

Organische Chemie

**1,3,5-Triazapenta-1,3-diene:
Darstellung, Strukturen, Reaktionen**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von

Nadine Heße

aus Wickede (Ruhr)

- 2003 -

Dekan: Prof. Dr. J. Leker

Erster Gutachter: Prof. Dr. E.-U. Würthwein

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. R. Göttlich

Tag der mündlichen Prüfungen: 15.12.03, 19.12.03, 22.12.03

Tag der Promotion: 22.12.03

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 2000 bis August 2003 im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Anleitung von Prof. Dr. E.-U. Würthwein durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein danke ich für die stets freundliche, engagierte Betreuung dieser Arbeit sowie für seine ausgezeichnete Unterstützung.

Man sollte manchmal einen kühnen Gedanken
auszusprechen wagen, damit er Frucht brächte.

(Johann Wolfgang von Goethe)

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-----------|
| A. | EINLEITUNG | 1 |
| B. | LITERATURÜBERSICHT | 5 |
| B.1 | 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene | 5 |
| B.2 | 1,3,5-Triazapentadien-Metall-Komplexe | 8 |
| B.3 | Aufbau von C=N-Ketten | 11 |
| C. | SYNTHESE DER 1,3,5-TRIAZAPENTA-1,3-DIENE | 14 |
| C.1 | Einführung | 14 |
| C.2 | Synthese der Vorstufen | 16 |
| C.2.1 | Darstellung der Carbonsäureamide..... | 16 |
| C.2.2 | Darstellung der Imidoylchloride..... | 17 |
| C.3 | Synthese sekundärer 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene | 19 |
| C.3.1 | Darstellung..... | 19 |
| C.3.2 | Spektroskopische Eigenschaften..... | 20 |
| C.3.3 | Kristallographischer Vergleich eines freien mit einem protonierten Triazapentadien..... | 23 |
| C.4 | Synthese eines tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens | 27 |
| C.4.1 | Einführung | 27 |
| C.4.2 | Spektroskopische Eigenschaften von 45 | 27 |
| D. | REAKTIONEN DER 1,3,5-TRIAZAPENTA-1,3-DIENE | 29 |
| D.1 | Kondensation mit Aldehyden | 29 |
| D.1.1 | Einführung | 29 |
| D.1.2 | Darstellung der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine | 31 |
| D.1.3 | Spektroskopische Eigenschaften der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine | 32 |
| D.1.4 | Kristallstrukturanalyse des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins 52a | 34 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| D.2 | Kondensation mit Ketonen | 36 |
| D.2.1 | Überblick | 36 |
| D.2.2 | Ring-Ketten-Tautomerie – ein Literaturüberblick | 37 |
| D.2.3 | Umsetzungen der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene 42a, d | 40 |
| D.2.4 | Umsetzungen des 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens 42e | 41 |
| D.2.5 | Einfluß der Substituenten auf die Produktbildung | 50 |
| D.3 | Acylierung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene | 51 |
| D.3.1 | Einführung..... | 51 |
| D.3.2 | Darstellung der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene | 53 |
| D.3.3 | Spektroskopische Eigenschaften der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene | 54 |
| D.3.4 | Kristallstrukturanalyse von 65a | 56 |
| D.3.5 | Acylierung des tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens 45 | 58 |
| D.4 | Reaktion mit Imidoylchloriden | 59 |
| D.4.1 | Überblick | 59 |
| D.4.2 | Darstellung der 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene..... | 61 |
| D.5 | Reaktion mit <i>N</i>-Benzoyl-benzimidoylchlorid | 69 |
| D.5.1 | Einführung..... | 69 |
| D.5.2 | Darstellung des <i>N</i> -Benzoyl-benzimidoylchlorids | 70 |
| D.5.3 | Darstellung von 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraenen | 70 |
| D.5.4 | Cyclische Produkte..... | 78 |
| D.5.5 | Substituenteneinflüsse auf die Produktbildung | 83 |
| D.6 | Ringöffnungsreaktion eines Oxadiaziniumsalzes | 85 |
| D.6.1 | Einführung..... | 85 |
| D.6.2 | Darstellung des 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannats | 86 |
| D.6.3 | Darstellung eines 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentataazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens..... | 86 |
| E. | THEORETISCHE BERECHNUNGEN | 94 |
| E.1 | Einführung | 94 |
| E.2 | Berechnung des unsubstituierten Grundkörpers | 96 |
| E.2.1 | Berechnung des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens..... | 96 |
| E.2.2 | Berechnung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins | 100 |

| | | |
|------------|---|------------|
| E.2.3 | Ringöffnung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins..... | 101 |
| E.3 | Berechnung von Substituenteneinflüssen an vereinfachten Grundkörpern | 103 |
| E.3.1 | Berechnung des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens.... | 104 |
| E.3.2 | Berechnung des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazins | 107 |
| E.3.3 | Berechnung des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens | 109 |
| E.3.4 | Berechnung des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazins | 111 |
| E.3.5 | Fazit | 113 |
| E.4 | Berechnung von Substituenteneinflüssen an realen Systemen | 114 |
| E.4.1 | Berechnung von 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin | 114 |
| E.4.2 | Berechnung von 6-[Adamantan-2-yliden]-2- <i>tert.</i> -butyl-1-cyclohexyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien | 117 |
| E.4.3 | Berechnung von 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclohexyl-6-[fluoren-9-yliden]-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien | 119 |
| E.4.4 | Fazit | 121 |
| F. | METALLKOMPLEXE DER 1,3,5-TRIAZAPENTA-1,3-DIENE | 123 |
| F.1 | Einführung | 123 |
| F.2 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106) | 125 |
| F.2.1 | Darstellung..... | 125 |
| F.2.2 | Kristallstrukturanalyse von 106 | 125 |
| F.2.3 | Spektroskopische Eigenschaften von 106 | 127 |
| F.3 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107)..... | 129 |
| F.3.1 | Darstellung..... | 129 |
| F.3.2 | Kristallstrukturanalyse von 107 | 129 |
| F.3.3 | Spektroskopische Eigenschaften von 107 | 131 |
| F.4 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (108) | 132 |
| F.4.1 | Darstellung..... | 132 |
| F.4.2 | Kristallstrukturanalyse von 108 | 133 |
| F.4.3 | Spektroskopische Eigenschaften von 108 | 134 |
| F.5 | Kupfer(II)-komplexe des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapentadiens | 135 |

| | | |
|------------|---|------------|
| F.5.1 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (109)..... | 135 |
| F.5.2 | Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110) | 138 |
| F.6 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (111)..... | 141 |
| F.6.1 | Darstellung | 141 |
| F.6.2 | Kristallstrukturanalyse von 111 | 142 |
| F.6.3 | Spektroskopische Eigenschaften von 111 | 144 |
| G. | ZUSAMMENFASSUNG..... | 145 |
| H. | EXPERIMENTELLER TEIL | 151 |
| H.1 | Allgemeines | 151 |
| H.1.1 | Allgemeine Verfahren | 151 |
| H.1.2 | Abkürzungsverzeichnis | 153 |
| H.2 | Synthese der Vorstufen..... | 154 |
| H.2.1 | Darstellung der Säureamide 39 | 154 |
| H.2.2 | Darstellung der Imidoylchloride 40 | 157 |
| H.2.3 | Synthese der Amidine | 162 |
| H.3 | Synthese der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene 42 | 164 |
| H.3.1 | Allgemeine Arbeitsvorschrift A | 164 |
| H.3.2 | Allgemeine Arbeitsvorschrift B | 164 |
| H.3.3 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42a) | 165 |
| H.3.4 | 1,2-Bis(4-(methylphenyl))-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42b) | 166 |
| H.3.5 | 2-(4-Chlorphenyl)-1-(4-(methylphenyl))-4-phenyl-1,3,5-triaza- penta-1,3-dien (42c) | 167 |
| H.3.6 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42d)..... | 168 |
| H.3.7 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42e)..... | 169 |
| H.3.8 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42f) | 170 |
| H.3.9 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1- <i>iso.</i> -propyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42g)..... | 171 |
| H.3.10 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclopentyl-4,5-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (45) | 172 |
| H.4 | Reaktion der 1,3,5-Triazapentadiene mit Aldehyden | 173 |
| H.4.1 | Allgemeine Arbeitsvorschrift | 173 |
| H.4.2 | 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52a)..... | 173 |

| | | |
|------------|--|------------|
| H.4.3 | 2- <i>tert.</i> -Butyl 1,4,6-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52b)..... | 174 |
| H.4.4 | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52c) | 175 |
| H.5 | Kondensationsreaktion mit Ketonen | 176 |
| H.5.1 | 2-(Adamantan-2-yl)-1,4,6-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53a)..... | 176 |
| H.5.2 | 2-(Adamantan-2-yl)-6- <i>tert.</i> -butyl-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53b) | 178 |
| H.5.3 | 6- <i>tert.</i> -Butyl-2-(fluoren-9-yl)-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53c)..... | 179 |
| H.5.4 | 6-[Adamantan-2-yliden]-2- <i>tert.</i> -butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triaza- hexa-1,3,5-trien (54a) | 180 |
| H.5.5 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-6-[fluoren-9-yliden]-1,3,5-triaza- hexa-1,3,5-trien (54b) | 181 |
| H.5.6 | Reaktion von 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-triazapentadien mit Benzophenon | 183 |
| H.6 | Acylierung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene..... | 184 |
| H.6.1 | Allgemeine Arbeitsvorschrift | 184 |
| H.6.2 | 2-(4-(Methylphenyl))-4,6,8-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza- hepta-1,3,5-trien (65a) | 184 |
| H.6.3 | 6- <i>tert.</i> -Butyl-7-cyclopentyl-2-(4-(Methylphenyl))-4-phenyl-1-oxa-3,5,7- triazahepta-1,3,5-trien (65b) | 185 |
| H.6.4 | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-7-cyclopentyl-4-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza- hepta-1,3,5-trien (65c) | 187 |
| H.6.5 | 6- <i>tert.</i> -Butyl-7-cyclopentyl-2-(4-(methylphenyl))-3,4-diphenyl-1-oxa-3,5,7- triazahepta-1,4,6-trien (76) | 188 |
| H.7 | Umsetzung der Triazapentadiene mit Imidoylchloriden | 189 |
| H.7.1 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclopentyl-4,6,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraaza- hepta-1,3,5-trien (77a) | 189 |
| H.7.2 | Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung teilweise aliphatisch substituierter Triazapentadiene mit aliphatischen Imidoylchloriden..... | 190 |
| H.7.3 | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,7-dicyclohexyl-4-phenyl-1,3,5,7-tetraaza- hepta-1,3,5-trien (77b)..... | 191 |
| H.7.4 | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-4-phenyl-1,7-di- <i>iso</i> -propyl-1,3,5,7-tetraaza- hepta-1,3,5-trien (77c) | 192 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| H.8 | Reaktion der Triazapentadiene mit <i>N</i>-Benzoyl-benzimidoylchlorid..... | 193 |
| H.8.1 | Darstellung der Vorstufen | 193 |
| H.8.2 | Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Triazapentadiene mit <i>N</i> -Benzoyl-benzimidoylchlorid (82) | 194 |
| H.8.3 | 8- <i>tert.</i> -Butyl-9-cyclopentyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraaza- nonatetra-1,3,5,7-en (83a) | 195 |
| H.8.4 | 8- <i>tert.</i> -Butyl-9- <i>iso</i> -propyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraaza- nonatetra-1,3,5,7-tetraen (83b)..... | 196 |
| H.8.5 | Darstellung von <i>N</i> -(1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)- benzamid (86)..... | 197 |
| H.8.6 | <i>N</i> -(6- <i>tert.</i> -Butyl-1,2,4-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)- benzamid (89)..... | 198 |
| H.9 | Ringöffnungsreaktion eines Oxadiaziniumsalzes..... | 200 |
| H.9.1 | Darstellung von Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (66) | 200 |
| H.9.2 | 10- <i>tert.</i> -Butyl-2,4,6,8-tetraphenyl-11- <i>iso</i> -propyl-1-oxa-3,5,7,9,11-pentaaza- undeca-1,3,5,7,9-pentaen (91)..... | 200 |
| H.10 | Metallkomplexe | 202 |
| H.10.1 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106) | 202 |
| H.10.2 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107) | 203 |
| H.10.3 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (108) | 204 |
| H.10.4 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (109)..... | 205 |
| H.10.5 | Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110) | 206 |
| H.10.6 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (111) | 207 |
| I. | ANHANG..... | 208 |
| I.1 | 1,2-Di-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42b)..... | 208 |
| I.2 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dientriflat (43)..... | 210 |
| I.3 | 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52a)..... | 212 |
| I.4 | 6-[Adamantan-2-yliden]-2-<i>tert.</i>-butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triaza- hexa-1,3,5-trien (54a)..... | 214 |

| | | |
|------|---|-----|
| I.5 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclohexyl-6-[fluoren-9-yliden]-4-phenyl-1,3,5-triaza- hexa-1,3,5-trien (54b)..... | 216 |
| I.6 | 2-(4-Methylphenyl)-4,6,7-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien (65a).... | 218 |
| I.7 | 2- <i>tert.</i> -Butyl-1-cyclopentyl-4,6,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraaza- hepta-1,3,5-trien (77a)..... | 220 |
| I.8 | 2,6-Di- <i>tert.</i> -butyl-1,7-dicyclohexyl-4-phenyl-1,3,5,7-tetraaza- hepta-1,3,5-trien (77b) | 222 |
| I.9 | 8- <i>tert.</i> -Butyl-9-cyclopentyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7- tetraen (83a)..... | 224 |
| I.10 | 8- <i>tert.</i> -Butyl-9- <i>iso</i> -propyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraaza- nona-1,3,5,7-tetraen (83b) | 226 |
| I.11 | <i>N</i> -(1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)-benzamid (86) | 228 |
| I.12 | 10- <i>tert.</i> -Butyl-2,4,6,8-tetraphenyl-11- <i>iso</i> -propyl-1-oxa-3,5,7,9,11-pentaaza- undeca-1,3,5,7-pentaen (91)..... | 230 |
| I.13 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106) | 232 |
| I.14 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107)..... | 234 |
| I.15 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (108) | 236 |
| I.16 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (109)..... | 238 |
| I.17 | Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110) | 240 |
| I.18 | 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (111) | 242 |
| J. | LITERATURVERZEICHNIS..... | 244 |

A. Einleitung

Die Stoffklasse der Polyacetylene ist sowohl akademisch als auch praktisch von großer Bedeutung, weshalb ihre chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften eingehend untersucht wurden.^[1] Beispielsweise können Polyacetylene durch Dotierung zu leitfähigen Kunststoffen umgesetzt werden. Für die Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde *Shirakawa, Heeger* und *MacDiarmid* im Jahr 2000 der Chemie-Nobelpreis verliehen.^[2]

Die formale Substitution jeder zweiten CH-Einheit eines Polyacetylens durch ein isoelektronisches Stickstoffatom führt zu den weitaus weniger bekannten Poly- bzw. Oligonitrilen.^[3]

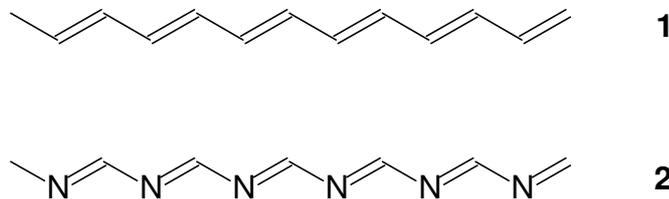


Abb. 1: Formale Struktur der Polyacetylene (1) und Polynitrile (2)

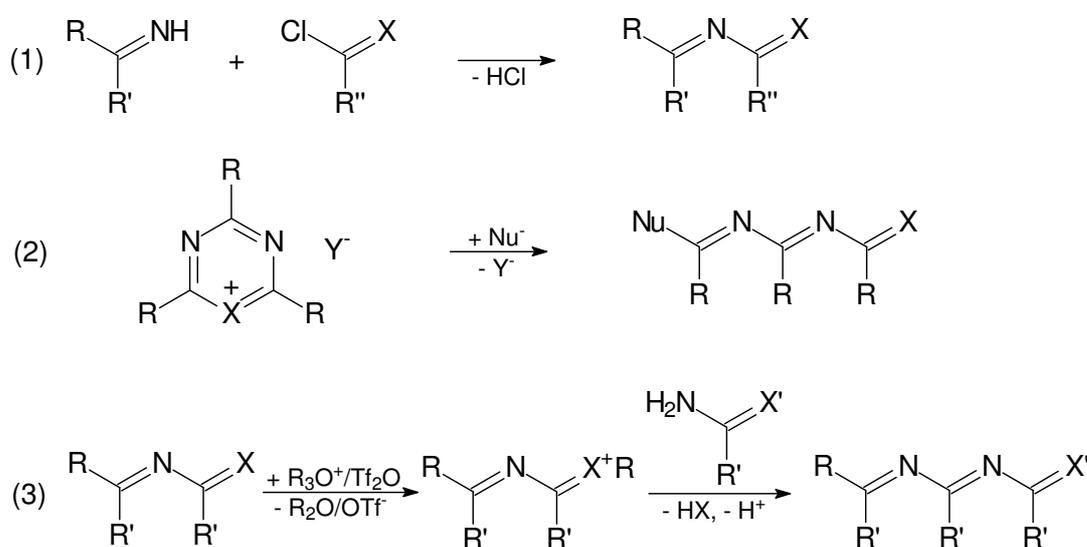
Quantenmechanische Berechnungen sagen für diese Substanzklasse aufgrund der Alternanz der unterschiedlich elektronegativen Kohlenstoff- und Stickstoffatome sowie den daraus resultierenden großen Bindungsdipolmomenten ungewöhnliche Struktureigenschaften voraus, aus denen sich neuartige elektronische und optische Charakteristika ableiten lassen.^[4]

Während die Polyacetylene aufgrund der π -Konjugation planare Strukturen bevorzugen, wird bei den Oligonitrilen eine Verdrillung der Molekülkette beobachtet. Ausschlaggebend hierfür sind n/π -Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren der Stickstoffatome mit den π -Elektronen der Iminbindungen. Röntgenstrukturen längerer Derivate belegen, daß sie im Festkörper eine helicale Anordnung einnehmen.^[5]

Des weiteren zeichnen sich die Oligonitrile wegen der niedrigen Barrieren von 4-5 kcal/mol für Rotationen um C-N-Einfachbindungen durch eine enorme Strukturflexibilität aus. Auch *E/Z*-Isomerisierungen sind mit 12-20 kcal/mol verhältnismäßig leicht möglich.^[6]

In der Arbeitsgruppe von *Prof. Würthwein* wurden verschiedene Strategien zur Darstellung von Oligonitrilen mit zwei bis sechs konjugierten Doppelbindungen entwickelt:^[7]

- (1) Eine einfache Darstellung kurzketziger Oligonitrile gelingt durch Umsetzung von Iminen oder Amidinen mit Säurechloriden.
- (2) Durch die Ringöffnung von 1-Oxa- oder 1-Thia-3,5-diaziniumsalzen mit Stickstoffnucleophilen unterschiedlicher Länge sind Oligonitrile mit drei bis fünf konjugierten Doppelbindungen zugänglich.
- (3) Eine dritte Möglichkeit beruht auf der Kondensationsreaktion einer aktivierten Carbonyl- mit einer Aminkomponente. Dabei wird die Carbonylfunktion vor der Zugabe desamins zunächst mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder durch Alkylierung mit einem Oxoniumsalz aktiviert, was zu einem kationischen, reaktiven Intermediat führt. Werden Aminkomponenten mit einer weiteren Carbonylgruppe eingesetzt (z. B. *N*-Acyl-amidine), so ist prinzipiell eine repetitive Kettenverlängerung möglich.



(R = N(Alkyl)₂, Alkyl, Aryl, R' = Alkyl, Aryl, X = O,S)

Abb. 2: Strategien zur Darstellung von Oligonitrilen

Die letzten beiden Synthesewege erfordern für die Darstellung ausgedehnter Oligonitrilsysteme die Bereitstellung möglichst langkettiger Heteronucleophile, die bereits C=N-Einheiten beinhalten. Bislang kamen hierbei als Nucleophile, die als einziges Heteroatom Stickstoff beinhalten, stets Amine, Imine, Amidine, Guanidine oder 1,3-Diazabutadiene zum

Einsatz. Das nächste Homologe in dieser Abfolge stellen die um ein Stickstoffatom verlängerten Diazabutadiene dar, die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **3**. Diese Substanzklasse ist noch weitgehend unerforscht.

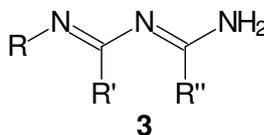


Abb. 3: Struktur eines 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **3**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden unterschiedlich substituierte Derivate von **3** synthetisiert. Anhand ausgewählter Beispiele wird das chemische Verhalten der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene untersucht, stets im Hinblick auf die Synthese längerkettiger Oligonitrile. Die in diesem Gebiet oftmals auftretende Bildung cyclischer Tautomere anstelle des offenkettigen Oligonitrils ist auch hier zu beobachten. Es gelingt, Zusammenhänge zwischen dem Substitutionsmuster des Substrates sowie der Struktur des Produktes aufzuzeigen. Diese Effekte werden zudem quantenchemisch sowohl auf semiempirischem als auch auf *ab initio*-Niveau analysiert.

Einige Reaktionen der 1,3,5-Triazapentadiene erfordern eine Aktivierung durch die Deprotonierung der Aminfunktion. Dadurch entsteht ein Triazapentadienylanion, in dem die negative Ladung entlang der Kette delokalisiert ist. An dieser Stelle zeigen sich Berührungspunkte mit einem weiteren Arbeitsgebiet unserer Gruppe, dem der Azapentadienylanionen.

Sie entstehen durch den Ersatz einer CH-Einheit eines Pentadienylsystems durch ein isoelektronisches, aber elektronegativeres Stickstoffatom. Die Störungstheorie^[8] sagt vorher, daß das System dadurch eine Polarisierung erfährt, die zur Änderung seiner strukturellen und elektronischen Eigenschaften führt. Während gemäß der MO-Theorie^[9] an den ungeradzahligen Positionen im HOMO des delokalisierten π -Elektronensystems Zentren mit großen Orbitalkoeffizienten und großer Elektronendichte lokalisiert sind, stellen die geradzahligen Positionen Knotenpositionen dar. Dort führen Stickstoffatome zur Destabilisierung des Systems, da diese Positionen mit geringer Elektronendichte für das elektronegative Stickstoffatom energetisch ungünstig sind. Durch eine Elektrocyclisierung kann ein solches Azapentadienylanion einen Zustand niedriger Energie erreichen, wie Arbeiten zu 2-Azapentadienylanionen von G. Wolf aus der Arbeitsgruppe Würthwein erstmals belegen.^[10]

Anionische Pentadienylsysteme mit Stickstoffatomen in ungeradzahliger Position hingegen besitzen eine niedrige Grundzustandsenergie. Aufgrund der großen Orbitalkoeffizienten in den ungeradzahligen Positionen kann eine orbitalkontrollierte Umsetzung mit Elektrophilen zu einem Angriff in 1, 3, oder 5-Position führen. Im Hinblick auf die Darstellung von Oligonitrilen ist für die 1,3,5-Triazapentadienylanionen **4** ein nucleophiler Angriff am Stickstoffatom 5 mit anschließendem H-Shift denkbar, so daß auf diese Weise ein System mit konjugierten Doppelbindungen (**8**) entstehen kann.

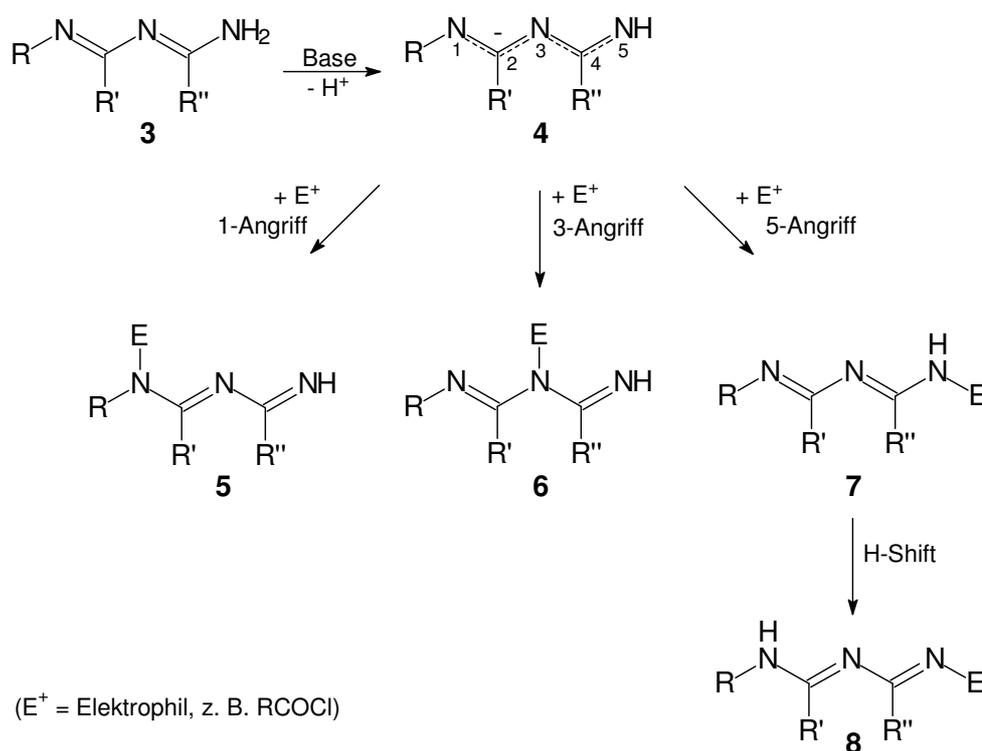


Abb. 4: Deprotonierung des Triazapentadiens **3** und mögliche Folgereaktionen mit einem Elektrophil

Die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **3** werden jedoch nicht nur in der Oligonitrilsynthese eingesetzt, sondern auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Sie können als Stickstoff-Analoga der *N*-Acyl-amidine aufgefaßt werden, deren Metallkomplexe von *J. K. Eberhardt* bearbeitet wurden und sich als geeignete Katalysatoren in unterschiedlichen Kupplungs-Reaktionen erwiesen.^[11]

Diese vielfältigen Eigenschaften der 1,3,5-Triazapentadiene **3** sollten interessante Einblicke in ihr strukturelles sowie ihr chemisches Verhalten gewähren. Darüberhinaus werden sie zur Synthese einiger neuartiger Oligonitrile herangezogen.

B. Literaturübersicht

B.1 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **3** finden in der Literatur bislang nur wenig Beachtung.^[12] 1907 synthetisierten *Ley* und *Müller*^[13] erstmals 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien **11** aus *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid **9** und Benzamidin **10**.

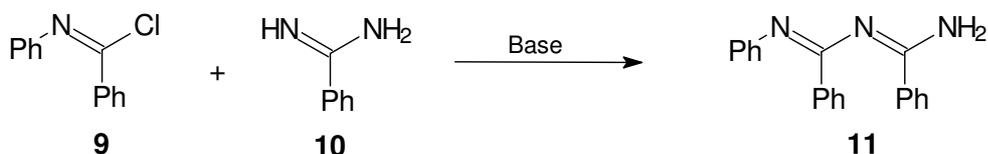


Abb. 5: Darstellung von 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien **11**

Des weiteren berichten sie von der Darstellung der entsprechenden Kupfer-, Nickel- sowie Cobaltkomplexe.

Weitere grundlegende Arbeiten wurden von *Cooper et al.*^[14] und *Peak*^[15] veröffentlicht. Durch die Reaktion mono- sowie disubstituierter Benzamidine mit *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid werden substituierte 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene zugänglich.

Die an der 1-Position unsubstituierte Spezies **13** hingegen kann aufgrund der Instabilität der entsprechenden Imidoylchloride auf diesem Wege nicht synthetisiert werden. Hingegen gelingt *Peak*^[15] die Herstellung aus *N*-Thiobenzoyl-benzamidinen **12**.

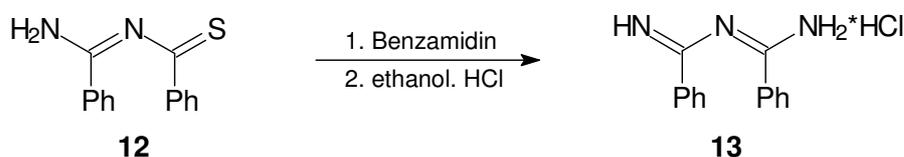


Abb. 6: Synthese von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen, die an den Stickstoffatomen nicht substituiert sind

Die Lage der Doppelbindungen ermittelten *Cooper, Partridge* und *Short*^[14] durch Untersuchungen zur Hydrolyse und Methylierung verschiedener Triazapentadiene sowie vergleichende UV-Studien.

Die Darstellung von Triazapentadienen durch Umsetzungen von *N*-Phenyl-benzimididosulfonat mit *N*-Phenyl-benzamidin bzw. von *N*-Benzoyl-*N'*-benzamidin mit Phosphorpentachlorid sowie aromatischen Aminen erbringt keine zufriedenstellenden Ausbeuten.^[14]

In der aktuelleren Literatur^[16] zeigt sich, daß die Synthese heterocyclisch substituierter 2-Amino-triazapentadiene **15** auch durch Reaktion substituierter Guanidine mit Imidaten bzw. deren Salzen gelingt. Problematisch an dieser Strategie sind allerdings die oftmals geringen Aubeuten sowie die Trennung des Produktes von nicht umgesetztem Guanidin.

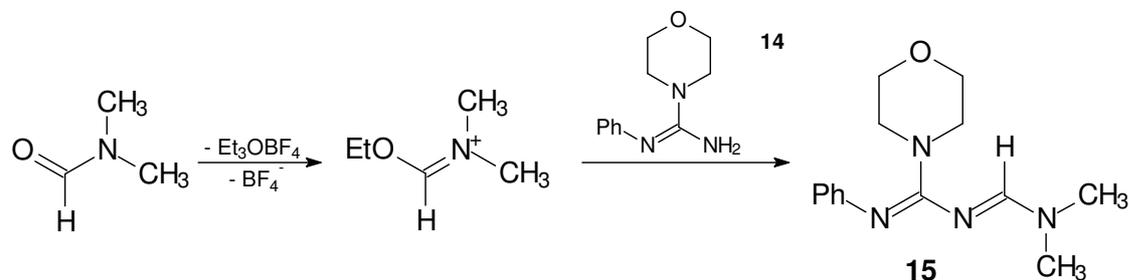


Abb. 7: Darstellung eines 2-Aminotriazapenta-1,3-diens **15** ausgehend von einem Amid

Daher schlagen die Autoren eine weitere Route vor, die vom Guanidin **14** ausgeht.

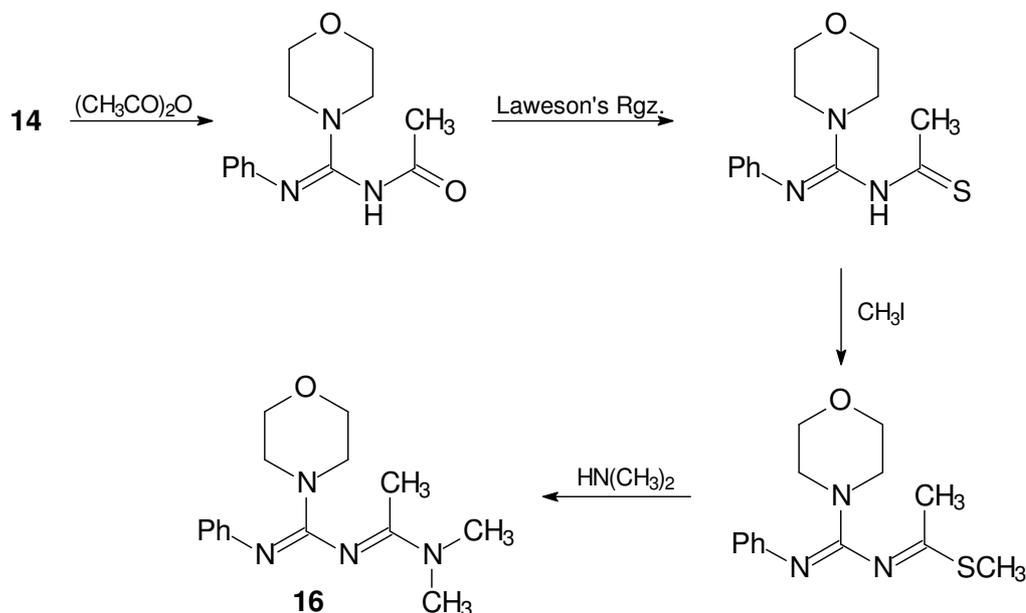


Abb. 8: Darstellung eines 2-Aminotriazapenta-1,3-diens **16** ausgehend vom Guanidin **14**

Piotrowski et al.^[17] finden das Triazapentadien **17** bei ihren Untersuchungen zur Interaktion von Tetraethylaluminoxan mit Benzonitril.

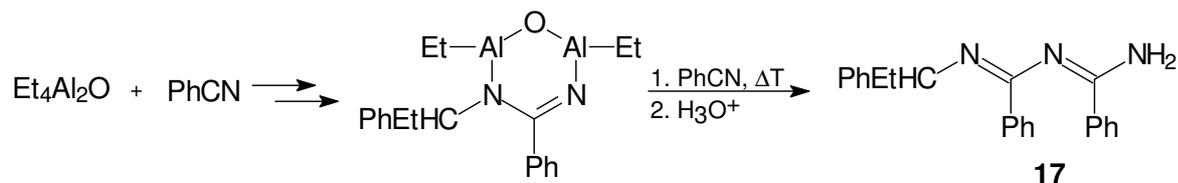


Abb. 9: Reaktion von Tetraethylaluminoxan mit Benzonitril

Studien zu Eigenschaften der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene gibt es bislang nur wenige. *Guzmán et al.*^[18] gewinnen aus Trichloracetamidin **18** und *N,N*-Dimethyl-formamiddimethylacetal ein Triazapentadien **19**, das sie als 2-Trichlormethyl-4-dimethylamino-1,3-diaza-1,3-butadien bezeichnen und in (4+2)-Cycloadditionen mit elektronenarmen Alkinen einsetzen. Auf diese Weise synthetisieren sie das Pyrimidin **20**.

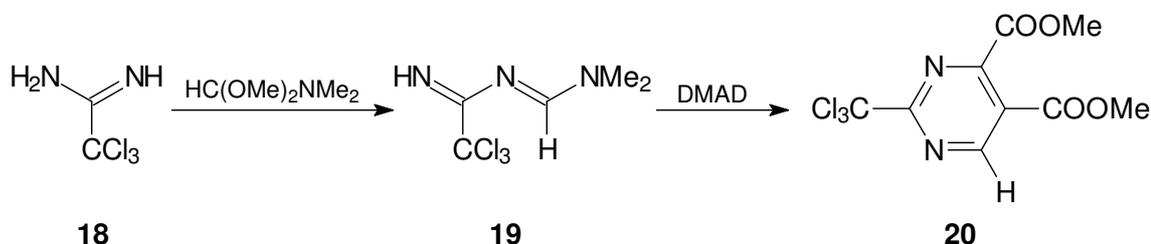


Abb. 10: (4+2)-Cycloaddition eines Triazapentadiens **19** unter Bildung eines substituierten Pyrimidins

McNab^[19] untersuchte die Thermolyse von 1,1-Dialkyl-5-aryl-1,3,5-triazapenta-1,3-dienen, um sie mit der entsprechenden 1,5-Diaza- bzw. 1,2,5-Triazaanaloge zu vergleichen. Wie zuvor (vgl. Abb. 10) dargestellt, liefert die Umsetzung eines Amidins mit einem Amidacetal 1-Phenyl-2,5,5-trimethyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien. Die Produkte der Flash-Vakuum-Pyrolyse werden GC-chromatographisch untersucht. Dabei zeigt sich, daß sich die 1,3,5-Triazapentadiene unter den Versuchsbedingungen ähnlich wie die 1,5-Diazapentadiene verhalten. 1,2,5-Triazapentadiene hingegen zerfallen nach einem gänzlich anderen Muster.

Die Arbeitsgruppe von *Miura*^[20] beschäftigt sich mit Thioaminylnradikalen, wobei ESR-Studien zu 1,5-Bis(arylthio)-2,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dienradikalen **21** angefertigt wurden. Sie offenbarten, daß die end- und mittelständigen Stickstoffatome nicht magnetisch äquivalent sind. Weiterhin liegen die relativ stabilen Radikale im Gleichgewicht mit einer dimeren Struktur **22** vor, in der zwei Monomere über ein endständiges Stickstoffatom miteinander verknüpft sind.

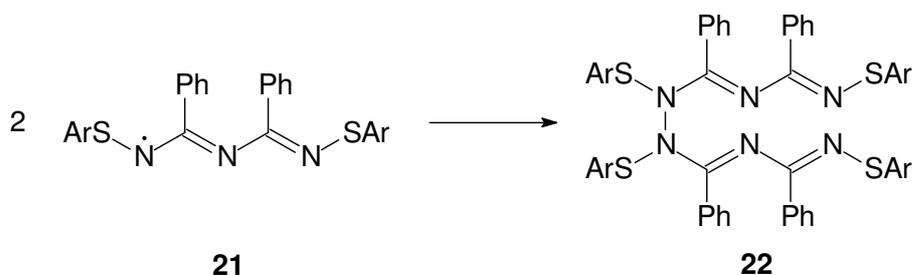


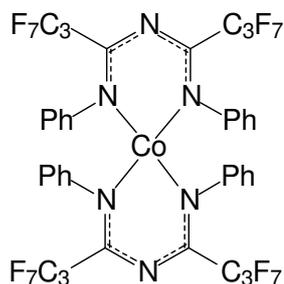
Abb. 11: Dimerbildung des Radikals **22**

1,3,5-Triazapentadiene sind auch industriell von Bedeutung. Von den Isomeren, bei denen sich die Doppelbindungen in 1- und 3-Position befinden, ist eine blutzuckersenkende Wirkung^[16] bekannt. Noch bedeutender sind allerdings die 1,3,5-Triazapenta-1,4-diene. Zahlreiche Patentschriften dieser Stoffklasse weisen auf deren pestizide, mictizide, insektizide u. ä. Wirkung hin.^[21]

B.2 1,3,5-Triazapentadien-Metall-Komplexe

Literaturbekannte 1,3,5-Triazapentadien- (bzw. -dienyl-) Metallkomplexe werden selten ausgehend vom neutralen Liganden dargestellt. *Breuer*^[22] gewinnt durch Reaktion von Ethylorthoformiat mit Benzylamin und *N,N'*-Dibenzylformamid 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien, das mit Kupfer(II)-acetat in Methanol hellblaue Kristalle bildet. Die röntgenographische Analyse zeigt, daß das Kupfer(II)-zentrum mit den endständigen Stickstoffatomen des Liganden einen energetisch günstigen, sechsgliedrigen Chelatring formt.

Indem *Siedle et al.*^[23] ein fluoriertes *N*-Propyl-propylimidoylfluorid mit Anilin umsetzen, wird ein perfluoriertes 1,3,5-Triazapenta-1,3-dien zugänglich. Dieses kann durch Behandlung mit Silberoxid in siedendem Acetonitril in das entsprechende Silberderivat überführt werden. Zugabe von Di-(allylchloropalladium(II)) $[(C_3H_5)PdCl]_2$ bzw. Di-(dicarbonylchlororhodium) $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bewirkt eine Transmetallierung. Wie im oberen Beispiel entstehen sechsgliedrige Chelatkomplexe.



23

Abb. 12: Co(II)-Komplex eines perfluoralkylsubstituierten 1,3,5-Triazapentadienylanions

Eisen(II)-, Cobalt(II)- sowie Kupfer(II)-komplexe des Liganden können aus seiner Kaliumverbindung erhalten werden. Auch in diesen Fällen bildet sich ein sechsgliedriger Metallacyclus, allerdings sind zwei Moleküle des anionischen Liganden symmetrisch koordiniert.

Exemplarisch stellt *Siedle* den Bis(2,4-heptafluorpropyl-1,5-diphenyl-triazapentadienyl)-cobalt(II)-komplex **23** vor, in dem das Metallzentrum tetraedrisch koordiniert und im High-Spin-Zustand vorliegt.

1,3,5-Triazapentadien-Metallkomplexe können weiterhin dargestellt werden, ohne zunächst den Liganden zu synthetisieren. Beispielsweise behandelt *Turnbull*^[24] 1,3,5-Triazin **24** mit Kupfer(II)-perchlorathexahydrat in Ethanol und isoliert rot-violettes Bis(1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-perchlorat **25**.

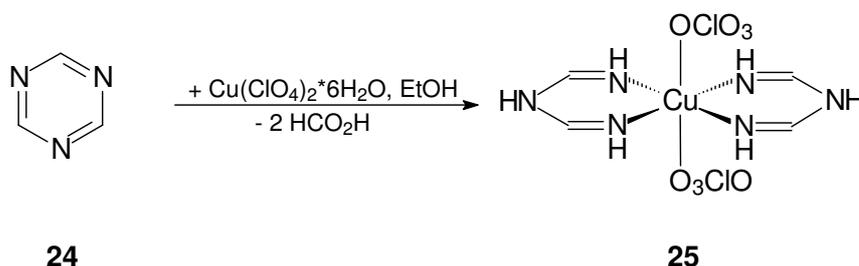


Abb. 13: Bis(1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II) durch Ringöffnung von 1,3,5-Triazin

Vermutlich koordiniert zunächst das Metallion an den Triazinring, der anschließend nucleophil von einem Wassermolekül geöffnet wird. Die Hydrolyse führt zur Abspaltung von Ameisensäure. Nach einer zweiten Reaktionssequenz erhält man die Bis(triazapentadien)-metallverbindung **25**. Eine röntgenographische Untersuchung deutet darauf hin, daß die π -Elektronen zwar zu einem gewissen Maß delokalisiert sind, aber verschiedene C-N-Bindungslängen offenbaren auch Unterschiede in den Bindungsordnungen.

Analog zum 1,3,5-Triazin **24** kann auch das Tris-(2-pyridyl)-triazin **26** durch Einwirkung von Kupfer(II)-acetat und Natriumperchlorat in Methanol geöffnet werden.^[25] In diesem Fall entsteht Komplex **27** mit einer komplizierten Kettenstruktur. Durch Zugabe von EDTA wird diese aufgelöst, so daß man den Bis(2,4-di-(2-pyridyl)-1,3,5-triazapentadienyl)-kupfer(II)-komplex **28** isolieren kann, in dem nur die endständigen Stickstoffatome des Pentadienylsystems an der Koordination beteiligt sind, nicht aber die Pyridinsubstituenten.

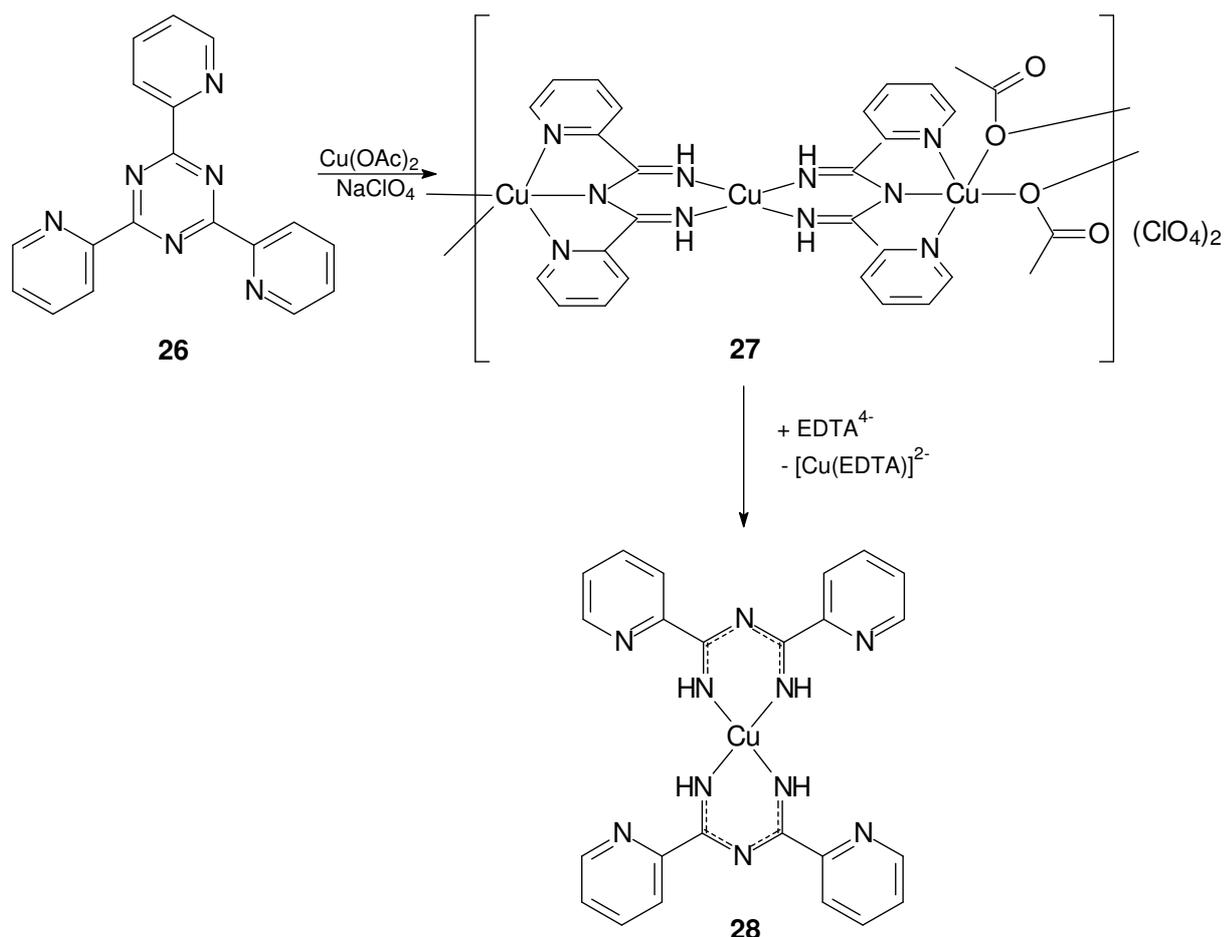


Abb. 14: Ringöffnung von Tris-(2-pyridyl)-triazin **26**

Des weiteren ermöglicht die Reaktion von lithiiertem Benzamidin mit Bis(benzonitril)dichloro-platin(II) sowie dem entsprechenden Palladiumsalz die Synthese von Bis(1,3,5-triazapentadienyl)-platin(II)- **29** bzw. -palladium(II).^[26] Analoge Metallverbindungen ausgehend vom *tert.*-Butylamidinhydrochlorid zu erhalten erweist sich jedoch als problematisch.

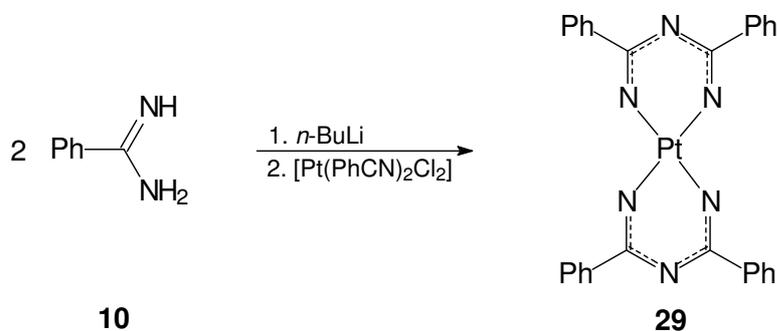
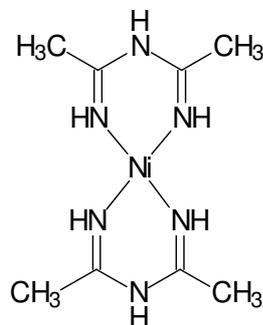


Abb. 15: Darstellung von Bis(1,3,5-triazapentadienyl)-platin(II)

Acetamidin unterliegt in Gegenwart von Nickel(II)-ionen der Selbstkondensation, die zur Bildung von Bis(2,4-dimethyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-nickel(II)-chlorid und Ammoniak führt.^[27]

**30****Abb. 16:** Bis(2,4-dimethyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-nickel(II)-ion **30**

Biguanide sowie Imino-bis(carbimid)säureester stellen strukturverwandte Liganden der Triazapentadiene dar. Berechnungen zu den jeweiligen Komplexstabilitäten wurden im Arbeitskreis von *Prof. Würthwein* von *Dr. Humelnicu*^[11a] durchgeführt.

B.3 Aufbau von C=N-Ketten

Für den Aufbau oligomerer bzw. polymerer C=N-Ketten erscheint der Einsatz von Nitrilen als Monomere naheliegend. Der einfachste Vertreter dieser Stoffklasse ist die Blausäure. Unter den Bedingungen der anionischen Polymerisation entsteht jedoch nicht das erhoffte Polymethinimin, sondern die amorphe, braungefärbte Azulminsäure, die vernetzte, cyclische Strukturen bildet.^[28]

Sowohl aromatische als auch aliphatische Nitrile trimerisieren bei hohen Drücken und Temperaturen zu Triazinderivaten. Bei weniger drastischen Bedingungen jedoch unter Einwirkung basischer Reagenzien gehen nur die aromatischen Vertreter diese Cyclo-trimerisierung ein.^[29]

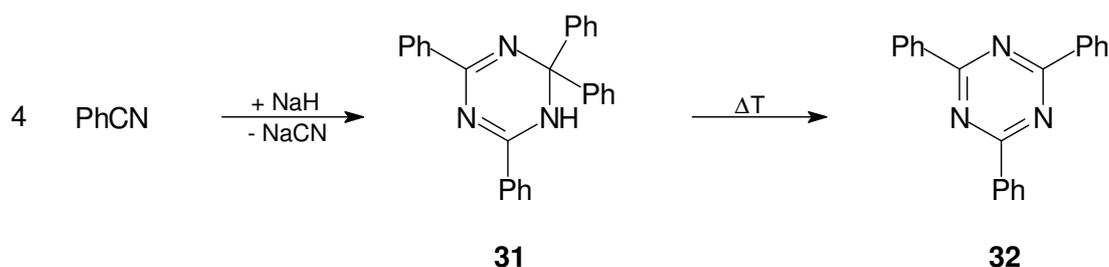


Abb. 17: Baseninduzierte Triazinbildung aromatischer Nitrile

Grundlegende Ideen zur Synthese von Polynitrilen entwickelte *Wöhrl*.^[30] 1971 berichtet er erstmals über die thermische Öffnung eines 1,3,5-Triazin-Zinkchlorid-Komplexes.^[31] In Diethylether versetzt er 1,3,5-Triazin mit Zinkchlorid als Katalysator. Den entstandenen weißen Komplex erhitzt er auf 200 - 350 °C, wodurch er braune polymere Rückstände erhält, denen er die Struktur des Polymethinimins zuschreibt. Die Rückstände zeigen Halbleitereigenschaften und werden IR-spektroskopisch charakterisiert.

Des Weiteren untersuchte *Wöhrl* die Polymerisation verschiedener Dinitrile, wobei stets cyclische oder vernetzte Polymere gewonnen werden.^[32]

Gegenwärtig beschäftigt sich *Lappert* mit der Ringöffnung von 1,3,5-Triazin **24**.^[33] Er fand heraus, das Lithium-bis(trimethylsilyl)amid den Heterocyclus nucleophil angreift. Nach einem 1,3-Trimethylsilyl-Shift schließt sich die Ringöffnung an, so daß ein 1,3,5,7-Tetraazaheptatrienyl-Lithium-Komplex **35** isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden kann. Inzwischen sind auch Natrium- sowie Thallium-Komplexe dieser Art bekannt.^[34]

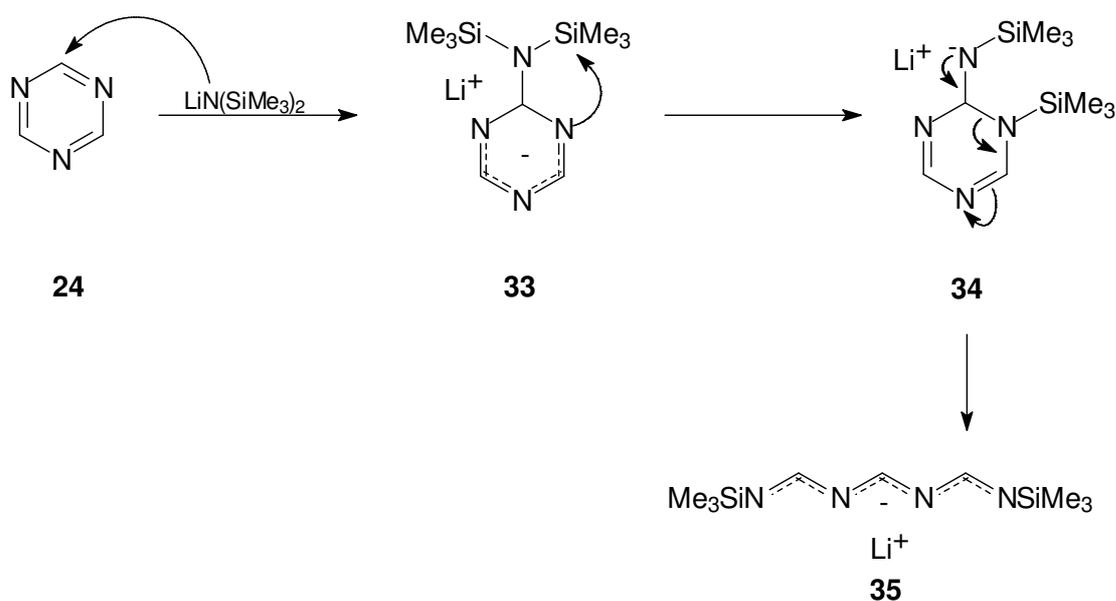


Abb. 18: Mechanismus der nucleophilen Ringöffnung von 1,3,5-Triazin

Pombeiro et al. gelingt die Synthese von 1,3-Diazabuta-1,3-dienen durch Insertion eines Imins in Pt(VI)-Nitril-Komplexe.^[35] Durch die Reaktion eines *trans*-[PtCl₄(RCN)₂]-Komplexes (R = Me, Et) mit Ethanol erhält er den entsprechenden Imidat-Komplex, dessen Zentralteilchen in einem nächsten Schritt zu Pt(II) reduziert werden kann. Anschließend wird der organische Ligand mittels 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) aus dem Komplex verdrängt. Das auf diese Weise freigesetzte Imidat inseriert nun in die Stickstoff-Metall-Bindung eines weiteren [PtCl₄(RCN)₂]-Komplexes. An anderer Stelle berichtet *Pombeiro*^[36] über die Freisetzung eines koordinierten 1,3-Diazabuta-1,3-diens analog zur oben beschriebenen Vorgehensweise (d. h. zunächst Reduktion zu Pt(II), dann Zugabe von dppe). Unklar bleibt, ob diese Reaktionführung repetitiv gestaltet werden kann und man so zu länger-kettigen Oligonitrilen gelangen kann.

Im Arbeitskreis von *Prof. Würthwein* beschäftigte sich nicht nur *M. Buhmann* mit der systematischen Synthese von Oligonitrilen^[7a] (vgl. A), sondern auch *A. Beckmann* erzielte wichtige Ergebnisse auf dem Gebiet der Thioacyl-Oligonitrile.^[7b] Durch die Ringöffnungsreaktion eines Thiadiazinium-Salzes mit einem 1,3-Diazabutadien gewinnt sie das 1-Thio-3,5,7,9-tetraazadeca-1,3,5,7,9-pentaen **36**, das am Schwefelatom mit Hilfe von Meerweinsalz aktiviert und anschließend mit Thiobenzamid umgesetzt werden kann. Auf diese Weise gelingt die Darstellung des bislang längsten definierten Thioacyl-Oligonitrilsystems **37**, das sechs konjugierte Doppelbindungen enthält.

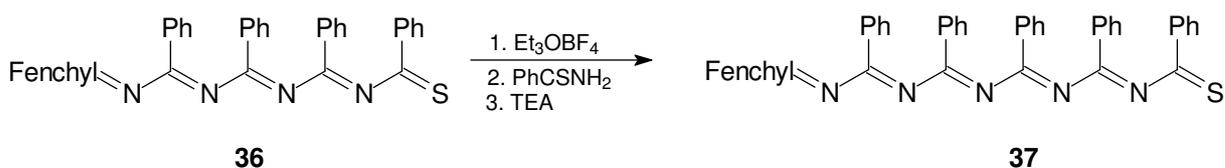


Abb. 19: Synthese eines 1-Thia-3,5,7,9,11-pentaazadodeca-1,3,5,7,9,11-hexaens **37**

C. Synthese der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

C.1 Einführung

1,3,5-Triazapenta-1,3-diene können analog zu den Amidinen nach ihrem Substitutionsgrad an den endständigen Stickstoffatomen unterschieden werden. Tragen sie nur Wasserstoffatome, so spricht man von primären Triazapentadienen (**I**). Ein sekundäres Derivat (**II**) liegt vor, wenn eines der beiden Stickstoffatome einen Substituenten trägt. Dabei kann entweder das iminische oder das aminische Proton ersetzt sein. Ist sowohl am Imin- als auch am Aminstickstoffatom ein Wasserstoffatom durch einen Alkyl- oder Arylrest substituiert, oder ist das Aminstickstoffatom disubstituiert, so handelt es sich um ein tertiäres Triazapentadien (**III**). In quartären Triazapentadienen (**IV**) sind demzufolge keine freien NH-Protonen mehr vorhanden.

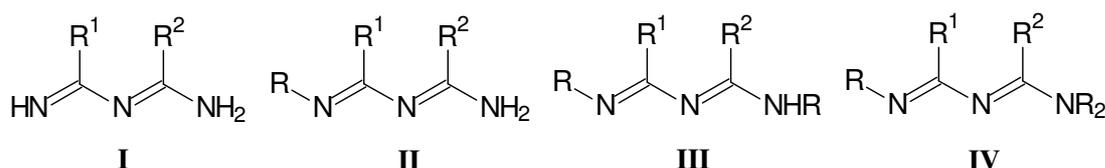


Abb. 20: Allgemeine Formeln der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

Für den Einsatz in der Synthese längerkettiger, konjugierter Oligonitrile sind besonders primäre (**I**) sowie sekundäre 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene (**II**) interessant. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden schwerpunktmäßig die sekundären Derivate untersucht. Sie sind in präparativem Maßstab zugänglich, und es konkurrieren nicht, wie es in einem primären Derivat der Fall sein dürfte, die Reaktivität der Imin- und Aminfunktion miteinander.

Von sekundären Amidinen **38** ist bekannt, daß die Wasserstoffatome keinem Stickstoffatom fest zugeordnet werden können. Vielmehr liegt ein Gleichgewicht zwischen den Strukturen **38A** und **38B** vor. Solche Tautomere wurden bei Triazapentadienen bislang nicht gefunden (vgl. Abb. 27).

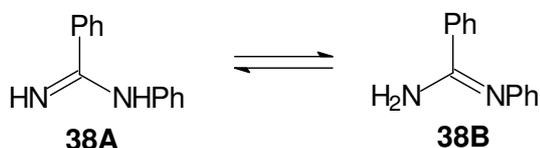


Abb. 21: Tautomere Formen eines sekundären Amidins **38**

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von 1,3,5-Triazapentadienen wurden in der Literaturübersicht bereits ausführlich dargelegt. Die Literaturstellen handeln jedoch zumeist von primären, tertiären, quartären oder gar heterosubstituierten Derivaten. Für die Synthese sekundärer Triazapentadiene bietet sich bisher nur die 1907 von *H. Ley* und *F. Müller* entwickelte Methode an. Sie setzten *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid **9** in Diethylether mit zwei Äquivalenten Benzamidin **10** um.^[13] Dabei dient ein Äquivalent des Amidins als Base. Nach Umkristallisation aus Ethanol oder einem Gemisch aus Essigester und Ligroin isolieren sie das reine 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien **11**.

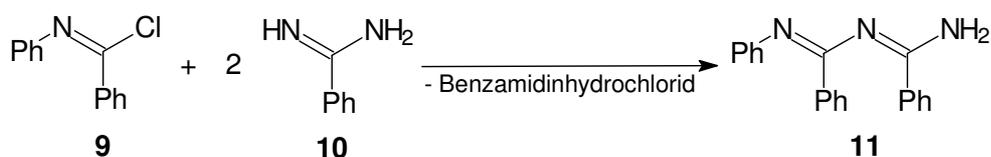


Abb. 22: Synthese des 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **11** nach *H. Ley* und *F. Müller*

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine nucleophile Substitution, in der das iminische Stickstoffatom des Amidins das Chlorid aus dem Imidoylchlorid verdrängt. Der entstehende Chlorwasserstoff wird von einem weiteren Amidinmolekül unter Bildung des Amidinhydrochlorids abgefangen.

H. Ley und *F. Müller* setzen in ihren Studien die Edukte in molaren Mengen ein, d. h. die Synthese ist in großem Maßstab möglich. Weiterhin sind die Edukte leicht zugänglich. Benzamidin kann aus seinem kommerziell erhältlichen Hydrochlorid mit konzentrierter Natronlauge freigesetzt werden. Imidoylchloride gewinnt man durch Chlorierung sekundärer Carbonsäureamide, die ihrerseits äußerst einfach aus den entsprechenden Säurechloriden und Aminen dargestellt werden können.

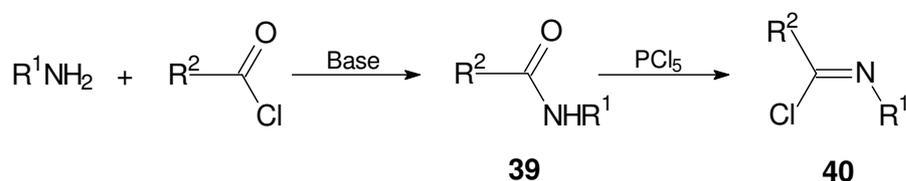


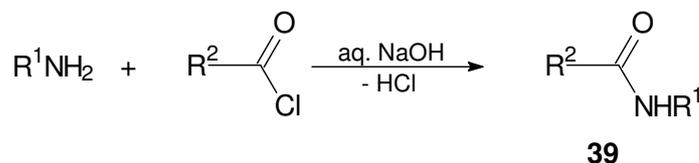
Abb. 23: Synthese von Imidoylchloriden **40**

Daher wird der Synthese der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene in der vorliegenden Arbeit diese Vorschrift von 1907 zugrunde gelegt.

C.2 Synthese der Vorstufen

C.2.1 Darstellung der Carbonsäureamide

Sekundäre Carbonsäureamide **39** sind äußerst einfach und in großen Mengen durch die Umsetzung eines Säurechlorids mit einem primären Amin zugänglich. Dabei werden oft Diethylether oder Dichlormethan als Lösungsmittel und Triethylamin als Hilfsbase verwendet.^[37] Noch einfacher ist es, die Reaktion in wäßriger Natronlauge durchzuführen. Diese Vorgehensweise von *Goodman* und *Winstein*^[38] hat sich in der Arbeitsgruppe von *Prof. Würthwein* bewährt. Das Amin wird vorgelegt, und das Säurechlorid wird unter Eiskühlung zugetropft. Sogleich fällt das Amid in sauberer Form als farbloser Niederschlag aus.



Tab. 1: Darstellung der Carbonsäureamide **39**

| Verbindung | R ¹ | R ² | Ausbeute |
|------------|---------------------|--------------------|----------|
| 39a | Phenyl | Phenyl | 81 % |
| 39b | 4-Methylphenyl | 4-Methylphenyl | 62 % |
| 39c | 4-Chlorphenyl | 4-Methylphenyl | 93 % |
| 39d | <i>tert.</i> -Butyl | Phenyl | 59 % |
| 39e | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclohexyl | 59 % |
| 39f | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclopentyl | 67 % |
| 39g | <i>tert.</i> -Butyl | <i>iso</i> -Propyl | 58 % |

Es ist sehr erstaunlich, daß eine solche Reaktionsführung möglich ist, denn zum einen sind Säurechloride hydrolyseempfindlich, zum anderen sind die in der Natronlauge vorliegenden Hydroxidionen starke Nucleophile, die wesentlich höher konzentriert als die Aminmoleküle vorliegen. Allerdings sind diese Reaktionsbedingungen für sehr niedermolekulare Säurechloride wie z. B. Acetylchlorid nicht geeignet. Hier scheint die Hydrolyse die primär

ablaufende Reaktion zu sein. Möglicherweise unterliegt auch das in dieser Arbeit eingesetzte Pivaloylchlorid teilweise der Säurebildung, weil die verwendeten Amine zu reaktionsträge sind. Das würde die nur mäßigen Ausbeuten der aliphatisch substituierten Amide erklären.

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die dargestellten sekundären Carbonsäureamide.

C.2.2 Darstellung der Imidoylchloride

Imidoylchloride sind in der organischen Synthese unentbehrliche Bausteine für die Einführung einer Iminfunktion. Üblicherweise werden sie durch Chlorierung sekundärer Carbonsäureamide dargestellt, aber es können auch Aldimine, Nitrile oder Ketenimine als Substrat eingesetzt werden.

Ihre Darstellung und Handhabung erweist sich gelegentlich als problematisch, denn sie neigen insbesondere bei hohen Temperaturen zur Selbstkondensation.^[39] Besonders Derivate, die am iminischen Kohlenstoff ein Wasserstoffatom tragen, sind schwer zugänglich, da sie beim Erhitzen bzw. basenkatalysiert unter HCl-Abspaltung Ketenimine bilden. Des weiteren scheinen gewisse Substitutionsmuster derart instabil zu sein, daß ein rascher Eintritt der *von Braun*-Reaktion erfolgt. Beispielsweise zersetzt sich *N-tert.*-Butyl-4-methylbenzimidoylchlorid **41** bei erhöhter Temperatur zu *tert.*-Butylchlorid und 4-Methylbenzotrinitril. Auch die Hydrolyseempfindlichkeit dieser Substanzklasse ist zu berücksichtigen.

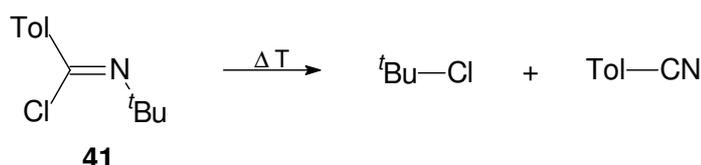


Abb. 24: *von Braun*-Reaktion des Imidoylchlorids **41**

Aufgrund dieser Problematiken wird in der modernen organischen Chemie nach äquivalenten Verbindungen gesucht. Hier sind besonders die Imidoyltriflate^[40] zu nennen, die es ermöglichen, äußerst milde Reaktionsbedingungen anzuwenden. Aber auch die Imidoylbenzotriazole^[41] haben Bedeutung erlangt. Sie stellen stabile Imidoylverbindungen dar, so daß auch Derivate mit Wasserstoffatom am Iminkohlenstoffatom darstellbar sind.

Aufgrund der leichten Zugänglichkeit der Edukte sowie der einfachen Durchführung mit guten bis mäßigen Ausbeuten werden die Imidoylchloride **40** im Rahmen dieser Dissertation durch Chlorierung sekundärer Säureamide **39** synthetisiert. Als mögliche Reagenzien haben sich in der Literatur zahlreiche Chlorierungsmittel bewährt, wie z. B. Phosphorpentachlorid,

Thionylchlorid, Di- bzw. Triphosgen oder Oxalylchlorid. Ersteres zeichnet sich durch seine breite Anwendbarkeit aus und findet auch in der vorliegenden Arbeit bei der Umsetzung aromatisch substituierter Amide Anwendung.

Entsprechend einer Vorschrift von *B. I. No et al.*^[42] werden das Amid **39** und Phosphorpentachlorid ohne Zusatz eines Lösungsmittels gemischt, langsam auf 110 °C erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden gerührt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in der nachstehenden Abbildung skizziert. Als Produkt entsteht neben dem Imidoylchlorid **40** Phosphorylchlorid, das destillativ abgetrennt wird.

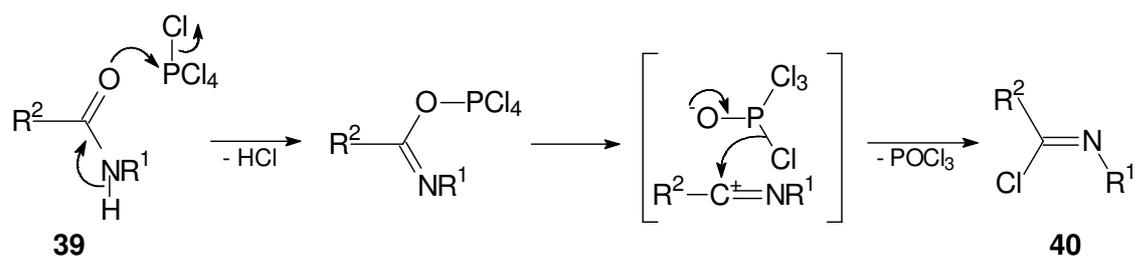
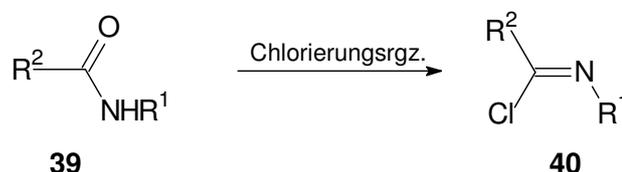


Abb. 25: Mechanismus der Chlorierung eines sekundären Amids **39** mit PCl_5

Verwendet man hingegen Oxalylchlorid als Reagenz, entstehen nur gasförmige Nebenprodukte. Außerdem reicht eine niedrigere Reaktionstemperatur aus. Deshalb wird in der Synthese der aliphatisch substituierten Imidoylchloride **40** dieses Chlorierungsmittel eingesetzt.



Tab. 2: Darstellung der Imidoylchloride **40**

| Verbindung | R^1 | R^2 | Reagenz | Ausbeute |
|------------|---------------------|--------------------|-------------------|----------|
| 40a | Phenyl | Phenyl | PCl_5 | 94 % |
| 40b | 4-Methylphenyl | 4-Methylphenyl | PCl_5 | 80 % |
| 40c | 4-Chlorphenyl | 4-Methylphenyl | PCl_5 | 97 % |
| 40d | <i>tert.</i> -Butyl | Phenyl | PCl_5 | 90 % |
| 40e | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclohexyl | $(\text{COCl})_2$ | 69 % |
| 40f | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclopentyl | $(\text{COCl})_2$ | 64 % |
| 40g | <i>tert.</i> -Butyl | <i>iso</i> -Propyl | $(\text{COCl})_2$ | 74 % |

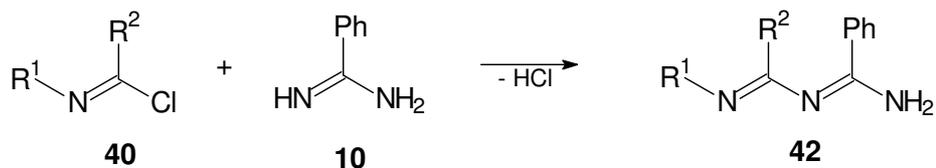
C.3 Synthese sekundärer 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

C.3.1 Darstellung

Der Darstellung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** liegt die in der Einführung zu diesem Kapitel (vgl. C.1) beschriebene Versuchsvorschrift von *H. Ley* und *F. Müller*^[13] zugrunde. Sie legen einen doppelten Überschuß des Amidins in Diethylether vor und tropfen eine etherische Lösung des Imidoylchlorids zu. Ein Äquivalent des Substrates dient als Base, um den gebildeten Chlorwasserstoff abzufangen.

Im Gegensatz dazu wird in dieser Arbeit auf jeglichen Basenzusatz verzichtet. Das führt dazu, daß bei der Zugabe des Imidoylchlorids sogleich ein farbloser Niederschlag aus Triazapenta-1,3-dienhydrochlorid und dem entsprechenden Addukt des Amidins ausfällt. Letzteres kann jedoch leicht durch Extraktion in Wasser abgetrennt werden, so daß das Hydrochlorid des Produktes anschließend in reiner Form erhalten wird und keine weitere Reinigung erforderlich ist. Das stellt gegenüber den sicherlich zu verzeichnenden Ausbeuteverlusten einen sehr großen Vorteil dar, denn eine säulenchromatographische Reinigung der Rohsubstanz gestaltet sich in Anbetracht der freien Aminfunktion als schwierig und auch eine Umkristallisation gelingt oftmals nicht.

Als Amidinkomponente wird stets Benzamidin **10** eingesetzt, denn sein Hydrochlorid ist kommerziell zu moderaten Preisen erhältlich. Durch Umsetzung mit unterschiedlich substituierten Imidoylchloriden **40** gelingt die Darstellung neuartiger 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42a - g**, die in Tab. 3 aufgeführt sind. Dieser Übersicht ist zu entnehmen, daß die Ausbeuten stark zwischen 20 und 78 % schwanken. Die guten Ergebnisse bei den Verbindungen **42e** sowie **42f** sind auf zweierlei Ursachen zurückzuführen. Zum einen sind aliphatisch substituierte Imidoylchloride deutlich reaktiver als die aromatischen Derivate. Zum anderen reagieren die aliphatisch substituierten Triazapentadiene stärker basisch. Während die aromatischen Vertreter wegen der -I-Effekte ihrer Substituenten die Elektronendichte des Triazapentadiensystems erniedrigen, führt der +I-Effekt der Alkylgruppen zu einem gegenteiligen Effekt. Das entstandene Produkt fällt quantitativ als Hydrochlorid aus. Das Amidin reagiert nicht als Base, sondern weitgehend nur mit dem Imidoylchlorid.



Tab. 3: Darstellung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42**

| Verbindung | R ¹ | R ² | Ausbeute |
|------------|---------------------|--------------------|----------|
| 42a | Phenyl | Phenyl | 29 % |
| 42b | 4-Methylphenyl | 4-Methylphenyl | 30 % |
| 42c | 4-Chlorphenyl | 4-Methylphenyl | 40 % |
| 42d | <i>tert.</i> -Butyl | Phenyl | 20 % |
| 42e | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclohexyl | 78 % |
| 42f | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclopentyl | 65 % |
| 42g | <i>tert.</i> -Butyl | <i>iso</i> -Propyl | 29 % |

C.3.2 Spektroskopische Eigenschaften

Zwar sind in der Literatur einige wenige Derivate der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene beschrieben,^[13] aber aufgrund des älteren Datums der Artikel mangelt es bislang an einer eindeutigen Charakterisierung der Substanzen. Es wurden bisher lediglich UV-Untersuchungen durchgeführt.^[14]

¹H NMR-Spektroskopie

Die ¹H NMR-Spektroskopie der 1,3,5-Triazapentadiene **42** liefert nur bedingt Auskunft über ihre Struktur. Protonen aromatischer sowie aliphatischer Substituenten absorbieren in den für sie typischen Bereichen.^[43] Im Gegensatz hierzu schwankt die Signallage der Aminprotonen wegen rascher intermolekularer Austauschprozesse stark zwischen 4.8 und 6.8 ppm.

¹³C NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-Kernresonanzspektroskopie ist ein wichtiges Mittel zur Strukturaufklärung der Triazapentadiene **42**. Charakteristisch sind hier die oftmals intensitätsschwachen Signale der

quartären, amidinischen Kohlenstoffatome entlang der Kette, die üblicherweise zwischen 150 und 175 ppm absorbieren. Aus Ergebnissen noch folgender Kapitel dieser Arbeit (vgl. D.2.4.1) sowie Resultaten von *M. Buhmann*^[7a] kann geschlossen werden, daß amidinische Kohlenstoffatome, die einen aromatischen Rest tragen (**42a-c**), bei höherem Feld absorbieren (150-162 ppm) als diejenigen mit einer *tert.*-Butylgruppe (**42d-g**). Deren chemische Verschiebung befindet sich jenseits von 167 ppm. Tab. 4 bietet einen Überblick über die Signallagen der iminischen Kohlenstoffatome, wobei diejenigen, an die eine *tert.*-Butylgruppe gebunden sind, grau unterlegt sind.

Tab. 4: Chemische Verschiebungen iminischer Kohlenstoffatome der Derivate **42**

| Verbindung | N(1)=C(2) | N(3)=C(4) |
|------------|-----------|-----------|
| 42a | 161.7 ppm | 154.7 ppm |
| 42b | 161.0 ppm | 152.6 ppm |
| 42c | 160.4 ppm | 154.9 ppm |
| 42d | 173.6 ppm | 150.3 ppm |
| 42e | 167.8 ppm | 152.6 ppm |
| 42f | 168.4 ppm | 151.7 ppm |
| 42g | 168.1 ppm | 151.7 ppm |

IR-Spektroskopie

Die Banden im IR-Spektrum, die die Substanzklasse der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** kennzeichnen, sind primär die der NH₂- sowie der C=N-Absorptionen.

Symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen der Aminfunktion rufen zwei bis drei Banden bei Wellenzahlen von 3250 bis 3450 cm⁻¹ hervor. Die betragsmäßig größte ist stets sehr scharf und von mittlerer bis starker Intensität. Im Falle der Derivate **42f, g** wird sie von einer weiteren, allerdings schwächeren Bande begleitet. Das Signal um 3300 cm⁻¹ ist zumeist verbreitert und ebenfalls intensitätsschwächer als das bei 3400 cm⁻¹. Wasserstoffbrückenbindungen sowie eine damit einhergehende unterschiedliche Assoziation der Moleküle sind zum einen für die Verbreiterung der Singale, zum anderen für die unerwartete Zahl von z. T. drei Banden verantwortlich.

Die Banden der Valenzschwingungen der C=N-Doppelbindungen, die sich bei 1640 bis 1650 cm⁻¹ überlagern, sind sehr ausgeprägt. Diese Werte sind verhältnismäßig klein, was

einerseits von Wasserstoff-Brückenbindungen, andererseits von der Konjugation der C=N-Doppelbindungen herrührt. Zwischen 1550 und 1610 cm^{-1} sieht man die intensiven Banden der aromatischen C=C-Streckschwingungen. Aufgrund der starken Absorptionen in diesem Abschnitt des IR-Spektrums kann die N-H-Deformationsschwingung nicht beobachtet werden.

Massenspektrometrie

Bezüglich der Elektronenstoßmassenspektrometrie muß zwischen den aromatisch substituierten Triazapentadienen **42a-c** sowie den aliphatischen **42d-g** differenziert werden, denn die Zerfallsmuster unterscheiden sich.

Erstere scheinen wesentlich stabiler zu sein, da die Molekülionenpeaks mit über 80 % sehr intensiv sind. Charakteristisch ist die α -Spaltung zwischen C2 und N3 aus der das Fragment $[\text{ArCNAr}^+]$ resultiert. Neben den für Aromaten typischen Signalen beobachtet man des weiteren einen ausgeprägten Peak, der auf das Kation $[\text{PhCNH}^+]$ zurückzuführen ist. Dieses tritt ebenfalls bei den Triazapentadienen mit aliphatischen Resten auf. Demzufolge muß es durch den Bruch der N3=C4-Doppelbindung zustande kommen.

Der Molekülionenpeak der Verbindungen **42d-g** ist aufgrund der höheren Reaktivität der Moleküle weitaus weniger intensiv als der der aromatischen Derivate. Sein Prozentsatz liegt nur zwischen 20 und 30. Unter den Ionisationsbedingungen werden die Alkylgruppen leicht abgespalten. Somit ist stets ein Signal zu verzeichnen, dessen Fragment aus dem Molekülion durch den Austritt der *tert.*-Butylgruppe hervorgeht. In einer Folgereaktion wird dann auch der zweite Alkylrest in Form einer ungesättigten Verbindung eliminiert, im Falle von **42e** beispielsweise als Cyclohexen.

Die folgende Abbildung veranschaulicht die unterschiedlichen Bruchstellen aromatisch und aliphatisch substituierter Triazapentadiene **42**.

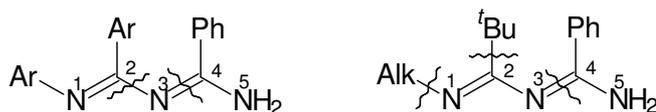


Abb. 26: Unterschiedliche Zerfallsmuster aromatisch u. aliphatisch substituierter Triazapentadiene **42**

C.3.3 Kristallographischer Vergleich eines freien mit einem protonierten Triazapentadien

Mittels Kristallisation aus Chloroform und Petrolether bilden sich Einkristalle des Triazapentadiens **42b**. Einkristalle der protonierten Verbindung **42a** werden zufällig beim Versuch, einen Metallkomplex mit Zinktriflat zu generieren, erhalten. Beide konnten röntgenographisch vermessen werden. Im folgenden werden die Strukturen analysiert und verglichen. Dabei wird die kristallographische Numerierung beibehalten.

Das Triazapentadien **42b** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 10.229(3) \text{ \AA}$, $b = 9.738(3) \text{ \AA}$, $c = 18.831(10) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 96.11(3)^\circ$). Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, die berechnete Dichte beträgt 1.166 g/cm^3 . Tab. 5 enthält ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel der Verbindung.

Die in Abb. 27 dargestellte Kristallstruktur der Verbindung **42b** zeigt, daß der Tolyrest an C4 sowie die Atome N3 und N4 planar angeordnet sind ($\Theta(\text{N3-C4-C41-C42}) = 3.76^\circ$). Demgegenüber schließt der an C2 gebundene Phenylring mit der von N1-C2-N3 aufgespannten Ebene einen Winkel von 38.11° ein.

Beide C=N-Doppelbindungen des Triazapentadiengerüsts sind Z-konfiguriert. Ihre C=N-Bindungslängen befinden sich mit Werten von 1.294 \AA (C2-N3) bzw. 1.288 \AA im Bereich der durchschnittlichen Bindungslänge in $C_{arom.}\text{-C=N-Systemen}$ (1.279 \AA)^[44].

Die C-N-Einfachbindungen hingegen zeichnen sich durch ihre unterschiedliche Länge aus. Während die zwischen N3 und C4 mit 1.411 \AA nur geringfügig vom Literaturwert^[44] 1.465 \AA abweicht, fällt die zwischen N1 und C2 bedeutend kürzer aus (1.350 \AA). Das kann auf eine partielle Elektronendelokalisierung in der N1-C2-N3-Einheit zurückgeführt werden, die jedoch über das dritte Stickstoffatom der Kette nicht hinausreicht, wie die Länge der Bindung N3-C4 andeutet. Diese nimmt eine (+)-*gauche*-Konformation zwischen den beiden Doppelbindungen ein, was mit einem Diederwinkel von 72.04° einhergeht. Solche Orientierungen kommen auch in längeren Oligonitrilsystemen häufig vor. Der Grund hierfür liegt in den Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren an den Stickstoffatomen mit den π -Elektronen der C=N-Doppelbindungen, die die $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen dominieren. Daher resultieren auch die alternierenden Bindungslängen.

Sämtliche relevanten Bindungswinkel des Moleküls genügen dem idealen sp^2 -Hybridwinkel von 120° .

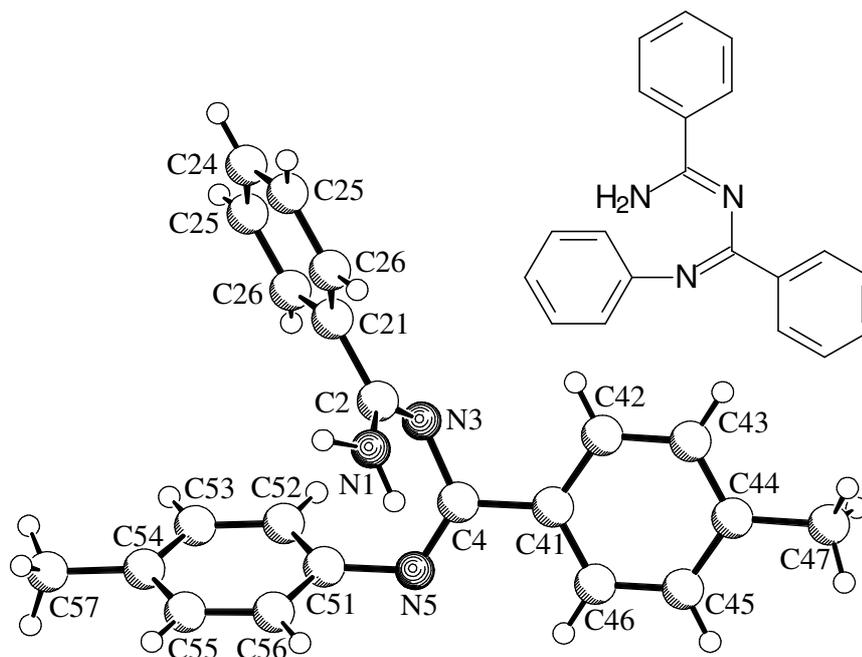
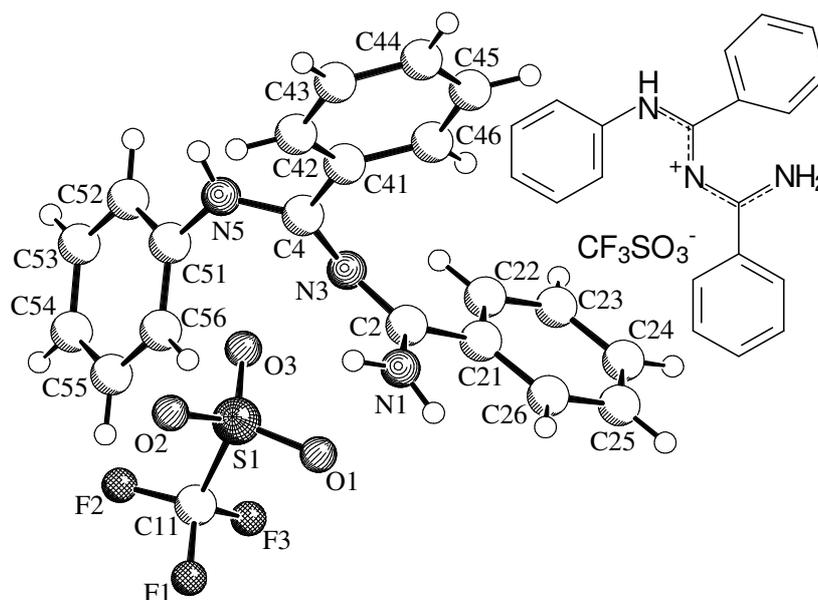


Abb. 27: Kristallstruktur des 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **42b** (Schakal-Plot)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von **42b**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|-----------|--------------------|------------|--------------------|-------|
| N1-C2 | 1.350(18) | N1-C2-N3 | 125.30(13) | N1-C2-N3-C4 | 6.99 |
| C2-N3 | 1.294(17) | C2-N3-C4 | 118.26(16) | C2-N3-C4-N5 | 72.04 |
| N3-C4 | 1.411(17) | N3-C4-N5 | 124.32(11) | N3-C4-N5-C51 | -0.84 |
| C4-N5 | 1.288(18) | N1-C2-C21 | 115.78(12) | N1-C2-C21-C26 | 38.11 |
| | | N3-C4-C41 | 116.29(12) | N3-C4-C41-C42 | 3.76 |
| | | C4-N5-C51 | 119.82(12) | C4-N5-C51-C52 | 62.10 |

Das Triflat **43** des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapentadiens (**42a**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 9.736(1)$ Å, $b = 10.701(1)$ Å, $c = 10.922(1)$ Å, $\alpha = 91.98^\circ$, $\beta = 112.88^\circ$, $\gamma = 93.23^\circ$). Zwei Moleküle sind pro Elementarzelle in einer Dichte von 1.425 g/cm³ gepackt.

