

Organische Chemie

**Elektrocyclisierungsreaktionen von Diaza-heptatrienyl- und
benzannelierten Aza-heptatrienylmetall-Verbindungen
Synthese hochfunktionalisierter Imidazole und Benzazepine**

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

vorgelegt von
Klaus Gerdes
aus Haltern

-Münster 2003-

Dekan: Prof. Dr. J. Leker

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

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. Haufe

Tag der mündlichen Prüfungen: 20./ 21./ 22. 10. 2003

Tag der Promotion: 22.10. 2003

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 1998 bis November 2002 im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Ernst-Ulrich Würthwein danke ich sehr herzlich für die interessante Themenstellung die freundliche Unterstützung sowie die geduldige und hilfreiche Gesprächsbereitschaft.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung und Problemstellung	1
B	Literaturübersicht.....	4
B.1	Elektrocyclisierungsreaktionen von Polyenyl- und Heteropolyenyl-anionen	4
B.2	Cyclisierungen annelierter Heteropolymere	8
B.3	Imidazole	10
B.3.1	Allgemeine Bedeutung der Imidazole	10
B.3.2	4,5-Dihydroimidazole.....	10
B.4	Benzazepine.....	13
B.4.1	Allgemeine Bedeutung der Benzazepine.....	13
B.4.2	4,5-Dihydro-2-benzazepine	13
B.4.3	1,4-Benzodiazepine	15
C	Quantenmechanische Berechnungen	17
C.1	Vorbemerkungen	17
C.2	Aza-heptatrienylanionen.....	18
C.3	Diaza-heptatrienylanionen.....	20
C.3.1	2,4-Diaza-heptatrienyllithium.....	21
C.3.1.1	Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen	24
C.3.2	Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen	28
C.3.2.1	1,7-Elektrocyclisierung des 3- <i>t</i> -Butyl-1-phenyl-2,4-diaza-heptatrienyl- lithiums 101	30
C.3.3	Zusammenfassung	31
C.4	Benzannelierte Mono- und Diaza-heptatrienylanionen.....	32
C.4.1	Vorbemerkungen	32
C.4.2	2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	33
C.4.2.1	1,7-Elektrocyclisierung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	35
C.4.2.2	1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums 114	38
C.4.3	Benzannelierte 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	39
C.4.3.1	1,7-Elektrocyclisierung der 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	41
C.4.3.2	1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums	43
C.4.4	4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen	45
C.5	Zusammenfassung	47

C.6	NMR-Shift-Berechnungen	48
C.6.1	NMR-Shift-Berechnungen der Verbindungen 114 und 115	49

D Allgemeiner Teil..... 53

D.1	2,4-Diaza-heptatrienyllithium-Verbindungen	53
D.1.1	Vorbemerkungen	53
D.1.2	Synthese der 2,4-Diaza-hepta-1,3,6-triene	54
D.1.2.1	Synthese der 3- <i>tert</i> -Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene	55
D.1.2.2	Spektroskopie der 3- <i>tert</i> -Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 144	58
D.1.2.3	Kristallstruktur des 3- <i>tert</i> -Butyl-1-(4-Methoxyphenyl)-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens 144c	60
D.1.3	Synthese der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene.....	62
D.1.3.1	Synthese der Vorstufen.....	62
D.1.3.2	Umsetzung der <i>N</i> -Allylamidine mit Benzaldehyden.....	63
D.1.3.3	Spektroskopie der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149	64
D.1.4	Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene.....	65
D.1.4.1	Vorbemerkungen	65
D.1.4.2	Metallierung der 2,4-Diaza-heptatriene 144 und 149 mit LDA	66
D.1.4.3	Metallierung der 3- <i>tert</i> -Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 144	66
D.1.4.4	Umsetzung der Dihydroimidazolyanionen 154 mit Elektrophilen.....	68
D.1.4.5	Spektroskopie der 4,5-Dihydroimidazole 155,156	70
D.1.4.6	Metallierung der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149	73
D.1.4.7	Umsetzung der Dihydroimidazolyanionen 157 mit Elektrophilen.....	74
D.1.4.8	Spektroskopie der 4,5-Dihydroimidazole 158	75
D.1.4.9	Tiefemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	75
D.1.5	Stereochemischer Verlauf der 1,5-Electrocyclisierung.....	76
D.1.5.1	Vorbemerkungen	76
D.2	Zusammenfassung	79
D.3	2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	80
D.3.1	Vorbemerkungen	80
D.3.2	Synthese der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen.....	81
D.3.2.1	Synthesestrategie	81
D.3.2.2	Synthese der Vorstufen.....	82
D.3.3	Spektroskopie der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177	86

D.3.4	Deprotonierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177	88
D.3.4.1	Vorbemerkungen	88
D.3.4.2	Umsetzung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177 mit LDA	89
D.3.5	Umsetzung der 2-Benzazepinlithiumverbindungen 185 mit Elektrophilen	91
D.3.5.1	Vorbemerkungen	91
D.3.5.2	Umsetzung von 185 a-d mit NaHCO ₃ -Lösung	91
D.3.5.3	Umsetzung von 185 mit Organohalogeniden	102
D.3.6	Tiefemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen	111
D.3.6.1	Vorbemerkungen	111
D.3.6.2	2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium 183b	111
D.4	4-Aza-6,7-benzo-1,4,6,8-nonatetraenylanionen	118
D.4.1	Vorbemerkungen	118
D.4.2	Synthese der 4-Aza-6,7-benzo-1,4,6,8-tetraene 189	118
D.4.2.1	Röntgenkristallstruktur des 4-Aza-9-phenyl-6,7-benzo-heptatriens 189c ..	119
D.4.2.2	Spektroskopie der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene 189	120
D.4.3	Deprotonierung der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene 189 mit LDA	121
D.4.4	Umsetzung mit Alkylhalogeniden	122
D.4.4.1	Spektroskopie der 4,5-Alkyl-3-vinyl-4,5-dihydro-2-benzazepine 193	123
D.5	2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen	126
D.5.1	Vorbemerkungen	126
D.5.2	Synthese von 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatrienen	126
D.5.2.1	Vorbemerkungen	126
D.5.2.2	Synthese der 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatriene	127
D.5.3	Spektroskopie der 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatriene 199	128
D.5.4	Deprotonierung von 199a mit LiTMP	129
D.5.5	Umsetzung von 200a mit Wasser	130
D.5.5.1	Spektroskopie von 201	130
D.5.6	Umsetzung von 200a mit Säurechloriden und Alkylhalogeniden.....	131
D.5.7	Umsetzungen der 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatriene 199 mit verschiedenen Basen	132
D.5.7.1	Umsetzung von 199a mit LDA	132

D.5.7.2	Umsetzung von 199a mit tert.-Butyllithium	132
D.5.8	Versuch der Darstellung von 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,5-heptatrienen.....	133
E	Zusammenfassung.....	135
F	Experimenteller Teil	143
F.1	Allgemeines	143
F.1.1	Allgemeine Verfahren	143
F.1.2	Abkürzungsverzeichnis	146
F.2	2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene	147
F.2.1	3-tert-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene.....	147
F.2.1.1	Synthese der Vorstufen.....	147
F.2.1.2	2,2-Dimethyl-N-allyl-propanamid 142a	147
F.2.1.3	3-Phenyl-2-propenyl-azid 138	147
F.2.1.4	3-Phenyl-2-propenyl-amin 139	148
F.2.1.5	2,2-Dimethyl-N-(3-Phenyl-2-propenyl)-propanamid 142b	149
F.2.1.6	N-Allyl-trimethylacetimidoylchlorid 143a	149
F.2.1.7	N-Methallyl-trimethylacetimidoylchlorid 143c	150
F.2.1.8	N-(3-Phenyl-2-propenyl)-trimethylacetimidoylchlorid 143b	150
F.2.2	N-Trimethylsilylbenzaldimine.....	150
F.2.2.1	N-Trimethylsilylbenzaldimin 141a	151
F.2.2.2	N-Trimethylsilyl-(4-methyl)-benzaldimin 141b	151
F.2.2.3	N-Trimethylsilyl-(4-methoxy)-benzaldimin 141c	152
F.2.2.4	N-Trimethylsilyl-(4-chlor)-benzaldimin 141d	152
F.2.3	Synthese der 3-tert-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 144	153
F.2.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Diaza-heptatriene	153
F.2.3.2	1-Phenyl-3-tert-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144a	153
F.2.3.3	1-(4-Methylphenyl)-3-tert-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144b	154
F.2.3.4	1-(4-Methoxyphenyl)-3-tert-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144c	155
F.2.3.5	1-(4-Methylphenyl)-3-tert-butyl-6-methyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144d	156
F.2.3.6	Versuch der Synthese von 1-(4-Methylphenyl)-3-tert-butyl-7-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144e	156

