volkshochschule Pößneck Abschluß 1992 mit der Hochschulreife
1992 - 1997	Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Abschluß als Diplomchemiker
1995 - 1997	Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes
seit 1997	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. R. Beckert am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Liste der Veröffentlichungen

D. Müller, R. Beckert, H. Görls. *Synthesis*, 601-606, 2001

D. Müller, R. Beckert, J. Weston, H. Görls, W. Günther, M. Friedrich. *Eur. J. Org. Chem.*; *in press*, 2001

Poster / Vorträge

- | | |
|---|--|
| ORCHEM 2001 | D. Müller, R. Beckert. <i>Synthese und Reaktionen disubstituierter Oxalamidine</i> |
| 5. Iminiumsals-
Tagung | R. Beckert, T. Billert, D. Müller, B. Frank. <i>Ringtransformationen mit Cycloamidin-Heterocyclen</i> |
| 18. internationaler
Heterocyclenkongress | R. Beckert, D. Müller, C. Käpplinger. <i>1,4,5,8-Tetraazafulvalenes - new starting materials for functional dyes</i> |