Abb. 28: Kristallstruktur von **43** (Schakal-Plot)Tab. 6: Ausgewählte Strukturdaten der Verbindung **43**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|-----------|--------------------|------------|--------------------|--------|
| N1-C2 | 1.316(18) | N1-C2-N3 | 122.00(12) | N1-C2-N3-C4 | 39.08 |
| C2-N3 | 1.324(16) | C2-N3-C4 | 128.82(12) | C2-N3-C4-N5 | 146.29 |
| N3-C4 | 1.319(16) | N3-C4-N5 | 119.80(12) | N3-C4-N5-C51 | 12.55 |
| C4-N5 | 1.335(16) | N1-C2-C21 | 120.18(12) | N1-C2-C21-C22 | -4.55 |
| | | N3-C4-C41 | 122.52(11) | N5-C4-C41-C42 | 34.70 |
| | | C4-N5-C51 | 124.28(11) | C4-N5-C51-C52 | 128.50 |

Die Protonierung eines Triazapentadiens erfolgt, wie aus Abb. 28 ersichtlich ist, nicht an der Amin-, sondern an der endständigen Iminfunktion des Moleküls. Nur auf diese Weise ist die bestmögliche Delokalisierung der positiven Ladung entlang der gesamten Kette gegeben. Eine solche Beobachtung korreliert mit quantenchemischen Befunden zur Basizität aminosubstituierter Oligonitrile. Wie für eine vollständige Ladungsverteilung zu erwarten ist, sind die Bindungslängen - im Gegensatz zur Struktur von **42b** - innerhalb der Triazapentadien-Kette weitgehend ausgeglichen. mit durchschnittlich 1.324 Å liegen sie genau zwischen den Literaturwerten für die jeweiligen Einfach- bzw. Doppelbindungen.

Tab. 7: Vergleich der Bindungslängen von **42b** und **43**

| Bindungslänge[Å] | 42b | 43 |
|------------------|------------|-----------|
| N1-C2 | 1.350(18) | 1.316(18) |
| C2-N3 | 1.294(17) | 1.324(16) |
| N3-C4 | 1.411(17) | 1.319(16) |
| C4-N5 | 1.288(18) | 1.335(16) |

Des Weiteren führt die Protonierung eines Triazapentadiens offenbar zur generellen Planarisierung des Moleküls. Während sich das Triazapentadiengerüst in **42b** quasi zusammenrollt, streckt es sich in der protonierten Spezies **43**. Das macht sich in der Vergrößerung sämtlicher relevanter Diederwinkel bemerkbar (vgl. Tab. 8). Zwar sind die Bindungen C2-N3 sowie C4-N5 wie in der freien Verbindung noch *Z*-konfiguriert, aber die entsprechenden Diederwinkel weichen bereits merklich vom Idealwert 0.00° ab. Die (+)-*gauche*-Konformation der N3-C4-Einfachbindung in **42b** ist in eine (+)-*anti-klinale* übergegangen ($\Theta(\text{C2-N3-C4-N5}) = 146.29^\circ$). Insgesamt erscheint das **43** wie ein dreidimensional-langgezogenes „S“.

Tab. 8: Vergleich der Torsionswinkel von **42b** und **43**

| Torsionswinkel [°] | 42b | 43 |
|--------------------|------------|-----------|
| N1-C2-N3-C4 | 6.99 | 39.08 |
| C2-N3-C4-N5 | 72.04 | 146.29 |
| N3-C4-N5-C51 | -0.84 | 12.55 |
| N1-C2-C21-C22 | -144.77 | 177.97 |
| N3-C4-C41-C42 | 3.76 | 153.79 |
| C4-N5-C51-C52 | 62.10 | 128.50 |

Während in **42b** der Tolyrest an C4, N3, C4 sowie N5 eine Ebene bilden, so sind es hier der Phenytring an C2, C2 selbst und die benachbarten Stickstoffatome. Der aromatische Rest an C4 hingegen ist um 34.70° verdrillt.

C.4 Synthese eines tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens

C.4.1 Einführung

Bereits *F. C. Cooper*, *M. W. Partridge* und *W. F. Short*^[14] versuchten, die von *H. Ley* und *F. Müller*^[13] entwickelte Synthese der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene auf sekundäre Amidine auszuweiten. Sie setzten *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid mit *N*-Phenyl-benzamidin um und isolierten mit 16 %-iger Ausbeute 1,2,3,5-Tetraphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien. Die Nebenprodukte werteten sie als Zerfallsprodukte des aus der tautomeren Form des Amidins entstandenen 1,2,3,4-Tetraphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-diens.

Gemäß des im Rahmen dieser Dissertation entwickelten Protokolls für die Darstellung der sekundären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene (C.3.1) wird *N*-Phenyl-benzamidin **44** mit *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid **40f** zur Reaktion gebracht. Das aliphatisch substituierte Imidoylchlorid wird aufgrund seiner gegenüber den aromatischen Vertretern höheren Reaktivität ausgewählt. Dementsprechend gewinnt man das 4-*tert.*-Butyl-5-cyclohexyl-1,2-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien **45** in einer sehr guten Ausbeute von 91 %. Etwaige Zerfallsprodukte, von denen in der Literatur berichtet wurde, werden nicht beobachtet.

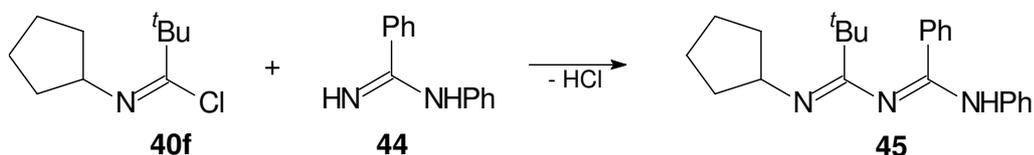


Abb. 29: Darstellung des tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **45**

C.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von **45**

Die ^1H und ^{13}C NMR-Spektren ähneln weitgehend denen der sekundären Triazapentadiene **42** und werden daher nicht beschrieben.

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum des Triazapentadiens **45** beobachtet man die N-H-Valenzschwingung des Aminprotons als Bande mittlerer Intensität bei einer Wellenzahl von 3391 cm^{-1}

Charakteristisch für das Triazapentadiengerüst ist eine äußerst intensive Bande bei 1655 cm^{-1} , die von der Streckschwingung der C=N-Doppelbindungen herrührt. Die C=C-Schwingungen der Phenylringe werden bei üblichen Werten registriert und überlagern die N-H-Deformationsschwingung.

Massenspektrometrie

Im Elektronenstoßionisationsmassenspektrum zeigt das Triazapentadien **45** ein Zerfallsmuster, das die Eigenschaften der Zerfallsmuster der aliphatisch und aromatisch substituierten sekundären Triazapentadiene vereinigt.

Wie bei den aliphatisch substituierten Derivaten **42d – g** fällt der Molekülionenpeak mit 15 % verhältnismäßig schwach aus. Desweiteren beobachtet man die Abspaltung des *tert.*-Butylrestes, wodurch ein Fragment mit $m/z = 290$ resultiert. Dessen Prozentsatz beträgt allerdings nur 10 %. Den doppelten Wert besitzt der Peak bei 222, der durch die nachfolgende Abspaltung des Cyclopentylrestes zustande kommt.

Der Basispeak hingegen folgt aus der α -Spaltung an der Bindung zwischen den Atomen N3 und C4. Auf diese Weise entsteht das Kation $[\text{PhCNPh}^+]$ mit $m/z = 180$. Zwar ist ein solches Fragment $[\text{ArCNAr}^+]$ auch für die aromatisch Vertreter **42a – c** typisch, aber dort wird es durch den Bruch der Bindung C2-N3 hervorgerufen. Die Spaltung der N3-C4-Einfachbindung wird bei ihnen jedoch auch registriert. Sie führt zur Bildung des Kations $[\text{PhCNH}^+]$ der Massenzahl 104. Ein solcher Peak bleibt bei **45** aus.

Unter den Ionisationsbedingungen wird weiterhin die C4-N5-Einfachbindung gespalten, wie ein Signal bei $m/z = 255$ mit 66 %-iger Intensität zeigt.

D. Reaktionen der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

D.1 Kondensation mit Aldehyden

D.1.1 Einführung

P. Luthardt aus dem Arbeitskreis von *Prof. Würthwein* nutzte die titantetrachloridunterstützte Kondensation von Amidinen mit Carbonylverbindungen zur Darstellung von 1,3-Diazabutadienen.^[4,45] In analoger Weise könnte die Umsetzung von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen mit Aldehyden und Ketonen 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene zugänglich machen, die in der Literatur bislang unbekannt sind. 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene sollten auch ringförmige Tautomere bilden können (Ring-Ketten-Tautomerie), die im Sinne einer thermisch erlaubten 6π -Elektrocyclisierung entstehen.

In der Tat führt die Kondensation mit Aldehyden nicht zur Bildung der offenkettigen Produkte, sondern zu *N*-substituierten 1,2-Dihydrotriazinen.

Obwohl das erste 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin bereits 1896 von *A. Lottermoser* durch Einwirkung von Natrium auf Benzonnitril in siedendem Benzol dargestellt wurde, ist diese Verbindungsklasse noch nicht detailliert untersucht worden.^[46]

Für die Synthese dieser Heterocyclen stehen bislang im wesentlichen drei Strategien zur Verfügung:^[46]

- Reaktion von Nitrilen mit Alkalimetallen oder Organometallverbindungen,

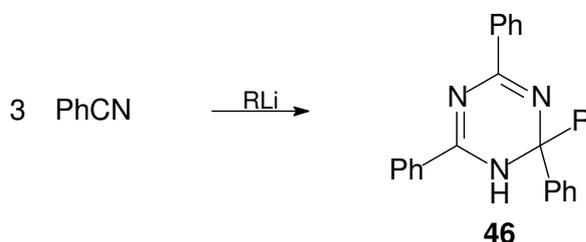


Abb. 30: Darstellung von 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinen **46** aus Nitrilen

- Reduktion der entsprechenden 1,3,5-Triazinderivate z. B. mit Lithiumaluminiumhydrid oder Organolithiumverbindungen,

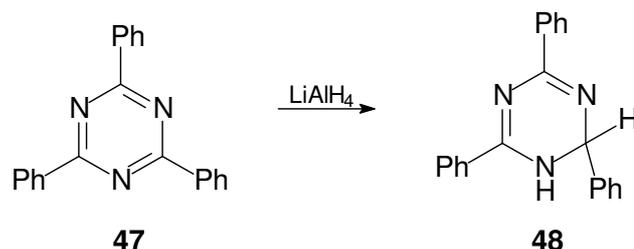


Abb. 31: Darstellung von 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin **48** aus Triazin **47**

- Kondensation von Amidinen mit aromatischen Aldehyden, Aldiminen oder Ketiminen (auf diese Weise können auch *N*-substituierte 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine dargestellt werden).

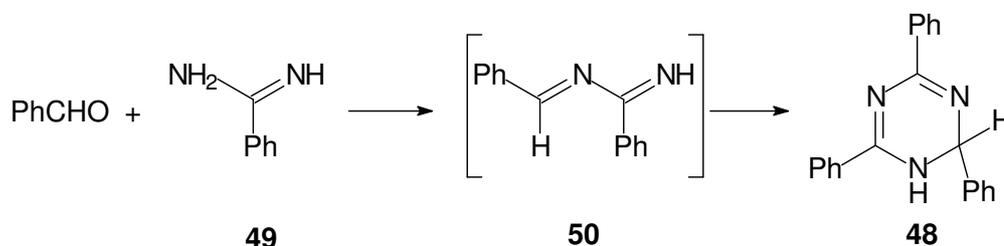


Abb. 32: Darstellung von 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin **48** aus Aldehyden und Amidinen **49**

Für den dritten Syntheseweg wird die intermediäre Bildung von 1,3-Diazabutadienen **50** angenommen. Neueste Erkenntnisse über den viel diskutierten Mechanismus^[46] liefert eine von *E. Rossi* durchgeführte Studie zur Selbstkondensation von 1,3-Diazabutadienen, die ebenfalls *N*-substituierte 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivate liefert.^[47]

Dihydro-1,3,5-triazine sind bislang nur mit mindestens zwei aromatischen Substituenten bzw. Perfluoralkylgruppen bekannt, die das System offensichtlich in ausreichender Weise stabilisieren. Sie können in der 1,2- oder 1,4-Dihydroform vorliegen. Für die am Stickstoff unsubstituierten Derivate wurde ein Gleichgewicht zwischen beiden Tautomeren festgestellt.^[46,48]

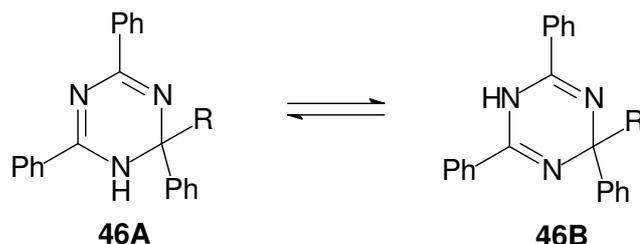


Abb. 33: Tautomeren-Gleichgewicht bei Dihydro-1,3,5-triazin **46**

In Umkehrung ihrer Darstellung durch Reduktion von 1,3,5-Triazinen können sie leicht wieder zu diesen oxidiert werden, beispielsweise durch Erhitzen (vgl. B.3).

D.1.2 Darstellung der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine

Die Umsetzung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit Benzaldehyd oder Pivalinaldehyd unter Zusatz einer Base sowie aktiviertem Molekularsieb gelingt nicht. Es wird das Edukt reisoliert. Daher wird auf die titantetrachloridunterstützte Kondensation zurückgegriffen.^[45]

Dabei werden äquimolarer Mengen der Edukte und dem doppelten Überschuß Triethylamin in wasserfreiem Toluol. vorgelegt. Bei 0 °C wird ein halbes Äquivalent der Lewis-Säure gelöst in Toluol zugetropft.

Jedes Molekül Titantetrachlorid aktiviert zwei Moleküle der Carbonylkomponente, so daß ein Angriff der Aminfunktion des Triazapentadiens **42** ermöglicht wird. Im nächsten Reaktionsschritt kommt es zur Abspaltung der Protonen sowie des Titandioxids. Dann schließt sich die Cyclisierung des offenkettigen Produktes **51** durch einen nucleophilen Angriff des endständigen Iminstickstoffs am ebenfalls endständigen Iminkohlenstoffatom an.

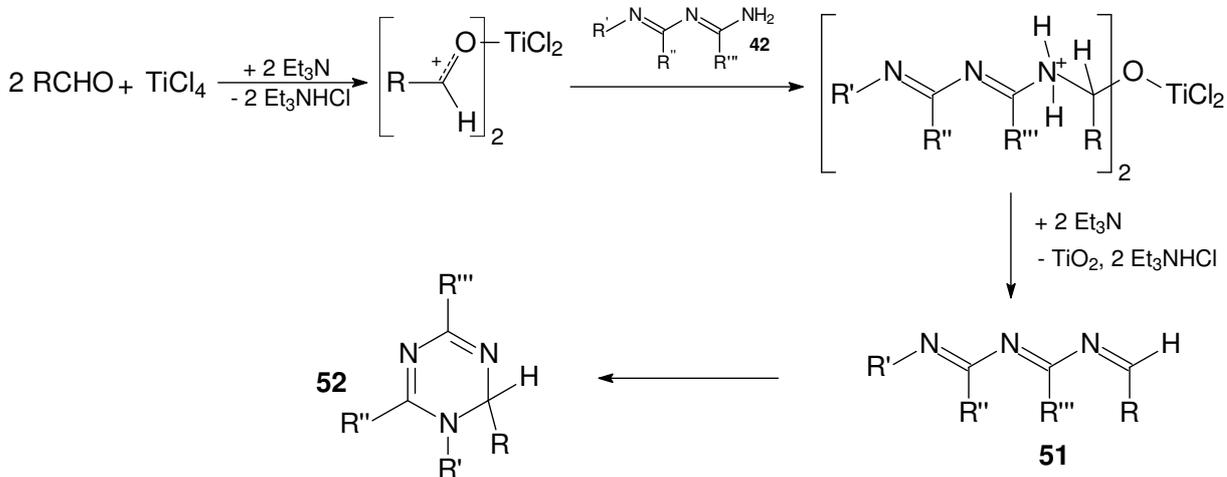
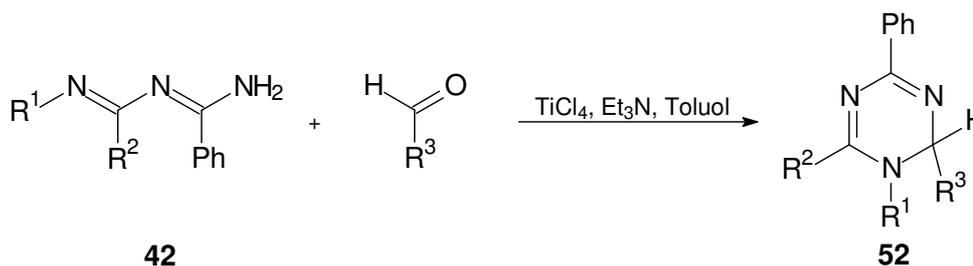


Abb. 34: Möglicher Mechanismus der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinbildung aus Aldehyden und 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen **42**

Die Bildung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **52** durch eine hydrolytische Spaltung des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens **51** in ein 1,3-Diazabutadien und einen Aldehyd sowie anschließende Folgereaktionen (vgl. D.1.1) der Hydrolyseprodukte kann ausgeschlossen werden, da wasserfreie Lösungsmittel verwendet wurden und unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet wurde.

Tab. 9 bietet einen Überblick über die dargestellten 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivate **52**.



Tab. 9: Darstellung der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **52**

| Verbindung | R ¹ | R ² | R ³ | Ausbeute |
|------------|----------------|---------------------|---------------------|----------|
| 52a | Phenyl | Phenyl | Phenyl | 26 % |
| 52b | Phenyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>tert.</i> -Butyl | 35 % |
| 52c | Cyclopentyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>tert.</i> -Butyl | 23 % |

D.1.3 Spektroskopische Eigenschaften der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine

¹H NMR-Spektroskopie

Bereits die ¹H Kernresonanzspektren der Verbindungen **52** lassen erkennen, daß es sich nicht um Triazahexatriene handelt, sondern um Dihydrotriazine. Charakteristisch ist ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung zwischen 4.60 und 6.41 ppm. Es kann dem Wasserstoffatom am quartären Ringkohlenstoffatom zugeordnet werden. Das entsprechende iminische Proton der offenkettigen Verbindung sollte bei wesentlich tieferem Feld absorbieren.

Das Signal des Methinprotons weist im Falle von Derivat **52c** mit 4.60 ppm die geringste chemische Verschiebung auf. Wegen des Einflusses der zunehmenden Zahl aromatischer Substituenten im System steigt dieser Wert über 5.10 ppm bei **52b** bis auf 6.41 ppm bei **52a**. Zwischen 6.97 und 8.40 ppm absorbieren die Wasserstoffatome der Phenylringe. Dabei sind die *ortho*-ständigen deutlich tieffeldverschoben.

^{13}C NMR-Spektroskopie

In den ^{13}C NMR-Spektren von **52** wird noch offensichtlicher, daß es sich um Dihydrotriazine handelt. Im Bereich von 75.1 bis 85.5 ppm erscheint der kennzeichnende Peak des quartären Ringkohlenstoffatoms. Demgegenüber sollte das iminische Kohlenstoffatom des Hexatriens eine weitaus höhere chemische Verschiebung (etwa 150 bis 165 ppm) besitzen. Somit kann eine offenkettige Struktur definitiv ausgeschlossen werden.

Die Signale der amidinischen Kohlenstoffatome des Dihydrotriazinrings beobachtet man im Intervall von 158.0 bis 175.5 ppm. Dieser letzte Wert tritt bei **52c** auf und ist ungewöhnlich hoch. Ein Vergleich der Molekülstrukturen und Signallagen deutet darauf hin, daß dieser Peak dem amidinischen Kohlenstoffatom zugeordnet werden kann, das die *tert.*-Butylgruppe trägt und dem sp^3 -hybridisierten Stickstoffatom benachbart ist. Das Kohlenstoffatom in 4-Position des Heterocyclus weist stets eine geringere chemische Verschiebung auf (158 – 160 ppm).

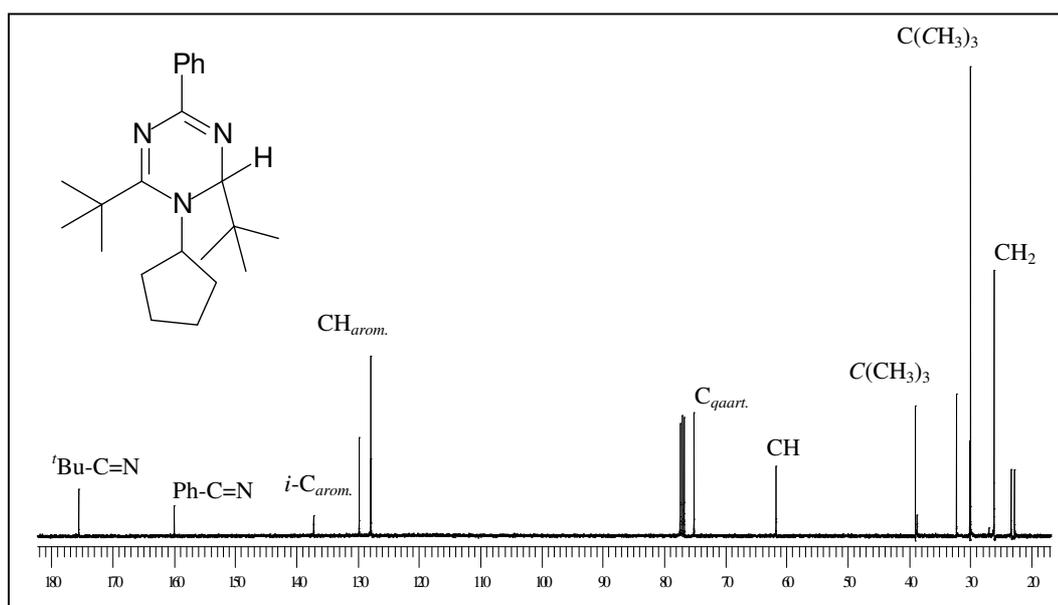


Abb. 35: ^{13}C NMR-Spektrum von **52c**

IR-Spektroskopie

Verglichen mit bereits bekannten Oligonitrilen mißt man die intensiven Absorptionen der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine bei verhältnismäßig tiefen Wellenzahlen von 1605 bis 1612 cm^{-1} . Im Falle des Derivates **52a** werden sie fast von den Signalen der aromatischen $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingungen überlagert.

Massenspektrometrie

Die Elektronenstoßionisationsmassenspektren der Dihydrotriazine **52** sind sehr übersichtlich. Im Aufspaltungsmuster unterscheiden sich die drei Substanzen.

Die Moleküle des Derivates **52a** sind offensichtlich relativ stabil, denn sie verursachen einen Peak mit 84 %-iger Intensität bei einer Massenzahl von $m/z = 387$. Unter den Ionisationsbedingungen wird zum einen leicht ein Phenylradikal abgespalten, zum anderen auch ein Kation der Struktur $[\text{PhCNH}^+]$, wie Signale bei $m/z = 283$ sowie 104 belegen. Der Basispeak kann dem Fragment $[\text{PhCNPh}^+]$ zugeordnet werden, das durch Spaltung der Bindungen C1-N2 und N5-C6 bzw. C2-N3 und C6-N1 entstehen kann.

Im Massenspektrum der Verbindung **52b** spielt dieses Kation mit 11 % eine untergeordnete Rolle. Den Basispeak hingegen löst das Fragment $[\text{PhCNH}^+]$ aus. Der Molekülionenpeak der Massenzahl $m/z = 394$ wird äußerst schwach registriert (0.03 %). Das liegt daran, daß unter den Gegebenheiten der Messung sofort der *tert.*-Butylrest abgespalten wird. Demzufolge beobachtet man ein intensitätsstarkes Signal für $[\text{M}^+ - \text{tBu}]$.

Im Falle von **52c** bildet dieses Kation sogar den Basispeak. Auch hier kann der Molekülionenpeak nicht wahrgenommen werden. Neben dem *tert.*-Butylrest wird ebenfalls der Cyclopentylrest abgespalten, wie ein Peak bei $m/z = 214$ beweist. Mit 42 %-iger Intensität mißt man das Fragment $[\text{PhCNH}^+]$.

D.1.4 Kristallstrukturanalyse des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **52a**

Das Tetraphenyl-1,2-dihydrotriazin **52a** kristallisiert in der monoclinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 13.237(2) \text{ \AA}$, $b = 10.746(1) \text{ \AA}$, $c = 14.905(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 110.63(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten und die berechnete Dichte beträgt 1.297 g/cm^3 . Ausgewählte Strukturdaten der Verbindung können Tab. 10 entnommen werden. Für die folgende Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten.

Abb. 36 zeigt, daß die Atome N3, C4, N5, C6 sowie N1 annähernd planar angeordnet sind. Einzig das quartäre Kohlenstoffatom C2 steht aufgrund seiner sp^3 -Hybridisierung oberhalb der Ebene, wie die Diederwinkel $\Theta(\text{N1-C2-N3-C4}) = 42.75^\circ$ und $\Theta(\text{C6-N1-C2-N3}) = -34.83^\circ$ belegen.

Der Phenylring an C6 nimmt eine *periplanare* Stellung bezüglich der benachbarten Imin-doppelbindung $\text{C6}=\text{N1}$ ein ($\Theta(\text{N1-C6-C61-C66}) = -15.47^\circ$). Auf diese Weise wird ein gewisses Maß an π -Konjugation ermöglicht. Im Vergleich hierzu ist der Diederwinkel

$\angle(N5-C4-C41-C46)$ mit -33.80° etwas kleiner, was zu einer Verdrillung bezüglich der Iminbindung $C4=N5$ führt. Die Stellung der Substituenten an $C2$ sowie $N3$ wird hauptsächlich von sterischen Effekten geprägt. Sie sind noch stärker verdrillt angeordnet.

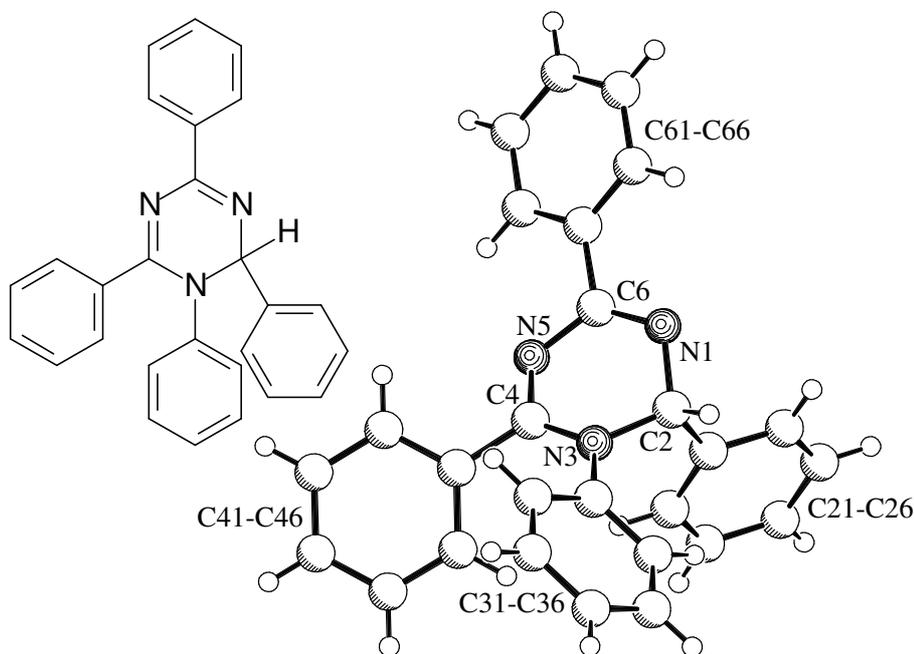


Abb. 36: Kristallstrukturanalyse des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **52a**

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **52a**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|------------|--------------------|-----------|--------------------|--------|
| N1-C2 | 1.4632(12) | N1-C2-N3 | 110.63(8) | N1-C2-N3-C4 | 42.75 |
| C2-N3 | 1.4795(12) | C2-N3-C4 | 115.58(8) | C2-N3-C4-N5 | -19.83 |
| N3-C4 | 1.3642(13) | N3-C4-N5 | 121.79(9) | N3-C4-N5-C6 | -11.42 |
| C4-N5 | 1.3058(12) | C4-N5-C6 | 115.42(8) | C4-N5-C6-N1 | 20.36 |
| N5-C6 | 1.3943(13) | N5-C6-N1 | 126.65(9) | N5-C6-N1-C2 | 4.97 |
| C6-N1 | 1.2878(13) | C6-N1-C2 | 114.29(8) | C6-N1-C2-N3 | -34.83 |
| | | N1-C2-C21 | 109.31(8) | N1-C2-C21-C22 | 61.62 |
| | | C2-N3-C31 | 118.85(8) | C2-N3-C31-C36 | -40.04 |
| | | N3-C4-C41 | 121.18(8) | N5-C4-C41-C46 | -33.80 |
| | | N5-C6-C61 | 114.36(9) | N1-C6-C61-C66 | -15.47 |

Die Bindungslängen innerhalb des Dihydrotriazinringes zeichnen sich durch deutliche Unterschiede aus. Während die Doppelbindung zwischen N1 und C6 mit 1.2878 Å im Bereich der durchschnittlichen Bindungslänge in $C_{arom.}-C=N-C$ -Systemen (1.279 Å)^[44] liegt, fällt der Abstand zwischen C4 und N5 mit 1.3058 Å etwas größer aus. Die Länge isolierter C-N-Einfachbindungen beträgt üblicherweise circa 1.465 Å.^[44] Diesem Wert genügen die Distanzen zwischen N1 und C2 sowie C2 und N3. Demgegenüber sind sowohl die N3-C4- mit 1.3642 Å als auch die N5-C6- Einfachbindung mit 1.3943 Å deutlich verkürzt. Aufgrund von Wechselwirkungen mit den benachbarten Imindoppelbindungen nehmen die Atome Abstände an, die etwa den C-N-Distanzen in Amiden entsprechen (1.38 Å)^[49].

Sämtliche Bindungswinkel der Verbindung **52a** liegen im erwarteten Bereich von 120°, was dem idealen sp^2 -Hybridwinkel entspricht. Einzige Ausnahme bildet das quartäre Kohlenstoffatom C2, das wegen seiner sp^3 -Hybridisierung Werte nahe des Tetraederwinkels von 109° bevorzugt.

D.2 Kondensation mit Ketonen

D.2.1 Überblick

Wie im Abschnitt D.1.2 beschrieben, können die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit Ketonen umgesetzt werden. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Triazapentadiens erhält man entweder 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **53** oder 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene **54**.

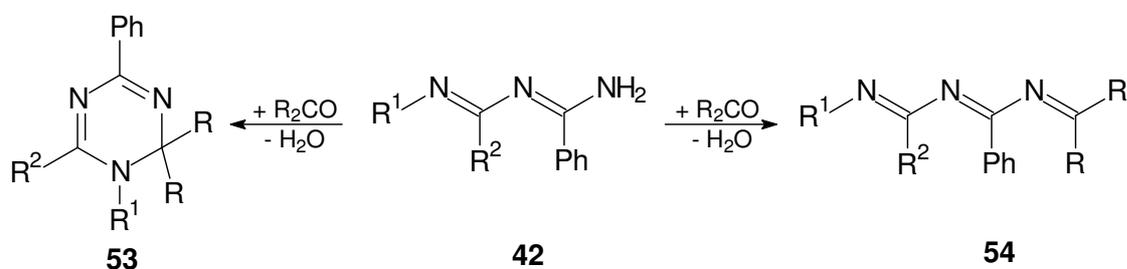


Abb. 37: Produkte bei der Reaktion von Triazapentadienen **42** mit Ketonen

Auch das Keton übt einen gewissen Einfluß auf die Struktur des Produktes aus. Sterisch anspruchsvolle Ketone bilden bei geeignetem Edukt sowohl im Kristall als auch in Lösung ausschließlich das kettenförmige Triazahexatrien **54**. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei Verwendung aromatischer Ketone im festen Zustand das offenkettige Produkt, während sich in Lösung eine Ring-Ketten-Tautomerie einstellt.

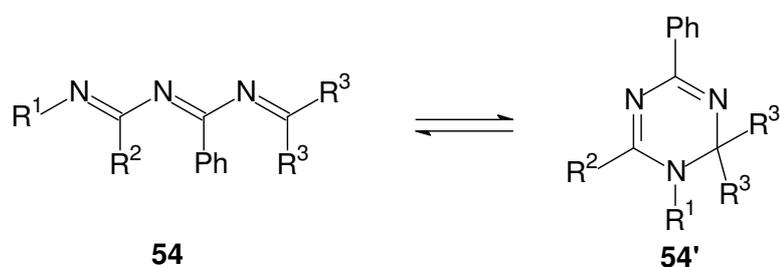


Abb. 38: Ring-Ketten-Tautomerie bei 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trienen **54**

D.2.2 Ring-Ketten-Tautomerie – ein Literaturüberblick

Ring-Ketten-Tautomerien sind literaturbekannt, gut untersucht, und werden von zahlreichen Faktoren beeinflusst:^[50]

- elektronische und sterische Effekte der Substituenten an den Reaktionszentren,
- Struktur der Molekülkette,
- Substituenten an der Kette,
- intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen,
- Lösungsmittel,
- Temperatur,
- Aggregatzustand.

Für die Ring-Ketten-Tautomerie von *N*-(Aminoethyl)-hydrazonen **55a** bzw. *N*-(Aminoacyl)-hydrazonen **55b** sind die Auswirkungen dieser Parameter weitgehend bekannt.^[50d] Die dabei gewonnenen Erkenntnisse lassen sich jedoch nicht auf beliebige Ring-Ketten-Tautomerien übertragen, denn in einigen Fällen werden auch gegenläufige Effekte festgestellt.

Eine solche Valenzisomerisierung liegt auch zwischen den 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trienen **54** und den 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinen **54'** vor.

M. Buhmann beobachtete dieses Phänomen bereits bei 1-Oxa-3,5-diazahexa-1,3,5-trienen **60**, die oftmals im Gleichgewicht mit den entsprechenden Oxadiazinen **61** vorliegen.^[7a,51] Er stellte intensive Studien zu Substituenteneinflüssen an und kam zu dem Ergebnis, daß die Substituenten R^3 und R^4 entlang der Hexatrienkette geringen Einfluß ausüben. Im Gegensatz hierzu prägen die Reste R^1 und R^2 am Kohlenstoffatom C6 die Struktur des Produktes enorm. Eine Diphenyl-Substitution begünstigt prinzipiell die Oxadiazahexatrienstruktur. Ersetzt man einen der Phenylringe durch einen sterisch anspruchsvollen *tert.*-Butylrest, so registriert man ausschließlich das Oxadiazin. Offenbar spielen konjugative Effekte eine wesentliche Rolle bei der Produktverteilung, sterische hingegen besitzen eine untergeordnete Bedeutung.

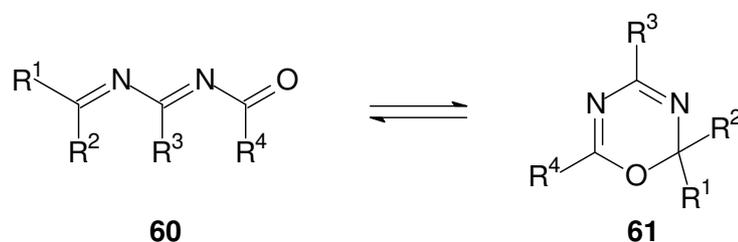


Abb. 41: Valenzisomerisierung von 1-Oxa-3,5-diazahexa-1,3,5-trienen **60** zu 1,3,5-Oxadiazinen **61**

O. Maier fand eine ähnliche Valenzisomerisierung bei einem alkoxy-substituierten 1-Thia-3,5-diazahexatrien **62**.^[52] Im Rahmen von Tieftemperatur-NMR-Experimenten beobachtete er allerdings kein Gleichgewicht zwischen einer offenkettigen und einer cyclischen Struktur, sondern er fand zwei Signalsätze, die cyclischen Isomeren zuzuordnen waren. Dabei handelte es sich um Diastereomere **63** des Thiadiazins.

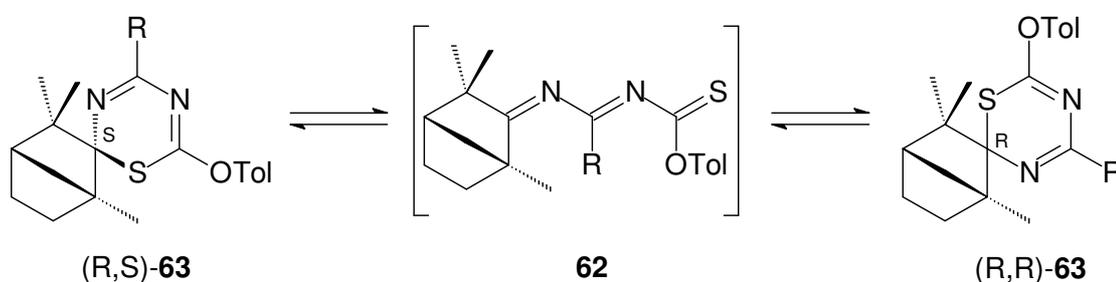
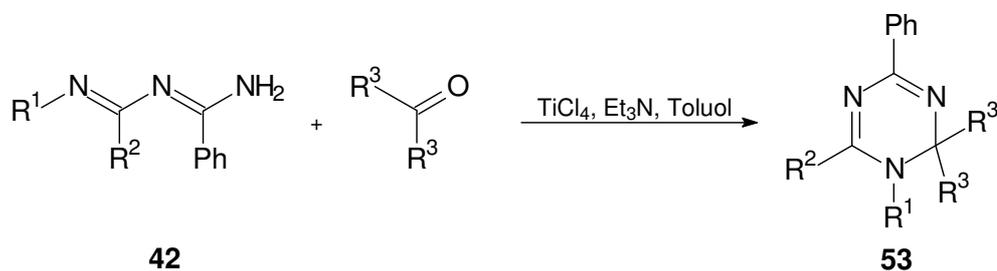


Abb. 42: Valenzisomere des 1-Thia-3,5-diazahexatriens **63**

D.2.3 Umsetzungen der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene 42a, d

Ziel der Kondensation der Triazapentadiene mit Ketonen ist die Synthese von 1,3,5-Triaza-hexa-1,3,5-trienen, einer bislang unbekanntenen Stoffklasse. Um eine eventuelle Cyclisierung zu 1,2-Dihydrotriazinderivaten - wie bereits bei der Kondensation mit Aldehyden (vgl. D.1) beobachtet - zu vermeiden, wird 2-Adamantanon als sterisch sehr anspruchsvolles, aliphatisches Keton ausgewählt. Der voluminöse Kohlenwasserstoffrest sollte das Kohlenstoffatom C6 der Triazahexatrienkette derart sterisch abschirmen, daß eine Elektrocyclisierung zwischen den Kettenenden deutlich erschwert wird. Als weiteres Reagenz wird 9-Fluorenol als Vertreter aromatischer Ketone ausgewählt.

Die Durchführung der Kondensationsreaktion erfolgt gemäß der in D.1.2 beschriebenen Vorschrift. Nach der säulenchromatographischen Trennung der Rohprodukte werden jedoch keine 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene isoliert, sondern - wie bei der Reaktion der Triazapentadiene mit Aldehyden - 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine, die cyclischen Tautomere der offenkettigen Produkte.



Tab. 11: Darstellung der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine 53

| Verbindung | R ¹ | R ² | R ³ | Ausbeute |
|------------|----------------|---------------------|----------------|----------|
| 53a | Phenyl | Phenyl | Adamantan-2-yl | 25 % |
| 53b | Phenyl | <i>tert.</i> -Butyl | Adamantan-2-yl | 29 % |
| 53c | Phenyl | <i>tert.</i> -Butyl | Fluoren-9-yl | 6 % |

D.2.3.1 Spektroskopische Eigenschaften der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **53**

Die 1,2-Dihydrotriazine **53** können anhand ihrer ^{13}C NMR-Spektren eindeutig charakterisiert werden. Typisch ist das Signal des quartären Ringkohlenstoffatoms, das eine chemische Verschiebung von 78.0 (**53a, b**) bzw. 86.0 ppm (**53c**) besitzt. Im Intervall von 158.8 bis 176.5 ppm beobachtet man jeweils zwei Signale der iminischen Kohlenstoffatome des Heterocyclus.

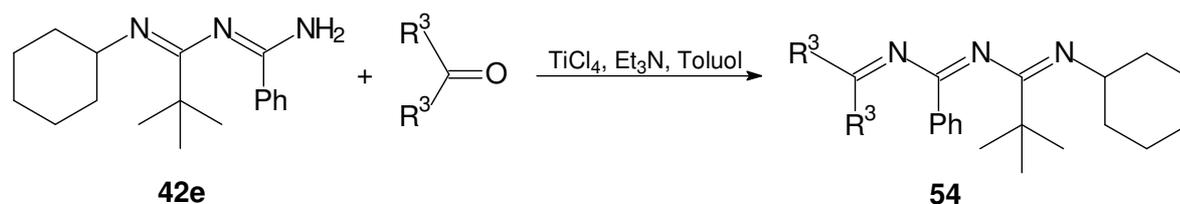
Die ^1H NMR- sowie die IR-Spektren der Verbindungen **53a–c** sind denen der im vorherigen Kapitel beschriebenen 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine sehr ähnlich, weshalb auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet wird.

In der Elektronenstoßionisationsmassenspektrometrie zeichnen sich die 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **53** gegenüber den Derivaten **52** durch eine größere Stabilität aus. Das verdeutlicht die stets hohe Intensität des Molekülionenpeaks. Die genauen Zerfallsmuster der einzelnen Verbindungen können dem Experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden (vgl H.5).

D.2.4 Umsetzungen des 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **42e**

Gemäß der in Kapitel D.1.2 beschriebenen Vorschrift wird das Triazapentadien **42e**, das nicht wie die zuvor eingesetzten Edukte *N*-phenyl-substituiert ist, sondern am endständigen Iminstickstoffatom einen Cyclohexylrest trägt, mit 2-Adamantanon, 9-Fluorenon sowie Benzophenon umgesetzt.

Dieser Unterschied im Substitutionsmuster des Substrates bewirkt eine veränderte Produktbildung. Es werden keine Dihydrotriazine **53** gebildet. Stattdessen erhält man nach der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes die in Tab. 12 aufgeführten 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene **54** als Feststoffe.



Tab. 12: Darstellung der 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene **54**

| Verbindung | R ³ | Ausbeute |
|------------|--------------------|----------|
| 54a | Adamantan-2-yliden | 38 % |
| 54b | Fluoren-9-yliden | 23 % |
| 54c | Phenyl | 15 % |

D.2.4.1 Spektroskopische Eigenschaften der 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene **54a-c**

¹³C NMR-Spektroskopie

Im Gegensatz zum ¹³C NMR-Spektrum von **54a** zeigen die Spektren der Verbindungen **54b** und **c** einen doppelten Signalsatz. Da bei chemischen Verschiebungen zwischen 75 und 100 ppm jeweils ein Peak beobachtet wird, der einem quartären Ringkohlenstoffatom zuzuordnen ist, liegt offenbar ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der offenkettigen Triazahexatrien- und der cyclischen Dihydrotriazinstruktur vor. Im Einklang dazu steht, daß im Bereich der Signale für die amidinischen Kohlenstoffatome fünf Resonanzen beobachtet werden.

Im folgenden werden exemplarisch die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **54c** vorgestellt. Die Zuordnung der Signale gelingt mit ghmbc-Spektren, die Fernkopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufzeigen.

Der entscheidende Peak, der beweist, daß in der Lösung der Verbindung **54c** in deuteriertem Tetrahydrofuran das cyclische Dihydrotriazin **54c'** vorliegt, ist der bei 80.3 ppm. Er wird von dem quartären Kohlenstoffatom C3' des Heterocyclus hervorgerufen. Dessen amidinischen Kohlenstoffatome verursachen Signale bei 179.6 ppm (C1') sowie 162.3 ppm (C2'). Gegenüber den entsprechenden Peaks des Triazahexatriens **54c** sind sie deutlich tieffeldverschoben, denn die chemische Verschiebung von C1 beträgt 167.9 ppm und die von C2

156.8 ppm. Ein Vergleich der Daten zeigt außerdem, daß die kleineren ppm-Werte bei aromatischer Substitution, die höheren Werte hingegen bei aliphatischer Substitution erhalten werden (vgl. Tab. 13).

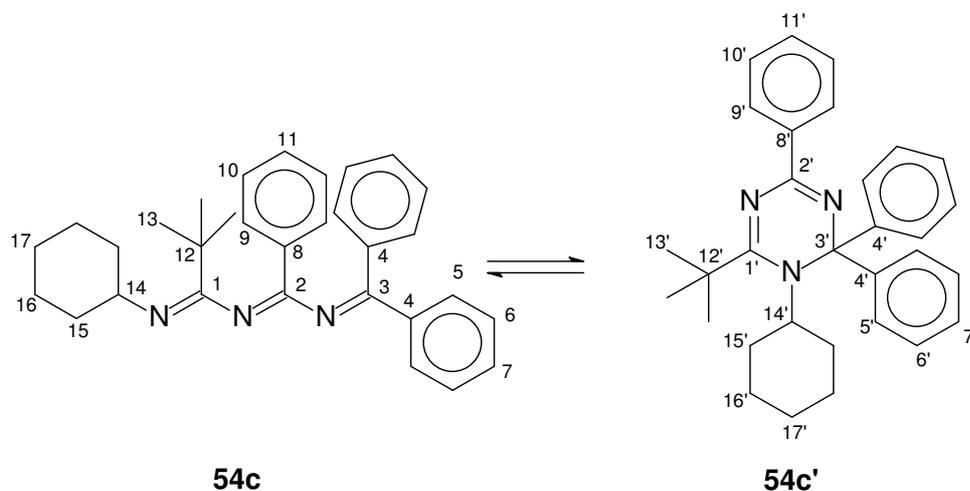
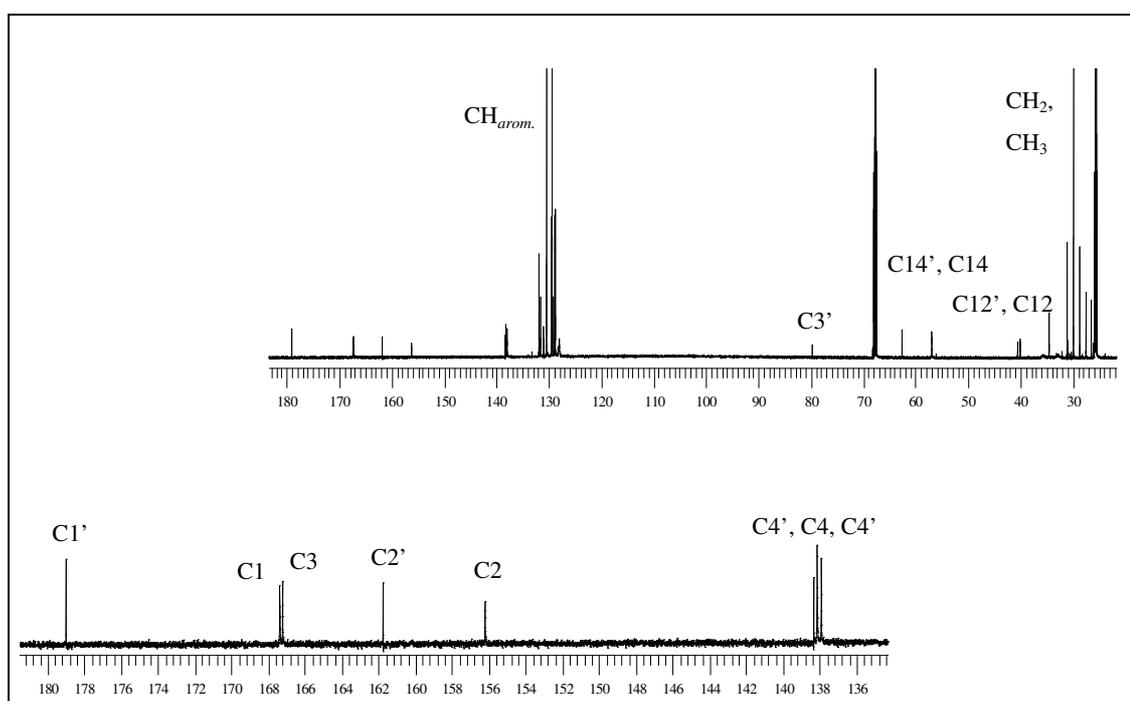


Abb. 43: Ring-Ketten-Tautomerie von **54c**



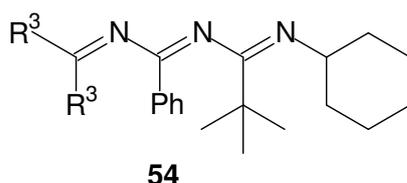
Das Signal des dritten amidinischen Kohlenstoffatoms C3 der Kettenstruktur wird bei 167.8 ppm fast von dem des Kohlenstoffatoms C1 überlagert.

Drei Peaks bei 138.5, 138.7 sowie 138.9 ppm rühren von den Resonanzen der *ipso*-Kohlenstoffatome C4 bzw. C4'. Aufgrund der strukturellen Flexibilität der Oligonitrile kann angenommen werden, daß die beiden mit C4 bezeichneten Kohlenstoffatome magnetisch

äquivalent sind. Andererseits ist davon auszugehen, daß die beiden Atome C4' der cyclischen Form aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Orientierung der Phenylringe in ihrer magnetischen Umgebung variieren. Daraus resultieren zwei Signale, die allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die beiden übrigen *ipso*-Kohlenstoffatome C8 bzw. C8' absorbieren bei 132.1 ppm und 131.6 ppm.

Bei 30.4 ppm mißt man das intensitätsstarke Singulett der Methylgruppen an C13 des *tert.*-Butylrestes. Das entsprechende Signal des Dihydrotriazins besitzt eine chemische Verschiebung von 31.6 ppm. Die Peaks der quartären Kohlenstoffe C12 bzw. C12' dieses Substituenten erscheinen bei 40.6 und 41.1 ppm.

Die einzelnen Resonanzen der CH₂-Einheiten der Cyclohexylringe, die im üblichen Bereich registriert werden, können nicht eindeutig zugeordnet werden. Einzig sein tertiäres Kohlenstoffatom C14' ist markant. Wie zuvor beim *tert.*-Butylrest beobachtet, weist auch hier das Signal des Dihydrotriazins einen geringfügigen Tieffeldshift auf. Während die chemische Verschiebung des Peaks von C14 57.5 ppm beträgt, absorbiert C14' bei 63.1 ppm.



Tab. 13: ¹³C NMR-Signale der Triazahexatriene **54b**, **c** sowie der cyclischen Tautomere **54b'**, **c'**

| C-Atom | 54b | 54b' | 54c | 54c' |
|----------------------|------------------|-------------|------------|-------------|
| 1 | 168.3 ppm | 171.9 ppm | 167.9 ppm | 179.6 ppm |
| 2 | 156.3 ppm | 159.9 ppm | 156.8 ppm | 162.3 ppm |
| 3 | 161.9 ppm | 83.3 ppm | 167.8 ppm | 80.3 ppm |
| R³ | Fluoren-9-yliden | | Phenyl | |

Das ¹³C Kernresonanzspektrum der Verbindung **54b** in deuteriertem Chloroform fällt ähnlich aus. Die Signallagen der am Gleichgewicht beteiligten Valenzisomere sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Die Numerierung der Atome erfolgt analog zu **54c**. Bei **54a** liegt in Lösung ausschließlich das offenkettige Tautomer vor. Eine eindeutige Zuordnung der drei Signale für die iminischen Kohlenstoffatome zwischen 155.7 und 181.5 ppm gelingt ohne zweidimensionale NMR-Experimente nicht.

¹H NMR-Spektroskopie

Auch die protonenresonanzspektroskopischen Eigenschaften werden anhand des Derivates **54c** erläutert. Im Einklang mit von *M. Buhmann* gewonnenen Erkenntnissen zu 1,3,5-Oxadiazinen^[7a,51] erfahren die *ortho*-Protonen H9' des Dihydrotriazins gegenüber denen des Triazahexatriens einen deutlichen Tieffeldshift. Die mit H9 bezeichneten Wasserstoffatome der Kettenstruktur verursachen ein Multiplett einer chemischen Verschiebung von 7.77-7.78 ppm. Das Integral dieses Signals entspricht zwei Protonen. Demgegenüber fällt das Multiplett der Atome H9' zwischen 8.35 und 8.37 ppm deutlich schwächer aus. Sein Integral korreliert mit 0.8 Protonen. Hier zeigt sich, daß das Gleichgewicht der Ring-Ketten-Tautomerie von **54c** auf der Seite des kettenförmigen Triazahexatriens liegt.

Dieses Verhältnis von offenkettigem zu cyclischem Tautomer spiegelt sich auch in der Intensitätsverteilung der Methinprotonen der Cyclohexylreste wider. Während H14' als Multiplett von 3.44 bis 3.49 ppm mit einem Integral von 0.4 absorbiert, erscheint H14 als breites Signal mit einem Integral von 1.0 bei 2.77 ppm. Wie zuvor bei den *ortho*-Protonen H9 bzw. H9' so zeigt sich auch hier der Tieffeldshift der Signale des Dihydrotriazins gegenüber denen des Triazahexatriens. Diese Tendenz beobachtet man weiterhin bei den chemischen Verschiebungen der *tert.*-Butylsubstituenten (1.46 ppm, H13'/1.01 ppm, H13).

In der Einführung zu diesem Kapitel (vgl. D.2.1) wurde darauf hingewiesen, daß die Gleichgewichtslage von Ring-Ketten-Tautomerien oftmals von der Temperatur abhängig ist. Um zu überprüfen, ob das auch für das Gleichgewicht zwischen Triazahexatrien **54c** und dem valenzisomeren Dihydrotriazin gilt, wurden zunächst in deuteriertem Tetrahydrofuran Protonenspektren im Temperaturintervall zwischen 193 und 328 K aufgenommen (vgl. Abb. 45).

Bei erhöhter Temperatur sind die Signalsätze des Dihydrotriazins sowie des Triazahexatriens klar zu erkennen. Unterhalb von 253 K beobachtet man im Bereich der aromatischen Absorptionen allerdings die Entstehung weiterer Signale. Möglicherweise werden diese von unterschiedlichen Rotameren des Triazahexatriens hervorgerufen, wenn die Drehungen um die jeweiligen Bindungen bei niedrigen Temperaturen einfrieren. Parallel zum Auftreten der neuen Signale verliert das Multiplett der *ortho*-Protonen H9 auffallend an Schärfe. Des weiteren verbreitert sich das intensive Singulett der Methylprotonen H13 der *tert.*-Butylgruppe. Auch das Methinproton H14 des Cyclohexylrestes des Triazahexatriens verliert mit fallender Temperatur deutlich an Schärfe. Bei 328 K ist es klar als Septett zu erkennen, bei Raumtemperatur nur noch als breites Signal, und bei 233 K ist es nicht mehr sichtbar.

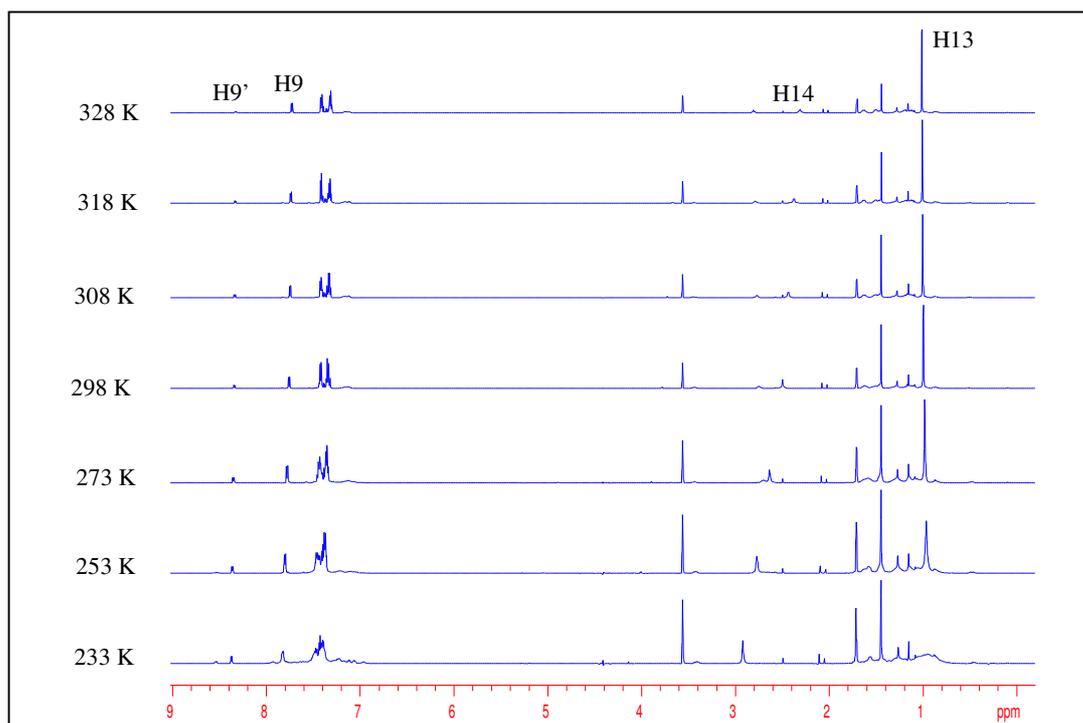


Abb. 45: Temperaturabhängige ^1H NMR-Spektren von **54c** bzw. **54c'**

Anhand der Integralverhältnisse der Multipletts der mit H9 und H9' bezeichneten *ortho*-Protonen können Aussagen über die Gleichgewichtslage der Valenziomerisierung zwischen Triazahexatrien und Dihydrotriazin getroffen werden. Beträgt der Quotient K der Integrale der Signale des Cyclus und der Kette eins, sind beide Tautomere zu gleichen Teilen vorhanden. Je kleiner die Werte werden, desto größer ist der Anteil des offenkettigen Produktes. Selbstverständlich sind aufgrund der Meßungenauigkeiten keine quantitativen Aussagen möglich, aber dennoch lassen sich Tendenzen erkennen.

Wie Tab. 14 zu entnehmen ist, haben tiefe Temperaturen fast keinen Einfluß auf die Gleichgewichtslage. Das Tautomerenverhältnis K beträgt annähernd konstant 0.4, d. h. das Gleichgewicht liegt auf Seiten des Triazahexatriens. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur verstärkten Bildung des kettenförmigen Produktes, wie der Wert von 0.2 verdeutlicht.

Oftmals beeinflusst auch die Polarität des Lösungsmittels die Gleichgewichtslage einer Ring-Ketten-Tautomerie. Daher wurde neben den Protonenspektren in deuteriertem Tetrahydrofuran als unpolarem Solvens eines bei Raumtemperatur in deuteriertem Aceton als polarerer Variante aufgenommen. Leider gestattete es die Löslichkeit der Verbindung **54c** nicht, größere Unterschiede in den Polaritäten zu wählen.

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale von **54c** unterscheiden sich in Aceton geringfügig von den in Tetrahydrofuran ermittelten Werten.

Das wie zuvor berechnete Tautomerenverhältnis K beträgt 0.5. Damit liegt es über dem Wert, der bei Verwendung von Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhalten wird. Offenbar begünstigt eine zunehmende Polarität des Solvens geringfügig die Entstehung des cyclischen Produktes.

Tab. 14: Tautomerenverhältnis von **54c'** zu **54c** in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel

| Lösungsmittel | Temperatur | $K_{(\text{Cycl./Kette})}$ |
|-----------------------|------------|----------------------------|
| THF-d ₈ | 233 K | 0.4 |
| | 253 K | 0.4 |
| | 273 K | 0.4 |
| | 298 K | 0.4 |
| | 308 K | 0.3 |
| | 318 K | 0.3 |
| | 328 K | 0.2 |
| Aceton-d ₆ | 298 K | 0.5 |

Insgesamt haben die protonenspektroskopischen Untersuchungen gezeigt, daß die Valenzisomerisierung zwischen dem Triazahexatrien **54c** sowie dem Dihydrotriazin **54c'** in gewissem Maße sowohl von der Temperatur als auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Die Mengenverhältnisse beider Tautomere lassen Tendenzen erkennen, es gelingt so jedoch nicht, das Gleichgewicht vollständig auf eine Seite zu verlagern.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie der Verbindungen **54a-c** erlaubt keine Aussage darüber, ob Dihydrotriazin- oder Triazahexatrienderivate vorliegen. Die für beide Verbindungsklassen typischen Banden sind die der C=N-Streckschwingungen, die sich bei Wellenzahlen zwischen 1600 und 1700 cm⁻¹ teilweise mit den aromatischen C=C-Absorptionen überlagern.

Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum der Verbindungen **54a-c** sind die Molekülionenpeaks in unterschiedlichen Intensitäten zu finden. Die einzelnen Zerfallsmuster unterscheiden sich voneinander und können dem Experimentellen Teil dieser Arbeit entnommen werden (vgl. H.5).

D.2.4.2 Kristallstrukturanalyse von **54a**

Durch Kristallisation aus Chloroform und *n*-Pentan bzw. Diethylether und *n*-Pentan bilden die Verbindungen **54a** und **b** Einkristalle. Mittels Röntgenstrukturanalyse können so die Molekülstrukturen im festen Zustand ermittelt werden.

Von **54c** wurden leider keine Einkristalle erhalten. Deshalb kann dessen Konstitution im Festkörper nicht definitiv bestimmt werden. Allerdings legen zahlreiche Analogien der Verbindungen **54b, c** z. B. in der NMR-Spektroskopie nahe, daß beide Spezies im Kristall als offenkettiges Triazahexatrien vorliegen.

Im folgenden wird exemplarisch die Kristallstruktur von **54a** analysiert. Das Grundgerüst von **54b** ist analog zu dem von **54a** aufgebaut. Diese auffallende strukturelle Ähnlichkeit zwischen beiden Verbindungen ist bemerkenswert, denn der Adamantanrest in **54a** und der Fluorenrest in **54b** unterscheiden sich deutlich in ihrem sterischen Anspruch. Aufgrund dessen wäre es durchaus denkbar gewesen, daß sich beide Triazahexatrienkettens räumlich anders anordnen. In einem folgenden Kapitel (vgl. D.5.3.2) wird gezeigt, daß oftmals schon wesentlich geringere Änderungen im Substitutionsmuster ausreichen, um deutliche Strukturänderungen hervorzurufen. Auf die Beschreibung der Kristallstruktur von **54b** wird an dieser Stelle verzichtet. Sie kann im Anhang nachgeschlagen werden (vgl. I.5).

Die Verbindung **54a** kristallisiert in der monoclinen Raumgruppe $P2_1$ ($a = 10.937(1) \text{ \AA}$, $b = 11.182(2) \text{ \AA}$, $c = 20.010(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 90.91(1)^\circ$), wobei eine asymmetrische Einheit zwei spiegelbildlich aufgebaute Moleküle enthält. Mit einer berechneten Dichte von 1.134g/cm^3 sind in jeder Elementarzelle vier Formeleinheiten enthalten. Für die folgende Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Tab. 15 können ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel entnommen werden.

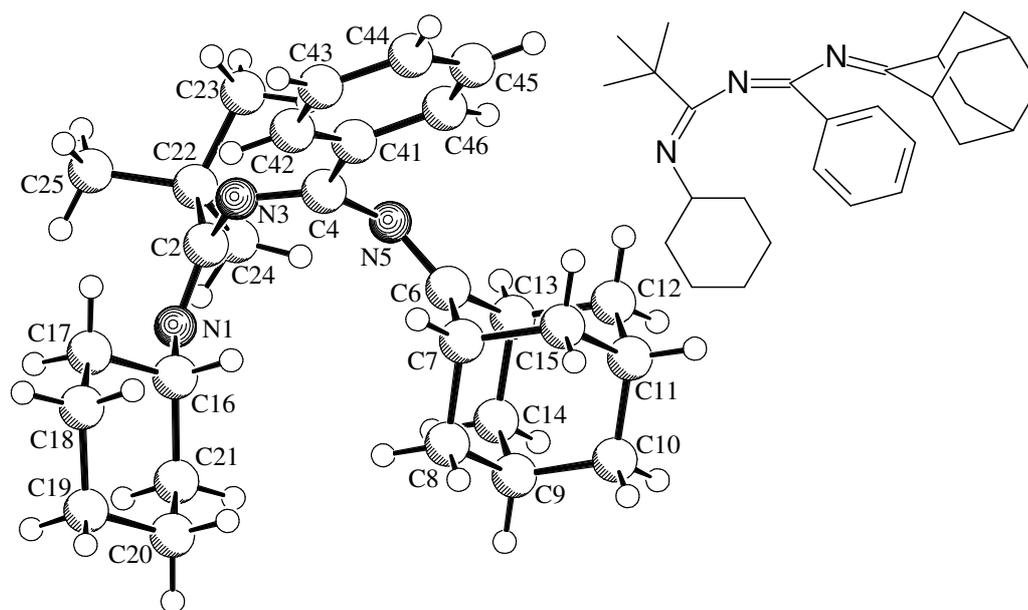


Abb. 46: Kristallstruktur des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens **54a**

Tab. 15: Ausgewählte Strukturdaten der Verbindung **54a**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|---------|
| N1-C2 | 1.268(7) | N1-C2-N3 | 124.0(5) | N1-C2-N3-C4 | 100.84 |
| C2-N3 | 1.410(6) | C2-N3-C4 | 120.6(4) | C2-N3-C4-N5 | 5.55 |
| N3-C4 | 1.280(6) | N3-C4-N5 | 119.9(4) | N3-C4-N5-C6 | -116.62 |
| C4-N5 | 1.418(6) | C4-N5-C6 | 123.6(5) | C16-N1-C2-N3 | -1.96 |
| N5-C6 | 1.286(7) | N5-C6-C7 | 127.8(5) | N3-C4-C41-C42 | 21.40 |
| N1-C16 | 1.456(7) | C2-N1-C16 | 117.8(4) | | |
| | | N1-C2-C22 | 118.4(5) | | |
| | | N3-C4-C41 | 119.4(4) | | |

Ein Molekül der Verbindung **54a** besitzt, wie der Diederwinkel $\Theta(\text{C2-N3-C4-N5})$ von 5.55° zeigt, eine planare zentrale Einheit mit *Z*-konfigurierter Iminbindung zwischen N3 und C4. Der Phenylring an C4 befindet sich hierzu in periplanarer Stellung, was ein gewisses Maß an $\pi\pi$ -Konjugation zwischen beiden ermöglicht. Die Imineinheiten an beiden Kettenenden sind nahezu orthogonal bezüglich der von C2-N3-C4-N5 aufgespannten Ebene angeordnet

($\Theta(\text{N1-C2-N3-C4}) = 100.84^\circ$, $\Theta(\text{N3-C4-N5-C6}) = -116.62^\circ$). Wie die Doppelbindung $\text{N3}=\text{C4}$ so ist auch die zwischen N1 und C2 *Z*-konfiguriert.

Die Bindungslängen innerhalb des Triazahexatriensystems zeichnen sich durch ihre ausgesprochene Alternanz aus, was verdeutlicht, daß kein ausgeprägter Bindungslängenausgleich durch π - π -Wechselwirkungen stattfindet. In den Iminbindungen beträgt der Stickstoff-Kohlenstoffabstand zwischen 1.268 und 1.286 Å. Solche Werte sind typisch für $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen.^[44] Die C-N -Einfachbindungen mit 1.41 Å sprechen für n/π -Wechselwirkungen. Isolierte Einfachbindungen sind mit 1.46 Å deutlich länger.^[44]

Die relevanten Bindungswinkel in **54a** weisen keine Besonderheiten auf. Sie genügen weitgehend dem idealen sp^2 -Hybridwinkel von 120° .

D.2.5 Einfluß der Substituenten auf die Produktbildung

Die Kapitel D.2.3 und D.2.4 haben gezeigt, daß das *N*-cyclohexyl-substituierte Triazapentadien **42e** bei der Reaktion mit 2-Adamantanon das offenkettige 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien **54a** liefert, während bei der entsprechenden Kondensation der *N*-phenylsubstituierten Edukte **42a** und **d** die cyclischen 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine **53a** bzw. **b** gebildet werden. Der sterische Anspruch des *tert.*-Butylrestes am Kohlenstoffatom C2 bleibt ohne Auswirkungen, wie die Dihydrotriazinbildung von **42d** beweist.

Offensichtlich übt der aromatische Substituent am Stickstoffatom durch seine elektronischen Effekte einen massiven Einfluß auf die Produktbildung aus. Sterische Effekte des Adamantanrestes scheinen eine untergeordnete Rolle zu spielen, denn obwohl er sehr voluminös ist, gelingt im Falle von **53a** und **b** die Cyclisierung.

Auch induktive Effekte, die die Kinetik der Reaktion beeinflussen, können die Produktbildung nicht erklären, denn obwohl der Cyclohexylrest in **54a** durch seinen +I-Effekt die Nucleophilie am benachbarten Stickstoffatom und somit eigentlich auch die Cyclisierungstendenz erhöhen sollte, tritt keine Ringbildung auf. Auf der anderen Seite sollten die elektronischen Effekte des Phenylsubstituenten im Falle von **53a**, **b** die Nucleophilie am Stickstoffatom bzw. die Cyclisierungstendenz eigentlich erniedrigen.

Ein maßgeblicher Grund für die Produktbildung ist die Stabilität des jeweiligen Dihydrotriazins bzw. des Triazahexatriens. Hier gilt es, sterische aber auch elektronische Effekte - beispielsweise durch π/π - sowie n/π -Wechselwirkungen - einzubeziehen. Dies wird erst durch quantenchemische Berechnungen ermöglicht (vgl. hierzu E).

Die Kondensationsreaktionen von **42e** mit 9-Fluorenon und Benzophenon haben verdeutlicht, daß es keines sterisch anspruchsvollen, aliphatischen Ketons wie 2-Adamantanon bedarf, um 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene zu synthetisieren. Voraussetzung ist hingegen, daß das eingesetzte 1,3,5-Triazapenta-1,3-dien keinen Phenylring in 1-Position trägt. Die Substituenteneinflüsse des Ketons scheinen demnach gering zu sein. Zwar erniedrigen aromatische Reste offenbar die Aktivierungsbarriere der Valenzisomerisierung des Triazahexatriens zum Dihydrotriazin, so daß sich in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden einstellen kann, aber das liegt deutlich auf Seiten der offenkettigen Struktur. Im festen Zustand liegen **54b** und **c** als Triazahexatrien vor.

D.3 Acylierung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

D.3.1 Einführung

1,3,5-Triazapenta-1,3-diene können an ihrer freien Aminfunktion unter Einwirkung eines Säurechlorids acyliert werden. Das dabei gebildete Intermediat **64** lagert zu der Verbindung **65** um. Substanzen dieser Struktur können als aminosubstituierte 1-Oxa-3,5,7-diazahepta-1,3,5-triene bezeichnet werden oder aber auch als 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene (in Analogie zur Bezeichnung 1,3,5-Triazapentadiene anstelle von 4-Amino-1,3-diazabutadiene) und stellen somit push-pull-substituierte Derivate dar.

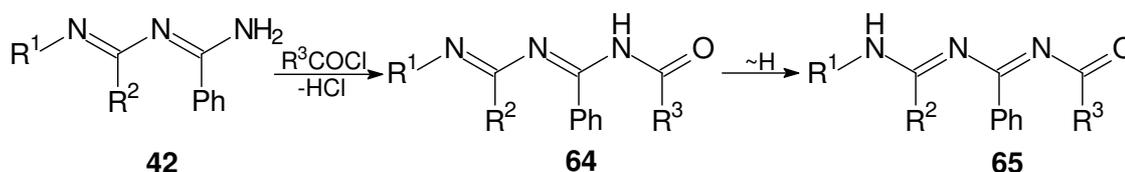


Abb. 47: Acylierung eines 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **42**

Eine systematische Synthese solcher Verbindungen wurde in der Literatur bislang nur von *Fuks et al.* durchgeführt.^[53] Ihnen gelingt die Darstellung verschiedener Derivate **67** durch die Ringöffnung von Triphenyl-1-oxa-3,5-diaziniumpentachlorostannat **66** mit vorwiegend primären, jedoch auch einem sekundären Amin. Im letzten Fall fällt die Ausbeute mit 19 % gering aus, ansonsten beträgt sie zwischen 50 und 78 %.

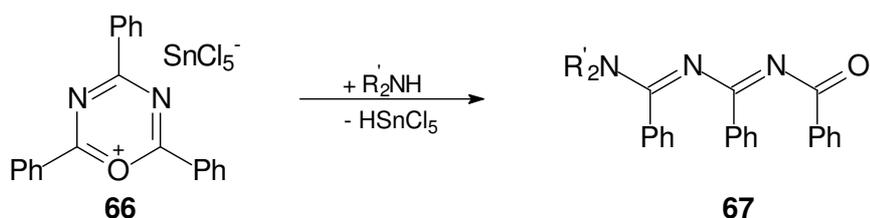


Abb. 48: Darstellung von 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trienen **67**

Citerio et al. stellten einige 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene **69** eher zufällig dar im Rahmen der Pyrolyse von 1-Acyl-4-amino-4,5-dihydroimidazolen **68**.^[54]

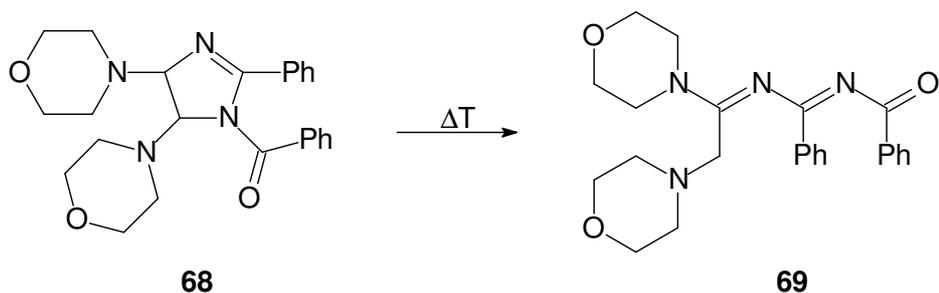


Abb. 49: Pyrolyse von 1-Acyl-4,5-diamino-4,5-dihydro-imidazolen **68**

Einen Syntheseweg, der einen Zugang zu 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen ohne zusätzliche funktionelle Gruppe ermöglicht, veröffentlichten *Bondavalli, Bruno* und *Schenone*.^[55] Sie setzen *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin **70** mit Säurechloriden um, wobei die Produkte **71** in guten Ausbeuten anfallen.

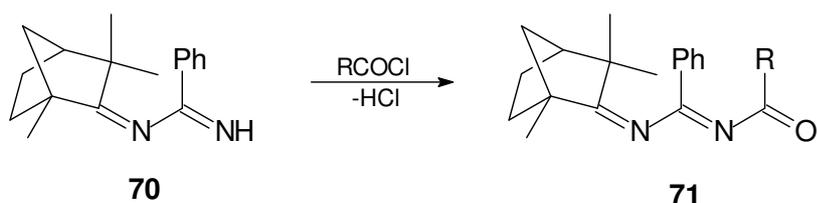


Abb. 50: Darstellung von 1-Oxa-3,5-diazahexa-1,3,5-trienen **71**

Dieselbe Substanzklasse wurde auch im eigenen Arbeitskreis von *M. Buhmann* auf unterschiedliche Weisen dargestellt.^[51] In diesem Zusammenhang beobachtete er bei Raumtemperatur in Lösung oftmals eine Ring-Ketten-Tautomerie zwischen der offenkettigen (**72**) sowie der isomeren Oxadiazinstruktur **73**, die sich NMR-spektroskopisch gut unterscheiden lassen.

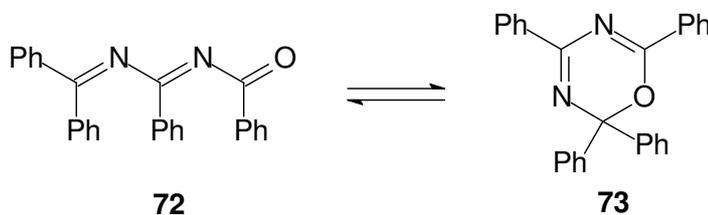


Abb. 51: Ring-Ketten-Tautomerie eines 1-Oxa-3,5-triazahexa-1,3,5-triens **72**

Derartige Phänomene treten bei der Acylierung der Triazapentadiene nicht auf, wie die Analyse der ^{13}C Kernresonanzspektren beweist (vgl D.3.3).

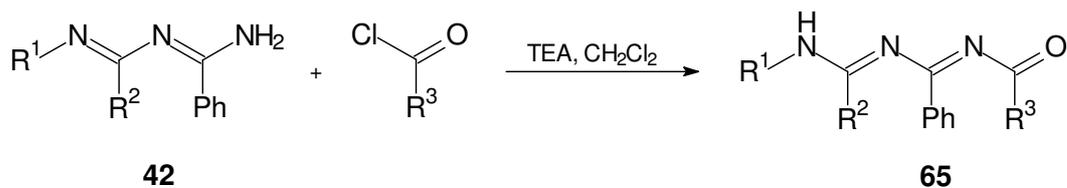
D.3.2 Darstellung der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene

Wie bereits in der Einführung erläutert, können die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene durch Reaktion mit Säurechloriden acyliert werden. Für die Durchführung stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Erstens könnte man dasselbe Verfahren nutzen, nach dem bereits die Carbonsäureamide gewonnen wurden: Das Edukt wird fein gemörsert in wäßriger Natronlauge suspendiert und mit dem Reagenz versetzt. Allerdings liefert diese Vorgehensweise schlechte Ausbeuten.

Derselbe Nachteil tritt auch bei der von *Katritzky* entwickelten Variante auf.^[56] Er synthetisierte *N*-Acyl-amidine aus Amidinhydrochloriden und Säurechloriden in einem Gemisch aus Aceton und wäßriger Natronlauge.

In beiden Fällen wird nur ein geringer Teil des Eduktes umgesetzt, wie NMR-Spektren belegen. Ursache hierfür ist die harzige Konsistenz des ungelösten Feststoffes im Reaktionsmedium und die daraus resultierende geringe Oberfläche der Ausgangssubstanz.

Daher wurden die Triazapentadiene zunächst in Dichlormethan gelöst. Dann wurde Triethylamin als Hilfsbase zugesetzt und anschließend unter Eiskühlung das Säurechlorid zugetropft. Auf diese Weise konnten aliphatisch bzw. aromatisch substituierte Triazapentadiene sowohl mit aromatischen als auch mit aliphatischen Säurechloriden zu 1-Oxa-3,5,7-triazaheptatrienen umgesetzt werden, wie Tab. 16 zu entnehmen ist.



Tab. 16: Darstellung der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene **65**

| Verbindung | R ¹ | R ² | R ³ | Ausbeute |
|------------|----------------|---------------------|---------------------|----------|
| 65a | Phenyl | Phenyl | 4-Methylphenyl | 46 % |
| 65b | Cyclopentyl | <i>tert.</i> -Butyl | 4-Methylphenyl | 67 % |
| 65c | Cyclopentyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>tert.</i> -Butyl | 56 % |

D.3.3 Spektroskopische Eigenschaften der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene

¹H NMR-Spektroskopie

Nur die in deuteriertem Dimethylsulfoxid aufgenommenen ¹H NMR-Spektren der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene **65a** und **c** lassen ein Signal für das Aminproton erkennen. Im Falle von **65a** erscheint es mit 9.98 ppm bei sehr tiefem Feld, das Spektrum von **65c**, das bei 100 °C aufgenommen wurde, zeigt ein breites Signal bei 6.32 ppm.

¹³C NMR-Spektroskopie

Aufschlußreicher als die ¹H NMR-Spektroskopie ist für die strukturelle Charakterisierung der 1-Oxa-3,5,7-triazaheptatriene die ¹³C NMR-Spektroskopie. In den ¹³C NMR-Spektren der Verbindungen **65a** – **c** sind keine Signale für quartäre Ringkohlenstoffatome etwaiger cyclischer Produkte zu finden.

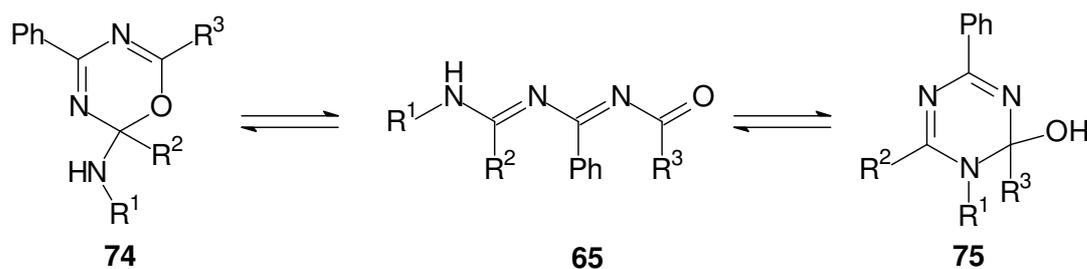


Abb. 52: Mögliche Ring-Ketten-Tautomerien eines 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triens **65**

In Übereinstimmung mit einer kettenförmigen Oxatriazaheptatrienstruktur beobachtet man in den Spektren der Substanzen **65a** und **b** je einen Peak um 179 ppm. Er wird von der Relaxation der Carbonylkohlenstoffatome hervorgerufen. Die Amidinischen hingegen besitzen eine geringere chemische Verschiebung von 162.3 bzw. 157.1/158.4 ppm.

Eine Sonderstellung nimmt **65c** ein, denn dessen ^{13}C -Spektrum läßt bei Raumtemperatur keinerlei Signale für C=O- oder C=N-Einheiten erkennen. Ursache hierfür sind offenbar dynamische Effekte des Systems. Führt man die Messung in Dimethylsulfoxid bei 100 °C durch, erscheinen jedoch scharfe Peaks bei 192.0 ppm (C=O) sowie bei 162.5 und 156.7 ppm (C=N).

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,6-triene **65** verursacht die N-H-Valenzschwingung eine starke Absorption im Wellenzahlenbereich von 3370 bis 3310 cm^{-1} . Bei Verbindung **65b** mißt man sogar zwei Banden, eine bei 3348 und die andere, weniger intensive bei 3329 cm^{-1} . Diese wird möglicherweise aufgrund von Wasserstoffbrücken unterschiedlich assoziierten Molekülen hervorgerufen. Das gilt ebenfalls für die breite Schulter bei 3220 cm^{-1} im Spektrum von **65a**.

Charakteristisch für 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene ist die Bande der Streckschwingungen der Carbonylfunktion sowie der C=N-Doppelbindungen. Sie überlagern sich bei Wellenzahlen von 1670 bis 1650 cm^{-1} und liegen damit im Bereich der C=O-Absorptionen der Säureamide, die bei 1670 bis 1630 cm^{-1} auftreten. Fast genauso intensiv sind die aromatischen C=C-Valenzschwingungen im Intervall zwischen 1620 und 1500 cm^{-1} .

Massenspektrometrie

Entsprechend ihrer Zerfallsmuster im Elektronenstoßionisationsmassenspektrum muß man zwischen den 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trienen **65a**, **b** sowie **65c** unterscheiden.

Das Spektrum der letzteren Verbindung ist sehr übersichtlich. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 355$ ist nur zu 1 % vertreten. Außer dem Basispeak, der durch die Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe zustande kommt, sowie zwei von den aliphatischen Substituenten hervorgerufenen Signalen sind keine weiteren nennenswerten vorhanden.