F.2.4	Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene 144 a,b,c und Umsetzung mit Elektrophilen	157
F.2.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	157
F.2.4.2	Deprotonierung des 1-Phenyl-3- <i>tert</i> -butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens	158
F.2.4.3	Umsetzung von 154a mit Pivalinsäurechlorid.....	158
F.2.4.4	Deprotonierung von 144a und Umsetzung mit 4-Brombenzoylchlorid	159
F.2.4.5	Deprotonierung von 144a und Umsetzung mit Chlorameisensäureethylester	160
F.2.4.6	Deprotonierung von 144a und Umsetzung mit Chlorameisen- säuremethylester	161
F.2.4.7	Deprotonierung des 1-(4-Methylphenyl)-3- <i>tert</i> -butyl-2,4-diaza-1,3,6- heptatriens 144b	162
F.2.4.8	Deprotonierung von 144b und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid.....	162
F.2.4.9	Deprotonierung von 144b und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester.....	163
F.2.4.10	Deprotonierung von 144b und Umsetzung mit Benzoylchlorid	164
F.2.4.11	Deprotonierung des (4-Methoxyphenyl)-3- <i>tert</i> -butyl-2,4-diaza-1,3,6- heptatriens 144c und Umsetzung mit Elektrophilen.....	165
F.2.4.12	Deprotonierung von 144c und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid	166
F.2.4.13	Deprotonierung von 144c und Umsetzung mit Benzoylchlorid.....	167
F.2.4.14	Deprotonierung von 144c und Umsetzung mit Chlorameisen- säuremethylester	168
F.2.5	3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149	169
F.2.5.1	Synthese der Vorstufen.....	169
F.2.5.2	<i>N</i> -Allyl-benzamidin 147a	169
F.2.5.3	<i>N</i> -Allyl-1-(4-methylphenyl)-amidin 147b	170
F.2.5.4	<i>N</i> -Allyl-1- <i>tert</i> -butyl-amidin 147c	171
F.2.6	Synthese der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149	172
F.2.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift	172
F.2.6.2	1,3-Diphenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149a	172
F.2.6.3	1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149b	173
F.2.6.4	1-Phenyl-3-(4-methylphenyl)-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149c	174
F.2.6.5	1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149d	175

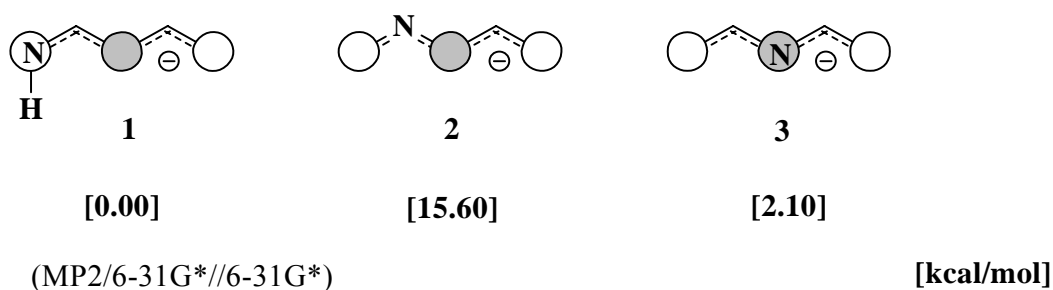
F.2.6.6	1-Phenyl-3- <i>tert</i> -butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149e	176
F.2.7	Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene 149a,b	176
F.2.7.1	Deprotonierung des 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriens 149a und Umsetzung mit Cyanameisensäureethylester.....	176
F.2.7.2	Deprotonierung von 149b und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid.....	177
F.3	2-Aza-4,5-benzo-2,4,6-heptatriene.....	179
F.3.1	Synthese der Vorstufen.....	179
F.3.1.1	Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Triphenyl-phosphoniumbromide	179
F.3.1.2	Benzyltriphenylphosphoniumbromid 171a	179
F.3.1.3	Ethyltriphenylphosphoniumbromid 171b	179
F.3.1.4	Butyltriphenylphosphoniumbromid 171c	180
F.3.2	Allgemeine Vorschrift zur Wittig-Reaktion von 2-Brom-benzaldehyd.....	180
F.3.2.1	2-Bromstyrol 172a	180
F.3.2.2	<i>E/Z</i> -2-(1-Propenyl)-brombenzol 172b	181
F.3.2.3	<i>E/Z</i> -2-(1-Pentenyl)-brombenzol 172c	182
F.3.2.4	<i>E/Z</i> -2-(2-Phenylethenyl)-brombenzol 172d	183
F.3.2.5	<i>E</i> -2-(2-Phenylethenyl)-brombenzol 174	183
F.3.3	Allgemeine Vorschrift zur Formylierung der 2-Alkenyl-brombenzole 172 ..	184
F.3.3.1	2-Vinylbenzaldehyd 175a	184
F.3.3.2	<i>E/Z</i> -2-(1-Propenyl)-benzaldehyd 175b	185
F.3.3.3	<i>E/Z</i> -2-(1-Pentenyl)-benzaldehyd 175c	186
F.3.3.4	<i>E</i> -2-(2-Phenylethenyl)-benzaldehyd 175d	186
F.3.4	Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 2-Azahepta-2,4,6-triene und 4-Azanona-1,4,6,8-tetraene.....	187
F.3.4.1	<i>N</i> -Benzyl-2-vinyl-benzaldimin 177a	187
F.3.4.2	<i>E/Z-N</i> -Benzyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 177b	188
F.3.4.3	<i>E/Z-N</i> -Allyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 189a	189
F.3.4.4	<i>E/Z-N</i> -Benzyl-2-(1-pentenyl)-benzaldimin 177c	190
F.3.4.5	<i>E/Z-N</i> -Allyl-2-(1-pentenyl)-benzaldimin 189b	191
F.3.4.6	<i>E-N</i> -Benzyl-2-(2-Phenylethenyl)-benzaldimin 177d	192
F.3.4.7	<i>E-N</i> -Allyl-2-(2-phenylethenyl)-benzaldimin 189c	193
F.3.4.8	<i>E/Z-N</i> -(3-Phenyl-2-propenyl)-2-propenyl-benzaldimin	194

F.3.5	Deprotonierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177	195
F.3.5.1	Allgemeine Vorschrift	195
F.3.5.2	Deprotonierung von <i>E/Z-N</i> -Benzyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 177b	195
F.3.5.3	Deprotonierung von <i>E/Z-N</i> -Benzyl-2-pent-1-enyl-benzaldimin 177c	200
F.3.5.4	Deprotonierung von <i>E-N</i> -Benzyl-stilben 177d	206
F.3.5.5	Umsetzung von 185d mit Wasser.....	207
F.3.6	Deprotonierung der benzannelierten 4-Aza-6,7-benzo-nona-1,4,6,8-tetraene 189 und Umsetzung mit Elektrophilen.....	208
F.3.6.1	Deprotonierung von 189 mit LDA	208
F.3.6.2	Darstellung von 191a und Umsetzung mit Ethylbromid.....	208
F.3.6.3	Deprotonierung von 189b und Umsetzung mit Methyljodid	209
F.3.7	TT-NMR-Spektroskopie der anionischen Verbindungen.....	210
F.3.7.1	Allgemeine Vorschrift	210
F.3.7.2	Deprotonierung von 177b	211
F.3.7.3	Deprotonierung von 177d	212
F.4	Benzannelierte Diazaheptatriene	213
F.4.1	Synthese der benzannelierten 2,6-Diaza-hepta-2,4,6-triene.....	213
F.4.1.1	Allgemeine Vorschrift	213
F.4.2	Deprotonierung der benzannelierten 2,6-Diazaheptatriene 199	216
F.4.2.1	Deprotonierung von 199a und Umsetzung mit Wasser.....	216
F.4.3	Versuch der Darstellung von <i>N</i> -Benzyl-2-(<i>N</i> -methylen-phenyl)-benzaldim in	217
F.4.3.1	2-Aminobenzaldehyd 208	217
F.4.3.2	Umsetzung von 208 mit Benzylamin	217
G	Literaturverzeichnis	218

A Einleitung und Problemstellung

Die Chemie der Polyenyl- und Heteropolyenylmetallverbindungen ist ein aktuelles, experimentell und theoretisch vielseitig bearbeitetes Gebiet^[1]. Große Bedeutung speziell für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besitzen dabei Allylanionen^[2] und deren Heteroanaloga, die Enolate^[3] und Aza-enolate^[4]. Die ebenfalls bekannten 2-Azaallylanionen werden z.B. in Cycloadditionsreaktionen mit Dipolarophilen erfolgreich zu entsprechenden heterocyclischen Verbindungen umgesetzt^[5]. Die längerkettigen Homologen der anionischen Systeme bieten vielfältige Synthesemöglichkeiten insbesondere bei inter- und intramolekularen Cyclisierungsreaktionen^[6]. Im Hinblick auf die asymmetrische Reaktion mit Elektrophilen ist hierbei das Anbringen eines chiralen Auxiliars an der Heteropolyenylkette interessant^[7].

Ausgehend vom Pentadienylanion erhält man formal die drei isomeren Aza-pentadienylanionen **1**^[8], **2**^[9] und **3**^[10], deren chemische und strukturelle Eigenschaften bereits ausführlich untersucht wurden. Der formale Ersatz einer CH-Einheit im Pentadienylsystem durch das elektronegativere Stickstoffatom bewirkt eine Störung der Gesamtelektronenverteilung.

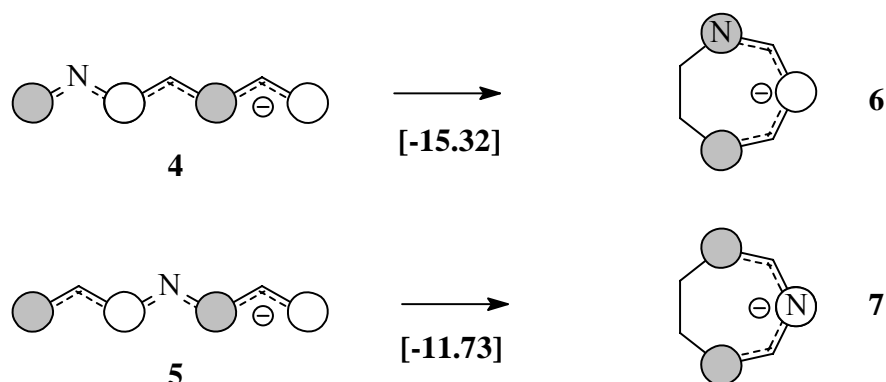


Nach quantenchemischen Betrachtungen nimmt das 2-Aza-pentadienylanion **2** eine Sonderstellung unter diesen Anionen ein, da es im Vergleich zu den Verbindungen **1** und **3** eine erhöhte Grundzustandsenergie besitzt. Nach der MO-Theorie^[11] befindet sich das Stickstoffatom im 2-Aza-pentadienylanion in einer Knotenposition des HOMOs, d.h. an einer Stelle mit relativ geringer Elektronendichte. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Stickstoffatoms kommt es so zu einer relativen Destabilisierung des Anions, während die

Platzierung des Stickstoffs in eine elektronenreiche Position bei den isomeren Verbindungen **1** und **3** zu einer relativen Stabilisierung dieser Anionen führt.