Die Derivate **65a**, und **b** hingegen werden an den Bindungen C2-N3, C4-N5 sowie N5=C6 gespalten. Der Basispeak wird in beiden Fällen vom Fragment $[\text{ToI}\text{CO}^+]$ hervorgerufen, das aus der α -Spaltung zwischen C2 und N3 resultiert. Während im Spektrum von **65a** der Molekülionenpeak mit 44 % verhältnismäßig intensiv ausfällt, ist er bei **65b** nur mit 9 % zu

messen. Zusätzlich beobachtet man hier jedoch ein Signal der Massenzahl $m/z = 306$, was auf den Bindungsbruch zwischen C6 und N7 zurückgeführt werden kann.

D.3.4 Kristallstrukturanalyse von 65a

Erst die röntgenographische Analyse eines Einkristalls der Verbindung **65a** beweist die Verschiebung des verbleibenden Aminprotons zum endständigen Stickstoffatom.

Das 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien **65a** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Aba_2 ($a = 24.460(1) \text{ \AA}$, $b = 19.060(1) \text{ \AA}$, $c = 9.791(1) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Eine Elementarzelle enthält acht Moleküle und die berechnete Dichte beträgt 1.215 g/cm^3 .

Für die Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel sind Tab. 17 zu entnehmen. Abb. 53 stellt die Struktur der Verbindung **65a** im Kristallgitter dar.

Besondere Betrachtung bei der Strukturanalyse verdient die räumliche Anordnung der Oxatriazaheptatrienkette. Auffällig ist, daß die Atome N4, C5, N6 sowie der Phenylring an N6 annähernd planar angeordnet sind. Dabei ist die Imindoppelbindung zwischen N4 und C5 *E*-konfiguriert, wie der Diederwinkel $\Theta(\text{C3-N4-C5-N6})$ von 172.91° zeigt. Daran schließt sich die Aminogruppe mit dem Phenylring *cisoid* an ($\Theta(\text{N4-C5-N6-C61}) = 7.19^\circ$).

Auf der anderen Seite ist die zweite Imineinheit (+)-*anti-klinal* bezüglich der Bindung C3-N4 verknüpft. Diese Doppelbindung zeichnet sich durch ihre *Z*-Konfiguration aus. Hinsichtlich der C1-N2-Einfachbindung nehmen sie und die Carbonylfunktion eine (-)-*gauche*-Konformation ein. Insgesamt kann die Oxatriazaheptatrienkette also beginnend beim Carbonylkohlenstoffatom als (-)-*gauche-Z-(+)-anti-klinal-E-s-cis*-Anordnung beschrieben werden.

Die aromatischen Substituenten an C2 sowie C3 sind *periplanar* zu den benachbarten Doppelbindungen angeordnet. Auf diese Weise wird eine $\pi\pi$ -Konjugation ermöglicht. Einzig der Phenylring an C5 ist verdrillt ($\Theta(\text{N4-C5-C51-C56}) = -49.47^\circ$).

Weiterhin zeichnet sich **65a** durch die Alternanz der Doppel- und Einfachbindungen aus. Hierbei weist die Doppelbindung der Carbonylfunktion mit 1.221 \AA den kürzesten Wert auf, der aber im erwarteten Bereich liegt.^[44] Auch die iminischen Doppelbindungen entsprechen mit 1.294 \AA bzw. 1.291 \AA den Normen.^[44] Die Bindungslängen der C-N-Einfachbindungen

liegen zwischen 1.363 Å (C5-N6) und 1.391 Å (C1-N2), was gut mit den Standardwerten von Amid-Einfachbindungen (1.38 Å)^[49] vergleichbar ist.

Die relevanten Bindungswinkel des Oxatriazaheptatriens genügen weitgehend dem idealen sp^2 -Hybridwinkel. Nur der von C5-N6-C61 eingeschlossene Winkel ist um 10° aufgeweitet.

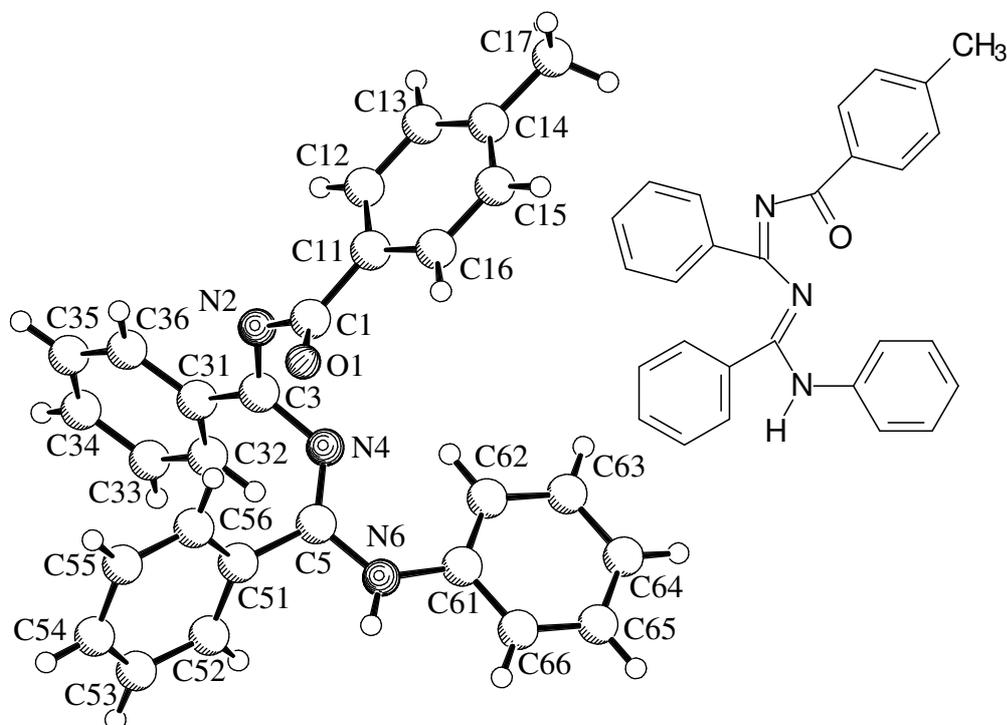


Abb. 53: Kristallstruktur von **65a** (Schakal-Plot)

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **65a**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|---------|
| O1-C1 | 1.221(4) | O1-C1-N2 | 121.6(3) | O1-C1-N2-C3 | -69.21 |
| C1-N2 | 1.391(4) | C1-N2-C3 | 121.1(3) | C1-N2-C3-N4 | -13.76 |
| N2-C3 | 1.294(4) | N2-C3-N4 | 121.2(3) | N2-C3-N4-C5 | 120.56 |
| C3-N4 | 1.388(4) | C3-N4-C5 | 123.4(3) | C3-N4-C5-N6 | 172.91 |
| N4-C5 | 1.291(4) | N4-C5-N6 | 121.3(3) | N4-C5-N6-C61 | 7.19 |
| C5-N6 | 1.363(4) | C5-N6-C61 | 130.2(3) | O1-C1-C11-C12 | -161.15 |
| | | O1-C1-C11 | 121.8(3) | N2-C3-C31-C36 | -15.58 |
| | | N2-C3-C31 | 118.5(3) | N4-C5-C51-C56 | -49.47 |
| | | N4-C5-C51 | 125.4(3) | C5-N6-C61-C62 | -8.43 |

D.3.5 Acylierung des tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens 45

D.3.5.1 Darstellung eines 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,4,6-triens

In Analogie zu den sekundären 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen können auch tertiäre Derivate durch Einwirkung eines Säurechlorids acyliert werden. Aufgrund der geringeren Reaktivität dieser Spezies werden jedoch drastischere Reaktionsbedingungen gewählt. Zunächst wird Verbindung **45** in trockenem Tetrahydrofuran gelöst vorgelegt und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium deprotoniert. Erst nach dieser Aktivierung wird das Säurechlorid zugesetzt.

Da die negative Ladung im Triazapentadienylanion entlang der Kette delokalisiert ist, könnte das Elektrophil prinzipiell an jedem der drei Stickstoffatome angreifen (vgl. Abb. 1). Tatsächlich wird nach wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Trennung nur ein Produkt isoliert.

Dabei handelt es sich massenspektrometrischen Daten zufolge um das Produkt des 5-Angriffes, d. h. das Säurechlorid hat am phenylsubstituierten Stickstoffatom des Anions angegriffen. Da das Produkt kein mobiles Proton mehr besitzt, erfolgt eine Konjugation der π -Elektronen über das freie Elektronenpaar des dreifach koordinierten Stickstoffatom des 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,4,6-triens **76**.

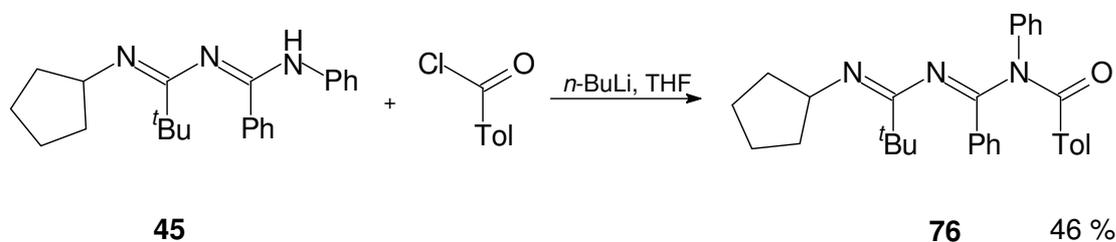


Abb. 54: Darstellung des 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-4,6-trien **76**

D.3.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von **76**

Die ^1H bzw. ^{13}C NMR-Daten sowie die Absorptionen im **IR-Spektrum** der Verbindung **76** entsprechen weitgehend denen der zuvor diskutierten 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-triene **65**.

Massenspektrometrie

Die im Elektronenstoßionisationsmassenspektrum auftretenden Fragmente einer Verbindung erlauben Rückschlüsse auf ihre Struktur. So ermöglichen sie auch in diesem Fall die Identifikation des Acylierungsproduktes des tertiären Triazapentadiens **45** als 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,4,6-trien **76**, d. h. als Produkt des 5-Angriffes des Säurechlorids am Triazapentadienylanion. Da die entscheidenden zwei Fragmente mit verhältnismäßig geringer Intensität zu messen sind, kann nur eine kristallographische Analyse absolute Sicherheit geben.

Mit 12 %-iger Intensität ist ein Peak bei einer Massenzahl von $m/z = 211$ zu verzeichnen. Ihm entspricht ein Radikalkation der Struktur $[\text{H}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Tol})\text{O}^{\bullet+}]$. Ein solches kann nur entstehen, wenn die Acylierung am phenylsubstituierten Stickstoffatom N5 des 1,3,5-Triazapentadienylanions erfolgt. Gleiches gilt für das Ion $[(\text{Ph})\text{CN}(\text{Ph})\text{C}(\text{Tol})\text{O}^+]$, das zu 4 % bei $m/z = 299$ beobachtet wird. Zwar fallen die Prozentsätze dieser beiden Fragmente verhältnismäßig gering aus, aber für andersartige Verknüpfungen durch einen 1- oder 3-Angriff gibt es keine Indizien. Daher ist anzunehmen, daß es sich bei diesem Acylierungsprodukt um das 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,4,6-trien **76** handelt.

Ein Signal bei $m/z = 255$ mit 54 % gehört zu dem Fragment $[(\text{C}_6\text{H}_9)\text{NC}(\text{tBu})\text{NC}(\text{Ph})^+]$. Es resultiert aus dem Molekülion durch Spaltung der N3-C4-Einfachbindung, was ein weiterer Beweis für die postulierte Struktur ist.

Der intensitätsschwache Molekülionenpeak liegt bei $m/z = 465$ (4 %). Relativ leicht kommt es zur Abspaltung von $[\text{TolCO}^+]$, wie der Basispeak bei $m/z = 119$ offenbart. Auch das Kation $[(\text{Ph})\text{CN}(\text{Ph})^+]$ ist mit 83 % stark vertreten. Des Weiteren werden die Bindungen zwischen N5 und C6 sowie C6 und N7 gespalten ($[(\text{C}_6\text{H}_9)\text{NC}(\text{tBu})^+]$ mit 34 %, $[(\text{C}_6\text{H}_9)\text{NH}^+]$ mit 60 %).

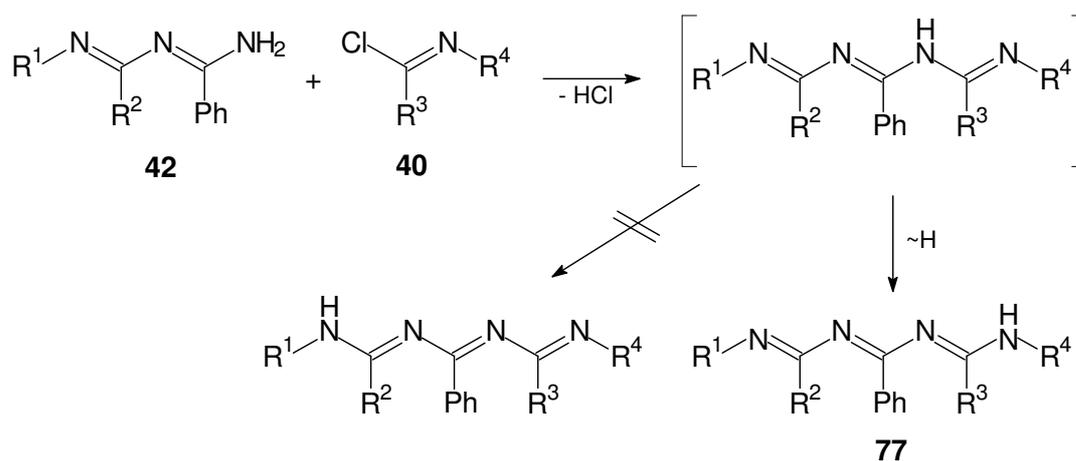
D.4 Reaktion mit Imidoylchloriden

D.4.1 Überblick

Die Reaktion eines 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens mit einem Imidoylchlorid führt zur Verlängerung des Oligonitrilsystems um eine C=N-Einheit und damit zur Bildung eines 1,3,5,7-Tetraazaheptatriens, eines der ersten Oligonitrile mit drei konjugierten Doppelbindungen, das ausschließlich Stickstoff als Heteroatom enthält.

Wie bereits bei der Acylierung der Triazapentadiene, so erfolgt auch bei dieser Kettenverlängerung ein H-Shift. Denkbar wäre einerseits, daß das mobile Proton wie im zuvor

beschriebenen Fall (vgl. D.3.1) innerhalb der Triazapentadien-Einheit vom Stickstoffatom N1 zu N5 umlagert. Andererseits ist es möglich, daß ein Shift zur Imidoyleinheit erfolgt. In beiden Fällen entsteht ein stabiles System konjugierter Doppelbindungen. Tatsächlich kann mittels Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden, daß bei den hier untersuchten Systemen letzteres eintritt.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{beliebig}, \text{R}^3 = \text{tert.-Butyl}, \text{R}^4 = \text{Alkyl}, \text{Cycloalkyl}$

Abb. 55: Reaktion der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit aliphatischen Imidoylchloriden

Weiterhin zeigen sich im Rahmen dieser Reaktion deutliche Reaktivitätsunterschiede der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene. Während die aliphatisch substituierten Derivate mit einem gleichermaßen substituierten Imidoylchlorid bereits bei Raumtemperatur in Diethylether ohne Basenzusatz reagieren, muß das 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) zunächst durch Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-butanolat aktiviert werden, bevor *N*-Cyclopentylpivalimidoylchlorid (**40f**) zugegeben wird. Andernfalls tritt keine Reaktion ein. Ursache für die größere Reaktivität der aliphatischen Triazapentadiene sind sicherlich die +I-Effekte der Alkylreste, die die Elektronendichte am Aminstickstoffatom und damit einhergehend die Nucleophilie erhöhen. Einen gegenteiligen Effekt üben die Phenylringe in **42a** aus. Daher ist es nötig, in einem ersten Schritt eine negative Ladung zu erzeugen. Erst dann ist die Reaktivität für die nucleophile Substitution am Imidoylchlorid ausreichend.

Eine solche Aktivierung ist beim tertiären Triazapentadien **45** erfolglos, denn auch nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium kann es nicht mit aliphatischen Imidoylchloriden umgesetzt werden.

Die Deprotonierung des Triphenyltriazapentadiens **42** zum Triazapentadienylanion **78**, in dem die negative Ladung entlang der Kette delocalisiert ist, eröffnet abermals die bereits in

D.3.5.1 erläuterte Problematik. Aufgrund der hohen Elektronendichte an den ungeraden Positionen im HOMO des 1,3,5-Triazapentadienylanions **78** kann ein Elektrophil orbital-kontrolliert prinzipiell an jedem der drei Heteroatome angreifen. Aus stereoelektronischen Gründen findet hier der 5-Angriff statt, wie eine Kristallstrukturanalyse belegt. Das verbleibende Aminproton lagert wie eingangs beschrieben um.

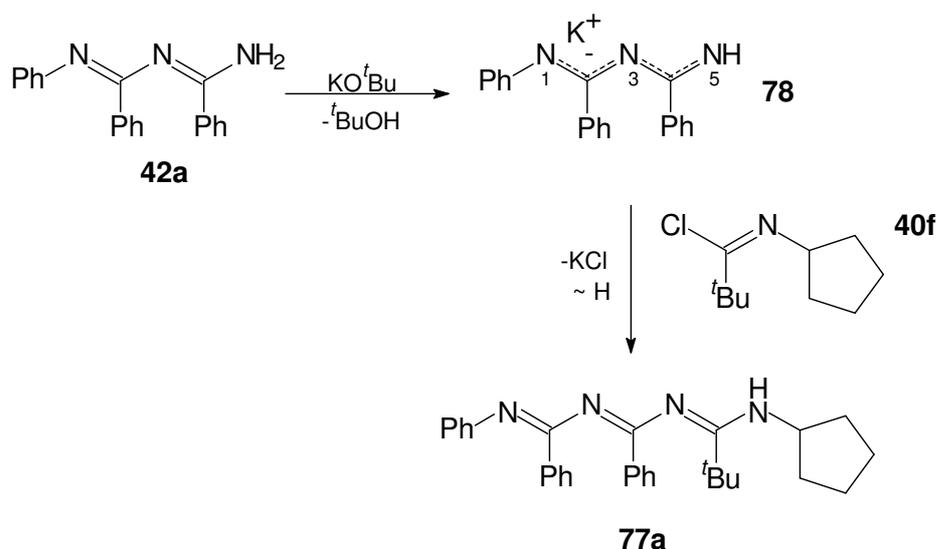


Abb. 56: Darstellung des 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triens **77a**

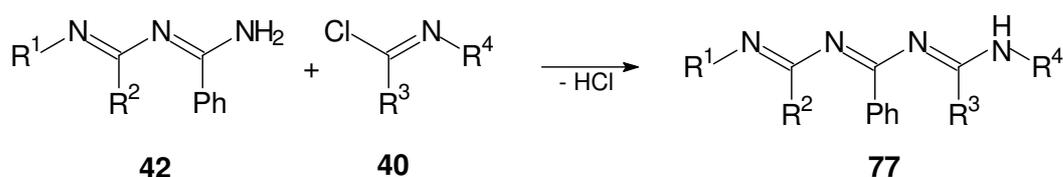
Diese Kettenverlängerung um eine C=N-Einheit kann ausschließlich mit aliphatischen Imidoylchloriden durchgeführt werden. Aromatische Derivate wie beispielsweise *N*-Phenylbenzimidoylchlorid sind zu reaktionsträge. Es reagiert nicht mit aliphatisch substituierten Triazapentadienen und auch nach Deprotonierung nicht mit Triphenyltriazapentadien.

D.4.2 Darstellung der 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene

Wie in der Einführung erläutert, erfordert die Umsetzung des Triphenyltriazapentadiens **42a** mit *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid **40f** zunächst die Aktivierung des Eduktes. Hierfür wird Kalium-*tert.*-butanolat in wasserfreiem THF vorgelegt und unter Eiskühlung eine Lösung des Triazapentadiens zugetropft. Nach erfolgter Deprotonierung wird das Imidoylchlorid hinzugefügt. Im Anschluß an die wäßrige Aufarbeitung sowie säulenchromatographische Trennung wird 2-*tert.*-Butyl-1-cyclopentyl-4,6,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien **77a** isoliert (vgl. Abb. 56).

Aufgrund ihrer gegenüber dem Triphenyltriazapentadien **42a** hohen Reaktivität können die aliphatisch substituierten Triazapentadiene **42e** und **g** ohne Basenzusatz mit *N*-Cyclohexyl- bzw. *N*-*iso*-Propyl-pivalimidoylchlorid in Diethylether umgesetzt werden. Das Hydrochlorid des Produktes fällt als farbloser Niederschlag aus. Es wird abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge freigesetzt und anschließend säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid gereinigt.

Tab. 18 gibt einen Überblick über die dargestellten 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene **77**.



Tab. 18: Darstellung der 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene **77**

| Verbindung | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | Ausbeute |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|----------|
| 77a | Phenyl | Phenyl | <i>tert.</i> -Buyl | Cyclopentyl | 57 % |
| 77b | Cyclohexyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>tert.</i> -Butyl | Cyclohexyl | 59 % |
| 77c | <i>iso</i> -Propyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>tert.</i> -Butyl | <i>iso</i> -Propyl | 37 % |

D.4.2.1 Spektroskopische Eigenschaften der 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene **77**

¹H NMR-Spektroskopie

Das breite Signal des Aminprotons mißt man bei 3.11 ppm.

Eine Besonderheit, die man für die 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triene **77b, c** im gesamten Bereich der Kernresonanzspektroskopie beobachtet, ist die hohe Symmetrie der Moleküle. Für die aliphatischen Gruppen erscheint beispielsweise im ¹H NMR-Spektrum ein einfacher Signalsatz. Die *tert.*-Butylgruppen beider Substanzen **77b, c** verursachen ein Singulett bei 1.22 ppm. Auch die Methylgruppen der *iso*-Propylreste von **77c** fallen in einem Dublett mit einer chemischen Verschiebung von 0.79 ppm zusammen. Ein Septett bei 3.51 ppm kann den CH-Protonen desselben Restes zugeschrieben werden. Die Multipletts der CH₂-Gruppen der Cyclohexylreste der Verbindung **77b** absorbieren bei chemischen Verschiebungen zwischen

1.07 und 1.57 ppm. Etwas tieffeldverschoben bei 3.23 ppm erscheint ein breites Signal der beiden CH-Protonen.

Ausgelöst wird die Symmetrie der Moleküle wahrscheinlich durch die Mobilität des Aminprotons. Daher kann im ^1H NMR-Spektrum des Derivates **77b** hierfür kein scharfes Signal registriert werden. Im Falle von **77c** fällt es sehr schwach aus bei 4.07 ppm.

Die Protonen des Phenylringes absorbieren im bekannten Bereich. Das Multiplett der *ortho*-ständigen Wasserstoffatome erscheint am weitesten tieffeldverschoben.

^{13}C NMR-Spektroskopie

Auch im ^{13}C NMR-Spektrum zeigt sich die Symmetrie der Tetraazaheptatriene **77b** und **c**, denn bei den chemischen Verschiebungen, bei denen normalerweise die Signale der amidinischen Kohlenstoffatome gemessen werden, sind nur zwei anstatt der zu erwartenden drei Peaks zu beobachten (**77b**: 177.4/179.5 ppm; **77c**: 155.9/164.7 ppm). Des weiteren sind die Signale oftmals sehr intensitätsschwach oder verbreitert. Letzteres ist teilweise auch bei den Peaks der Cyclohexylreste der Fall und spricht für eine große Dynamik des Systems in Lösung. Durch die Aufnahme der Spektren bei erhöhter Temperatur kann die Signalschärfe geringfügig verbessert werden.

In Übereinstimmung mit dem unsymmetrischen Substitutionsmuster von **77a** mißt man in dessen ^{13}C NMR-Spektrum drei Peaks für die drei iminischen Kohlenstoffatome bei 149.7, 158.1 sowie 159.4 ppm. Ein ghmbc-Experiment, das Fernkopplungen zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufzeigt, zeigt, daß das am weitesten tieffeldverschobene Signal von dem C-Atom verursacht wird, das die *tert.*-Butylgruppe trägt. Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Befunden (vgl. D.2.4.1).

IR-Spektroskopie

Wie für eine Verbindung mit einem einzigen Aminproton zu erwarten, beobachtet man im IR-Spektrum des Tetraazaheptatriens **77a** eine einzelne Bande bei 3389 cm^{-1} . Demgegenüber weisen die IR-Spektren von **77b**, **c** im Wellenzahlenbereich zwischen 3280 und 3430 cm^{-1} je zwei Banden auf. Der Grund für diese Besonderheit ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, die eine unterschiedliche Assoziation der Moleküle bewirken.

Die für die Oligonitrile typische, stets sehr intensive Bande der C=N-Streckschwingungen findet sich im Intervall von 1632 bis 1657 cm^{-1} . Teilweise wird sie von den aromatischen C=C-Banden verdeckt.

Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum von **77a** geben die Molekülfragmente keinerlei Aufschluß darüber, an welchem der drei Stickstoffatome des Triazapentadienylanions der elektrophile Angriff des Imidoylchlorids erfolgt. Für die Interpretation der Daten wird der 5-Angriff vorausgesetzt, der im Anschluß röntgenographisch bestätigt wird.

Der Molekülionenpeak von **77a** mit der Massenzahl $m/z = 450$ ist im Elektronenstoßionisationsmassenspektrum mit 64 % ziemlich stark vertreten. Aus einer α -Spaltung entlang der Bindung C2-N3 resultiert der Basispeak ($m/z = 180$). Unter den Ionisationsbedingungen werden aber auch alle anderen C-N-Einfach- und Doppelbindungen gespalten, wie schwache Signale bei $m/z = 283$ ($[\text{PhNC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})^+]$), 255 ($[\text{PhCNC}^t\text{Bu}^+]$), 151 ($^t\text{BuCN}(\text{C}_5\text{H}_8)^+$) sowie 104 ($[\text{PhCNH}^+]$) belegen.

Eine typische Zerfallsreaktion der Tetraazaheptatriene **77b**, **c** ist die Abspaltung der Alkylreste. Weitere Daten können im Experimentellen Teil dieser Arbeit nachgelesen werden (vgl. H.7).

D.4.2.2 Kristallstrukturanalyse von **77a**

Die Kristallstrukturanalyse von **77a** belegt, daß während der Reaktion des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapentadiens (**42a**) mit *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid (**40f**) ein H-Shift vom Aminstickstoffatom des Eduktes zum Stickstoffatom der Imidoyleinheit erfolgt und nicht zum *N*-phenylsubstituierten Kettenende des Triazapentadiensystems. Verantwortlich dafür sind erstens die geringere räumliche Entfernung der Imidoyleinheit, zweitens ist deren Stickstoffatom aufgrund des $-I$ -Effektes des Cyclopentylrestes stärker basisch als das konkurrierende Stickstoffatom des Triazapentadiens.

77a kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 10.460(1) \text{ \AA}$, $b = 17.769(1) \text{ \AA}$, $c = 14.653(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 109.91(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält vier Moleküle und die ermittelte Dichte beträgt 1.169 g/cm^3 . Tab. 19 faßt ausgewählte Strukturdaten der Verbindung zusammen und Abb. 57 zeigt den Molekülaufbau. Für die folgende Diskussion wird die röntgenographische Numerierung beibehalten.

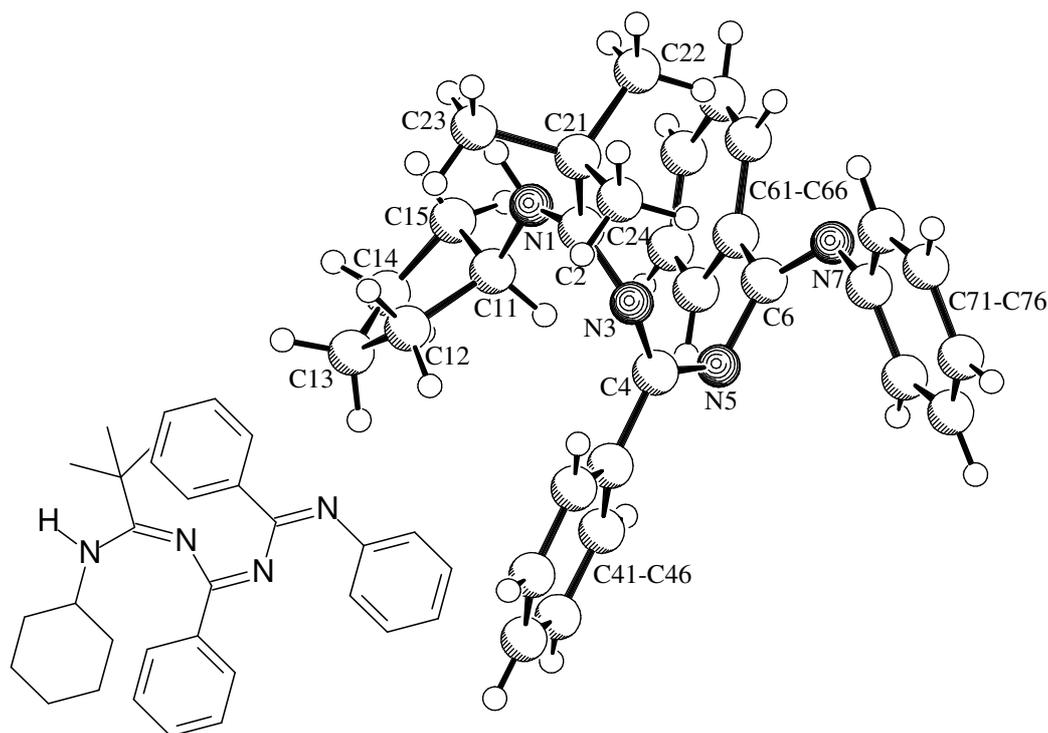


Abb. 57: Kristallstruktur des 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-triens **77a**

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **77a**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|-----------|--------------------|------------|--------------------|--------|
| N1-C2 | 1.357(17) | N1-C2-N3 | 126.14(13) | C11-N1-C2-N3 | 26.59 |
| C2-N3 | 1.279(17) | C2-N3-C4 | 129.93(12) | N1-C2-N3-C4 | 6.23 |
| N3-C4 | 1.376(17) | N3-C4-N5 | 126.02(13) | C2-N3-C4-N5 | 76.06 |
| C4-N5 | 1.288(17) | C4-N5-C6 | 121.66(12) | N3-C4-N5-C6 | -7.15 |
| N5-C6 | 1.399(19) | N5-C6-N7 | 126.52(14) | C4-N5-C6-N7 | 77.56 |
| C6-N7 | 1.278(19) | C2-N1-C11 | 125.75(13) | N5-C6-N7-C71 | -1.23 |
| | | N1-C2-C21 | 115.42(12) | N1-C2-C21-C22 | -71.06 |
| | | N3-C4-C41 | 115.46(12) | N5-C4-C41-C42 | -27.88 |
| | | N5-C6-C61 | 115.50(13) | N7-C6-C61-C62 | -28.20 |
| | | C6-N7-C71 | 120.94(13) | C6-N7-C71-C76 | 56.56 |

Die stark verdrillte dreidimensionale Gestalt der Tetraazaheptatrien-Kette von **77a** weist im Vergleich zu den Triazapentadienen sowie dem 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien **65a** eine deutlich helicale Struktur auf (3_1 -Helix). Beginnend bei der Aminogruppe lautet die Abfolge der Diederwinkel, (+)-*syn-klinal-Z*-(+)-*gauche-Z*-(+)-*gauche-Z* (26.59° , 6.23° , 76.06° , -7.15° , 77.56° , -1.23°). Eine solche Anordnung bestätigt, daß innerhalb der Oligonitrilkette die n/π -Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit den Imindoppelbindungen dominieren, während π/π -Konjugationen offensichtlich eine untergeordnete Rolle spielen.

Dies wird ferner durch die ausgesprochene Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen untermauert. Mit 1.278 bis 1.288 Å liegen die Längen der Iminbindungen im Bereich der durchschnittlichen Bindungslänge in $C_{arom.}-C=N-C$ -Systemen von etwa 1.28 Å.^[44] Die C-N-Einfachbindungen werden entlang der Kette von N1 bis N7 immer länger. Mit 1.357 Å ist die zwischen N1 und C2 die kürzeste, C6-N7 ist mit 1.399 Å die längste Bindung. Auch diese Abstände genügen den Standardwerten einer Amid-Einfachbindung (1.38 Å).^[49]

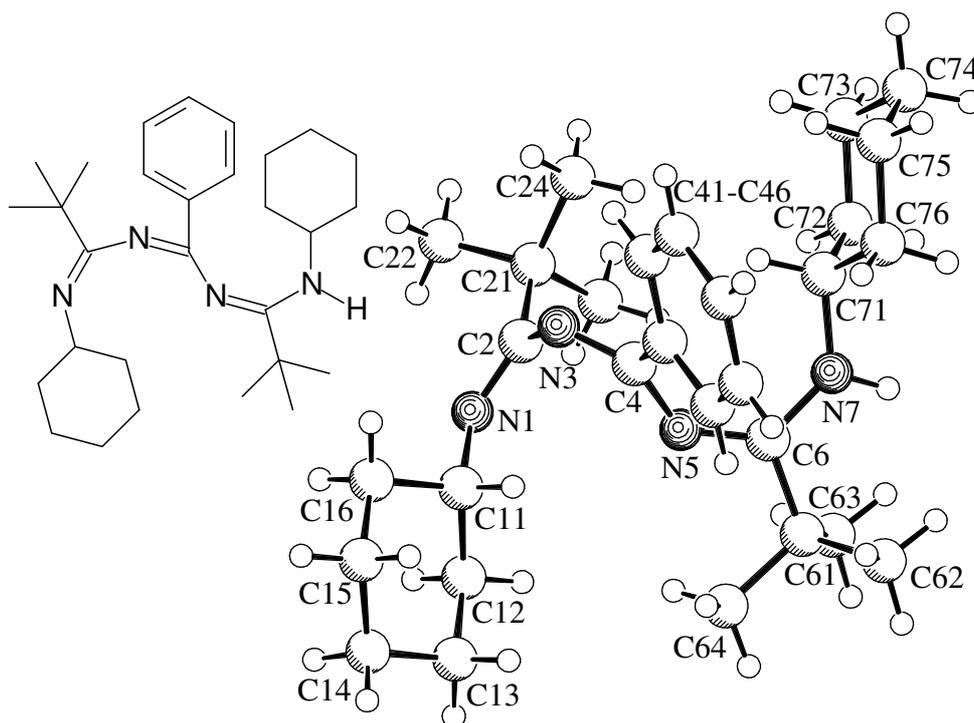
Ein gewisses Maß an π/π -Konjugation wird zwischen den Phenylringen an C4 sowie C6 dadurch ermöglicht, daß diese *periplanar* zur benachbarten Imindoppelbindung angeordnet sind. Der Phenylrest am endständigen Stickstoffatom hingegen bevorzugt eine (-)-*syn-klinal*e Stellung bezüglich der Doppelbindung C6=N7.

Die relevanten Bindungswinkel genügen weitgehend dem idealen sp^2 -Hybridwinkel. Lediglich der von C2-N3-C4 eingeschlossene Winkel ist mit 129.93° ein wenig aufgeweitet.

D.4.2.3 Kristallstrukturanalyse von **77b**

Das symmetrisch, aliphatisch substituierte 1,3,5,7-Tetraazahepta-1,3,5-trien kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$ ($a = b = 17.157(1)$ Å, $c = 52.859$ Å, $\alpha = \beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 120.00^\circ$). In jeder der hexagonalen Zellen sind 18 Moleküle mit einer berechneten Dichte von 1.040 g/cm³ enthalten.

Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel, können der Tab. 20 entnommen werden. Abb. 58 zeigt die Molekülstruktur, für deren Beschreibung die röntgenographische Numerierung beibehalten wird.

Abb. 58: Kristallstruktur von **77b** (Schakal-Plot)Tab. 20: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **77b**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|--------|
| N1-C2 | 1.291(3) | C11-N1-C2 | 120.4(2) | C11-N1-C2-N3 | -5.84 |
| C2-N3 | 1.388(3) | N1-C2-N3 | 124.2(3) | N1-C2-N3-C4 | 80.99 |
| N3-C4 | 1.290(3) | C2-N3-C4 | 124.2(2) | C2-N3-C4-N5 | -8.03 |
| C4-N5 | 1.365(3) | N3-C4-N5 | 123.4(2) | N3-C4-N5-C6 | 135.52 |
| N5-C6 | 1.298(3) | C4-N5-C6 | 130.5(2) | C4-N5-C6-N7 | -24.36 |
| C6-N7 | 1.338(3) | N5-C6-N7 | 127.6(2) | N3-C4-C41-C46 | -32.94 |
| | | N1-C2-C21 | 118.9(2) | | |
| | | N3-C4-C41 | 117.4(2) | | |
| | | N5-C6-C61 | 117.3(2) | | |
| | | C6-N7-C71 | 130.3(2) | | |

Im Gegensatz zu **77a** formt **77b** keine durchgängige Helix. Beginnend am Kohlenstoffatom C11 bildet die Oligonitrilkette C11-N1-C2-N3-C4 zwar einen helicalen Bogen, in dem die Abfolge der Torsionswinkel *Z-(+)-gauche-Z* (-5.84° , 80.99° , -8.03°) lautet, aber die folgende Einfachbindung zwischen C4 und N5 ist bezüglich des Kettenanfangs (+)-*syn-klinal* angeordnet ($\Theta(\text{C3-N4-C5-N6}) = 135.52^\circ$). Die Imindoppelbindung ist mit einem Diederwinkel von -24.36° *Z*-konfiguriert und auch der Cyclohexylrest an N7 nimmt bezüglich der Einfachbindung C6-N7 eine *cisoid*e Stellung ein ($\Theta(\text{N5-C6-N7-C71}) = -1.11^\circ$). Diese Deformation der Helixstruktur kann wahrscheinlich auf sterische Effekte der sperrigen Alkylsubstituenten zurückgeführt werden, die maximalen Abstand zueinander einnehmen.

In diesem Zusammenhang muß auch die Aufweitung der Bindungswinkel zwischen C4-N5-C6 (130.5°), N5-C6-N7 (127.6°) sowie C6-N7-C71 (130.3°) gesehen werden. Die übrigen Bindungswinkel entlang der Oligonitrilkette liegen im Bereich des idealen sp^2 -Hybridwinkels von 120° .

Die Doppel- und Einfachbindungen im helicalen Abschnitt des Moleküls unterscheiden sich deutlich in ihren Bindungslängen (N1-C2 = 1.291 \AA , C2-N3 = 1.388 \AA , N3-C4 = 1.290 \AA). Hier wird wieder einmal die Dominanz der n/π - über die π/π - Wechselwirkungen deutlich. Demgegenüber scheint in der amidinischen Einheit N5=C6-N7 ein gewisses Maß an π/π -Konjugation möglich zu sein, denn die Bindungslängen unterscheiden sich geringfügig um 0.04 \AA . Die Doppelbindung zwischen N5 und C6 liegt mit 1.298 \AA zwar noch im Durchschnitt (1.279 \AA)^[44], aber die C6-N7-Einfachbindung ist nur 1.338 \AA lang. Dieser Wert fällt deutlich geringer aus als der übliche Standardwert von 1.38 \AA für eine Amid-C-N-Einfachbindung.^[49]

Weiterhin muß daraufhin gewiesen werden, daß das Kristallgitter von **77b** in jeder dritten asymmetrischen Einheit ein Chlorid- sowie als Gegenion ein Hydroniumion enthält. Vermutlich stammen diese Ionen noch aus dem Hydrochlorid der Substanz und wurden bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge nicht entfernt.

D.5 Reaktion mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid

D.5.1 Einführung

Die Umsetzung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid kann zur Bildung eines Oligonitrils mit vier konjugierten Doppelbindungen führen. Derartige Oligonitrile wurden in unserem Arbeitskreis besonders von *M. Buhmann* bereits eingehend studiert.^[6,7a] Für die Synthese entwickelte er im wesentlichen zwei Strategien:

- Ringöffnungsreaktion eines 1-Oxa-3,5-diaziniumsalzes mit einem Imin,
- Umsetzung eines 1,3-Diazabutadiens mit *N*-Acylimidsäureestern.

Oftmals isolierte er nicht ausschließlich offenkettige, sondern auch cyclische Produkte. Diese konnten NMR-spektroskopisch als Acyltriazine identifiziert werden. Oxadiazine werden nicht gebildet.

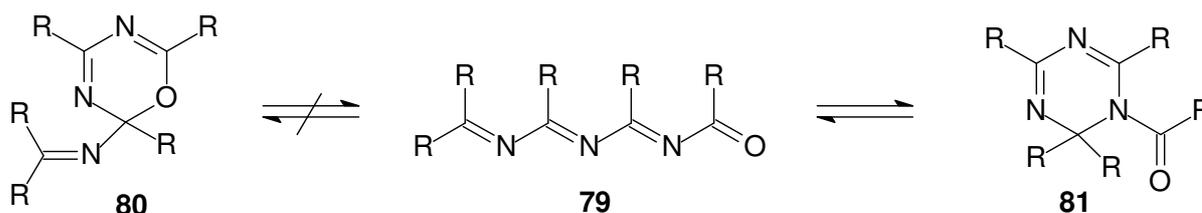


Abb. 59: Ring-Ketten-Tautomerie bei 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraenen **79**

Buhmann machte sterische Faktoren für die Cyclisierungstendenz verantwortlich. Je sperriger die Substituenten am endständigen Kohlenstoffatom sind, desto instabiler ist das Acyltriazin. Ist es beispielsweise diphenylsubstituiert, so wird nur der Heterocyclus isoliert. Trägt das endständige Kohlenstoffatom hingegen zwei voluminöse *tert.*-Butylgruppen, so erhält man ausschließlich ein 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraen **79** als offenkettiges Oligonitril.

In früheren Arbeiten zur Synthese langkettiger Oligonitrile sind nur wenige 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraene mit Aminoendgruppen beschrieben. *N. Aust* gelang die Darstellung eines solchen Octatetraens durch Umsetzung eines ethoxysubstituierten 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraens mit Piperidin.^[7c] Auch sie stellte in Lösung eine Valenzisomerisierung zwischen der offenkettigen und einer cyclischen Struktur fest, von der sie annahm, daß es sich um ein Triazinderivat handelt.

Setzt man 1,3,5-Triazapentadiene **42** mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid **82** um, so kann man nach einem H-Shift ebenfalls Octatetraene mit einer Aminoendgruppe erhalten, die im folgenden als 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraene **83** bezeichnet werden (in Analogie der Bezeichnung der Edukte als Triazapentadiene, vgl. D.3.1).

Die auf diese Weise synthetisierten Oligonitrile verfügen über eine sekundäre Aminfunktion. Solche Derivate sind bislang unbekannt.

D.5.2 Darstellung des *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorids

N-Acyl-imidoylchloride können durch Chlorierung von Diacylaminen mit Phosphorpentachlorid synthetisiert werden.^[57] Dabei sind allerdings zwei Einschränkungen zu beachten. Erstens sind nur die aromatischen Derivate stabil, zweitens ist ein eindeutiger Reaktionsverlauf einzig für symmetrisch substituierte Diacylamine zu erwarten. Diese können aus konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentoxid sowie dem entsprechenden Nitril gewonnen werden.^[58]

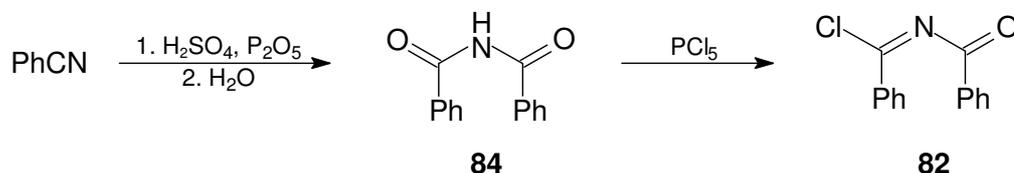


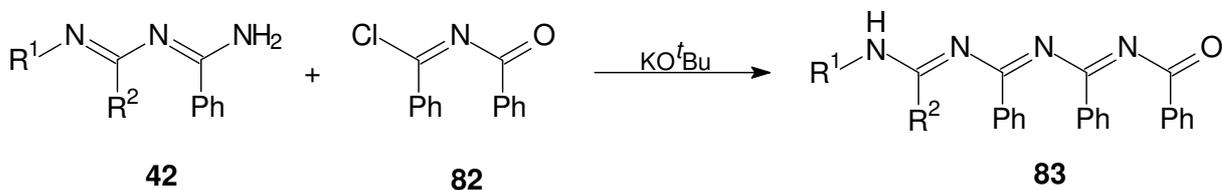
Abb. 60: Darstellung von *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**)

Neben dem in dieser Arbeit dargestellten *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) sind nur wenige weitere Derivate beschrieben.^[57]

D.5.3 Darstellung von 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraenen

Um einen vollständigen Umsatz mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) zu gewährleisten, werden die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** zuvor durch Deprotonierung aktiviert. Hierzu legt man eine Lösung von Kalium-*tert.*-butanolat in Tetrahydrofuran vor und tropft bei 0 °C das Triazapentadien gelöst hinzu. Nach zehnminütigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Deprotonierung abgeschlossen. Es wird abermals auf 0 °C abgekühlt, bevor das *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid gelöst im selben Lösungsmittel zugegeben wird. Man rührt die Reaktions-

mischung über Nacht, arbeitet wäßrig auf und trennt das Produktgemisch säulenchromatographisch oder kristallisiert aus einem Gemisch aus Triethylamin und Essigester um.



Tab. 21: Darstellung der 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraene **83**

| Verbindung | R ¹ | R ² | Ausbeute |
|------------|--------------------|---------------------|----------|
| 83a | Cyclopentyl | <i>tert.</i> -Butyl | 42 % |
| 83b | <i>iso</i> -Propyl | <i>tert.</i> -Butyl | 35 % |

Gemäß dieser Vorschrift gelingt es, die in Tab. 21 aufgeführten 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraene **83** zu synthetisieren.

Ein solcher Reaktionsablauf ist keinesfalls selbstverständlich. Wie bereits mehrfach erläutert (vgl. D.4.1), bietet das 1,3,5-Triazapentadienylanion drei Angriffspunkte für einen elektrophilen Angriff durch das *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (1-, 3-, 5-Angriff), wovon nur der Angriff am Stickstoffatom N5 zum Oligonitril mit einem System konjugierter Doppelbindungen führt. Weiterhin muß sich ein H-Shift zum endständigen Stickstoffatom anschließen. Diesen bestätigen Kristallstrukturanalysen der Verbindungen.

In einigen anderen Fällen wurden – wie bei *Buhmann*^[6,7a] und *Aust*^[7c] – cyclische Derivate erhalten. Hierfür scheinen Substituenteneinflüsse am Triazapentadien verantwortlich zu sein.

D.5.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von **83**

¹H NMR-Spektroskopie

Das Aminproton der Verbindungen verursacht im ¹H NMR-Spektrum stets ein breites, intensitätsschwaches Signal bei 4.75 ppm (**83a**) bzw. 4.56 ppm (**83b**).

Im Bereich zwischen 7.25 bis 8.06 ppm erscheinen die Multipletts der Phenylringe. Deutlich zu erkennen sind die drei Signale der *ortho*-Protonen, die am weitesten tieffeldverschoben absorbieren. Die Signale aller übrigen Wasserstoffatome überlagern sich in einem einzigen Multiplett. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich.

^{13}C NMR-Spektroskopie

Zwar erlauben die ^{13}C NMR-Spektren der Substanzen **83a**, **b** keine Aussagen über die genaue Lage der Doppelbindungen, d. h. es bleibt unklar, ob die Umlagerung des Aminprotons des Eduktes stattgefunden hat, aber es zeigt, ob es sich um ein offenkettiges oder cyclisches Derivat handelt.

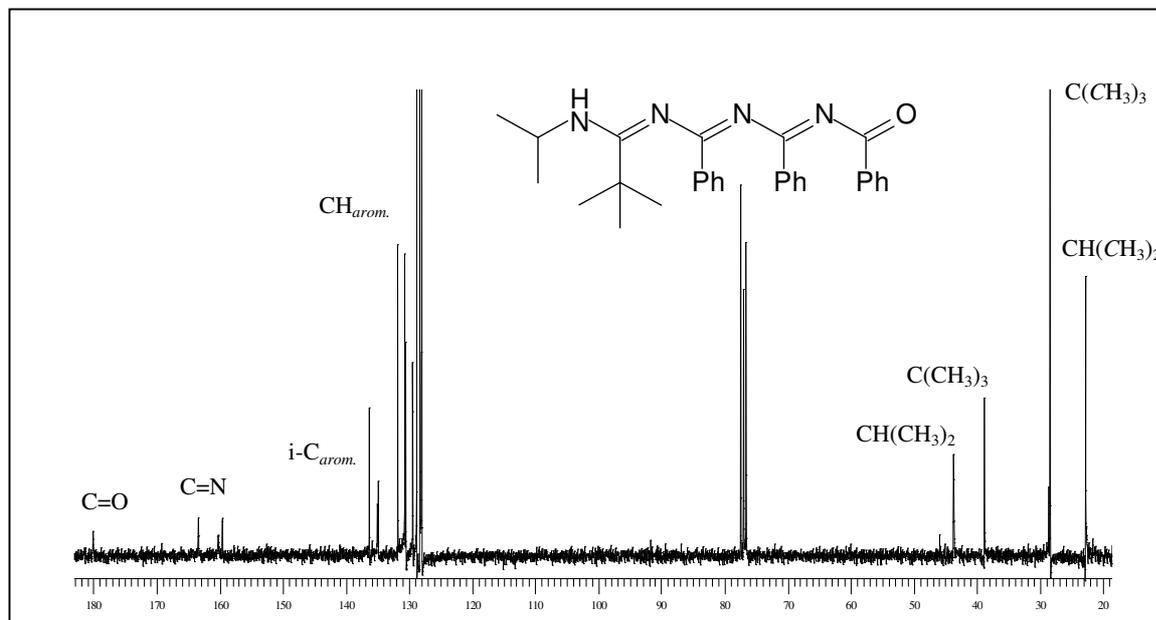


Abb. 61: ^{13}C NMR von **83b**

Cyclische Isomere sind definitiv auszuschließen, denn es werden keine Signale gemessen, die zu einem quartären Kohlenstoffatom eines etwaigen Heterocyclus gehören könnten. Stattdessen beobachtet man jeweils einen Peak bei 180 ppm, der dem Carbonylkohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Die drei amidinischen C-Atome besitzen ähnliche Verschiebungen zwischen 159 und 163 ppm.

Entsprechend ihrer strukturellen Ähnlichkeit fallen die Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome weitgehend identisch aus. Sie werden im Bereich von 128 bis 136 ppm registriert. Den *ipso*-Kohlenstoffatomen können hierbei die größten Werte zugeschrieben werden.

IR-Spektroskopie

Entsprechend den Erwartungen für ein einzelnes Aminproton verursacht dessen Valenzschwingung im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 3300 cm^{-1} . Es treten nicht, wie zuvor beim 1-Oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien **65b** (vgl. D.3.3) oder einigen 1,3,5,7-Tetrazahepta-1,3,5-trienen, mehrere Banden auf.

Besonders intensivitätsstark fallen die Banden der Streckschwingung der Carbonylgruppe sowie der Iminbindungen aus. Sie überlagern sich nahezu bei 1655 (C=O) und 1643 cm^{-1} (C=N) (**83a**) bzw. bei 1647 (C=O) und 1626 cm^{-1} (C=N) (**83b**).

Massenspektrometrie

Die 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraene **65** ähneln sich stark in ihrem Zerfallsmuster im Elektronenstoßionisationsmassenspektrum. Da die einzelnen Molekülfragmente jedoch stets sowohl aus der offenkettigen Struktur als auch aus der cyclischen resultieren können, ist diese Methode für eine Strukturaufklärung nicht geeignet.

Der Molekülionenpeak beider Verbindungen wird mit etwa 20 %-iger Intensität registriert. Durch eine α -Spaltung entsteht das Kation $[\text{PhCO}^+]$, das den Basispeak ausmacht. Des Weiteren zeigen beide Spektren ein Signal der Massenzahl $m/z = 312$. Es kann dem Fragment $[\text{PhCNC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})\text{O}^+]$ zugeordnet werden. Es wird aber nicht nur die Einfachbindung zwischen C6 und N7 gespalten, sondern auch die benachbarte Doppelbindung zwischen N5 und C6. Das entsprechende Kation $[(\text{C}_5\text{H}_9)\text{NC}(\text{tBu})\text{NCPh}^+]$ bzw. $[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{tBu})\text{NCPh}^+]$ wird mit knapp über 10 % verzeichnet. Durch unterschiedliche Bindungsbrüche kann das Fragment $[\text{PhCNPh}^+]$ mit einer Massenzahl von $m/z = 180$ entstehen.

D.5.3.2 Kristallstrukturanalyse

Sowohl von **83a** als auch von **83b** wurden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden konnten. Beide Derivate variieren nur im Substituenten am endständigen Stickstoffatom, so daß man ähnliche Strukturen erwarten würde. Trotz einiger Gemeinsamkeiten unterscheiden sie sich in wesentlichen Bereichen ihrer dreidimensionalen Ausrichtung. Daher werden im folgenden beide Strukturen vergleichend analysiert. Für die Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel sind tabellarisch gegenübergestellt.

Das 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraen **83b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a ($a = 11.548(1) \text{ \AA}$, $b = 15.869(1) \text{ \AA}$, $c = 28.183(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Jede Elementarzelle enthält acht Moleküle und die berechnete Dichte beträgt 1.164 g/cm^3 .

Eine Elementarzelle der Verbindung **83a** besteht nur aus vier Molekülen, die mit einer Dichte von 1.183 g/cm^3 gepackt sind. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoclinen Kristallsystems ($a = 11.591(2) \text{ \AA}$, $b = 19.038(2) \text{ \AA}$, $c = 12.397(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.71(1)^\circ$).

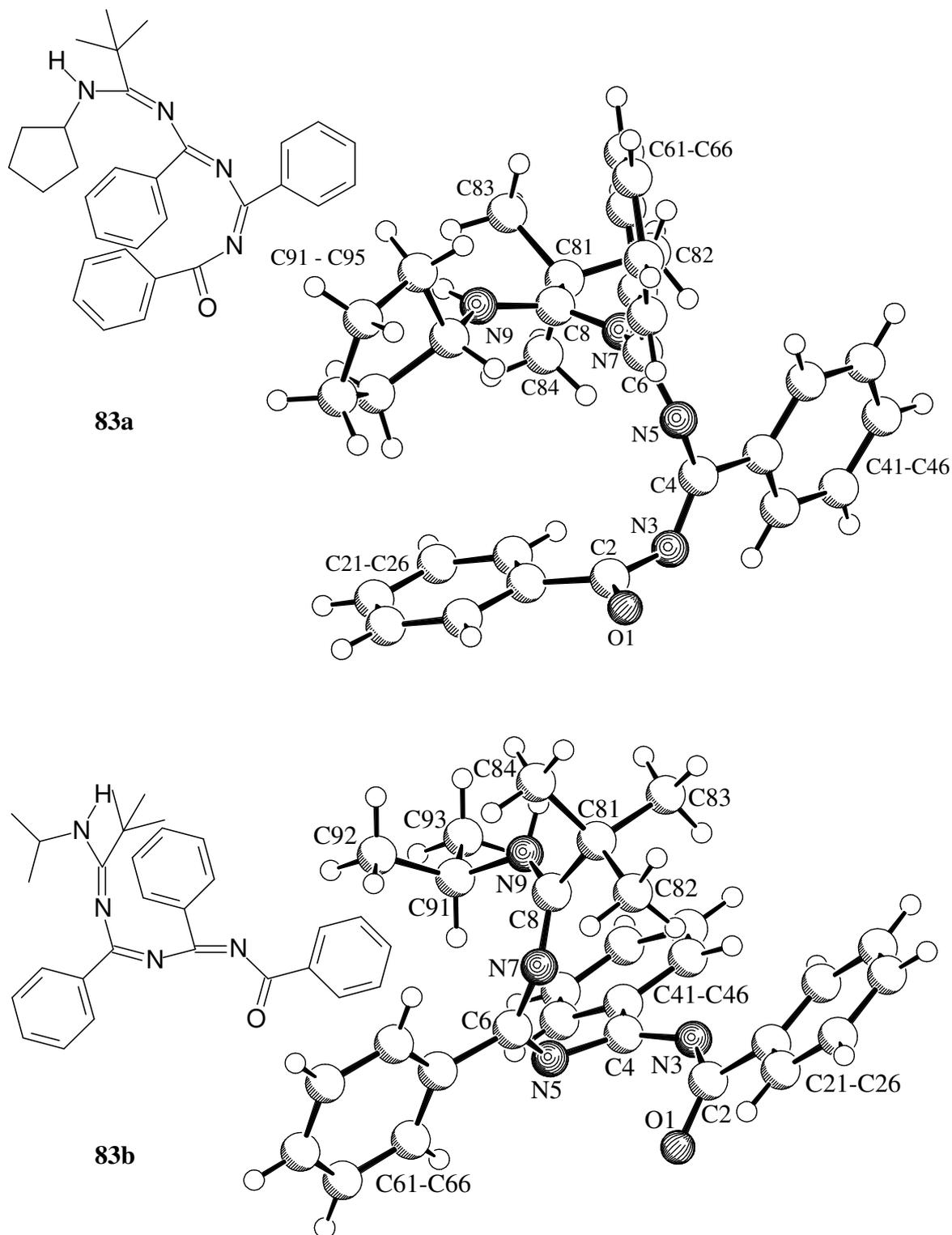


Abb. 62: Kristallstrukturen der 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanon-1,3,5,7-tetraene **83a** und **b**

Wie Tab. 22 zu entnehmen ist, bestehen in den Bindungslängen beider Derivate keine nennenswerten Unterschiede. Mit 1.224 Å (**83a**) bzw. 1.236 Å (**83b**) genügen die Bindungslängen der Carbonylgruppen dem Standardwert der entsprechenden Bindung eines Amids von 1.231 Å.^[44] Gleiches gilt für die C-N-Einfachbindungen der Oxatetraazonatetraene, deren Länge zwischen 1.349 und 1.384 Å mißt. Der Abstand der Kohlen- und Stickstoffatome innerhalb der Iminbindungen beträgt 1.281 bis 1.294. Somit findet in keinem der Moleküle ein Bindungslängenausgleich statt. Stattdessen dominieren die Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome mit den antibindenden Orbitalen der Imin Doppelbindung.

Tab. 22: Vergleich der Bindungslängen von **83a** und **83b**

| Bindung | 83a | 83b |
|---------|------------|------------|
| O1-C2 | 1.224(3) Å | 1.236(4) Å |
| C2-N3 | 1.376(3) Å | 1.377(4) Å |
| N3-C4 | 1.281(3) Å | 1.294(4) Å |
| C4-N5 | 1.384(2) Å | 1.372(4) Å |
| N5-C6 | 1.294(2) Å | 1.291(4) Å |
| C6-N7 | 1.360(2) Å | 1.369(4) Å |
| N7-C8 | 1.286(2) Å | 1.287(3) Å |
| C8-N9 | 1.337(2) Å | 1.349(4) Å |

Eine weitere Gemeinsamkeit von **83a** und **b** sind die annähernd idealen sp^2 -Hybridwinkel. Einzig der Bindungswinkel zwischen C6-N7-C8 ist mit 135.8° (**83a**) bzw. 130.8° (**83b**) etwas aufgeweitet. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der sterische Anspruch der aliphatischen Substituenten.

Tab. 23: Bindungswinkel der Verbindungen **83a** und **83b**

| Bindungswinkel | 83a | 83b |
|----------------|-------------|------------|
| O1-C2-N3 | 122.7(2)° | 123.5(3)° |
| C2-N3-C4 | 124.96(18)° | 124.9(3)° |
| N3-C4-N5 | 123.10(19)° | 126.9(3)° |
| C4-N5-C6 | 121.47(16)° | 126.5(3)° |
| N5-C6-N7 | 122.49(18)° | 125.8(3)° |
| C6-N7-C8 | 135.84(17)° | 130.8(3)° |
| N7-C8-N9 | 127.87(17)° | 125.8(3)° |
| O1-C2-C21 | 121.9(2)° | 121.9(3)° |
| N3-C4-C41 | 117.68(18)° | 116.9(3)° |
| N5-C6-C61 | 116.10(16)° | 118.0(3)° |
| N7-C8-C81 | 115.85(16)° | 117.8(3)° |
| C8-N9-C91 | 128.29(17)° | 126.2(3)° |

Die strukturellen Unterschiede der Oxatetraazanonatetraene resultieren aus Differenzen in ihren Diederwinkeln. Das Oligonitrilgerüst von **83b** bildet eine 3_1 -Helix, in der die Abfolge der Diederwinkel beginnend an der Carbonylfunktion (+)-*gauche*-Z-(+)-*gauche*-Z-(+)-*gauche*-Z (40.73°, 8.93°, 65.58°, 0.76°, 63.18°, 15.00°) lautet.

Zwar sind bei **83a** die iminischen Doppelbindungen ebenfalls Z-konfiguriert, aber die Konformationen der C-N-Einfachbindungen sind anders. Das zeigt schon ein Blick auf die Abbildung der Molekülstruktur. Im Vergleich zur helicalen Struktur von **83b** ist die von **83a** deutlich aufgeweitet. Die Carbonylgruppe und die Imin Doppelbindung zwischen N3 und C4 sind bezüglich der C2-N3-Einfachbindung zueinander (-)-*gauche* orientiert. Der Diederwinkel $\Theta(\text{N3-C4-N5-C6})$ beträgt -119.96° , was einer (-)-*syn-klinalen* Anordnung der N5=C6-Doppelbindung bezogen auf den Kettenanfang gleichkommt. Auch die dritte Iminbindung zwischen N7 und C8 steht in *syn-klinaler* Konformation bezüglich der Einfachbindung C6-N7, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen ($\Theta(\text{N5-C6-N7-C8}) = 128.94^\circ$).

Tab. 24: Gegenüberstellung der Torsionswinkel von **83a** und **83b**

| Torsionswinkel | 83a | 83b |
|----------------|----------|---------|
| O1-C2-N3-C4 | -87.73° | 40.73° |
| C2-N3-C4-N5 | 7.92° | 8.93° |
| N3-C4-N5-C6 | -119.96° | 65.58° |
| C4-N5-C6-N7 | 1.58° | 0.67° |
| N5-C6-N7-C8 | 128.94° | 63.81° |
| C6-N7-C8-N9 | -14.61° | 15.00° |
| N7-C8-N9-C91 | -2.71° | 22.76° |
| O1-C2-C21-C26 | 3.13° | -19.83° |
| N3-C4-C41-C42 | 10.71° | -22.14° |
| N5-C6-C61-C62 | -18.98° | 0.76° |

Die Phenylringe sind in beiden 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraenderivaten *periplanar* zur benachbarten Imindoppelbindung angeordnet. Auf diese Weise wird zwischen beiden Systemen ein gewisses Maß an π/π -Konjugation ermöglicht, die ansonsten in der Kettenstruktur der Oligonitrile eine untergeordnete Rolle spielt, wie die bereit oben erwähnte Alternanz der Bindungslängen verdeutlicht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß der Austausch der *iso*-Propylgruppe am endständigen Stickstoffatom der Oligonitrilkette des 1-Oxa-3,5,7,9-nona-1,3,5,7-tetraens gegen einen Cyclopentylrest zwar keine wesentlichen Änderungen der Bindungslängen und -winkel nach sich zieht, aber doch die dreidimensionale Ausrichtung der Moleküle wesentlich beeinflußt. Wahrscheinlich ist der größere sterische Anspruch des Cyclopentylrestes dafür verantwortlich, daß **83a** keine Helix ausbilden kann.

D.5.4 Cyclische Produkte

Setzt man 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) nach der eingangs beschriebenen Vorschrift (vgl. D.5.1) um, so isoliert man ein Produkt, dessen ^{13}C -Spektrum offenbart, daß es sich nicht um das Oxatetraazanonatetraen **85** handelt, sondern um ein cyclisches Isomer. Prinzipiell sind drei unterschiedliche Cyclisierungsprodukte denkbar.

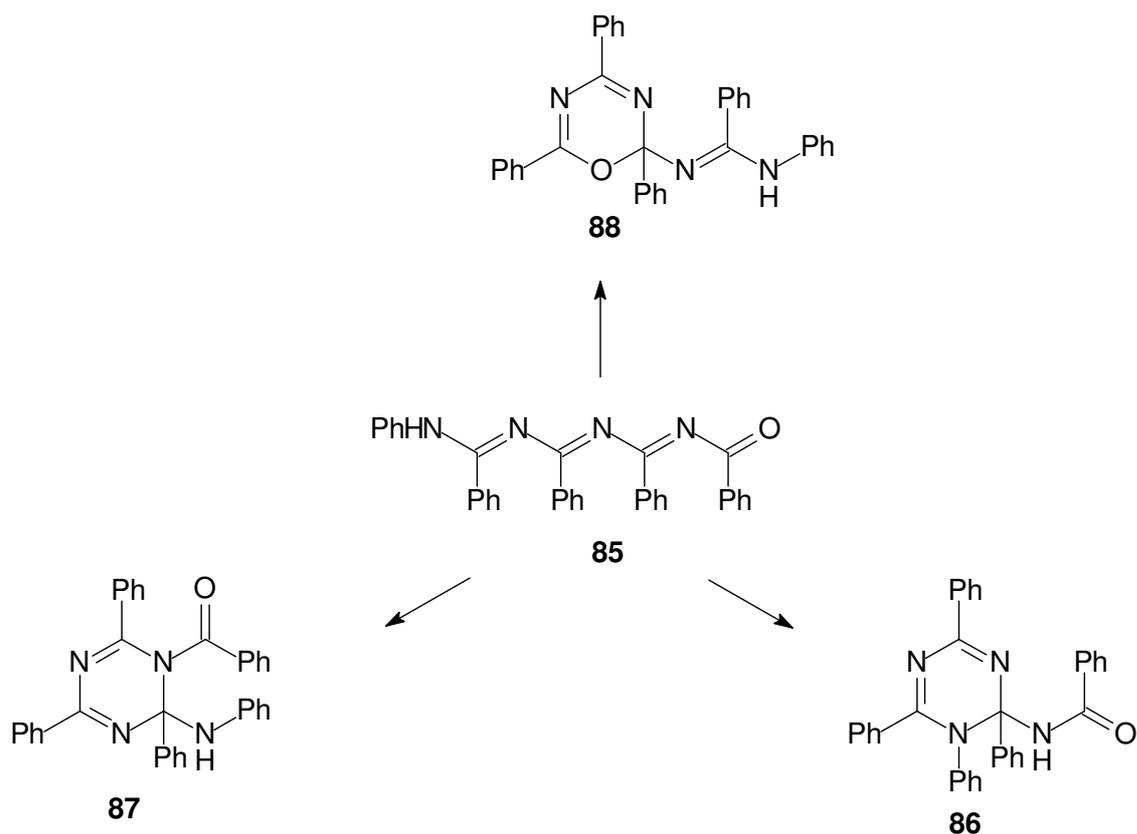


Abb. 63: Mögliche Cyclisierungsprodukte des 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazaona-1,3,5,7-tetraens **85**

Das Oxadiazinderivat **88** resultiert aus dem Angriff des Carbonylsauerstoffatoms der offenkettigen Spezies am Kohlenstoffatom C6. *M. Buhmann* beobachtete einen derartigen Ringschluß bei 1-Oxa-3,5-diazahexa-1,3,5-trienen.^[7a,51]

Weiterhin könnte das Stickstoffatom N3 mit C8 eine Cyclisierung eingehen. Auch dies wurde für 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraene bereits von *Buhmann* gefunden. Das so gebildete 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivat **87** besäße an N1 eine Carbonyl- und an C2 eine exocyclische Aminfunktion.

Eine dritte Möglichkeit des Ringschlusses beruht auf einem nucleophilen Angriff des Stickstoffatoms der endständigen Aminfunktion am Kohlenstoffatom C4 sowie anschließendem H-Shift. Auf diese Weise entsteht das 1,2-Dihydrotriazin **86** mit exocyclischer Amidfunktion.

Anzumerken ist diesbezüglich jedoch, daß ein solches Produkt nicht nur durch eine Cyclisierung des offenkettigen 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraens **85** gebildet werden kann. Es erscheint weiterhin denkbar, daß es aus einem Angriff des *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorids (**82**) nicht am Stickstoffatom N5 des Triazapentadienylanions, sondern am N1 resultiert. Das entstandene Intermediat ist instabil, weshalb ein Ringschluß zwischen dem Aminstickstoff und dem Kohlenstoffatom C4 eintritt. Nach einer Umlagerung des mobilen Protons erhält man dasselbe Produkt.

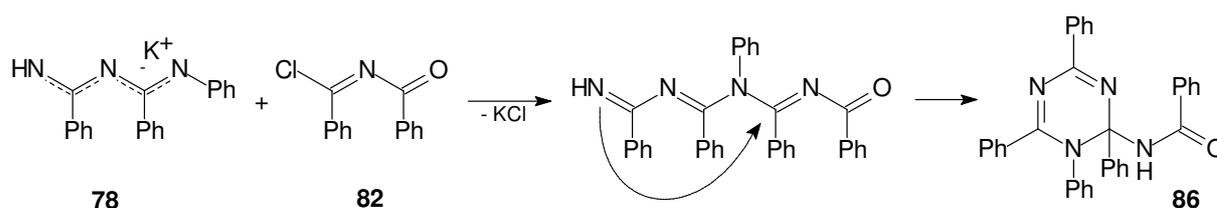


Abb. 64: Alternative Entstehungsmöglichkeit des Dihydrotriazinderivates **86**

Das Oxadiazinderivat **85** läßt sich NMR-spektroskopisch von den beiden Dihydrotriazinen unterscheiden. Wichtig hierfür ist die Lage des Signals des quartären Ringkohlenstoffatoms, das bei Oxadiazinen gegenüber den Dihydrotriazinen bei tieferem Feld erscheint (90 - 105 ppm). Die benachbarte Iminfunktion in **85** sollte durch das elektronegative Stickstoffatom einen zusätzlichen Tieffeldshift verursachen. Eine Differenzierung zwischen den beiden Dihydrotriazinen ist kernresonanzspektroskopisch nicht möglich. Dies gelingt mittels Kristallstrukturanalyse.

D.5.4.1 Spektroskopische Eigenschaften des cyclischen Produktes

¹H NMR-Spektroskopie

Das ¹H-NMR-Spektrum ermöglicht Aussagen über die Reinheit des Produktes, nicht aber über seine Struktur. Einzig die Tatsache, daß ein Multiplett aromatischer *ortho*-Protonen mit 8.39 – 8.42 ppm bei verhältnismäßig tiefem Feld erscheint, deutet das Vorliegen eines cyclischen Produktes an. In den zuvor charakterisierten 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraenen **83** besitzen die aromatischen Protonen eine chemische Verschiebung von maximal 8.06 ppm (vgl. D.5.3.1). Alle übrigen aromatischen Protonen absorbieren zwischen 6.95 und 7.65 ppm.

Das Aminproton verursacht ein breites Signal bei 6.66 ppm.

^{13}C NMR-Spektroskopie

Das für die strukturelle Aufklärung des cyclischen Reaktionsproduktes wesentliche Signal befindet sich im ^{13}C NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 87.0 ppm. Zunächst einmal beweist es im Zusammenhang mit der Tatsache, daß nur zwei statt der erwarteten drei Signale für die amidinischen Kohlenstoffatome zu finden sind, daß es sich bei diesem Reaktionsprodukt nicht um das offenkettige Oxatetraazanonatetraen **85** handelt, sondern um ein cyclisches Isomer. Aber die Lage des Signals erlaubt des weiteren den Ausschluß der Oxadiazinstruktur **88**, denn das quartäre Ringkohlenstoffatom eines solchen Heterocyclus ließe besonders in Anbetracht der benachbarten Iminfunktion eine erheblich größere chemische Verschiebung erwarten.^[7a,51] Also muß eines der beiden 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivate **86** oder **87** vorliegen. Eine genauere Identifizierung ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich, da sich die beiden in ihren ^{13}C -spektroskopischen Daten nicht eindeutig unterscheiden.

Ein Peak bei 167.2 ppm ist auf das Carbonylkohlenstoffatom zurückzuführen. Die amidinischen hingegen absorbieren bei geringfügig tieferem Feld (162.5 bzw. 159.5 ppm). Von den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome im Bereich 126.8 – 142.4 ppm können die *ipso*-ständigen eindeutig zugeordnet werden (135.2 ppm, 135.8 ppm, 137.0 ppm, 140.2 ppm, 142.4 ppm).

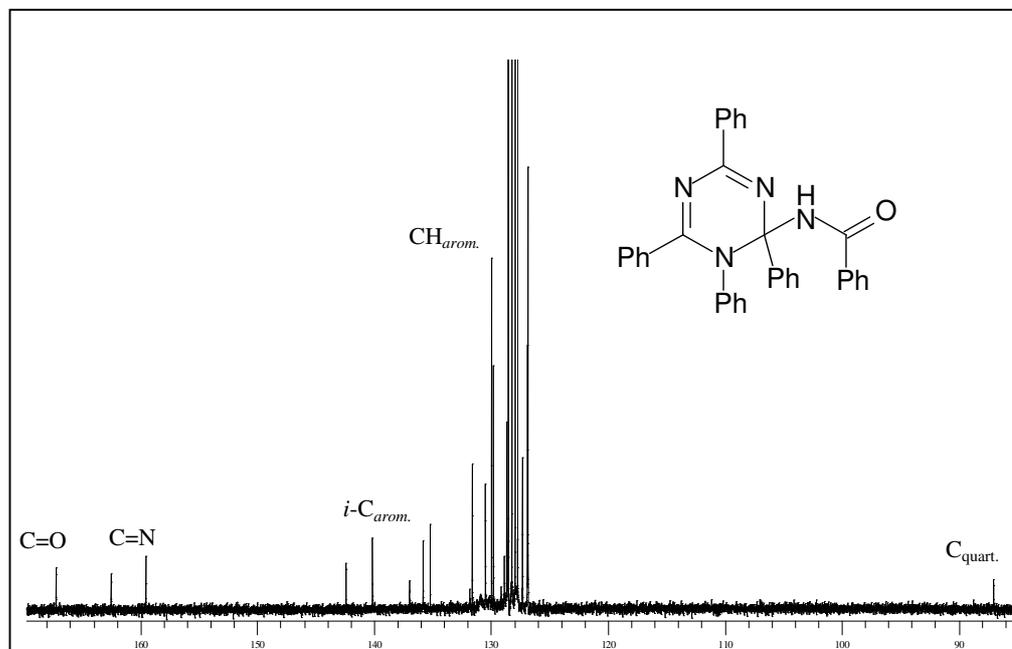


Abb. 65: ^{13}C NMR-Spektrum von **86**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum der Verbindung **86** mißt man eine breite Bande bei 3449 cm^{-1} , die von der N-H-Valenzschwingung verursacht wird. Die Signale der Streckschwingungen der C=O- bzw. C=N-Bindungen bei 1684 bzw. 1670 cm^{-1} sind intensitätsstark. Ihre Werte liegen geringfügig über denen der Oxatetraazanonatetraene **83a** sowie **83b**.

Massenspektrometrie

Der Molekülionenpeak der Massenzahl $m/z = 506$ ist im Massenspektrum des Heterocyclus **86** mit 4% schwach vertreten. Aus der α -Spaltung neben der Carbonylgruppe resultiert der Basispeak bei $m/z = 105$. Des weiteren beobachtet man ein mit 56% intensives Signal, das dem Radikalkation $[(\text{PhCN})_3^{\bullet+}]$ zuzuordnen ist. Auch das Fragment $[\text{PhCNPh}^{\bullet+}]$ mit $m/z = 180$ ist typisch. Aussagen über die Struktur der Verbindung ermöglichen diese Daten nicht.

D.5.4.2 Kristallstrukturanalyse des cyclischen Produktes **86**

Durch Kristallisation aus Chloroform und *n*-Pentan werden Einkristalle des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivates erhalten. Erst seine röntgenographische Analyse ermöglicht eine exakte Strukturaufklärung. Wie aus Abb. 66 ersichtlich ist, entsteht bei der Reaktion des Triphenyltriazapentadiens **42a** mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) das Dihydrotriazin **86** mit der exocyclischen Amidfunktion.

Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c ($a = 21.918(3)\text{ \AA}$, $b = 11.400(4)\text{ \AA}$, $c = 24.069(5)\text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 115.75(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält acht Moleküle und die berechnete Dichte beträgt 1.242 g/cm^3 . In der folgenden Diskussion wird die röntgenographische Numerierung beibehalten. Ausgewählte Strukturdaten können Tab. 25 entnommen werden.

Bereits die Abbildung der Molekülstruktur zeigt, daß der Triazinring annähernd planar ist. Lediglich das Kohlenstoffatom C6 steht ein wenig aus der Ebene. Verifiziert wird dies durch einen Vergleich der Diederwinkel. Die von N1-C2-N3-C4, C2-N3-C4-N5 sowie von N3-C4-N5-C6 aufgespannten Torsionswinkel besitzen kleine Werte zwischen -24.17 und 12.90° , während die der Atomfolgen C4-N5-C6-N1 und N5-C6-N2-C2 mit 35.10 bzw. -44.70° deutlich größer ausfallen.

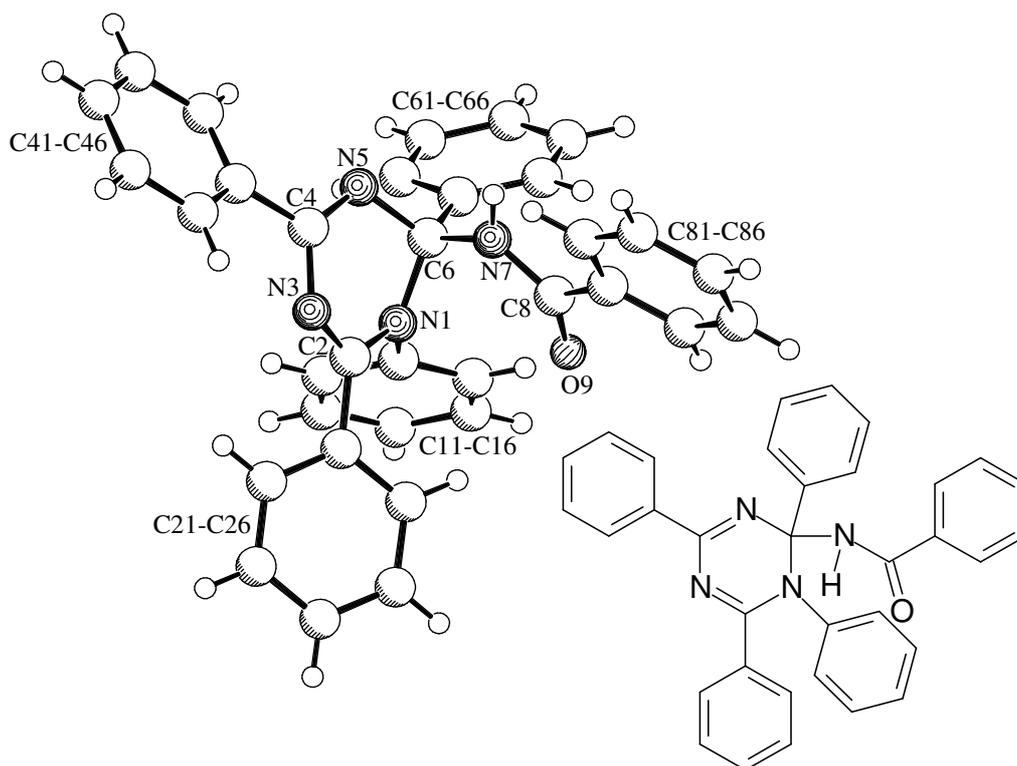


Abb. 66: Kristallstruktur von **86** (Schakal-Plot)

Die exocyclische Amidgruppe steht fast orthogonal zur Ringebene ($\Theta(\text{C4-N5-C6-N7}) = -82.67^\circ$, $\Theta(\text{C2-N1-C6-N7}) = 70.25^\circ$). Bezüglich der Einfachbindung zwischen N7 und C8 befinden sich Cyclus und Carbonylfunktion in einer *s-cis*-Konformation zueinander.

Phenylsubstituenten, die sich in Nachbarschaft einer Doppelbindung (C=O oder C=N) befinden, nehmen zu ihr eine *periplanare* Stellung ein, um π/π -Wechselwirkungen zu ermöglichen. Im Gegensatz hierzu sind die aromatischen Substituenten am Stickstoffatom N1 sowie am Kohlenstoffatom C6 des Ringes stärker verdrillt bezüglich der Ringebene angeordnet.

Die Bindungslängen der C=O- und C=N-Doppelbindungen genügen trotz der unterschiedlichen Struktur den bekannten Werten der Oligonitrile. Gleiches gilt für die C-N-Einfachbindungen zwischen N1-C2 sowie N3-C4. Die Abstände zwischen N1 und C6, N5 und C6 bzw. C6-N7 hingegen sind aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffatoms größer. Sie liegen mit Werten zwischen 1.4383 und 1.4730 Å im Bereich isolierter C-N-Einfachbindungen.^[44]

Die Bindungswinkel des Heterocyclus entsprechen weitgehend den idealen sp^2 -Hybridwinkeln. Einzig das quartäre Ringkohlenstoffatom ist sp^3 -hybridisiert und verursacht daher Winkel um 109° .

Tab. 25: Ausgewählte Strukturdaten des Dihydrotriazinderivates **86**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|--------|
| N1-C2 | 1.3679(16) | N1-C2-N3 | 122.23(11) | N1-C2-N3-C4 | 12.90 |
| C2-N3 | 1.3051(17) | C2-N3-C4 | 114.53(11) | C2-N3-C4-N5 | -24.17 |
| N3-C4 | 1.3877(16) | N3-C4-N5 | 126.72(11) | N3-C4-N5-C6 | -2.20 |
| C4-N5 | 1.2946(16) | C4-N5-C6 | 114.12(10) | C4-N5-C6-N1 | 35.10 |
| N5-C6 | 1.4657(15) | N5-C6-N1 | 109.97(9) | N5-C6-N1-C2 | -44.70 |
| C6-N1 | 1.4383(16) | C6-N1-C2 | 114.78(10) | C4-N5-C6-N7 | -82.67 |
| C6-N7 | 1.4730(15) | N5-C6-N7 | 105.04(9) | C2-N1-C6-N7 | 70.25 |
| N7-C8 | 1.3544(16) | N1-C6-N7 | 109.53(9) | N5-C6-N7-C8 | 158.65 |
| C8-O9 | 1.2212(16) | C6-N7-C8 | 127.17(10) | N1-C6-N7-C8 | 40.58 |
| | | N7-C8-O9 | 123.38(12) | C6-N7-C8-O9 | 4.33 |
| | | C2-N1-C11 | 120.75(10) | C2-N1-C11-C12 | 51.31 |
| | | N1-C2-C21 | 119.32(11) | N3-C2-C21-C26 | 31.70 |
| | | N3-C4-C41 | 114.02(11) | N5-C4-C41-C42 | 24.57 |
| | | N5-C6-C61 | 107.81(9) | N5-C6-C61-C66 | -52.30 |
| | | N7-C8-C81 | 116.01(10) | O9-C8-C81-C82 | 17.02 |

D.5.5 Substituenteneinflüsse auf die Produktbildung

Die Reaktionen der verschiedenen Triazapentadiene **42** mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) haben gezeigt, daß 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) im Gegensatz zu 2-*tert.*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,3,5-triazapentadien (**42f**) und 2-*tert.*-Butyl-2-*iso*-propyl-4-phenyl-1,3,5-triazapentadien (**42g**) kein offenkettiges Oxatetraazanonatetraen bildet, sondern das Dihydrotriazinderivat **86**.

Die bei der Kondensation der Triazapentadiene mit Ketonen (vgl D.2) gewonnenen Erkenntnisse lassen vermuten, daß auch in diesem Fall elektronische Effekte des Phenylsubstituenten am endständigen Iminstickstoffatom des Eduktes für die Bildung des cyclischen Produktes

verantwortlich sind. Um diese These zu überprüfen, wird in einer weiteren Reaktion 2-*tert.*-Butyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42d**) mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Trennung wird ein farbloser Feststoff isoliert, der allerdings nicht analysenrein ist.

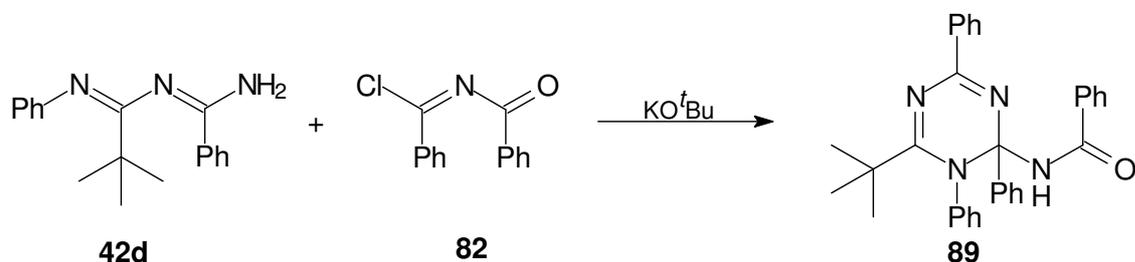


Abb. 67: Reaktion von **42d** mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid **82**

Trotzdem gelingt es, mittels zweidimensionaler NMR-Experimente eine Dihydrotriazinstruktur nachzuweisen. Die Absorption des Carbonylkohlenstoffatoms beobachtet man bei 176.5 ppm, die Peaks der amidinischen C-Atome erscheinen bei etwas höherem Feld (166.6 ppm, 160.7 ppm). Bei einer chemischen Verschiebung von 87.7 ppm registriert man das Signal des quartären Ringkohlenstoffes. Es ist anzunehmen, daß es sich in Analogie zum Reaktionsprodukt des Triphenyltriazapentadiens um das Dihydrotriazin mit exocyclischer Amidfunktion handelt, aber einen kristallographischen Beweis hierfür gibt es nicht.