Verstärkt findet sich dieser Effekt in Elektrocyclisierungsreaktionen doppelt destabilisierter 2,4-Diaza-pentadienylverbindungen. Zugang zu diesen Anionen bietet die Deprotonierung der entsprechenden 2,4-Diaza-pentadiene^[12].

Durch Homologisieren der Aza-pentadienylverbindungen um eine Vinyleinheit gelangt man formal zu den Aza-heptatrienylverbindungen. Auch hier bestimmt die Position des Stickstoffatoms innerhalb der Kette die Grundzustandsenergie und Reaktivität der Anionen. Bei den 2-Aza- und 4-Aza-heptatrienylanionen **4** und **5** handelt es sich um Systeme mit erhöhter Grundzustandsenergie. Diese können sich laut quantenchemischen Berechnungen durch eine 1,7-Elektrocyclisierung stabilisieren^[13]. In den cyclischen Anionen **6** und **7** findet sich das Stickstoffatom im HOMO der Anionen dann an einer Stelle mit großem Orbitalkoeffizienten, d.h. mit erhöhter Elektronendichte.

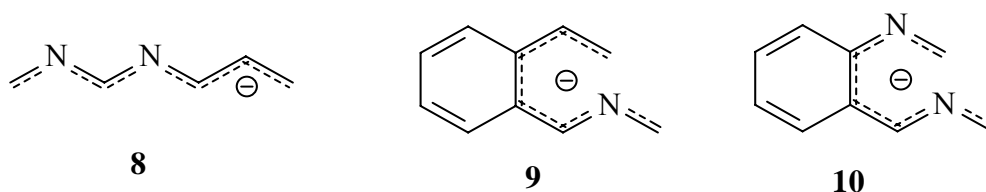


Die 2-Aza- und 4-Aza-heptatrienylanionen können nach *S. Klötgen*^[13] aus den entsprechenden Aza-polyenen durch Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid gewonnen werden. Nach erfolgter Elektrocyclisierung und Abfangen der reaktiven Intermediate mit Elektrophilen können Dihydroazepinderivate, die von grundsätzlichem pharmakologischem Interesse sind, isoliert werden.

Durch Einführen eines weiteren Stickstoffatoms an verschiedenen Positionen einer Polyenylkette erhält man unterschiedliche Kombinationen von stabilisierten, destabilisierten oder von gegenläufigen Effekten aufweisende Diaza-polyenylanionen^[14]. Von besonderem Interesse für Cyclisierungsreaktionen sind dabei Systeme, in denen sich die Stickstoffatome in den elektronenarmen Knotenebenen des HOMO's des Anions befinden.

Ist eine Doppelbindung eines Aza-polyens Teil eines Ringes, so sollten sich nach Erzeugung der entsprechenden Aza-polyenylanionen und eventueller Cyclisierung annelierte heterocyclische Bicyclen aufbauen lassen, von denen benzannelierte Systeme eine große pharmakologische Bedeutung besitzen^[15].

Gegenstand der vorgelegten Arbeit sind deshalb Untersuchungen zur Synthese, Struktur und Reaktivität von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen **8**, sowie von Mono- **9** und Diaza-heptatrienylanionen **10**, bei denen eine Doppelbindung Teil eines Phenylringes ist.



Im Vordergrund steht dabei der synthetische Zugang zu den entsprechenden neutralen 2,4-Diaza-heptatrienen und solchen Mono- und Diaza-heptatrienen, bei denen eine Doppelbindung Teil eines aromatischen Systems ist, sowie deren Metallierung mit verschiedenen Organolithiumbasen.

Ein weiterer Focus liegt auf der Untersuchung der Elektrocyclisierungstendenz der reaktiven Intermediate. Dabei ist es von Interesse, den Verlauf der Elektrocyclisierung mittels moderner Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie zu beobachten. Des weiteren ist es interessant, den stereochemischen Verlauf der Elektrocyclisierungen zu untersuchen.

Als polyfunktionelle Nucleophile können die cyclischen reaktiven Zwischenstufen mit Elektrophilen zu neutralen heterocyclischen Verbindungen umgesetzt werden. Auf diese Weise sollten eine Reihe von Dihydrodiazepin- bzw. Dihydroimidazolderivaten und Benzazepinderivaten zugänglich sein, die eine große Anwendungsbreite in der Chemie aufweisen.

Begleitend zu den experimentellen Untersuchungen werden quantenchemische Berechnungen auf semiempirischen und *ab initio* Niveau durchgeführt. Mit ihrer Hilfe lassen sich Elektrocyclisierungsreaktionen der Heteropolyenylanionen quantitativ erfassen. Darüber hinaus erhält man Informationen über strukturelle und elektronische Eigenschaften der offenkettigen und cyclischen Anionen bzw. Metalloverbindungen.

B Literaturübersicht

B.1 Elektrocyclisierungsreaktionen von Polyenyl- und Heteropolyenyl-anionen

Elektrocyclisierungen von Molekülen mit konjugierten π -Systemen liefern einen Zugang zu einer Vielzahl von Carbo- und Heterocyclen^[16]. Weniger wurde bisher über Elektrocyclisierungsreaktionen von delokalisierten Polyenyl- und Heteropolyenylanionen berichtet^[17].

Während eine 1,5-Elektrocyclisierung für das Pentadienylanion nicht nachgewiesen werden konnte^[18], so zeigten 1969 sowohl *H. Kloosterziel*^[19] als auch *R. B. Bates*^[20] unabhängig voneinander, daß das Heptatrienylanion eine 1,7-Elektrocyclisierung zum Cycloheptadienylanion eingeht.

Systematische Untersuchungen zur Auswirkung einer Mono- und Diazasubstitution innerhalb eines Pentadienylanions auf dessen Reaktivität führten *Hunter und Mitarbeiter*^[12,21] durch. Sie fanden, daß nach Deprotonierung zu den jeweiligen Aza-pentadienylanionen **12** und **15** sowohl 2-Aza-pentadiene **11** als auch 2,4-Diaza-pentadiene **14** 1,5-Elektrocyclisierungsreaktionen zu Dihydropyrrolinyl- **13a** und **13b** bzw. Dihydroimidazolinylianionen **16a** und **16b** eingehen.

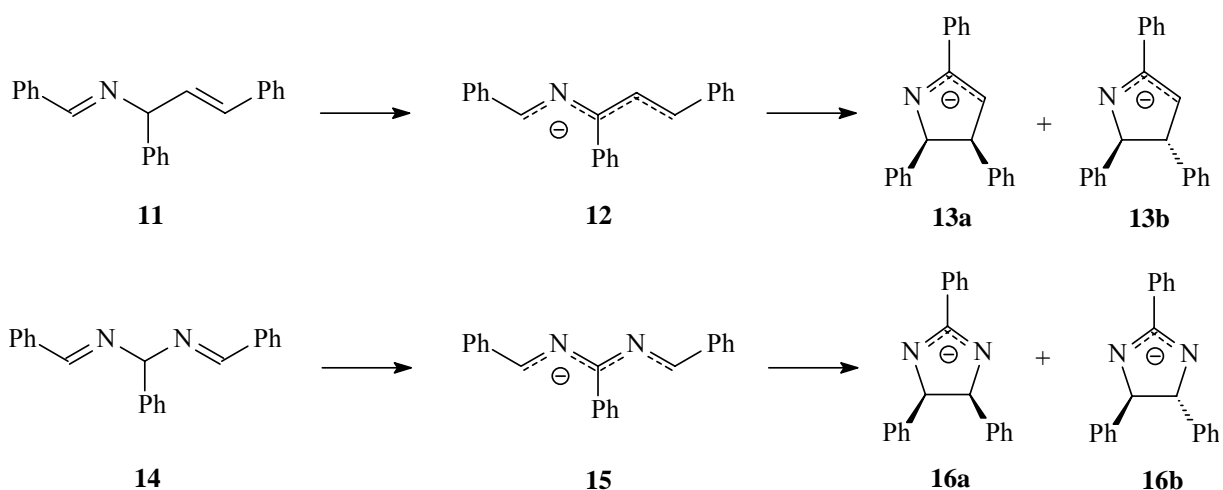


Abbildung B1: Elektrocyclisierungen von 2-Aza- und 2,4-Diaza-pentadienylanionen

Gemäß den *Woodward-Hoffmann* Regeln sollten die Elektrocyclisierungen disrotatorisch verlaufen und daher nur zum *cis*-Produkt führen. Die Bildung des thermodynamisch günstigeren *trans*-Produktes kann durch im Gleichgewicht stattfindende Deprotonierungs- und Reprotonierungsreaktionen erklärt werden. *Hunter et al.*^[21] berichten außerdem, daß die 2,4-Diazapentadienylanionen eine wesentlich höhere Cyclisierungsgeschwindigkeit aufweisen als die Monoazapentadienylanionen. Diese Ergebnisse lassen sich gut mit der bereits unter **A** erwähnten Störungstheorie interpretieren.