Dieses Resultat bestätigt, daß elektronische Effekte des Phenylsubstituenten am endständigen Iminstickstoffatom des Triazapentadiens die Bildung des cyclischen Produktes begünstigen. Sterische Ansprüche der Alkylgruppen scheinen eine untergeordnete Rolle zu spielen, denn diesbezüglich unterscheiden sich Phenyl-, Cyclopentyl- sowie *iso*-Propylrest nicht wesentlich voneinander.

D.6 Ringöffnungsreaktion eines Oxadiaziniumsalzes

D.6.1 Einführung

Bereits in der Einleitung (vgl. A) wurde darauf hingewiesen, daß die Ringöffnungsreaktion von 1,3,5-Oxadiaziniumsalzen mit Stickstoffnucleophilen eine wichtige Methode für die Synthese längererkettiger Oligonitrile darstellt. Entwickelt wurde sie von *M. Buhmann*, der auf diese Weise Oligonitrile mit drei bis fünf konjugierten Doppelbindungen erhalten konnte.^[7a]

J. K. Eberhardt verwendete *N,N*-dialkylierte Amidine als Nucleophile für die Ringöffnung von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**66**).^[11a] Neben den 1-Oxa-3,5,7-triazaocta-1,3,5,7-tetraenen mit Aminoendgruppe isolierte er jedoch auch die um eine C=N-Einheit verkürzten 1-Oxa-3,5-diazahexa-1,3,5-triene **90**. Die Trennung beider Produkte gelang in der Regel nicht. Für die Entstehung des Nebenproduktes formulierte er zwei mögliche Mechanismen.

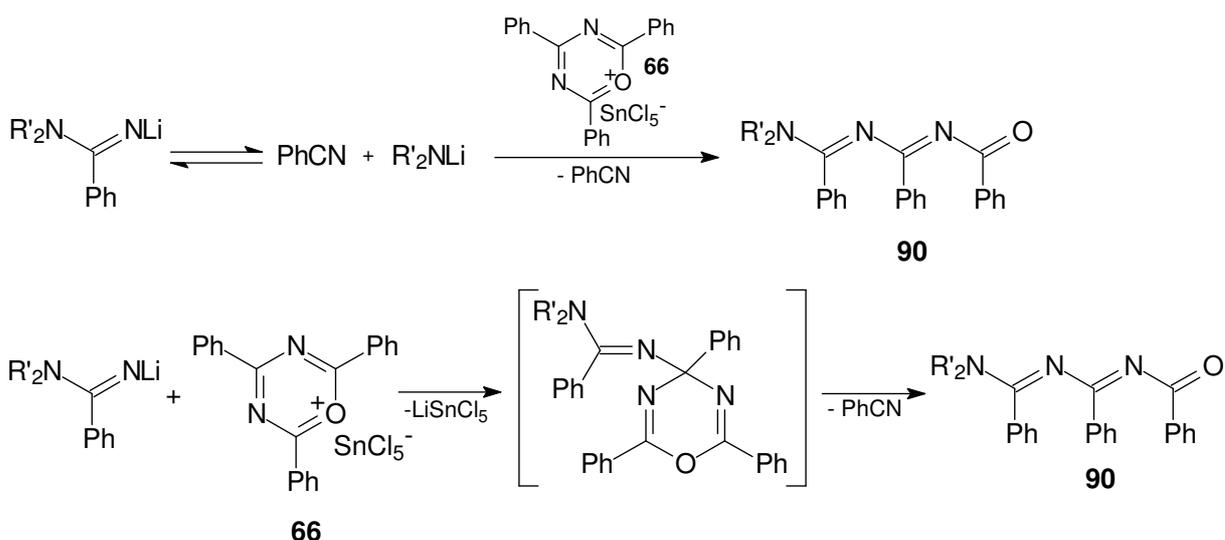


Abb. 68: Mögliche Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Amidinen mit Oxadiaziniumsalz **66**

Nachdem also bereits u. a. Imine, Amidine, 1,3-Diazabutadiene sowie Guanidine^[7a,11a,59] in der Ringöffnungsreaktion eingesetzt wurden, liegt es auf der Hand, auch die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** für diesen Zweck zu nutzen.

D.6.2 Darstellung des 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannats

Arylsubstituierte Oxadiaziniumsalze sind nach einem Verfahren von *R. R. Schmidt* leicht zugänglich.^[60] Dabei wird ein Gemisch aus Säurechlorid, Nitril und Zinntetrachlorid auf 150 °C erhitzt, wobei ein Überschuß des Säurechlorids als Lösungsmittel eingesetzt wird. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung kristallisieren die intensiv gelben Oxadiazinium-pentachlorostannate in guten Ausbeuten aus.

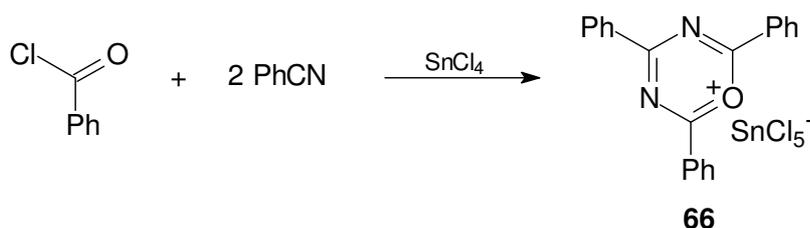


Abb. 69: Darstellung von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**66**)

Als Lewis-Säuren können des weiteren Antimonpentachlorid oder Zinndichlorid verwendet werden.

Aus den analogen Edukten, allerdings unter milderen Bedingungen, können auch andersartig substituierte Derivate dargestellt werden, wie z. B. 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat.^[61]

Die Hydrolyse der Oxadiaziniumsalze führt zur Bildung von Amidinen und Diacylaminen.^[57a] Trotzdem können sie an der Luft ohne Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden.

D.6.3 Darstellung eines 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentataazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens

Aufgrund der hervorragenden Kristallisationseigenschaften des *iso*-propylsubstituierten Oxanonatetraens **83b** wurde als Edukt 2-*tert.*-Butyl-4-phenyl-1-*iso*-propyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42g**) ausgewählt. Des weiteren findet das Triphenyloxadiaziniumsalz **66** wegen seiner Reaktivität als Reagenz Anwendung.

Im ersten Reaktionsschritt wird das Triazapentadien **42g** bei 0 °C in THF durch Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-butanolat aktiviert. Erst dann wird ebenfalls unter Eiskühlung das Triphenyloxadiaziniumsalz im Argongegenstrom als Feststoff hinzugegeben. Schon nach kurzzeitigem Rühren bei 0 °C löst sich der gelbe Niederschlag, so daß eine hellgelbe, trübe

Lösung entsteht, die nach vollendeter Reaktion in verdünnte Natronlauge gegossen und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt wird. Die Reinigung des Rohproduktes gelingt durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus Triethylamin und Essigester.

Die erfolgreiche Reaktion liefert das Oligonitril **91** mit fünf verknüpften Doppelbindungen sowie einer sekundären Aminfunktion – eine bislang unbekannte Verbindungsklasse. Voraussetzung ist wie bei den vorherigen Umsetzungen, daß das Reaktionszentrum am Stickstoffatom N5 der Kette liegt und daß ein H-Shift entlang der Kette zum endständigen Stickstoffatom erfolgt.

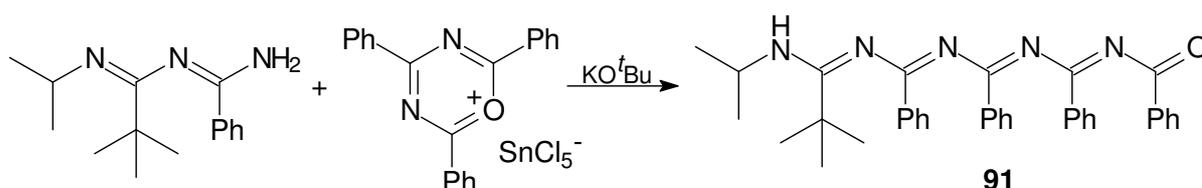


Abb. 70: Synthese des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens **91**

Das MALDI-Massenspektrum der Rohsubstanz zeigt neben dem intensiven Signal des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7-tetraens **91** auch einen verhältnismäßig kleinen Peak bei $m/z = 452$, der dem um eine C=N-Einheit verkürzten System zuzuschreiben ist, d. h. dem 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraen **83b**. Dieser Befund steht in Einklang mit dem oben erwähnten Ergebnis von *J. K. Eberhardt*.^[11a] Die Frage nach dem Mechanismus dieser Nebenreaktion kann auch in diesem Fall nicht eindeutig geklärt werden.

Zwar erscheint der Reaktionsablauf (1) analog zum ersten Vorschlag in Abb. 68 relativ unwahrscheinlich (vgl. Abb. 71), aber auszuschließen ist er nicht, denn er könnte auch erklären, warum das ESI-Massenspektrum der Rohsubstanz des Oxatetraazanonatetraens **83b** neben dem Molekülionenpeak ein schwaches Signal des um einen C=N-Baustein verkürzten Systems - des Oxatriazaheptatriens - aufweist.

Die zweite Hypothese von *J. K. Eberhardt* ist ebenfalls auf diese Reaktion übertragbar. Hier resultiert das kürzerkettige Nebenprodukt aus einem Angriff des Triazapentadienylanions in 4-Position des Oxadiaziniumsalzes. Üblicherweise greifen Nucleophile in Nachbarstellung zum Sauerstoffatom an.

Neben diesen beiden Mechanismen kann ein dritter formuliert werden, in dem das Triazapentadienylanion nicht am Stickstoffatom N5 reagiert, sondern an N3. Das intermediär gebildete Ringöffnungsprodukt zerfällt zum Oxatetraazanonatetraen **83b**.

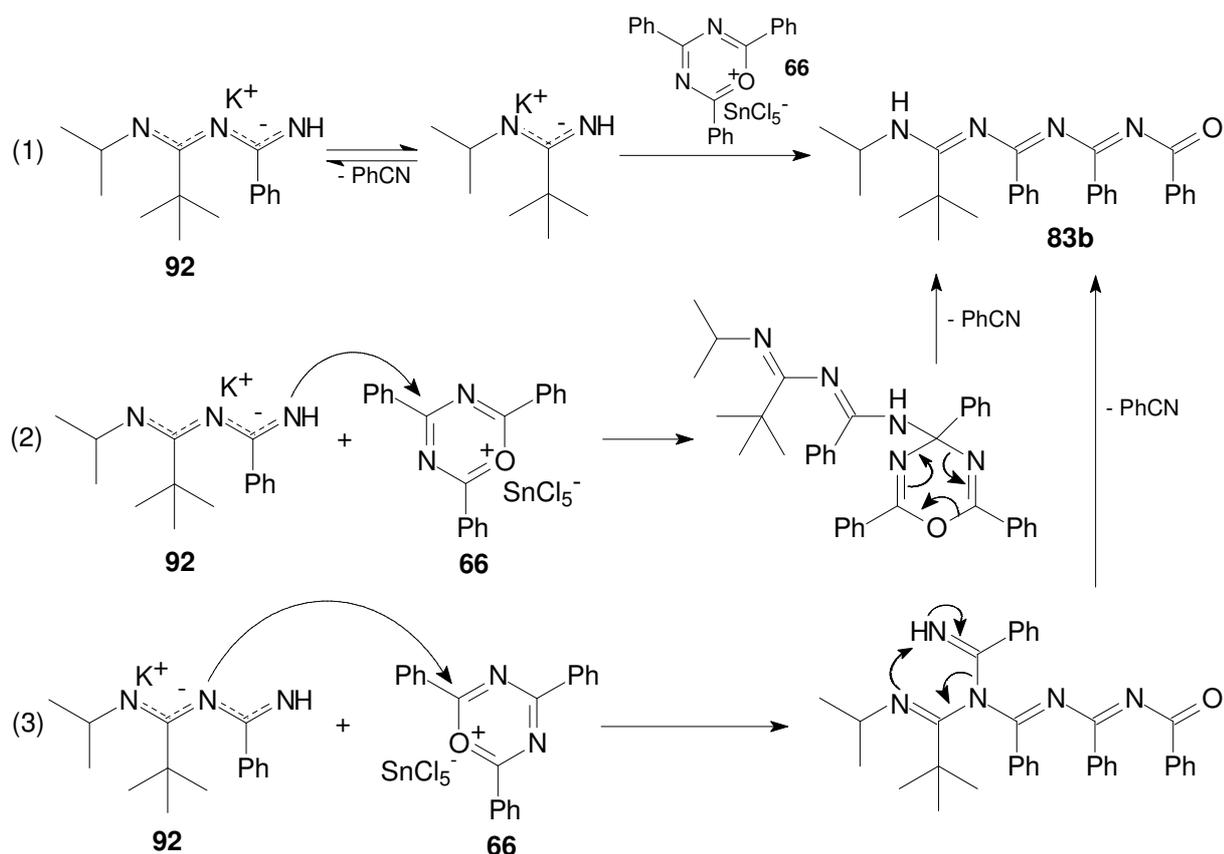


Abb. 71: Mögliche Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Triazapentadienen mit **66**

Trotz der Bildung dieses strukturell sehr ähnlichen Nebenproduktes gelingt die Isolierung des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens **91**.

Verwendet man für die Ringöffnungsreaktion anstelle des Triphenyloxadiaziniumsalzes **66** das 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**93**), so reisoliert man trotz verlängerter Reaktionszeit sowie erhöhter Temperatur das eingesetzte Triazapentadien **42g**. Die Reaktivität dieses Salzes ist offensichtlich nicht ausreichend.

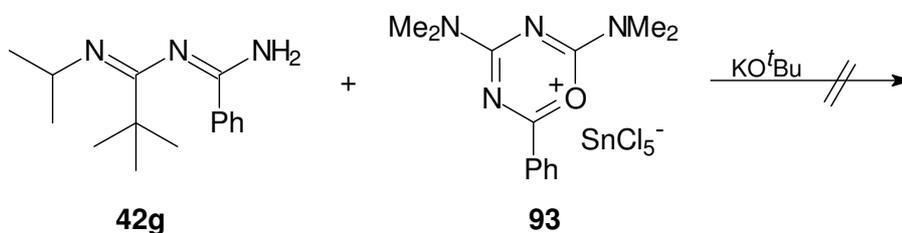


Abb. 72: Versuchte Ringöffnung von **93**

Weiterhin wurde versucht, andersartig substituierte Triazapentadiene wie z. B. **42a** oder **f** mit dem Triphenyloxadiaziniumsalz **66** umzusetzen. Obwohl die Massenspektren stets bestätigen, daß ein Produkt mit der erwarteten Masse gebildet wird, gelingt dessen Isolierung nicht. Die Substanzen können weder umkristallisiert noch säulenchromatographisch isoliert werden.

D.6.3.1 Spektroskopische Eigenschaften von **91**

¹H NMR-Spektroskopie

Im ¹H NMR-Spektrum des Oxapentaazaundecapentaens erscheint das Dublett der Methylgruppen des *iso*-Propylrestes bei einer chemischen Verschiebung von 0.40 ppm. Das Septett der C-H-Einheit desselben Restes registriert man bei 2.92 ppm. Die Methylgruppen des *tert.*-Butylrestes verursachen ein Singulett einer chemischen Verschiebung von 0.75 ppm.

Bei 4.37 ppm mißt man das breite Signal des Aminprotons.

Im Bereich von 7.03 bis 8.15 ppm absorbieren die aromatischen Protonen, wobei sich drei Multipletts bei tiefem Feld deutlich von den übrigen Signalen abgrenzen. Hierbei handelt es sich gewiß um *ortho*-Protonen, die allerdings keinem der Ringe eindeutig zugeordnet werden können.

¹³C NMR-Spektroskopie

Charakteristische Signale im ¹³C-Kernresonanzspektrum der Verbindung **91** sind die der Carbonylgruppe sowie der amidinischen Kohlenstoffatome. Ersteres weist eine chemische Verschiebung von 176.8 ppm auf und liegt damit im typischen Carbonsäureamidbereich. Bei etwas tieferem Feld beobachtet man vier Peaks (163.0 ppm, 161.1 ppm, 160.8 ppm, 158.6 ppm), die den N-C=N-Einheiten zuzuschreiben sind. Auch diese Werte sind typisch für Oligonitrilsysteme.

Vier Absorptionen von *ipso*-ständigen aromatischen Kohlenstoffatomen können anhand ihrer Intensität sowie der vergleichsweise großen chemischen Verschiebung identifiziert werden (136.2 ppm, 135.4 ppm, 135.2 ppm, 135.0 ppm). Das Signal des fünften hingegen befindet sich im Bereich der übrigen Peaks zwischen 132.0 und 127.5 ppm.

IR-Spektroskopie

Gemäß der sekundären Aminfunktion des Oligonitrils **91** verursacht die N-H-Valenzschwingung dieser Gruppe im IR-Spektrum der Verbindung eine einzige, scharfe, sehr intensitätsstarke Bande bei einer Wellenzahl von 3339 cm^{-1} .

Typisch für das Oxapentaazaundecapentaen sind eine sehr ausgeprägte Bande bei 1641 cm^{-1} sowie eine bei 1595 cm^{-1} . Sie sind auf die Streckschwingung der C=O- bzw. C=N-Doppelbindungen zurückzuführen. Deren Absorptionen überlagern sich nahezu mit denen der aromatischen C=C-Schwingungen zwischen 1582 und 1489 cm^{-1} .

Massenspektrometrie

Aufgrund des raschen Zerfalls der Verbindung **91** wird ihr Molekülionenpeak nur mit 5 %-iger Intensität registriert. Der Basispeak der Massenzahl $m/z = 105$ ($[\text{PhCO}^+]$) wird durch die α -Spaltung in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe ausgelöst. Das korrespondierende Fragment $[\text{M}^+ - \text{PhCO}]$ beobachtet man zu 9 %. Mit 93 % fällt das Signal des Fragmentes $[\text{PhCN}^+]$ sehr intensiv aus. Es kann aus verschiedensten Bindungsbrüchen resultieren. Weitere Bindungsspaltungen erfolgen zwischen den Atomen N7 und C8 sowie N9 und C10 der Oligonitrilkette.

Generell wird bei Oligonitrilen häufig ein Signal der Massenzahl $m/z = 180$ beobachtet, das dem Ion $[\text{PhCNPh}^+]$ zuzuschreiben ist.

Unter den Ionisationsbedingungen entsteht außerdem das thermodynamisch stabile Triphenyltriazin, dessen Radikalkation einen mit 45 % verhältnismäßig intensiven Peak bei $m/z = 309$ auslöst.

D.6.3.2 Kristallstrukturanalyse von **91**

Durch Kristallisation aus Chloroform werden Einkristalle des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens **91** erhalten, die röntgenographisch vermessen werden konnten. So kann dessen Struktur im festen Zustand beschrieben werden. Obwohl der Residual-Wert der Analyse zu groß ist ($R = 0.0136$; eigentlich sollte er maximal 0.05 betragen), darf man die Struktur des Moleküls sowie seine Faltung als gesichert annehmen.

Die Verbindung **91** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 15.432(1)$ Å, $b = 11.652(1)$ Å, $c = 17.553(1)$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 96.77(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten und die berechnete Dichte beträgt 1.178 g/cm³. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel sind in Tab. 26 aufgelistet. Für die folgende Diskussion wird die röntgenographische Numerierung beibehalten.

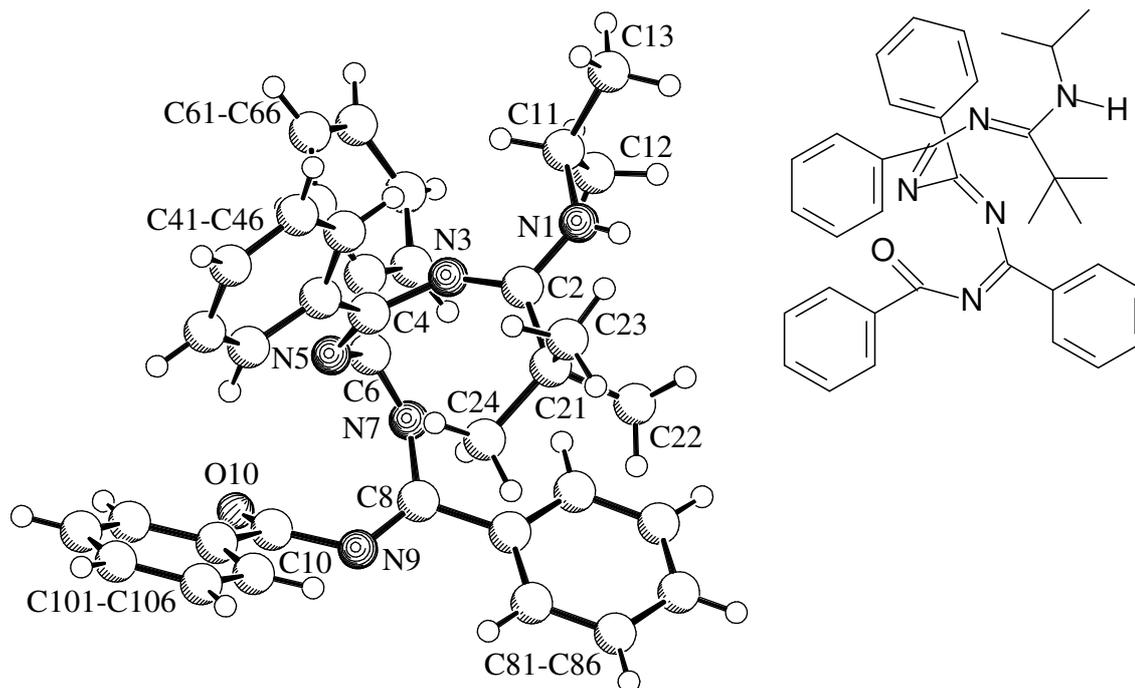


Abb. 73: Kristallstruktur des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens **91**

Beginnend an der Carbonylfunktion des Moleküls bildet sich zunächst eine Helixstruktur. Die Abfolge der Diederwinkel entspricht einer (+)-*gauche-Z*-(+)-*gauche-Z*-Anordnung ($\Theta(\text{O10-C10-N9-C8}) = 53.07^\circ$, $\Theta(\text{C10-N9-C8-N7}) = 3.54^\circ$, $\Theta(\text{N9-C8-N7-C6}) = 55.60^\circ$, $\Theta(\text{C8-N7-C6-N5}) = -0.03^\circ$). Auf diese Weise wird eine helicale Windung vollzogen. Dann schließt sich jedoch ein Torsionswinkel von 107.9° an. Somit stehen die Iminheiten C6=N7 sowie C4=N5 bezüglich der N5-C6 -Einfachbindung nahezu orthogonal zueinander, was zur Aufweitung der Helix führt.

Wie die Iminbindungen C8=N9 , C6=N7 ist auch die C4=N5 -Doppelbindung *Z*-konfiguriert. Im Gegensatz hierzu befindet sich die Imineinheit N3=C2 , die sich durch ihre *E*-Konfiguration auszeichnet ($\Theta(\text{C4-N3-C2-N1}) = 159.57^\circ$). Die Iminbindungen C4=N5 und C2=N3 sind bezüglich der N3-C4 -Einfachbindung (-)-*syn-klinal* zueinander angeordnet.

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **91**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|---------|
| N1-C2 | 1.323(11) | N1-C2-N3 | 115.8(9) | N1-C2-N3-C4 | -159.57 |
| C2-N3 | 1.323(13) | C2-N3-C4 | 132.9(9) | C2-N3-C4-N5 | -121.90 |
| N3-C4 | 1.346(12) | N3-C4-N5 | 122.5(8) | N3-C4-N5-C6 | -7.69 |
| C4-N5 | 1.305(11) | C4-N5-C6 | 118.1(7) | C4-N5-C6-N7 | 107.90 |
| N5-C6 | 1.394(10) | N5-C6-N7 | 122.5(7) | N5-C6-N7-C8 | -0.03 |
| C6-N7 | 1.294(10) | C6-N7-C8 | 126.6(7) | C6-N7-C8-N9 | 55.60 |
| N7-C8 | 1.394(12) | N7-C8-N9 | 126.8(9) | N7-C8-N9-C10 | 3.54 |
| C8-N9 | 1.276(11) | C8-N9-C10 | 123.0(8) | C8-N9-C10-O11 | 53.07 |
| N9-C10 | 1.368(13) | N9-C10-O10 | 124.1(9) | N5-C4-C41-C42 | 19.21 |
| C10-O10 | 1.242(11) | C2-N1-C11 | 121.9(9) | N7-C6-C61-C62 | -9.20 |
| | | N1-C2-C21 | 117.5(10) | N9-C8-C81-C86 | -15.50 |
| | | N3-C4-C41 | 118.3(9) | O10-C10-C101-C102 | -10.04 |
| | | N5-C6-C61 | 119.3(8) | | |
| | | N7-C8-C81 | 113.1(8) | | |
| | | N9-C10-C101 | 116.9(10) | | |

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie empfindlich ein System auf Veränderungen reagiert. Während das um eine Ph-C=N-Einheit kürzere Oligonitril **83b** eine nahezu perfekte Helix ausbildet, führt die Kettenverlängerung sogleich dazu, daß sich die dreidimensionale Ausrichtung des Moleküls verändert. Es nimmt im Festkörper keine helicale Struktur mehr ein. Bereits im vorherigen Kapitel (vgl. D.5.3.2) wurde gezeigt, was der Austausch eines einzigen Substituenten bewirken kann.

Außerdem sei darauf hingewiesen, daß dieses Oligonitril mit fünf verknüpften Doppelbindungen bislang das erste bekannte ist, das als Tertiärstruktur keine Helix bildet.

Die Anordnung der Phenylringe scheint in erster Linie durch elektronische Faktoren bestimmt zu sein. So befinden sich die aromatischen Ringe an C4, C6 sowie C8 in einer *periplanaren* Konformation zu den benachbarten Doppelbindungen der Oligonitrilkette, wodurch eine π/π -Konjugation ermöglicht wird.

Auf eine Diskussion der Bindungslängen wird an dieser Stelle verzichtet, da die Atomabstände wegen des schlechten Residualwertes mit einem verhältnismäßig großen Fehler behaftet sind.

E. Theoretische Berechnungen

E.1 Einführung

Die Kondensationsreaktion der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit Ketonen (vgl. D.2) hat gezeigt, daß in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster entweder offenkettige 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene **54** oder cyclische Dihydrotriazinderivate **53** gebildet werden. Die Frage der Ring-Ketten-Tautomerie wird hier mit theoretischen Methoden untersucht.

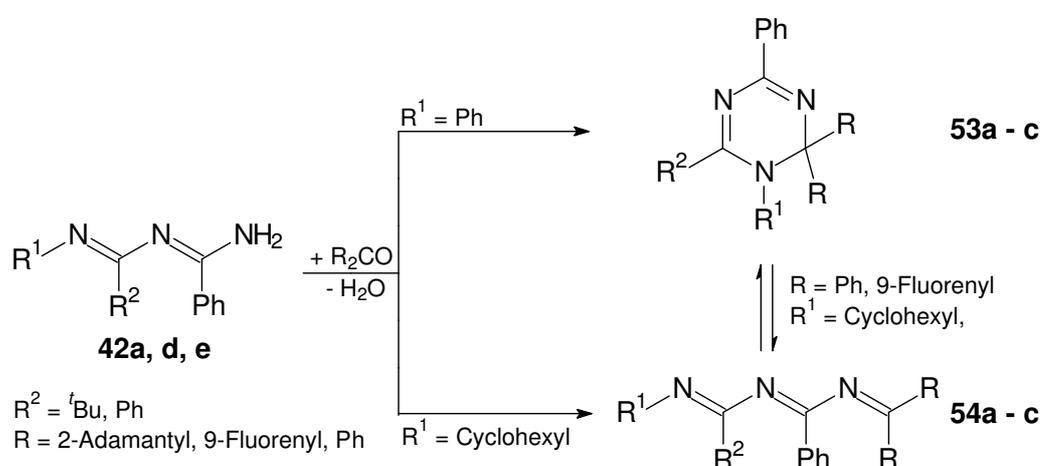


Abb. 74: Übersicht über die Kondensation von Triazapentadienen **42** mit Ketonen

Als Schlüsselposition hat sich in den experimentellen Arbeiten das endständige Imin-Stickstoffatom N1 erwiesen. Trägt es einen Phenylring ($R^1 = Ph$), so wird stets das cyclische Reaktionsprodukt gebildet. Ein Cyclohexylrest ($R^1 = Cyclohexyl$) hingegen begünstigt die Bildung des kettenförmigen Triazahexatriens **54**.

Demgegenüber scheint das Substitutionsmuster des eingesetzten Ketons eine untergeordnete Rolle zu spielen. Sowohl die Kondensation des *N*-cyclohexyl-substituierten Triazapentadiens **42e** mit 2-Adamantanon als auch die mit 9-Fluorenol oder Benzophenon liefert das im festen Zustand offenkettige Produkt. In Lösung liegt es z. T. im Gleichgewicht mit dem cyclischen Dihydrotriazinderivat vor.

Um ein besseres Verständnis für die Ursachen der Begünstigung der jeweiligen Produkte zu erlangen, werden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Sie stellen heute in zunehmendem Maße ein Hilfsmittel zur Lösung chemischer Probleme dar, denn sie tragen zur

Erweiterung der Vorstellungen von strukturellen, elektronischen sowie spektroskopischen Eigenschaften der betrachteten Substanzklasse dar.

Durch Bestimmung von Geometrie und Energie verschiedener Isomere der offenkettigen Triazahexatriene sowie der entsprechenden cyclischen Dihydrotriazinderivate werden Aussagen über die bevorzugte Bildung der beiden im Gleichgewicht befindlichen Produkte ermöglicht. Hierbei kommen zunächst semiempirische Rechenverfahren (AM1^[62], PM3^[63]) zum Einsatz. Da deren Ergebnisse oft unzuverlässig sind, werden Struktur und Energie durch die Verwendung von rechenintensiveren *ab initio* und DFT-Verfahren optimiert. Nachteil der oft verwendeten *Hartree-Fock*-Modelle ist allerdings, daß die Elektronenkorrelation nicht berücksichtigt wird. Um diesen Mangel auszugleichen, wird hier der Energiegehalt einer nach der HF-Methode optimierten Struktur mit dem Störungsverfahren nach *Møller* und *Plesset*, das die Elektronenkorrelation einbezieht, berechnet. Noch exaktere Werte werden mit dem von *S. Grimme*^[64] eingeführten SCS (*spin component scaling*)-MP2-Verfahren erhalten, in dem die parallelen und antiparallelen Spinkomponenten der Elektronen unterschiedlich gewichtet werden. Eine Rechenmethode, deren Ergebnisse den experimentell ermittelten sehr nahe kommen, ist G3.^[65]

Ein Nachteil der MP2-Rechnungen ist, daß sie mit einem großen Rechenaufwand verbunden sind. Diesbezüglich stellen DFT-Berechnungen (*Density Functional Theory*) eine günstigere Variante dar. Das B3LYP-Verfahren (*Beckes 3 Parameter-Hybrid-Methode*^[66] unter Verwendung der Korrelationsfunktionen von *Lee, Yang* und *Parr*^[67]) berücksichtigt die Elektronenkorrelation bei relativ geringem Rechenaufwand, so daß oftmals gute Ergebnisse erzielt werden.

Generell ist bei der Interpretation quantenchemischer Berechnungen zu beachten, daß diese (sofern nicht explizit Lösungsmittelleffekte einbezogen wurden) für freie Moleküle in der Gasphase gelten. Folglich bleiben alle Effekte, die auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen sind, wie beispielsweise Coulomb-Wechselwirkungen, Entropie-, Lösungsmittel- oder Kristallpackungseffekte unberücksichtigt. Für zahlreiche Problemstellungen wird der Informationsgehalt durch diese Vereinfachung jedoch nicht oder nur wenig beeinflußt.

Im folgenden wird die Ring-Ketten-Tautomerie der 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triene quantenmechanisch auf verschiedenen Rechenniveaus betrachtet. Die der Konformationsanalyse zugrundeliegenden Molekülstrukturen werden mit PC Model 8 erzeugt. Geometrie und Energie werden zunächst mit AM1 optimiert.^[68] Daran knüpfen HF- sowie MP2-Single point-Berechnungen an.^[69] Außerdem werden die SCS-MP2-Energien ermittelt. Für die Identifikation

eventueller Übergangszustände, schließen sich an die AM1- sowie die RHF-Berechnungen Frequenzanalysen an.

Um den Rechenaufwand zu minimieren, wird zunächst das Grundsystem analysiert, in dem nur Wasserstoffatome als Substituenten vorkommen. Dann werden Substituenteneinflüsse untersucht, indem Methylgruppen als Vertreter aliphatischer Reste sowie Phenylringe als aromatische Substituenten eingeführt werden. Abschließend werden Berechnungen vorgestellt, die von den Röntgenstrukturen experimentell gefundener Verbindungen ausgehen.

E.2 Berechnung des unsubstituierten Grundkörpers

E.2.1 Berechnung des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens

Das 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien (**94**) kann in Form zahlreicher Isomere vorliegen, die sich in der Konfiguration an zwei der drei Doppelbindungen sowie in der Konformation der N-C=N-Einfachbindungen unterscheiden können.

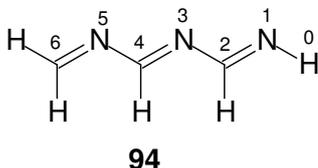


Abb. 75: Allgemeine Struktur des unsubstituierten 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens (**94**)

Frühere Arbeiten^[51,70] haben gezeigt, daß planare Strukturen, in denen die Doppelbindungen *E*- oder *Z*- und die Einfachbindungen *s-cis* bzw. *s-trans* konfiguriert sind, sehr energiereich sind. Verdrillte Strukturen ermöglichen einen Kompromiß zwischen π/π - und n/π -Konjugation und sind daher energetisch günstig. Als besonders vorteilhaft haben sich *gauche*-Anordnungen der Einfachbindungen erwiesen.

Da der Rechenaufwand für die Berechnung aller Isomere, die ein Minimum auf der Energiehyperfläche des Moleküls darstellen, zu groß ist, werden einige exemplarisch vorgestellt. Als ein Auswahlkriterium dienen Ergebnisse früherer Berechnungen zu 1-Oxa-3,5-triazahexa-1,3,5-trienen.^[51] Es werden schwerpunktmäßig Isomere mit *gauche*-konformierten N-C=N-Einfachbindungen betrachtet, aber auch einige Isomere mit *s-trans*-N-C=N-Einheiten.

Tab. 27: AM1-Berechnungen an 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien (**94**)

| Nr. | Startgeometrie | ΔH_B [kcal/mol] | Dipol [Debye] | NIMAG | Θ_{0123} [°] | Θ_{1234} [°] | Θ_{2345} [°] | Θ_{3456} [°] |
|----------|---------------------|----------------------------|------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a | pgEmgE ¹ | 5.37 | 2.20 | 0 | -177.68 | -15.72 | 175.02 | 36.83 |
| b | pgEmgZ | 2.75 | 2.61 | 0 | 3.72 | -42.03 | 175.28 | 32.91 |
| c | pgZmgE | 1.25 | 1.29 | 0 | -176.56 | -28.43 | -8.45 | 68.62 |
| d | pgZmgZ | 0.90 | 2.93 | 0 | 4.03 | -44.67 | -7.50 | 78.39 |
| e | pgEpgE | 5.39 | 1.47 | 0 | 177.40 | 18.48 | 175.03 | 38.57 |
| f | pgEpgZ | 3.05 | 2.25 | 0 | -4.02 | 42.31 | 176.16 | 25.42 |
| g | pgZpgZ | 0.00 | 3.41 | 0 | -3.55 | 42.93 | -5.38 | 81.76 |
| h | pgZpgE | ergibt Struktur c | | | | | | |
| i | pgEtE | ergibt Struktur e | | | | | | |
| j | mgEtZ | 4.28 | 2.37 | 0 | 0.34 | -176.62 | -175.28 | -31.37 |
| k | tZmgZ | 1.16 | 4.15 | 1 | 3.37 | 36.73 | 4.66 | -139.10 |
| l | tZpgZ | 0.88 | 4.08 | 1 | -3.23 | 36.94 | -5.34 | 128.44 |
| m | tEtE | 20.22 | 5.61 | 2 | -180.00 | -180.00 | -180.00 | -180.00 |
| n | tZtZ | 4.41 | 4.33 | 1 | 0.00 | -180.00 | 0.00 | -180.00 |

¹ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4-N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2-N3(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Gemäß den semiempirischen AM1-Rechnungen (vgl. Tab. 27) sind diejenigen Isomere des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens (**94**) energetisch besonders günstig, in denen die zentrale Imindoppelbindung Z-konfiguriert ist. Am energieärmsten fällt die helicale Struktur **94g** aus (s. Abb. 76), in der beide Doppelbindungen Z- und beide N-C=N-Einfachbindungen (+)-*gauche* angeordnet sind. Sie zeichnet sich des weiteren durch ein verhältnismäßig großes Dipolmoment von 3.41 Debye aus.

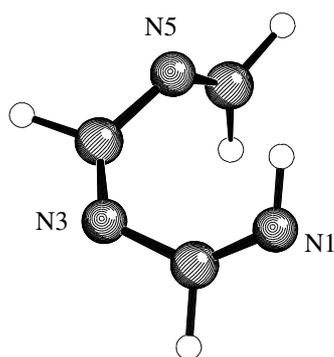


Abb. 76: Helixstruktur von **95g** (AM1)

Bei der Geometrieoptimierung geht die Struktur **94i** in **94e** über. Dabei wird die *s-trans*-Konformation an der C2-N3-Einfachbindung in eine *s-cis*-Orientierung der benachbarten Iminbindungen zueinander umgewandelt. Der von N3-C4-N5-C6 eingeschlossene Diederwinkel ist mit 38.57° etwas kleiner als bei einer idealen (+)-*gauche*-Konformation. Insgesamt resultiert eine (+)-*gauche-E*-(*s*)-*cis-E*-Abfolge der Diederwinkel (beginnend am Kohlenstoffatom C6).

Planare Strukturen wie beispielsweise die *all-trans*-Konfiguration **94m**, die für die Polyacetylene sehr wichtig ist, sowie die planarisierte Helix **94n**, in der die Doppelbindungen *Z*-, die Einfachbindungen jedoch *s-trans*-angeordnet sind, spielen bei Oligonitrilen nur eine untergeordnete Rolle. Wie die Zahl der imaginären Frequenzen belegt, handelt es sich bei ihnen um Übergangszustände auf der Energiehyperfläche. Gleiches gilt auch für die Strukturen **94k** und **l**. Alle vier Strukturen werden bei den weiteren Berechnungen daher nicht mehr berücksichtigt.

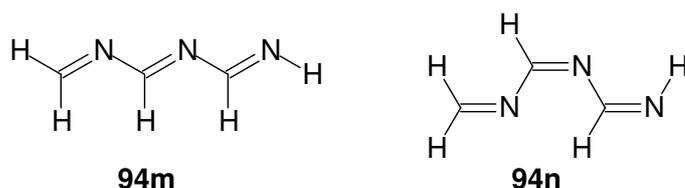


Abb. 77: Planare 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trienstrukturen **94m,n**

Aufgrund der bekannten Ungenauigkeit der semiempirischen Methoden wird in einem zweiten Schritt die Geometrie der Moleküle nach dem *Restricted-Hartree-Fock*-Verfahren unter Verwendung des Basissatzes 6-31G* optimiert. Durch eine MP2-Single-point-Rechnung wird die Elektronenkorrelation einbezogen. Desweiteren werden die SCS-MP2-Energien abgeleitet. Um die ermittelten Werte später mit denen des cyclischen Dihydrotriazins vergleichen zu können, werden stets die Nullpunktsenergien einbezogen.

Tab. 28: *Ab initio*-Berechnungen an 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien (**94**)

| Nr. | Startgeometrie | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] | Θ_{0123} [°] | Θ_{1234} [°] | Θ_{2345} [°] | Θ_{3456} [°] |
|----------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a | pgEmgE ⁴ | 0.89 | 0.37 | 0.54 | -178.78 | -36.73 | 175.58 | 44.56 |
| b | pgEmgZ | 2.19 | 1.08 | 1.17 | 0.49 | -57.74 | 176.16 | 43.58 |
| c | pgZmgE | 3.94 | 1.92 | 2.10 | -175.15 | -63.21 | -5.61 | 72.28 |
| d | pgZmgZ | 3.78 | 2.34 | 2.26 | 1.02 | -155.84 | -0.01 | 78.08 |
| e | pgEpgE | 0.88 | 0.61 | 0.69 | 178.56 | 40.22 | -179.57 | 47.07 |
| f | pgEpgZ | 2.63 | 1.74 | 1.75 | -1.16 | 61.77 | 179.03 | 43.24 |
| g | pgZpgZ | 5.72 | 3.60 | 3.56 | -4.14 | 66.32 | -0.96 | 69.95 |
| j | mgEtZ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | -0.49 | -178.21 | -177.82 | -43.34 |

¹ RHF/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

⁴ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4-N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2-N3(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Auffallend bei der Analyse der Ergebnisse ist, daß alle *ab initio* Verfahren die von AM1 als besonders günstig herausgestellte helicale Struktur **94g** des Triazahexatriens als ungünstigstes Isomer berechnen. Nach RHF ist **94g** um 5.72, nach MP2 3.60 und nach SCS-MP2 3.56 kcal/mol energiereicher als die jeweilige günstigste Struktur (vgl. Tab. 28). Eine energetische Benachteiligung helicaler Strukturen wird bei Konformationsanalysen der Oligonitrile häufig beobachtet.^[51] Zahlreiche Röntgenstrukturen^[5,7c] belegen jedoch, daß das Kettengerüst der Oligonitrile im Kristall helical aufgebaut ist. Ursache hierfür sind symmetriesteuerte Kristallpackungseffekte.

Sowohl RHF als auch MP2 und SCS-MP2 bezeichnen die Struktur **94j** (s. Abb. 78) als energieärmstes Isomer. Begonnen bei der Einfachbindung zwischen N5 und C4 weist es eine Abfolge der Diederwinkel auf, die einer (-)-*gauche-E-s-trans-Z*-Anordnung entspricht. Der Diederwinkel $\Theta(\text{H-N1-C2-N3})$ fällt mit -43.34° etwas größer aus als der ideale (-)-*gauche* orientierte Winkel.

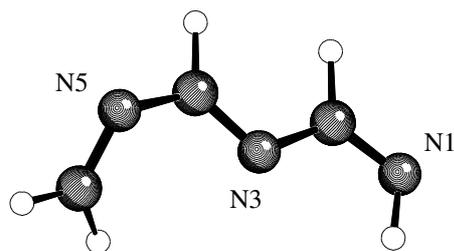


Abb. 78: Struktur von **94j** (RHF/6-31G*)

Mit 0.89 kcal/mol (RHF), 0.37 kcal/mol (MP2) bzw. 0.54 kcal/mol (SCS-MP2) ist die Struktur **94a** mit einer (+)-*gauche-E*-(-)-*gauche-E*-Orientierung nur geringfügig energiereicher als **94j**. Eine ähnliche Energie besitzt das Isomer **94e** (0.88 kcal/mol nach RHF, 0.61 kcal/mol nach MP2, 0.69 kcal/mol nach SCS-MP2). Hier sind die Diederwinkel (+)-*gauche-E*-(+)-*gauche-E* angeordnet.

Ein Vergleich der nach den unterschiedlichen *ab initio* Methoden berechneten relativen Energien zeigt, daß alle Verfahren dasselbe Isomer als das günstigste bezeichnen. Trotzdem ist es wichtig, neben den RHF-Berechnungen immer auch MP2- sowie SCS-MP2-Energien zu ermitteln, denn nur sie berücksichtigen die Elektronenkorrelation.

E.2.2 Berechnung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins

Die Ergebnisse der Kondensationsreaktionen der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit Ketonen haben verdeutlicht, daß neben den offenkettigen 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trienen stets auch die tautomeren, cyclischen 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine zu berücksichtigen sind.

Die Geometrieoptimierung mit AM1 und RHF ergibt eine planare Struktur des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinringes **95**, die in Abb. 79 dargestellt ist.

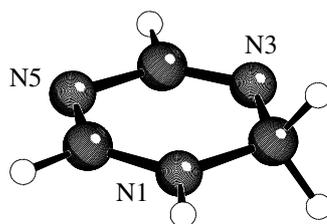


Abb. 79: Struktur des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **95** (RHF/6-31G*)

Tab. 29: Relative Energien einiger Triazahexatrienstrukturen **94** sowie des cyclischen Tautomers **95**

| Nr. | AM1 [kcal/mol] | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] |
|------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 94a | 20.23 | 17.17 | 18.62 | 16.54 |
| 94e | 20.25 | 17.16 | 18.86 | 16.69 |
| 94g | 14.86 | 22.00 | 21.85 | 19.56 |
| 94j | 19.14 | 16.28 | 18.25 | 16.00 |
| 95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

¹ RHF/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

Eine Analyse der relativen Energien der offenkettigen Isomere des Triazahexatriens **94** sowie des cyclischen Tautomers **95** ergibt, daß sowohl nach dem semiempirischen AM1-Verfahren als auch nach den *ab initio* Methoden das Dihydrotriazin **95** die bei weitem energetisch günstigste Struktur darstellt. Sie ist stets zwischen 16 und 19 kcal/mol energieärmer als die günstigste offenkettige Struktur **94j**.

E.2.3 Ringöffnung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins

Die diesem Abschnitt zugrunde liegenden Berechnungen zur Ringöffnung des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins (**95**) wurden von *Prof. Würthwein* durchgeführt.

Ausgehend von der cyclischen Struktur, die zunächst mit AM1, dann mit aufwendigeren Rechenmethoden optimiert wird, wird durch sukzessive Verlängerung der Einfachbindung zwischen dem Aminstickstoff- und dem sp³-hybridisierten Ringkohlenstoffatom der Übergangszustand der Ringöffnungsreaktion ermittelt. Als Reaktionsprodukt erhält man schließlich das offenkettige 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien (**94c**), in dem die Abfolge der Diederwinkel beginnend bei der N3-C2-Einfachbindung einer (+)-*gauche*-Z-(-)-*gauche*-E-Anordnung entspricht.

Die in Tab. 30 aufgeführten Energien belegen, daß die Ringöffnungsreaktion stark endotherm abläuft. Also würde umgekehrt der Ringschluß der offenkettigen Verbindung stattfinden. Für

die Ausbildung des Übergangszustandes **TS-96** muß nach B3LYP eine Barriere von 25.12 kcal/mol überwunden werden. Die von G3 berechnete Aktivierungsenergie liegt bei 28.09 kcal/mol. Noch größer fallen die Werte nach RHF, MP2 und SCS-MP2 aus (34.88, 29.10 bzw. 30.06 kcal/mol).

Tab. 30: Energien des Eduktes, Übergangszustandes **TS-96** sowie des Produktes **94c** der Ringöffnungsreaktion von **95** in kcal/mol

| Nr. | AM1 | B3LYP ¹ | RHF ² | MP2 ³ | SCS ⁴ | G3 |
|--------------|-------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------|
| 95 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| TS-96 | 38.66 | 25.12 | 34.88 | 29.10 | 30.06 | 28.09 |
| 94c | 16.11 | 18.42 | 20.22 | 20.17 | 18.10 | 19.37 |

¹ B3LYP/6-31+G**/B3LYP/6-31+G* + ZPE

² RHF/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

³ MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

⁴ SCS-MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

Die Energien des offenkettigen Produktes **94c** sind nach B3LYP und SCS-MP2 sehr ähnlich. Sie betragen 18.42 bzw. 18.10 kcal/mol. Geringfügig größer ist die G3-Energie (19.37 kcal/mol). Mit 20.22 bzw. 20.17 kcal/mol liefern RHF und MP2 die größten Werte. Da die Abweichungen nicht gravierend sind, können die berechneten Energien als zuverlässig eingestuft werden.

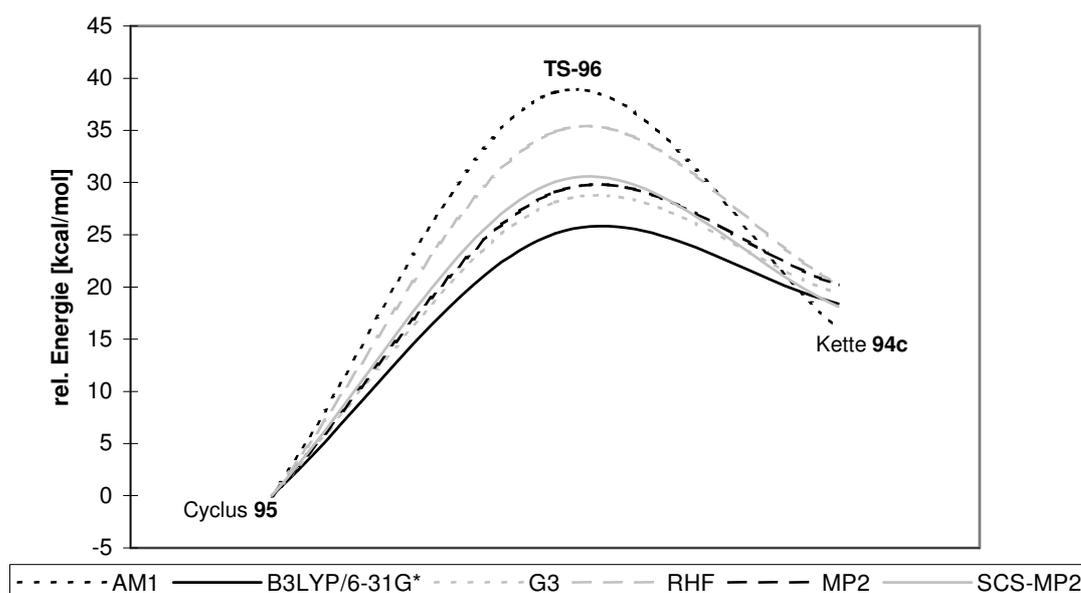


Abb. 80: Energiediagramm der Ringöffnung des 1,2-Dihydrotriazins **95**

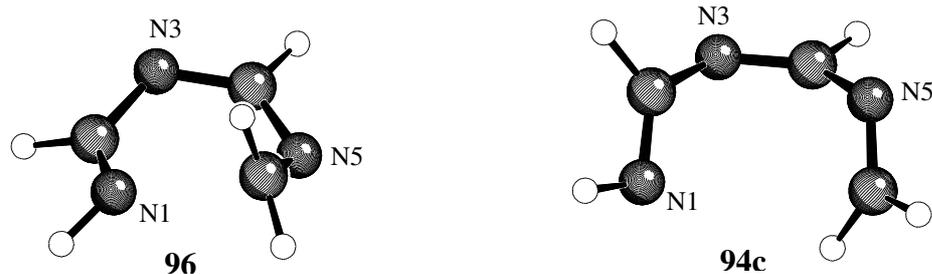


Abb. 81: Strukturen des Übergangszustandes **TS-96** sowie des Produktes **94c** der Ringöffnung von **95**

Im Übergangszustand **TS-96** ist das Molekül nicht mehr planar, denn die Atome N1 und C6 heben sich zur selben Seite aus der Ebene. Die Distanz zwischen beiden beträgt 2.05 Å. Das entsprechend der *Woodward-Hoffmann*-Regeln durch disrotatorische Ringöffnung entstandene offenkettige Triazahexatrien **94c** nimmt in etwa eine U-Form an, in der die zentrale Iminbindung Z-konfiguriert ist. Die Diederwinkel der C-N-Einfachbindungen entsprechen mit 72.28° ($\Theta(\text{N3-C4-N5-C6})$) und -63.21° ($\Theta(\text{N1-C2-N3-C4})$) annähernd einer idealen (+)- bzw. (-)-*gauche* Konformation.

E.3 Berechnung von Substituenteneinflüssen an vereinfachten Grundkörpern

Im Kapitel über die Kondensationsreaktion von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen mit Ketonen (vgl. D.2) wurde berichtet, daß 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 2-Adamanon zum offenkettigen 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien reagiert.

Um die Substituenteneinflüsse bei akzeptablem Rechenaufwand simulieren zu können, werden die aliphatischen Reste des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens durch Methylgruppen ersetzt. Da das experimentell untersuchte Triazapentadien einen Phenylring in 4-Position enthält, wird dort auch für die Rechnungen ein solcher angenommen. Das auf diese Weise erzeugte 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**97**) bzw. das tautomere Dihydrotriazin **98** werden zunächst berechnet. Anschließend werden in den Studien zum 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**99**) bzw. dem analogen Dihydrotriazin **100** die Auswirkungen der Einführung eines Phenylringes am endständigen iminischen Stickstoffatom analysiert.

E.3.1 Berechnung des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens

Wie das zuvor behandelte unsubstituierte Grundsystem, so kann auch das 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**97**) in zahlreichen Konfigurationen und Konformationen vorliegen. Um die Vergleichbarkeit der Werte zu gewährleisten, werden hier die gleichen Konformere wie in E.2.1 ausgewählt.

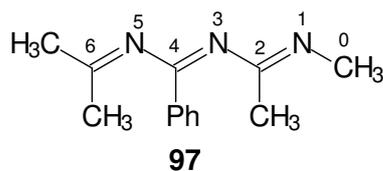


Abb. 82: 1,2,6,6-Tetramethyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**97**)

Aufgrund der sterischen und elektronischen Wechselwirkungen der Substituenten scheint die Energiehyperfläche dieser Spezies eine geringere Anzahl lokaler Minima als der unsubstituierte Grundkörper zu besitzen. Darauf deutet die Tatsache hin, daß vier Strukturen bei der Optimierung in andere übergehen.

Die semiempirische Methode AM1 ermittelt wie bereits beim unsubstituierten Grundkörper die helicale Struktur **97g** als die energetisch günstigste (Abb. 83). In ihr sind die Imin-doppelbindungen N1-C2 sowie N3-C4 Z-konfiguriert. Bezüglich der C2-N3-Einfachbindung sind die Iminfunktionen mit einem Diederwinkel von 88.61° (+)-*gauche* zueinander angeordnet. Ähnlich groß fällt mit 81.67° der Diederwinkel $\Theta(\text{N3-C4-N5-C6})$ aus.

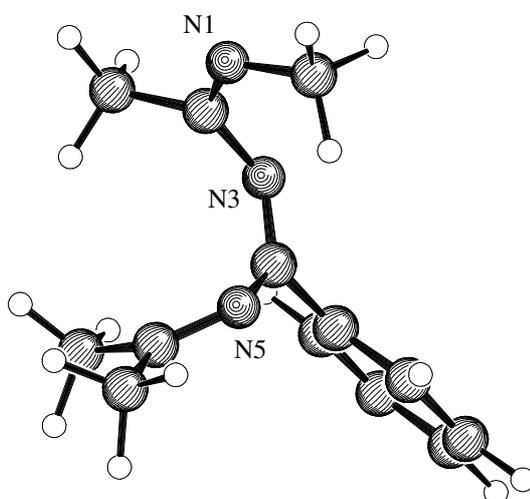


Abb. 83: Helixstruktur von **97g** (AM1)

Tab. 31: AM1-Berechnungen an 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**97**)

| Nr. | Startgeometrie | ΔH_B [kcal/mol] | Dipol [Debye] | NIMAG | Θ_{0123} [°] | Θ_{1234} [°] | Θ_{2345} [°] | Θ_{3456} [°] |
|----------|---------------------|----------------------------|------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a | pgEmgE ¹ | 4.27 | 2.77 | 0 | -173.55 | -48.92 | 172.11 | 44.69 |
| b | pgEmgZ | 1.75 | 2.99 | 0 | 6.09 | -73.98 | 171.78 | 46.12 |
| c | pgZmgE | 0.10 | 1.57 | 0 | -174.87 | -40.24 | -9.35 | 92.72 |
| d | pgZmgZ | 0.10 | 4.02 | 0 | 5.69 | -102.07 | -5.47 | 98.64 |
| e | pgEpgE | 3.57 | 0.56 | 0 | 173.01 | 60.14 | 172.43 | 51.85 |
| f | pgEpgZ | 1.87 | 2.68 | 0 | -5.98 | 110.84 | 171.87 | 46.67 |
| g | pgZpgZ | 0.00 | 4.10 | 0 | -5.37 | 81.67 | -6.79 | 88.61 |
| h | pgZpgE | ergibt Struktur c | | | | | | |
| i | pgEtE | ergibt Struktur e | | | | | | |
| j | mgEtZ | 1.74 | 2.94 | 0 | -6.13 | 74.27 | -171.90 | -44.61 |
| k | tZmgZ | ergibt Struktur d | | | | | | |
| l | tZpgZ | ergibt Struktur g | | | | | | |
| m | tEtE | 22.71 | 5.74 | 2 | 180.00 | 180.00 | 180.00 | 180.00 |
| n | tZtZ | 8.32 | 5.07 | 2 | 0.00 | 180.00 | 0.00 | 180.00 |

¹ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4=N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2-N3-(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Mit 0.10 kcal/mol sind die Strukturen **97c** (mit einer (+)-*gauche*-Z-(-)-*gauche*-*E*-Abfolge der Diederwinkel beginnend am Stickstoffatom N5 der Kette) und **d** ((+)-*anti-klinal*-Z-(-)-*anti-klinal*-Z) energetisch nur unwesentlich ungünstiger als die Helix **97g**.

Durch einen sehr hohen Energiegehalt zeichnen sich die planare *all-trans*-Struktur **97m** sowie die planarisierte Helix **97n** aus, in der die Iminddoppelbindungen N1=C2 und N3=C4 *Z*- die Einfachbindungen hingegen *s-trans*-konfiguriert sind. Beide Isomere stellen Übergangszustände auf der Energiehyperfläche dar.

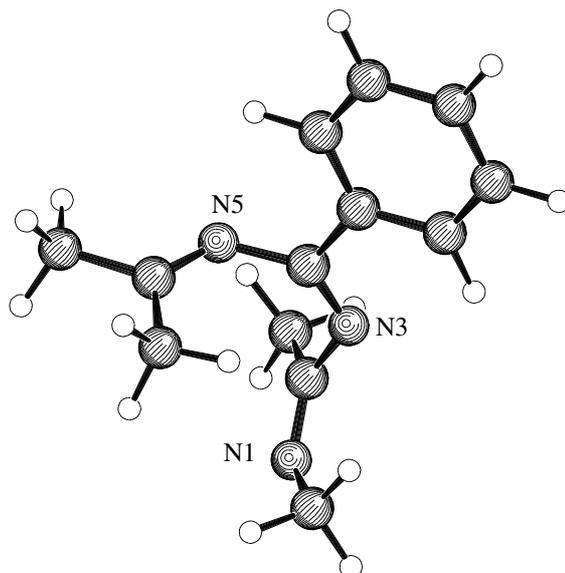


Abb. 84: Struktur von **97d** (RHF/6-31G*)

Tab. 32: Relative Energien der *ab initio*-Berechnungen an 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**97**)

| Nr. | Startgeometrie | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] | Θ_{0123} [°] | Θ_{1234} [°] | Θ_{2345} [°] | Θ_{3456} [°] |
|-----|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a | pgEmgE ⁴ | 7.21 | 6.86 | 6.77 | -173.55 | -48.93 | 172.16 | 44.69 |
| b | pgEmgZ | 4.70 | 3.66 | 3.82 | 4.61 | -72.17 | 171.04 | 58.81 |
| c | pgZmgE | 0.91 | 1.61 | 1.50 | -175.21 | -68.39 | -5.60 | 90.98 |
| d | pgZmgZ | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.84 | -112.61 | -1.23 | 89.86 |
| e | pgEpgE | 5.81 | 5.90 | 5.72 | 173.02 | 60.14 | 172.43 | 51.85 |
| f | pgEpgZ | 3.63 | 2.52 | 2.73 | -4.34 | 116.91 | 167.54 | 61.11 |
| g | pgZpgZ | 0.91 | 0.64 | 0.63 | -4.30 | 76.46 | -3.34 | 92.75 |
| j | mgEtZ | 4.49 | 3.67 | 3.82 | -4.60 | 72.16 | -171.02 | -58.84 |

¹ RHF/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

⁴ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4=N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2=N3(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Die nach den *ab initio* Methoden unter Verwendung des Basissatzes 6-31G* ermittelten relativen Energien (Tab. 32) liegen verhältnismäßig dicht beieinander. RHF, MP2 und SCS-MP2 berechnen das Isomer **97d** als energieärmstes (Abb. 84).

Im Gegensatz zum unsubstituierten Grundkörper ist hier auch die helicale Struktur **97g** energetisch günstig. Ihre Energie weicht um weniger als 1 kcal/mol von der des Konformers **97d** ab. Bis auf **97c** ((+)-*gauche-Z*-(-)-*gauche-E*) sind die relativen Energien der übrigen Isomere mindestens 2.52 kcal/mol höher als die der energetisch günstigsten Struktur.

E.3.2 Berechnung des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazins

Das cyclische Isomer des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**97**) ist das 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**98**). Dieses Tautomenpaar steht als Grundkörper stellvertretend für das des 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**54a**) und seinem korrespondierenden 1,2-Dihydrotriazin. Experimentelle Befunde zur Kondensation von 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 2-Adamantanon belegen, daß einzig das offenkettige Produkt (**54a**) entsteht. Daher sollte in den hier dargelegten Modellrechnungen das 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**98**) energetisch ungünstiger sein als das energieärmste kettenförmige Isomer **97**.

Bei den AM1-Rechnungen ist das der Fall, obgleich die Energiedifferenzen sehr gering ausfallen. Das Dihydrotriazin **98**, das sich wie das zuvor behandelte (vgl. E.2.2) durch seine Planarität auszeichnet, ist nur 0.56 kcal/mol energiereicher als die offenkettige helicale Struktur **97g**.

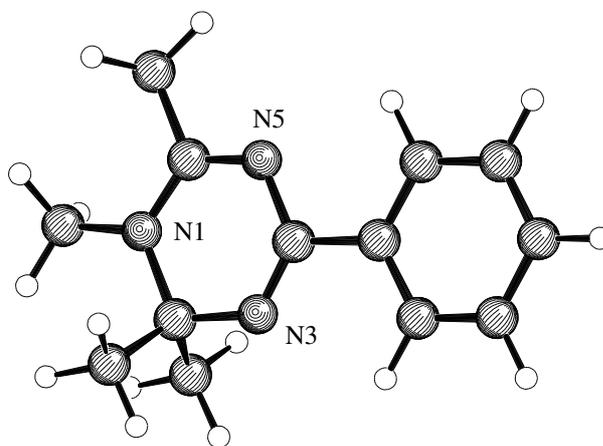


Abb. 85: Struktur des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **98** (RHF/6-31G*)

Bei den Ergebnissen der *ab initio*-Verfahren kehren sich die Ergebnisse um (vgl. Tab. 33). Unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie ermitteln sie stets den Heterocyclus **98** als das energetisch günstigste Isomer. Die Energiedifferenzen sind relativ groß, die energetisch günstigste, offenkettige Form des Triazahexatriens – Struktur **97d** – ist über 13 kcal/mol energiereicher als das 1,2-Dihydrotriazin.

Tab. 33: Relative Energien des Tetramethyltriazahexatriens **97** sowie des cyclischen Tautomers **98**

| Nr. | AM1 [kcal/mol] | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] |
|------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 97c | 0.10 | 14.67 | 18.50 | 15.81 |
| 97d | 0.10 | 13.76 | 16.89 | 14.31 |
| 97g | 0.00 | 14.67 | 17.53 | 14.94 |
| 98 | 0.56 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

¹ RHF/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

Die an dieser Stelle diskutierten Ergebnisse stimmen nicht mit den experimentellen überein. Während im Experiment das Triazahexatrien entsteht, sagen die Rechnungen am vereinfachten Modellsystem das cyclische Produkt voraus. Ursächlich hierfür können im wesentlichen zwei Dinge sein. Erstens wurde bereits in der Einführung daraufhingewiesen, daß die Berechnungen für monomere Moleküle in der Gasphase gelten (E.1). Dabei werden jegliche intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigt. Möglicherweise sind aber genau solche - z. B. Lösungsmittelleffekte - für die Entstehung des offenkettigen Produktes verantwortlich. Zweitens ist das hier studierte, vereinfachte Grundsystem des 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**97**) und seines korrespondierenden Dihydrotriazin **98** möglicherweise keine geeignete Modellverbindung für das experimentell untersuchte System. Die Methylgruppen an den Kettenenden des Triazahexatriens vermögen wahrscheinlich nicht die sterischen Ansprüche des Adamantanrestes sowie des Cyclohexylrestes, die beide im experimentell betrachteten System enthalten sind, wiederzugeben. Dadurch kann im berechneten Fall eine Cyclisierung leichter eintreten als im Experiment.

E.3.3 Berechnung des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens

Setzt man im Experiment 2-*tert.*-Butyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 2-Adamantanon um, so erhält man als Produkt kein Triazahexatrien, sondern ein Dihydrotriazin. Um diese Produktbildung quantenmechanisch zu erfassen, wird als vereinfachtes Grundgerüst das 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**99**) bzw. - im nächsten Abschnitt - sein tautomeres 1,2-Dihydrotriazin **100** betrachtet.

Tab. 34: AM1-Berechnungen an 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**99**)

| Nr. | Startgeometrie | ΔH_B [kcal/mol] | Dipol [Debye] | NIMAG | Θ_{0123} [°] | Θ_{1234} [°] | Θ_{2345} [°] | Θ_{3456} [°] |
|----------|---------------------|----------------------------|------------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| a | pgEmgE ¹ | 4.80 | 3.09 | 0 | -171.30 | -47.99 | 171.43 | 46.07 |
| b | pgEmgZ | 2.54 | 3.58 | 0 | 4.70 | -82.28 | 172.35 | 46.31 |
| c | pgZmgE | 0.55 | 1.54 | 0 | -172.60 | -39.36 | -9.78 | 93.33 |
| d | pgZmgZ | 0.00 | 3.94 | 0 | 4.30 | -97.48 | -5.73 | 100.05 |
| e | pgEpgE | 4.13 | 0.91 | 0 | 170.60 | 60.02 | 172.38 | 53.10 |
| f | pgEpgZ | 1.79 | 2.64 | 0 | -5.70 | 99.82 | 171.82 | 44.10 |
| g | pgZpgZ | 0.91 | 4.53 | 0 | -3.45 | 76.76 | -6.99 | 87.21 |
| h | pgZpgE | ergibt Struktur c | | | | | | |
| i | pgEtE | ergibt Struktur e | | | | | | |
| j | mgEtZ | ergibt Struktur b | | | | | | |
| k | tZmgZ | 1.96 | 5.11 | 2 | 6.30 | -96.31 | 6.98 | -107.76 |
| l | tZpgZ | ergibt Struktur d | | | | | | |
| m | tEtE | 25.51 | 6.01 | 2 | 180.00 | 180.,00 | 180.00 | 180.00 |
| n | tZtZ | 9.46 | 5.73 | 2 | 0.00 | 180.00 | 0.00 | 180.00 |

¹ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4-N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2-N3(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Wie Tab. 34 zeigt, gehen während der Geometrieoptimierung von **99** mit AM1 vier Isomere ineinander über. Die Energiehyperfläche des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**99**) scheint deutlich weniger lokale Minima aufzuweisen, als der unsubstituierte Grundkörper.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Triazahexatriensystemen erweist sich hier nach den AM1-Rechnungen nicht mehr die helicale Struktur **99g** als energetisch günstigste. Das stabilste Isomer ist **99d**, in dem die Diederwinkelabfolge beginnend am Kettenende (+)-*anti-klinal-Z*-(-)-*anti-klinal-Z* lautet. Die Helix **99g** ist allerdings mit 0.91 kcal/mol nur geringfügig energiereicher.

Die Strukturen **99k**, **m** und **n** stellen, wie die Frequenzanalyse hervorhebt, Übergangszustände auf der Energiehyperfläche dar. Die beiden letztgenannten, planaren Strukturen zeichnen sich durch ihre große relative Energie aus.

Tab. 35: Relative Energien der *ab initio*-Berechnungen an 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**99**)

| Nr. | Startgeometrie | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] | ϕ ₀₁₂₃ [°] | ϕ ₁₂₃₄ [°] | ϕ ₂₃₄₅ [°] | ϕ ₃₄₅₆ [°] |
|----------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| a | pgEmgE ⁴ | 6.35 | 6.43 | 6.15 | -178.20 | -56.18 | 166.47 | 58.97 |
| b | pgEmgZ | 5.76 | 4.04 | 4.19 | 2.93 | -69.72 | 169.80 | 60.03 |
| c | pgZmgE | 0.00 | 1.00 | 0.74 | -177.30 | -67.55 | -5.92 | 91.82 |
| d | pgZmgZ | 0.34 | 0.00 | 0.00 | 3.73 | -100.05 | -0.17 | 101.48 |
| e | pgEpgE | 5.00 | 5.34 | 4.97 | 175.73 | 90.84 | 171.94 | 61.35 |
| f | pgEpgZ | 4.06 | 2.62 | 2.72 | -3.52 | 114.65 | 166.93 | 66.67 |
| g | pgZpgZ | 2.67 | 2.47 | 2.32 | -3.95 | 82.92 | -7.09 | 88.90 |

¹ RHF/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**//RHF/6-31G* + ZPE

⁴ pgEmgE bedeutet, die Einfachbindung C4-N5 ist (+)-*gauche*, N3=C4 *E*-, C2-N3-(-)-*gauche* und N1=C2 *E*-konfiguriert.

Nach den *ab initio*-Rechnungen mit dem RHF- sowie dem MP2-Verfahren unter Verwendung des Basissatzes 6-31G* (Tab. 35) werden die Isomere **99c** und **d** (vgl. Abb. 86) als energetisch besonders günstig eingestuft. Dieselben Resultate liefern die SCS-MP2-Werte.

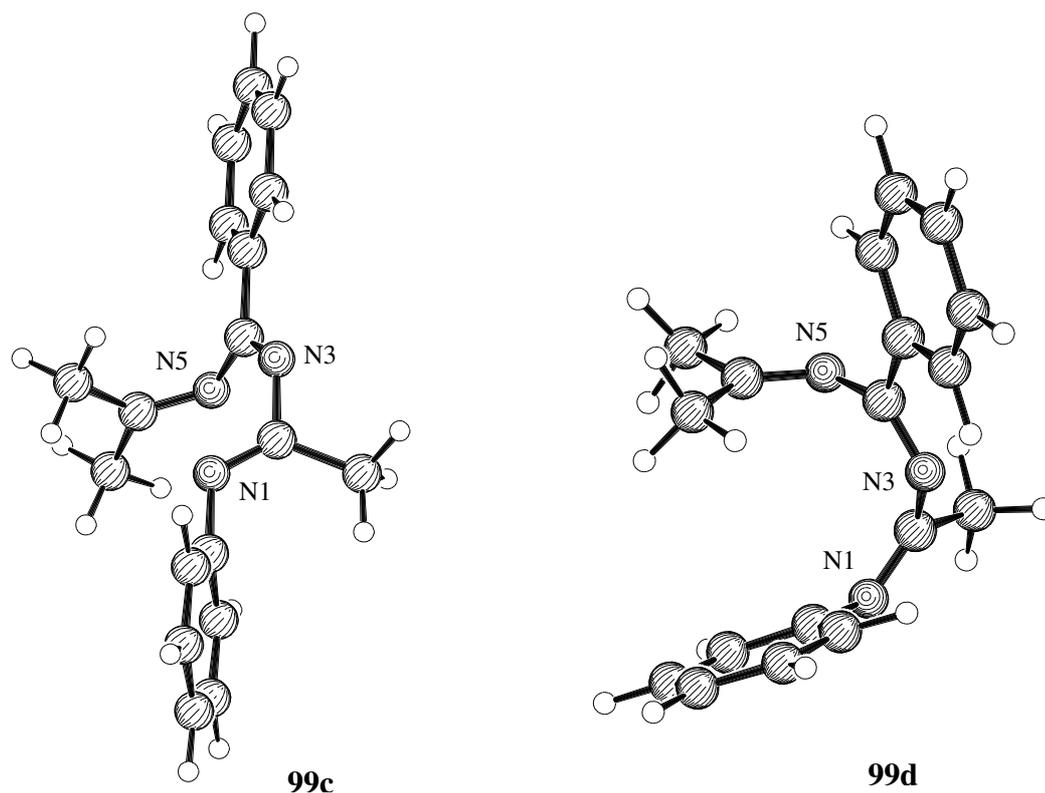


Abb. 86: Struktur von **99c** und **99d** (RHF/6-31G*)

Besonders ungünstig hingegen wirkt sich beginnend am Kettenende eine (+)-*gauche-E*-(-)-*gauche-E*-Orientierung der Diederwinkel aus (**99a**). Alle *ab initio* Verfahren weisen die Energie dieses Isomers mit über 6 kcal/mol energiereicher als **99d** aus. Etwas energieärmer sind die Strukturen **99b** und **e** (4.19 bzw. 4.97 kcal/mol nach SCS-MP2).

Insgesamt ist zu bemerken, daß die mit den unterschiedlichen *ab initio*-Methoden erhaltenen relativen Energien gut übereinstimmen, so daß die Werte als zuverlässig betrachtet werden können. Einzig die RHF-Energie des Isomers **99f** weicht mit 4.06 kcal/mol deutlich vom MP2- (2.62 kcal/mol) bzw. SCS-MP2-Wert (2.72 kcal/mol) ab.

E.3.4 Berechnung des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazins

Das 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**100**) ist das cyclische Tautomer des oben behandelten Triazahexatriensystems **99**. Gemäß der experimentellen Befunde (vgl. D.2) sollte ersteres stabiler sein als die offenkettige Verbindung.

Die Geometrieoptimierung nach AM1 und RHF/6-31G* ergibt einen annähernd planar gebauten Dihydrotriazinring.

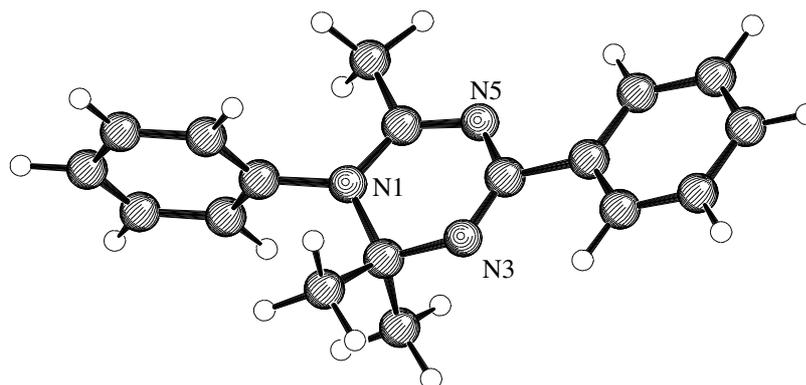


Abb. 87: Struktur des 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins **100** (RHF/6-31G*)

Tab. 36: Relative Energien einiger Isomere des 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**99**) sowie des cyclischen Tautomers **100**

| Nr. | AM1 [kcal/mol] | RHF ¹ [kcal/mol] | MP2 ² [kcal/mol] | SCS ³ [kcal/mol] |
|------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 99c | 0.55 | 10.54 | 17.22 | 14.29 |
| 99d | 0.00 | 10.88 | 16.22 | 13.55 |
| 99g | 0.91 | 13.21 | 18.69 | 15.87 |
| 100 | 4.24 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

¹ RHF/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

² MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

³ SCS-MP2/6-31G**/RHF/6-31G* + ZPE

Bezüglich der relativen Energien sind ähnliche Tendenzen zu beobachten wie beim zuvor untersuchten Tautomeren-Paar (vgl. E.3.2). AM1 ermittelt den Heterocyclus **100** um 4.24 kcal/mol energiereicher als die günstigste offenkettige Struktur (**99d**, (+)-*gauche-Z*-(-)-*gauche-Z*).

Den *ab initio*-Verfahren zufolge ist hingegen - wie erwartet - das Dihydrotriazin **100** bei weitem das stabilste Isomer. Nach RHF/6-31G* ist es um 10.54 kcal/mol gegenüber der energetisch günstigsten, offenkettigen Form bevorzugt. Bei MP2 sowie SCS-MP2 wächst die Energiedifferenz sogar auf 16.22 bzw. 13.55 kcal/mol. Diese Werte zeigen, daß in diesem Fall das Experiment quantenmechanisch gut durch das vereinfachte Modellsystem wiedergegeben wird.

E.3.5 Fazit

Die quantenmechanischen Berechnungen der vorherigen Abschnitte sollten Einblicke in die Ring-Ketten Tautomerie von Triazahexatrienen geben. Diese Substanzklasse kann prinzipiell durch die Reaktion eines Triazapentadiens mit einem Keton synthetisiert werden. Allerdings beobachtet man in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Triazapentadiens teilweise die Entstehung des tautomeren Dihydrotriazins.

Die in den zuvor dargelegten Berechnungen zu den methyl- und phenylsubstituierten Modellverbindungen verdeutlichen stets eine energetische Bevorzugung des cyclischen 1,2-Dihydro-1,3,5-triazins gegenüber dem offenkettigen, tautomeren 1,3,5-Triazahexatrien. Für das 2,6,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triaza-hexa-1,3,5-trien- (**99**) Modellsystem entspricht dies den experimentellen Befunden. Bei der Kondensationsreaktion von 2-*tert.*-Butyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42d**) mit 2-Adamantanon wird einzig das Dihydrotriazin als Produkt isoliert, da es offenbar stabiler ist als das entsprechende kettenförmige Isomer.

Im Gegensatz hierzu spiegelt die 1,2,6,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triaza-hexa-1,3,5-trien- (**97**) Modellverbindung die Realität nicht gut wider, denn tatsächlich reagiert 1-Cyclohexyl-2-*tert.*-butyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 2-Adamantanon zum entsprechenden 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien. Das heterocyclische Produkt wird nicht beobachtet. Vermutlich werden im Modell die sterischen Ansprüche der aliphatischen Substituenten nicht in ausreichendem Maße berücksichtigt. Daher ist es für die intensive Untersuchung der Problematik der Ring-Ketten-Tautomerie bei Triazahexatrienen unerlässlich, einige experimentell gefundene Systeme quantenmechanisch zu erfassen.

E.4 Berechnung von Substituenteneinflüssen an realen Systemen

In den Kapiteln über die Kondensation der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit Aldehyden bzw. Ketonen wurden die Röntgenstrukturen von 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**52a**) und 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**54a**) vorgestellt. Ausgehend von diesen Strukturdaten werden quantenmechanische Berechnungen der Verbindungen durchgeführt. Anschließend wird das jeweils andere Tautomer berechnet. Die Rechnungen wurden zum größten Teil von *Prof. Würthwein* durchgeführt.

E.4.1 Berechnung von 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin

Das 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (**52a**) wird in dieser Arbeit durch die Reaktion von 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) mit Benzaldehyd dargestellt. Abb. 88 zeigt die DFT-optimierte Struktur von **52a**. Sie stimmt gut mit der in D.1.4 beschriebenen Kristallstrukturanalyse überein, wie ein Vergleich der in Tab. 37 aufgeführten Diederwinkel belegt. Um die Diederwinkel auch mit denen der offenkettigen Strukturen vergleichen zu können, werden die Atome der 1,2-Dihydrotriazine hier sowie in den Kapiteln E.4.2 und E.4.3 entgegen der üblichen Nomenklatur numeriert.

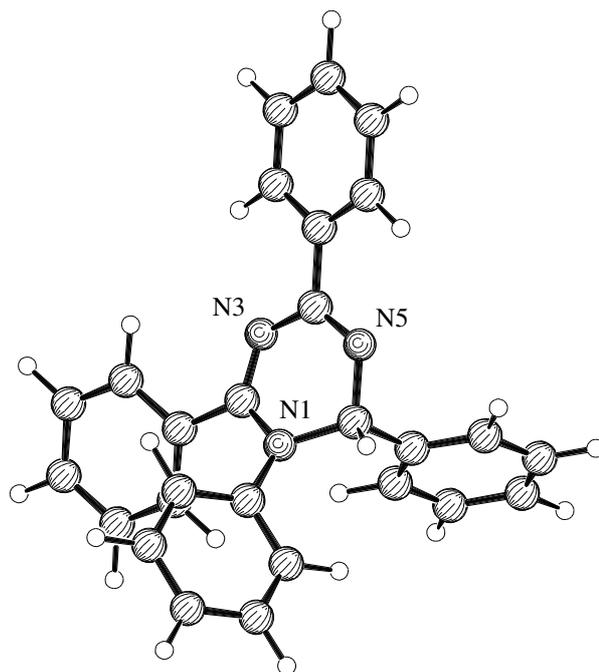


Abb. 88: Struktur des 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin **52a** (B3LYP/6-31G*)

Tab. 37: Diederwinkel der Strukturen von **52a** und **101**

| | 52a (X-Ray) | 52a (B3LYP)¹ | 101 |
|----------------------|--------------------|--------------------------------|------------|
| C11-N1-C2-N3 | 163.3° | 146.7° | -2.6° |
| N1-C2-N3-C4 | -11.4° | -9.0° | 92.8° |
| C2-N3-C4-N5 | 20.4° | 18.5° | 3.4° |
| N3-C4-N5-C6 | 5.0° | 2.9° | -67.9° |
| C4-N5-C6-C61 | 90.3° | 97.8° | 176.1° |
| C2-N1-C11-C12 | -43.5° | -36.8° | 41.3° |
| N=C2-C21-C22 | -33.8° | -27.8° | -7.7° |
| N=C4-C41-C42 | -15.5° | -5.1° | 3.5° |
| N5-C6-C61-C62 | 61.6° | 60.7° | -1.9° |

¹ B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*

Die Struktur des aus dem Dihydrotriazin **52a** erzeugten Triazahexatriens **101** ist in Abb. 89 dargestellt. Sie zeichnet sich durch ihre U-Form aus. Die aromatischen Substituenten liegen *periplanar* zur benachbarten Imindoppelbindung, was π/π -Konjugationen ermöglicht.

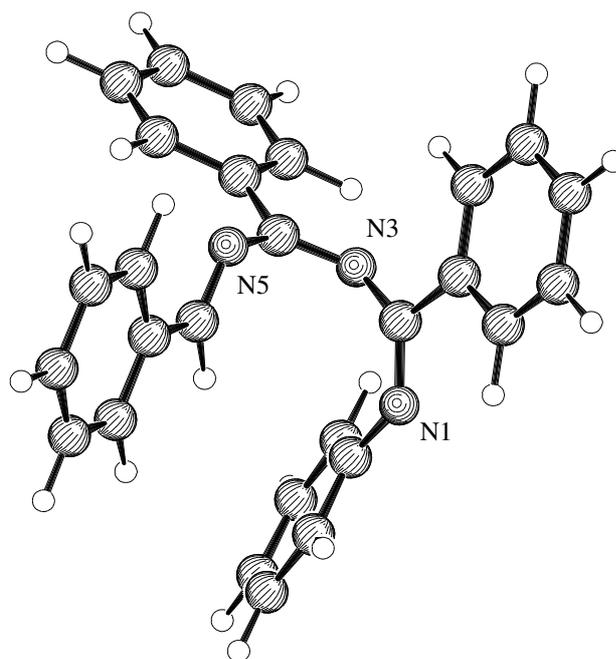


Abb. 89: Struktur des 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**101**) (B3LYP/6-31G*)

Die Ergebnisse der Rechnungen bestätigen die experimentellen Befunde. AM1 ermittelt das offenkettige Produkt **101** um 1.78 kcal/mol energiereicher als das cyclische Tautomer **52a**. Deutlicher werden die Energieunterschiede bei Erhöhung des Rechenniveaus. Unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie ist die Triazahexatrien-Struktur **101** nach B3LYP/6-31G* um 5.00 kcal/mol energiereicher als das Dihydrotriazin **52a**.

Tab. 38: Relative Energien von **52a** und seinem kettenförmigen Tautomer **101**

| Geometrie | AM1 [kcal/mol] | B3LYP/6-31G* ¹ [kcal/mol] |
|--------------------|-------------------|---|
| 52a (B3LYP) | 0.00 | 0.00 |
| 101 | 1.78 | 5.00 |

¹ B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* + ZPE

Ursachen für die Energiedifferenzen sind in der unterschiedlichen Bindungsbilanz der Moleküle zu suchen. Das Dihydrotriazin hat drei C-N- σ -Bindungen, die energetisch günstiger sind als entsprechende π -Bindungen, von denen es zwei besitzt. Beim Triazahexatrien hingegen sind die Bindungsverhältnisse umgekehrt. Es liegen nur zwei C-N- σ -Bindungen, aber drei π -Bindungen vor.

Außerdem spielen π/π -Wechselwirkungen der Phenylsubstituenten mit den C=N-Doppelbindungen eine Rolle. Im Triazahexatrien **101** sind alle aromatischen Substituenten *periplanar* zur benachbarten Iminbindung angeordnet, so daß hier eine gute π/π -Konjugation möglich ist. Beim Dihydrotriazin **52a** ist die Konjugation zum Phenylring an C6 aufgehoben, aber die aromatischen Substituenten an C2 und C4 sind *periplanar* zu den angrenzenden Iminbindungen orientiert. Formuliert man eine Grenzstruktur des Dihydrotriazins, in der das Stickstoffatom N1 positiv und N5 negativ geladen sind, so erfolgt auch mit dem Phenylring an N1 ein gewisses Maß an π/π -Konjugation, wie der Diederwinkel $\Theta(\text{C2-N1-C11-C12}) = -36.8^\circ$ belegt.

E.4.2 Berechnung von 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien

Bereits mehrfach wurde daraufhin gewiesen, daß bei der Kondensation von 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 2-Adamantanon 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**54a**) entsteht.

Als Startgeometrie für die Berechnungen wird hier die Kristallstruktur des Triazahexatriens eingesetzt (vgl. D.2.4.2). Nach der Geometrieoptimierung mit B3LYP erhält man die in Abb. 90 dargestellte Struktur, die gut mit der Röntgenstruktur übereinstimmt.

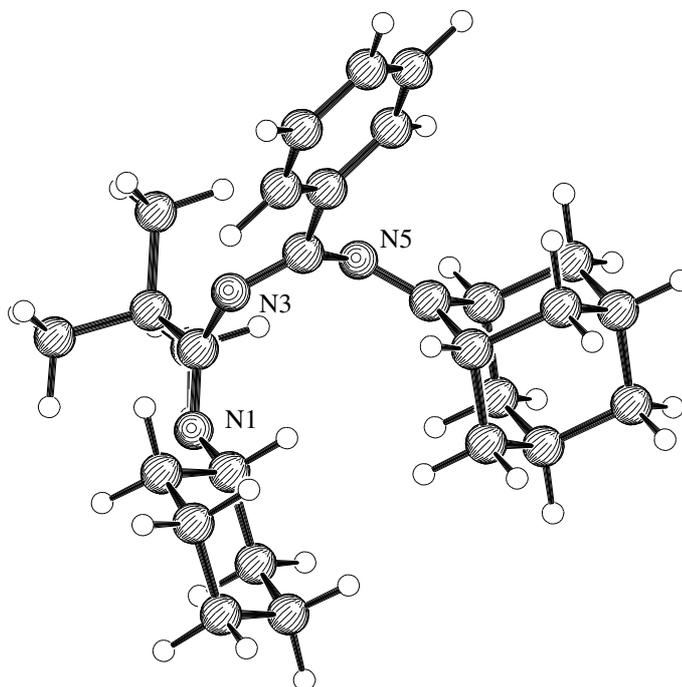


Abb. 90: Struktur des Triazahexatriens **54a** (B3LYP/6-31G*)

Tab. 39: Diederwinkel der Strukturen **54a** und **102**

| | 54a (X-Ray) | 54a (B3LYP) ¹ | 102 |
|--------------|-------------|--------------------------|-------|
| C16-N1-C2-N3 | -2.0 | -4.2 | 109.5 |
| N1-C2-N3-C4 | 100.8 | 107.5 | -8.2 |
| C2-N3-C4-N5 | 5.6 | 2.1 | 27.4 |
| N3-C4-N5-C6 | -116.6 | 107.5 | -1.0 |
| N=C4-C41-C42 | 21.4 | 16.6 | -5.2 |

¹ B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*

Der tautomere 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinring **102** ist nicht planar angeordnet, sondern deformiert, wie die Diederwinkel belegen ($\Theta(\text{N4-C6-N1-C2}) = 53.1^\circ$, $\Theta(\text{C6-N1-C2-N3}) = -30.5^\circ$, $\Theta(\text{C2-N3-C4-N5}) = 27.4^\circ$).

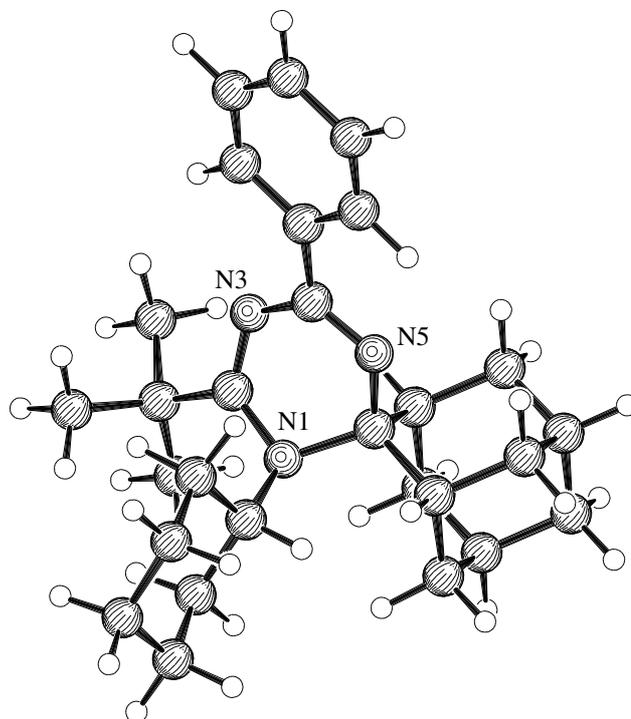


Abb. 91: Struktur des Dihydrotriazins **102** (B3LYP/6-31G*)

Beide Strukturen werden mit AM1 und B3LYP/6-31G* quantenmechanisch erfasst. Wie im zuvor dargelegten Beispiel, so unterstützten auch in diesem Fall die Berechnungen die experimentellen Befunde. Sowohl die semiempirische als auch die *DFT*-Methode weisen die offenkettige Struktur **54a** als die energetisch günstigste aus. AM1 ermittelt für das Dihydrotriazin **102** eine relative Energie von 15.21 kcal/mol, nach B3LYP fällt sie unter Berücksichtigung der Nullpunktenergie mit 7.97 kcal/mol etwas geringer aus.

Tab. 40: Relative Energien von **54a** und seinem ringförmigen Tautomer **102**

| Geom. | AM1 [kcal/mol] | B3LYP/6-31G* ¹ [kcal/mol] |
|------------------|-------------------|---|
| 102 | 15.21 | 7.97 |
| 54a B3LYP | 0.00 | 0.00 |

¹ B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G* + ZPE

In diesem Fall sind vermutlich vorwiegend sterische Faktoren für den Energieunterschied der Strukturen verantwortlich. Während sich im Dihydrotriazin **102** die sperrigen, aliphatischen Reste aufgrund ihrer räumlichen Nähe abstoßen, nehmen sie im kettenförmigen Triazahexatrien **54a** maximalen Abstand zueinander ein.

E.4.3 Berechnung von 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-6-[fluoren-9-yliden]-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien

Auch dieses Hexatrien wurde im Kapitel über die Kondensation von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen **42** bereits vorgestellt (vgl. D.2.4). Es wurde als Produkt der Umsetzung von 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42e**) mit 9-Fluorenon isoliert. In Lösung liegt es im Gleichgewicht mit der tautomeren 1,2-Dihydrotriazin-Struktur vor.

Die Röntgenstruktur des kettenförmigen Produktes **54b** (s. I.5) wurde als Startgeometrie in einer AM1-Rechnung eingesetzt.

Abb. 92 zeigt die optimierte Molekülstruktur, die von einigen Abweichungen abgesehen (vgl. Tab. 41) mit der Röntgenstruktur übereinstimmt.

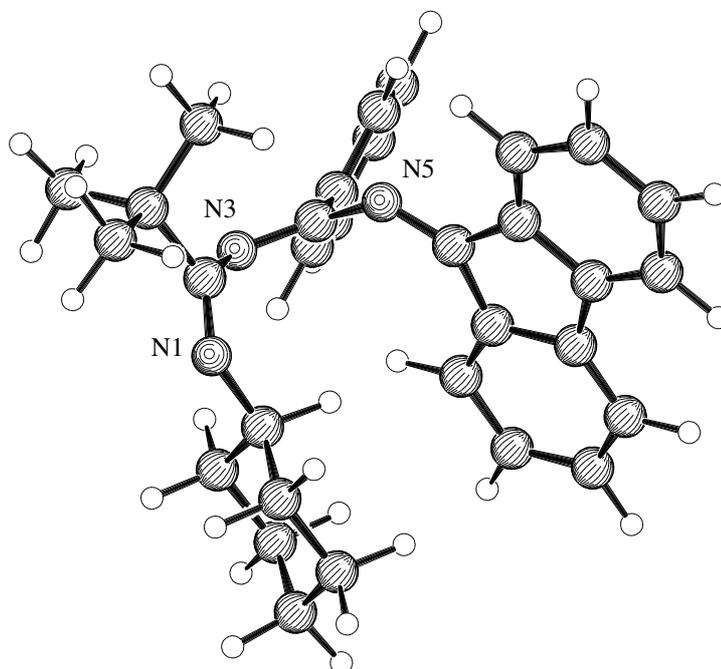


Abb. 92: Struktur des 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-triens **54b** (AM1)

Das tautomere 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin **103** zeichnet sich durch die Planarität des Ringes aus. Entsprechend der sp^3 -Hybridisierung des quartären Ringkohlenstoffatoms ist der Fluoren-9-ylrest verdrillt zur Ringebene angeordnet. Der Phenylrest ist mit -38.3° *periplanar* zur benachbarten C=N-Doppelbindung des Heterocyclus orientiert.

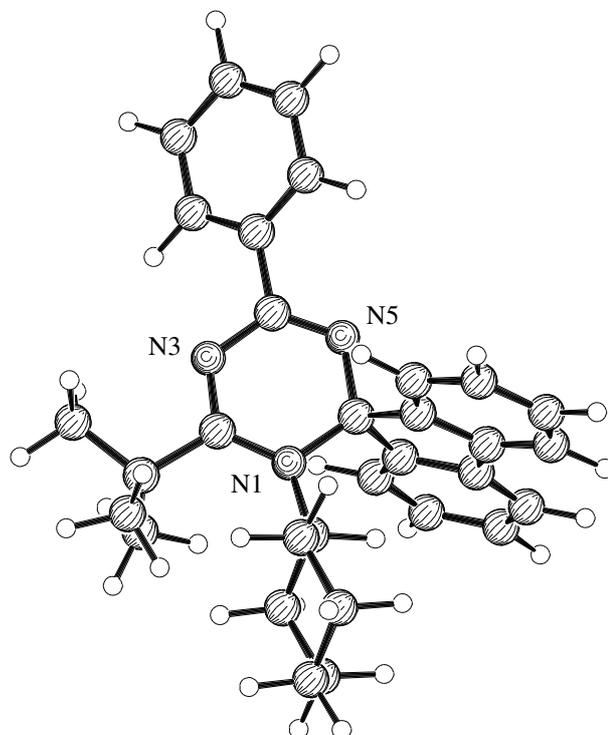


Abb. 93: Struktur des Dihydrotriazins **103** (AM1)

Tab. 41: Diederwinkel der Strukturen von **54b** und **103**

| | 54b (X-Ray) | 54b (AM1) | 103 |
|----------------------|--------------------|------------------|------------|
| C11-N1-C2-N3 | 0.2 | 7.1 | 166.1 |
| N1-C2-N3-C4 | -100.4 | -87.6 | 4.5 |
| C2-N3-C4-N5 | -0.2 | -6.5 | 3.8 |
| N3-C4-N5-C6 | 104.6 | 110.2 | -5.6 |
| N=C4-C41-C42 | -21.01 | -46.0 | -38.3 |
| N5-C6-C61-C62 | 2.21 | 0.5 | 64.2 |

AM1 berechnet das Triazahexatrien **54b** als energetisch günstigstes Tautomer. Die relative Energie des Dihydrotriazins **103** beträgt 15.88 kcal/mol. Dieser Wert entspricht etwa dem des zuvor betrachteten, [adamantan-2-yliden]substituierten Systems (15.21 kcal/mol, vgl. E.4.2). Aufgrund der Tatsache, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Tautomeren vorliegt, wären jedoch geringere Energieunterschiede zu erwarten. Für eine quantitative Beschreibung des Systems sind daher bessere Rechenmethoden notwendig. Außerdem üben bei diesem Ring-Ketten Tautomerenpaar möglicherweise Lösungsmittelleffekte einen großen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts aus.

Die Energieunterschiede der Tautomere können in diesem Fall mit konjugativen Effekten erklärt werden. Nur in der Kettenstruktur liegt der Fluorensubstituent in einer Ebene mit der benachbarten Imindoppelbindung, was starke π/π -Wechselwirkungen ermöglicht. Eine untergeordnete Rolle spielen vermutlich auch sterische Wechselwirkungen der Substituenten.

E.4.4 Fazit

Die quantenmechanische Analyse der substituierten Systeme bestätigt die experimentellen Ergebnisse (vgl. E.1). Bei aromatischer Substitution am endständigen Iminstickstoffatom ist die Triazahexatrien-Struktur - gegenüber dem 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin - benachteiligt. Mit B3LYP/6-31G* ermittelt man eine Energiedifferenz von 5.00 kcal/mol.

Trägt das betreffende Stickstoffatom hingegen einen Cyclohexylrest als Vertreter eines aliphatischen Substituenten, so kehren sich die Stabilitätsverhältnisse um. Das 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (**54a**) ist nach B3LYP/6-31G* energieärmer als sein cyclisches Tautomer **102**, dessen relative Energie 7.97 kcal/mol beträgt. Mit 15.21 kcal/mol fällt der entsprechende AM1-Wert sogar noch höher aus.

Für das 1,2-Dihydrotriazin **103** des 2-*tert.*-Butyl-1-cyclohexyl-6-[fluoren-9-yliden]-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-triens (**54b**) berechnet man mit AM1 eine ähnliche relative Bildungsenthalpie von 15.88 kcal/mol. Diese Tatsache deutet an, daß das Substitutionsmuster am endständigen Kohlenstoffatom des Triazahexatriens für die Bildung des cyclischen Tautomers nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das steht im Einklang mit den experimentell gewonnenen Erkenntnissen. Denen zufolge ist es für die Begünstigung des cyclischen oder offenkettigen Reaktionsproduktes unerheblich, ob bei der Kondensation eines Triazapentadiens ein aliphatisches oder ein aromatisches Keton eingesetzt wird.

Ein Vergleich der AM1-Energien der Modellsysteme mit denen der experimentell untersuchten Triazahexatriene zeigt, daß AM1 interessanterweise bei den letzteren deutlich zuverlässigere Werte ergibt als bei den einfachen Modellverbindungen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es durch die quantenmechanische Analyse der realen Systeme gelungen ist, tiefere Einblicke in die Ring-Ketten Tautomerie von 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trienen zu gewinnen. Vereinfachte Modellsysteme hingegen spiegeln die Verhältnisse substituierter Systeme nur unzulänglich wieder.

F. Metallkomplexe der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

F.1 Einführung

J. K. Eberhardt aus der Arbeitsgruppe von Prof. Würthwein bearbeitete im Rahmen seiner Dissertation unter anderem die Komplexbildungseigenschaften sekundärer *N*-Acyl-amidine **104**. Ihm gelang die Synthese einiger Nickel(II)-, Palladium(II)- sowie Kupfer(II)-komplexe.^[11,71]

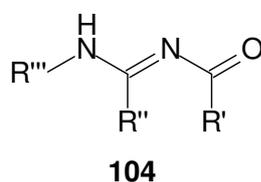


Abb. 94: Allgemeine Struktur eines *N*-Acyl-amidins **104**

Des weiteren untersuchte er deren katalytische Eigenschaften in einer Modellreaktion der Catecholoxidase, der Polymerisierung von Ethen, der *Heck*- sowie der *Suzuki*-Kupplung von Brombenzol. Insbesondere für die letztgenannte Reaktion wies er z. T. hohe TON's nach.

Aufgrund der strukturellen und elektronischen Ähnlichkeit der sekundären *N*-Acyl-amidine **104** und der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** ist es naheliegend, deren Eigenschaften als Liganden für Übergangsmetalle zu beleuchten. Außerdem können 1,3,5-Triazapentadien-Metallkomplexe als Modellverbindungen längerkettiger Oligonitrilkoordinationsverbindungen aufgefaßt werden. Deren Untersuchung hat in jüngster Vergangenheit enorme Fortschritte gemacht.^[59,72]

Bereits in der Literaturübersicht (vgl. B.2) wurde auf die Arbeiten von Dr. I. Humelnicu hingewiesen, der die Komplexbildungsreaktion unterschiedlich substituierter 1,3,5-Triazapentadiene mit Palladium(II)-chlorid quantenchemisch berechnete.^[11a] Neben einem 1,5-Diazapenta-1,4-dien als Vergleichssubstanz wurden ein unsubstituiertes 1,3,5-Triazapentadien in zwei tautomereren Formen sowie zwei Derivate des 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens, in denen die Kohlenstoffatome C2 und C4 durch Amino- bzw. Hydroxylgruppen substituiert sind, betrachtet.

Die Enthalpien der Komplexbildungsreaktionen sind alle deutlich negativ. Am stärksten exotherm verläuft die Bildung des 1,5-Diazapenta-1,4-dien-Komplexes.

Ein Vergleich der relativen Energie des 1,3,5-Triazapenta-1,3-dien-palladium(II)-Komplexes mit dem des 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens ergibt, daß die 1,3-Stellung der Doppelbindungen im Komplex energetisch ungünstig ist.

In Analogie hierzu beobachtete *J. K. Eberhardt* bei der Komplexbildung der sekundären *N*-Acyl-amidine **104** stets einen H-Shift von der endständigen Aminfunktion zum Amidinstickstoffatom N3. Im folgenden zeigt sich, daß auch die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** während der Komplexbildung der Umlagerung eines Protons unterliegen, so daß sie in den Metallkomplexen **105** stets als tautomeres 1,3,5-Triazapenta-1,4-dien vorkommen.

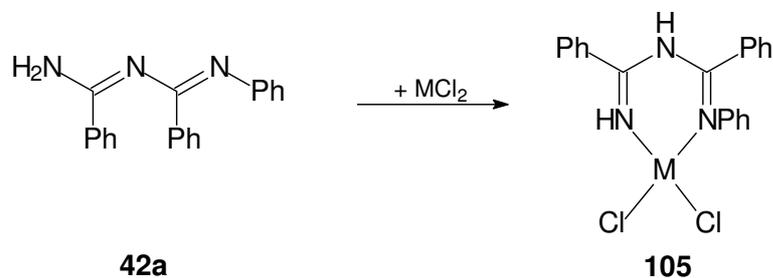


Abb. 95: Komplexbildungsreaktion von **42a** mit einem Metall(II)-chlorid

Außerdem ergaben die quantenchemischen Berechnungen, daß sich die Einführung elektroschiebender Substituenten wie Amino- oder Hydroxylgruppen in 2- und 4-Position des 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens erstaunlicherweise ungünstig auf die Komplexbildungsenthalpie auswirkt. Die Komplexbildung mit diesen Liganden verläuft weniger stark exotherm als die des unsubstituierten 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens.

Da bereits in der Literaturübersicht (B.2) über literaturbekannte Übergangsmetallkomplexe von Triazapentadienen bzw. ihren Anionen berichtet wurde, wird an dieser Stelle auf eine ausführliche Darstellung verzichtet.

Für die Studien über die Komplexbildungseigenschaften der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** wird ausschließlich das Triphenyltriazapentadien **42a** eingesetzt. Untersuchungen mit Derivaten, die einen oder mehrere aliphatische Reste tragen, verliefen nicht erfolgreich. Zwar beobachtet man bei der Zugabe einer Metallsalzlösung zum gelösten Liganden z. T. eine Farbänderung, aber in keinem der Fälle bildeten sich Kristalle.

F.2 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106)

F.2.1 Darstellung

Der Komplex 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (**106**) wird aus 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) und Cobaltchloridhexahydrat synthetisiert. Dazu werden 0.1 mmol jeder Substanz in 1 ml Acetonitril gerührt. Sogleich fällt die Koordinationsverbindung als feiner, intensiv blauer Niederschlag aus. Die Ausbeute liegt bei 72 %. Ein Einkristall, der röntgenographisch vermessen werden konnte, wurde durch Kristallisation aus einem Gemisch aus gleichen Teilen Acetonitril und Dimethylformamid sowie Diethylether als unpolare Komponente erhalten.

F.2.2 Kristallstrukturanalyse von 106

Der Cobaltkomplex des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-diens (**42a**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ ($a = 10.064(1) \text{ \AA}$, $b = 10.833(1) \text{ \AA}$, $c = 11.996(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.12(1)^\circ$, $\beta = 104.20(1)^\circ$, $\gamma = 112.27(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten und die berechnete Dichte beträgt 1.448 g/cm^3 . Für die folgende Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Relevante Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel beinhaltet Tab. 42.

Die Kristallstruktur von **106** zeigt, daß in der Koordinationsverbindung mit Cobalt(II) ein Molekül des Liganden komplex gebunden wird. Zwei weitere Koordinationsstellen sind von Chloridionen besetzt. Insgesamt ist das Zentralion tetraedrisch koordiniert. Diese Koordinationsgeometrie ist bei Cobalt(II) besonders häufig zu beobachten, da bei ihm als Vertreter für ein d^7 -Ion die Differenz zwischen oktaedrischer und tetraedrischer Ligandenfeldstabilisierung kleiner ist als für die meisten anderen d-Konfigurationen.

Der Winkel, den das Cobaltion mit den Stickstoffatomen N1 und N5 einschließt, beträgt nur 91.68° und weicht damit vom idealen Tetraederwinkel von 109° ab. Das ist auf die Ausbildung des energetisch besonders günstigen, sechsgliedrigen Chelatringes zwischen dem Triazapentadien und dem Metallzentrum zurückzuführen.

Die Diederwinkel $\Theta(\text{Co-N1-C2-N3})$ (-7.19°), $\Theta(\text{N1-C2-N3-C4})$ (-15.96°), $\Theta(\text{C2-N3-C4-N5})$ (21.57°) sowie $\Theta(\text{N3-C4-N5-Co})$ (-3.18°) belegen, daß der Chelatring annähernd planar

gebaut ist. Nur das Cobaltion und das Stickstoffatom N3 ragen aus der Ebene heraus, so daß eine schwach ausgeprägte Bootform entsteht.

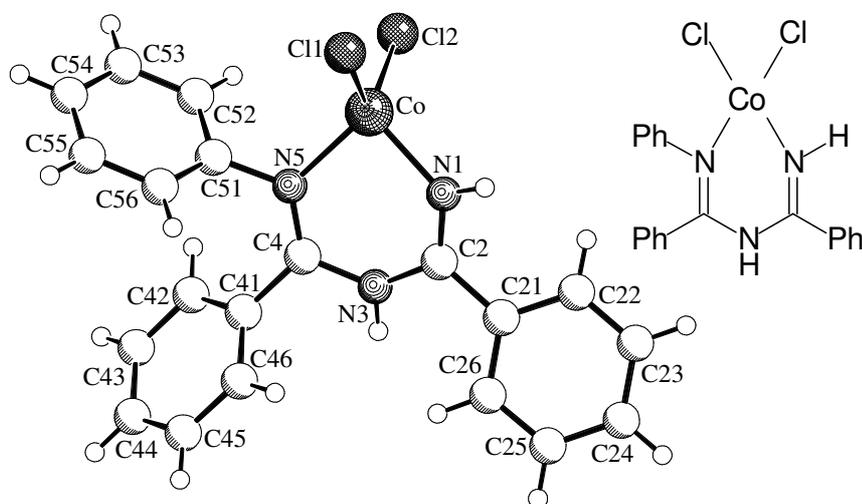


Abb. 96: Kristallstruktur von **106** (Schakal-Plot)

Tab. 42: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **106**

| Bindungslänge [Å] | Bindungswinkel [°] | Torsionswinkel [°] | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------|------------|---------------|--------|
| Co-Cl1 | 2.2472(5) | N1-Co-N5 | 91.68(5) | Co-N1-C2-N3 | -7.19 |
| Co-Cl2 | 2.2543(5) | N1-Co-Cl1 | 109.87(4) | N1-C2-N3-C4 | -15.96 |
| Co-N1 | 1.9785(14) | N5-Co-Cl1 | 115.55(4) | C2-N3-C4-N5 | 21.57 |
| Co-N5 | 2.0067(13) | N1-Co-Cl2 | 114.59(4) | N3-C4-N5-Co | -3.18 |
| N1-C2 | 1.290(2) | N5-Co-Cl2 | 109.25(4) | N5-Co-N1-C2 | 16.83 |
| C2-N3 | 1.3836(19) | Cl1-Co-Cl2 | 114.03(2) | N1-C2-C21-C22 | -24.73 |
| N3-C4 | 1.3878(19) | N1-C2-N3 | 121.34(14) | N5-C4-C41-C42 | 48.87 |
| C4-N5 | 1.2923(19) | C2-N3-C4 | 129.87(13) | C4-N5-C51-C52 | 59.23 |
| | | N3-C4-N5 | 121.88(13) | | |

Weiterhin veranschaulicht Abb. 96, was bereits in der Einführung F.1 erwähnt wurde. Bei der Komplexbildungsreaktion hat das 1,3,5-Triazapenta-1,3-dien eine Wasserstoffumlagerung vollzogen. Ein Proton ist von der endständigen Aminfunktion zum Stickstoffatom in mittlerer Position gewandert, so daß es in der Koordinationsverbindung als tautomeres 1,3,5-Triazapenta-1,4-dien vorliegt. Gemäß der ebenfalls eingangs beschriebenen quantenmechanischen

Berechnungen ist diese Anordnung der Doppelbindungen energetisch günstiger. Sie minimiert die Spannungen im Sechsringchelat. Des Weiteren wird die Elektronenverteilung im System optimiert, so daß die Koordination an das Metallzentrum begünstigt wird.

Die Bindungslängen spiegeln die unterschiedlichen Bindungsordnungen innerhalb des Liganden wider. Mit einem Atomabstand von durchschnittlich 1.291 Å unterscheiden sich die Doppelbindungen zwischen N1 und C2 bzw. C4 und N5 fast nicht von denen des 1,2-Di-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-diens **42b**, dessen durchschnittliche Bindungslänge der iminischen Doppelbindungen ebenfalls 1.291 Å beträgt.

Deutlich länger als die Iminbindungen fallen mit 1.3836 bzw. 1.3878 Å die C2-N3 sowie die N3-C4-Einfachbindungen aus. Hier ist ein Vergleich mit dem freien **42b** schwierig, denn in dessen Molekül unterscheiden sich die beiden C-N-Einfachbindungen deutlich in ihrer Länge. Der Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand zum endständigen Aminstickstoff beträgt nur 1.3495 Å, während der zum mittleren Stickstoffatom mit 1.4111 Å wesentlich größer ist. Im Metallkomplex nehmen die C-N-Einfachbindungen einen mittleren Wert an, der betragsmäßig im Bereich einer Amid C-N-Bindung liegt.^[49]

Die Distanzen zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen und dem Cobaltzentrum betragen 1.9758 (Co-N1) bzw. 2.0067 Å (Co-N2). Diese Werte entsprechen dem Wert, den *F. A. Cotton et al.* in einem Cobalt(II)-Komplex von 1,3,5-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien [(PhNCHNPhCHNPh)CoCl₂] gefunden haben (1.998 Å).^[73] Auch alle weiteren relevanten Strukturdaten stehen in guter Übereinstimmung mit den für **106** ermittelten Daten.

F.2.3 Spektroskopische Eigenschaften von **106**

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von Komplex **106** sind die Absorptionsbanden der N-H-Valenzschwingungen von besonderem Interesse. Die Umlagerung des Protons beeinflusst das Aussehen des Spektrums. Verglichen mit dem des freien Liganden **42a**, dessen Spektrum scharfe Banden bei 3483 sowie 3379 cm⁻¹ zeigt, sind die Absorptionen im Komplex zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Man registriert eine intensive Bande bei 3244 cm⁻¹ sowie eine Schulter bei 3202 cm⁻¹. Diese Verschiebung in den langwelligen Bereich des Spektrums verdeutlicht, daß die Kraftkonstante der N-H-Bindung kleiner ist als im freien Liganden. Das bedeutet eine Schwächung dieser Bindung. Ursache hierfür ist die dative

Bindung der Stickstoffatome zum Cobaltion, durch die die Elektronendichte an den N-Atomen verringert wird, was sich auf die Stärke der übrigen Bindungen auswirkt.

Weiterhin ist die Absorption der C=N-Bindungen für den Cobalt(II)-komplex charakteristisch. Sie wird als sehr intensives Signal bei 1630 cm^{-1} detektiert. Gegenüber dem freien Liganden (1645 cm^{-1}) ist sie nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Die Banden der aromatischen C=C-Schwingungen erscheinen bei 1578, 1504 sowie 1493 cm^{-1} (**42a**: $1599 - 1568\text{ cm}^{-1}$).

UV/Vis-Spektroskopie

Im UV/Vis-Spektrum von **106** sind bei 621 sowie bei 542 nm die verhältnismäßig intensitätsschwachen $d \rightarrow d$ -Übergänge zu finden, deren Absorptionskoeffizienten 436 bzw. $129\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ betragen. Die Farbe des absorbierten Lichtes liegt im gelb-orangen Bereich, die sichtbare Komplementärfarbe des gelösten Komplexes **106** ist blau.

Die Banden der *Charge-Transfer*-Übergänge sind im UV-Bereich bei 364, 302, 244 und 227 nm zu messen, die Absorptionskoeffizienten varrieren zwischen 1124 und $20346\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Absorptionsbande bei 227 nm könnte auch dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der C=N-Doppelbindung zugeordnet werden (Inner-Ligand-Bande).

Massenspektrometrie

Aufgrund der starken Basizität des Liganden ist im MALDI-Massenspektrum von **106** das Pseudomolekularion des Triphenyltriazapentadiens **42a** bei $m/z = 300$ als Basispeak zu finden.

Vergleichsweise intensitätsschwach werden bei $m/z = 393-396$ Signale detektiert, die dem Molekülbaustein $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ClCoH}^+]$ entsprechen. In diesem Fragment ist ein deprotoniertes Triphenyltriazapentadienmolekül an ein Cobaltion koordiniert. Die Intensitätsverteilung der Peaks entspricht der Isotopenverteilung des Cobalts.

F.3 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107)

F.3.1 Darstellung

Zur Darstellung des Nickel-Komplexes **107** wird zunächst 0.1 mmol des Triphenyltriazapentadiens **42a** in 0.5 ml Dimethylformamid gelöst. Anschließend tropft man die Lösung einer äquimolaren Menge Nickel(II)-nitratsexahydrat in 1 ml Ethanol hinzu. Läßt man Diethylether eindiffundieren, so fällt nach etwa einem Tag ein fliederfarbener, amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und in 1 ml Acetonitril aufgenommen wird. In einem erneuten Diffusionsansatz erhält man türkisfarbene Nadeln in 76 %-iger Ausbeute.

F.3.2 Kristallstrukturanalyse von 107

Der Nickel(II)-komplex des Triphenyltriazapentadiens kristallisiert in der monoclinen Raumgruppe $P2_1/c$ ($a = 11.961(1) \text{ \AA}$, $b = 9.829(1) \text{ \AA}$, $c = 22.025(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$, $\beta = 100.63(1)^\circ$). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten $C_{20}H_{17}N_5O_6Ni \cdot C_2H_5OH$ und die berechnete Dichte beträgt 1.378 g/cm^3 . Die Lösungsmittelmoleküle im Kristall sind fehlgeordnet und werden als Ethanol isotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel können Tab. 43 entnommen werden. Für die Diskussion der Kristallstruktur wird im folgenden die kristallographische Numerierung beibehalten.

Abb. 97, die die Kristallstruktur von **107** wiedergibt, zeigt, daß wie im zuvor beschriebenen Cobalt(II)-komplex ein Molekül des Triphenyltriazapentadiens **42a** in Form eines sechsgliedrigen, planaren Chelatrings an das Nickelion angelagert wird. Auch die Bindungslängen innerhalb des Liganden sind mit denen von **106** vergleichbar und werden daher nicht noch einmal diskutiert. Die Stickstoff-Metall-Abstände von 1.969 (Ni-N1) bzw. 2.037 \AA (Ni-N5) fallen geringfügig länger aus als die im von *R. Norrestam* beschriebenen Bis(2,4-Dimethyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-nickel(II)-chlorid. In dieser Koordinationsverbindung sind das Zentralion und die Stickstoffatome durchschnittlich 1.854 \AA voneinander entfernt.^[27]

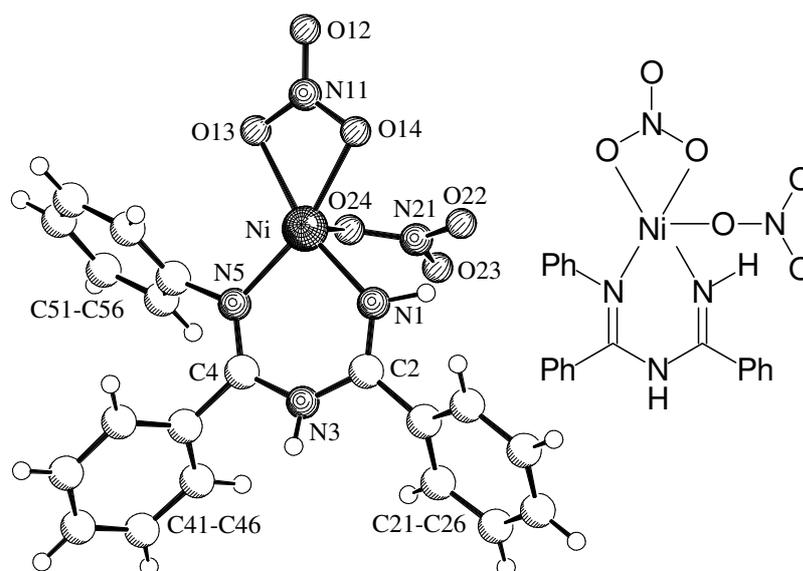


Abb. 97: Kristallstruktur von **107** (Schakal-Plot)

Tab. 43: Ausgewählte Strukturdaten des Komplexes **107**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|----------|--------------------|------------|--------------------|---------|
| Ni-O13 | 2.117(2) | N1-Ni-N5 | 90.69(11) | O12-N11-O13-Ni | -179.47 |
| Ni-O14 | 2.124(2) | N1-Ni-O23* | 96.89(10) | O13-Ni-N1-C2 | -168.54 |
| Ni-O23* | 2.090(2) | N5-Ni-O23* | 86.26(10) | O13-Ni-N5-C4 | -176.35 |
| Ni-O24 | 2.112(2) | N1-Ni-O24 | 90.62(10) | Ni-N1-C2-N3 | -3.53 |
| Ni-N1 | 1.969(3) | N5-Ni-O24 | 86.42(9) | N1-C2-N3-C4 | 7.59 |
| Ni-N5 | 2.037(2) | O23*-Ni-O24 | 169.57(8) | C2-N3-C4-N5 | -2.10 |
| N1-C2 | 1.280(4) | N1-Ni-O13 | 164.70(10) | N3-C4-N5-Ni | -6.41 |
| C2-N3 | 1.382(4) | N5-Ni-O13 | 104.15(10) | N5-Ni-N1-C2 | -2.50 |
| N3-C4 | 1.382(4) | N1-Ni-O14 | 104.16(10) | N1-C2-C21-C26 | 38.18 |
| C4-N5 | 1.286(4) | N5-Ni-O14 | 165.02(10) | N5-C4-C41-C46 | -61.27 |
| | | O13-Ni-O14 | 61.19(9) | C4-N5-C51-C52 | -60.09 |
| | | N1-C2-N3 | 121.5(3) | | |
| | | C2-N3-C4 | 130.3(3) | | |
| | | N3-C4-N5 | 123.2(3) | | |

Eine Analyse der Bindungs- sowie Diederwinkel von **107** zeigt, daß das Nickelion annähernd oktaedrisch koordiniert ist. Zwei Koordinationsstellen werden von dem Triazapentadien besetzt, zwei weitere sind mit einem Nitration zu einem viergliedrigen Chelatring verbunden. Die Koordinationsstellen ober- sowie unterhalb dieser von den Chelatrings aufgespannten Ebene werden von einem Sauerstoffatom weiterer Nitrationen besetzt. Diese fungieren als Brückenliganden, denn über ein weiteres Sauerstoffatom (hier mit O23 bzw. O23* bezeichnet) verbrücken sie zwei Nickelzentren miteinander. Auf diese Weise wird eine Kettenstruktur ausgebildet, die in Abb. 98 dargestellt ist.

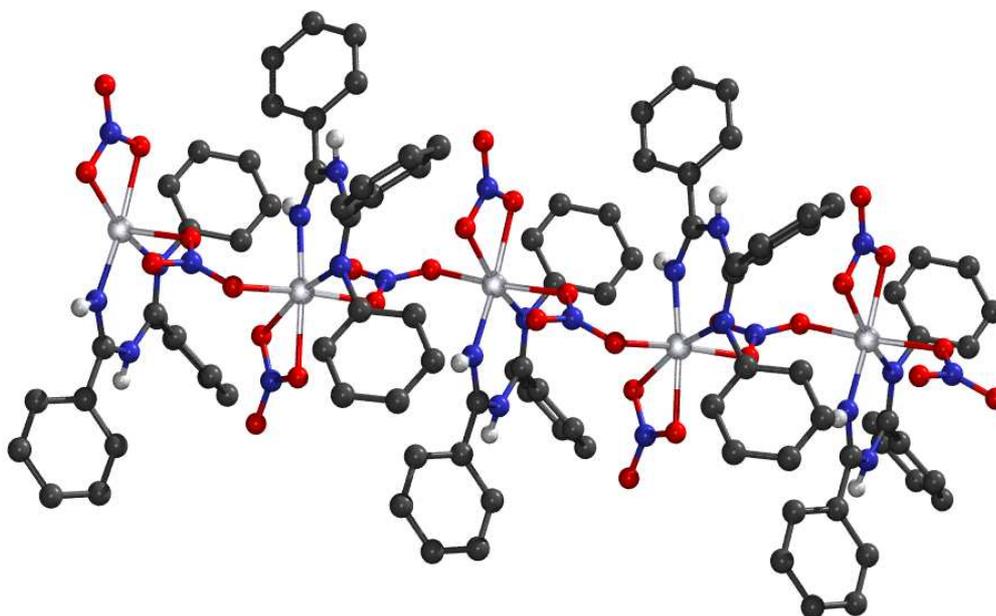


Abb. 98: Kettenstruktur von **107**

F.3.3 Spektroskopische Eigenschaften von **107**

Da der Komplex **107** nur sehr bedingt löslich in organischen Lösungsmitteln ist, können keine Kernresonanzspektren aufgenommen werden.

IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Komplexes **107** zeigt bei den Wellenzahlen oberhalb von 3000 cm^{-1} eine sehr breite Beule, die eine Identifizierung scharfer Banden unmöglich macht. Bei 3350 cm^{-1} kann die Absorption der N-H bzw. O-H-Valenzschwingungen vermutet werden.

Die charakteristischen C=N-Streckschwingungen werden bei 1657 cm^{-1} intensitätsstark detektiert. Zwischen 1614 und 1555 cm^{-1} beobachtet man die drei Banden der aromatischen C=C-Schwingungen.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsbande des $d \rightarrow d$ -Überganges im UV/Vis-Spektrum von **107** ist bei einer Wellenlänge von 342 nm zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt $436\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Weitere Signale sind den intensitätsstarken *Charge-Transfer*- und Inner-Ligand-Übergängen zuzuordnen. Diese bewirken Absorptionsbanden bei 236 sowie 224 nm . Deren Absorptionskoeffizienten liegen bei $23000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Des Weiteren beobachtet man bei 272 nm eine Schulter mit einem Absorptionskoeffizienten von $6897\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Massenspektrometrie

Das MALDI-Massenspektrum von **107** weist zwischen $m/z = 655$ und 661 eine Signalgruppe auf, die auf den Molekülbaustein $[\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Ni}+\text{H}^+]$ zurückzuführen ist. Dieser enthält zwei deprotonierte Liganden, die an ein Nickelzentrum angelagert sind. In ihrer Intensitätsverteilung entsprechen die Peaks der Isotopenverteilung des Nickels.

F.4 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (**108**)

F.4.1 Darstellung

1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (**108**) wird aus je 0.1 mmol des Liganden **42a** sowie Natriumtetrachloropalladat synthetisiert. Beide Feststoffe werden gemischt und in 1.7 ml Dimethylformamid aufgenommen. Man läßt die klare Lösung einen Tag stehen und filtriert dann einen farblosen Niederschlag ab. Anschließend läßt man Diethylether als unpolare Komponente eindiffundieren, wodurch orangefarbene Plättchen in 66% -iger Ausbeute kristallisieren.

F.4.2 Kristallstrukturanalyse von 108

Der Komplex **108** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1\bar{1}a$ ($a = 10.575(1) \text{ \AA}$, $b = 11.341(1) \text{ \AA}$, $c = 13.196(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 67.62(1)^\circ$, $\beta = 82.38(1)^\circ$, $\gamma = 71.68(19)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $C_{20}H_{17}N_3PdCl_2 \cdot 2DMF$, die mit einer ermittelten Dichte von 1.489 g/cm^3 gepackt sind. Für die Diskussion der Kristallstruktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Relevante Bindungslängen sowie Bindungs- und Torsionswinkel können Tab. 44 entnommen werden.

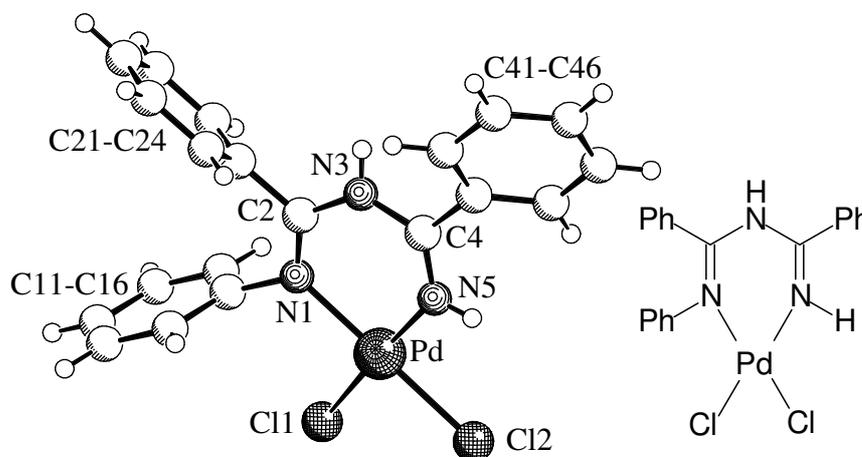


Abb. 99: Kristallstruktur von **108** (Schakal-Plot)

Tab. 44: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **108**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|------------|--------------------|-------------|--------------------|--------|
| Pd-Cl1 | 2.2968(6) | N1-Pd-N5 | 89.49(7) | Pd-N1-C2-N3 | 0.78 |
| Pd-Cl2 | 2.3087(6) | N1-Pd-Cl1 | 93.51(5) | N1-C2-N3-C4 | -9.96 |
| Pd-N1 | 2.0421(17) | N5-Pd-Cl1 | 176.96(6) | C2-N3-C4-N5 | 5.01 |
| Pd-N5 | 1.9809(18) | N1-Pd-Cl2 | 175.85(5) | N3-C4-N5-Pd | 8.79 |
| N1-C2 | 1.293(3) | N5-Pd-Cl2 | 87.70(6) | N5-Pd-N1-C2 | 7.55 |
| C2-N3 | 1.376(3) | Cl1-Pd-Cl2 | 89.33(2) | C2-N1-C11-C12 | 93.78 |
| N3-C4 | 1.368(3) | N1-C2-N3 | 124.41(19) | N1-C2-C21-C22 | -66.94 |
| C4-N5 | 1.280(3) | C2-N3-C4 | 129.36(18) | N5-C4-C41-C46 | 39.49 |
| | | N3-C4-N5 | 1221.49(19) | | |

Sowohl Abb. 99 der Kristallstruktur als auch die Analyse der Bindungs- und Diederwinkel verdeutlichen, daß das Palladium(II)-ion im Komplex quadratisch-planar von einem Triazapentadien sowie zwei Chloridionen koordiniert wird. Diese Koordinationsgeometrie ist typisch für das d^8 -konfigurierte Palladium(II)-ion, denn die nötige Ligandenaufspaltung ist praktisch mit allen Liganden gewährleistet. Beim Nickel hingegen, das sich im Periodensystem über Palladium befindet, werden quadratisch-planare Nickel(II)-komplexe nur mit Liganden gebildet, die ihrerseits eine starke Ligandenfeldaufspaltung bewirken (z. B. CN^- , dmg).

Der sechsgliedrige Chelatring, der vom Triazapentadien und dem Palladiumzentrum gebildet wird, ist annähernd planar gebaut, wie die im Intervall von 0 und 10° liegenden Diederwinkel der Atomsequenzen Pd-N1-C2-N3, N1-C2-N3-C4, C2-N3-C4-N5 sowie N3-C4-N5-Pd belegen.

Die räumliche Anordnung der Phenylsubstituenten des Liganden wird nur durch sterische Faktoren bestimmt. Sie sind derart verdrillt zu den C=N-Doppelbindungen angeordnet, daß keine π/π -Konjugation möglich ist.

Bindungslängen sowie -winkel von **108** weisen keine Besonderheiten auf und werden daher nicht ausführlich beschrieben.

F.4.3 Spektroskopische Eigenschaften von **108**

Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Komplexes konnten keine kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen vorgenommen werden.

IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum des Palladiumkomplexes beobachtet man bei hohen Wellenzahlen eine Verbreiterung der Banden. Interessant in diesem Abschnitt des Spektrums sind die Absorptionen der N-H-Valenzschwingungen. Sie werden bei 3352 und bei 3194 cm^{-1} registriert.

Als äußerst intensitätsstarke Banden erscheinen die Absorptionen der C=N-Streckschwingungen bei 1649 und 1632 cm^{-1} . Das Spektrum des Liganden **42a** zeigt hier nur ein Signal bei 1645 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Das UV-Spektrum des Komplexes **108** zeigt die Bande des $d \rightarrow d$ -Überganges bei einer Wellenlänge von 388 nm. Der zugehörige Absorptionskoeffizient fällt mit $308 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ verhältnismäßig klein aus, da die $d \rightarrow d$ -Übergänge quantenmechanisch verboten sind.

Intensitätsstarke Banden bei 236 und 224 nm sowie eine Schulter bei 272 nm sind auf die *Charge-Transfer*-Übergänge zurückzuführen. Die Absorptionskoeffizienten betragen 22873, 23234 bzw. $6897 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Bande der Wellenlänge 224 nm kann auch den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb des Liganden zugeordnet werden.

Massenspektrometrie

Das MALDI-Massenspektrum von **108** zeigt zwischen $m/z = 436$ und 447 eine Signalgruppe, die dem Molekülbaustein $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{PdClH}^+]$ entspricht. Dieses Fragment enthält ein deprotoniertes Ligandenmolekül und ein Chloridion, die beide an ein Palladiumion koordiniert sind. Das Aufspaltungsmuster der Peaks entspricht in seiner Intensitätsverteilung dem Isotopenmuster des Palladiums.

Außerdem verzeichnet man einen Peak der Massenzahl $m/z = 300$, das dem protonierten Liganden entspricht. Unter den Meßbedingungen lagert er des weiteren ein Matrixmolekül an, wie ein Signal bei $m/z = 404$ belegt.

F.5 Kupfer(II)-komplexe des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapentadiens

F.5.1 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (**109**)

F.5.1.1 Darstellung

1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (**109**) wird aus dem 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) und Kupferchloriddihydrat synthetisiert. Dazu wird zunächst 0.1 mmol des Liganden in 5 ml Ethanol gelöst. Dann tropft man die Lösung einer äquimolaren Menge Kupferchlorid in 1 ml Ethanol hinzu. Läßt man nun Diethylether eindiffundieren, so fallen dunkelgrüne Plättchen in 46 %-iger Ausbeute aus.

F.5.1.2 Kristallstrukturanalyse von 109

Der Kupferkomplex **109** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe P1bar ($a = 9.562(1) \text{ \AA}$, $b = 10.099(1) \text{ \AA}$, $c = 11.909(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.21(1)^\circ$, $\beta = 78.15(1)^\circ$, $\gamma = 83.05(1)^\circ$). Eine Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{CuCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$. Die berechnete Dichte beträgt 1.462 g/cm^3 . Für die Diskussion der Ergebnisse wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Charakteristische Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel können in Tab. 45 abgelesen werden.

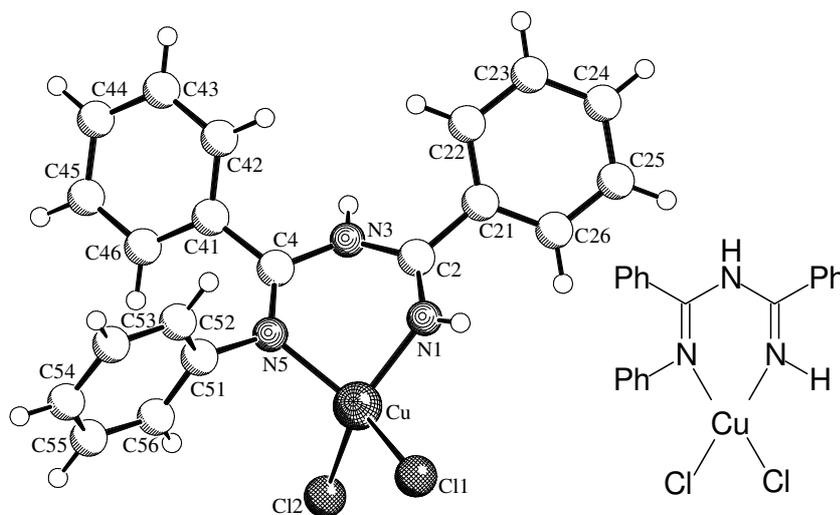


Abb. 100: Kristallstruktur von **109** (Schakal-Plot)

Tab. 45: Ausgewählte Strukturdaten des Komplexes **109**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------|--------|
| Cu-Cl1 | 2.2290(8) | N1-Cu-N5 | 87.90(9) | Cu-N1-C2-N3 | 19.50 |
| Cu-Cl2 | 2.2281(8) | N1-Cu-Cl1 | 97.87(8) | N1-C2-N3-C4 | 19.74 |
| Cu-N1 | 1.928(2) | N5-Cu-Cl1 | 142.89(7) | C2-N3-C4-N5 | -26.38 |
| Cu-N5 | 1.986(2) | N1-Cu-Cl2 | 138.42(8) | N3-C4-N5-Cu | -5.96 |
| N1-C2 | 1.278(3) | N5-Cu-Cl2 | 99.28(7) | N5-Cu-N1-C2 | -35.97 |
| C2-N3 | 1.372(3) | Cl1-Cu-Cl2 | 100.21(3) | N1-C2-C21-C26 | 37.39 |
| N3-C4 | 1.386(3) | N1-C2-N3 | 121.2(2) | N5-C4-C41-C46 | -41.60 |
| C4-N5 | 1.298(3) | C2-N3-C4 | 126.5(2) | C4-N5-C51-C52 | -70.68 |
| | | N3-C4-N5 | 119.9(2) | | |

In **109** koordiniert ein 1,3,5-Triazapenta-1,4-dienmolekül über die endständigen Stickstoffatome in Form eines sechsgliedrigen Chelatrings an das Kupfer(II)-zentrum. Zwei weitere Koordinationsstellen sind von Chloridionen besetzt. Bindungswinkel zwischen 87.9 und 142.89° zeugen von einem verzerrt tetraedrischen Koordinationspolyeder. Aufgrund des *Jahn-Teller*-Effektes würde man für Kupfer(II)-komplexe eigentlich quadratisch-planare oder verzerrt oktaedrische Geometrien erwarten.

Der Chelatring nimmt eine Bootform an. Zwar ist er annähernd planar gebaut, wie die Diederwinkel belegen, aber das Kupfer(II)-ion und das Stickstoffatom N3 ragen aus der Ebene hinaus ($\Theta(\text{N5-Cu-N1-C2}) = -35.97^\circ$, $\Theta(\text{C2-N3-C4-N5}) = -26.38^\circ$).

Die durchschnittlichen Bindungslängen der C=N-Doppelbindungen innerhalb des Liganden betragen 1.293 Å. Dieser Wert ist deutlich kürzer, als der, den *Turnbull et al.*^[24] für Bis(1,3,5-Triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-perchlorat (**25**) ermittelten. In dieser Koordinationsverbindung, die bereits in der Literaturübersicht vorgestellt wurde, sind die iminischen Doppelbindungen durchschnittlich 1.252 Å lang. Die gemittelten Stickstoff-Kohlenstoff-Distanzen in den Einfachbindungen lassen dieselbe Tendenz erkennen, die Differenz fällt allerdings geringer aus (**109**: $d(\text{N-C}) = 1.379$ Å, Lit.: $d(\text{N-C}) = 1.359$ Å).

Die Kupfer-Stickstoff-Abstände in **109** variieren zwischen 1.928 Å (Cu-N1) und 1.986 Å (Cu-N5). Auch *Turnbull et al.* finden hierfür Werte zwischen 1.948 und 1.986 Å.

F.5.1.3 Spektroskopische Eigenschaften von **109**

IR-Spektroskopie

Besonders interessant im IR-Spektrum von **109** sind die Absorptionen der N-H-Valenzschwingungen. Sie werden bei 3248 cm^{-1} als scharfes Signal sowie bei 3192 cm^{-1} als breite Schulter detektiert. Bei den bekannt hohen Wellenzahlen von 3400 cm^{-1} beobachtet man eine breite Bande der O-H-Valenzschwingungen, die von den im Kristall enthaltenen Ethanolmolekülen verursacht werden.

Charakteristisch für den Komplex **109** sind die intensitätsstarken C=N-Banden, die bei 1655 sowie 1630 cm^{-1} erscheinen. Wie zuvor beim Palladiumkomplex **108** (vgl. F.4.3) registriert man also zwei anstatt des einen Signals im Spektrum des Triphenyltriazapenta-1,3-diens **42a**.

UV/Vis-Spektroskopie

Das Elektronenspektrum von **109** zeigt bei einer Wellenlänge von 407 nm eine Absorptionsbande des $d \rightarrow d$ -Überganges. Ihr Absorptionskoeffizient beträgt $1415 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Bei 281 nm beobachtet man eine breite Schulter, die auf einem *Charge-Transfer*-Übergang beruht. Gleiches gilt für das intensitätsstarke Signal bei 243 nm. Es besitzt einen Absorptionskoeffizient von $24796 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Massenspektrometrie

Aufgrund der verhältnismäßig hohen Basizität des Triphenyltriazapentadiens wird der Basispeak im MALDI-Massenspektrum von **109** von dem Liganden bei $m/z = 300$ verursacht. Zwischen 397 und 402 werden Signale aufgezeichnet, die dem Fragment $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{CuClH}^+]$ zuzuordnen sind. Dieser Molekülbaustein enthält ein Triphenyltriazapentadienylanion sowie ein Chloridion, die beide an ein Kupfer(II)-ion koordiniert sind. Die Intensitätsverteilung der Peaks entspricht dem Isotopenmuster des Kupfers.

F.5.2 Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110)

Das Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (**110**) wurde erstmals von *J. K. Eberhardt* synthetisiert.^[11a] Er erhielt einen Einkristall, der röntgenographisch analysiert werden konnte. Eine eingehende Beschreibung der strukturellen sowie spektroskopischen Eigenschaften liefert allerdings erst die vorliegende Arbeit.

F.5.2.1 Darstellung

Der Kupfer(II)-komplex **110** wird aus Kupfertriflat und zwei Äquivalenten des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-diens (**42a**) synthetisiert. Dazu werden beide Feststoffe in 1 ml Acetonitril gelöst. In die dunkelgrüne Lösung läßt man Diethylether als unpolare Komponente diffundieren, so daß blau-violette stäbchenförmige Kristalle in 54 %-iger Ausbeute ausfallen.

F.5.2.2 Kristallstrukturanalyse von 110

Der Komplex **110** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe $P1\bar{1}$ ($a = 10.607(1) \text{ \AA}$, $b = 11.703(1) \text{ \AA}$, $c = 12.758(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.27(1)^\circ$, $\beta = 108.30(1)^\circ$, $\gamma = 113.76(1)^\circ$). Jede Elementarzelle enthält nur ein Molekül des Komplexes sowie zwei eingelagerte Moleküle Diethylether. Die ermittelte Dichte beträgt 1.418 g/cm^3 . Für die Diskussion der Komplexstruktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tab. 46 aufgeführt.

Im Gegensatz zu **109** sind hier zwei Moleküle des Liganden an das Metallzentrum koordiniert. Ursache hierfür ist, daß Triflationen durch den Liganden leichter vom Kupferzentrum verdrängt werden können als Chloridionen.

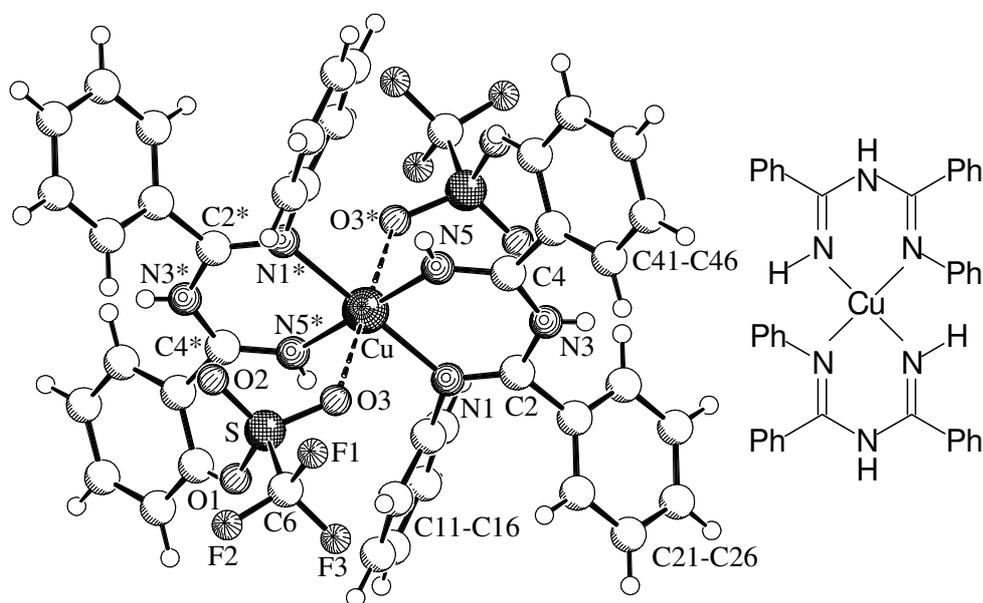


Abb. 101: Kristallstruktur von **110** (Schakal-Plot)

Wie in den zuvor beschriebenen Koordinationsverbindungen sind die Triazapentadienmoleküle über die endständigen Stickstoffatome an das Metallzentrum gebunden. Auf diese Weise werden zwei energetisch günstige, sechsgliedrige Chelatringe ausgebildet. Die Konjugation wird durch die Umlagerung der Aminprotonen an die mittelständigen Stickstoffatome maximiert.

Wie aufgrund des *Jahn-Teller*-Effektes zu erwarten ist, umgeben die organischen Liganden das Kupfer(II)-ion in nahezu perfekt quadatisch-planarer Koordination. Das beweisen die Bindungswinkel, die das Metallion einschließen, denn diese liegen entweder sehr nahe bei 90° oder betragen 180° .

Tab. 46: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel von **110**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|------------|--------------------|------------|--------------------|---------|
| Cu-N1 | 2.0613(17) | N1-Cu-N5 | 86.36(7) | Cu-N1-C2-N3 | 9.89 |
| Cu-N5 | 1.9466(18) | N1-Cu-N1* | 180.00(10) | N1-C2-N3-C4 | 2.08 |
| N1-C2 | 1.291(3) | N5-Cu-N1* | 93.64(7) | C2-N3-C4-N5 | -3.99 |
| C2-N3 | 1.376(3) | N1-Cu-N5* | 93.46(7) | N3-C4-N5-Cu | -7.47 |
| N3-C4 | 1.371(3) | N5-Cu-N5* | 180.00(10) | N5-Cu-N1-C2 | -14.13 |
| C4-N5 | 1.286(3) | N1*-Cu-N5* | 86.36(7) | C2-N1-C11-C12 | -73.41 |
| | | N1-C2-N3 | 123.29(18) | N1-C2-C21-C22 | -63.75 |
| | | C2-N3-C4 | 127.62(18) | N5-C4-C41-C42 | -41.03 |
| | | N3-C4-N5 | 121.45(19) | N1*-Cu-N5-C4 | -166.64 |
| | | | | N5*-Cu-N1-C2 | 165.87 |

Auch die Chelatringe selbst sind planar gebaut, wie die betragsmäßig kleinen Werte für die Diederwinkel belegen. Insgesamt befinden sich also beide Liganden und das Zentralteilchen in einer Ebene ($\Theta(\text{N1}^*\text{-Cu-N5-C4}) = -166.64^\circ$, $\Theta(\text{N5}^*\text{-Cu-N1-C2}) = 165.87^\circ$).

Ober- und unterhalb dieser Ebene wechselwirkt je eines der Sauerstoffatome der Triflatgegenionen mit dem Kupferkation. Allerdings sind die Abstände zwischen den betreffenden Atomen zu groß, als daß man dies noch als dative Bindung bezeichnen könnte (daher die gestrichelte Linie in der Abbildung der Kristallstruktur).

Bezüglich des Metallzentrum sind die beiden Ligandenmoleküle antiparallel angeordnet. Dadurch erlangen die Phenylsubstituenten maximalen Abstand voneinander. Das ist insbesondere für die Phenylringe an den Stickstoffatomen N5 bzw. N5* von Bedeutung. Stünden sie nicht *trans*, sondern *cis* bezüglich des Kupferions zueinander, so würden sie sich stark abstoßen.

Die Bindungslängen innerhalb des Komplexes **110** sind mit denen von **109** vergleichbar und werden daher nicht noch einmal erläutert.

F.5.2.3 Spektroskopische Eigenschaften von **110**

IR Spektroskopie

Den Komplex **110** kennzeichnende IR-Banden sind die der N-H-Valenzschwingungen, die als scharfe Signale bei Wellenzahlen von 3339 und 3204 cm^{-1} gemessen werden.

Die charakteristische Absorption der Streckschwingungen der iminischen Doppelbindungen beobachtet man als äußerst intensitätsstarke, scharfe Bande bei 1655 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie

Die *Charge-Transfer*-Übergänge im UV-Spektrum von **110** verursachen Absorptionsbanden bei 373, 315 sowie 248 nm. Ihre Absorptionskoeffizienten betragen 3117, 11573 bzw. 91178 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Eine schmale Schulter bei 228 nm wird von den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen innerhalb des Liganden hervorgerufen (Inner-Ligand-Bande).

Massenspektrometrie

Wegen der verhältnismäßig hohen Basizität des Triphenyltriazapentadienliganden wird im MALDI-Massenspektrum als Basispeak dessen Molekülion bei $m/z = 300$ detektiert. Eine Signalgruppe zwischen $m/z = 660$ und 664 ist auf das Fragment $[\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{CuH}^+]$ zurückzuführen. Die Intensitätsverteilung der Peaks spiegelt die Isotopenverteilung des Kupfers wider.

F.6 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (**111**)

F.6.1 Darstellung

Der Zinkkomplex **111** wird aus 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien und Zink(II)-chloridhydrat dargestellt. Zunächst werden 0.1 mmol des Liganden in 4 ml Ethanol gelöst. Anschließend versetzt man diese Lösung mit einer äquimolaren Menge Zink(II)-chloridhydrat, das in 0.4 ml desselben Lösungsmittels aufgenommen wurde. Nach der Zugabe entfärbt sich die anfänglich hellgelbe Lösung des Liganden und es fällt ein feiner, farbloser Niederschlag aus, der mit möglichst wenig Dimethylformamid wieder in Lösung gebracht wird. Rückstände werden abfiltriert, bevor man zur Fällung der Kristalle Diethylether als unpolare Komponente

eindiffundieren läßt. Erst nach längerer Zeit entstehen einige wenige farblose Kristalle. Die Ausbeute ist für eine ausführliche Charakterisierung der spektroskopischen Eigenschaften zu gering.

F.6.2 Kristallstrukturanalyse von **111**

Der Komplex **111** kristallisiert in der triclinen Raumgruppe P-1 ($a = 9.884(1) \text{ \AA}$, $b = 10.390(1) \text{ \AA}$, $c = 11.032(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 110.13(1)^\circ$, $\beta = 98.74(1)^\circ$, $\gamma = 107.80(1)^\circ$). In jeder Elementarzelle sind zwei Moleküle mit einer berechneten Dichte von 1.492 g/cm^3 gepackt. Für die folgende Diskussion der Komplexstruktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- sowie Torsionswinkel sind in Tab. 47 aufgeführt.

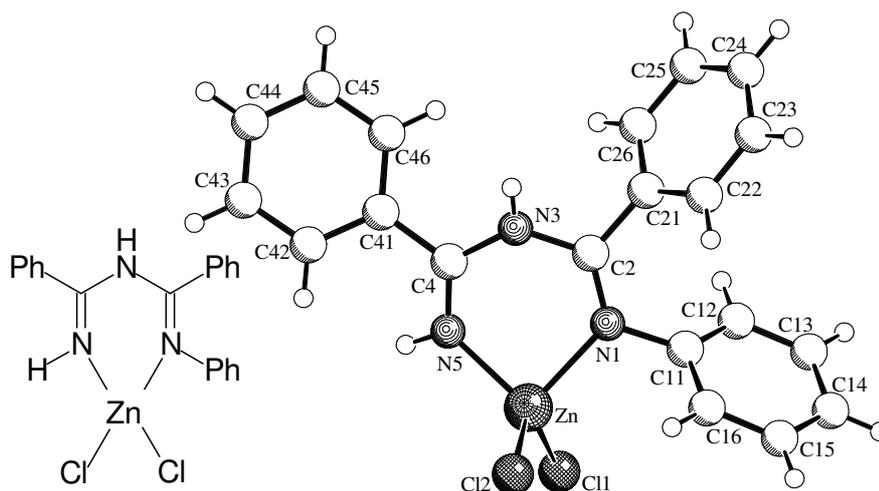


Abb. 102: Kristallstruktur von **111**

Wie Abb. 102 zeigt, ist in **111** ein Molekül des organischen Liganden an das Zink(II)-ion koordiniert. Zwei weitere Koordinationsstellen werden von Chloridionen besetzt. Insgesamt resultiert eine tetraedrische Koordination, wie sie für Zink(II)-komplexe typisch ist. Die Bindungswinkel genügen weitgehend dem idealen Tetraederwinkel von 109° , einzig die beiden Stickstoffatomen N1 und N5 schließen mit dem Metallion einen 90° -Winkel ein. Das ist auf die großen Stickstoff-Zink-Abstände zurückzuführen. Die Umlagerung eines Protons innerhalb des Triazapentadiens zum mittleren Stickstoffatom N3 verringert darin auftretende Spannungen und optimiert die Elektronenverteilung für die Koordination an das Metallzentrum.

Tab. 47: Ausgewählte Strukturdaten des Komplexes **111**

| Bindungslänge [Å] | | Bindungswinkel [°] | | Torsionswinkel [°] | |
|-------------------|------------|--------------------|-------------|--------------------|--------|
| Zn-C11 | 2.2221(4) | N1-Zn-N5 | 90.48(5) | Zn-N1-C2-N3 | 3.05 |
| Zn-C12 | 2.2394(5) | N1-Zn-C11 | 109.12(4) | N1-C2-N3-C4 | -20.12 |
| Zn-N1 | 2.0615(12) | N5-Zn-C11 | 112.90(4) | C2-N3-C4-N5 | 12.14 |
| Zn-N5 | 1.9818(12) | N1-Zn-C12 | 109.73(4) | N3-C4-N5-Zn | 12.15 |
| N1-C2 | 1.2935(17) | N5-Zn-C12 | 114.23(4) | N5-Zn-N1-C2 | 11.87 |
| C2-N3 | 1.3903(18) | C11-Zn-C12 | 117.030(16) | C2-N1-C11-C12 | -55.12 |
| N3-C4 | 1.3816(18) | N1-C2-N3 | 121.88(12) | N1-C2-C21-C22 | -49.66 |
| C4-N5 | 1.2856(18) | C2-N3-C4 | 130.92(12) | N5-C4-C41-C42 | 22.42 |
| | | N3-C4-N5 | 120.93(12) | | |

Während die aromatischen Reste am Stickstoffatom N1 sowie am Kohlenstoffatom C2 bezüglich der iminischen Doppelbindung zwischen N1 und C2 verdrillt angeordnet sind ($\Theta(\text{C2-N1-C11-C12}) = -55.12^\circ$, $\Theta(\text{N1-C2-C21-C22}) = -49.66^\circ$), befindet sich der Phenylring an C4 in *periplanarer* Stellung zur C4=N5-Doppelbindung ($\Theta(\text{N5-C4-C41-C42}) = 22.42^\circ$). Dadurch wird ein gewisses Maß an π/π -Konjugation zwischen beiden ermöglicht.

Die Distanzen zwischen den Stickstoffatomen N1 bzw. N5 und dem Zink(II)-ion betragen 2.0615 Å (N1-Zn) bzw. 1.9818 Å (N5-Zn). Damit liegen sie im Bereich der bei den übrigen Metallkomplexen des Triphenyltriazapentadiens gefundenen Stickstoff-Metall-Abstände. Auch die Bindungslängen innerhalb des Liganden entsprechen den zuvor vorgestellten Koordinationsverbindungen, so daß auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann.

Eine Analyse der Bindungswinkel innerhalb des Liganden ergibt, daß annähernd ideale sp^2 -Hybridwinkel vorliegen. Nur der von C2-N3-C4 eingeschlossene Winkel ist mit 130.92° ein wenig aufgeweitet.

F.6.3 Spektroskopische Eigenschaften von **111**

Bei der Darstellung des Komplexes **111** wurde bereits auf die äußerst geringe Ausbeute hingewiesen. Sie ermöglicht keine detaillierte Charakterisierung der Koordinationsverbindung. Es wurde lediglich ein MALDI-Massenspektrum aufgezeichnet.

Massenspektrometrie

Wegen der relativ hohen Basizität des Liganden verursacht dieser einen sehr intensiven Peak im MALDI-Massenspektrum von **111**.

Eine Signalgruppe zwischen $m/z = 398$ und 404 kann dem Fragment $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{ZnCl}+\text{H}^+]$ zugeordnet werden. Es enthält ein Triphenyltriazapentadienylanion sowie ein Chloridion, die an ein Zinkion koordiniert sind. In ihrer Intensitätsverteilung entsprechen die Peaks der Isotopenverteilung des Zinks.

G. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Darstellung und Reaktionen von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen. Ein besonderes Augenmerk bei den Umsetzungen dieser Stickstoffnucleophile liegt auf ihrem erfolgreichen Einsatz in der Synthese längerer Oligonitrile. Weiterhin wird gezeigt, daß sich Triazapentadiene als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eignen.

Der Darstellung sekundärer Triazapentadiene **42** liegt eine Vorschrift von *H. Ley* und *F. Müller*^[13] zugrunde. Durch Umsetzung eines Imidoylchlorids **40** mit Benzamidin (**10**) ohne Basenzusatz entsteht zunächst das Hydrochlorid der Substanz, das in einem zweiten Schritt mit verdünnter Natronlauge in die freie Verbindung überführt wird. Auf diese Weise werden verschieden substituierte Derivate **42a – g** erhalten.

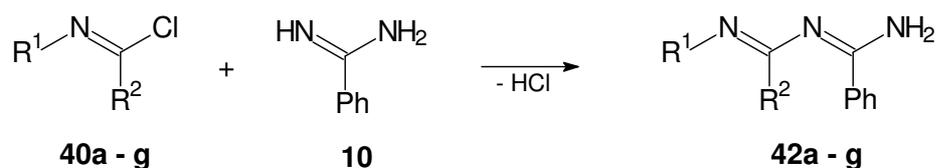


Abb. 29: Darstellung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42**

Durch die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **42b** kann dessen Struktur im festen Zustand ermittelt werden.

Verwendet man an Stelle von Benzamidin ein *N*-substituiertes Derivat, wie z. B. *N*-Phenylbenzamidin (**44**), wird ein tertiäres Triazapentadien **45** gebildet.

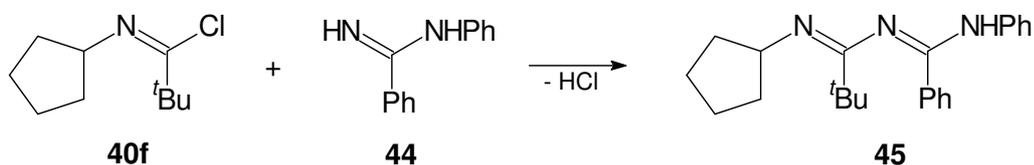


Abb. 103: Synthese des tertiären 1,3,5-Triazapenta-1,3-diens **45**

Unter Zusatz der Lewis-Säure Titantrichlorid sowie Triethylamin als Base können sekundäre Triazapentadiene **42** mit Aldehyden und Ketonen kondensiert werden. Die Reaktion mit Aldehyden führt stets zu 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinen. Wird hingegen ein Keton als Reagenz eingesetzt, so entsteht in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster des Triazapentadiens entwe-

der ein 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin **53** oder dessen offenkettiges Tautomer - ein 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrien **54**. Entscheidend für die Produktbildung ist der Substituent R^1 am endständigen Iminstickstoffatom des Triazapentadiens. Handelt es sich um einen Phenylring, so wird die Bildung des Heterocyclus begünstigt. Trägt das betreffende Stickstoffatom jedoch einen Cyclohexylrest, erhält man ein Triazahexatrien.

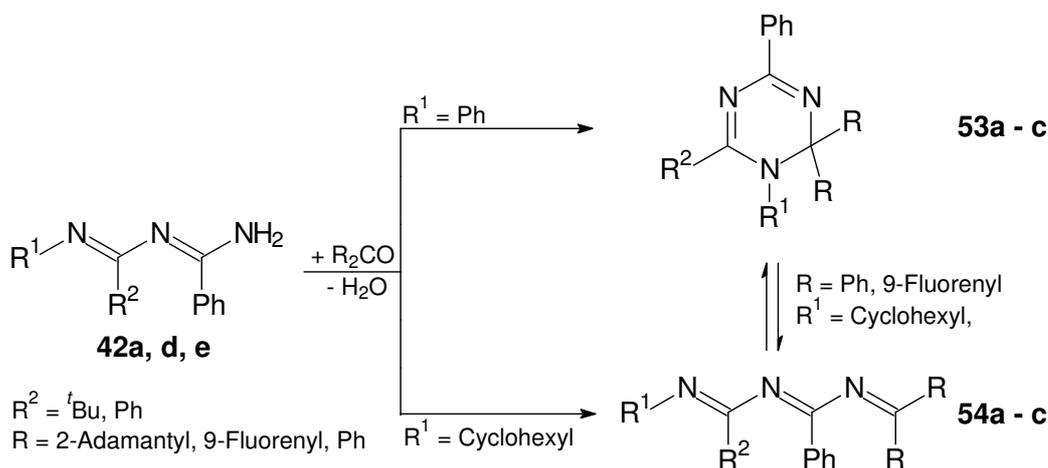


Abb. 74: Produkte der Kondensation von 1,3,5-Triazapenta-1,3-dienen **42** mit Ketonen

Das Substitutionsmuster des verwendeten Ketons spielt eine untergeordnete Rolle. Die Umsetzung des *N*-cyclohexyl-substituierten Triazapentadiens **42e** führt sowohl mit 2-Adamantanon als auch mit aromatischen Ketonen wie Benzophenon oder 9-Fluorenon zu festen 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrienen **54a – c**. Von Einkristallen von **54a** und **b** wurden Kristallstrukturanalysen angefertigt.

Bemerkenswert ist die bei **54b** und **c** beobachtete Ring-Ketten-Tautomerie. In Lösung liegen 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrien- und 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinstruktur nebeneinander vor, wobei das Gleichgewicht auf Seiten der offenkettigen Verbindung liegt. Tief- und Hochtemperatur NMR-Experimente von **54c** in deuteriertem THF belegen, daß bei steigender Temperatur (328K) die Konzentration des Triazahexatriens steigt. Bei tiefen Temperaturen (233 K) hingegen ist sie annähernd gleich der bei Raumtemperatur. Die Polarität des Lösungsmittels übt einen geringen Einfluß aus, wie NMR-Spektren in Aceton zeigen.

Die Auswirkungen der Substituenten auf die Ring-Ketten-Tautomerie zwischen den 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrienen und den 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinen werden auch quantenmechanisch analysiert. Um den Rechenaufwand zu minimieren, werden zunächst einfach substituierte Modellsysteme untersucht.

Berechnungen am unsubstituierten 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien (**94**) sowie dem tautomeren 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin (**95**) ergeben nach den unterschiedlichen Rechenverfahren (AM1, RHF/6-31G**/RHF/6-31G**, MP2/6-31G**/RHF/6-31G**, MP2-SCS/6-31G**/RHF/6-31G* bzw. - von Prof. Würthwein durchgeführt - B3LYP/6-31+G**/B3LYP/6-31+G**, G3) eine deutliche energetische Bevorzugung des Heterocyclus.

Als Modellverbindungen für das *N*-cyclohexyl- und das *N*-phenyl-substituierte 1,3,5-Triazahexa-1,3,5-trien - 1,2-Dihydro-1,3,5-triazin-Tautomerenpaar werden 1,2,6-Tetramethyl-4-phenyl-1,3,5-triaza-1,3,5-hexatrien (**97**) bzw. 2,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triaza-1,3,5-trien (**99**) sowie die korrespondierenden Dihydrotriazine (**98**, **100**) betrachtet. Die Berechnungen ausgewählter Isomere der Triazahexatriene auf *ab initio* Niveau (RHF/6-31G**/RHF/6-31G**, MP2/6-31G**/RHF/6-31G**, SCS-MP2/6-31G**/RHF/6-31G*) zeigen, daß eine (+)-*anti-klinal-Z*-(-)-*anti-klinal-Z*-Anordnung (**d**) der Kette (beginnend am endständigen Kohlenstoffatom) energetisch besonders günstig ist. Gegenüber dem jeweiligen, planar gebauten Dihydrotriazin sind diese Strukturen energetisch jedoch stark benachteiligt. Die semiempirische Methode AM1 hingegen ermittelt in beiden Fällen ein offenkettiges Isomer als energetisch günstigste Spezies.

Die ausgewählten Modellsysteme spiegeln die experimentellen Befunde nicht hinreichend wieder. Wahrscheinlich werden die sterischen Ansprüche der Alkylsubstituenten im realen System durch die Methylgruppen des Modells vernachlässigt.

Von Prof. Würthwein durchgeführten Berechnungen an 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert.*-butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triaza-1,3,5-hexatrien (**54a**), die von einer Kristallstrukturanalyse als Startgeometrie ausgehen, sowie dem erzeugten cyclischen Tautomer **102** geben die realen Verhältnisse gut wieder. Sowohl AM1 als auch B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G* ermitteln das kettenförmige 1,3,5-Triaza-1,3,5-hexatrien **54a** gegenüber dem korrespondierenden Dihydrotriazin **102** als energieärmer. Dessen relative Energie beträgt 15.21 (AM1) bzw. 7.97 kcal/mol (B3LYP/6-31G**/B3LYP/6-31G*).

Mit Carbonsäurechloriden sowie mit aliphatischen Imidoylchloriden können die 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** um eine C=O- bzw. C=N-Einheit verlängert werden. Wie Kristallstrukturanalysen von **65a**, **77a** und **b** beweisen, erfolgt bei den Reaktionen eine Wasserstoffverschiebung, so daß ein System konjugierter Doppelbindungen entsteht.

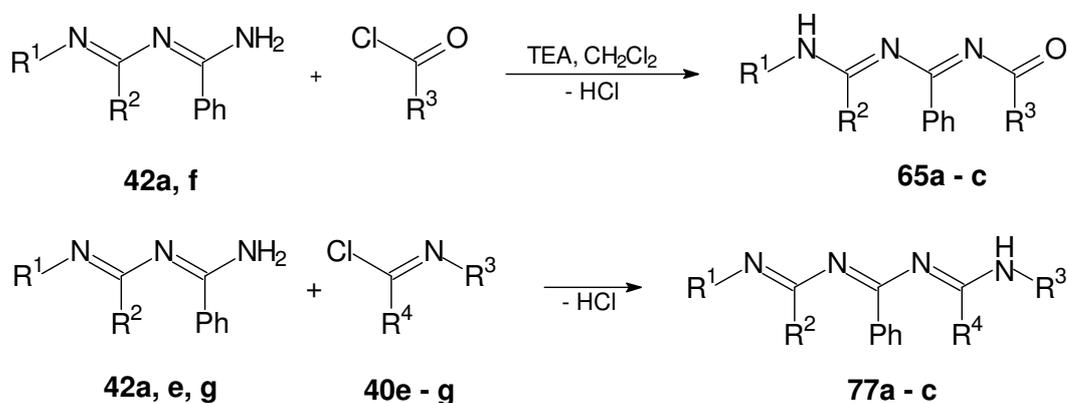


Abb. 104: Kettenverlängerung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** mit Säure- bzw. Imidoylchloriden

Im Rahmen der Umsetzung mit den Imidoylchloriden **40** offenbaren sich deutliche Reaktivitätsunterschiede der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene. Aromatische Substituenten erniedrigen die Reaktivität durch ihren -I-Effekt, während aliphatische sie aufgrund ihres +I-Effektes erhöhen.

Die Acylierung des tertiären Triazapentadiens **45** gelingt nur nach vorheriger Deprotonierung mit *n*-Butyllithium. Mit Imidoylchloriden reagiert es auch dann nicht.

Oligonitrile mit vier konjugierten Doppelbindungen erhält man, wenn man *N*-alkylsubstituierte 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene nach Deprotonierung mit Kalium-*tert.*-butanolat mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) umsetzt. Röntgenstrukturanalysen beider Derivate **83a** und **b** zeigen die *Z*-Konfiguration aller Doppelbindungen.

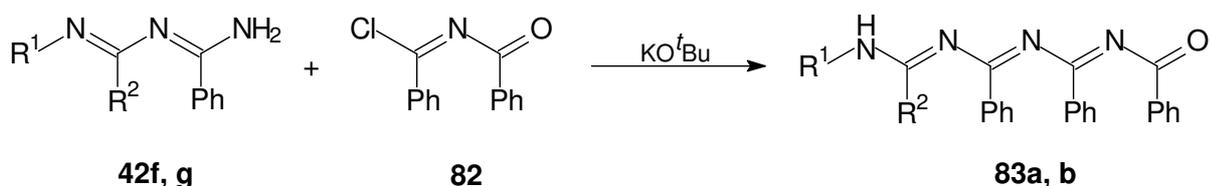


Abb. 105: Darstellung von 1-Oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraenen **83**

N-phenyl-substituierte 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene hingegen liefern in Analogie zur Kondensation mit Ketonen cyclische Produkte. Die Kristallstrukturanalyse von **86** belegt die Bildung eines 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivates mit exocyclischer Amidfunktion.

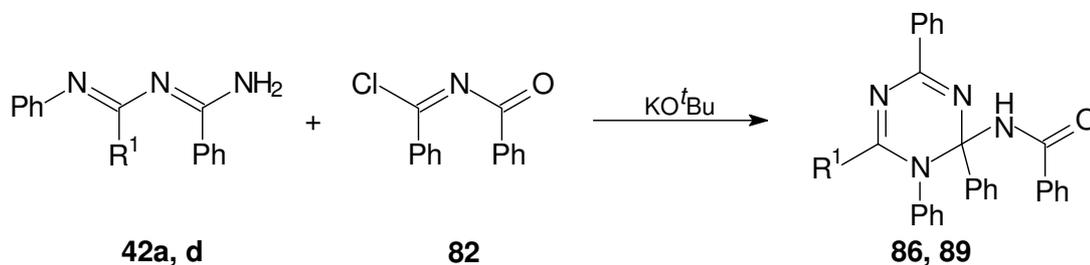


Abb. 106: Darstellung der 1,2-Dihydro-1,3,5-triazinderivate **86, 89**

1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** können erfolgreich in der Ringöffnungsreaktion von Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**66**) eingesetzt werden. Auf diesem Wege wird das neuartige 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaen **91** zugänglich, ein Oligonitril mit fünf verknüpften Doppelbindungen und einer sekundären Aminfunktion.

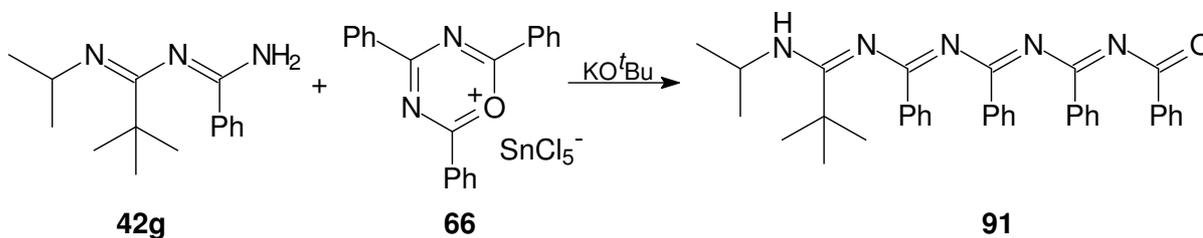


Abb. 70: Darstellung des 1-Oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7,9-pentaens **91**

2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**93**) kann trotz erhöhter Reaktionstemperatur und –dauer nicht in analoger Weise umgesetzt werden. Seine Reaktivität ist zu gering.

1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) bewährt sich als Ligand in der Synthese verschiedener Übergangsmetallkomplexe. Mit unterschiedlichen Salzen zweifach positiv geladener Metallkationen (Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II)) werden Koordinationsverbindungen erhalten, in denen ein Molekül des Triazapentadiens über seine endständigen Stickstoffatome dativ an das Zentralteilchen gebunden ist. Es bildet sich ein sechsgliedriger Chelatring aus. Zugunsten der Optimierung der Elektronenverteilung innerhalb des Liganden sowie der Minimierung der Spannungen im Sechsringschelate erfolgt eine Wasserstoffwanderung vom endständigen Aminstickstoff- zum mittelständigen Stickstoffatom des Triazapentadiens. Das 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42a**) liegt komplex gebunden also als tautomeres 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien vor.