Synthetisch genutzt wurden diese Studien von *Steglich und Engel*^[22] zur Darstellung von 2-Aryl- und 2-Heteroaryl-pyrrolen aus entsprechenden Imidoylchloriden. Auch *P.Vossmann*^[23] gelang die Synthese von 1,2,3-trisubstituierten Pyrrolen **18** aus Imidoylchloriden **17** in sehr guten Ausbeuten.

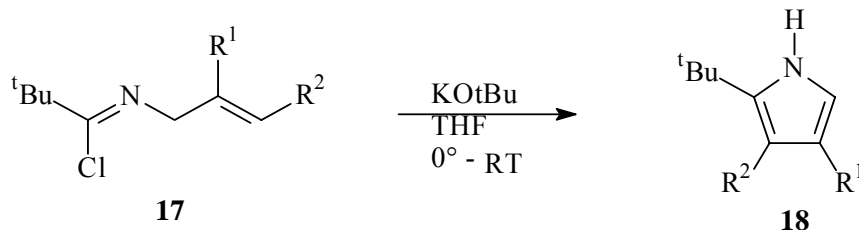


Abbildung B2: Cyclisierung von Imidoylchloriden

Während *Steglich und Engel*^[22] ein Nitrilylid als Zwischenstufe postulieren, kann die Reaktion auch als 1,5-Elektrocyclisierung eines 2-Aza-pentadienylanions verstanden werden.

Systematische Untersuchungen zum 2-Aza-pentadienylanion und dessen Reaktivität wurden von *Würthwein und Wolf*^[8] durchgeführt. So wurden Umsetzungen mit verschiedenen Elektrophilen wie Alkylhalogeniden und Carbonylverbindungen beschrieben und erstmalig die Steuerung der Regioselektivität bei elektrophilen Angriffen erforscht. Dazu wurden Strukturuntersuchungen sowohl mit Hilfe quantenmechanischer Rechenverfahren als auch mit Hilfe der NMR-Spektroskopie vorgenommen.

N. Speckamp et al.^[24] gelang die Synthese enantiomerenangereicherter 2,3-Dihydroindole **21** aus annelierten 2-Azapentadienylanionen **20** mit chiralen Alkoholen als Co-Solvens.

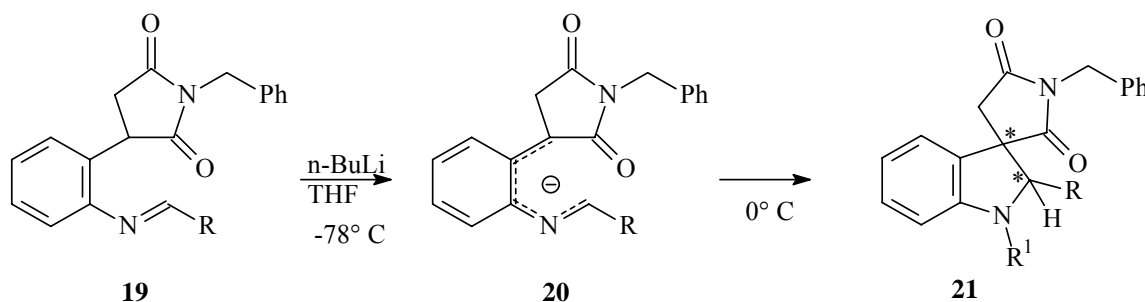


Abbildung B3: Synthese enantiomerenangereicherter 2,3-Dihydroindole

Diese Reaktion konnte als Schlüsselschritt in der Synthese von komplexen Indol-Alkaloiden eingesetzt werden^[25].

Schlüsselschritt zur Synthese des Alkaloids 2,13-Diepilepadiformin **23** von *Pearson et al.*^[26] ist die $[4\pi_s+2\pi_s]$ -anionische Cycloaddition eines 2-Aza-pentadienylanions mit Alkenen. Die 2-Aza-pentadienyllithiumverbindung wird dabei durch Transmetallierung einer Stannylverbindung **22** mit *n*-Butyllithium erzeugt.

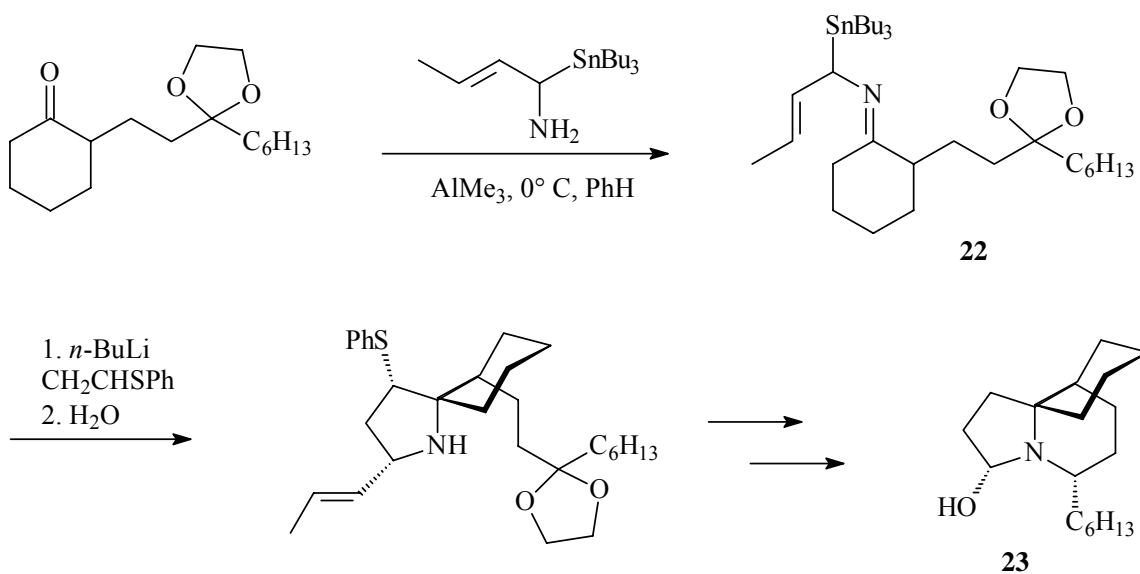


Abbildung B4: Synthese von 2,13-Diepilepadiformin **23**

Neben den Ringschlußreaktionen kann auch der umgekehrte Vorgang der electrocyclischen Ringöffnung von anionischen Systemen beobachtet werden. *Kloosterziel et al.*^[27] beobachteten diese bei 2,3-Dihydrooxepinen nach Behandlung mit Kaliumamid als Base.

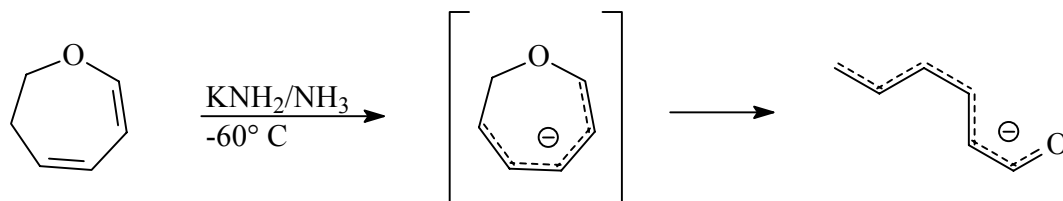


Abbildung B5: Electrocyclische Ringöffnung von 2,3-Dihydrooxepinanionen

Triebkraft der Reaktion ist hier die Verschiebung des stark elektronegativen Sauerstoffes in eine elektronenreiche Position im offenkettigen Anion, das ein 1-Oxa-heptatrienylsystem darstellt.

Eine Anwendung des Störungskonzeptes auf Aza-substituierte Polyenylanionen wurde erstmals von *Würthwein und Klötgen*^[13] veröffentlicht. Sie erweitern das Modell der 1,5-Electrocyclisierung von destabilisierten 2-Azapentadienylen auf die 1,7-Electrocyclisierung von 2- und 4-Aza-heptatrienylen **24** und **26** zu 1-Aza-cycloheptadienyl- und 3-Aza-cycloheptadienyl-anionen **25** und **27**.

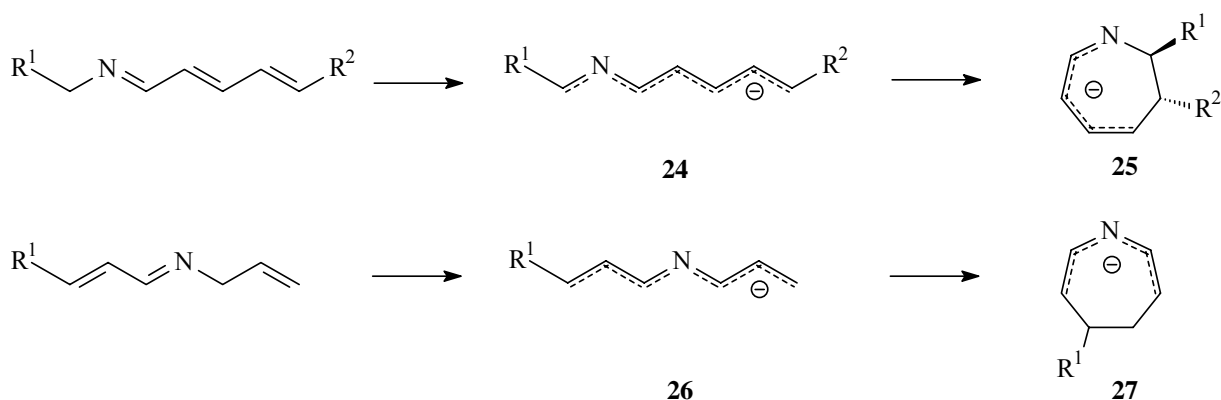


Abbildung B6: 1,7-Electrocyclisierung von Aza-heptatrienylanionen

Die 1,7-Electrocyclisierung verläuft dabei stereospezifisch gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln. Die Reaktion verläuft über einen helical angeordneten Übergangszustand. Da 8π Elektronen beteiligt sind, wird ein konrotatorischer electrocyclischer Ringschluß postuliert und man gelangt zu den trans-konfigurierten Produkten **25**.

Nach Abfangen der Anionen mit Elektrophilen können Dihydroazepinderivate **25a** und **27a** isoliert werden.

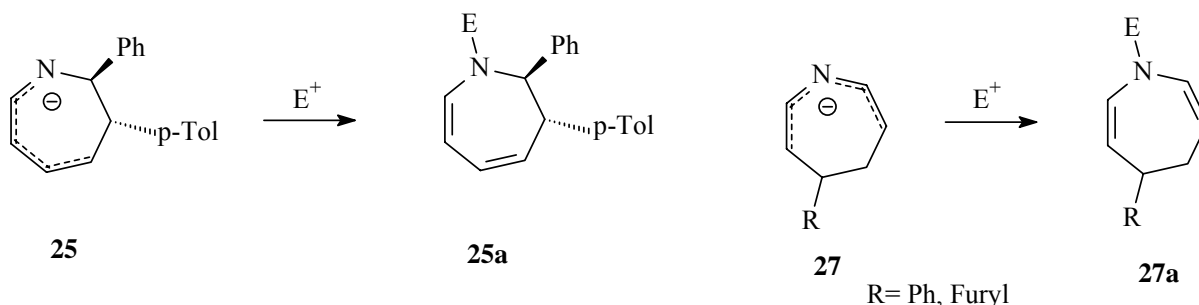


Abbildung B7: Elektrophiler Abfang von Aza-cycloheptadienylanionen

Für die korrespondierenden kationischen Spezies, die zwei Elektronen weniger besitzen, gelten die umgekehrten Regeln. Eine Anwendung des Modells für kationische Spezies gelang *D.Alickmann*^[28]. Er beobachtete eine 1,5-Elektrocyclisierung von 1-Heteropolyenylkationen zu heterocyclischen Fünfringen **28a**. Die Kationen werden dabei aus Acetoxy-substituierten 1-Heteropolyenen **28** unter Palladiumkatalyse erzeugt.

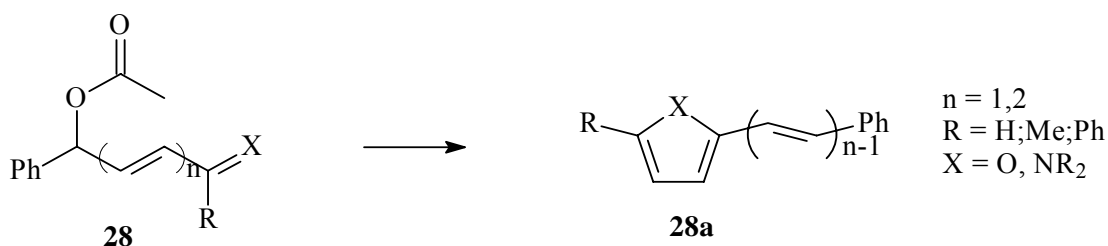


Abbildung B8: Kationische Elektrocyclisierung von 1-Heteropolyenylen

B.2 Cyclisierungen annelierter Heteropolyene

Annelierte Heterocyclen sind Bestandteil einer großen Anzahl von chemischen Wirkstoffen. Ihre Darstellung erfolgt unter Zuhilfenahme nahezu aller Synthesemethoden der organischen Chemie. Die Elektrocyclisierungen neutraler, geladener und dipolarer reaktiver Zwischenstufen nehmen dabei aufgrund ihrer Selektivität und der Toleranz gegenüber vielen

funktionellen Gruppen eine Sonderrolle ein. Die Synthese von Stickstoffheterocyclen erfolgt dabei häufig über Zwischenstufen wie Diazoverbindungen, Nitrilimine oder Nitrilylide^[29].

Groundwater et al^[30] beschreiben 1998 die 1,7-Elektrocyclisierung eines Azomethinylids **31** zu einem 2,3-Dihydro-1*H*-2-benzazepin **32**. Das Azomethinylid **31** konnte durch Decarboxylierung einer mit einem 3,3-Diarylpropenal **29** kondensierten α -Aminosäure **30** dargestellt und thermisch cyclisiert werden.

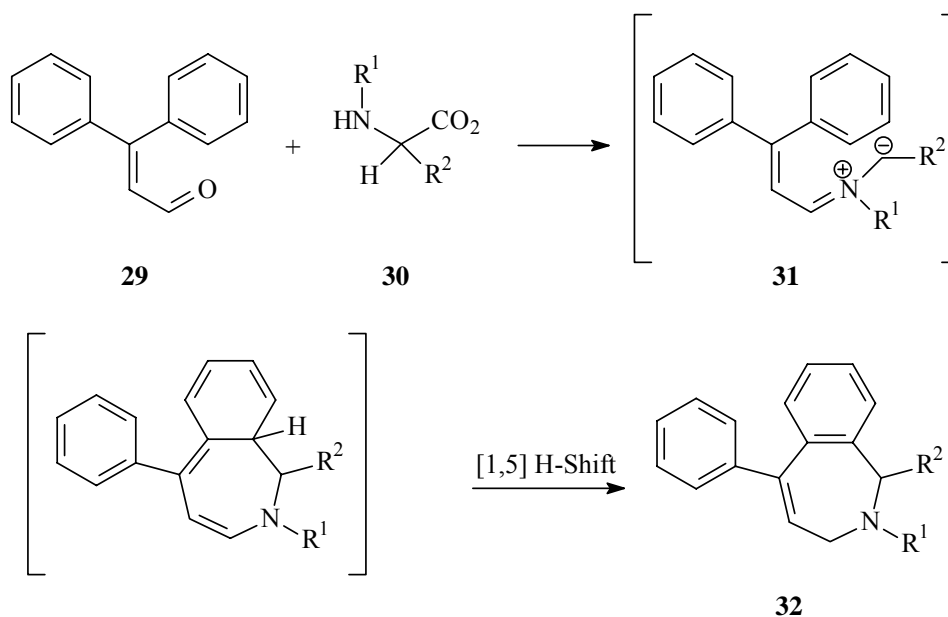


Abbildung B9: Darstellung von 2,3-Dihydro-1*H*-2-benzazepinen **32**

Die erstmalige Beteiligung einer Alleneinheit an einer dipolaren 1,7-Elektrocyclisierung wurde von *Eberbach et al.*^[31] im Jahre 2002 gefunden. Die Cyclisierung erfolgt dabei über 1,3,4-Pentatrienylnitronen **33** zu instabilen Oxazepinderivaten **34**, die sich schnell in stabile Benzazepinone **35** umwandeln.

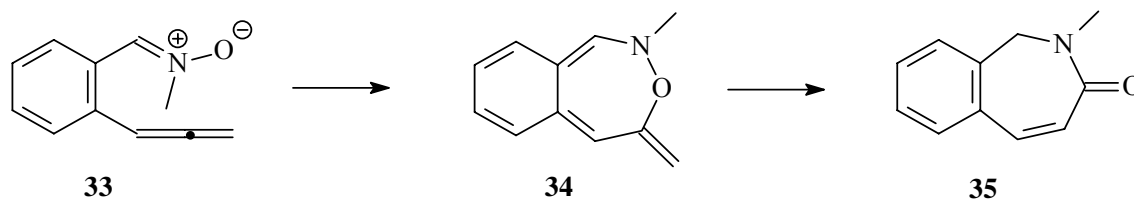


Abbildung B10: Dipolare 1,7-Elektrocyclisierung von 1,3,4-Pentatrienylnitronen

B.3 Imidazole

B.3.1 Allgemeine Bedeutung der Imidazole

Das Ringsystem der Imidazole ist von besonderer Bedeutung, da es in der essentiellen Aminosäure Histidin **36** und seinem Decarboxylierungsprodukt, dem Histamin, vorkommt. Histidinreste sind in den aktiven Stellen von Ribonuclease und mehreren weiteren Enzymen gefunden worden. Zahlreiche Klassen von Arzneimitteln basieren auf dem Imidazolring. So ist z.B. Azomycin **37** ein natürlich vorkommendes Antibiotikum und Clotrimazol **38** zeigt antimykotische Wirkung^[32].

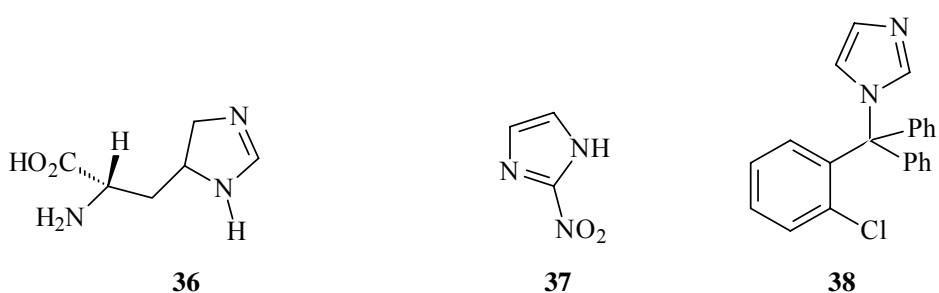


Abbildung B11: Wirkstoffe mit Imidazolgrundgerüst

B.3.2 4,5-Dihydroimidazole

Dihydroimidazole sind Bausteine biologisch wirksamer Substanzen^[33]. 4,5-Dihydroimidazole finden weiter Anwendung als Korrosionsinhibitoren^[34] und als Liganden in der organischen Synthese. So wird das 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden als Carbenligand in einem Katalysator des *Grubbs*-Typs^[35] **39** eingesetzt und für Ringschlußmetathese-Reaktionen eingesetzt.