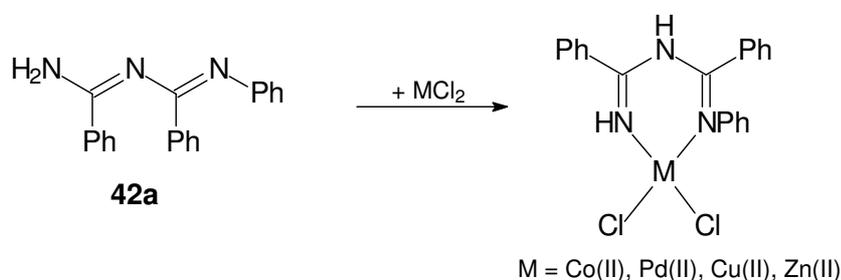


Abb. 107: Komplexbildungsreaktionen von **42a**

Die mit Nickel(II)-nitrat gebildete Koordinationsverbindung **107** zeichnet sich durch die Ausbildung einer Kettenstruktur aus, in der Nitrationen als Brückenliganden fungieren.

Mit Kupfer(II)-triflat entsteht anders als mit Kupfer(II)-chlorid ein Komplex **110**, in dem das Kupferion annähernd planar von zwei 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-Liganden in Form zweier Chelatringe koordiniert ist.

Die vielfältigen Ergebnisse der breiten Anwendung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene beleuchten interessante Aspekte ihres strukturellen und chemischen Verhaltens. Dabei zeigt sich, daß sie als Stickstoffnucleophile für die Synthese längererkettiger Oligonitrile geeignet sind.

Die Fähigkeit des 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-diens, Übergangsmetallkomplexe zu bilden, könnte in weiteren Arbeiten für katalytische Untersuchungen ausgenutzt werden.

H. Experimenteller Teil

H.1 Allgemeines

H.1.1 Allgemeine Verfahren

¹H NMR-Spektroskopie (¹H NMR)

Die ¹H NMR-Spektren wurden an den Spektrometern WM 300 (300.13 MHz), AM 360 (360.13 MHz), AMX 400 (400.13 MHz) der Firma Bruker oder an einem Varian Unity 600 Spektrometer (599.86 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Bei den Messungen diente das Lösungsmittel als interner Standard, mit Ausnahme von CDCl₃, hier wurde auf Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm) kalibriert.

¹³C NMR-Spektroskopie (¹³C NMR)

Die Aufnahme der ¹³C NMR-Spektren erfolgte an einem WM 300 (75.48 MHz), einem AM 360 (90.56 MHz) oder einem AMX 400 Spektrometer (100.61 MHz) der Firma Bruker bzw. an einem Unity 600 (150.84 MHz) Spektrometer der Firma Varian. Als interner Standard diente das jeweilige Lösungsmittel.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Nicolet gemessen. Feststoffe wurden als Kaliumbromidpreßling aufgenommen, ölige und flüssige Substanzen wurden zwischen Natriumchloridplatten vermessen. Die gemessenen Bandenintensitäten wurden wie folgt gekennzeichnet:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

Massenspektrometrie (MS)

Die Elektronenstoß-Massenspektren wurden mit Hilfe eines MAT C 312-Spektrometers der Firma Finnigan bei einer Ionisationsspannung von 70 eV aufgezeichnet.

Die Messung der Elektronenspray-Massenspektren erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer Quattro LC-Z der Firma Micromass.

Für die matrix-assistierten Laser-Desorbptions-Ionisationsmessungen (MALDI) wurde ein Spektrometer mit einer Beschleunigungsspannung von 16 – 19 kV verwendet. Die Anregung

erfolgte mit einem Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm) und einer Pulslänge von 3 ns. Als Matrix wurde DTBC (2-[(2E)-3-(4-*tert.*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malonnitril) verwendet.

Schmelzpunktbestimmung (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Büchi Melting Point B-540 bestimmt.

Elementaranalyse (CHN)

CHN-Analysen wurden am Vario El III Analysenautomat der Firma Elementar angefertigt.

Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden auf einem Enraf-Nonius CAD4- oder einem Kappa CCD-Diffraktometer desselben Herstellers vermessen. Mit den Programmen SHELXS-86 sowie SHELXS-97 wurde die molekulare Struktur gelöst, die Strukturverfeinerung gelang mit dem Programm SHELXS-97. Zur Aufnahme und Auswertung der CCD-Röntgendaten wurden die Programme Collect, Denzo-SMN bzw. SORTAV eingesetzt.

Ultravioletspektroskopie (UV/Vis)

Die Elektronenspektren wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm an dem Gerät Cary 1 Bio der Firma Varian angefertigt. Es wurden Lösungen der Konzentration 10^{-5} bis 10^{-4} mol/l bei Raumtemperatur untersucht.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die DC wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (0.25 mm, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) der Firma Machery-Nagel sowie mit Kieselgel F₂₅₄ beschichtete Fertigfolien der Firma Merck verwendet. Die Substanzen wurden mittels UV-Lampe (254 nm) detektiert.

Säulenchromatographie

Bei den säulenchromatographischen Trennungen wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 – 0.200 mm) der Firma Merck oder Aluminiumoxid (Alumina N, ICN Biomedicals, Aktivität 1) eingesetzt.

Lösungsmittel

Die benutzten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Diethylether wurde über Natriumdraht, Tetrahydrofuran über Kalium aufbewahrt und frisch destilliert entnommen. Chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden über Phosphorpentoxid destilliert und unmittelbar vor Gebrauch über Aluminiumoxid (Alumina B, ICN Biomedicals, Aktivität 1) filtriert. Alle übrigen getrockneten Lösungsmittel wurden nach Destillation über Molsieb aufbewahrt.

Arbeitstechnik

Alle hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre mit Spritzen- und Septentechnik durchgeführt. Hierzu wurden die Apparaturen mehrmals im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit trockenem Argon gespült.

Temperatur- bzw. Druckangaben

Bei den angegebenen Temperaturen handelt es sich um unkorrigierte Werte. Auch die aufgeführten Destillationsvakua sind als Näherungswerte zu betrachten.

Nomenklatur

An einigen Stellen werden Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit abweichend von der IUPAC-Nomenklatur benannt.

H.1.2 Abkürzungsverzeichnis

| | | | |
|--------|----------------------|-------|--------------------------------|
| abs. | absolut | p | para |
| Ad | Adamantan | q | Quartett |
| aliph. | aliphatisch | quart | quartär |
| arom. | aromatisch | quint | Quintett |
| Ber. | berechnet | s | Singulett |
| br | breit | Sdp. | Siedepunkt |
| CH | Cyclohexan | sept | Septett |
| d | Dublett | sh | Schulter |
| DMF | Dimethylsulfoxid | Smp. | Schmelzpunkt |
| Gef. | gefunden | TBME | <i>tert.</i> -Butylmethylether |
| m | Multiplett oder meta | TEA | Triethylamin |
| o | ortho | THF | Tetrahydrofuran |

H.2 Synthese der Vorstufen

H.2.1 Darstellung der Säureamide 39

H.2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Säureamide 39

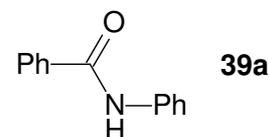
Die Säureamide **39** werden nach Literaturvorschrift dargestellt. ^[74]

Eine Lösung von 6.00 g Natriumhydroxidplättchen in 100 ml Wasser wird mit 100 mmol des flüssigen Amins versetzt. Feste Amine werden in möglichst wenig Diethylether aufgenommen. Diese Lösung wird sodann in der wäßrigen Phase emulgiert. Unter Kühlung im Eisbad wird langsam eine äquimolare Menge des Säurechlorids zugetropft. Der sogleich ausfallende, farblose Niederschlag wird nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur abgesaugt.

Zur Reinigung der Rohprodukte werden die zweifach aromatisch substituierten Amide aus Ethanol umkristallisiert. Alle übrigen Produkte werden in Dichlormethan aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

H.2.1.2 *N*-Phenyl-benzamid 39a

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39a** aus 9.30 g (100 mmol) Anilin und einer äquimolaren Menge (14.10 g) Benzoylchlorid.



Ausbeute: 16.00 g (81 mmol, 81 %), farblose Nadeln

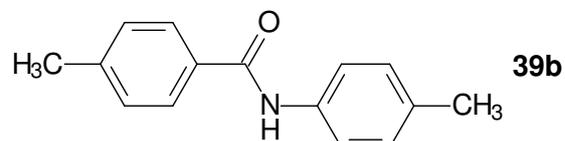
Smp.: 164 °C

Lit.: 163 °C^[75]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.12-7.17 ppm (m, 1H, CH_{arom.}), 7.33-7.38 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.44-7.53 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.62-7.65 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 7.84-7.87 (m, 3H, *o*-CH_{arom.}, NH).

H.2.1.3 *N*-(4-Methylphenyl)-4-methylbenzamid **39b**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39b** aus 10.70 g (100 mmol) 4-Toluidin und einer äquimolaren Menge (15.50 g) 4-Methylbenzoylchlorid.



Ausbeute: 14.00 g (62 mmol, 62 %), farbloser Feststoff

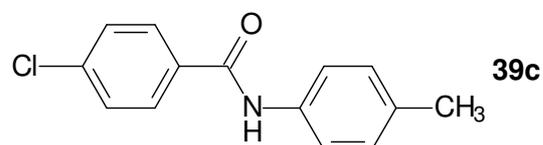
Smp.: 163 °C

Lit.: 160 – 162 °C^[76]

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.32 ppm (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 7.17-7.20 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.35-7.37 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.71-7.74 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.92-7.94 (m, 2H, CH_{arom.}), 10.09 (s, 1H, NH).

H.2.1.4 *N*-(4-Methylphenyl)-4-chlorbenzamid **39c**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39c** aus 10.70 g (100 mmol) 4-Toluidin und einer äquimolaren Menge (17.50 g) 4-Chlor-benzoylchlorid.



Ausbeute: 22.85 g (93 mmol, 93 %). farbloser Feststoff

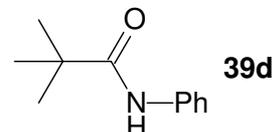
Smp.: 214 °C

Lit.: 215 °C^[77]

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.32 ppm (s, 3H, CH₃), 7.18-7.20 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.61-7.63 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.68-7.71 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 8.01-8.05 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 10.25 (br, 1H, NH).

H.2.1.5 *N*-Phenyl-pivaloylamid **39d**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39d** aus 18.60 g (200 mmol) Anilin und einer äquimolaren Menge (24.10 g) Pivaloylchlorid.



Ausbeute: 20.90 g (120 mol, 59 %), farbloser Feststoff

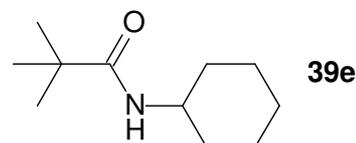
Smp.: 134 °C

Lit.: 133.8 – 135 °C^[78]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 ppm (s, 9H, CH₃), 7.05-7.16 (m, 1H, *p*-CH_{arom.}), 7.26-7.31 (m, 2H, *m*-CH_{arom.}), 7.38 (br, 1H, NH), 7.50-7.52 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

H.2.1.6 *N*-Cyclohexyl-pivaloylamid **39e**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39e** aus 9.90 g Cyclohexylamin (100 mmol) und einer äquimolaren Menge (12.05 g) Pivaloylchlorid.



Ausbeute: 10.70 g (59 mmol, 59 %), farbloser Feststoff

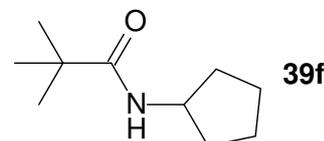
Smp.: 120 – 122 °C

Lit.: 121 – 123 °C^[79]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.09-1.14 ppm (m, 2H, CH₂), 1.18 (s, 9H, CH₃), 1.31-1.44 (m, 2H, CH₂), 1.57-1.73 (m, 4H, CH₂), 1.87-1.92 (m, 2H, CH₂), 3.68-3.81 (m, 1H, CH), 5.49 (br, 1H, NH).

H.2.1.7 *N*-Cyclopentyl-pivaloylamid **39f**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39f** aus 17.00 g (200 mmol) Cyclopentylamin und einer äquimolaren Menge (24.10 g) Pivaloylchlorid.



Ausbeute: 22.60 g (130 mol, 67 %), farbloser Feststoff

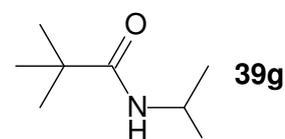
Smp.: 128 °C

Lit.: 128 – 130 °C^[80]

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.12 ppm (s, 9H, CH₃), 1.28-1.29 (m, 2H, CH₂), 1.56-1.61 (m, 4H, CH₂), 1.92-1.94 (m, 2H, CH₂), 3.77-3.82 (m, 1H, CH), 5.55 (br, 1H, NH).

H.2.1.8 *N*-iso-Propyl-pivaloylamid **39g**

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.2.1.1) erhält man das Amid **39g** aus 11.80 g (200 mmol) Isopropylamin und einer äquimolaren Menge (24.10 g) Pivaloylchlorid.



Ausbeute: 16.80 g (120 mol, 58 %), farbloser Feststoff

Smp.: 106 – 107 °C

Lit.: 106 – 107 °C^[81]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 ppm (d, ³J = 6.7Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.18 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.05 (sept, ³J = 6.7 Hz, 1H, CH), 5.45 (br, 1H, NH).

H.2.2 Darstellung der Imidoylchloride **40**

H.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung aromatisch substituierter Imidoylchloride **40**

Die Darstellung erfolgt nach Literaturvorschrift.^[42]

Ein Zweihalskolben mit Rückflußkühler wird unter Argon-Schutzatmosphäre mit äquimolaren Mengen Säureamid **39** und Phosphorpentachlorid als Chlorierungsreagenz beschickt. Die Mischung wird vorsichtig auf 110 °C erhitzt. Heftige HCl-Entwicklung ist zu beobachten, während die Schmelze 1.5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt wird.

Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen mittels Kurzwegdestillation gereinigt.

H.2.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese aliphatischer Imidoylchloride **40**

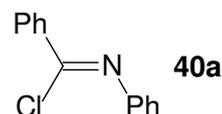
Der Synthese der aliphatisch substituierten Imidoylchloride **40** liegt eine literaturbekannte Vorschrift zugrunde.^[74]

Unter Argon-Atmosphäre legt man in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler 60 mmol Oxalylchlorid, gelöst in 10 ml absolutem Chloroform, vor. Bei 0 °C wird langsam eine Lösung einer äquimolaren Menge des Säureamids **39** in 40 ml absolutem Chloroform zugetropft. Nach Ablauf der spontanen Reaktion wird zur Vervollständigung eine Stunde bei 50 °C gerührt.

Abschließend entfernt man das Lösungsmittel unter reduziertem Druck und reinigt das Rohprodukt destillativ über eine Vigreuxkolonne.

H.2.2.3 *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid (**40a**)

Setzt man analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aromatisch substituierter Imidoylchloride (H.2.2.1) 13.81 g (70 mmol) *N*-Phenyl-benzamid (**39a**) mit 14.58 g (70 mmol) Phosphorpentachlorid um, erhält man nach der Mikrodestillation *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid (**40a**) als hellgelben Feststoff.



Ausbeute: 14.14 g (66 mmol, 94 %), hellgelber Feststoff

Sdp.: 110 °C / 0.4 mbar

Lit.. 104 - 107 °C / 0.3 Torr^[82]

Smp.: 40 – 41 °C

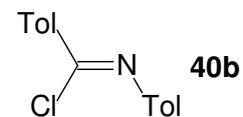
Lit.: 39 – 41 °C^[83]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.99-7.02 ppm (m, 2H, CH_{arom.}), 7.15-7.20 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.36-7.53 (m, 5H, CH_{arom.}), 8.14-8.17 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

H.2.2.4 *N*-(4-Methylphenyl)-4-methylbenzimidoylchlorid (**40b**)

Setzt man analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aromatisch substituierter Imidoylchloride (H.2.2.1) 4.50 g (20 mmol) *N*-4-(Methylphenyl)-4-methylbenzamid (**39b**)

mit 4.16 g (20 mmol) Phosphorpentachlorid um, erhält man nach der Mikrodestillation das Imidoylchlorid **40b** als gelben Feststoff.



Ausbeute: 4.00 g (16 mmol, 80 %), gelber Feststoff

Sdp.: 129 °C / 0.4 mbar

Lit.: 149 – 155 °C / 0.6 Torr^[84]

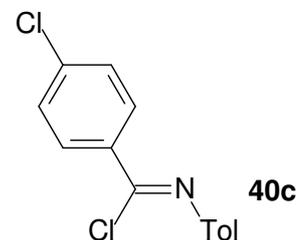
Smp.: 54 – 55 °C

Lit.: 55 – 56 °C^[84]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 6.91-6.94 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.18-7.26 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.02-8.05 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

H.2.2.5 *N*-(4-Methylphenyl)-4-chlorbenzimidoylchlorid (**40c**)

Setzt man analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aromatisch substituierter Imidoylchloride (H.2.2.1) 12.28 g (50 mmol) *N*-4-(Methylphenyl)-4-chlorbenzamid (**39c**) mit 10.41 g (50 mmol) Phosphorpentachlorid um, erhält man nach der Mikrodestillation das Imidoylchlorid **40c** als gelben Feststoff.



Ausbeute: 12.87 g (49 mmol, 97 %), gelber Feststoff

Sdp.: 134 °C / 0.015 mbar

Smp.: 70 °C

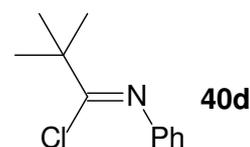
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 2.36 ppm (s, 3H, CH₃), 6.92-6.95 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.18 – 7.21 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.39-7.42 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 8.05-8.09 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 21.0 ppm (CH₃), 120.6 (C_{arom.}), 128.6 (C_{arom.}), 129.4 (*o*-C_{arom.}), 130.6 (*o*-C_{arom.}), 134.2 (*i*-C_{arom.}), 135.1 (*i*-C_{arom.}), 138.3 (*i*-C_{arom.}), 141.2 (*i*-C_{arom.}), 144.6 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 230 (34) $[M(^{37}\text{Cl})^+]$, 228 (100) $[M(^{35}\text{Cl})^+]$, 91 (44) $[\text{ToI}^+]$, 65 (29) $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$.

H.2.2.6 *N*-Phenyl-pivalimidoylchlorid (40d)

Setzt man analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aromatisch substituierter Imidoylchloride (H.2.2.1) 8.52 g (48 mmol) *N*-Phenyl-pivaloylamid (**39d**) mit 10.00 g (48 mmol) Phosphorpentachlorid um, erhält man nach der Mikrodestillation das Imidoylchlorid **40d** als hellgelbe Flüssigkeit.



Ausbeute: 8.42 g (43 mmol, 90 %), hellgelbe Flüssigkeit

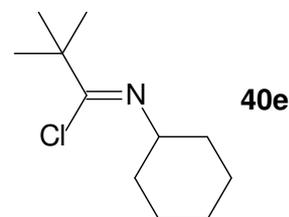
Sdp.: 40 °C / 0.3 mbar

Lit.: 112 °C / 13 Torr^[85]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (s, 9H, CH₃), 6.80-6.83 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.09-7.11 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.29-7.33 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

H.2.2.7 *N*-Cyclohexyl-pivalimidoylchlorid (40e)

Bringt man 7.62 g (60 mmol) Oxalylchlorid gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aliphatischer Imidoylchloride (H.2.2.2) mit einer äquimolaren Menge (11.00 g) *N*-Cyclohexyl-pivaloylamid (**39e**) zur Reaktion, so wird nach anschließender Destillation das *N*-Cyclohexyl-pivalimidoylchlorid (**40e**) als farblose Flüssigkeit isoliert.



Ausbeute: 8.10 g (41 mmol, 69 %), farblose Flüssigkeit

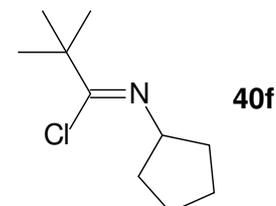
Sdp.: 86 °C / 20 mbar

Lit.: 104 – 106 °C / 20 Torr^[86]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 ppm (s, 9H, CH₃), 1.28-1.52 (m, 4H, CH₂), 1.56-1.77 (m, 6H, CH₂), 3.60 – 3.69 (m, 1H, CH).

H.2.2.8 *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid (**40f**)

Bringt man 7.62 g (60 mmol) Oxalylchlorid gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Darstellung aliphatischer Imidoylchloride (H.2.2.2) mit einer äquimolaren Menge (10.15 g) *N*-Cyclopentyl-pivaloylamid (**39f**) zur Reaktion, so wird nach anschließender Destillation das *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid (**40f**) als farblose Flüssigkeit isoliert.



Ausbeute: 7.17 g (38 mmol, 64 %), farblose Flüssigkeit

Sdp.: 60 °C / 10 mbar

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2962 cm^{-1} (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2870 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1688 (vs, C=N), 1477 (s), 1458 (s), 1392 (m), 1356 (m), 1342 (m), 1365 (s), 1342 (m), 1248 (m), 1205 (m), 1175 (m), 1066 (w), 1034 (m), 955 (s), 914 (s), 852 (m), 789 (s, C-Cl).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.23 ppm (s, 9H, CH_3), 1.48-1.63 (m, 4H, CH_2), 1.73-1.90 (m, 4H, CH_2), 4.08 (quint, $^3J = 5.5$ Hz, 1H, CH).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 24.4 ppm (CH_2), 28.4 (CH_3), 33.4 (CH_2), 43.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 63.4 (CH), 150.1 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 187 (1) [M^+], 152 (23) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 84 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$], 57 (38) [$^t\text{Bu}^+$].

Formel: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl}$

($M = 187.76$ g/mol)

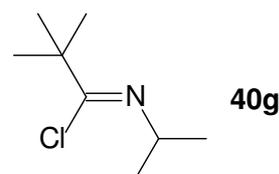
Elementaranalyse:

Ber.: C 63.99 H 9.67 N 7.46

Gef.: C 63.84 H 6.69 N 7.42

H.2.2.9 *N*-iso-Propyl-pivalimidoylchlorid (40g)

Unter Kühlung im Eisbad wird eine Lösung von 15.68 g (120 mmol) Oxalylchlorid in 20 ml absolutem Dichlormethan mit einer Lösung von 17.69 g (120 mmol) *N*-iso-Propyl-pivaloylamid (**39g**) in 70 ml desselben Lösungsmittels versetzt. Hat die spontane Gasentwicklung nachgelassen, erhitzt man zur Vervollständigung der Reaktion eine Stunde unter Rückfluß. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, destilliert man das Produkt als farblose Flüssigkeit.



Ausbeute: 14.90 g (92 mmol, 74 %), farblose Flüssigkeit

Sdp.: 37 °C / 100 mbar

Lit.: 32 °C / 11 Torr^[87]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 ppm (d, 6H, ³J = 6.4 Hz, CH(CH₃)₂), 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.83-3.96 (sept, ³J = 6.4 Hz, 1H, CH).

H.2.3 Synthese der Amidine

H.2.3.1 Freisetzung des Benzamidins (10) aus seinem Hydrochlorid

Es werden 14.00 g (ca. 80 mmol) Benzamidinhydrochloridhydrat in 20 ml Wasser suspendiert und mit 40 ml 25 %-iger Natronlauge versetzt. Die entstandene Emulsion schüttelt man fünfmal mit Chloroform aus und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

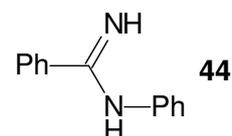
Ausbeute: 8.10 g (68 mmol, 85 %), farbloser Feststoff

H.2.3.2 *N*-Phenyl-benzamidin (44)

Die Synthese dieses substituierten Amidins erfolgt wie in der Literatur angegeben.^[45]

In einem 500-ml-Rundkolben werden 9.30 g (100 mmol) Anilin mit 10.30 g (100 mmol) Benzonitril gemischt. Langsam gibt man bei 0 °C eine äquimolare Menge (13.30 g)

Aluminiumchlorid portionsweise hinzu. Nach beendeter Zugabe rührt man eine Stunde bei 160 °C und gießt die Schmelze anschließend unter Eiskühlung in eine Lösung aus 500 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure. Es werden 3 g Aktivkohle zugesetzt und weitere 5 Minuten gerührt. Man filtriert die festen Rückstände ab und gießt das Filtrat in Natronlauge (74 g Natriumhydroxidplätzchen gelöst in 400 ml Wasser). Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, im Vakuum getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.



Ausbeute: 16.02 g (82 mmol, 82 %), farbloser Feststoff

Smp.: 116 °C

Lit.: 106 °C^[45]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 4.82 ppm (br, 2H, NH₂), 6.95-7.85 (m, 10H, CH_{arom}).

H.3 Synthese der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene 42

Die Darstellung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene **42** gelingt in Anlehnung an die von *H. Ley* und *F. Müller* entwickelte Arbeitsvorschrift.^[13]

H.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler werden 3.60 g (30 mmol) Benzamidin (**10**) in 20 ml Diethylether suspendiert. Nun wird eine äquimolare Menge des in 40 ml Diethylether gelösten Imidoylchlorids (**40**) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht.

Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit heißem Wasser im Ultraschallbad behandelt, um entstandenes Benzamidinhydrochlorid zu entfernen. Das verbleibende Triazapentadienhydrochlorid wird abgetrennt und in die freie Verbindung überführt. Hierzu wird der farblose bis hellgelbe Feststoff mit 50 ml 2 N Natronlauge versetzt und die Suspension so oft mit Dichlormethan ausgeschüttelt, bis das Gemisch keine Feststoffrückstände mehr enthält. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird.

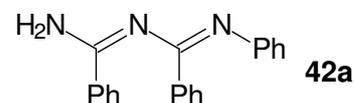
H.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift B

In einem Rundkolben mit Rückflußkühler werden 3.60 g (30 mmol) Benzamidin (**10**) in 60 ml Diethylether suspendiert. Nun wird eine äquimolare Menge des Imidoylchlorids (**40**) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht.

Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit heißem Wasser im Ultraschallbad behandelt, um entstandenes Benzamidinhydrochlorid zu entfernen. Das verbleibende Triazapentadienhydrochlorid wird abgetrennt und in die freie Verbindung überführt. Hierzu wird es mit 50 ml 2 N Natronlauge versetzt und die Suspension so oft mit Dichlormethan ausgeschüttelt, bis das Gemisch keine Feststoffrückstände mehr enthält. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

H.3.3 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42a)

Die Darstellung des Triphenyltriazapentadiens **42a** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (H.3.1) aus 7.73 g (64.7 mmol) Benzamidin (**10**) und 13.88 g (64.7 mmol) *N*-Phenyl-benzimidoylchlorid (**40a**).



Ausbeute: 5.54 g (18.5 mmol, 29 %), hellgelber Feststoff

Smp.: 143 °C

Lit.: 152 °C^[13]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3483 cm⁻¹, (s, NH₂), 3379 (s, NH₂), 3057 (m, CH_{arom.}), 3026 (w, CH_{arom.}), 2997 (w, CH_{arom.}), 1645 (vs, C=N), 1599 (vs, C=C_{arom.}), 1586 (vs, C=C_{arom.}), 1483 (m), 1448 (m), 1367 (s), 1315 (m), 1269 (m), 1227 (m), 1175 (w), 1074 (w), 1013 (m), 935 (w), 921 (w), 837 (m), 810 (m), 787 (m), 758 (s), 702 (vs).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.80 ppm (br, 2H, NH₂), 6.93-6.99 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.05-7.08 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.22-7.28 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.41-7.51 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.78-7.81 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.01-8.05 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 122.0, 123.1, 128.0, 128.7, 128.9, 131.0, 131.3 (C_{arom.}), 135.4 (*i*-C_{arom.}), 136.9 (*i*-C_{arom.}), 151.8 (*i*-C_{arom.}), 154.7 (C=N), 161.7 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 300 (14) [M⁺(¹³C)], 299 (77) [M⁺], 298 (83) [M⁺-1], 196 (18) [M⁺-PhCN], 180 (100) [PhCNPh⁺], 104 (57) [PhCN⁺+1], 103 (25) [PhCN⁺], 93 (32) [PhNH⁺+2], 77 (84) [Ph⁺], 51 (11) [C₄H₃⁺].

Formel: C₂₀H₁₇N₃

(M = 299.36 g/mol)

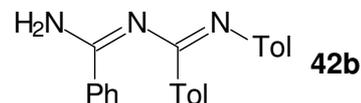
Elementaranalyse:

Ber.: C 80.24 H 5.72 N 14.04

Gef.: C 80.13 H 5.38 N 14.03

H.3.4 1,2-Bis(4-(methylphenyl))-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42b)

Die Darstellung des Triazapentadiens **42b** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (H.3.1) aus 4.16 g (34.6 mmol) Benzamidin (**10**) und der äquimolaren Menge (8.44 g) *N*-(4-Methylphenyl)-4-methylbenzimidoylchlorid (**40b**).



Ausbeute: 3.38 g (10.3 mmol, 30 %), gelber Feststoff

Smp.: 116 – 119 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 cm^{-1} , (m, NH_2), 3292 (m, NH_2), 3070 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2916 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2864 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1643 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1610 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1587 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1568 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1564 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1501, (s), 1447 (s), 1394 (s), 1308 (s), 1283 (s), 1219 (s), 1177 (m), 1105 (m), 1034 (m), 1015 (m), 879 (m), 844 (m), 808 (m), 771 (s), 712 (m), 696 (m).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.27 (s, 3H, CH_3), 2.40 (s, 3H, CH_3), 4.83 (br, 2H, NH_2), 6.98 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.23 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.43 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.67 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.93 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 20.7 (CH_3), 21.3 (CH_3), 121.4, 126.9, 128.1, 128.6, 128.8, 129.2, 129.6, 131.1, 132.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 141.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 147.7 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 152.6 ($\text{C}=\text{N}$), 161.0 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 327 (72) [M^+], 326 (86) [M^+-1], 224 (67) [M^+-PhCN], 223 (38) [M^+-102], 208 (83) [TolCNTol^+], 118 (52) [TolCNH^+], 107 (100) [TolNH_2^+], 106 (57) [TolNH^+], 104 (37) [PhCN^++1], 103 (75) [PhCN^+], 91 (88) [Tol^+], 65 (46) [C_5H_5^+].

Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3$

($M = 327.41$ g/mol)

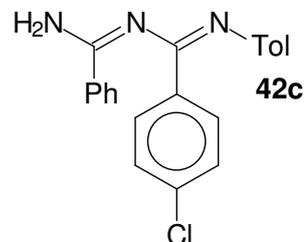
Elementaranalyse:

Ber.: C 80.71 H 6.46 N 12.83

Gef.: C 80.68 H 6.40 N 12.88

H.3.5 2-(4-Chlorphenyl)-1-(4-(methylphenyl))-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42c)

Die Darstellung der Verbindung **42c** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (H.3.1) aus 3.54 g (29.5 mmol) Benzamidin (**10**) sowie 7.80 g (29.5 mmol) *N*-(4-Methylphenyl)-4-chlorphenylimidoylchlorid (**40c**).



Ausbeute: 4.14 g (11.9 mmol, 40 %), gelber Feststoff

Smp.: 131 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3435 cm^{-1} (m, NH_2), 3294 (m, NH_2), 3080 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2920 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2866 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2773 (m), 1645 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1612 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1585 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1574 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1564 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1502 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1485 (s), 1447 (s), 1398 (s), 1313 (s), 1302 (s), 1279 (s), 1221 (m), 1169 (m), 1105 (m), 1090 (s), 1032 (m), 1009 (s), 879 (m), 849 (s), 818 (m), 798 (s), 773 (m), 698 (s).

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 2.25 ppm (s, 3H, CH_3), 6.85 (br, 2H, NH_2), 6.98 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.05 (m, 2, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.42-7.54 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.83 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.00 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 ppm (CH_3), 122.1, 128.0, 128.9, 129.0, 129.5, 130.4, 131.3, 132.2, 135.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 136.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 148.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 154.9 ($\text{C}=\text{N}$), 160.4 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 349 (35) [$\text{M}(^{37}\text{Cl})^+$], 347 (100) [$\text{M}(^{35}\text{Cl})^+$], 230(28) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}(^{37}\text{Cl})\text{N}^+$], 228 (89) [$\text{C}_{14}\text{H}_{11}(^{35}\text{Cl})\text{N}^+$], 194 (17), 138 (16), 104 (78) [PhCNH^+], 91 (74) [Tol^+], 77 (29) [Ph^+], 65 (36) [C_5H_5^+].

Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}$

(M = 349.60 g/mol)

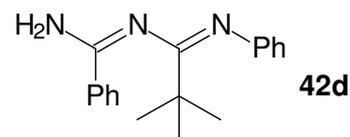
Elementaranalyse:

Ber.: C 72.51 H 5.22 N 12.08

Gef.: C 72.42 H 5.14 N 11.95

H.3.6 2-*tert.*-Butyl-1,4-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42d)

Aus 3.72 g (31.0 mmol) Benzamidin (**10**) sowie 6.06 g (31.0 mmol) *N*-Phenyl-pivalimidoylchlorid (**40d**) wird die Verbindung **42d** gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (H.3.2) als langsam kristallisierendes gelbes Öl gewonnen. Gemäß des ¹H NMR-Spektrums ist die Verbindung zu 95 % rein.



Ausbeute: 1.67 g (6.0 mmol, 20 %), gelbes, langsam kristallisierendes Öl

Smp.: 55 – 57 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3454 cm⁻¹ (s, NH₂), 3313 (s, NH₂), 3176 (m, CH_{arom.}), 3060 (m, CH_{arom.}) 2964 (s, CH_{aliph.}), 2929 (m, CH_{aliph.}), 2866 (m, CH_{aliph.}), 1643 (vs, C=N), 1591(vs, C=C), 1583 (vs, C=C), 1560 (vs, C=C), 1477 (s), 1446 (s), 1386 (s), 1315 (m), 1242 (m), 1205 (m), 1174 (m), 1170 (m), 1072 (m), 1055 (m), 1016 (m), 877 (m), 779 (m), 750 (s), 696 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 ppm (s, CH₃), 4.51 (br, 2H, NH₂), 6.85-6.94 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.13-7.18 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.27-7.40 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.47-7.50 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 28.3 ppm (CH₃), 39.7 (C(CH₃)₃), 120.9, 122.4, 126.6, 128.4 (C_{arom.}), 130.5 (*i*-C_{arom.}), 130.5 (C_{arom.}), 134.6 (*i*-C_{arom.}), 150.3 (C=N), 173.6 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 279 (28) [M⁺], 278 (12) [M⁺-1], 222 (100) [M⁺-*t*Bu], 119 (24) [C₇H₇N₂⁺], 104 (55) [PhCN⁺+1], 77 (23) [Ph⁺], 57 (17) [*t*Bu⁺].

Formel: C₁₈H₂₁N₃

(M = 279.32 g/mol)

Exakte Masse:

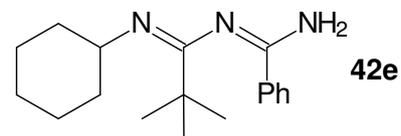
ber. Ionenmasse: 280.1814 g/mol

gef. Ionenmasse: 280.1849 g/mol

mgl. Summenformel: C₁₈H₂₁N₃+H⁺

H.3.7 2-*tert*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42e)

Die Darstellung der Verbindung erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (H.3.2) aus 6.64 g (55.0 mmol) Benzamidin (**10**) sowie einer äquimolaren Menge (11.10 g) *N*-Cyclohexyl-pivalimidoylchlorid (**40e**).



Ausbeute: 12.17 g (42.7 mmol, 78 %), farbloser Feststoff

Smp.: 101 – 104 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3462 cm⁻¹ (s, NH₂), 3452 (m, NH₂), 3308 (s, br, NH₂), 3161 (s, CH_{arom.}), 2962 (s, CH_{aliph.}), 2924 (s, CH_{aliph.}), 2853 (s, CH_{aliph.}), 1651 (vs, C=N), 1591 (vs, C=C_{arom.}), 1576 (vs, C=C_{arom.}), 1499 (w), 1477 (w), 1448 (s), 1377 (vs), 1365 (s), 1275 (m), 1184 (s), 1078 (m), 1042 (m), 1016 (m), 960 (m), 889 (m), 866 (m), 785 (m), 696 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 ppm (s, 9H, CH₃), 1.15-1.43 (m, 6H, CH₂), 1.54-1.71 (m, 4H, CH₂), 3.08-3.15 (m, 1H, CH), 4.79 (br, 2H, NH₂), 7.37 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.78-7.81 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 25.0 ppm (CH₂), 25.8 (CH₂), 28.6 (CH₃), 33.6 (CH₂), 39.1 (C(CH₃)₃), 56.5 (CH), 126.9, 128.4, 130.4 (C_{arom.}), 135.2 (*i*-C_{arom.}), 152.6 (C=N), 167.8 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 285 (20) [M⁺], 228 (41) [M⁺-*t*Bu], 146 (100) [228⁺-C₆H₁₀], 104 (58) [PhCNH⁺], 84 (24) [C₆H₁₂⁺], 57 (24) [C₄H₉⁺].

Formel: C₁₈H₂₇N₃

(M = 285.41 g/mol)

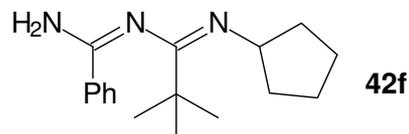
Elementaranalyse:

Ber.: C 75.74 H 9.53 N 14.72

Gef.: C 75.56 H 9.16 N 14.76

H.3.8 2-*tert.*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42f)

Zur Synthese des Triazapentadiens **42f** werden 7.25 g (60.0 mmol) Benzamidin (**10**) mit 11.07 g (60.0 mmol) des Imidoylchlorids **40f** entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (H.3.2) umgesetzt.



Ausbeute: 10.53 g (38.8 mmol, 65 %), farbloser Feststoff

Smp.: 94 – 97 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3479 cm^{-1} (s, NH_2), 3445 (m, NH_2), 3327 (s, br, NH_2), 3182 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3065 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2959 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2907 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2866 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1649 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1578 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1475 (m), 1450 (m), 1371 (s), 1273 (w), 1186 (s), 1078 (m), 1014 (m), 860 (m), 781 (s), 710 (m), 696 (s).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.21 ppm (s, 9H, CH_3), 1.43-1.48 (m, 4H, CH_2), 1.52-1.75 (m, 4H, CH_2), 3.67 (m, 1H, CH), 4.83 (br, 2H, NH_2), 7.40-7.45 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.79-7.82 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 24.6 ppm, (CH_2), 28.5 (CH_3), 34.1 (CH_2), 39.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.6 (CH), 126.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.4 (*o*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 151.7 ($\text{C}=\text{N}$), 168.4 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 271 (28) [M^+], 214 (50) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 146 (100) [$214^+ - \text{C}_5\text{H}_8$], 104 (59) [PhCNH^+], 57 (28) [tBu^+].

Formel: $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3$

($M = 271.38$ g/mol)

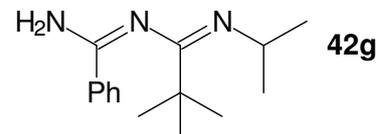
Elementaranalyse:

Ber.: C 75.23 H 9.28 N 15.48

Gef.: C 75.25 H 9.34 N 15.21

H.3.9 2-*tert*-Butyl-1-*iso*-propyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42g)

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift B (H.3.2) wird die Verbindung aus 8.29 g (69.0 mmol) Benzamidin (**10**) und 11.05 g (69 mmol) *N*-*iso*-Propyl-pivalimidoylchlorid (**40g**) dargestellt.



Ausbeute: 4.87 g (19.9 mmol, 29 %), farbloser Feststoff

Smp.: 107 – 109 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm^{-1} (s, NH_2), 3302 (s, NH_2), 3269 (s, NH_2), 3150 (s), 3032 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2961 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2926 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2868 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1645 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1591 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1574 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1499 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1477 (m), 1454 (s), 1379 (vs), 1362 (s), 1271 (m), 1184 (s), 1134 (m), 1047 (m), 1026 (m), 945 (m), 868 (m), 785 (m), 698 (s).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.07 ppm (d, 3J = 6.2 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.46 (sept, 3J = 6.2 Hz, 1H, CH), 4.66 (br, 2H, NH_2), 7.37-7.46 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.78-7.82 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 23.6 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.1 (CH), 126.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.4 (*o*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 151.7 ($\text{C}=\text{N}$), 168.1 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 245 (20) [M^+], 188 (66) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 146 (100) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3^+$], 104 (54) [$\text{PhCN}^+ + 1$], 84 (27), 77 (13) [Ph^+], 57 (27) [tBu^+].

Formel: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3$

(M = 245.35 g/mol)

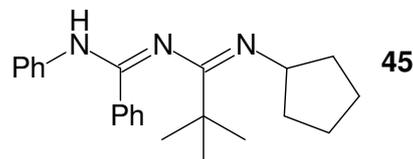
Elementaranalyse:

Ber.: C 73.43 H 9.45 N 17.13

Gef.: C 73.37 H 9.26 N 17.14

H.3.10 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4,5-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (45)

Dieses *N*-substituierte Triazapentadien wird aus 3.94 g (20.0 mmol) *N*-Phenyl-benzamidin (**44**) und einer äquimolaren Menge (3.57 g) *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid (**40f**) analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift B (H.3.2) hergestellt.



Ausbeute: 6.30 g (18.1 mmol, 91 %), hellgelber Feststoff

Smp.: 84 –85 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3391 cm^{-1} (m, NH), 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2957 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2908 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2868 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1655 (vs, C=N), 1587 (s, C=C_{arom.}), 1553 (vs, C=C_{arom.}), 1502 (vs, C=C_{arom.}), 1483 (s), 1464 (m), 1447 (m), 1400 (m), 1340 (s), 1256 (s), 1219 (m), 1200 (m), 916 (m), 787 (m), 766 (m), 698 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.02-1.08 ppm (m, 12H, CH_2/CH_3), 1.49 (br, 5H, CH_2), 4.02 (br, 1H, CH), 4.35 (br, 1H, NH), 6.90-7.01 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.03 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.20-7.25 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.37-7.39 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.00-8.01 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 23.7 ppm (CH_2), 28.4 (CH_3), 34.2 (CH_2), 38.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 52.8 (CH), 122.0, 122.2, 127.9, 127.9, 128.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.7 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 151.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 158.4 (C=N), 160.2 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 347 (15) [M^+], 290 (10) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 255 (66) [$\text{M}^+ - \text{PhNH}$], 222 (22) [$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3^+$], 180 (100) [PhCNPh^+], 127 (15), 84 (15) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$], 77 (47) [Ph^+], 57 (20) [tBu^+].

Formel: $\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_3$

($M = 347.48$ g/mol)

Elementaranalyse:

Ber.: C 79.50 H 8.41 N 12.09

Gef.: C 79.44 H 8.34 N 12.07

H.4 Reaktion der 1,3,5-Triazapentadiene mit Aldehyden

H.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

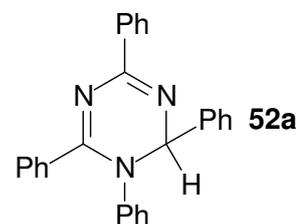
Kondensationsreaktionen dieser Art werden nach einem im Arbeitskreis *Würthwein* optimierten Protokoll durchgeführt.^[4,45]

In einem 50 ml Schlenkkolben werden unter Schutzgasatmosphäre 2.50 mmol des Triazapentadiens **42** und der Carbonylkomponente sowie ein zweifacher Überschuß Triethylamin in 15 ml absolutem Toluol gelöst. Bei 0 °C wird die Carbonylkomponente durch langsame Zugabe einer Lösung aus 1.25 mmol Titan-tetrachlorid in 5 ml absolutem Toluol aktiviert.

Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird die meist orangefarbene, trübe Reaktionsmischung über eine Fritte, die zur Hälfte mit Celite gefüllt ist, abgesaugt. Dabei wird das Vakuum erst angelegt, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat. Das klare, farblose bis hellgelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

H.4.2 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52a)

Diese heterocyclische Verbindung wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift H.4.1 aus 0.60 g (2.00 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** sowie einer äquimolaren Menge Benzaldehyd (0.21 g) dargestellt. Durch eine säulenchromatographische Trennung wird die Rohsubstanz gereinigt (Laufmittel Pentan/TBME 10:1 + 2 % TEA).



Ausbeute: 0.20 g (0.52 mmol, 26 %), gelber Feststoff

R_f-Wert: 0.13 (Kieselgel, Pentan/TBME 10:1 + 2 % TEA)

Smp.: 154 – 155 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3088 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3058 (s, CH_{arom.}), 3026 (s, CH_{arom.}), 2924 (s, CH_{arom.}), 1605 (vs, C=N), 1597 (s, C=C_{arom.}), 1589 (vs, C=C_{arom.}), 1579 (s, C=C_{arom.}), 1514 (vs, C=C_{arom.}), 1489 (vs), 1458 (s), 1445 (s), 1410 (vs), 1337 (vs), 1327 (vs), 1282 (s), 1256 (vs),

1182 (s), 1151 (s), 1107 (s), 1069 (s), 1020 (s), 928 (s), 899 (s), 851 (s), 798 (s), 779 (s), 756 (s), 744 (vs), 710 (vs), 692 (vs).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.41 ppm (s, 1H, CH), 6.97-7.00 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.06-7.08 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.18-7.44 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.69-7.72 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.76-7.78 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.36-8.40 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 78.7 ppm ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 124.9, 125.9, 126.1, 128.1, 128.3, 128.4, 128.9, 128.9, 130.1, 130.4, 131.2 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.8 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 136.5 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 141.7 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 144.2 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 158.4 (C=N), 160.7 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 387 (84) [M^+], 310 (42) [$\text{M}^+\text{-Ph}$], 283 [$\text{M}^+\text{-PhCNH}$], 180 (100) [PhCNPh^+], 104 (26) [PhCNH^+], 77 (54) [Ph^+].

Formel: $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$

($M = 387.47$ g/mol)

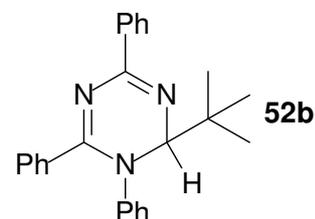
Elementaranalyse:

Ber.: C 83.69 H 5.46 N 10.84

Gef.: C 83.26 H 5.37 N 10.76

H.4.3 2-*tert.*-Butyl 1,4,6-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52b)

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) wird die Verbindung aus 1.00 g (3.00 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** und einer äquimolaren Menge (0.26 g) Pivalinaldehyd dargestellt. Die Rohsubstanz wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Pentan/TBME 10:1 + 2% TEA).



Ausbeute: 0.39 g (1.06 mmol, 35 %), gelber Feststoff

R_F-Wert: 0.33 (Pentan/TBME 10:1 + 2 % TEA)

Smp.: 142 – 143 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066 cm^{-1} (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2961 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2926 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2868 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1610 (s, C=N), 1570 (s, C=C_{arom.}), 1533 (vs, C=C_{arom.}), 1483 (s), 1477 (s), 1447 (s), 1398 (s), 1393 (s), 1325 (s), 1290 (s), 1256 (s), 1171 (m), 1105 (s), 1067 (m), 1042 (m), 1034 (s), 1018 (s), 1001 (m), 924 (m), 901 (m), 881 (m), 812 (s), 781(s), 760 (s), 733 (m), 712 (vs), 692 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 ppm (s, 9H, CH_3), 5.10 (s, 1H, CH), 6.98-7.46 (m, 11H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.90-7.92 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 26.4 ppm, (CH_3), 40.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 85.5 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 125.0, 128.0, 128.1, 128.4, 128.9, 129.8, 130.3, 131.3 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 136.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 146.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 158.0 (C=N), 163.1 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 310 (79) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 180 (11) [PhCNPh^+], 104 (100) [PhCNH^+], 77 (53) [Ph^+].

Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$

(M = 367.47 g/mol)

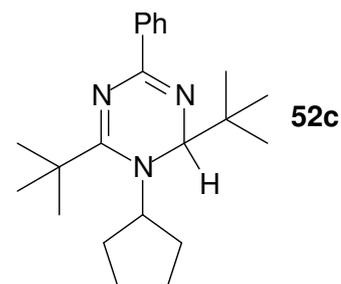
Elementaranalyse:

Ber.: C 81.71 H 6.86 N 11.43

Gef.: C 81.71 H 6.78 N 11.40

H.4.4 2,6-Di-*tert*-butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52c)

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) wird die Verbindung aus 0.98 g (3.60 mmol) 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-triazapentadien (**42f**) und einer äquimolaren Menge (0.31 g) Pivalinaldehyd dargestellt. Die Rohsubstanz wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Pentan/TBME 10:1 + 2% TEA).



Ausbeute: 0.28 g (0.82 mmol, 23 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.24 (Kieselgel, Pentan/TBME 10:1 + 2 % TEA)

Smp.: 102 – 104 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 cm^{-1} (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2999 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2970 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2955 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2872 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1612 (s, C=N), 1576 (s, C=C_{arom.}), 1522 (vs, C=C_{arom.}), 1487 (m), 1458 (m), 1448 (s), 1408 (s), 1389 (m), 1367 (s), 1358 (s), 1321 (s), 1317 (s), 1298 (s), 1283 (m), 1217 (m), 1194 (m), 1159 (s), 1136 (s), 1115 (m), 1063 (m), 1024 (m), 957 (m), 910 (m), 868 (m), 802 (m), 764 (m), 696 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.94 ppm (s, 9H, CH_3), 1.42-1.57 (m, 12H, CH_3/CH_2), 1.57-1.67 (m, 2H, CH_2), 1.69-1.75 (m, 2H, CH_2), 1.88-1.94 (m, 1H, CH_2), 4.14 (quint, 1H, CH), 4.60 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{quart.}}$), 7.34-7.39 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.14-8.17 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 22.8 ppm (CH_2), 23.3 (CH_2), 26.1 (CH_3), 30.0 (CH_3), 30.1 (CH_2), 32.3 (CH_2), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 39.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 61.7 (CH), 75.1 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 127.8, 127.9, 129.7 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.2 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 160.0 (C=N), 175.5 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 282 (100) [$\text{M}+^{\cdot}\text{Bu}$], 214 (75) [$282^+-\text{C}_5\text{H}_8$], 104 (42) [PhCNH^+], 69 (27) [C_5H_9^+].

Formel: $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_3$

($M = 339.49$ g/mol)

Elementaranalyse:

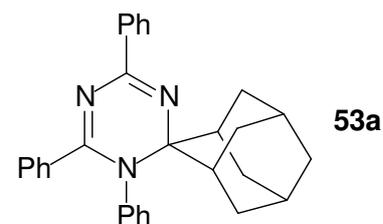
Ber.: C 77.83 H 9.80 N 12.38

Gef.: C 77.78 H 9.69 N 12.33

H.5 Kondensationsreaktion mit Ketonen

H.5.1 2-(Adamantan-2-yl)-1,4,6-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53a)

Die Verbindung **53a** wird auf Grundlage der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) aus 1.00 g (3.00 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** sowie der äquimolaren Menge (0.45 g) 2-Adamantanon dargestellt. Die Isolierung der Substanz aus dem Produktgemisch gelingt säuenchromatographisch. Als Laufmittel findet ein Gemisch aus *n*-Pentan und TBME (20:1) Anwendung.



Ausbeute: 0.32 g (0.70 mmol, 25 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.24 (Kieselgel, Pentan/TBME 20:1)

Smp.: 190 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, (m, CH_{arom.}), 3055 (m, CH_{arom.}), 3024 (m, CH_{arom.}), 2951 (s, CH_{aliph.}), 2935 (s, CH_{aliph.}), 2920 (vs, CH_{aliph.}), 2912 (vs, CH_{aliph.}), 2854 (s, CH_{aliph.}), 1605 (s, C=N), 1570 (s, C=C_{arom.}), 1514 (vs, C=C_{arom.}), 1485 (vs, C=C_{arom.}), 1445 (s), 1379 (m), 1331 (vs), 1325 (s), 1312 (s), 1296 (s), 1259 (m), 1246 (s), 1213 (m), 1171 (m), 1119 (s), 1059 (m), 1026 (m), 999 (m), 951 (m), 768 (m), 756 (m), 719 (s), 702 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.61 ppm (d, 4H, CH/CH₂), 1.76 (s, 2H, CH/CH₂), 1.94 (br, 2H, CH/CH₂), 2.11 (s, 2H, CH/CH₂), 2.33 (d, 2H, CH/CH₂), 2.66 (d, 2H, CH/CH₂), 7.03-7.09 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.19-7.22 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.27-7.34 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.44-7.46 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.82-7.85 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 8.41-8.44 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 27.1 ppm (CH), 27.2 (CH), 33.7 (CH₂), 33.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 38.0 (CH₂), 77.9 (C_{quart.}), 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 130.2, 130.5, 131.0, 132.3 (C_{arom.}), 136.2 (*i*-C_{arom.}), 137.0 (*i*-C_{arom.}), 139.9 (*i*-C_{arom.}), 158.6 (C=N), 166.1 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 431 (100) [M⁺], 354 (23) [M⁺-Ph], 180 (95) [PhCNPh⁺], 104 (14) [PhCNH⁺], 77 (29) [Ph⁺].

Formel: C₃₀H₂₉N₃

(M = 431.55 g/mol)

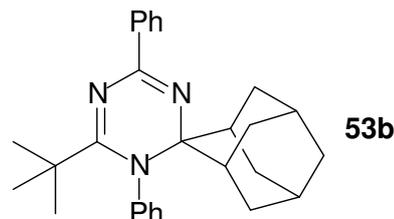
Elementaranalyse:

Ber.: C 83.49 H 6.77 N 9.74

Gef.: C 83.35 H 6.84 N 9.56

H.5.2 2-(Adamantan-2-yl)-6-*tert*-butyl-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53b)

Durch die Umsetzung von 0.84 g (3.00 mmol) **42d** mit einer äquimolaren Menge (0.45 g) 2-Adamantanon gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) gewinnt man das Dihydrotriazin **53b**. Das Rohprodukt wird durch eine säulenchromatographische Trennung mit einem Laufmittelgemisch aus *n*-Pentan und TBME (20:1) gereinigt.



Ausbeute: 0.36 g (0.90 mmol, 29 %), farbloser Feststoff

R_F-Wert: 0.38 (Kieselgel, Pentan/TBME 20:1)

Smp.: 155 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3065 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2980 (s, CH_{aliph.}), 2959 (m, CH_{aliph.}), 2934 (s, CH_{aliph.}), 2924 (vs, CH_{aliph.}), 2903 (vs, CH_{aliph.}), 2853 (s, CH_{aliph.}), 1609 (vs, C=N), 1574 (s, C=C_{arom.}), 1529 (vs, C=C_{arom.}), 1487 (s), 1447 (s), 1362 (s), 1325 (s), 1296 (s), 1290 (s), 1273 (m), 1244 (m), 1173 (s), 1161 (m), 1121 (m), 1072 (m), 1026 (m), 783 (m), 759 (m), 729 (m), 704 (vs), 698 (vs).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.13 ppm (s, 9H, CH₃), 1.54 (br, 6H, CH₂), 1.72 (br, 4H, CH₂), 1.90 (br, 2H, CH), 2.34 (br, 2H, CH), 6.78 (br, 1H, CH_{arom.}), 7.15-7.25 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.41-7.43 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.28-8.32 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 27.1 ppm (CH₂), 27.2 (CH), 29.8 (CH₃), 34.1 (CH₂), 38.0 (CH₂), 40.0 (C(CH₃)₃), 78.0 (C_{quart.}), 128.0, 130.0, 132.3 (C_{arom.}), 137.2 (*i*-C_{arom.}), 140.0 (*i*-C_{arom.}), 158.4 (C=N), 176.1 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 411 (67) [M⁺], 354 (100) [M⁺-*t*Bu], 334 (14) [M⁺-Ph], 263 (90) [M⁺-AdN], 251 (25) [M⁺-160], 160 (16) [*t*BuCNPh⁺], 104 (41) [PhCNH⁺], 57 (14) [*t*Bu⁺].

Formel: C₂₈H₃₃N₃

(M = 411.56 g/mol)

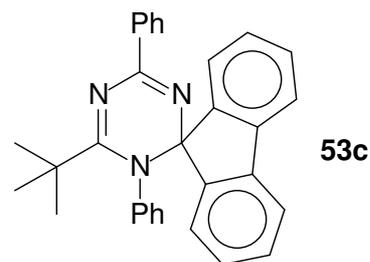
Elementaranalyse:

Ber.: C 81.71 H 8.08 N 10.21

Gef.: C 81.71 H 7.95 N 10.16

H.5.3 6-*tert.*-Butyl-2-(fluoren-9-yl)-1,4-diphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (53c)

Das Dihydrotriazin **53c** wird nach dem allgemeinen Protokoll (H.4.1) dargestellt. Es werden 0.84 g (3.00 mmol) des 2-*tert.*-Butyl-1,4-diphenyl-triazapentadiens (**42d**), 0.54 g (3.00 mmol) 9-Fluorenon sowie 0.61 g (6.00 mmol) TEA mit 0.29 g (1,50 mmol) TiCl₄ zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch von Pentan/TBME (20:1) getrennt. Zwar wird das Produkt nicht CHN-Analysen-rein erhalten, aber die NMR-Spektren lassen keine gravierenden Verunreinigungen erkennen.

**Ausbeute:** 0.08 g (0.20 mmol, 6 %), gelber Feststoff**R_f-Wert:** 0.13 (Kieselgel, Pentan/TBME 20:1)**Smp.:** 202 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ (s, CH_{arom.}), 3055 (s, CH_{arom.}), 3042 (s, CH_{arom.}), 3024 (s, CH_{arom.}), 2999 (s, CH_{aliph.}), 2962 (s, CH_{aliph.}), 2926 (s, CH_{aliph.}), 2854 (s, CH_{aliph.}), 1603 (vs, C=N), 1568 (s, C=C_{arom.}), 1504 (vs, C=C_{arom.}), 1489 (vs), 1474 (vs), 1452 (s), 1394 (s), 1369 (s), 1358 (s), 1315 (vs), 1290 (s), 1250 (m), 1209 (s), 1196 (s), 1173 (m), 1119 (m), 1099 (m), 1067 (m), 1024 (m), 1005 (m), 937 (m), 914 (w), 872 (w), 845 (w), 783 (s), 770 (s), 733 (s), 712 (m), 700 (s), 696 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 ppm (s, 9H, CH₃), 6.65 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.88-7.01 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.09-7.14 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.22-7.27 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.35-7.41 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.41-7.47 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.51-7.53 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.30-8.33 (m, 2H, CH_{arom.}).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 30.4 ppm (CH_3), 40.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 86.0 ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 119.6, 125.9, 127.5, 127.7, 127.9, 128.0, 128.2, 129.3, 130.1, 130.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.6 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 139.3 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 140.7 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 148.3 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 161.4 ($\text{C}=\text{N}$), 171.5 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 441 (80) [M^+], 384 (100) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 281 (24) [$\text{M}^+ - \text{PhNC}^t\text{Bu}$], 267 (40) [$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NCP}^+$], 164 (54) [$\text{C}_{13}\text{H}_8^+$], 104 (25) [PhCNH^+], 57 (10) [tBu^+].

Formel: $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3$

(M = 441.55 g/mol)

Exakte Masse:

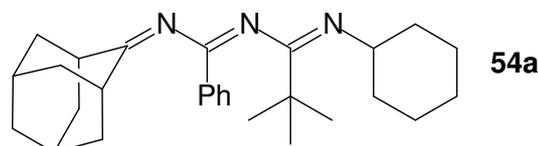
ber. Ionenmasse: 442.2283 g/mol

gef. Ionenmasse: 442.2303 g/mol

mgl. Summenformel: $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{N}_3 + \text{H}^+$

H.5.4 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert*-butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (54a)

Das Hexatrien **54a** wird aus 0.87 g (3.00 mmol) des Triazapentadiens **42e** sowie derselben Stoffmenge (0.45 g) 2-Adamantanon gewonnen. Die Reinigung der Rohsubstanz gelingt säulenchromatographisch mit Aceton.



Ausbeute: 0.47 g (1.10 mmol, 38 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.09 (Kieselgel, Aceton)

Smp.: 151 – 152 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3053 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2984 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2924 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2854 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1704 (m), 1666 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1609 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1576 (s, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1526 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1479 (m), 1450 (s), 1385 (m), 1364 (s), 1350 (s), 1311 (m), 1288 (m), 1267 (m), 1252 (s), 1232 (m), 1153 (s), 1134 (s), 1069 (s), 1026 (m), 1018 (m), 997 (m), 951 (m), 890 (s), 864 (m), 845 (m), 829 (m), 795 (m), 777 (s), 719 (s), 698 (s).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17\text{-}1.23$ ppm (m, 13H, CH_3/CH_2), 1.74-1.96 (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Ad.}}/\text{CH}_2/\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 2.58 (br, 2H, $\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 3.06 (br, 1H, CH), 7.35 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.76-7.80 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.1$ ppm (CH_2), 26.1 (CH_2), 27.3 ($\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 29.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.2 (CH_2), 38.9 ($\text{CH}_{2,\text{Ad.}}$), 41.1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{CH}_{\text{Ad.}}$), 57.1 (CH), 127.7, 128.3, 130.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.7 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 155.7 (C=N), 168.8 (C=N), 181.5 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 417 (2) [M^+], 360 (15) [$\text{M}+\text{tBu}$], 334 (11) [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{11}$], 278 (29) [$334-\text{tBu}^++1$], 269 (100) [$\text{M}^+-\text{C}_{10}\text{H}_{14}$], 237 (77) [$\text{PhCNC}_{10}\text{H}_{14}^+$], 165 (18) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}^+\text{tBu}-1$], 84 (44) [$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$].

Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{N}_3$

(M = 417.60 g/mol)

Elementaranalyse:

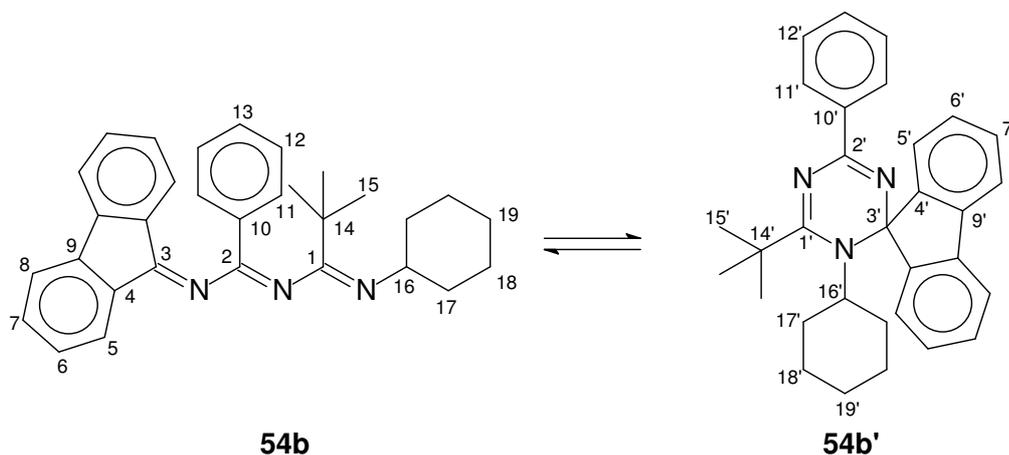
Ber.: C 80.53 H 9.41 N 10.03

Gef.: C 80.38 H 9.35 N 9.94

H.5.5 2-tert.-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-6-[fluoren-9-yliden]-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (54b)

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) werden 0.86 g (3.00 mmol) des 2-tert.-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-triazapentadiens (**42e**) mit 0.54 g (3.00 mmol) 9-Fluorenon umgesetzt. Das reine Hexatrien **54b** erhält man durch säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes mit Aceton.

In Lösung liegt die Verbindung im Gleichgewicht mit ihrem cyclischen Tautomer, dem Dihydrotriazin, vor.



Ausbeute: 0.31 g (0.70 mmol, 23 %), gelber Feststoff

R_f-Wert: 0.25 (Kieselgel, Aceton)

Smp.: 149 – 151 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3069 (m, CH_{arom.}), 3045 (m, CH_{arom.}), 2964 (s, CH_{aliph.}), 2927 (vs, CH_{aliph.}), 2854 (s, CH_{aliph.}), 1659 (vs, C=N), 1643 (s, C=N), 1607 (vs, C=C_{arom.}), 1574 (s, C=C_{arom.}), 1490 (m), 1477 (m), 1448 (s), 1387 (w), 1355 (w), 1315 (m), 1305 (m), 1275 (m), 1163 (m), 1155 (m), 1123 (s), 1101 (m), 1043 (m), 1018 (m), 935 (w), 924 (w), 889 (w), 852 (w), 792 (m), 773 (w), 723 (vs), 694 (s).

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 ppm (br, 0.7H, CH₂); 0.97-1.07 (m, 4.2H, CH₂), 1.16 (br, 2.8H, CH₂); 1.26 (s, 9H, H(15)), 1.31-1.36 (m, 2.6H, CH₂), 1.46-1.47 (m, 0.9H, CH₂), 1.51 (s, 2.7H, H(15')), 1.62 (br, 1.8H, CH₂), 3.08 (br, 1H, H(16)), 3.98-4.03 (m, 0.3H, H(16')), 7.16 (br, 2H, CH_{arom.}), 7.23-7.25 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.28-7.34 (m, 1.2H, CH_{arom.}), 7.34-7.40 (m, 6.1H, CH_{arom.}), 7.42-7.44 (m, 1.1H, CH_{arom.}), 7.47-7.52 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.54-7.56 (m, 2H, H(5)), 7.61-7.62 (m, 0.6H, H(5')), 7.65-7.66 (m, 0.6H, H(8')), 7.88-7.90 (m, 2H, H(11)), 8.17-8.19 (m, 0.6H, H(11')).

¹³C NMR (150.84 MHz, CDCl₃): δ = 25.1 ppm, (CH₂), 25.7 (CH₂), 27.1 (CH₂), 29.3 (C(15)), 29.9 (C(15')), 32.8 (CH₂), 39.4 (C(14)), 40.1 (C(14')), 56.6 (C(16)), 59.4 (C(16')), 83.3 (C(3')), 119.9 (C(5')), 120.2 (C(5)), 126.7 (C(8')), 127.6, 127.7, 127.8, 127.9, 128.3, 128.6, 129.2 (jeweils C_{arom.}), 129.8 (C_{arom.}, C(10')), 131.0 (C_{arom.}, C(10)), 132.2 (C(9)), 132.6 (C_{arom.}), 137.7 (C(4)), 138.8 (C(9')), 150.8 (C(4')), 156.3 (C(2)), 159.9 (C(2')), 161.9 (C(3)), 168.3 (C(1)), 171.9 (C(1')).

MS (70 eV): m/z (%) = 447 (66) [M⁺], 390 (36) [M⁺-^tBu], 308 (58) [M⁺-^tBu-C₆H₁₀], 267 (100) [C₁₃H₈NCP^{h+}], 205 (35) [C₁₃H₈NCNH⁺], 164 (43) [C₁₃H₈⁺], 84 (41) [C₆H₁₂⁺].

Formel: C₃₁H₃₃N₃

(M = 447.53 g/mol)

Elementaranalyse:

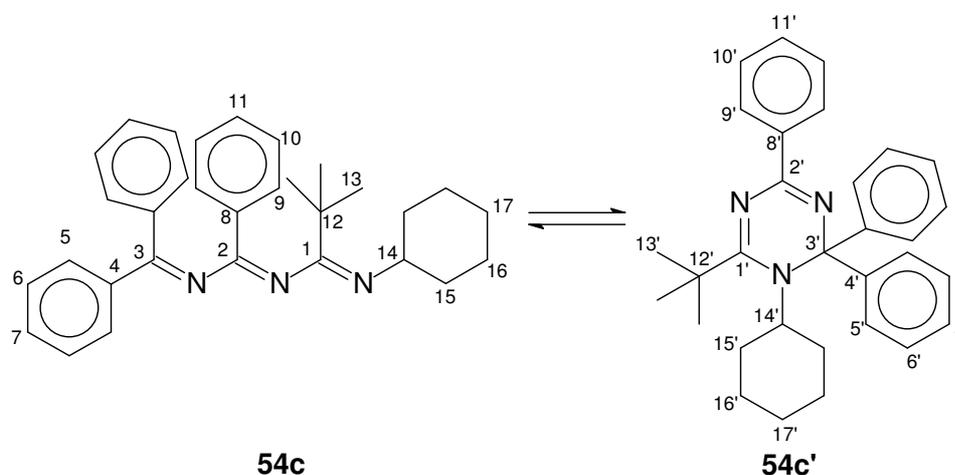
Ber.: C 83.18 H 7.43 N 9.39

Gef.: C 83.08 H 7.35 N 9.31

H.5.6 Reaktion von 2-*tert*-Butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-triazapentadien mit Benzophenon

Wie in der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.4.1) beschrieben, werden 0.86 g (3.00 mmol) des Triazapentadiens **42e** mit 0.55 g (3.00 mmol) Benzophenon kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch mit Aceton an Kieselgel gereinigt.

Die genaue Strukturbestimmung des Produktes (**54c**) im festen Zustand, d. h. ob es als offenkettiges Triazahexatrien oder als cyclisches Tautomer vorliegt, gelingt nicht. Analogieschlüsse zu vorherigen Experimenten (H.5.5, H.5.3) legen die Vermutung nahe, daß es sich um die offenkettige Verbindung handelt. In Lösung liegt ein Gleichgewicht zwischen beiden Strukturen vor.



Ausbeute: 0.21 g (0.50 mmol, 15 %), gelbes Öl, das langsam zu einem farblosem Feststoff kristallisiert.

R_f-Wert: 0.13 (Kieselgel, Aceton)

Smp.: 77 – 83 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, (m, CH_{arom.}), 3057 (m, CH_{arom.}), 3028 (m, CH_{arom.}), 2962 (s, CH_{aliph.}), 2930 (s, CH_{aliph.}), 2854 (m, CH_{aliph.}), 1637 (m, C=N), 1603 (s, C=C_{arom.}), 1570 (s, C=C_{arom.}), 1516 (s, C=C_{arom.}), 1489 (s), 1448 (s), 1400 (m), 1367 (m), 1325 (s), 1296 (m), 1263 (m), 1223 (m), 1184 (m), 1167 (m), 1115 (m), 1076 (m), 1028 (m), 995 (m), 933 (w), 895 (w), 870 (m), 779 (m), 754 (m), 746 (m), 704 (vs).

¹H NMR (600 MHz, THF-d₈): δ = 0.84-0.91 ppm (m, 0.8H, CH₂), 1.01 (s, 9H, H(13)), 1.13-1.20(m, 5.8H, CH₂), 1.22-1.34 (m, 3.2H, CH₂), 1.46 (s, 3.6H, H(13')), 1.46 (br, 1.8H, CH₂), 1.64 (br, 2.4H, CH₂), 2.77 (br, 1H, H(14)), 3.44-3.49 (m, 0.4H, H(14')), 7.14 (br, 1.4H,

$\text{CH}_{\text{arom.}}$) 7.34-7.38 (m, 7.6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.40-7.41 (m, 1.2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.43-7.44 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.77-7.78 (m, 2H, H(9)), 8.35-8.37 (m, 0.8H, H(9')).

^{13}C NMR (150.84 MHz, THF- d_8): δ = 27.0 ppm (CH_2), 28.0 (CH_2), 29.2 (CH_2), 30.4 (C(13)), 31.6 (C(13')), 35.1 (CH_2), 40.6 (C(12)), 41.1 (C(12')), 57.5 (C(14)), 63.1 (C(14')), 80.3 (C(3')), 129.3, 129.4, 129.6, 129.9, 130.1, 131.0, 131.6, 132.1, 132.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 138.5 (C(4')), 138.7 (C(4)), 138.9 (C(4')), 156.8 (C(2)), 162.3 (C(2')), 167.8 (C(3)), 167.9 (C(1)), 179.6 (C(1')).

MS (70 eV): m/z (%) = 449 (26) [M^+], 392 (19) [$\text{M}^+ - \text{Bu}$], 310 (33) [$392^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} + 1$], 269 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{CN}$], 165 (35) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}^+\text{Bu} - 1$], 104 (15) [PhCNH^+], 84 (34) [$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$].

Formel: $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3$

(M = 449.61 g/mol)

Elementaranalyse:

Ber.: C 82.81 H 7.85 N 9.35

Gef.: C 82.46 H 8.03 N 8.88

H.6 Acylierung der 1,3,5-Triazapenta-1,3-diene

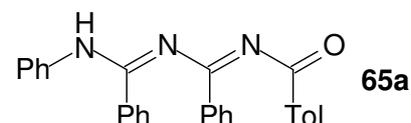
H.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Rundkolben werden 3.50 mmol des Triazapentadiens **42**, 3.85 mmol TEA sowie eine Spatelspitze DMAP, gelöst in 20 ml Dichlormethan, vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad werden langsam 3.50 mmol des Säurechlorids zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wäscht man die Reaktionsmischung mit 20 ml Wasser. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Dann werden die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt.

H.6.2 2-(4-(Methylphenyl))-4,6,8-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien (65a)

Gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.6.1) wird die Verbindung **65a** aus 1.05 g (3.50 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** sowie 0.54 g (3.50 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid

dargestellt. Nebenprodukte werden durch Erhitzen in 20 ml Ethanol extrahiert. Der Rückstand wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



Ausbeute: 0.67 g (1.60 mmol, 46 %), farbloser Feststoff

Smp.: 198 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3315 (s, NH), 3134 (w, CH_{arom.}), 3063 (m, CH_{arom.}), 3028 (w, CH_{arom.}), 2922 (w, CH_{aliph.}), 1649 (vs, C=O/C=N), 1607 (C=C_{arom.}), 1572 (vs, C=C_{arom.}), 1497 (C=C_{arom.}), 1441 (vs), 1354 (m), 1329 (s), 1315 (s), 1265 (s), 1177 (m), 1161 (m), 1094 (m), 1045 (m), 1016 (m), 914 (m), 899 (m), 847 (m), 758 (s), 690 (s).

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 2.37 ppm (s, 3H, CH₃), 7.08-7.12 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.17-7.30 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.40-7.69 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.60-7.69 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.95 (m, 2H, CH_{arom.}), 9.98 (s, 1H, NH).

¹³C NMR (75.47 MHz, DMSO-d₆): δ = 22.0 ppm (CH₃), 121.7, 124.6, 128.7, 128.8, 129.1, 129.3, 129.5, 131.5, 132.1, 133.0 (C_{arom.}), 134.5 (*i*-C_{arom.}), 136.8 (*i*-C_{arom.}), 140.5 (*i*-C_{arom.}), 142.8 (*i*-C_{arom.}), 157.1 (C=N), 162.3 (C=N), 179.4 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 417 (44) [M⁺], 194 (38) [(Ph)₂CN₂⁺], 180 (85) [PhCNPh⁺], 119 (100) [TolCO⁺], 105 (77) [PhCNH₂⁺], 91 (25) [Tol⁺], 77 (43) [Ph⁺].

Formel: C₂₈H₂₃N₃O

(M = 417.49 g/mol)

Elementaranalyse:

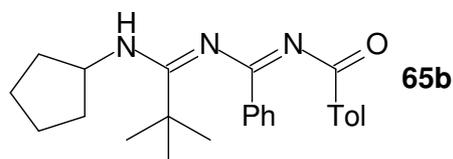
Ber.: C 80.55 H 5.55 N 10.06

Gef.: C 80.03 H 5.58 N 10.01

H.6.3 6-*tert*-Butyl-7-cyclopentyl-2-(4-(Methylphenyl))-4-phenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien (65b)

Das 1-Oxa-3,5,7-triazaheptatrien **65b** wird gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.6.1) aus 950 mg (3.5 mmol) des 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-triazapentadiens (**42f**) und 541 mg (3.5 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid synthetisiert. Die Reinigung erfolgt durch Um-

kristallisation des Rohproduktes aus Essigester und *n*-Heptan. Hierbei wird das Rohprodukt in der Siedehitze in möglichst wenig Essigester gelöst. Anschließend versetzt man die Lösung mit *n*-Heptan, um das 1-Oxa-3,5,7-triazaheptatrien zu fällen.



Ausbeute: 0.92 g (2.40 mmol, 67 %), farbloser Feststoff

Smp.: 116 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3348 cm^{-1} (s, NH), 3329 (s, NH), 3082 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3053 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2959 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2914 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2870 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1664 (vs, C=N/C=O), 1624 (vs, C=C $_{\text{arom.}}$), 1603 (vs, C=C $_{\text{arom.}}$), 1572 (s), 1558 (s), 1522 (vs), 1447 (s), 1400 (s), 1381 (s), 1360 (m), 1313 (s), 1271 (s), 1222 (s), 1211 (s), 1177 (s), 1096 (m), 1067 (m), 1049 (m), 1018 (m), 912 (m), 847 (m), 770 (s), 698 (s).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.12-1.18 ppm (m, 11H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{CH}_2$), 1.40-1.64 (m, 6H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3), 3.90 (m, 1H, CH), 7.15-7.18 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.41-7.46 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.94-7.96 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.05-8.07 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 21.5 ppm (CH_3), 23.8 (CH_2), 28.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (CH_2), 38.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.5 (CH), 128.0, 128.5, 128.6, 129.4, 130.8, 133.1 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 136.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 141.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 158.4 (C=N), 162.3 (C=N), 179.7 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 389 (9) [M^+], 306 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{N}$], 270 (22) [$\text{M}^+ - \text{TolCO}$], 223 (11) [$\text{PhCNCTolO}^+ + 1$], 187 (13), 167 (24) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{NHC}^t\text{BuN}^+$], 151 (33) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{NC}^t\text{Bu}^+$], 119 (100) [TolCO^+], 104 (51) [PhCNH^+], 91 (25) [Tol^+], 84 (49) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}^+$], 57 (21) [$^t\text{Bu}^+$].

Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$

($M = 389.51$ g/mol)

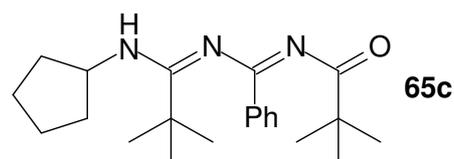
Elementaranalyse:

Ber.: C 77.08 H 8.02 N 10.79

Gef.: C 76.93 H 7.79 N 10.68

H.6.4 2,6-Di-*tert*-butyl-7-cyclopentyl-4-phenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien (65c)

Das acylierte Triazapentadien **65c** wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.6.1) aus 0.95 g (3.50 mmol) 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42f**) und 0.42 g (3.50 mmol) Pivaloylchlorid synthetisiert. Das Rohprodukt wird aus Essigester und *n*-Heptan umkristallisiert.



Ausbeute: 0.70 g (1.97 mmol, 56 %), farbloser Feststoff

Smp.: 144 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3369 cm^{-1} (s, NH), 3065 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2961 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2914 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2868 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1668 (vs, C=N/C=O), 1639 (s, C=C_{arom.}), 1591 (vs, C=C_{arom.}), 1566 (vs, C=C_{arom.}), 1535 (s), 1477 (s), 1448 (m), 1389 (m), 1362 (m), 1335 (s), 1275 (m), 1220 (m), 1146 (s), 1084 (m), 1072 (m), 1028 (m), 906 (m), 860 (m), 827 (m), 775 (m), 740 (m), 692 (m).

¹H NMR (360 MHz, DMSO-*d*₆, 373K): δ = 1.23 ppm (s, 9H, CH₃), 1.26 (s, 9H, CH₃), 1.40 (br, 4H, CH₂), 1.64 (br, 4H, CH₂), 3.99 (m, 1H, CH), 6.32 (br, 1H, NH), 7.42-7.47 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.86-7.88 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (90.56 MHz, DMSO-*d*₆, 373K): δ = 23.9 ppm (CH₂), 27.7 (CH₃), 28.6 (CH₃), 32.7 (CH₂), 39.3 (C(CH₃)₃), 41.2 (C(CH₃)₃), 53.6 (CH), 128.1 (C_{arom.}), 128.3 (*o*-C_{arom.}), 130.6 (C_{arom.}), 137.4 (*i*-C_{arom.}), 156.7 (C=N), 162.5 (C=N), 192.0 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 355 (1) [M⁺], 298 (100) [M⁺-^{*t*}Bu], 127 (13), 84 (15), [C₅H₉NH⁺], 57 (25) [^{*t*}Bu⁺].

Formel: C₂₂H₃₃N₃O

(M = 355.49 g/mol)

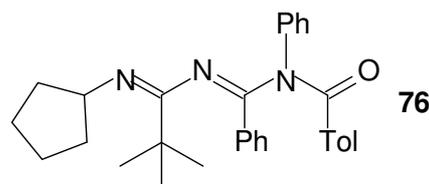
Elementaranalyse:

Ber.: C 74.32 H 9.36 N 11.82

Gef.: C 74.13 H 9.25 N 11.85

H.6.5 6-*tert.*-Butyl-7-cyclopentyl-2-(4-(methylphenyl))-3,4-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,4,6-trien (76)

In einem 50 ml Schlenkkolben löst man 0.52 g (1.50 mmol) 2-*tert.*-Butyl-1-cyclopentyl-4,5-diphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**45**) in 20 ml trockenem THF. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden zwei Äquivalente (1.9 ml) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Nach 15 minütigem Rühren bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühlt man erneut auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und versetzt die gelbe Reaktionslösung mit 0.46 g (3.00 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid. Anschließend läßt man die Reaktionsmischung eine Stunde im Eisbad auftauen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur. Die Lösung wird mit 20 ml Wasser gewaschen, und die wäßrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wird. Die Reinigung der Rohsubstanz gelingt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus Petrolether und TBME (2:1).



Ausbeute: 322 mg (0.70 mmol, 46 %), hellgelber Feststoff

R_f-Wert: 0.15 (Kieselgel, Petrolether/TBME 2:2)

Smp.: 99 – 108 $^{\circ}\text{C}$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3074\text{ cm}^{-1}$ (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2939 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2852 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1657 (vs, C=O), 1635 (vs, C=N), 1483 (s, C=C_{arom.}), 1439 (m), 1400 (w), 1330 (vs), 1296 (m), 1261 (s), 1174 (m), 1104 (m), 1043 (w), 1009 (w), 835 (m), 748 (s).

¹H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.91-1.24 (m, 1H, CH_2), 1.35-1.41 (m, 1H, CH_2), 1.44-1.52 (m, 3H, CH_2), 1.59-1.62 (m, 1H, CH_2), 1.69-1.73 (m, 2H, CH_2), 2.28 (s, 3H, CH_3), 3.60 (quint, $^3J = 6.0$ Hz, 1H, CH), 7.01-7.02 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.19-7.22 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.28-7.33 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.46-7.47 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.62-7.63 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (150.84 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.4$ ppm (CH_3), 24.4 (CH_2), 24.7 (CH_2), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.3 (CH_2), 33.5 (CH_2), 38.9 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 59.4 (CH), 127.1, 127.9, 128.3, 128.5,

128.7, 129.1, 129.3, 130.5, 132.8 ($C_{arom.}$), 135.4, 141.6, 142.0 ($i-C_{arom.}$), 152.5 (C=N), 164.6 (C=N), 172.0 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 465 (4) [M^+], 255 (54) [$C_6H_9NC^tBuNCPH^+$], 211 (12) [$PhNCTol^++1$], 180 (83) [$PhCNPh^+$], 152 (34) [$C_6H_9NC^tBu^+$], 119 (100) [$TolCO^+$], 84 (60) [$C_6H_9NH^+$], 57 (48) [$^tBu^+$].

Formel: $C_{31}H_{35}N_3O$

($M = 465.61$ g/mol)

Elementaranalyse:

Ber.: C 79.96 H 7.58 N 9.02

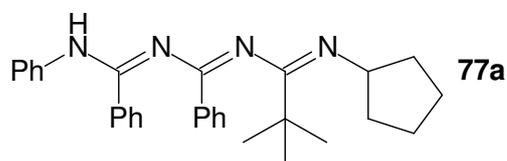
Gef.: C 80.02 H 7.44 N 9.04

H.7 Umsetzung der Triazapentadiene mit Imidoylchloriden

H.7.1 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4,6,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien (77a)

In einem 50 ml Schlenkkolben wird unter Argonatmosphäre eine Lösung von 0.41 g (3.60 mmol) KO^tBu in 5 ml absolutem THF vorgelegt. Bei 0 °C tropft man langsam eine äquimolare Menge (1090 mg) des in 15 ml THF gelösten Triphenyltriazapentadiens **42a** zu. Zunächst wird fünf Minuten unter Eiskühlung, dann weitere 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das auf diese Weise gebildete Triazapentadienylanion wird bei 0 °C mit einer Lösung von 676 mg (3.6 mmol) *N*-Cyclopentyl-pivalimidoylchlorid (**40f**) in THF umgesetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wird mit 30 ml Dichlormethan versetzt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach der Phasentrennung schüttelt man die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan aus. Alle organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand wird mit einem Gemisch aus Pentan/TBME 10:1 und TEA (2 %) an Kieselgel gereinigt.



Ausbeute: 0.93 g (2.10 mmol, 57 %), gelber Feststoff

R_F-Wert: 0.13 (Kieselgel, Pentan/TBME 10:1 + 2 % TEA)

Smp.: 153 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3389 cm⁻¹ (s, NH), 3074 (m, CH_{arom.}), 3061 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2964 (s, CH_{aliph.}), 2931 (s, CH_{aliph.}), 2866 (s, CH_{aliph.}), 1657 (vs, C=N), 1597 (vs, C=C_{arom.}), 1585 (vs, C=C_{arom.}), 1568 (vs, C=C_{arom.}), 1518 (s), 1489 (s), 1481 (s), 1448 (s), 1396 (m), 1364 (m), 1327 (s), 1313 (s), 1286 (s), 1269 (s), 1227 (m), 1207 (s), 1167 (m), 1045 (m), 1026 (m), 926 (m), 905 (m), 895 (m), 831 (m), 819 (m), 770 (m), 746 (m), 696 (vs).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.63-0.71 ppm (m, 2H, CH₂), 0.84 (s, 9H, CH₃), 0.94-1.15 (m, 4H, CH₂), 1.21-1.30 (m, 2H, CH₂), 3.11 (br, 1H, CH), 4.33 (br, 1H, NH), 6.83-6.88 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.12-7.17 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.23-7.34 (m, 8H, CH_{arom.}), 7.72-7.74 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.87 (br, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 23.3 ppm (CH₂), 28.4 (CH₃), 33.3 (CH₂), 38.5 (CCH₃), 53.3 (CH), 122.7, 123.1, 127.7, 127.9, 128.0, 128.2, 129.3, 130.2 (C_{arom.}), 136.6 (*i*-C_{arom.}), 137.6 (*i*-C_{arom.}), 149.7 (C=N), 158.1 (C=N), 159.4 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 450 (64) [M⁺], 283 (17) [Ph₃C₂N₂⁺], 255 (10) [PhCNC^tBuNC₅H₉⁺], 180 (100) [PhCNPh⁺], 151 (10) [^tBuCNC₅H₈⁺], 104 (139) [PhCNH⁺], 77 (39) [Ph⁺].

Formel: C₃₀H₃₄N₄

(M = 450.60 g/mol)

Elementaranalyse:

Ber.: C 79.96 H 7.60 N 12.43

Gef.: C 79.73 H 7.20 N 12.39

H.7.2 Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung teilweise aliphatisch substituierter Triazapentadiene mit aliphatischen Imidoylchloriden

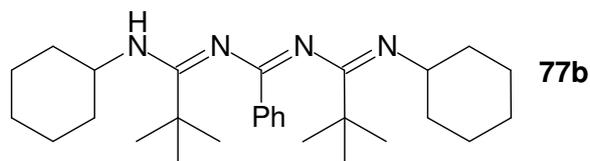
In einem Kolben mit Rückflußkühler wird unter Schutzgasatmosphäre eine Lösung des Triazapentadiens **42** (2.00 mmol) in 8 ml trockenem Diethylether mit dem entsprechenden Imidoylchlorid **40** (1.1 Äquivalente) versetzt. Nach etwa einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Der entstandene weiße Niederschlag des Tetraazaheptatrienhydrochlorids wird abfiltriert und in 20 ml 2 N Natronlauge gegeben. Diese Suspension schüttelt man dreimal mit 30 ml Dichlormethan aus. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Die Reinigung der Rohsubstanz gelingt säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Alox N, Aktivität 1) mit einem Pentan/TBME-Gemisch (2:1), das mit 4 % TEA versetzt wird.

H.7.3 2,6-Di-*tert*-butyl-1,7-dicyclohexyl-4-phenyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien (77b)

Setzt man gemäß der obigen Arbeitsvorschrift (H.7.2) 0.71 g (2.50 mmol) des Triaza-pentadiens **42e** mit einer äquimolaren Menge (0.56 g) *N*-Cyclohexyl-pivalimidoylchlorid (**40e**) um, so erhält man das Produkt nach säulenchromatographischer Reinigung als farbloses Öl, das langsam kristallisiert.



Ausbeute: 0.67 g (1.50 mmol, 59 %), farbloses, langsam kristallisierendes Öl

R_f-Wert: 0.24 (Kieselgel, Pentan/TBME 2:1 + 4 % TEA)

Smp.: 83 – 85 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3431 cm⁻¹ (s, NH), 3283 (s, NH), 3063 (m, CH_{arom.}) 3026 (m, CH_{arom.}), 2966 (s, CH_{aliph.}), 2930 (vs, CH_{aliph.}), 2854 (s, CH_{aliph.}), 1647 (vs, C=N), 1614 (vs, C=C_{arom.}), 1589 (vs, C=C_{arom.}), 1574 (vs), 1516 (vs), 1479 (s), 1448 (s), 1398 (m), 1389 (m), 1367 (s), 1329 (s), 1315 (s), 1275 (s), 1258 (m), 1227 (m), 1161 (s), 1136 (s), 1090 (m), 1063 (m), 1026 (m), 966 (m), 941 (m), 889 (m), 864 (m), 802 (m), 770 (m), 723 (m), 694 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.07 ppm (br, 7H, CH₂), 1.22 (m, 20H, CH₃/CH₂), 1.48-1.57 (m, 11H, CH₂), 3.23 (br, 2H, CH), 7.32-7.36 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.65-7.69 (m, 2H, CH_{arom.}).

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 25.0 ppm (CH_2), 25.5 (CH_2), 27.5 (CH_2), 29.0 (CH_3), 33.1 (CH_2), 33.9 (CH_2), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 48.0 (CH), 127.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.1 ($o\text{-C}_{\text{arom.}}$), 129.4 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.6 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 155.9 ($\text{C}=\text{N}$), 177.4 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 450 (14) [M^+], 393 (97) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 311 (32) [$\text{M}^+ - t\text{Bu} - \text{C}_6\text{H}_{10}$], 269 (89) [$\text{M}^+ - (\text{HNC}^t\text{BuNC}_6\text{H}_{11})$], 173 (31) [PhCN^tBu^+], 163 (22), 129 (18), 110 (51) [$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}^+ + 1$], 104 (28) [PhCNH^+], 84 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$], 57 (68) [$t\text{Bu}^+$].

Formel: $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_4$

($M = 450.67$ g/mol)

Exakte Masse:

ber. Ionenmasse: 451.3801 g/mol

gef. Ionenmasse: 451.3019 g/mol

mgl. Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{N}_4 + \text{H}^+$

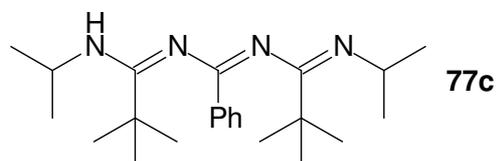
Elementaranalyse:

Ber.: C 77.28 H 10.29 N 12.43

Gef.: C 76.51 H 10.34 N 11.71

H.7.4 2,6-Di-*tert*-butyl-4-phenyl-1,7-di-*iso*-propyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien (77c)

Entsprechend der obigen Vorschrift H.7.2 gelingt die Darstellung dieser Verbindung **77c** aus 0.42 g (1.72 mmol) 2-*tert*-Butyl-4-phenyl-1-*iso*-propyl-triazapentadien (**42g**) und 0.31 g (1.72 mmol) *N*-*iso*-Propyl-pivalimidoylchlorid (**40g**). Die reine Verbindung wird säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (Alox N, Aktivität 1) isoliert (Laufmittel Pentan/TBME 2:1 + 4 % TEA).



Ausbeute: 0.24 mg (0.60 mmol, 37 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.14 (Kieselgel, Pentan/TBME 2:1 + 4 % TEA)

Smp.: 75 – 81 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3425 cm^{-1} (s, NH), 3339 (s, NH), 3062 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2962 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2924 (vs, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2866 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2856 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1632 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1616 (s, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1589 (vs, $\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$), 1566 (vs), 1526 (s), 1479 (m), 1456 (s), 1389 (m), 1356 (m), 1321 (s), 1263

(m), 1227 (m), 1213 (m), 1166 (m), 1157 (m), 1109 (m), 1057 (m), 1026 (m), 960 (m), 925 (m), 802 (m), 773 (m), 696 (s).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.79$ ppm (d, $^3J = 6.2$ Hz, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.51 (sept, $^3J = 6.2$ Hz, 2H, CH), 4.07 (br, 1H, NH), 7.26-7.30 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.60-7.63 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.6$ ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 46.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 127.8, 128.1, 129.5 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.3 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 155.9 (C=N), 164.7 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 370 (14) [M^+], 313 (100) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 271 (16) [$^i\text{PrNC}^t\text{BuNCPhNH}_2^+$], 229 (52) [$\text{M}^+ - ^i\text{PrNC}^t\text{BuNH}$], 173 (12) [$^i\text{PrNHCNCPh}^+$], 127 (61) [$^i\text{PrNHC}^t\text{Bu}^+$], 84 (64) [$^i\text{PrNCNH}^+$], 57 (50) [$t\text{Bu}^+$].

Formel: $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4$

($M = 370.55$ g/mol)

Exakte Masse:

ber. Ionenmasse: 371.3175 g/mol

gef. Ionenmasse: 371.3151 g/mol

mgl. Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_4 + \text{H}^+$

Elementaranalyse:

Ber.: C 74.55 H 10.34 N 15.12

Gef.: C 72.47 H 10.49 N 14.67

H.8 Reaktion der Triazapentadiene mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid

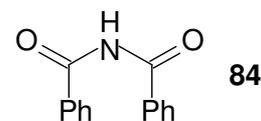
H.8.1 Darstellung der Vorstufen

H.8.1.1 Darstellung von Dibenzoylamin (84)

Die Synthese von Dibenzoylamin (**84**) erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift.^[58]

Zu einem Gemisch aus 24.50 g konzentrierter Schwefelsäure und 14.00 g Phosphorpentoxid werden unter Eiskühlung langsam 24.50 g (240 mmol) Benzonitril gegeben. Nach kurzer Zeit entsteht eine gelbe, harzige Masse, die man über Nacht stehen läßt. Anschließend versetzt

man die Reaktionsmischung mit 150 ml Wasser. Nach zwei Tagen fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Rohprodukt wird aus Dichlormethan umkristallisiert.



Ausbeute: 10.70 g (48 mmol, 20 %), farbloser Feststoff

Smp.: 137 °C

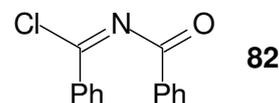
Lit.: 147 °C^[58]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.41-7.46 ppm (m, 4H, CH_{arom.}), 7.52-7.57 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.83-7.85 (m, 4H, *o*-CH_{arom.}), 9.35 (br, 1H, NH).

H.8.1.2 Synthese von *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**)

Die Darstellung erfolgt wie in der Literatur beschrieben.^[57b]

Eine Mischung aus 5.00 g (22 mmol) Dibenzoylamin (**84**) sowie 7.00 g (33 mmol) Phosphorpentachlorid wird mit 40 ml Chloroform versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend fügt man 50 ml Diethylether hinzu und extrahiert die gelbliche Lösung mit Eiswasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.



Ausbeute: 4.80 g (20 mmol, 98 %), farbloser Feststoff

Smp.: 73 °C

Lit.: 87 °C^[57b]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.53 ppm (m, 4H, CH_{arom.}), 7.57-7.66 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.96-7.99 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 8.14-8.17 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

H.8.2 Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Triazapentadiene mit *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**)

In einem ausgeheizten und mit trockenem Argon gespülten Schlenkkolben werden 0.18 g (1.60 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat, gelöst in 7 ml absolutem THF, vorgelegt. Unter Eiskühlung wird eine Lösung einer äquimolaren Menge des Triazapentadiens **42** in 15 ml absolutem THF zugetropft. Nach fünf Minuten läßt man auf Raumtemperatur aufwärmen und rührt weitere zehn Minuten. Abermals wird auf 0 °C abgekühlt, bevor das Reaktionsgemisch

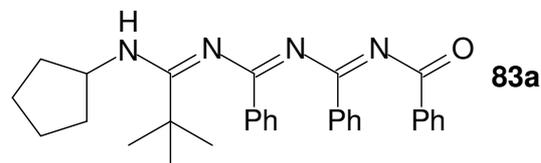
mit 0.39 g (1.60 mmol) des *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorids (**82**) – in 5 ml THF gelöst - versetzt wird.

Die nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur hellgelbe, leicht trübe Reaktionsmischung wird mit etwa 30 ml Dichlormethan verdünnt und mit derselben Menge Wasser gewaschen. Nach der Phasentrennung schüttelt man die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan aus. Anschließend werden die organischen Phasen vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

Die Isolierung des Produktes gelingt säulenchromatographisch an Kieselgel oder mittels Umkristallisation.

H.8.3 8-*tert*-Butyl-9-cyclopentyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraazonatetra-1,3,5,7-en (**83a**)

Aus 0.43 g KO^tBu (3.80 mmol), 1.03 g (3.80 mmol) 2-*tert*-Butyl-1-cyclopentyl-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (**42f**) sowie einer äquimolaren Menge *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) (0.93 g) wird die Verbindung **83a** analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.8.2) dargestellt. Die Reinigung gelingt säulenchromatographisch an Kieselgel mit Pentan/TBME (2:1), versetzt mit 4 % TEA.



Ausbeute: 0.62 g (1.60 mmol, 42 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.24 (Kieselgel, Pentan/TBME 2:1 + 4 % TEA)

Smp.: 141 –143 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3335 cm⁻¹ (s, NH), 3082 (m, CH_{arom.}), 3061 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2966 (m, CH_{aliph.}), 2953 (m, CH_{aliph.}), 2872 (m, CH_{aliph.}), 1655 (C=O), 1643 (C=N), 1614 (vs, C=C_{arom.}), 1585 (vs, C=C_{arom.}), 1549 (vs, C=C_{arom.}), 1537 (vs, C=C_{arom.}), 1489 (m), 1448 (s), 1400 (m), 1348 (s), 1313 (s), 1258 (s), 1175 (8m), 1069 (m), 1040 (m), 1026 (m), 1016 (m), 914 (m), 852 (m), 804 (m), 795 (m), 779 (m), 744 (m), 712 (m), 694 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.92-1.05 ppm (m, 11H, CH₃/CH₂), 1.29-1.52 (m, 6H, CH₂), 3.45 (br, 1H, CH), 7.26-7.51 (m, 9H, CH_{arom.}), 7.69-7.72 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.92 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.10 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 23.6 ppm (CH₂), 28.4 (CH₃), 33.4 (CH₂), 38.7 (CCH₃), 53.6 (CH), 127.9, 128.0, 128.3, 128.8, 129.4, 130.5, 130.7 (C_{arom.}), 131.8 (*i*-C_{arom.}), 134.8 (*i*-C_{arom.}), 134.9 (*i*-C_{arom.}), 136.2 (*i*-C_{arom.}), 159.8 (C=N), 160.7 (C=N), 163.4 (C=N), 179.9 (C=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 478 (22) [M⁺], 312 (22) [Ph₃C₃N₂O⁺], 289 (14), 255 (12) [C₅H₉NC^tBuNCPh⁺], 180 (26) [PhCNPh⁺], 146 (32), 105 (100) [PhCO⁺], 84 (56) [C₅H₉NH⁺].

Formel: C₃₁H₃₄N₄O

(M = 478.61 g/mol)

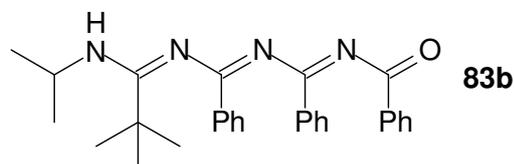
Elementaranalyse:

Ber.: C 77.79 H 7.16 N 11.71

Gef.: C 77.64 H 7.02 N 11.73

H.8.4 8-*tert*-Butyl-9-*iso*-propyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraazonatetra-1,3,5,7-tetraen (83b)

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift (H.8.2) wird die Verbindung **83b** aus 0.45 g (4.00 mmol) KO^tBu, 0.98 g (4.00 mmol) 2-*tert*-Butyl-4-phenyl-1-*iso*-propyl-triazapentadien (**42g**) und 1.10 g (4.00 mmol) *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) gewonnen. Die Reinigung der Rohsubstanz gelingt durch Umkristallisation aus TEA und Essigester.



Ausbeute: 0.63 g (1.38 mmol, 35 %), gelbe Kristalle

Smp.: 171 – 172 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3312 cm⁻¹ (s, NH), 3082 (m, CH_{arom.}), 3065 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2978 (m, CH_{aliph.}), 2970 (m, CH_{aliph.}), 2932 (m, CH_{aliph.}), 2870 (m, CH_{aliph.}), 1647 (vs, C=O), 1626 (vs, C=N), 1601 (vs, C=C_{arom.}), 1572 (vs, C=C_{arom.}), 1549 (vs, C=C_{arom.}), 1528 (vs),

1489 (s), 1450 (s), 1398 (s), 1369 (s), 1339 (s), 1315 (s), 1269 (s), 1211 (s), 1173 (s), 1134 (m), 1065 (m), 1042 (m), 1024 (m), 1018 (m), 893 (m), 806 (s), 777 (m), 704 (s), 694 (s).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.76$ ppm (d, $^3J = 6.4$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.31 (br, 1H, CH), 4.56 (br, 1H, NH), 7.25-7.50 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.70-7.73 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 7.91-7.94 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$), 8.50-8.10 (m, 2H, $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$).

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.8$ ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 127.9, 128.0, 128.3, 128.8, 129.4, 130.5, 130.6, 131.8 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.9 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 135.0 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 136.3 ($i\text{-C}_{\text{arom.}}$), 159.6 (C=N), 160.2 (C=N), 163.4 (C=N), 180.0 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 452 (26) [M^+], 312 (20) [$\text{Ph}_3\text{C}_3\text{N}_2\text{OH}^+$], 229 (13) [$^i\text{PrNC}^t\text{BuNCPH}^+$], 180 (32) [PhCNPh^+], 125 (21) [$^i\text{PrNC}^t\text{Bu}^+-1$], 105 (100) [PhCO^+], 84 (36) [$^i\text{PrNHCN}^+$], 77 (24) [Ph^+], 57 (39) [$^t\text{Bu}^+$].

Formel: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$

(M = 452.57 g/mol)

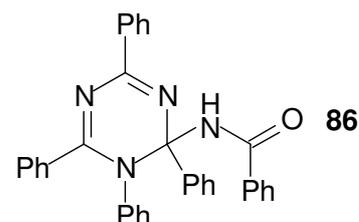
Elementaranalyse:

Ber.: C 76.96 H 7.13 N 12.38

Gef.: C 76.86 H 7.24 N 12.33

H.8.5 Darstellung von *N*-(1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)-benzamid (**86**)

Die Verbindung **86** wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.7.2 aus 478 mg (1.6 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** sowie derselben Stoffmenge (0.39 g) *N*-Benzoylbenzimidoylchlorid (**82**) gewonnen werden. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel mit einem Gemisch aus Pentan, TBME und TEA (2:1 + 5 % TEA).



Ausbeute: 0.36 g (0.71 mmol, 44 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.20 (Kieselgel, Pentan/TBME 2:1 + 5 % TEA)

Smp.: 173 – 177 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3449 cm^{-1} , (m, NH), 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 1684 (s, C=O), 1670 (m, C=N), 1614 (s), 1605 (m, C=C_{arom.}), 1574 (s, C=C_{arom.}), 1560 (m), 1522 (vs, C=C_{arom.}), 1489 (vs), 1466 (vs), 1445 (s), 1394 (m), 1371 (m), 1337 (vs), 1269 (s), 1258 (s), 1175 (m), 1136 (m), 1065 (m), 1030 (m), 768 (m), 737 (m).

¹H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 6.66 ppm (br, 1H, NH), 6.96 (br, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.13-7.24 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.30-7.36 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.40-7.44 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.58-7.59 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63-7.65 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.39-8.42 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (150.84 MHz, CDCl_3): δ = 86.9 ppm ($\text{C}_{\text{quart.}}$), 126.8, 126.8, 127.3, 127.7, 127.9, 128.2, 128.4, 128.5, 128.6, 129.8, 130.5, 131.6 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.2 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 140.2 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 142.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 159.4 (C=N), 162.4 (C=N), 167.2 (C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 506 (4) [M^+], 309 (56) [$\text{Ph}_3\text{C}_3\text{N}_3^+$], 180 (32) [PhCNPh^+], 121 (35) [$\text{PhCN}_2\text{H}_3^+$], 105 (100) [PhCO^+], 77 (69) [Ph^+].

Formel: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$

(M = 506.58 g/mol)

Elementaranalyse:

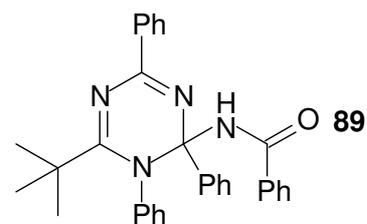
Ber.: C 80.61 H 5.17 N 11.06

Gef.: C 80.41 H 4.88 N 11.04

H.8.6 *N*-(6-*tert*-Butyl-1,2,4-triphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)-benzamid (**89**)

Wie unter H.8.2 beschrieben, bringt man 0.84 g (3.00 mmol) des 2-*tert*-Butyl-1,4-diphenyl-triazapentadiens (**42d**) nach Aktivierung mit 0.34 g (3.00 mmol) KO^tBu mit der äquimolaren Menge (0.73 g) *N*-Benzoyl-benzimidoylchlorid (**82**) zur Reaktion.

Nach der säulenchromatographischen Trennung ist das Produkt dennoch verunreinigt, so dass eine präzise Zuordnung der Signale der Kernresonanzspektren nicht möglich ist.



Ausbeute: 0.27 mg (0.60 mmol, 18 %), farbloser Feststoff

R_f-Wert: 0.21 (Kieselgel, Pentan/TBME 5:1 + 1 % TEA)

Smp.: 96 – 101 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3312 cm⁻¹ (m, NH), 3061 (m, CH_{arom.}), 3034 (m, CH_{arom.}), 2966 (m, CH_{aliph.}), 2870 (m, CH_{aliph.}), 1734 (m, C=O), 1661 (vs, C=N), 1597 (s, C=C_{arom.}), 1518 (vs, C=C_{arom.}), 1491 (s), 1439 (s), 1394 (m), 1366 (s), 1319 (s), 1273 (m), 1242 (m), 1171 (m), 1074 (w), 1030 (m), 929 (w), 905 (w), 754 (m), 717 (m), 698 (s).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 ppm (s, 9H, CH₃), 7.08-7.66 (m, CH_{arom.}), 8.35-8.36 (m, *o*-CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 27.6 ppm (CH₃), 39.5 (C(CH₃)₃), 87.7 (C_{quart.}), 126.8 – 131.7 (C_{arom.}), 135.1 (*i*-C_{arom.}), 136.6 (*i*-C_{arom.}), 137.7 (*i*-C_{arom.}), 160.7 (C=N), 166.6 (C=O), 176.5 (C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 486 (4) [M⁺], 429 (13) [M⁺-^tBu], 180 (69) [PhCNPh⁺], 105 (100) [PhCO⁺], 77 (46) [Ph⁺].

Formel: C₃₂H₃₀N₄O

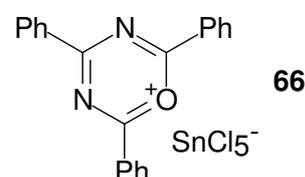
(M = 486.59 g/mol)

H.9 Ringöffnungsreaktion eines Oxadiaziniumsalzes

H.9.1 Darstellung von Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**66**)

Die Synthese des Oxadiaziniumsalzes **66** gelingt nach Literaturvorschrift.^[60]

Zu 5.20 g (50 mmol) Benzonitril und 14.10 g (100 mmol) Benzoylchlorid werden 5.9 ml (50 mmol) Zinntetrachlorid gegeben. Das Gemisch wird langsam auf 150 °C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Der entstandene, intensiv gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mehrfach mit Chloroform gewaschen.



Ausbeute: 10.80 g (18 mmol, 36 %), gelber Feststoff

Smp.: 174 - 180 °C

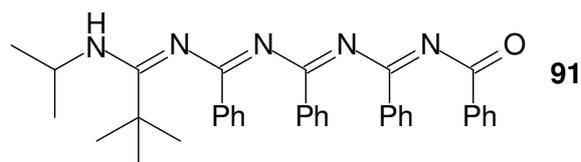
Lit.: 175 – 180 °C^[60]

H.9.2 10-*tert*-Butyl-2,4,6,8-tetraphenyl-11-*iso*-propyl-1-oxa-3,5,7,9,11-pentaaza-undeca-1,3,5,7,9-pentaen (**91**)

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre werden in einem 50 ml Schlenkkolben 0.22 g (2.00 mmol) KO^tBu in 10 ml absolutem THF gelöst. Unter Eiskühlung wird langsam die Lösung einer äquimolaren Menge (0.49 g) des 2-*tert*-Butyl-4-phenyl-1-*iso*-propyl-triazapentadiens (**42g**) in 10 ml desselben Lösungsmittels zugetropft. Nach fünfminütigem Rühren bei 0 °C und weiteren zehn Minuten bei Raumtemperatur werden 1.21 g (2.00 mmol) Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**66**) im Argon-Gegenstrom hinzugefügt.

Bereits nach kurzzeitigem Rühren bei 0 °C löst sich der gelbe Feststoff auf, wobei eine gelbe, leicht trübe Reaktionslösung entsteht. Nachdem eine Stunde unter Kühlung im Eisbad gerührt wurde, rührt man abermals eine Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 20 ml 2 N Natronlauge gegossen und dreimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und dann am Rotationsverdampfer eingengt.

Das Rohprodukt wird aus TEA und Essigester umkristallisiert.



Ausbeute: 0.14 g (0.30 mmol, 12 %), hellgelber Feststoff

Smp.: 166 – 168° C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3339 cm^{-1} (s, NH), 3084 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3065 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2970 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2934 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2872 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1641 (vs, C=O), 1595 (vs, C=N), 1582 (vs, C=C_{arom.}), 1568 (vs, C=C_{arom.}), 1489 (vs, C=C_{arom.}), 1404 (s), 1377 (s), 1362 (s), 1317 (s), 1267 (vs), 1225 (s), 1173 (s), 1134 (m), 1101 (m), 1067 (m), 1055 (s), 1024 (s), 929 (m), 918 (m), 858 (m), 839 (s), 810 (m), 775 (s), 723 (m), 706 (s), 692 (s).

¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 0.40 ppm (d, ³*J* = 6.6 Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.75 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.92 (sept, ³*J* = 6.6 Hz, 1H, CH), 4.37 (br, 1H, NH), 7.03-7.04 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.08-7.10 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.23-7.35 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.38-7.41 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.44-7.50 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.54-7.56 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.76-7.77 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.97-7.98 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.13-8.15 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (150.84 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 21.5 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 43.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 127.5, 127.9, 128.1, 128.2, 128.2, 128.4, 128.6, 128.8, 130.4, 130.8, 131.5, 132.0 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 135.0, 135.2, 135.4, 136.2 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 158.6 (C=N), 160.8 (C=N), 161.1 (C=N), 163.0 (C=N), 176.8 (C=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 555 (5) [M^+], 450 (9) [M^+ -PhCO], 309 (45) [(PhCN)₃⁺], 274 (31), 284 (22), 230 (12) [^{*i*}PrNHC^{*t*}BuNCPh⁺], 180 (16) [PhNCPh⁺], 127 (22) [^{*i*}PrNHC^{*t*}Bu⁺], 105 (100) [PhCO⁺], 103 (93) [PhCN⁺], 84 (43) [^{*i*}PrNHCN⁺], 77 (46) [Ph⁺], 57 (22) [Bu⁺].

Formel: C₃₆H₃₇N₅O

(M = 555.69 g/mol)

Elementaranalyse:

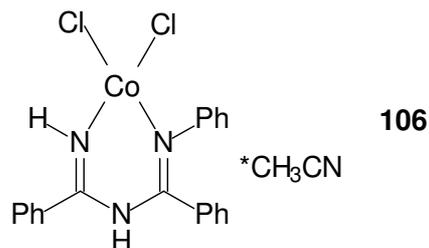
Ber.: C 77.81 H 6.71 N 12.60

Gef.: C 77.85 H 6.55 N 12.59

H.10 Metallkomplexe

H.10.1 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106)

Je 0.10 mmol Triphenyltriazapenta-1,3-dien **42a** (30 mg) und Cobalt(II)-chloridhexahydrat (24 mg) werden in 1 ml Acetonitril aufgenommen. Der ausfallende, blaue Niederschlag wird abfiltriert.



Ausbeute: 34 mg (0.07 mmol, 72 %), blaues Pulver

Smp.: 208 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3244 cm⁻¹ (s, NH), 3202 (m, NH), 3088 (m, CH_{arom.}), 3063 (m, CH_{arom.}), 3034 (m, CH_{arom.}), 1630 (vs, C=N), 1578 (s, C=C_{arom.}), 1504 (vs, C=C_{arom.}), 1493 (s, C=C_{arom.}), 1450 (m), 1375 (m), 1299 (m), 1275 (m), 1211 (m), 1138 (m), 852 (w), 781 (w), 752 (m), 696 (s).

MS (MALDI, Matrix DCTB): m/z (%) = 393-397 [C₂₀H₁₆N₃CoClH⁺], 358 [C₂₀H₁₆N₃CoH⁺], 300 [C₂H₁₇N₃H⁺].

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{\max} ($\tilde{\nu}$, ϵ) = 621 (16103 cm⁻¹, 436 M⁻¹cm⁻¹), 542 (18450, 129), 364 (27473, 1124), 302 (33113, sh, 2351), 244 (40984, 20346), 227 (44053, sh, 14526).

Formel: C₂₀H₁₇N₃ClCo*CH₃CN

(M = 470.25 g/mol)

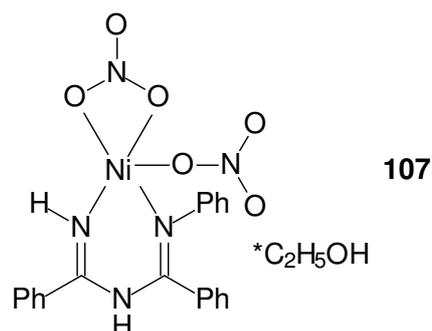
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.97 H 3.99 N 9.79

Gef.: C 55.66 H 3.82 N 9.73

H.10.2 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107)

In 0.5 ml DMF löst man 0.10 mmol (30 mg) des Triphenyltriazapentadiens **42a**. Diese Lösung versetzt man mit in 1 ml Ethanol gelöstem Nickel(II)-nitrat hexahydrat. Nach kurzem Schütteln entsteht eine hellblaue, klare Lösung, in die man Diethylether diffundieren läßt. Nach einem Tag fällt ein fliederfarbener Niederschlag aus, den man abfiltriert und in 1 ml Acetonitril aufnimmt. Die Lösung färbt sich blau und nach erneuter Diffusion mit Diethylether bilden sich türkisfarbene, nadelförmige Kristalle.



Ausbeute: 40 mg (0.08 mmol, 76 %), türkisfarbene Nadeln

Smp.: 209 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3350 cm⁻¹ (br, OH/NH), 1657 (s, C=N), 1614 (s, C=C_{arom}), 1587 (s, C=C_{arom}), 1555 (s, C=C_{arom}), 1490 (s), 1441 (s), 1385 (vs), 1221 (m), 1024 (m), 779 (m), 752 (m), 696 (s).

MS (MALDI, Matrix DCTB): m/z (%) = 655-661 (100) [C₄₀H₃₂N₆NiH⁺], 300 (11) [C₂₀H₁₇N₃H⁺].

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{\max} ($\tilde{\nu}$, ϵ) = 342 (29240 cm⁻¹, sh, 651 M⁻¹cm⁻¹), 272 (36765, sh, 6897), 236 (42373, sh, 22873), 224 (44643, 23234).

Formel: C₂₀H₁₇N₅O₆Ni*C₂H₅OH

(M = 528.16 g/mol)

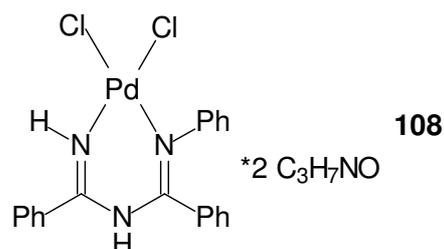
Elementaranalyse:

Ber.: C 50.03 H 4.39 N 13.26

Gef.: C 50.84 H 4.53 N 13.25

H.10.3 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-palladium(II)-chlorid (108)

Eine Mischung aus jeweils 0.10 mmol Triphenyltriazapentadien **42a** (30 mg) sowie Dinatriumtetrachloropalladat(II) (29 mg) wird in 1.7 ml DMF gelöst. Die nach dem Schütteln orangefarbene Lösung wird in einem verschlossenen Gefäß stengelassen, bis ein feiner weißer Niederschlag ausfällt. Dann filtriert man ab und läßt in das Filtrat Diethylether diffundieren. Binnen eines Tages bilden sich orangefarbene Kristalle.



Ausbeute: 41 mg (0.07 mmol, 66 %), orangefarbene Plättchen

Smp.: 220 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3352 cm⁻¹ (m, NH), 3194 (m, NH), 3059 (m, CH_{arom.}), 2999 (m, CH_{arom.}), 2931 (m, CH_{arom.}), 1649 (vs, C=N), 1632 (vs, C=N), 1580 (m, C=C_{arom.}), 1516 (s, C=C_{arom.}), 1487 (s, C=C_{arom.}), 1444(m), 1387 (s), 1312 (m), 1255 (m), 1217 (m), 1156 (m), 1105 (m), 1026 (w), 868 (w), 773 (m), 719 (m), 700 (s).

MS (MALDI, Matrix DCTB): m/z (%) = 436-447 [C₂₀H₁₆N₃ClPdH⁺], 404 [C₂₀H₁₇N₃⁺+DCTB], 300 [C₂₀H₁₇N₃⁺].

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{\max} ($\tilde{\nu}$, ϵ) = 388 (25773 cm⁻¹, 308 M⁻¹cm⁻¹), 276 (36232, sh, 9829), 241 (41494, 31043), 228 (42860, sh, 27870).

Formel: C₂₀H₁₇N₃Cl₂Pd *2(C₃H₇NO)

(M = 622.86 g/mol)

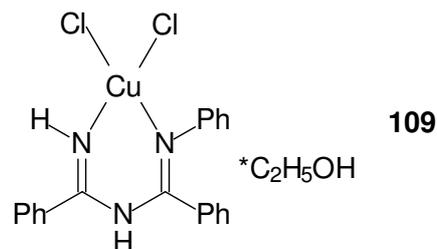
Elementaranalyse:

Ber.: C 50.13 H 5.02 N 11.24

Gef.: C 49.88 H 5.07 N 11.13

H.10.4 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (109)

Man tropft eine Lösung von 0.10 mmol (17 mg) Kupfer(II)-chloriddihydrat in 1 ml Ethanol zu 30 mg (0.10 mmol) des Triphenyltriazapentadiens **42a**, das zuvor in 5 ml desselben Lösungsmittels aufgenommen wurde. Das Gemisch färbt sich dunkelgrün. Nach einem Tag fallen mittels Diffusionsansatz mit Diethylether als unpolare Komponente dunkelgrüne Kristalle aus.



Ausbeute: 22 mg (0.046 mmol, 46 %), grüne Plättchen

Smp.: 154 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 cm⁻¹ (br, s, OH), 3248 (s, NH), 3192 (sh, m, NH), 3061 (m, CH_{arom.}), 3034 (m, CH_{arom.}), 2962 (m, CH_{aliph.}), 2932 (m, CH_{aliph.}), 2883 (br, CH_{aliph.}), 1654 (s, C=N), 1630 (vs, C=C_{arom.}), 1580 (m, C=C_{arom.}), 1497 (vs), 1447 (m), 1381 (m), 1319 (m), 1306 (m), 1281 (m), 1219 (m), 1138 (m), 1076 (m), 1055 (m), 1030 (m), 865 (sh), 854 (m), 787 (m), 771 (m), 750 (m), 716 (m), 700 (s).

MS (MALDI, Matrix DCTB): m/z (%) = 362-365 [C₂₀H₁₆N₃CuH⁺], 300 [C₂₀H₁₇N₃H⁺].

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{\max} ($\tilde{\nu}$, ϵ) = 407 (24570 cm⁻¹, 1415 M⁻¹cm⁻¹), 281 (35587, sh, 10370), 243 (41152, 24796).

Formel: C₂₀H₁₇N₃Cl₂Cu*C₂H₅OH

(M = 479.87 g/mol)

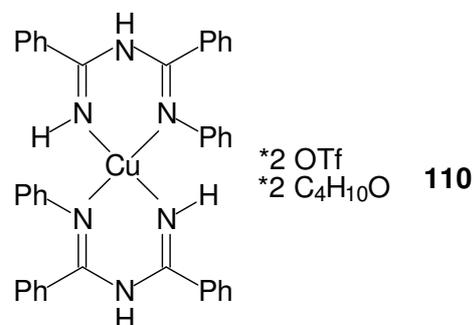
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.06 H 4.83 N 8.76

Gef.: C 54.69 H 4.49 N 8.70

H.10.5 Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110)

Je 30 mg (0.10 mmol) Triphenyltriazapentadien **42a** sowie 18 mg (0.05 mmol) Kupfertriflat werden vermischt und mit 1 ml Acetonitril versetzt. Anschließend läßt man Diethylether in die grüne Lösung diffundieren. Nach vier Tagen wird die Kristallisation abgebrochen.



Ausbeute: 30 mg (0.03 mmol, 54 %), blauviolette Stäbchen

Smp.: 211 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3339 cm⁻¹ (s, NH), 3204 (m, NH), 3099 (m, CH_{arom.}), 3061 (m, CH_{arom.}), 1655 (s, C=N), 1581 (m, C=C_{arom.}), 1520 (vs, C=C_{arom.}), 1447 (m), 1396 (m), 1313 (s), 1283 (vs), 1257 (vs), 1225 (vs), 1167 (s), 1155 (s), 1032 (vs), 921 (w), 852 (m), 810 (w), 783 (m), 721 (m), 696 (s),

MS (MALDI, Matrix DCTB): m/z (%) = 660-664 (28) [C₄₀H₃₂N₆CuH⁺], 362 (22) [C₂₀H₁₆N₃CuH⁺], 300 (100) [C₂₀H₁₇N₃H⁺].

UV/VIS (Dichlormethan): λ_{\max} ($\tilde{\nu}$, ϵ) = 373 (26810 cm⁻¹, 3117 M⁻¹cm⁻¹), 315 (31746, 11573), 248 (40323, 91178), 228 (43860, sh, 59688).

Formel: C₄₂H₃₄N₆F₆O₆S₂Cu*2C₄H₁₀O

(M = 1108.65 g/mol)

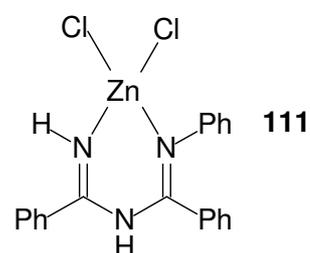
Elementaranalyse:

Ber.: C 52.52 H 3.57 N 8.75

Gef.: C 52.49 H 3.30 N 8.74

H.10.6 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (111)

Man löst 30 mg (0.10 mmol) des Triphenyltriazapentadiens **42a** in 4 ml Ethanol. Rückstände werden abfiltriert, bevor eine Lösung von 14 mg (0.10 mmol) Zink(II)-chloridhydrat in 0.4 ml Ethanol zugetropft wird. Die anfänglich gelbe Lösung des Liganden entfärbt sich. Zudem fällt ein feiner, farbloser Niederschlag aus, der mit möglichst wenig DMF wieder in Lösung gebracht wird. Daher versetzt man das Gemisch mit soviel DMF, daß dieser gerade verschwindet. Nachdem Rückstände mittels Filtration entfernt wurden, läßt man Diethylether eindiffundieren, bis farblose Kristalle wachsen. Leider ist die Ausbeute für detaillierte Analytik nicht ausreichend.



Ausbeute: farblose Kristalle

Smp.: 193 °C

MS (MALDI, Matrix DTCB): m/z (%) = 398-404 (8) [$C_{20}H_{16}N_3ZnClH^+$], 300 (100) [$C_{20}H_{17}N_3H^+$].

Formel: $C_{20}H_{17}ClN_3Zn$

(M = 435.64 g/mol)

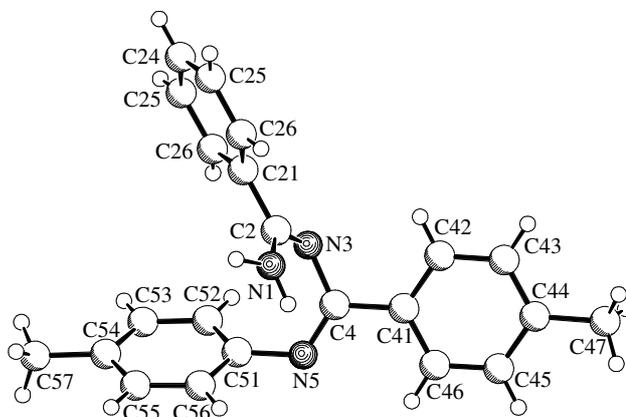
I. Anhang

I.1 1,2-Di-(4-methylphenyl)-4-phenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dien (42b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | WUE1724 |
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₁ N ₃ |
| Formula weight | 327.42 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14) |
| Unit cell dimensions | a = 10.229(3) Å b = 9.738(3) Å β = 96.11(3)° c = 18.831(6) Å |
| Volume | 1865.1(10) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.166 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.538 mm ⁻¹ |
| F(000) | 696 |
| Crystal size | 0.30 x 0.25 x 0.20 mm |
| Theta range for data collection | 4.35 to 74.00°. |
| Limiting indices | -12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 23 |
| Reflections collected / unique | 3915 / 3794 [R(int) = 0.0340] |
| Completeness to theta = 74.00 | 99.9 % |
| Max. and min. transmission | 0.9000 and 0.8552 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3794 / 0 / 235 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.028 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0412, wR ² = 0.1104 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0654, wR ² = 0.1235 |
| Extinction coefficient | 0.0071(5) |
| Largest diff. peak and hole | 0.220 and -0.151 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

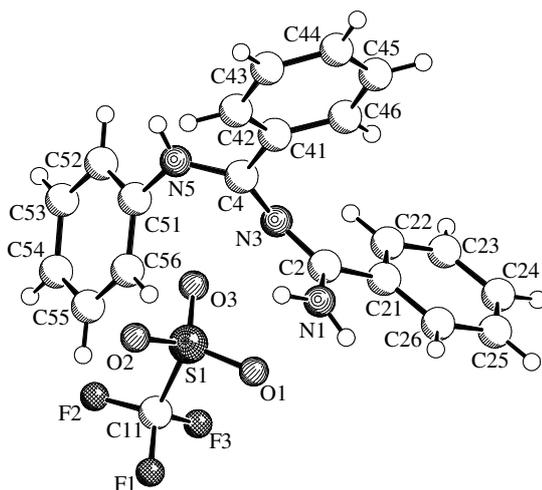
| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N (1) -C (2) | 1.3495 (18) | C (22) -C (21) -C (2) | 119.31 (13) |
| C (2) -N (3) | 1.2944 (17) | C (26) -C (21) -C (2) | 121.29 (13) |
| C (2) -C (21) | 1.4882 (19) | C (23) -C (22) -C (21) | 120.04 (15) |
| C (21) -C (22) | 1.386 (2) | C (24) -C (23) -C (22) | 120.30 (17) |
| C (21) -C (26) | 1.390 (2) | C (25) -C (24) -C (23) | 119.99 (15) |
| C (22) -C (23) | 1.385 (2) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.13 (16) |
| C (23) -C (24) | 1.381 (3) | C (25) -C (26) -C (21) | 120.14 (16) |
| C (24) -C (25) | 1.375 (3) | C (2) -N (3) -C (4) | 118.26 (11) |
| C (25) -C (26) | 1.387 (2) | N (5) -C (4) -N (3) | 124.32 (13) |
| N (3) -C (4) | 1.4111 (17) | N (5) -C (4) -C (41) | 119.38 (12) |
| C (4) -N (5) | 1.2875 (18) | N (3) -C (4) -C (41) | 116.29 (12) |
| C (4) -C (41) | 1.479 (2) | C (42) -C (41) -C (46) | 117.96 (14) |
| C (41) -C (42) | 1.391 (2) | C (42) -C (41) -C (4) | 121.51 (12) |
| C (41) -C (46) | 1.396 (2) | C (46) -C (41) -C (4) | 120.52 (14) |
| C (42) -C (43) | 1.384 (2) | C (43) -C (42) -C (41) | 120.73 (14) |
| C (43) -C (44) | 1.384 (2) | C (44) -C (43) -C (42) | 121.33 (16) |
| C (44) -C (45) | 1.389 (3) | C (43) -C (44) -C (45) | 117.65 (16) |
| C (44) -C (47) | 1.511 (3) | C (43) -C (44) -C (47) | 121.50 (17) |
| C (45) -C (46) | 1.374 (2) | C (45) -C (44) -C (47) | 120.84 (16) |
| N (5) -C (51) | 1.4184 (19) | C (46) -C (45) -C (44) | 121.68 (15) |
| C (51) -C (56) | 1.386 (2) | C (45) -C (46) -C (41) | 120.64 (16) |
| C (51) -C (52) | 1.389 (2) | C (4) -N (5) -C (51) | 119.82 (12) |
| C (52) -C (53) | 1.383 (2) | C (56) -C (51) -C (52) | 118.31 (15) |
| C (53) -C (54) | 1.383 (3) | C (56) -C (51) -N (5) | 118.97 (14) |
| C (54) -C (55) | 1.386 (2) | C (52) -C (51) -N (5) | 122.60 (14) |
| C (54) -C (57) | 1.510 (2) | C (53) -C (52) -C (51) | 120.51 (16) |
| C (55) -C (56) | 1.385 (2) | C (52) -C (53) -C (54) | 121.64 (16) |
| | | C (53) -C (54) -C (55) | 117.44 (16) |
| N (3) -C (2) -N (1) | 125.30 (13) | C (53) -C (54) -C (57) | 121.80 (17) |
| N (3) -C (2) -C (21) | 118.90 (12) | C (55) -C (54) -C (57) | 120.75 (18) |
| N (1) -C (2) -C (21) | 115.78 (12) | C (56) -C (55) -C (54) | 121.59 (16) |
| C (22) -C (21) -C (26) | 119.39 (13) | C (55) -C (56) -C (51) | 120.48 (16) |

I.2 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,3-dientriflat (43)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|--|
| Identification code | WUE2159 |
| Empirical formula | C ₂₁ H ₁₈ F ₃ N ₃ O ₃ S |
| Formula weight | 449.44 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P-1 (No.2) |
| Unit cell dimensions | a = 9.763(1) Å α = 91.98(1)°. b = 10.701(1) Å β = 112.88(1)°. c = 10.922(1) Å γ = 93.23(1)°. |
| Volume | 1047.64(17) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.425 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.209 mm ⁻¹ |
| F(000) | 464 |
| Crystal size | 0.60 x 0.30 x 0.25 mm |
| Theta range for data collection | 2.03 to 28.70°. |
| Limiting indices | -11<=h<=13, -13<=k<=14, -14<=l<=14 |
| Reflections collected / unique | 7463 / 5201 [R(int) = 0.0160] |
| Completeness to theta = 28.70 | 96.0 % |
| Max. and min. transmission | 0.9496 and 0.8848 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5201 / 0 / 289 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.000 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0390, wR ² = 0.1004 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0451, wR ² = 0.1051 |
| Largest diff. peak and hole | 0.408 and -0.400 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

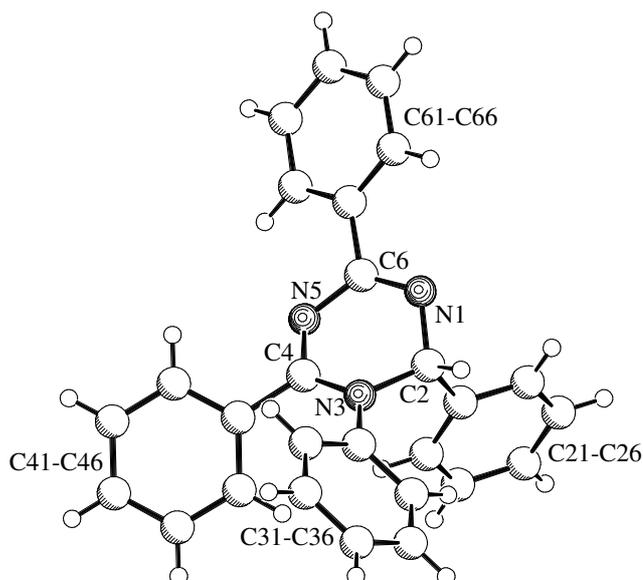
| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N (1) -C (2) | 1.3157 (18) | C (24) -C (23) -C (22) | 120.00 (14) |
| C (2) -N (3) | 1.3235 (16) | C (25) -C (24) -C (23) | 120.07 (13) |
| C (2) -C (21) | 1.4884 (17) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.19 (13) |
| C (21) -C (22) | 1.3912 (19) | C (25) -C (26) -C (21) | 120.24 (13) |
| C (21) -C (26) | 1.3946 (18) | C (4) -N (3) -C (2) | 128.82 (12) |
| C (22) -C (23) | 1.385 (2) | N (3) -C (4) -N (5) | 119.80 (12) |
| C (23) -C (24) | 1.383 (2) | N (3) -C (4) -C (41) | 122.52 (11) |
| C (24) -C (25) | 1.380 (2) | N (5) -C (4) -C (41) | 117.13 (11) |
| C (25) -C (26) | 1.3871 (19) | C (46) -C (41) -C (42) | 119.60 (12) |
| N (3) -C (4) | 1.3185 (16) | C (46) -C (41) -C (4) | 119.69 (12) |
| C (4) -N (5) | 1.3346 (16) | C (42) -C (41) -C (4) | 120.65 (12) |
| C (4) -C (41) | 1.4848 (18) | C (43) -C (42) -C (41) | 119.65 (14) |
| C (41) -C (46) | 1.3956 (19) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.45 (14) |
| C (41) -C (42) | 1.3971 (19) | C (43) -C (44) -C (45) | 119.99 (14) |
| C (42) -C (43) | 1.388 (2) | C (46) -C (45) -C (44) | 120.13 (14) |
| C (43) -C (44) | 1.384 (2) | C (45) -C (46) -C (41) | 120.15 (13) |
| C (44) -C (45) | 1.386 (2) | C (4) -N (5) -C (51) | 124.28 (11) |
| C (45) -C (46) | 1.384 (2) | C (52) -C (51) -C (56) | 120.69 (13) |
| N (5) -C (51) | 1.4268 (17) | C (52) -C (51) -N (5) | 119.00 (12) |
| C (51) -C (52) | 1.3879 (19) | C (56) -C (51) -N (5) | 120.30 (12) |
| C (51) -C (56) | 1.3888 (19) | C (53) -C (52) -C (51) | 119.30 (13) |
| C (52) -C (53) | 1.387 (2) | C (54) -C (53) -C (52) | 120.44 (14) |
| C (53) -C (54) | 1.385 (2) | C (53) -C (54) -C (55) | 119.83 (13) |
| C (54) -C (55) | 1.386 (2) | C (54) -C (55) -C (56) | 120.33 (14) |
| C (55) -C (56) | 1.387 (2) | C (55) -C (56) -C (51) | 119.37 (13) |
| S (1) -O (2) | 1.4384 (10) | O (2) -S (1) -O (1) | 115.42 (7) |
| S (1) -O (1) | 1.4396 (10) | O (2) -S (1) -O (3) | 114.55 (6) |
| S (1) -O (3) | 1.4445 (11) | O (1) -S (1) -O (3) | 114.77 (7) |
| S (1) -C (11) | 1.8221 (15) | O (2) -S (1) -C (11) | 103.55 (7) |
| C (11) -F (2) | 1.3132 (19) | O (1) -S (1) -C (11) | 102.89 (7) |
| C (11) -F (3) | 1.323 (2) | O (3) -S (1) -C (11) | 103.30 (7) |
| C (11) -F (1) | 1.3230 (18) | F (2) -C (11) -F (3) | 107.03 (15) |
| | | F (2) -C (11) -F (1) | 108.93 (15) |
| N (1) -C (2) -N (3) | 122.00 (12) | F (3) -C (11) -F (1) | 106.82 (13) |
| N (1) -C (2) -C (21) | 120.18 (11) | F (2) -C (11) -S (1) | 111.19 (11) |
| N (3) -C (2) -C (21) | 117.78 (11) | F (3) -C (11) -S (1) | 111.11 (12) |
| C (22) -C (21) -C (26) | 118.95 (12) | F (1) -C (11) -S (1) | 111.54 (10) |
| C (22) -C (21) -C (2) | 119.68 (11) | | |
| C (26) -C (21) -C (2) | 121.33 (12) | | |
| C (23) -C (22) -C (21) | 120.53 (13) | | |

I.3 1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin (52a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2331 |
| Empirical formula | C ₂₇ H ₂₁ N ₃ |
| Formula weight | 387.47 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /n (No.14) |
| Unit cell dimensions | a = 13.237(2) Å b = 10.746(1) Å β = 110.63(1)° c = 14.905(2) Å |
| Volume | 1984.2(4) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.297 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.597 mm ⁻¹ |
| F(000) | 816 |
| Crystal size | 0.60 x 0.60 x 0.50 mm |
| Theta range for data collection | 3.85 to 74.26°. |
| Limiting indices | -16<=h<=16, -13<=k<=0, -18<=l<=18 |
| Reflections collected / unique | 8088 / 4048 [R(int) = 0.0420] |
| Completeness to theta = 74.26 | 100.0 % |
| Max. and min. transmission | 0.7546 and 0.7160 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4048 / 0 / 272 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.000 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0342, wR ² = 0.0887 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0363, wR ² = 0.0905 |
| Extinction coefficient | 0.0147(4) |
| Largest diff. peak and hole | 0.218 and -0.164 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

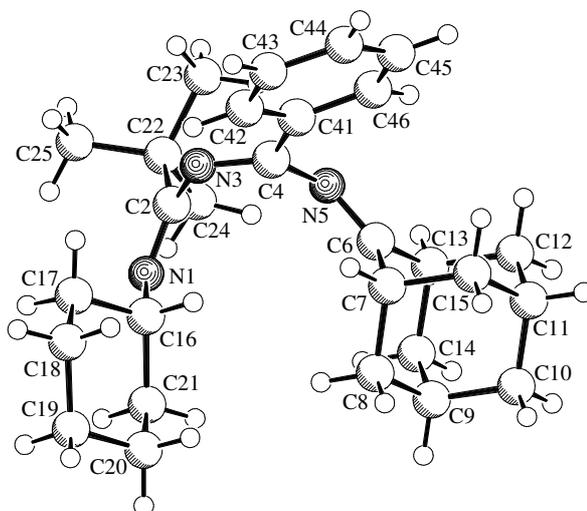
| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N (1) –C (6) | 1.2878 (13) | C (26) –C (21) –C (2) | 123.27 (9) |
| N (1) –C (2) | 1.4632 (12) | C (22) –C (21) –C (2) | 118.11 (9) |
| C (2) –N (3) | 1.4795 (12) | C (23) –C (22) –C (21) | 120.57 (11) |
| C (2) –C (21) | 1.5251 (14) | C (24) –C (23) –C (22) | 120.40 (11) |
| C (21) –C (26) | 1.3857 (15) | C (23) –C (24) –C (25) | 119.63 (10) |
| C (21) –C (22) | 1.3949 (14) | C (24) –C (25) –C (26) | 120.04 (11) |
| C (22) –C (23) | 1.3854 (17) | C (21) –C (26) –C (25) | 120.72 (10) |
| C (23) –C (24) | 1.3813 (19) | C (4) –N (3) –C (31) | 125.50 (8) |
| C (24) –C (25) | 1.3825 (17) | C (4) –N (3) –C (2) | 115.58 (8) |
| C (25) –C (26) | 1.3937 (15) | C (31) –N (3) –C (2) | 118.85 (8) |
| N (3) –C (4) | 1.3642 (13) | C (32) –C (31) –C (36) | 119.80 (9) |
| N (3) –C (31) | 1.4292 (12) | C (32) –C (31) –N (3) | 120.87 (9) |
| C (31) –C (32) | 1.3899 (15) | C (36) –C (31) –N (3) | 119.33 (9) |
| C (31) –C (36) | 1.3912 (14) | C (33) –C (32) –C (31) | 119.80 (10) |
| C (32) –C (33) | 1.3871 (15) | C (34) –C (33) –C (32) | 120.48 (10) |
| C (33) –C (34) | 1.3824 (17) | C (33) –C (34) –C (35) | 119.68 (10) |
| C (34) –C (35) | 1.3836 (17) | C (34) –C (35) –C (36) | 120.44 (11) |
| C (35) –C (36) | 1.3873 (15) | C (35) –C (36) –C (31) | 119.78 (10) |
| C (4) –N (5) | 1.3058 (12) | N (5) –C (4) –N (3) | 121.79 (9) |
| C (4) –C (41) | 1.4871 (13) | N (5) –C (4) –C (41) | 117.02 (9) |
| C (41) –C (46) | 1.3944 (14) | N (3) –C (4) –C (41) | 121.18 (8) |
| C (41) –C (42) | 1.3946 (13) | C (46) –C (41) –C (42) | 119.27 (9) |
| C (42) –C (43) | 1.3869 (15) | C (46) –C (41) –C (4) | 118.59 (9) |
| C (43) –C (44) | 1.3819 (17) | C (42) –C (41) –C (4) | 122.06 (9) |
| C (44) –C (45) | 1.3841 (17) | C (43) –C (42) –C (41) | 119.99 (10) |
| C (45) –C (46) | 1.3851 (15) | C (44) –C (43) –C (42) | 120.38 (10) |
| N (5) –C (6) | 1.3943 (13) | C (43) –C (44) –C (45) | 119.93 (10) |
| C (6) –C (61) | 1.4912 (13) | C (44) –C (45) –C (46) | 120.17 (10) |
| C (61) –C (62) | 1.3891 (16) | C (45) –C (46) –C (41) | 120.23 (10) |
| C (61) –C (66) | 1.3911 (15) | C (4) –N (5) –C (6) | 115.42 (8) |
| C (62) –C (63) | 1.3893 (15) | N (1) –C (6) –C (61) | 118.99 (9) |
| C (63) –C (64) | 1.3810 (18) | N (5) –C (6) –C (61) | 114.36 (9) |
| C (64) –C (65) | 1.3793 (19) | C (62) –C (61) –C (66) | 119.28 (10) |
| C (65) –C (66) | 1.3853 (15) | C (62) –C (61) –C (6) | 120.14 (9) |
| | | C (66) –C (61) –C (6) | 120.57 (10) |
| C (6) –N (1) –C (2) | 114.29 (8) | C (61) –C (62) –C (63) | 120.21 (11) |
| N (1) –C (2) –N (3) | 110.63 (8) | C (64) –C (63) –C (62) | 120.06 (12) |
| N (1) –C (2) –C (21) | 109.31 (8) | C (65) –C (64) –C (63) | 119.97 (10) |
| N (3) –C (2) –C (21) | 113.05 (8) | C (64) –C (65) –C (66) | 120.33 (11) |
| C (26) –C (21) –C (22) | 118.62 (10) | C (65) –C (66) –C (61) | 120.13 (11) |

I.4 6-[Adamantan-2-yliden]-2-*tert*-butyl-1-cyclohexyl-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (54a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | WUE2420 |
| Empirical formula | C ₂₈ H ₃₉ N ₃ |
| Formula weight | 417.62 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ (No.4) |
| Unit cell dimensions | a = 10.937(1) Å b = 11.182(2) Å β = 90.91(1)° c = 20.010(5) Å |
| Volume | 2446.9(8) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.134 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.501 mm ⁻¹ |
| F(000) | 912 |
| Crystal size | 0.25 x 0.20 x 0.15 mm |
| Theta range for data collection | 4.04 to 74.34° |
| Limiting indices | 0 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 0, -24 ≤ l ≤ 24 |
| Reflections collected / unique | 5519 / 5244 [R(int) = 0.0275] |
| Completeness to theta = 74.34 | 99.7 % |
| Max. and min. transmission | 0.9287 and 0.8851 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5244 / 1 / 565 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.036 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0630, wR ² = 0.1596 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1200, wR ² = 0.1936 |
| Absolute structure parameter | -0.1(10) |
| Largest diff. peak and hole | 0.344 and -0.248 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

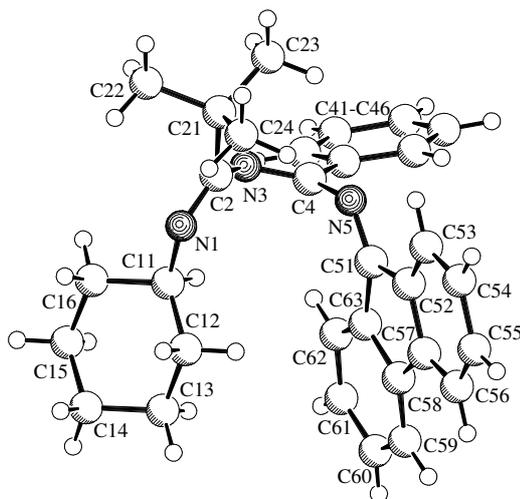
| | | | |
|------------------------|------------|--------------------------|-----------|
| N (1) – C (2) | 1.268 (7) | C (42) – C (41) – C (46) | 118.9 (5) |
| N (1) – C (16) | 1.456 (7) | C (42) – C (41) – C (4) | 119.3 (5) |
| C (2) – N (3) | 1.410 (6) | C (46) – C (41) – C (4) | 121.7 (5) |
| C (2) – C (22) | 1.539 (8) | C (41) – C (42) – C (43) | 120.4 (5) |
| N (3) – C (4) | 1.280 (6) | C (44) – C (43) – C (42) | 119.9 (6) |
| C (4) – N (5) | 1.418 (6) | C (45) – C (44) – C (43) | 120.8 (6) |
| C (4) – C (41) | 1.473 (7) | C (44) – C (45) – C (46) | 120.1 (6) |
| C (41) – C (42) | 1.385 (7) | C (41) – C (46) – C (45) | 120.0 (5) |
| C (41) – C (46) | 1.395 (7) | C (6) – N (5) – C (4) | 123.6 (5) |
| C (42) – C (43) | 1.397 (8) | N (5) – C (6) – C (7) | 127.8 (5) |
| C (43) – C (44) | 1.376 (8) | N (5) – C (6) – C (13) | 118.4 (5) |
| C (44) – C (45) | 1.357 (9) | C (7) – C (6) – C (13) | 113.8 (5) |
| C (45) – C (46) | 1.405 (8) | C (6) – C (7) – C (15) | 107.8 (4) |
| N (5) – C (6) | 1.286 (7) | C (6) – C (7) – C (8) | 108.8 (4) |
| C (6) – C (7) | 1.504 (8) | C (15) – C (7) – C (8) | 108.4 (4) |
| C (6) – C (13) | 1.510 (7) | C (9) – C (8) – C (7) | 109.8 (5) |
| C (7) – C (15) | 1.534 (7) | C (8) – C (9) – C (10) | 110.0 (5) |
| C (7) – C (8) | 1.540 (7) | C (8) – C (9) – C (14) | 109.9 (5) |
| C (8) – C (9) | 1.524 (8) | C (10) – C (9) – C (14) | 109.2 (5) |
| C (9) – C (10) | 1.527 (8) | C (11) – C (10) – C (9) | 109.5 (5) |
| C (9) – C (14) | 1.533 (9) | C (12) – C (11) – C (10) | 109.8 (5) |
| C (10) – C (11) | 1.520 (9) | C (12) – C (11) – C (15) | 109.6 (5) |
| C (11) – C (12) | 1.518 (8) | C (10) – C (11) – C (15) | 109.7 (5) |
| C (11) – C (15) | 1.537 (8) | C (11) – C (12) – C (13) | 109.6 (5) |
| C (12) – C (13) | 1.539 (7) | C (6) – C (13) – C (12) | 107.9 (4) |
| C (13) – C (14) | 1.545 (8) | C (6) – C (13) – C (14) | 108.0 (5) |
| C (16) – C (17) | 1.508 (8) | C (12) – C (13) – C (14) | 109.6 (4) |
| C (16) – C (21) | 1.543 (8) | C (9) – C (14) – C (13) | 109.2 (5) |
| C (17) – C (18) | 1.524 (9) | C (7) – C (15) – C (11) | 109.9 (4) |
| C (18) – C (19) | 1.528 (10) | N (1) – C (16) – C (17) | 110.2 (5) |
| C (19) – C (20) | 1.501 (9) | N (1) – C (16) – C (21) | 110.0 (5) |
| C (20) – C (21) | 1.524 (9) | C (17) – C (16) – C (21) | 109.6 (5) |
| C (22) – C (24) | 1.509 (8) | C (16) – C (17) – C (18) | 112.8 (5) |
| C (22) – C (23) | 1.529 (8) | C (17) – C (18) – C (19) | 110.5 (6) |
| C (22) – C (25) | 1.536 (8) | C (20) – C (19) – C (18) | 111.2 (6) |
| | | C (19) – C (20) – C (21) | 110.6 (6) |
| C (2) – N (1) – C (16) | 117.8 (4) | C (20) – C (21) – C (16) | 110.5 (5) |
| N (1) – C (2) – N (3) | 124.0 (5) | C (24) – C (22) – C (23) | 110.5 (5) |
| N (1) – C (2) – C (22) | 118.4 (5) | C (24) – C (22) – C (25) | 110.6 (6) |
| N (3) – C (2) – C (22) | 116.9 (4) | C (23) – C (22) – C (25) | 108.5 (5) |
| C (4) – N (3) – C (2) | 120.6 (4) | C (24) – C (22) – C (2) | 107.7 (5) |
| N (3) – C (4) – N (5) | 119.9 (4) | C (23) – C (22) – C (2) | 112.1 (5) |
| N (3) – C (4) – C (41) | 119.4 (4) | C (25) – C (22) – C (2) | 107.3 (5) |
| N (5) – C (4) – C (41) | 120.3 (4) | | |

I.5 2-*tert*-Butyl-1-cyclohexyl-6-[fluoren-9-yliden]-4-phenyl-1,3,5-triazahexa-1,3,5-trien (54b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|---|
| Identification code | WUE2512 |
| Empirical formula | C ₃₁ H ₃₃ N ₃ |
| Formula weight | 447.60 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P-1 (No.2) |
| Unit cell dimensions | a = 9.765(2) Å α = 94.58(3)°. b = 10.640(2) Å β = 108.17(2)°. c = 14.606(4) Å γ = 113.45(1)°. |
| Volume | 1286.1(5) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.156 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.517 mm ⁻¹ |
| F(000) | 480 |
| Crystal size | 0.50 x 0.35 x 0.25 mm |
| Theta range for data collection | 3.28 to 74.48°. |
| Limiting indices | -11<=h<=12, -13<=k<=0, -18<=l<=18 |
| Reflections collected / unique | 5543 / 5247 [R(int) = 0.0371] |
| Completeness to theta = 74.48 | 99.7 % |
| Max. and min. transmission | 0.8815 and 0.7819 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5247 / 0 / 310 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.006 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0565, wR ² = 0.1539 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0727, wR ² = 0.1640 |
| Largest diff. peak and hole | 0.293 and -0.345 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

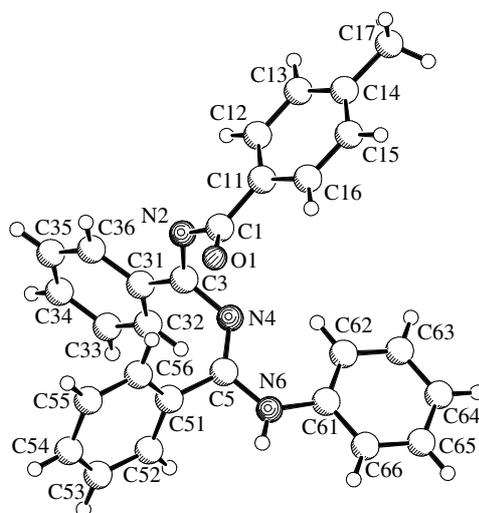
| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| N (1) -C (2) | 1.265 (2) | C (15) -C (16) -C (11) | 113.64 (18) |
| N (1) -C (11) | 1.456 (2) | N (1) -C (2) -N (3) | 125.29 (15) |
| C (11) -C (12) | 1.507 (2) | N (1) -C (2) -C (21) | 118.41 (13) |
| C (11) -C (16) | 1.522 (2) | N (3) -C (2) -C (21) | 115.74 (13) |
| C (12) -C (13) | 1.525 (3) | C (23) -C (21) -C (24) | 109.27 (18) |
| C (13) -C (14) | 1.516 (3) | C (23) -C (21) -C (22) | 109.29 (17) |
| C (14) -C (15) | 1.502 (4) | C (24) -C (21) -C (22) | 109.31 (17) |
| C (15) -C (16) | 1.515 (3) | C (23) -C (21) -C (2) | 113.39 (14) |
| C (2) -N (3) | 1.4204 (18) | C (24) -C (21) -C (2) | 108.89 (14) |
| C (2) -C (21) | 1.541 (2) | C (22) -C (21) -C (2) | 106.61 (16) |
| C (21) -C (23) | 1.519 (2) | C (4) -N (3) -C (2) | 119.08 (13) |
| C (21) -C (24) | 1.520 (3) | N (3) -C (4) -N (5) | 120.84 (13) |
| C (21) -C (22) | 1.534 (3) | N (3) -C (4) -C (41) | 120.03 (13) |
| N (3) -C (4) | 1.2788 (19) | N (5) -C (4) -C (41) | 118.59 (13) |
| C (4) -N (5) | 1.4037 (18) | C (46) -C (41) -C (42) | 119.22 (14) |
| C (4) -C (41) | 1.4827 (19) | C (46) -C (41) -C (4) | 120.90 (14) |
| C (41) -C (46) | 1.384 (2) | C (42) -C (41) -C (4) | 119.84 (13) |
| C (41) -C (42) | 1.392 (2) | C (43) -C (42) -C (41) | 120.43 (15) |
| C (42) -C (43) | 1.382 (2) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.05 (16) |
| C (43) -C (44) | 1.379 (3) | C (45) -C (44) -C (43) | 119.81 (15) |
| C (44) -C (45) | 1.374 (3) | C (44) -C (45) -C (46) | 120.68 (17) |
| C (45) -C (46) | 1.389 (2) | C (41) -C (46) -C (45) | 119.78 (16) |
| N (5) -C (51) | 1.2759 (19) | C (51) -N (5) -C (4) | 123.96 (13) |
| C (51) -C (52) | 1.483 (2) | N (5) -C (51) -C (52) | 122.19 (13) |
| C (51) -C (63) | 1.490 (2) | N (5) -C (51) -C (63) | 132.32 (13) |
| C (52) -C (53) | 1.379 (2) | C (52) -C (51) -C (63) | 105.50 (12) |
| C (52) -C (57) | 1.397 (2) | C (53) -C (52) -C (57) | 121.14 (14) |
| C (53) -C (54) | 1.389 (2) | C (53) -C (52) -C (51) | 129.57 (14) |
| C (54) -C (55) | 1.380 (3) | C (57) -C (52) -C (51) | 109.25 (13) |
| C (55) -C (56) | 1.387 (3) | C (52) -C (53) -C (54) | 118.26 (16) |
| C (56) -C (57) | 1.384 (2) | C (55) -C (54) -C (53) | 120.82 (16) |
| C (57) -C (58) | 1.474 (2) | C (54) -C (55) -C (56) | 121.04 (15) |
| C (58) -C (59) | 1.379 (2) | C (57) -C (56) -C (55) | 118.53 (16) |
| C (58) -C (63) | 1.405 (2) | C (56) -C (57) -C (52) | 120.20 (14) |
| C (59) -C (60) | 1.395 (3) | C (56) -C (57) -C (58) | 131.71 (15) |
| C (60) -C (61) | 1.380 (3) | C (52) -C (57) -C (58) | 108.08 (13) |
| C (61) -C (62) | 1.386 (2) | C (59) -C (58) -C (63) | 120.52 (15) |
| C (62) -C (63) | 1.387 (2) | C (59) -C (58) -C (57) | 130.43 (15) |
| | | C (63) -C (58) -C (57) | 109.03 (13) |
| C (2) -N (1) -C (11) | 121.21 (13) | C (58) -C (59) -C (60) | 118.77 (16) |
| N (1) -C (11) -C (12) | 110.08 (14) | C (61) -C (60) -C (59) | 120.60 (16) |
| N (1) -C (11) -C (16) | 107.03 (14) | C (60) -C (61) -C (62) | 121.11 (16) |
| C (12) -C (11) -C (16) | 111.02 (15) | C (61) -C (62) -C (63) | 118.67 (15) |
| C (11) -C (12) -C (13) | 111.35 (16) | C (62) -C (63) -C (58) | 120.30 (14) |
| C (14) -C (13) -C (12) | 111.11 (18) | C (62) -C (63) -C (51) | 131.56 (14) |
| C (15) -C (14) -C (13) | 111.02 (19) | C (58) -C (63) -C (51) | 108.08 (13) |
| C (14) -C (15) -C (16) | 111.6 (2) | | |

I.6 2-(4-Methylphenyl)-4,6,7-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triazahepta-1,3,5-trien (65a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE1960 |
| Empirical formula | C ₂₈ H ₂₃ N ₃ O |
| Formula weight | 417.49 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | orthorhombic, Aba2 (No. 41) |
| Unit cell dimensions | a = 24.460(1) Å b = 19.060(1) Å c = 9.791(1) Å |
| Volume | 4564.6(6) Å ³ |
| Z, Calculated density | 8, 1.215 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.075 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1760 |
| Crystal size | 0.40 x 0.03 x 0.03 mm |
| Theta range for data collection | 1.67 to 25.00°. |
| Limiting indices | -29<=h<=24, -22<=k<=15, -11<=l<=10 |
| Reflections collected / unique | 12490 / 3923 [R(int) = 0.1128] |
| Completeness to theta = 25.00 | 99.9 % |
| Max. and min. transmission | 0.9978 and 0.9706 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3923 / 1 / 295 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.041 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0615, wR ² = 0.1167 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1096, wR ² = 0.1351 |
| Absolute structure parameter | 2(2) |
| Extinction coefficient | 0.0019(3) |
| Largest diff. peak and hole | 0.136 and -0.190 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

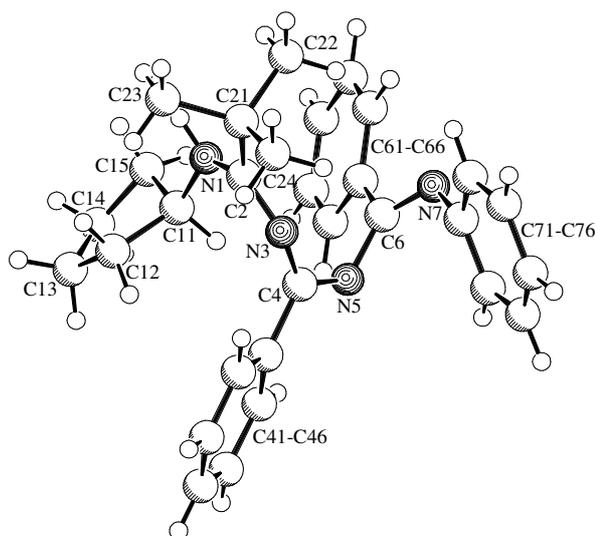
| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| O (1) -C (1) | 1.221 (4) | C (12) -C (11) -C (1) | 122.7 (3) |
| C (1) -N (2) | 1.391 (4) | C (13) -C (12) -C (11) | 120.2 (3) |
| C (1) -C (11) | 1.478 (5) | C (14) -C (13) -C (12) | 121.7 (4) |
| C (11) -C (16) | 1.379 (5) | C (13) -C (14) -C (15) | 117.9 (4) |
| C (11) -C (12) | 1.389 (5) | C (13) -C (14) -C (17) | 121.8 (4) |
| C (12) -C (13) | 1.384 (5) | C (15) -C (14) -C (17) | 120.3 (4) |
| C (13) -C (14) | 1.375 (5) | C (14) -C (15) -C (16) | 121.3 (4) |
| C (14) -C (15) | 1.376 (5) | C (11) -C (16) -C (15) | 120.3 (4) |
| C (14) -C (17) | 1.486 (6) | C (3) -N (2) -C (1) | 121.1 (3) |
| C (15) -C (16) | 1.394 (5) | N (2) -C (3) -N (4) | 121.2 (3) |
| N (2) -C (3) | 1.294 (4) | N (2) -C (3) -C (31) | 118.5 (3) |
| C (3) -N (4) | 1.388 (4) | N (4) -C (3) -C (31) | 119.6 (3) |
| C (3) -C (31) | 1.484 (4) | C (36) -C (31) -C (32) | 118.9 (3) |
| C (31) -C (36) | 1.393 (5) | C (36) -C (31) -C (3) | 119.6 (3) |
| C (31) -C (32) | 1.398 (5) | C (32) -C (31) -C (3) | 121.5 (3) |
| C (32) -C (33) | 1.382 (5) | C (33) -C (32) -C (31) | 119.7 (4) |
| C (33) -C (34) | 1.368 (6) | C (34) -C (33) -C (32) | 120.5 (4) |
| C (34) -C (35) | 1.377 (6) | C (33) -C (34) -C (35) | 120.5 (4) |
| C (35) -C (36) | 1.379 (5) | C (34) -C (35) -C (36) | 119.8 (4) |
| N (4) -C (5) | 1.291 (4) | C (35) -C (36) -C (31) | 120.5 (4) |
| C (5) -N (6) | 1.363 (4) | C (5) -N (4) -C (3) | 123.4 (3) |
| C (5) -C (51) | 1.490 (5) | N (4) -C (5) -N (6) | 121.3 (3) |
| C (51) -C (56) | 1.392 (5) | N (4) -C (5) -C (51) | 125.4 (3) |
| C (51) -C (52) | 1.393 (5) | N (6) -C (5) -C (51) | 113.3 (3) |
| C (52) -C (53) | 1.393 (6) | C (56) -C (51) -C (52) | 119.0 (3) |
| C (53) -C (54) | 1.365 (7) | C (56) -C (51) -C (5) | 120.7 (3) |
| C (54) -C (55) | 1.373 (7) | C (52) -C (51) -C (5) | 120.3 (3) |
| C (55) -C (56) | 1.382 (5) | C (53) -C (52) -C (51) | 119.1 (4) |
| N (6) -C (61) | 1.410 (4) | C (54) -C (53) -C (52) | 121.0 (4) |
| C (61) -C (62) | 1.360 (5) | (53) -C (54) -C (55) | 120.5 (4) |
| C (61) -C (66) | 1.381 (5) | C (54) -C (55) -C (56) | 119.4 (4) |
| C (62) -C (63) | 1.385 (5) | C (55) -C (56) -C (51) | 121.0 (4) |
| C (63) -C (64) | 1.374 (6) | C (5) -N (6) -C (61) | 130.2 (3) |
| C (64) -C (65) | 1.367 (5) | C (62) -C (61) -C (66) | 118.9 (3) |
| C (65) -C (66) | 1.377 (5) | C (62) -C (61) -N (6) | 124.2 (3) |
| | | C (66) -C (61) -N (6) | 116.8 (3) |
| O (1) -C (1) -N (2) | 121.6 (3) | C (61) -C (62) -C (63) | 120.2 (4) |
| O (1) -C (1) -C (11) | 121.8 (3) | C (64) -C (63) -C (62) | 121.3 (4) |
| N (2) -C (1) -C (11) | 116.3 (3) | C (65) -C (64) -C (63) | 118.1 (4) |
| C (16) -C (11) -C (12) | 118.6 (3) | C (64) -C (65) -C (66) | 121.0 (4) |
| C (16) -C (11) -C (1) | 118.7 (3) | C (65) -C (66) -C (61) | 120.5 (4) |

I.7 2-*tert.*-Butyl-1-cyclopentyl-4,6,7-triphenyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien (77a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2085 |
| Empirical formula | C ₃₀ H ₃₄ N ₄ |
| Formula weight | 450.61 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /c (No.14) |
| Unit cell dimensions | a = 10.460(1) Å b = 17.769(1) Å β = 109.91(1)° c = 14.653(1) Å |
| Volume | 2560.7(3) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.169 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.069 mm ⁻¹ |
| F(000) | 968 |
| Crystal size | 0.45 x 0.30 x 0.10 mm |
| Theta range for data collection | 2.29 to 27.95° |
| Limiting indices | -13 ≤ h ≤ 10, -23 ≤ k ≤ 22, -14 ≤ l ≤ 19 |
| Reflections collected / unique | 16420 / 6113 [R(int) = 0.0451] |
| Completeness to theta = 27.95 | 99.1 % |
| Max. and min. transmission | 0.9931 and 0.9694 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6113 / 0 / 313 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.009 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0515, wR2 = 0.1187 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0796, wR2 = 0.1330 |
| Largest diff. peak and hole | 0.225 and -0.177 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

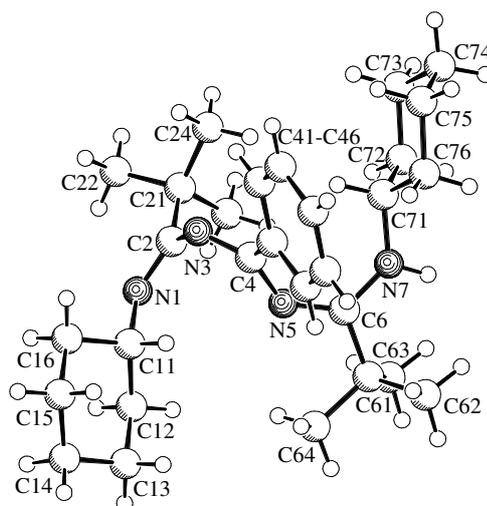
| | | | |
|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| N (1) – C (2) | 1.3566 (17) | C (13) – C (14) – C (15) | 105.35 (13) |
| N (1) – C (11) | 1.4551 (19) | C (14) – C (15) – C (11) | 103.42 (12) |
| C (11) – C (15) | 1.5246 (19) | N (3) – C (2) – N (1) | 126.14 (13) |
| C (11) – C (12) | 1.521 (2) | N (3) – C (2) – C (21) | 118.40 (11) |
| C (12) – C (13) | 1.486 (3) | N (1) – C (2) – C (21) | 115.42 (12) |
| C (13) – C (14) | 1.509 (3) | C (24) – C (21) – C (2) | 110.03 (11) |
| C (14) – C (15) | 1.521 (2) | C (24) – C (21) – C (23) | 108.58 (12) |
| C (2) – N (3) | 1.2793 (17) | C (2) – C (21) – C (23) | 110.21 (11) |
| C (2) – C (21) | 1.5320 (19) | C (24) – C (21) – C (22) | 109.82 (12) |
| C (21) – C (24) | 1.5284 (19) | C (2) – C (21) – C (22) | 108.15 (11) |
| C (21) – C (23) | 1.536 (2) | C (23) – C (21) – C (22) | 110.05 (12) |
| C (21) – C (22) | 1.535 (2) | C (2) – N (3) – C (4) | 129.93 (12) |
| N (3) – C (4) | 1.3761 (17) | N (5) – C (4) – N (3) | 126.02 (13) |
| C (4) – N (5) | 1.2881 (17) | N (5) – C (4) – C (41) | 118.20 (12) |
| C (4) – C (41) | 1.4886 (19) | N (3) – C (4) – C (41) | 115.46 (12) |
| C (41) – C (42) | 1.394 (2) | C (42) – C (41) – C (46) | 119.17 (14) |
| C (41) – C (46) | 1.392 (2) | C (42) – C (41) – C (4) | 120.45 (13) |
| C (42) – C (43) | 1.388 (2) | C (46) – C (41) – C (4) | 120.36 (13) |
| C (43) – C (44) | 1.382 (3) | C (43) – C (42) – C (41) | 119.77 (16) |
| C (44) – C (45) | 1.373 (3) | C (44) – C (43) – C (42) | 120.31 (17) |
| C (45) – C (46) | 1.382 (2) | C (45) – C (44) – C (43) | 120.11 (16) |
| N (5) – C (6) | 1.3993 (19) | C (44) – C (45) – C (46) | 120.22 (17) |
| C (6) – N (7) | 1.2781 (19) | C (45) – C (46) – C (41) | 120.39 (16) |
| C (6) – C (61) | 1.492 (2) | C (4) – N (5) – C (6) | 121.66 (12) |
| C (61) – C (62) | 1.391 (2) | N (7) – C (6) – N (5) | 126.52 (14) |
| C (61) – C (66) | 1.393 (2) | N (7) – C (6) – C (61) | 117.69 (13) |
| C (62) – C (63) | 1.389 (3) | (5) – C (6) – C (61) | 115.50 (13) |
| C (63) – C (64) | 1.377 (3) | C (62) – C (61) – C (66) | 119.07 (15) |
| C (64) – C (65) | 1.374 (3) | C (62) – C (61) – C (6) | 120.94 (15) |
| C (65) – C (66) | 1.386 (2) | C (66) – C (61) – C (6) | 119.99 (15) |
| N (7) – C (71) | 1.4300 (19) | C (61) – C (62) – C (63) | 120.07 (19) |
| C (71) – C (72) | 1.385 (2) | C (64) – C (63) – C (62) | 120.3 (2) |
| C (71) – C (76) | 1.388 (2) | C (65) – C (64) – C (63) | 120.03 (17) |
| C (72) – C (73) | 1.390 (2) | C (64) – C (65) – C (66) | 120.4 (2) |
| C (73) – C (74) | 1.378 (3) | C (65) – C (66) – C (61) | 120.14 (18) |
| C (74) – C (75) | 1.378 (3) | C (6) – N (7) – C (71) | 120.94 (13) |
| C (75) – C (76) | 1.388 (2) | C (72) – C (71) – C (76) | 119.01 (15) |
| | | C (72) – C (71) – N (7) | 118.05 (14) |
| C (2) – N (1) – C (11) | 125.75 (13) | C (76) – C (71) – N (7) | 122.35 (15) |
| N (1) – C (11) – C (15) | 111.73 (12) | C (71) – C (72) – C (73) | 120.40 (16) |
| N (1) – C (11) – C (12) | 114.15 (13) | C (74) – C (73) – C (72) | 120.39 (18) |
| C (15) – C (11) – C (12) | 103.48 (12) | C (75) – C (74) – C (73) | 119.35 (16) |
| C (13) – C (12) – C (11) | 105.61 (14) | C (74) – C (75) – C (76) | 120.64 (17) |
| C (12) – C (13) – C (14) | 108.20 (16) | C (75) – C (76) – C (71) | 120.17 (17) |