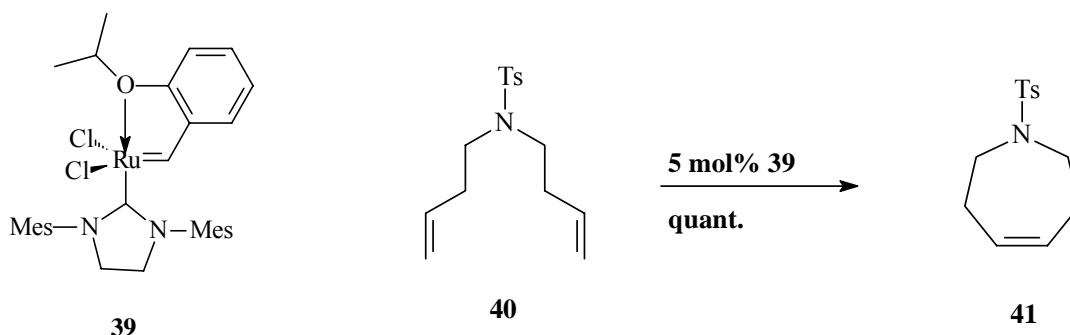


Abbildung B12: Olefinmetathesereaktion mit modifiziertem Grubbskatalysator

Das Dien **40** kann so quantitativ in einer Metathesereaktion innerhalb von 15 Minuten zum Azepinderivat **41** unter Katalyse von **39** umgesetzt werden.

Es gibt keine allgemeine, breit anwendbare Methode für die Synthese des Imidazolringes. Es werden verschiedene Cyclisierungsreaktionen angewandt, um die unterschiedlich substituierten Imidazole darzustellen. Wichtig sind dabei die *Bredereck*-Reaktion^[36], bei der ein α -Hydroxy-keton mit Formamid erhitzt wird, und die *Marckwald*-Synthese^[32] bei der α -Aminoketone mit Thiocyanaten oder Isothiocyanaten zu Imidazol-2-thiolen umgesetzt werden. Auch werden 1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitrilyden und Azomethinylden für die Synthese von Imidazolen genutzt^[37].

Eine Synthese von 1,2,5-trisubstituierten 4,5-Dihydroimidazolen stellten *Katritzky et al.*^[38] 1995 vor. Durch Lithiierung eines Benzotriazol-substituierten Thioimidates **42** und anschließende Addition an ein Imin konnten die an Position 5 verschiedenen Aryl-substituierten Produkte **43** hergestellt werden.

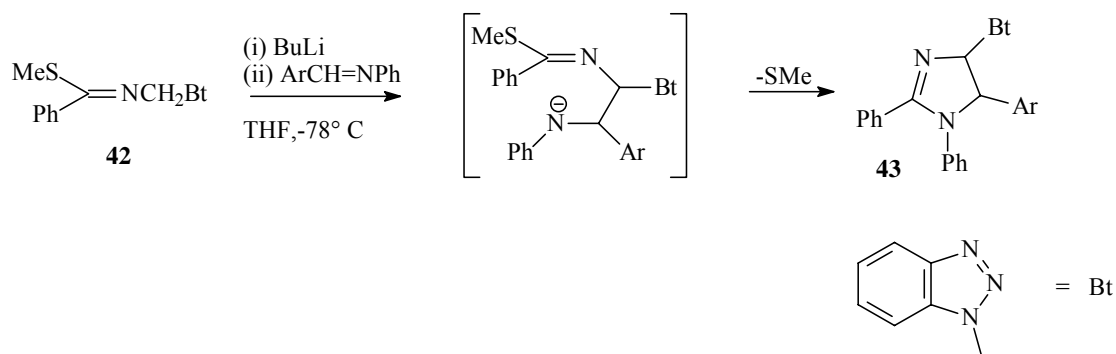


Abbildung B13: 4,5-Dihydroimidazolsynthese aus Benzotriazol-substituierten Thioimidaten

Nach *Destro*^[39] erhält man durch Reaktion von 1-Morpholino-2-phenylpropen **44** mit N-Aroyl-N'-chlor-acetamidin **45** eines der beiden 1-Aroyl-4,5-dihydroimidazole **46** und **47**. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte festgestellt werden, daß nur das Regioisomer **46** entsteht.

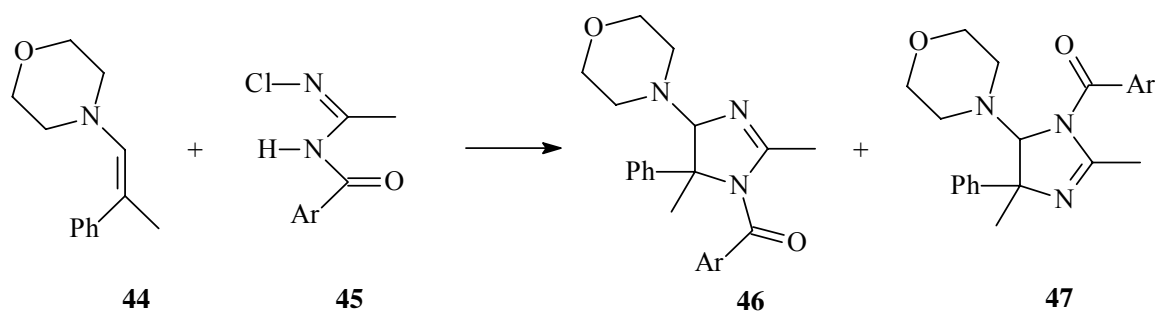


Abbildung B14: 4,5-Dihydroimidazolsynthese mit Aroyl-N-chlor-acetamidin **45**

Eine erfolgreiche Synthese von 1,5-Diaryl-4,5-dihydro-2-methoxycarbonylamino-imidazolen ausgehend von 2-Anilino-2-arylethylaminen **48** wird von *Sharma et al.*^[40] beschrieben. Die Amine werden zunächst mit einem Isothioharnstoff **49** in ein Guanidinderivat **50** überführt, welches unter sauren Bedingungen zum 4,5-Dihydroimidazolderivat **51** cyclisiert.

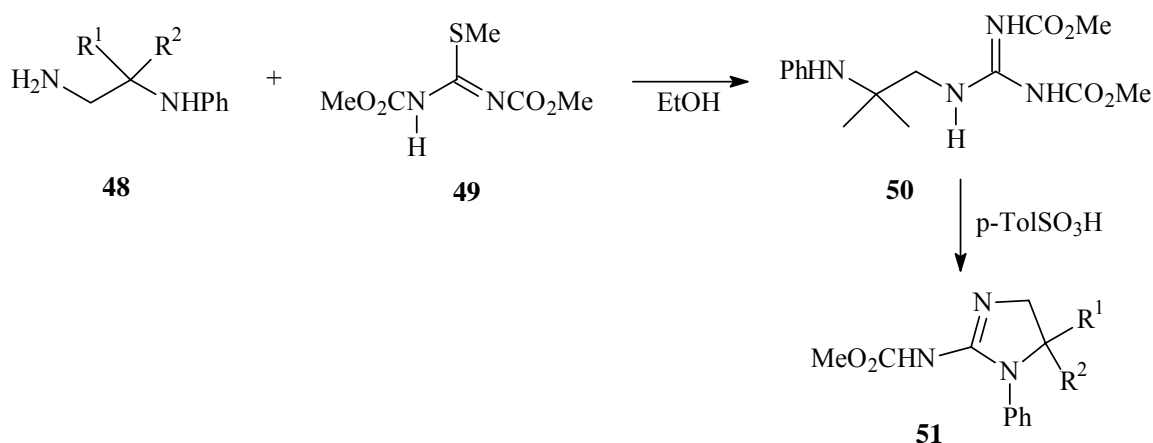


Abbildung B15: 4,5-Dihydroimidazolsynthese aus 2-Anilino-2-arylethylaminen **48**

B.4 Benzazepine

B.4.1 Allgemeine Bedeutung der Benzazepine

Benzazepine sind von großer Bedeutung in der pharmazeutischen Chemie^[15]. Seit Anfang der 1960er Jahre werden sie im großen Maße vor allem als Psychopharmaka eingesetzt. Hier dienen sie oft als Ersatz für Barbiturate. Ähnlich wie diese wirken sie auf das zentrale Nervensystem^[41]. Wichtige und sehr bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse sind Diazepam (Valium) **52** und Chlordiazepoxid (Librium) **53** zur Behandlung von Angstzuständen sowie das Monoazadibenzazepin Imipramin **54**, welches klinisch als Antidepressivum eingesetzt wird^[32].