I.8 2,6-Di-*tert.*-butyl-1,7-dicyclohexyl-4-phenyl-1,3,5,7-tetraazahepta-1,3,5-trien (77b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | WUE2487 |
| Empirical formula | C ₂₉ H ₄₇ Cl _{0.33} N ₄ O _{0.33} |
| Formula weight | 468.86 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | trigonal, R3bar (No.148) |
| Unit cell dimensions | a = 17.157(1) Å b = 17.157(1) Å c = 52.859(2) Å |
| Volume | 13475.1(12) Å ³ |
| Z, Calculated density | 18, 1.040 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.736 mm ⁻¹ |
| F(000) | 4632 |
| Crystal size | 0.40 x 0.30 x 0.03 mm |
| Theta range for data collection | 3.09 to 65.08°. |
| Limiting indices | -20<=h<=19, -16<=k<=16, -47<=l<=62 |
| Reflections collected / unique | 8577 / 5044 [R(int) = 0.0379] |
| Completeness to theta = 65.08 | 98.6 % |
| Max. and min. transmission | 0.9783 and 0.7572 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5044 / 0 / 317 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.053 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0545, wR ² = 0.1184 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1230, wR ² = 0.1483 |
| Extinction coefficient | 0.000125(15) |
| Largest diff. peak and hole | 0.225 and -0.258 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

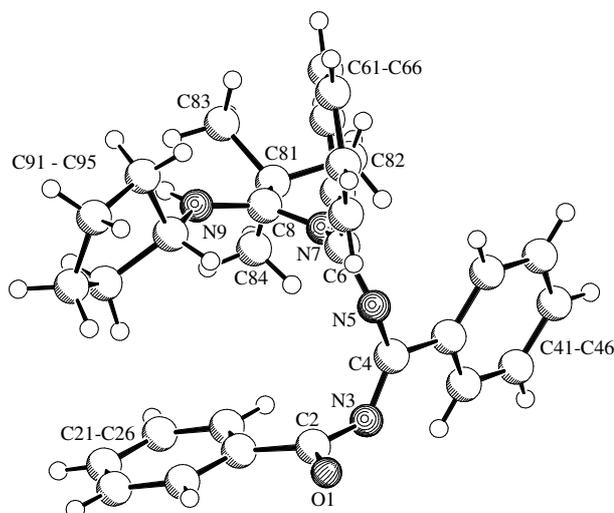
| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| N (1) -C (2) | 1.291 (3) | C (14) -C (15) -C (16) | 112.4 (3) |
| N (1) -C (11) | 1.467 (3) | C (11) -C (16) -C (15) | 110.3 (3) |
| C (11) -C (16) | 1.508 (4) | N (1) -C (2) -N (3) | 124.2 (3) |
| C (11) -C (12) | 1.517 (4) | N (1) -C (2) -C (21) | 118.9 (2) |
| C (12) -C (13) | 1.527 (4) | N (3) -C (2) -C (21) | 116.8 (2) |
| C (13) -C (14) | 1.510 (5) | C (22) -C (21) -C (24) | 108.5 (3) |
| C (14) -C (15) | 1.511 (5) | C (22) -C (21) -C (2) | 110.5 (2) |
| C (15) -C (16) | 1.516 (4) | C (24) -C (21) -C (2) | 112.1 (2) |
| C (2) -N (3) | 1.388 (3) | C (22) -C (21) -C (23) | 109.8 (2) |
| C (2) -C (21) | 1.526 (4) | C (24) -C (21) -C (23) | 109.6 (3) |
| C (21) -C (22) | 1.523 (4) | C (2) -C (21) -C (23) | 106.4 (2) |
| C (21) -C (24) | 1.524 (4) | C (4) -N (3) -C (2) | 124.2 (2) |
| C (21) -C (23) | 1.548 (4) | N (3) -C (4) -N (5) | 123.4 (2) |
| N (3) -C (4) | 1.290 (3) | N (3) -C (4) -C (41) | 117.4 (2) |
| C (4) -N (5) | 1.365 (3) | N (5) -C (4) -C (41) | 118.7 (2) |
| C (4) -C (41) | 1.486 (4) | C (42) -C (41) -C (46) | 118.9 (3) |
| C (41) -C (42) | 1.387 (4) | C (42) -C (41) -C (4) | 121.0 (3) |
| C (41) -C (46) | 1.388 (4) | C (46) -C (41) -C (4) | 120.2 (3) |
| C (42) -C (43) | 1.391 (4) | C (41) -C (42) -C (43) | 120.1 (3) |
| C (43) -C (44) | 1.373 (5) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.3 (4) |
| C (44) -C (45) | 1.376 (5) | C (43) -C (44) -C (45) | 119.8 (4) |
| C (45) -C (46) | 1.379 (4) | C (44) -C (45) -C (46) | 120.3 (4) |
| N (5) -C (6) | 1.298 (3) | C (45) -C (46) -C (41) | 120.6 (3) |
| C (6) -N (7) | 1.338 (3) | C (6) -N (5) -C (4) | 130.5 (2) |
| C (6) -C (61) | 1.529 (3) | N (5) -C (6) -N (7) | 127.6 (2) |
| C (61) -C (62) | 1.529 (3) | N (5) -C (6) -C (61) | 117.3 (2) |
| C (61) -C (63) | 1.535 (4) | N (7) -C (6) -C (61) | 115.0 (2) |
| C (61) -C (64) | 1.536 (4) | C (62) -C (61) -C (6) | 109.9 (2) |
| N (7) -C (71) | 1.466 (3) | C (62) -C (61) -C (63) | 109.5 (2) |
| C (71) -C (72) | 1.518 (4) | C (6) -C (61) -C (63) | 109.3 (2) |
| C (71) -C (76) | 1.519 (4) | C (62) -C (61) -C (64) | 108.3 (2) |
| C (72) -C (73) | 1.527 (4) | C (6) -C (61) -C (64) | 110.5 (2) |
| C (73) -C (74) | 1.520 (5) | C (63) -C (61) -C (64) | 109.3 (2) |
| C (74) -C (75) | 1.511 (5) | C (6) -N (7) -C (71) | 130.3 (2) |
| C (75) -C (76) | 1.523 (4) | N (7) -C (71) -C (72) | 110.1 (2) |
| | | N (7) -C (71) -C (76) | 110.1 (2) |
| C (2) -N (1) -C (11) | 120.4 (2) | C (72) -C (71) -C (76) | 111.2 (2) |
| N (1) -C (11) -C (16) | 111.4 (2) | C (71) -C (72) -C (73) | 111.1 (3) |
| N (1) -C (11) -C (12) | 109.2 (2) | C (74) -C (73) -C (72) | 111.1 (3) |
| C (16) -C (11) -C (12) | 110.1 (2) | C (75) -C (74) -C (73) | 111.4 (3) |
| C (11) -C (12) -C (13) | 110.7 (2) | C (74) -C (75) -C (76) | 111.4 (3) |
| C (14) -C (13) -C (12) | 110.8 (3) | C (71) -C (76) -C (75) | 111.4 (3) |
| C (13) -C (14) -C (15) | 111.8 (3) | | |

I.9 8-*tert.*-Butyl-9-cyclopentyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraen (83a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2220 |
| Empirical formula | C ₃₁ H ₃₄ N ₄ O |
| Formula weight | 478.62 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /n (No. 14) |
| Unit cell dimensions | a = 11.591(2) Å b = 19.038(2) Å β = 100.71(1)° c = 12.397(2) Å |
| Volume | 2688.0(7) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.183 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.566 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1024 |
| Crystal size | 0.35 x 0.35 x 0.30 mm |
| Theta range for data collection | 4.31 to 74.23° |
| Limiting indices | -14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 0, -15 ≤ l ≤ 0 |
| Reflections collected / unique | 5796 / 5477 [R(int) = 0.0195] |
| Completeness to theta = 74.23 | 99.9 % |
| Max. and min. transmission | 0.8485 and 0.8264 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5477 / 0 / 332 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.998 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0582, wR ² = 0.1690 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0781, wR ² = 0.1876 |
| Extinction coefficient | 0.0012(3) |
| Largest diff. peak and hole | 0.491 and -0.450 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

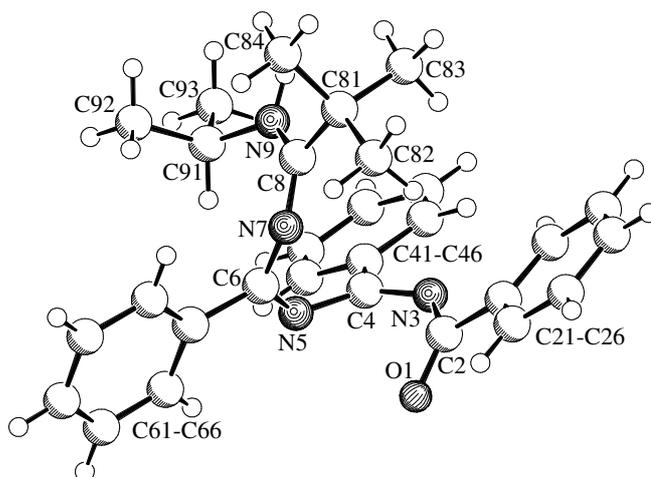
| | | | |
|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
| O (1) -C (2) | 1.224 (3) | C (24) -C (23) -C (22) | 119.7 (3) |
| C (2) -N (3) | 1.376 (3) | C (23) -C (24) -C (25) | 120.6 (3) |
| C (2) -C (21) | 1.493 (3) | C (24) -C (25) -C (26) | 119.7 (3) |
| C (21) -C (26) | 1.377 (3) | C (21) -C (26) -C (25) | 119.9 (2) |
| C (21) -C (22) | 1.387 (3) | C (4) -N (3) -C (2) | 124.96 (18) |
| C (22) -C (23) | 1.375 (4) | N (3) -C (4) -N (5) | 123.10 (19) |
| C (23) -C (24) | 1.364 (5) | N (3) -C (4) -C (41) | 117.68 (18) |
| C (24) -C (25) | 1.380 (4) | N (5) -C (4) -C (41) | 118.89 (18) |
| C (25) -C (26) | 1.394 (4) | C (46) -C (41) -C (42) | 118.3 (2) |
| N (3) -C (4) | 1.281 (3) | C (46) -C (41) -C (4) | 122.13 (19) |
| C (4) -N (5) | 1.384 (2) | C (42) -C (41) -C (4) | 119.6 (2) |
| C (4) -C (41) | 1.494 (3) | C (43) -C (42) -C (41) | 120.2 (3) |
| C (41) -C (46) | 1.387 (3) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.8 (3) |
| C (41) -C (42) | 1.392 (3) | C (43) -C (44) -C (45) | 119.5 (3) |
| C (42) -C (43) | 1.389 (4) | C (44) -C (45) -C (46) | 120.2 (3) |
| C (43) -C (44) | 1.373 (5) | C (45) -C (46) -C (41) | 121.0 (2) |
| C (44) -C (45) | 1.375 (4) | C (6) -N (5) -C (4) | 121.47 (16) |
| C (45) -C (46) | 1.386 (3) | N (5) -C (6) -N (7) | 122.49 (18) |
| N (5) -C (6) | 1.294 (2) | N (5) -C (6) -C (61) | 116.10 (16) |
| C (6) -N (7) | 1.360 (2) | N (7) -C (6) -C (61) | 120.85 (17) |
| C (6) -C (61) | 1.495 (3) | C (62) -C (61) -C (66) | 119.17 (19) |
| C (61) -C (62) | 1.379 (3) | C (62) -C (61) -C (6) | 119.74 (18) |
| C (61) -C (66) | 1.389 (3) | C (66) -C (61) -C (6) | 121.06 (17) |
| C (62) -C (63) | 1.380 (3) | C (63) -C (62) -C (61) | 120.2 (2) |
| C (63) -C (64) | 1.380 (4) | C (62) -C (63) -C (64) | 120.3 (2) |
| C (64) -C (65) | 1.357 (4) | C (65) -C (64) -C (63) | 119.8 (2) |
| C (65) -C (66) | 1.387 (3) | C (64) -C (65) -C (66) | 120.7 (2) |
| N (7) -C (8) | 1.286 (2) | C (65) -C (66) -C (61) | 119.8 (2) |
| C (8) -N (9) | 1.337 (2) | C (8) -N (7) -C (6) | 135.84 (17) |
| C (8) -C (81) | 1.534 (2) | N (7) -C (8) -N (9) | 127.87 (17) |
| C (81) -C (82) | 1.495 (4) | N (7) -C (8) -C (81) | 115.85 (16) |
| C (81) -C (83) | 1.498 (3) | N (9) -C (8) -C (81) | 116.01 (16) |
| C (81) -C (84) | 1.519 (4) | C (82) -C (81) -C (83) | 108.8 (3) |
| N (9) -C (91) | 1.465 (2) | C (82) -C (81) -C (84) | 110.8 (4) |
| C (91) -C (92) | 1.517 (3) | C (83) -C (81) -C (84) | 107.0 (2) |
| C (91) -C (95) | 1.522 (3) | C (82) -C (81) -C (8) | 110.34 (19) |
| C (92) -C (93) | 1.525 (4) | C (83) -C (81) -C (8) | 114.29 (17) |
| C (93) -C (94) | 1.518 (4) | C (84) -C (81) -C (8) | 105.52 (18) |
| C (94) -C (95) | 1.505 (4) | C (8) -N (9) -C (91) | 128.29 (17) |
| | | N (9) -C (91) -C (92) | 113.57 (17) |
| O (1) -C (2) -N (3) | 122.7 (2) | N (9) -C (91) -C (95) | 112.04 (17) |
| O (1) -C (2) -C (21) | 121.9 (2) | C (92) -C (91) -C (95) | 102.98 (17) |
| N (3) -C (2) -C (21) | 114.70 (18) | C (91) -C (92) -C (93) | 103.8 (2) |
| C (26) -C (21) -C (22) | 119.1 (2) | C (94) -C (93) -C (92) | 106.4 (2) |
| C (26) -C (21) -C (2) | 120.2 (2) | C (95) -C (94) -C (93) | 106.6 (2) |
| C (22) -C (21) -C (2) | 120.6 (2) | C (94) -C (95) -C (91) | 104.0 (2) |
| C (23) -C (22) -C (21) | 121.0 (3) | | |

I.10 8-*tert.*-Butyl-9-*iso*-propyl-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7,9-tetraazanona-1,3,5,7-tetraen (83b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | WUE2330 |
| Empirical formula | C ₂₉ H ₃₂ N ₄ O |
| Formula weight | 452.59 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | orthorhombic, Pbc _a (No.61) |
| Unit cell dimensions | a = 11.548(1) Å b = 15.869(1) Å c = 28.183(1) Å |
| Volume | 5164.7(6) Å ³ |
| Z, Calculated density | 8, 1.164 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.561 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1936 |
| Crystal size | 0.45 x 0.15 x 0.10 mm |
| Theta range for data collection | 4.95 to 65.05°. |
| Limiting indices | -13<=h<=13, -17<=k<=18, -32<=l<=33 |
| Reflections collected / unique | 7076 / 4142 [R(int) = 0.0328] |
| Completeness to theta = 65.05 | 94.2 % |
| Max. and min. transmission | 0.9460 and 0.7863 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4142 / 0 / 317 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.168 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0592, wR ² = 0.1597 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1163, wR ² = 0.1872 |
| Extinction coefficient | 0.00084(14) |
| Largest diff. peak and hole | 0.291 and -0.214 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

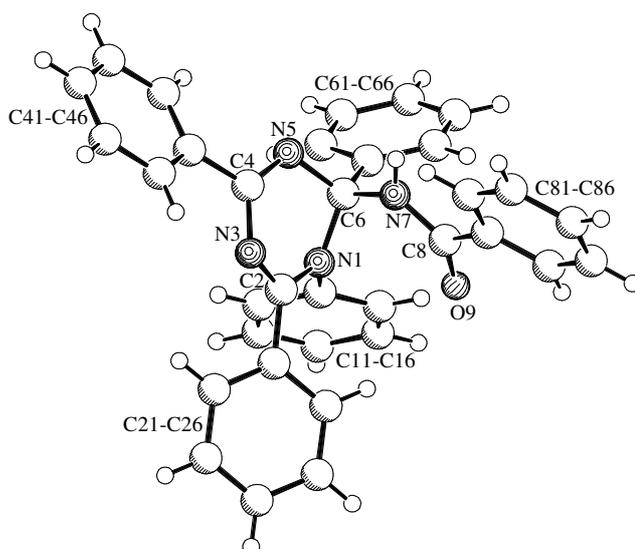
| | | | |
|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| O (1) -C (2) | 1.236 (4) | C (21) -C (22) -C (23) | 121.0 (4) |
| C (2) -N (3) | 1.377 (4) | C (24) -C (23) -C (22) | 120.1 (4) |
| C (2) -C (21) | 1.484 (4) | C (23) -C (24) -C (25) | 119.4 (4) |
| C (21) -C (22) | 1.377 (4) | C (26) -C (25) -C (24) | 120.5 (4) |
| C (21) -C (26) | 1.400 (5) | C (25) -C (26) -C (21) | 120.7 (4) |
| C (22) -C (23) | 1.377 (5) | C (4) -N (3) -C (2) | 124.9 (3) |
| C (23) -C (24) | 1.374 (5) | N (3) -C (4) -N (5) | 126.9 (3) |
| C (24) -C (25) | 1.383 (5) | N (3) -C (4) -C (41) | 116.9 (3) |
| C (25) -C (26) | 1.358 (5) | N (5) -C (4) -C (41) | 116.1 (3) |
| N (3) -C (4) | 1.294 (4) | C (46) -C (41) -C (42) | 119.0 (3) |
| C (4) -N (5) | 1.372 (4) | C (46) -C (41) -C (4) | 121.3 (3) |
| C (4) -C (41) | 1.484 (4) | C (42) -C (41) -C (4) | 119.8 (3) |
| C (41) -C (46) | 1.381 (4) | C (43) -C (42) -C (41) | 120.5 (3) |
| C (41) -C (42) | 1.387 (4) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.0 (4) |
| C (42) -C (43) | 1.383 (5) | C (45) -C (44) -C (43) | 120.2 (3) |
| C (43) -C (44) | 1.375 (5) | C (44) -C (45) -C (46) | 120.1 (3) |
| C (44) -C (45) | 1.367 (5) | C (41) -C (46) -C (45) | 120.2 (3) |
| C (45) -C (46) | 1.392 (5) | C (6) -N (5) -C (4) | 126.5 (3) |
| N (5) -C (6) | 1.291 (4) | N (5) -C (6) -N (7) | 125.8 (3) |
| C (6) -N (7) | 1.369 (4) | N (5) -C (6) -C (61) | 118.0 (3) |
| C (6) -C (61) | 1.490 (4) | N (7) -C (6) -C (61) | 116.0 (3) |
| C (61) -C (66) | 1.381 (4) | C (66) -C (61) -C (62) | 118.2 (3) |
| C (61) -C (62) | 1.385 (4) | C (66) -C (61) -C (6) | 121.9 (3) |
| C (62) -C (63) | 1.383 (5) | C (62) -C (61) -C (6) | 119.9 (3) |
| C (63) -C (64) | 1.383 (6) | C (63) -C (62) -C (61) | 120.2 (4) |
| C (64) -C (65) | 1.359 (5) | C (64) -C (63) -C (62) | 120.2 (4) |
| C (65) -C (66) | 1.380 (5) | C (65) -C (64) -C (63) | 120.2 (4) |
| N (7) -C (8) | 1.287 (3) | (64) -C (65) -C (66) | 119.4 (4) |
| C (8) -N (9) | 1.349 (4) | C (65) -C (66) -C (61) | 121.8 (4) |
| C (8) -C (81) | 1.522 (4) | C (8) -N (7) -C (6) | 130.8 (3) |
| C (81) -C (84) | 1.521 (5) | N (7) -C (8) -N (9) | 125.8 (3) |
| C (81) -C (83) | 1.522 (5) | N (7) -C (8) -C (81) | 117.8 (3) |
| C (81) -C (82) | 1.525 (4) | N (9) -C (8) -C (81) | 116.2 (3) |
| N (9) -C (91) | 1.467 (4) | C (84) -C (81) -C (83) | 110.4 (3) |
| C (91) -C (92) | 1.513 (5) | C (84) -C (81) -C (8) | 108.3 (3) |
| C (91) -C (93) | 1.521 (5) | C (83) -C (81) -C (8) | 110.6 (3) |
| | | C (84) -C (81) -C (82) | 108.6 (3) |
| O (1) -C (2) -N (3) | 123.5 (3) | C (83) -C (81) -C (82) | 107.8 (3) |
| O (1) -C (2) -C (21) | 121.9 (3) | C (8) -C (81) -C (82) | 111.1 (3) |
| N (3) -C (2) -C (21) | 114.2 (3) | C (8) -N (9) -C (91) | 126.2 (3) |
| C (22) -C (21) -C (26) | 118.2 (3) | N (9) -C (91) -C (92) | 109.6 (3) |
| C (22) -C (21) -C (2) | 121.9 (3) | N (9) -C (91) -C (93) | 108.7 (3) |
| C (26) -C (21) -C (2) | 119.9 (3) | C (92) -C (91) -C (93) | 112.2 (3) |

I.11 *N*-(1,2,4,6-Tetraphenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin-2-yl)-benzamid (86)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2358 |
| Empirical formula | C ₃₄ H ₂₆ N ₄ O |
| Formula weight | 506.59 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, C2/c (No.15) |
| Unit cell dimensions | a = 21.918(3) Å b = 11.400(4) Å β = 115.75(1)° c = 24.069(5) Å |
| Volume | 5417(2) Å ³ |
| Z, Calculated density | 8, 1.242 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.601 mm ⁻¹ |
| F(000) | 2128 |
| Crystal size | 0.50 x 0.30 x 0.30 mm |
| Theta range for data collection | 4.08 to 74.43° |
| Limiting indices | -27<=h<=24, 0<=k<=14, 0<=l<=30 |
| Reflections collected / unique | 5677 / 5535 [R(int) = 0.0225] |
| Completeness to theta = 74.43 | 99.7 % |
| Max. and min. transmission | 0.8403 and 0.7532 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5535 / 0 / 356 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.002 |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0406, wR ² = 0.1133 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0484, wR ² = 0.1200 |
| Extinction coefficient | 0.00069(5) |
| Largest diff. peak and hole | 0.206 and -0.167 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

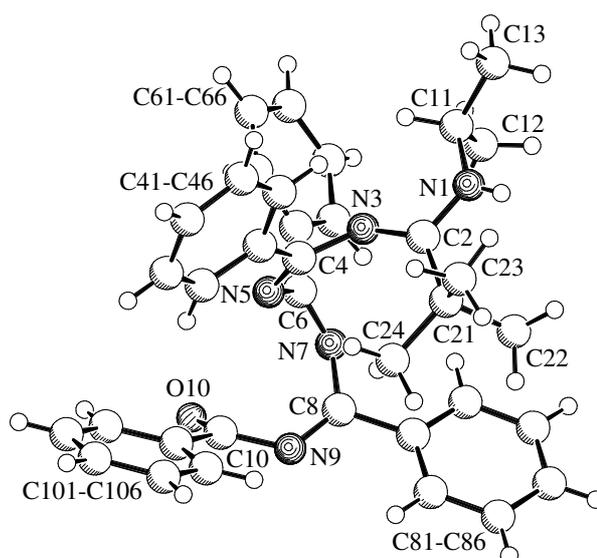
| | | | |
|-------------------|------------|-------------------|------------|
| N(1)–C(2) | 1.3679(16) | C(15)–C(14)–C(13) | 119.40(17) |
| N(1)–C(11) | 1.4383(16) | C(14)–C(15)–C(16) | 120.63(18) |
| N(1)–C(6) | 1.4831(15) | C(11)–C(16)–C(15) | 119.54(15) |
| C(11)–C(16) | 1.379(2) | N(3)–C(2)–N(1) | 122.23(11) |
| C(11)–C(12) | 1.384(2) | N(3)–C(2)–C(21) | 118.44(12) |
| C(12)–C(13) | 1.383(2) | N(1)–C(2)–C(21) | 119.32(11) |
| C(13)–C(14) | 1.378(3) | C(26)–C(21)–C(22) | 119.42(13) |
| C(14)–C(15) | 1.377(3) | C(26)–C(21)–C(2) | 118.74(13) |
| C(15)–C(16) | 1.384(2) | C(22)–C(21)–C(2) | 121.79(13) |
| C(2)–N(3) | 1.3051(17) | C(21)–C(22)–C(23) | 119.81(15) |
| C(2)–C(21) | 1.4823(17) | C(24)–C(23)–C(22) | 120.25(16) |
| C(21)–C(26) | 1.386(2) | C(25)–C(24)–C(23) | 120.09(14) |
| C(21)–C(22) | 1.388(2) | C(24)–C(25)–C(26) | 119.98(16) |
| C(22)–C(23) | 1.388(2) | C(25)–C(26)–C(21) | 120.42(15) |
| C(23)–C(24) | 1.382(3) | C(2)–N(3)–C(4) | 114.53(11) |
| C(24)–C(25) | 1.374(3) | N(5)–C(4)–N(3) | 126.72(11) |
| C(25)–C(26) | 1.386(2) | N(5)–C(4)–C(41) | 119.20(11) |
| N(3)–C(4) | 1.3877(16) | N(3)–C(4)–C(41) | 114.02(11) |
| C(4)–N(5) | 1.2946(16) | C(46)–C(41)–C(42) | 119.27(12) |
| C(4)–C(41) | 1.4854(17) | C(46)–C(41)–C(4) | 120.82(12) |
| C(41)–C(46) | 1.3887(19) | C(42)–C(41)–C(4) | 119.90(12) |
| C(41)–C(42) | 1.3905(18) | C(43)–C(42)–C(41) | 120.16(13) |
| C(42)–C(43) | 1.3855(19) | C(44)–C(43)–C(42) | 120.28(14) |
| C(43)–C(44) | 1.373(2) | C(43)–C(44)–C(45) | 120.00(14) |
| C(44)–C(45) | 1.379(2) | C(44)–C(45)–C(46) | 120.35(15) |
| C(45)–C(46) | 1.387(2) | C(45)–C(46)–C(41) | 119.92(14) |
| N(5)–C(6) | 1.4657(15) | C(4)–N(5)–C(6) | 114.12(10) |
| C(6)–N(7) | 1.4730(15) | N(5)–C(6)–N(7) | 105.04(9) |
| C(6)–C(61) | 1.5214(17) | N(5)–C(6)–N(1) | 109.97(9) |
| C(61)–C(62) | 1.3824(19) | N(7)–C(6)–N(1) | 109.53(9) |
| C(61)–C(66) | 1.3904(18) | N(5)–C(6)–C(61) | 107.81(9) |
| C(62)–C(63) | 1.389(2) | N(7)–C(6)–C(61) | 113.14(10) |
| C(63)–C(64) | 1.368(3) | N(1)–C(6)–C(61) | 111.14(9) |
| C(64)–C(65) | 1.374(3) | C(62)–C(61)–C(66) | 118.91(13) |
| C(65)–C(66) | 1.384(2) | C(62)–C(61)–C(6) | 122.08(11) |
| N(7)–C(8) | 1.3544(16) | C(66)–C(61)–C(6) | 119.01(11) |
| C(8)–O(9) | 1.2212(16) | C(61)–C(62)–C(63) | 120.24(14) |
| C(8)–C(81) | 1.4985(17) | C(64)–C(63)–C(62) | 120.35(16) |
| C(81)–C(82) | 1.3903(18) | C(63)–C(64)–C(65) | 120.01(15) |
| C(81)–C(86) | 1.3927(18) | C(64)–C(65)–C(66) | 120.20(15) |
| C(82)–C(83) | 1.3851(19) | C(65)–C(66)–C(61) | 120.28(14) |
| C(83)–C(84) | 1.377(2) | C(8)–N(7)–C(6) | 127.17(10) |
| C(84)–C(85) | 1.381(2) | O(9)–C(8)–N(7) | 123.38(12) |
| C(85)–C(86) | 1.380(2) | O(9)–C(8)–C(81) | 120.61(11) |
| | | N(7)–C(8)–C(81) | 116.01(10) |
| C(2)–N(1)–C(11) | 120.75(10) | C(82)–C(81)–C(86) | 118.92(12) |
| C(2)–N(1)–C(6) | 114.78(10) | C(82)–C(81)–C(8) | 123.96(11) |
| C(11)–N(1)–C(6) | 122.50(10) | C(86)–C(81)–C(8) | 117.12(11) |
| C(16)–C(11)–C(12) | 120.29(14) | C(83)–C(82)–C(81) | 120.25(13) |
| C(16)–C(11)–N(1) | 121.51(12) | C(84)–C(83)–C(82) | 120.18(14) |
| C(12)–C(11)–N(1) | 118.19(13) | C(83)–C(84)–C(85) | 120.11(14) |
| C(13)–C(12)–C(11) | 119.44(17) | C(84)–C(85)–C(86) | 120.02(13) |
| C(14)–C(13)–C(12) | 120.69(18) | C(85)–C(86)–C(81) | 120.51(13) |

I.12 10-*tert*-Butyl-2,4,6,8-tetraphenyl-11-*iso*-propyl-1-oxa-3,5,7,9,11-pentaazaundeca-1,3,5,7-pentaen (91)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|---|
| Identification code | WUE2396 |
| Empirical formula | C ₃₆ H ₃₇ N ₅ O |
| Formula weight | 555.71 |
| Temperature | 223(2) K |
| Wavelength | 1.54178 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14) |
| Unit cell dimensions | a = 15.432(1) Å b = 11.652(1) Å β = 96.77(1)° c = 17.553(1) Å |
| Volume | 3134.3(4) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.178 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.565 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1184 |
| Crystal size | 0.30 x 0.05 x 0.03 mm |
| Theta range for data collection | 4.56 to 56.25° |
| Limiting indices | 0 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18 |
| Reflections collected / unique | 18488 / 3983 [R(int) = 0.137] |
| Completeness to theta = 56.25 | 96.5 % |
| Max. and min. transmission | 0.9832 and 0.8487 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 3983 / 0 / 385 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.012 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.1362, wR2 = 0.3706 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1908, wR2 = 0.4122 |
| Extinction coefficient | 0.027(4) |
| Largest diff. peak and hole | 0.291 and -0.270 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

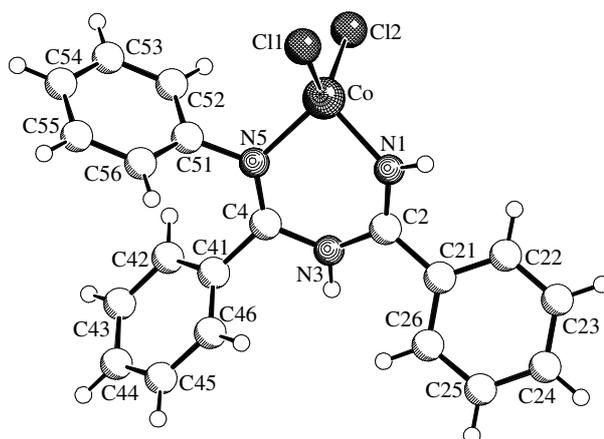
| | | | |
|-------------------|------------|----------------------|------------|
| N(1)–C(2) | 1.323 (11) | C(24)–C(21)–C(22) | 106.1 (9) |
| N(1)–C(11) | 1.462 (12) | C(2)–C(21)–C(22) | 109.2 (8) |
| C(11)–C(12) | 1.463 (15) | C(24)–C(21)–C(23) | 107.9 (8) |
| C(11)–C(13) | 1.537 (15) | C(2)–C(21)–C(23) | 109.1 (8) |
| C(2)–N(3) | 1.327 (13) | C(22)–C(21)–C(23) | 110.3 (9) |
| C(2)–C(21) | 1.531 (13) | C(2)–N(3)–C(4) | 132.9 (9) |
| C(21)–C(24) | 1.525 (13) | N(5)–C(4)–N(3) | 122.5 (8) |
| C(21)–C(22) | 1.553 (14) | N(5)–C(4)–C(41) | 119.0 (9) |
| C(21)–C(23) | 1.552 (14) | N(3)–C(4)–C(41) | 118.3 (9) |
| N(3)–C(4) | 1.346 (12) | C(46)–C(41)–C(42) | 118.7 (10) |
| C(4)–N(5) | 1.305 (11) | C(46)–C(41)–C(4) | 119.8 (9) |
| C(4)–C(41) | 1.496 (13) | C(42)–C(41)–C(4) | 121.4 (10) |
| C(41)–C(46) | 1.375 (14) | C(43)–C(42)–C(41) | 120.3 (11) |
| C(41)–C(42) | 1.384 (13) | C(42)–C(43)–C(44) | 121.0 (12) |
| C(42)–C(43) | 1.366 (14) | C(45)–C(44)–C(43) | 118.3 (12) |
| C(43)–C(44) | 1.395 (18) | C(44)–C(45)–C(46) | 121.3 (12) |
| C(44)–C(45) | 1.349 (16) | C(41)–C(46)–C(45) | 120.2 (11) |
| C(45)–C(46) | 1.390 (14) | C(4)–N(5)–C(6) | 118.1 (7) |
| N(5)–C(6) | 1.394 (10) | N(7)–C(6)–N(5) | 122.5 (7) |
| C(6)–N(7) | 1.294 (10) | N(7)–C(6)–C(61) | 118.2 (8) |
| C(6)–C(61) | 1.462 (12) | N(5)–C(6)–C(61) | 119.3 (8) |
| C(61)–C(62) | 1.374 (12) | C(62)–C(61)–C(66) | 117.2 (9) |
| C(61)–C(66) | 1.389 (12) | C(62)–C(61)–C(6) | 121.6 (8) |
| C(62)–C(63) | 1.387 (14) | C(66)–C(61)–C(6) | 121.2 (8) |
| C(63)–C(64) | 1.358 (15) | C(61)–C(62)–C(63) | 121.6 (10) |
| C(64)–C(65) | 1.371 (13) | C(64)–C(63)–C(62) | 119.8 (10) |
| C(65)–C(66) | 1.363 (14) | C(63)–C(64)–C(65) | 119.3 (10) |
| N(7)–C(8) | 1.394 (12) | C(66)–C(65)–C(64) | 121.0 (11) |
| C(8)–N(9) | 1.276 (11) | C(65)–C(66)–C(61) | 120.9 (10) |
| C(8)–C(81) | 1.490 (13) | C(6)–N(7)–C(8) | 126.6 (7) |
| C(81)–C(82) | 1.369 (13) | N(9)–C(8)–N(7) | 126.8 (9) |
| C(81)–C(86) | 1.382 (13) | N(9)–C(8)–C(81) | 120.0 (9) |
| C(82)–C(83) | 1.384 (15) | N(7)–C(8)–C(81) | 113.1 (8) |
| C(83)–C(84) | 1.345 (15) | C(82)–C(81)–C(86) | 118.1 (10) |
| C(84)–C(85) | 1.381 (15) | C(82)–C(81)–C(8) | 122.6 (9) |
| C(85)–C(86) | 1.368 (14) | C(86)–C(81)–C(8) | 119.3 (9) |
| N(9)–C(10) | 1.368 (13) | C(81)–C(82)–C(83) | 120.3 (11) |
| C(10)–O(10) | 1.242 (11) | C(84)–C(83)–C(82) | 120.6 (11) |
| C(10)–C(101) | 1.488 (14) | C(83)–C(84)–C(85) | 120.3 (11) |
| C(101)–C(102) | 1.381 (13) | C(86)–C(85)–C(84) | 118.8 (11) |
| C(101)–C(106) | 1.386 (15) | C(85)–C(86)–C(81) | 121.7 (10) |
| C(102)–C(103) | 1.387 (14) | C(8)–N(9)–C(10) | 123.0 (8) |
| C(103)–C(104) | 1.335 (16) | O(10)–C(10)–N(9) | 124.1 (9) |
| C(104)–C(105) | 1.359 (17) | O(10)–C(10)–C(101) | 118.5 (11) |
| C(105)–C(106) | 1.422 (15) | N(9)–C(10)–C(101) | 116.9 (10) |
| C(2)–N(1)–C(11) | 121.9 (9) | C(102)–C(101)–C(106) | 118.9 (10) |
| C(12)–C(11)–N(1) | 109.3 (9) | C(102)–C(101)–C(10) | 121.1 (10) |
| C(12)–C(11)–C(13) | 114.8 (10) | C(106)–C(101)–C(10) | 119.9 (10) |
| N(1)–C(11)–C(13) | 106.7 (9) | C(101)–C(102)–C(103) | 119.7 (10) |
| N(3)–C(2)–N(1) | 115.8 (9) | C(104)–C(103)–C(102) | 121.8 (11) |
| N(3)–C(2)–C(21) | 126.6 (9) | C(103)–C(104)–C(105) | 120.6 (12) |
| N(1)–C(2)–C(21) | 117.5 (10) | C(104)–C(105)–C(106) | 119.3 (13) |
| C(24)–C(21)–C(2) | 114.3 (8) | C(101)–C(106)–C(105) | 119.7 (11) |

I.13 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-cobalt(II)-chlorid (106)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|---|
| Identification code | WUE2180 |
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ Co N ₄ |
| Formula weight | 470.25 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P-1 (No.2) |
| Unit cell dimensions | a = 10.064(1) Å α = 105.12(1)°. b = 10.833(1) Å β = 104.20(1)°. c = 11.996(1) Å γ = 112.27(1)°. |
| Volume | 1078.21(17) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.448 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.059 mm ⁻¹ |
| F(000) | 482 |
| Crystal size | 0.30 x 0.20 x 0.15 mm |
| Theta range for data collection | 2.21 to 27.91°. |
| Limiting indices | -12<=h<=13, -13<=k<=14, -15<=l<=15 |
| Reflections collected / unique | 12583 / 5107 [R(int) = 0.0334] |
| Completeness to theta = 27.91 | 99.1 % |
| Max. and min. transmission | 0.8573 and 0.7417 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5107 / 0 / 269 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.053 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0288, wR ² = 0.0692 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0353, wR ² = 0.0725 |
| Largest diff. peak and hole | 0.280 and -0.412 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

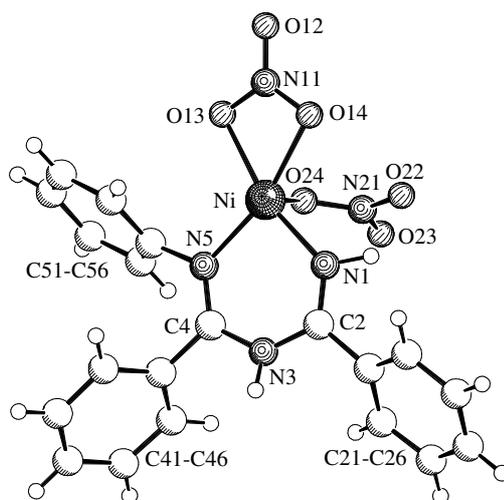
| | | | |
|------------------|-------------|------------------------|-------------|
| Co-N (1) | 1.9758 (14) | Cl (1) -Co-Cl (2) | 114.03 (2) |
| Co-N (5) | 2.0067 (13) | C (2) -N (1) -Co | 126.04 (11) |
| Co-Cl (1) | 2.2472 (5) | N (1) -C (2) -N (3) | 121.34 (14) |
| Co-Cl (2) | 2.2543 (5) | N (1) -C (2) -C (21) | 123.32 (13) |
| N (1) -C (2) | 1.290 (2) | N (3) -C (2) -C (21) | 115.33 (13) |
| C (2) -N (3) | 1.3836 (19) | C (26) -C (21) -C (22) | 118.83 (15) |
| C (2) -C (21) | 1.483 (2) | C (26) -C (21) -C (2) | 121.93 (14) |
| C (21) -C (26) | 1.394 (2) | C (22) -C (21) -C (2) | 119.24 (14) |
| C (21) -C (22) | 1.402 (2) | C (23) -C (22) -C (21) | 120.29 (16) |
| C (22) -C (23) | 1.381 (2) | C (22) -C (23) -C (24) | 120.47 (17) |
| C (23) -C (24) | 1.385 (3) | C (25) -C (24) -C (23) | 119.65 (17) |
| C (24) -C (25) | 1.380 (3) | C (24) -C (25) -C (26) | 120.56 (18) |
| C (25) -C (26) | 1.388 (2) | C (25) -C (26) -C (21) | 120.18 (16) |
| N (3) -C (4) | 1.3878 (19) | C (2) -N (3) -C (4) | 129.87 (13) |
| C (4) -N (5) | 1.2923 (19) | N (5) -C (4) -N (3) | 121.88 (13) |
| C (4) -C (41) | 1.494 (2) | N (5) -C (4) -C (41) | 125.11 (13) |
| C (41) -C (46) | 1.382 (2) | N (3) -C (4) -C (41) | 113.00 (13) |
| C (41) -C (42) | 1.396 (2) | C (46) -C (41) -C (42) | 120.06 (15) |
| C (42) -C (43) | 1.389 (2) | C (46) -C (41) -C (4) | 119.63 (14) |
| C (43) -C (44) | 1.384 (3) | C (42) -C (41) -C (4) | 120.29 (14) |
| C (44) -C (45) | 1.383 (3) | C (43) -C (42) -C (41) | 119.48 (17) |
| C (45) -C (46) | 1.391 (2) | C (44) -C (43) -C (42) | 120.26 (17) |
| N (5) -C (51) | 1.4393 (19) | C (45) -C (44) -C (43) | 120.17 (16) |
| C (51) -C (56) | 1.386 (2) | C (44) -C (45) -C (46) | 119.94 (17) |
| C (51) -C (52) | 1.390 (2) | C (41) -C (46) -C (45) | 120.07 (16) |
| C (52) -C (53) | 1.389 (2) | C (4) -N (5) -C (51) | 120.59 (13) |
| C (53) -C (54) | 1.379 (3) | C (4) -N (5) -Co | 124.70 (10) |
| C (54) -C (55) | 1.385 (3) | C (51) -N (5) -Co | 114.31 (10) |
| C (55) -C (56) | 1.397 (2) | C (56) -C (51) -C (52) | 120.54 (15) |
| N (61) -C (62) | 1.134 (2) | C (56) -C (51) -N (5) | 121.56 (14) |
| C (62) -C (63) | 1.454 (3) | C (52) -C (51) -N (5) | 117.83 (14) |
| | | C (53) -C (52) -C (51) | 119.63 (16) |
| N (1) -Co-N (5) | 91.68 (5) | C (54) -C (53) -C (52) | 120.15 (17) |
| N (1) -Co-Cl (1) | 109.87 (4) | C (53) -C (54) -C (55) | 120.34 (16) |
| N (5) -Co-Cl (1) | 115.55 (4) | C (54) -C (55) -C (56) | 119.99 (16) |
| N (1) -Co-Cl (2) | 114.59 (4) | C (51) -C (56) -C (55) | 119.33 (17) |
| N (5) -Co-Cl (2) | 109.25 (4) | N (61) -C (62) -C (63) | 179.2 (2) |

I.14 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-nickel(II)-nitrat (107)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2175 |
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₃ N ₅ Ni O ₇ |
| Formula weight | 528.16 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | monoclinic, P2 ₁ /c (No. 14) |
| Unit cell dimensions | a = 11.961(1) Å b = 9.829(1) Å β = 100.63(1)° c = 22.025(1) Å |
| Volume | 2544.9(4) Å ³ |
| Z, Calculated density | 4, 1.378 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.811 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1096 |
| Crystal size | 0.50 x 0.10 x 0.05 mm |
| Theta range for data collection | 2.28 to 28.70° |
| Limiting indices | 0 ≤ h ≤ 15, 0 ≤ k ≤ 13, -29 ≤ l ≤ 28 |
| Reflections collected / unique | 6386 / 6386 [R(int) = 0.0000] |
| Completeness to theta = 28.70 | 97.3 % |
| Max. and min. transmission | 0.9606 and 0.6871 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6386 / 2 / 311 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.080 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0582, wR ² = 0.1786 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0715, wR ² = 0.1912 |
| Largest diff. peak and hole | 1.975 and -0.852 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

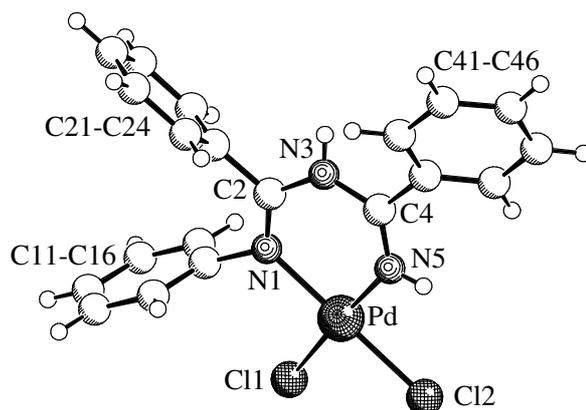
| | | | |
|------------------|------------|----------------------|------------|
| Ni-N(1) | 1.969(3) | N(1)-Ni-O(14) | 104.16(10) |
| Ni-N(5) | 2.037(2) | N(5)-Ni-O(14) | 165.02(10) |
| Ni-O(23)#1 | 2.090(2) | O(23)#1-Ni-O(14) | 89.92(10) |
| Ni-O(24) | 2.112(2) | O(24)-Ni-O(14) | 95.28(10) |
| Ni-O(13) | 2.117(2) | O(13)-Ni-O(14) | 61.19(9) |
| Ni-O(14) | 2.124(2) | O(12)-N(11)-O(13) | 122.8(3) |
| N(11)-O(12) | 1.220(4) | O(12)-N(11)-O(14) | 121.9(3) |
| N(11)-O(13) | 1.273(4) | O(13)-N(11)-O(14) | 115.4(3) |
| N(11)-O(14) | 1.282(4) | N(11)-O(13)-Ni | 92.02(18) |
| N(21)-O(22) | 1.230(3) | N(11)-O(14)-Ni | 91.41(18) |
| N(21)-O(24) | 1.263(3) | O(22)-N(21)-O(24) | 122.0(3) |
| N(21)-O(23) | 1.267(3) | O(22)-N(21)-O(23) | 119.3(3) |
| O(23)-Ni#2 | 2.090(2) | O(24)-N(21)-O(23) | 118.7(2) |
| N(1)-C(2) | 1.280(4) | N(21)-O(23)-Ni#2 | 125.71(18) |
| C(2)-N(3) | 1.382(4) | N(21)-O(24)-Ni | 120.46(18) |
| C(2)-C(21) | 1.481(4) | C(2)-N(1)-Ni | 128.6(2) |
| C(21)-C(22) | 1.395(5) | N(1)-C(2)-N(3) | 121.5(3) |
| C(21)-C(26) | 1.396(4) | N(1)-C(2)-C(21) | 122.9(3) |
| C(22)-C(23) | 1.380(5) | N(3)-C(2)-C(21) | 115.6(3) |
| C(23)-C(24) | 1.378(6) | C(22)-C(21)-C(26) | 119.6(3) |
| C(24)-C(25) | 1.373(6) | C(22)-C(21)-C(2) | 120.7(3) |
| C(25)-C(26) | 1.387(5) | C(26)-C(21)-C(2) | 119.6(3) |
| N(3)-C(4) | 1.382(4) | C(23)-C(22)-C(21) | 119.6(4) |
| C(4)-N(5) | 1.286(4) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.6(4) |
| C(4)-C(41) | 1.499(4) | C(25)-C(24)-C(23) | 120.2(3) |
| C(41)-C(42) | 1.382(5) | C(24)-C(25)-C(26) | 120.3(3) |
| C(41)-C(46) | 1.392(5) | C(25)-C(26)-C(21) | 119.7(3) |
| C(42)-C(43) | 1.401(5) | C(4)-N(3)-C(2) | 130.3(3) |
| C(43)-C(44) | 1.355(7) | N(5)-C(4)-N(3) | 123.2(3) |
| C(44)-C(45) | 1.381(7) | N(5)-C(4)-C(41) | 124.5(3) |
| C(45)-C(46) | 1.387(5) | N(3)-C(4)-C(41) | 112.3(3) |
| N(5)-C(51) | 1.436(4) | C(42)-C(41)-C(46) | 120.2(3) |
| C(51)-C(56) | 1.382(5) | C(42)-C(41)-C(4) | 121.5(3) |
| C(51)-C(52) | 1.395(4) | C(46)-C(41)-C(4) | 118.3(3) |
| C(52)-C(53) | 1.392(5) | C(41)-C(42)-C(43) | 118.7(4) |
| C(53)-C(54) | 1.380(6) | C(44)-C(43)-C(42) | 121.3(4) |
| C(54)-C(55) | 1.384(6) | C(43)-C(44)-C(45) | 120.0(4) |
| C(55)-C(56) | 1.386(5) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.1(4) |
| O(61A)-C(62A) | 1.522(13) | C(45)-C(46)-C(41) | 119.6(4) |
| C(62A)-C(63A) | 1.362(17) | C(4)-N(5)-C(51) | 119.3(2) |
| | | C(4)-N(5)-Ni | 125.0(2) |
| N(1)-Ni-N(5) | 90.69(11) | C(51)-N(5)-Ni | 115.70(19) |
| N(1)-Ni-O(23)#1 | 96.89(10) | C(56)-C(51)-C(52) | 120.1(3) |
| N(5)-Ni-O(23)#1 | 86.26(10) | C(56)-C(51)-N(5) | 119.4(3) |
| N(1)-Ni-O(24) | 90.62(10) | C(52)-C(51)-N(5) | 120.4(3) |
| N(5)-Ni-O(24) | 86.42(9) | C(53)-C(52)-C(51) | 119.5(3) |
| O(23)#1-Ni-O(24) | 169.57(8) | C(54)-C(53)-C(52) | 120.1(3) |
| N(1)-Ni-O(13) | 164.70(10) | C(53)-C(54)-C(55) | 120.2(3) |
| N(5)-Ni-O(13) | 104.15(10) | C(54)-C(55)-C(56) | 120.0(4) |
| O(23)#1-Ni-O(13) | 87.92(9) | C(51)-C(56)-C(55) | 120.1(3) |
| O(24)-Ni-O(13) | 86.67(9) | C(63A)-C(62A)-O(61A) | 111.5(12) |

I.15 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien- palladium(II)-chlorid (108)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|--|
| Identification code | WUE2122 |
| Empirical formula | C ₂₆ H ₃₁ Cl ₂ N ₅ O ₂ Pd |
| Formula weight | 622.86 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P1bar (No. 2) |
| Unit cell dimensions | a = 10.575(1) Å α = 67.62(1)°. b = 11.341(1) Å β = 82.38(1)°. c = 13.196(1) Å γ = 71.68(1)°. |
| Volume | 1389.1(2) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.489 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.892 mm ⁻¹ |
| F(000) | 636 |
| Crystal size | 0.30 x 0.25 x 0.15 mm |
| Theta range for data collection | 2.11 to 27.90°. |
| Limiting indices | -13<=h<=13, -14<=k<=14, -16<=l<=17 |
| Reflections collected / unique | 11495 / 6419 [R(int) = 0.0345] |
| Completeness to theta = 27.90 | 96.7 % |
| Max. and min. transmission | 0.8778 and 0.7756 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6419 / 0 / 335 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.044 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0291, wR ² = 0.0729 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0327, wR ² = 0.0748 |
| Largest diff. peak and hole | 0.719 and -0.843 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

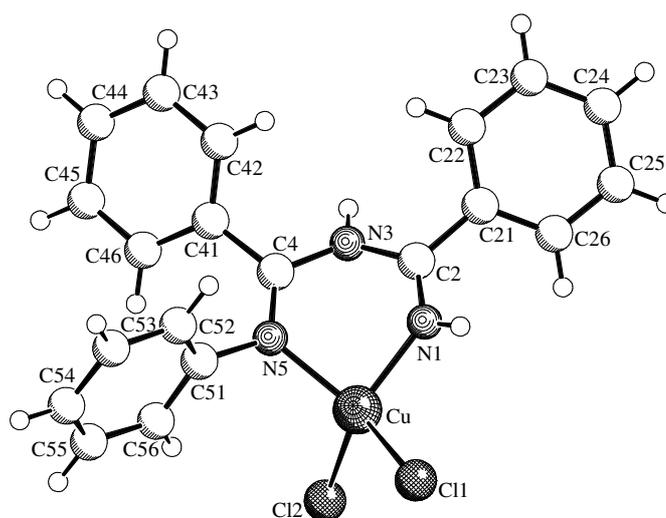
| | | | |
|----------------|------------|-------------------|------------|
| Pd-N(5) | 1.9809(18) | | |
| Pd-N(1) | 2.0421(17) | C(2)-N(1)-C(11) | 117.27(17) |
| Pd-Cl(1) | 2.2968(6) | C(2)-N(1)-Pd | 124.51(14) |
| Pd-Cl(2) | 2.3087(6) | C(11)-N(1)-Pd | 118.15(12) |
| N(1)-C(2) | 1.293(3) | C(16)-C(11)-C(12) | 120.8(2) |
| N(1)-C(11) | 1.450(3) | C(16)-C(11)-N(1) | 120.25(18) |
| C(11)-C(16) | 1.384(3) | C(12)-C(11)-N(1) | 118.92(19) |
| C(11)-C(12) | 1.389(3) | C(13)-C(12)-C(11) | 119.4(2) |
| C(12)-C(13) | 1.388(3) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.1(2) |
| C(13)-C(14) | 1.383(4) | C(15)-C(14)-C(13) | 120.1(2) |
| C(14)-C(15) | 1.381(4) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.4(2) |
| C(15)-C(16) | 1.392(3) | C(11)-C(16)-C(15) | 119.1(2) |
| C(2)-N(3) | 1.376(3) | N(1)-C(2)-N(3) | 124.41(19) |
| C(2)-C(21) | 1.494(3) | N(1)-C(2)-C(21) | 124.12(18) |
| C(21)-C(26) | 1.389(3) | N(3)-C(2)-C(21) | 111.41(17) |
| C(21)-C(22) | 1.393(3) | C(26)-C(21)-C(22) | 120.0(2) |
| C(22)-C(23) | 1.390(3) | C(26)-C(21)-C(2) | 117.95(19) |
| C(23)-C(24) | 1.373(4) | C(22)-C(21)-C(2) | 122.0(2) |
| C(24)-C(25) | 1.382(4) | C(23)-C(22)-C(21) | 119.2(2) |
| C(25)-C(26) | 1.389(3) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.8(2) |
| N(3)-C(4) | 1.368(3) | C(23)-C(24)-C(25) | 120.0(2) |
| C(4)-N(5) | 1.280(3) | C(24)-C(25)-C(26) | 120.1(2) |
| C(4)-C(41) | 1.488(3) | C(21)-C(26)-C(25) | 119.8(2) |
| C(41)-C(46) | 1.392(3) | C(4)-N(3)-C(2) | 129.36(18) |
| C(41)-C(42) | 1.402(3) | N(5)-C(4)-N(3) | 121.49(19) |
| C(42)-C(43) | 1.385(3) | N(5)-C(4)-C(41) | 123.27(19) |
| C(43)-C(44) | 1.374(4) | N(3)-C(4)-C(41) | 115.22(18) |
| C(44)-C(45) | 1.386(5) | C(46)-C(41)-C(42) | 119.8(2) |
| C(45)-C(46) | 1.386(3) | C(46)-C(41)-C(4) | 119.7(2) |
| O(61)-C(62) | 1.231(4) | C(42)-C(41)-C(4) | 120.5(2) |
| C(62)-N(63) | 1.314(4) | C(43)-C(42)-C(41) | 119.8(2) |
| N(63)-C(65) | 1.438(4) | C(44)-C(43)-C(42) | 120.2(3) |
| N(63)-C(64) | 1.449(4) | C(43)-C(44)-C(45) | 120.3(2) |
| O(71)-C(72) | 1.230(3) | C(46)-C(45)-C(44) | 120.4(3) |
| C(72)-N(73) | 1.329(3) | C(45)-C(46)-C(41) | 119.5(2) |
| N(73)-C(74) | 1.455(5) | C(4)-N(5)-Pd | 129.17(15) |
| N(73)-C(75) | 1.462(5) | O(61)-C(62)-N(63) | 125.2(3) |
| | | C(62)-N(63)-C(65) | 119.7(3) |
| N(5)-Pd-N(1) | 89.49(7) | C(62)-N(63)-C(64) | 122.1(3) |
| N(5)-Pd-Cl(1) | 176.96(6) | C(65)-N(63)-C(64) | 118.2(3) |
| N(1)-Pd-Cl(1) | 93.51(5) | O(71)-C(72)-N(73) | 125.5(3) |
| N(5)-Pd-Cl(2) | 87.70(6) | C(72)-N(73)-C(74) | 120.4(3) |
| N(1)-Pd-Cl(2) | 175.85(5) | C(72)-N(73)-C(75) | 120.4(3) |
| Cl(1)-Pd-Cl(2) | 89.33(2) | C(74)-N(73)-C(75) | 119.2(3) |

I.16 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-kupfer(II)-chlorid (109)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|-----------------------------------|--|
| Identification code | WUE2037 |
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₃ Cl ₂ Cu N ₃ O |
| Formula weight | 479.87 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P-1 (No.2) |
| Unit cell dimensions | a = 9.562(1) Å α = 76.21(1)°. b = 10.099(1) Å β = 78.15(1)°. c = 11.909(1) Å γ = 83.05(1)°. |
| Volume | 1089.92(18) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.462 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.265 mm ⁻¹ |
| F(000) | 494 |
| Crystal size | 0.25 x 0.10 x 0.05 mm |
| Theta range for data collection | 1.79 to 27.96°. |
| Limiting indices | -12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 12 |
| Reflections collected / unique | 11413 / 5134 [R(int) = 0.0433] |
| Completeness to theta = 27.96 | 98.0 % |
| Max. and min. transmission | 0.9394 and 0.7427 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5134 / 0 / 272 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.025 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0412, wR2 = 0.0845 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0657, wR2 = 0.0937 |
| Largest diff. peak and hole | 0.357 and -0.512 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

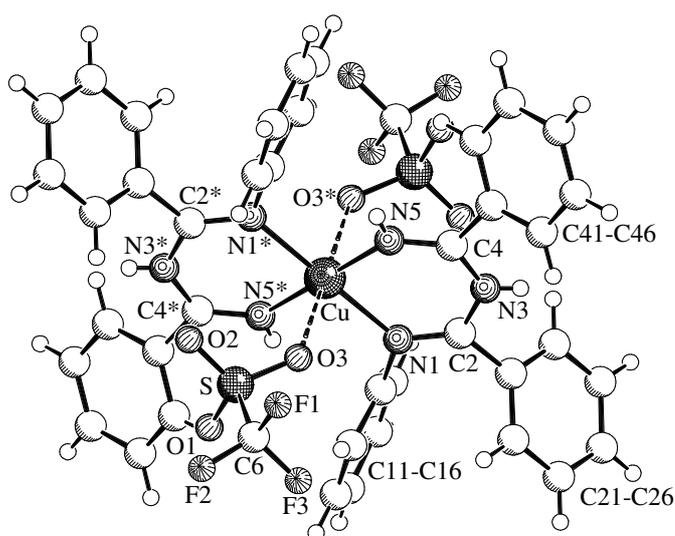
| | | | |
|---------------|-----------|-------------------|------------|
| Cu-N(1) | 1.928(2) | Cl(2)-Cu-Cl(1) | 100.21(3) |
| Cu-N(5) | 1.986(2) | C(2)-N(1)-Cu | 124.8(2) |
| Cu-Cl(2) | 2.2281(8) | N(1)-C(2)-N(3) | 121.2(2) |
| Cu-Cl(1) | 2.2290(8) | N(1)-C(2)-C(21) | 122.4(2) |
| N(1)-C(2) | 1.287(3) | N(3)-C(2)-C(21) | 116.4(2) |
| C(2)-N(3) | 1.372(3) | C(26)-C(21)-C(22) | 120.1(2) |
| C(2)-C(21) | 1.485(3) | C(26)-C(21)-C(2) | 118.8(2) |
| C(21)-C(26) | 1.382(4) | C(22)-C(21)-C(2) | 121.1(2) |
| C(21)-C(22) | 1.398(3) | C(23)-C(22)-C(21) | 118.8(3) |
| C(22)-C(23) | 1.389(4) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.4(2) |
| C(23)-C(24) | 1.377(4) | C(25)-C(24)-C(23) | 120.8(3) |
| C(24)-C(25) | 1.382(4) | C(24)-C(25)-C(26) | 119.2(3) |
| C(25)-C(26) | 1.381(4) | C(25)-C(26)-C(21) | 120.6(2) |
| N(3)-C(4) | 1.386(3) | C(2)-N(3)-C(4) | 126.5(2) |
| C(4)-N(5) | 1.298(3) | N(5)-C(4)-N(3) | 119.9(2) |
| C(4)-C(41) | 1.487(3) | N(5)-C(4)-C(41) | 126.2(2) |
| C(41)-C(46) | 1.397(4) | N(3)-C(4)-C(41) | 113.86(19) |
| C(41)-C(42) | 1.399(3) | C(46)-C(41)-C(42) | 119.8(2) |
| C(42)-C(43) | 1.388(4) | C(46)-C(41)-C(4) | 120.9(2) |
| C(43)-C(44) | 1.376(5) | C(42)-C(41)-C(4) | 119.2(2) |
| C(44)-C(45) | 1.381(4) | C(43)-C(42)-C(41) | 119.6(3) |
| C(45)-C(46) | 1.385(4) | C(44)-C(43)-C(42) | 120.3(3) |
| N(5)-C(51) | 1.444(3) | C(43)-C(44)-C(45) | 120.4(3) |
| C(51)-C(52) | 1.375(4) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.4(3) |
| C(51)-C(56) | 1.390(4) | C(45)-C(46)-C(41) | 119.5(2) |
| C(52)-C(53) | 1.388(4) | C(4)-N(5)-C(51) | 120.3(2) |
| C(53)-C(54) | 1.382(5) | C(4)-N(5)-Cu | 124.97(17) |
| C(54)-C(55) | 1.367(5) | C(51)-N(5)-Cu | 114.24(14) |
| C(55)-C(56) | 1.385(4) | C(52)-C(51)-C(56) | 120.5(3) |
| O(61)-C(62) | 1.444(4) | C(52)-C(51)-N(5) | 119.0(2) |
| C(62)-C(63) | 1.379(6) | C(56)-C(51)-N(5) | 120.4(2) |
| | | C(51)-C(52)-C(53) | 119.9(3) |
| N(1)-Cu-N(5) | 87.90(9) | C(54)-C(53)-C(52) | 119.7(3) |
| N(1)-Cu-Cl(2) | 138.42(8) | C(55)-C(54)-C(53) | 120.1(3) |
| N(5)-Cu-Cl(2) | 99.28(7) | C(54)-C(55)-C(56) | 121.0(3) |
| N(1)-Cu-Cl(1) | 97.87(8) | C(55)-C(56)-C(51) | 118.8(3) |
| N(5)-Cu-Cl(1) | 142.89(7) | C(63)-C(62)-O(61) | 114.3(4) |

I.17 Bis(1,2,4-triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien)-kupfer(II)-triflat (110)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|--|
| Identification code | WUE2018 |
| Empirical formula | C ₅₀ H ₅₄ Cu F ₆ N ₆ O ₈ S ₂ |
| Formula weight | 1108.65 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P1bar (No. 2) |
| Unit cell dimensions | a = 10.607(1) Å α = 99.27(1)°. b = 11.703(1) Å β = 108.30(1)°. c = 12.758(1) Å γ = 113.76(1)°. |
| Volume | 1298.60(19) Å ³ |
| Z, Calculated density | 1, 1.418 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 0.581 mm ⁻¹ |
| F(000) | 575 |
| Crystal size | 0.35 x 0.30 x 0.25 mm |
| Theta range for data collection | 1.78 to 28.73°. |
| Limiting indices | -13<=h<=14, -15<=k<=15, -13<=l<=16 |
| Reflections collected / unique | 9438 / 6383 [R(int) = 0.0252] |
| Completeness to theta = 28.73 | 94.7 % |
| Max. and min. transmission | 0.8684 and 0.8226 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 6383 / 0 / 341 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.010 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0480, wR ² = 0.1312 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0577, wR ² = 0.1394 |
| Largest diff. peak and hole | 1.046 and -0.471 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

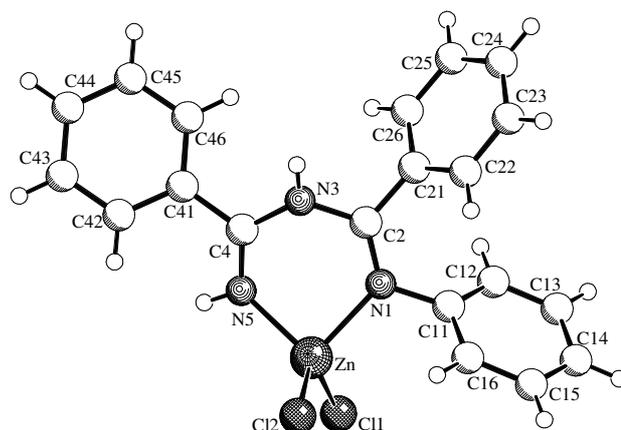
| | | | |
|------------------|------------|-------------------|------------|
| Cu-N(5) | 1.9466(18) | C(11)-N(1)-Cu | 117.24(13) |
| Cu-N(5)#1 | 1.9466(18) | C(12)-C(11)-C(16) | 121.0(2) |
| Cu-N(1) | 2.0613(17) | C(12)-C(11)-N(1) | 120.1(2) |
| Cu-N(1)#1 | 2.0613(17) | C(16)-C(11)-N(1) | 118.8(2) |
| N(1)-C(2) | 1.291(3) | C(11)-C(12)-C(13) | 118.9(3) |
| N(1)-C(11) | 1.441(3) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.3(3) |
| C(11)-C(12) | 1.385(3) | C(15)-C(14)-C(13) | 120.1(2) |
| C(11)-C(16) | 1.391(3) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.7(3) |
| C(12)-C(13) | 1.398(4) | C(15)-C(16)-C(11) | 119.0(3) |
| C(13)-C(14) | 1.386(5) | N(1)-C(2)-N(3) | 123.29(18) |
| C(14)-C(15) | 1.375(5) | N(1)-C(2)-C(21) | 123.31(18) |
| C(15)-C(16) | 1.388(4) | N(3)-C(2)-C(21) | 113.39(17) |
| C(2)-N(3) | 1.376(3) | C(26)-C(21)-C(22) | 120.4(2) |
| C(2)-C(21) | 1.499(3) | C(26)-C(21)-C(2) | 119.04(19) |
| C(21)-C(26) | 1.389(3) | C(22)-C(21)-C(2) | 120.57(19) |
| C(21)-C(22) | 1.391(3) | C(21)-C(22)-C(23) | 119.4(2) |
| C(22)-C(23) | 1.393(3) | C(24)-C(23)-C(22) | 120.3(2) |
| C(23)-C(24) | 1.381(4) | C(23)-C(24)-C(25) | 120.4(2) |
| C(24)-C(25) | 1.378(4) | C(24)-C(25)-C(26) | 120.0(2) |
| C(25)-C(26) | 1.397(3) | C(21)-C(26)-C(25) | 119.5(2) |
| N(3)-C(4) | 1.371(3) | C(4)-N(3)-C(2) | 127.62(18) |
| C(4)-N(5) | 1.286(3) | N(5)-C(4)-N(3) | 121.45(19) |
| C(4)-C(41) | 1.485(3) | N(5)-C(4)-C(41) | 121.99(18) |
| C(41)-C(42) | 1.390(3) | N(3)-C(4)-C(41) | 116.56(17) |
| C(41)-C(46) | 1.394(3) | C(42)-C(41)-C(46) | 119.7(2) |
| C(42)-C(43) | 1.387(4) | C(42)-C(41)-C(4) | 118.9(2) |
| C(43)-C(44) | 1.387(4) | C(46)-C(41)-C(4) | 121.32(19) |
| C(44)-C(45) | 1.378(4) | C(43)-C(42)-C(41) | 120.1(2) |
| C(45)-C(46) | 1.390(3) | C(42)-C(43)-C(44) | 119.8(3) |
| S-O(2) | 1.427(2) | C(45)-C(44)-C(43) | 120.6(2) |
| S-O(1) | 1.426(2) | C(44)-C(45)-C(46) | 119.8(2) |
| S-O(3) | 1.4389(18) | C(45)-C(46)-C(41) | 120.0(2) |
| S-C(6) | 1.812(3) | C(4)-N(5)-Cu | 132.43(15) |
| C(6)-F(2) | 1.314(3) | O(2)-S-O(1) | 114.06(17) |
| C(6)-F(1) | 1.313(4) | O(2)-S-O(3) | 114.96(13) |
| C(6)-F(3) | 1.325(4) | O(1)-S-O(3) | 115.20(15) |
| O(71)-C(74) | 1.400(4) | O(2)-S-C(6) | 104.60(15) |
| O(71)-C(72) | 1.478(4) | O(1)-S-C(6) | 103.33(16) |
| C(72)-C(73) | 1.427(5) | O(3)-S-C(6) | 102.51(12) |
| C(74)-C(75) | 1.445(6) | F(2)-C(6)-F(1) | 108.1(3) |
| | | F(2)-C(6)-F(3) | 107.2(3) |
| N(5)-Cu-N(5)#1 | 180.00(6) | F(1)-C(6)-F(3) | 105.8(3) |
| N(5)-Cu-N(1) | 86.36(7) | F(2)-C(6)-S | 112.0(2) |
| N(5)#1-Cu-N(1) | 93.64(7) | F(1)-C(6)-S | 111.8(2) |
| N(5)-Cu-N(1)#1 | 93.64(7) | F(3)-C(6)-S | 111.6(2) |
| N(5)#1-Cu-N(1)#1 | 86.36(7) | C(74)-O(71)-C(72) | 111.3(3) |
| N(1)-Cu-N(1)#1 | 180.00(10) | C(73)-C(72)-O(71) | 110.7(3) |
| C(2)-N(1)-C(11) | 115.27(17) | O(71)-C(74)-C(75) | 106.1(3) |
| C(2)-N(1)-Cu | 126.90(14) | | |

I.18 1,2,4-Triphenyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien-zink(II)-chlorid (111)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|------------------------------------|---|
| Identification code | WUE2096 |
| Empirical formula | C ₂₀ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ Zn |
| Formula weight | 435.64 |
| Temperature | 198(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system, space group | triclinic, P-1 (No.2) |
| Unit cell dimensions | a = 9.884(1) Å α = 110.13(1)°. b = 10.390(1) Å β = 98.74(1)°. c = 11.032(1) Å γ = 107.80(1)°. |
| Volume | 969.99(16) Å ³ |
| Z, Calculated density | 2, 1.492 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 1.550 mm ⁻¹ |
| F(000) | 444 |
| Crystal size | 0.50 x 0.35 x 0.20 mm |
| Theta range for data collection | 2.34 to 28.39°. |
| Limiting indices | -13<=h<=13, -13<=k<=13, -14<=l<=14 |
| Reflections collected / unique | 7412 / 4720 [R(int) = 0.0161] |
| Completeness to theta = 28.39 | 97.3 % |
| Max. and min. transmission | 0.7469 and 0.5113 |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 4720 / 0 / 241 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.011 |
| Final R indices [I>2 σ (I)] | R1 = 0.0237, wR ² = 0.0611 |
| R indices (all data) | R1 = 0.0263, wR ² = 0.0629 |
| Largest diff. peak and hole | 0.325 and -0.403 eÅ ⁻³ |

Abbildung mit Atombezeichnungen



Bindungslängen (in Å) und Winkel (in °)

| | | | |
|----------------|--------------|-------------------|-------------|
| Zn-N(5) | 1.9818 (12) | C(2)-N(1)-C(11) | 122.04 (12) |
| Zn-N(1) | 2.0615 (12) | C(2)-N(1)-Zn | 124.06 (9) |
| Zn-Cl(1) | 2.2221 (4) | C(11)-N(1)-Zn | 113.63 (8) |
| Zn-Cl(2) | 2.2394 (5) | C(12)-C(11)-C(16) | 119.87 (13) |
| N(1)-C(2) | 1.2935 (17) | C(12)-C(11)-N(1) | 123.07 (13) |
| N(1)-C(11) | 1.4378 (17) | C(16)-C(11)-N(1) | 116.93 (12) |
| C(11)-C(12) | 1.389 (2) | C(11)-C(12)-C(13) | 119.66 (14) |
| C(11)-C(16) | 1.389 (2) | C(14)-C(13)-C(12) | 120.42 (15) |
| C(12)-C(13) | 1.390 (2) | C(15)-C(14)-C(13) | 119.87 (14) |
| C(13)-C(14) | 1.385 (2) | C(14)-C(15)-C(16) | 120.05 (14) |
| C(14)-C(15) | 1.383 (2) | C(11)-C(16)-C(15) | 120.12 (14) |
| C(15)-C(16) | 1.389 (2) | N(1)-C(2)-N(3) | 121.88 (12) |
| C(2)-N(3) | 1.3903 (18) | N(1)-C(2)-C(21) | 125.89 (12) |
| C(2)-C(21) | 1.4877 (18) | N(3)-C(2)-C(21) | 112.23 (11) |
| C(21)-C(22) | 1.388 (2) | C(22)-C(21)-C(26) | 119.84 (15) |
| C(21)-C(26) | 1.389 (2) | C(22)-C(21)-C(2) | 120.84 (14) |
| C(22)-C(23) | 1.386 (3) | C(26)-C(21)-C(2) | 119.31 (13) |
| C(23)-C(24) | 1.369 (4) | C(23)-C(22)-C(21) | 119.21 (19) |
| C(24)-C(25) | 1.378 (4) | C(24)-C(23)-C(22) | 121.1 (2) |
| C(25)-C(26) | 1.393 (3) | C(23)-C(24)-C(25) | 120.11 (18) |
| N(3)-C(4) | 1.3816 (18) | C(24)-C(25)-C(26) | 119.7 (2) |
| C(4)-N(5) | 1.2856 (18) | C(21)-C(26)-C(25) | 119.99 (19) |
| C(4)-C(41) | 1.4866 (18) | C(4)-N(3)-C(2) | 130.92 (12) |
| C(41)-C(42) | 1.3992 (19) | N(5)-C(4)-N(3) | 120.93 (12) |
| C(41)-C(46) | 1.4009 (19) | N(5)-C(4)-C(41) | 123.24 (12) |
| C(42)-C(43) | 1.387 (2) | N(3)-C(4)-C(41) | 115.83 (11) |
| C(43)-C(44) | 1.388 (2) | C(42)-C(41)-C(46) | 118.83 (12) |
| C(44)-C(45) | 1.386 (2) | C(42)-C(41)-C(4) | 119.15 (12) |
| C(45)-C(46) | 1.388 (2) | C(46)-C(41)-C(4) | 122.02 (12) |
| | | C(43)-C(42)-C(41) | 120.62 (13) |
| N(5)-Zn-N(1) | 90.48 (5) | C(42)-C(43)-C(44) | 120.06 (14) |
| N(5)-Zn-Cl(1) | 112.90 (4) | C(45)-C(44)-C(43) | 119.90 (13) |
| N(1)-Zn-Cl(1) | 109.12 (4) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.42 (14) |
| N(5)-Zn-Cl(2) | 114.23 (4) | C(45)-C(46)-C(41) | 120.16 (14) |
| N(1)-Zn-Cl(2) | 109.73 (4) | C(4)-N(5)-Zn | 127.02 (10) |
| Cl(1)-Zn-Cl(2) | 117.030 (16) | | |

J. Literaturverzeichnis

- [1] a) C. Kröhnke, G. Wegner in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, (H. Bartl, J. Falbe, Hrsg.), 4. Aufl., Band E20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**, S. 1319-1364; b) G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 685-686; c) C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 407-417; d) M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, S. 26-29.
- [2] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642-2648; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649-2659; c) A. H. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660-2682.
- [3] R. C. Schulz in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, (H. Bartl, J. Falbe, Hrsg.), 4. Aufl., Band E20, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**, S. 445-447.
- [4] P. Luthardt, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1705-1710.
- [5] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2386-2389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2337.
- [6] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2467-2476.
- [7] a) M. Buhmann, *Dissertation*, Universität Münster, **1992**; b) A. Beckmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5481-5484; c) N. C. Aust, R. Fröhlich, J. Hecht, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1593-1602; d) E. Marihart, *Dissertation*, Universität Münster, geplant **2004**.
- [8] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York, London, **1976**.
- [9] A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 1. Aufl., Wiley & Sons, New York, London, **1966**.
- [10] G. Wolf, *Dissertation*, Universität Nürnberg, **1988**.
- [11] a) J. K. Eberhardt, *Dissertation*, Universität Münster, **2002**; b) J. K. Eberhardt, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6690-6694.
- [12] J. A. Elvidge, N. R. Barot, *The Chemistry of double-bonded Functional Groups*, (S. Patai, Hrsg.), Suppl. A, Band 13, Wiley & Sons, New York, **1977**, 1167-1249.
- [13] H. Ley, F. Müller, *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 2950-2958.
- [14] F. C. Cooper, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1951**, 391-404.
- [15] D. A. Peak, *J. Chem. Soc.* **1952**, 215-226.
- [16] H. J. Breslin, M. J. Kukla, R. W. Tuman, M. C. Rebarchak, C. R. Bowden, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 1597-1603.
- [17] A. Piotrowski, A. Kunicki, S. Pasynekiewicz, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 105-112.
- [18] A. Guzmán, M. Romero, F. X. Talamás, R. Villana, R. Greenhouse, H. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2470-2483.
- [19] H. McNab, M. E.-A. Murray, *ARKIVOC* **2002**, (iii), 95-102.
- [20] Y. Miura, A. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3950-3954.
- [21] a) M. Boeger, O. Kristiansen, E. Beriger, J. Drabek, D. Duerr, K. Rufenacht., *Ger. Offen.* **1979**, DE 78-2829357, CAN 90:151843; b) M. J. Degeeter, U.S. **1982**,

- US 81-270071, CAN 98:52443; c) M. R. G. Leeming, A. B. Penrose, *Ger. Offen.* **1977**, DE 77-2717280, CAN 88:121227.
- [22] S. W. Breuer, R. W. H. Small, *Acta Cryst. Sect. C* **1991**, *47*, 871-872.
- [23] A. R. Siedle, R. J. Webb, F. E. Behr, R. A. Newmark, D. A. Weil, K. Erickson, R. Naujok, M. Brostrom, M. Mueller, S.-H. Chou, V. G. Young Jr., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 932-934.
- [24] M. M. Turnbull, M. Y. Wei, R. D. Willett, *J. Coord. Chem.* **1995**, *35*, 11-17.
- [25] T. Kajiwara, A. Kamiyama, T. Ito, *Chem. Commun.* **2002**, 1256-1257.
- [26] J. Barker, M. Kilner, M. M. Mahmoud, S. C. Wallwork, *J. Org. Chem. Dalton Trans.* **1989**, 837-841.
- [27] R. Norrestam, *Acta Cryst. Sect. C* **1984**, *40*, 955-957.
- [28] Th. Völker, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 379-384.
- [29] G. Grundmann in Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, (J. Falbe, Hrsg.), 4. Aufl., Band E5, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, 1548-1551.
- [30] a) D. Wöhrle, *Adv. Polym. Sci.* **1972**, *10*, 35-107; b) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1751-1760.
- [31] D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1969-1970.
- [32] a) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1972**, *160*, 83-97; b) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 87-99.
- [33] a) W. M. Boesveld, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Chem. Commun.* **1997**, 2091-2092; b) W. M. Boesveld, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4041-4046.
- [34] W. M. Boesveld, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 228-230.
- [35] N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3602-3608.
- [36] V. Yu. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802.
- [37] K. Tonan, S. Ikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6960-6965.
- [38] L. Goodman, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4788-4792.
- [39] a) R. Bonnet, *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, (S. Patai, Hrsg.), Interscience Publishers, London **1970**, S. 597-662; b) W. Kantlehner, *Comprehensive Organic Chemistry*, (B. M. Trost, I. Fleming Hrsg.), Band 6, Peramon Press, Oxford, **1991**, S. 485-599.
- [40] A. B. Charette, P. Chua, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1677-1680.
- [41] A. R. Katritzky, T.-B. Huang, M. V. Vornokov, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1043-1045.
- [42] B. I. No, E. V. Shishkin, T. V. Penskaya, V. E. Shishkin, *J. Org. Chem. USSR* **1996**, *32*, 1110.
- [43] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [44] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography*, Vol. C, (A. J. C. Wilson, Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1995**, S. 685-706.
- [45] P. Luthardt, *Dissertation* Universität Münster **1989**.
- [46] A. L. Weis, in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, (A. R. Katritzky, Hrsg.), Band 38, Academic Press, Inc., London **1985**, S. 91-103.
- [47] E. Rossi, G. Abbiati, D. Nava, *Heterocycles* **1999**, *51*, 1401-1407.
- [48] K. Maeda, N. Kihara, N. Ishimura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 887-889.
- [49] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York **1992**.

- [50] a) R. E. Valters, W. Flitsch, *Ring-Chain Tautomerism*, (A. R. Katritzky, Hrsg.), Plenum Press, New York, **1985**; b) R. E. Valters, F. Fülöp, D. Korbonits, *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1995**, *64*, 251-321; c) R. E. Valters, F. Fülöp, D. Korbonits, *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1996**, *66*, 1-71; d) L. Lazar, F. Fülöp, *Europ. J. Org. Chem.* **2003**, 3025-3042; e) R. Escalé, J. Verducci, *Bull. Chim. France* **1974**, 1203-1206.
- [51] M. Buhmann, M. H. Möller, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 957-967.
- [52] a) O. Maier, *Dissertation* Universität Münster **1999**; b) O. Maier, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 83-92.
- [53] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788-789.
- [54] L. Citerio, M. L. Saccarello, R. Stradi, B. Gioia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 722-727.
- [55] F. Bondavalli, O. Bruno, P. Schenone, W. Filippelli, S. Russo, E. Marmo, *Il Farmaco, Ed. Sc.* **1987**, *42*, 335-340; F. Bondavalli, O. Bruno, E. Mariani, P. Schenone, M. Lisa, V. Susanna, S. Maione, E. Marmo, *Il Farmaco, Ed. Sc.* **1987**, *42*, 941-946.
- [56] S.-O. Chua, M. J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 546-552.
- [57] a) R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 346-351; b) A. W. Titherley, E. Worrall, *J. Chem. Soc.* **1910**, *97*, 839-841.
- [58] P. Eitner, *Chem. Ber.* **1892**, *25*, 461-472.
- [59] C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Fröhlich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmäzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1198-1208.
- [60] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 334-345.
- [61] a) W. Schroth, H. Kluge, *Z. Chem.* **1986**, *26*, 94-95; b) C. Möllers, *Diplomarbeit* Universität Münster **1996**.
- [62] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [63] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209-264.
- [64] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095-9102.
- [65] L. A. Curtis, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764-7776.
- [66] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [67] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [68] J. J. P. Stewart, *MOPAC 93*, Fujitsu Ltd., Tokyo, **1993**.
- [69] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- [70] N. Aust, *Dissertation* Universität Münster **1995**.

- [71] J. K. Eberhardt, R. Fröhlich, S. Venne-Dunker, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1739-1743.
- [72] a) N. C. Aust, A. Beckmann, R. Deters, R. Krämer, L. Terfloth, S. Warzeska, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1189-1192; b) H. Behrens, *Dissertation* Universität Münster, geplant 2004.
- [73] F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. H. Matonic, X. Wang, C. A. Murillo, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1177-1191.
- [74] P. Vossmann, *Dissertation*, Universität Münster **1999**.
- [75] V. L. Dubina, L. N. Shchebitchenko, I. Yu. Kozak, N. V. Dubina, *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *22*, 2323-2328.
- [76] D. A. Kerr, D. A. Wilson, *J. Chem. Soc. C.* **1970**, 1718-1725.
- [77] P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 862-872.
- [78] T. A. Mulhern, M. Davis, J. T. Krikke, J. A. Thomas, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5537-5540.
- [79] J. R. Norell, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1611-1618.
- [80] G. T. Tissue, S. Linke, W. Lwowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6303-6307.
- [81] N. De Kimpe, P. Sulmon, L. Moëns, N. Schamp, J.-P. Declerq, M. Van Meerssche, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3839-3848.
- [82] R. A. Abramovitch, R. B. Rogers, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1802-1807.
- [83] A. F. Hegarty, J. D. Cronin, F. L. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1975**, 429-435.
- [84] D. Hellwinkel, F. Laemmerzahl, G. Hofmann, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3375-3405.
- [85] F. Cramer, K. Baer, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1231-1236.
- [86] I. Ugi et al, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 126-135.
- [87] M. Jautelat, K. Ley, *Ger. Offen.* **1973** DE 22211771, CAN 80:36883.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das freundschaftliche Arbeitsklima sowie die stets gute Zusammenarbeit. Besonders dankbar bin ich Henrik Behrens, Jürgen Dieker und Dr. Nils Habersaat, die mich in zahlreichen Hinsichten engagiert unterstützt haben - beispielsweise durch die gewissenhafte und zügige Durchsicht des Manuskriptes dieser Arbeit oder hilfreiche Tips bei der Durchführung der quantenmechanischen Berechnungen. Meinem Laborkollegen Dr. Klaus Gerdes danke ich, weil er durch seine offene, ausgeglichene Art sowie sein stetes Interesse in großem Maße zur Freude an der praktischen Arbeit beigetragen hat. Bei Edgar Marihart bedanke ich mich für die Durchführung der NMR-Experimente.

Außerdem spreche ich den Angehörigen der Fachabteilungen des Institutes für ihre tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft meinen Dank aus. Besonders erwähnen möchte ich Dr. Roland Fröhlich und Birgit Wibbeling aus der Röntgenstrukturanalyse sowie Dr. Klaus Bergander und Karin Voß aus der NMR-Abteilung.

Meinen Freunden und Freundinnen - besonders Gesa Krämer, Judith Kowol, Maria Pipke, Tina Schulte, Nadine Brechmann und Sebastian Friedrich - danke ich für ihr Verständnis, ihr geduldiges Zuhören sowie ihre aufmunternden Worte.

Mein spezieller Dank gilt meinen Eltern, die mich auf meinem Weg begleiten, unterstützen und fördern.