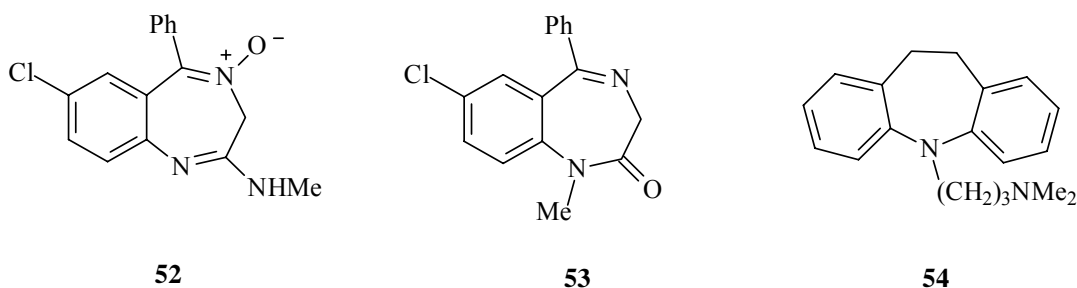


Abbildung B16: Wirkstoffe mit BenzazepinGrundgerüst

B.4.2 4,5-Dihydro-2-benzazepine

Viele 2-Benzazepinderivate besitzen wichtige pharmakologische Eigenschaften^[42]. Ihre Synthese gelingt mit Hilfe unterschiedlicher Methoden^[43]. So berichteten *Meise et al.*^[44] 1988 von den Möglichkeiten und Grenzen der Bischler-Napieralski-Reaktion zur Synthese von 4,5-Dihydro-1-phenyl-2-benzazepinen **57**.

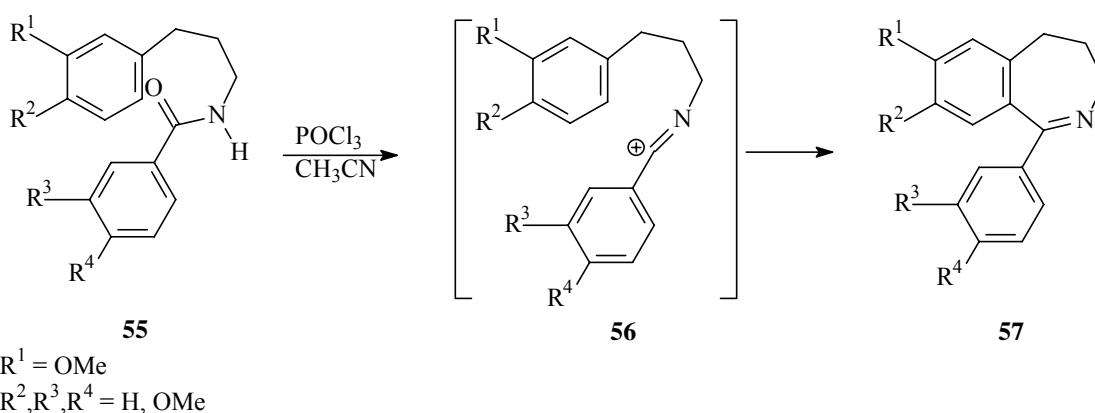


Abbildung B17: Bischler-Napieralski-Reaktion zu 4,5-Dihydro-1-phenyl-2-benzazepinen

Durch Umsetzung eines Amids **55** mit Phosphorylchlorid entsteht intermediär eine Nitriliumstruktur **56**, die zum 4,5-Dihydro-1-phenyl-2-benzazepinderivat **57** cyclisiert. *Meise et al.* fanden, daß nur Phenylringe mit einer aktivierenden Methoxygruppe (R^1) für einen elektrophilen Angriff geeignet sind.

Von einer einfachen und variablen Synthese der 4,5-Dihydro-2-benzazepine bzw. der 2-Benzazepine berichten *Trybulski et al.*^[45]. Dazu werden die Phenylacetylene **58** partiell oder ganz mit Pd^0/H_2 reduziert und anschließend wird das freie Amin in einer Iminkondensation zum 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivat oder 2-Benzazepinderivat **59** umgesetzt.

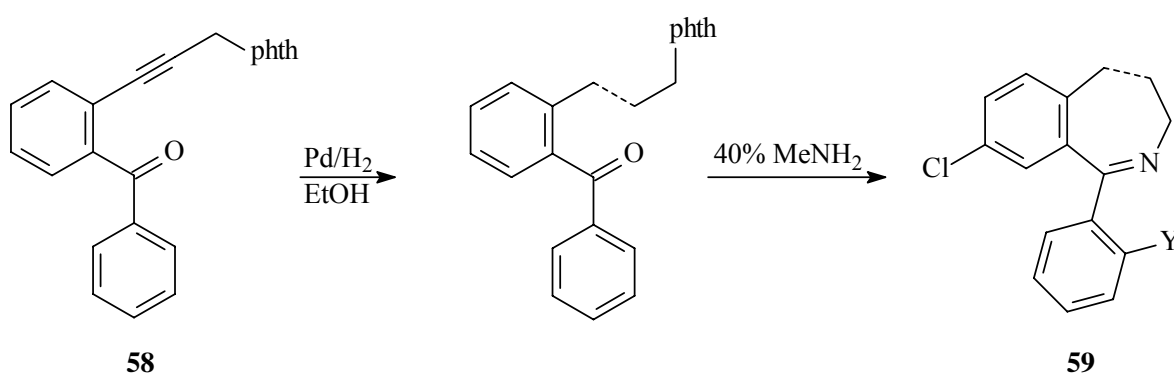


Abbildung B18: Synthese von 4,5-Dihydro-2-benzazepinen oder 2-Benzazepinen **59**

Je nach Hydrierungsgrad können 2-Benzazepinderivate mit oder ohne Doppelbindung in 4,5-Position erhalten werden.

Untersuchungen zur Darstellung und Reaktivität von 4,5-Dihydro-2-benzazepin-C3-spiroverbindungen veröffentlichten *Varlamov et al.*^[46] 2001. Diese Verbindungsklasse ist von besonderem Interesse ob ihrer Verwandtschaft zu physiologisch wirksamen Alkaloiden wie Galanthamin, einem effektiven Wirkstoff zur Alzheimer-Bekämpfung, der ein Spiro [5H-2-benzazepin-5,1'-cyclohexan] Grundgerüst enthält. Die Synthese der Spiroverbindungen **62** gelingt ausgehend von einem N-Benzyl-cyclopentanketimin **60** durch Alkylierung des Iminkohlenstoffes und anschließende Behandlung des Produktes **61** mit konzentrierter Schwefelsäure.

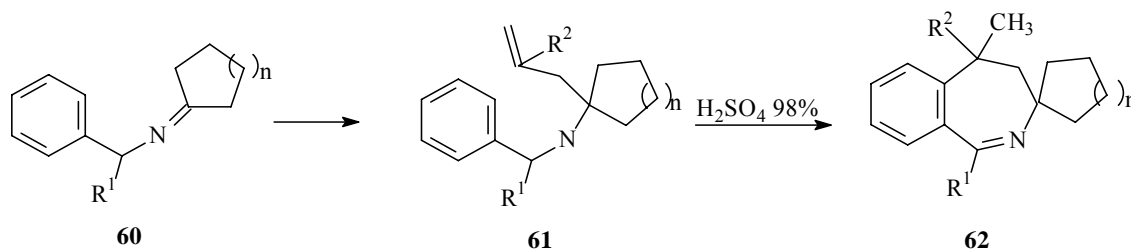


Abbildung B19: Synthese von 2-Benzazepinspiroverbindungen

Varlamov et al. führten außerdem Untersuchungen zur Nitrierung und zur Oxidation der Spiroverbindungen zu Nitronen durch.

B.4.3 1,4-Benzodiazepine

Die große Bedeutung der 1,4-Benzodiazepine als pharmakologische Wirkstoffe wurde bereits in **B.4.1** erwähnt. Das Ringsystem kann im allgemeinen durch Standardmethoden, ausgehend von geeigneten 1,2-disubstituierten Benzolen, dargestellt werden. Ein solche Synthese wird an dem Beispiel des Clonazepams **65**, eines Arzneimittels, vorgestellt^[32]. Das 2-Amino-5-nitrobenzophenon **63** wird mit 2-Brom-essigsäurebromid zu dem Amid **64** umgesetzt. Nach Austausch des Bromsubstituenten durch Ammoniak kommt es zur Cyclisierung durch intramolekulare Iminbildung.

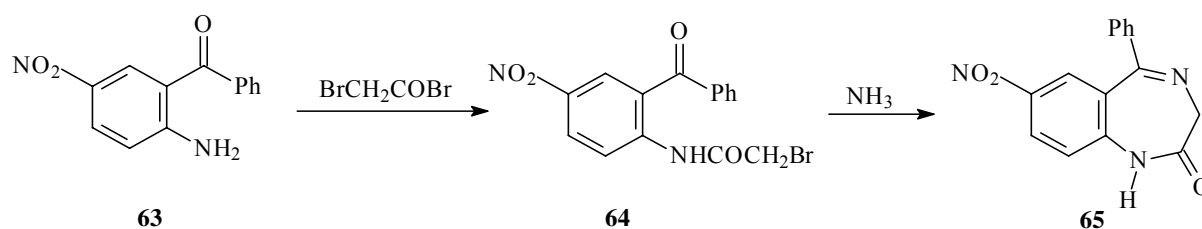


Abbildung B20: Synthese Nitro-funktionalisierter 1,4-Benzodiazepine

Mihalic et al.^[47] untersuchten den Ablauf der Cyclisierung des Halogenids **66** im Detail. Durch Deuterierungsexperimente konnten sie das Vorhandensein eines Aziridiniums **67** als Zwischenstufe postulieren. Sind R^3 und R^4 Deuterium und R^5 Wasserstoff, so findet man die

beiden regioisomeren Produkte **68** und **69**. Dessen Bildung kann durch eine nicht selektive Ringöffnung des Aziridiniums **67** nach nucleophilem Angriff erklärt werden.

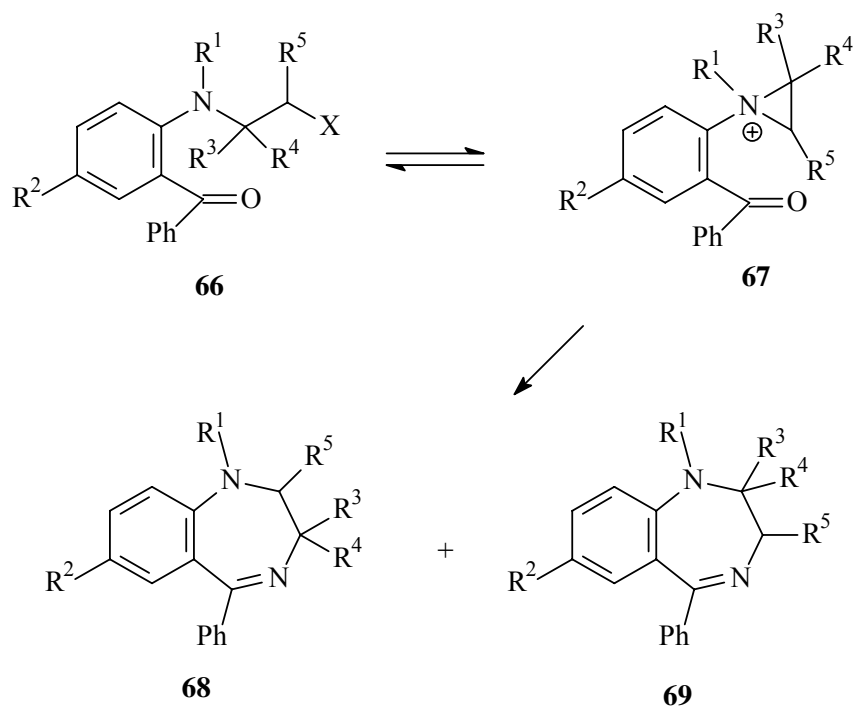


Abbildung B21: Ringöffnung von Aziridiniumionen zu 1,4-Benzodiazepinen

C Quantenmechanische Berechnungen

C.1 Vorbemerkungen

Die Quantenchemie ist der Zweig der Chemie, der chemische Probleme mit Hilfe quantenmechanischer Methoden untersucht. Daß dieses durchaus problematisch sein kann, zeigt folgender Ausspruch eines der Mitbegründer der Quantenchemie:

Die zugrunde liegenden physikalischen Gesetze für die mathematische Theorie eines Großteils der Physik und der gesamten Chemie sind demzufolge bekannt. Das einzige Problem liegt darin, daß die exakte Anwendung dieser Regeln zu Gleichungen führt, die viel zu schwierig zu lösen sind.

P. A. M. Dirac (1929)

Es gibt eine Fülle quantenchemischer Verfahren, die durch physikalische Modelle und mathematische Vereinfachungen das Problem so weit reduzieren, daß es in vertretbarer Zeit gelöst werden kann. Dazu tragen sowohl die rasante Entwicklung der Computer als auch der quantenchemischen Programme bei. Der immer größer werdenden Bedeutung quantenchemischer Berechnungen zur Lösung chemischer Probleme wurde durch die Verleihung des Nobelpreises an *J. A. Pople* und *W. Kohn* im Jahre 1998^[48] Rechnung getragen.

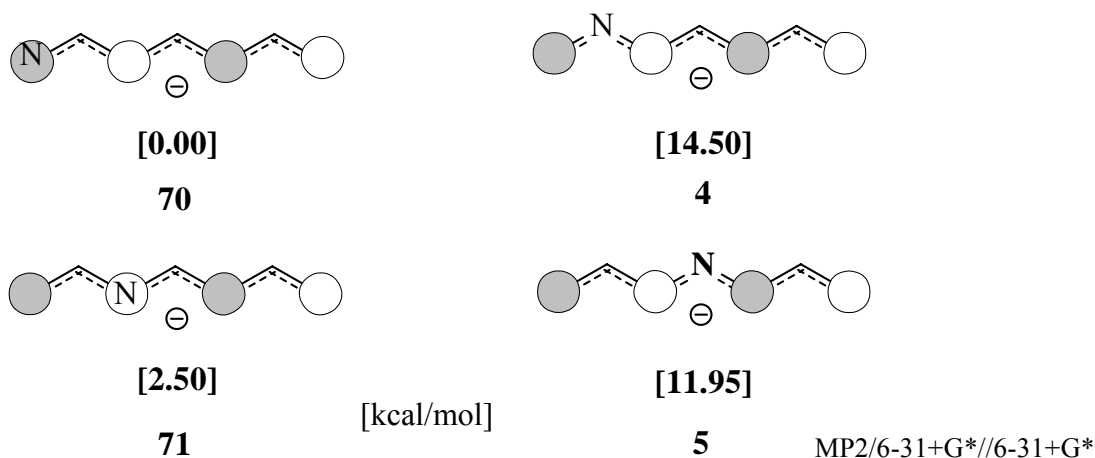
Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen lassen sich Einblicke in Strukturen, Energien und elektronische Verhältnisse von Verbindungen erhalten. Die quantenmechanischen Berechnungen können dabei experimentelle Befunde unterstützen und unerwartete Ergebnisse erklären, aber auch zur Vorhersage von Reaktivitäten genutzt werden. Neben den bereits oben erwähnten Limitierungen der Genauigkeit quantenmechanischer Berechnungen kommt hinzu, daß diese in der Regel für die Gasphase durchgeführt werden und somit Lösungsmittelleffekte und Aggregationsphänomene außer acht gelassen werden. Trotz dieser Beschränkungen hat sich gezeigt, daß quantenmechanische Berechnungen an einzelnen Teilchen in der Gasphase hervorragende Ergebnisse bezüglich der energetischen Verhältnisse als auch der Reaktivitäten liefern.

Zur Berechnung der Molekülgeometrien werden in dieser Arbeit die semiempirischen Methoden *MNDO*^[49] *AMI*^[50] und *PM3*^[51] und *ab initio* und *DFT*-Methoden (*Density Funktional Theory*) verwendet, wobei die *ab initio* und *DFT*-Methoden insbesondere mit großen Basissätzen wesentlich mehr Rechenzeit benötigen als die semiempirischen Methoden, diese aber in der Regel in der Genauigkeit übertreffen. Für *ab initio* Berechnungen werden die Basissätze *RHF/3-21G*, *RHF/3-21+G**, *RHF/6-31G** und *RHF/6-31+G** verwendet sowie für die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation *MP2* single point Berechnungen. Für *DFT*-Berechnungen wird das Dichtefunktional *B3LYP* und der Basissatz *6-31G** verwendet. Die *ab initio* Berechnungen werden mit dem Programmpaket *Gaussian 98*^[52] durchgeführt.

Im Folgenden werden Berechnungen der Konformationen von 2,4-Diazaheptatrienylverbindungen und Reaktionsenthalpien der 1,5- und 1,7-Elektrocyclisierungsreaktionen dieser Spezies vorgestellt. Ein zweiter Teil befaßt sich mit der Konformationsanalyse und den 1,7-Elektrocyclisierungen von Mono- und Diazaheptatrienylanionen, bei denen eine Doppelbindung Teil eines aromatischen Ringes ist.

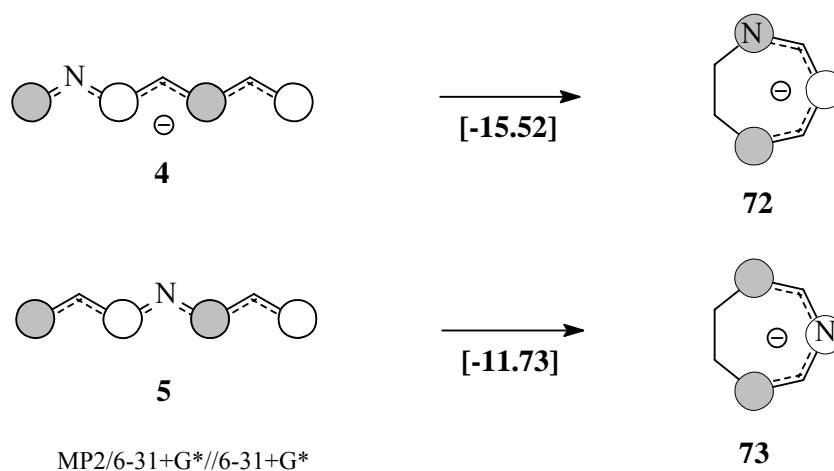
C.2 Aza-heptatrienylanionen

Das Ersetzen einer CH-Einheit im Heptatrienylanion an verschiedenen Positionen durch das elektronegativere Stickstoffatom führt zu vier verschiedenen isomeren Aza-heptatrienylanionen (**70**, **71**, **4** und **5**). Befindet sich dabei das Stickstoffatom in den Positionen 1 oder 3 der Polyenylkette, so übt es einen weniger störenden Einfluß auf die Elektronenverteilung im delokalisierten Anion aus als wenn es sich in den Positionen 2 oder 4 befindet, da sein höherer Elektronenbedarf an Stellen mit großem Orbitalkoeffizienten im HOMO eher gedeckt ist als an Stellen mit kleinem Orbitalkoeffizienten im HOMO.



Berechnungen von *S. Klötgen* und *E.-U. Würthwein* ^[13] auf *ab initio* Niveau zeigen tatsächlich eine relative Anhebung der Grundzustandsenergie der 2- und 4-Azaheptatrienylanionen **4** und **5** gegenüber den 1- und 3-Azaheptatrienylanionen **70** und **71**. Qualitativ wurde diese Beobachtung von *Huisgen* ^[17] am Beispiel der Aza-pentadienylanionen gemacht. Sie ist jedoch ohne weiteres auf länger-kettige ungeradzahlige Polyenylanionsysteme übertragbar.

S. Klötgen und *E.-U. Würthwein* untersuchten außerdem die Thermodynamik des 1,7-elektrocyclischen Ringschlusses der destabilisierten Aza-heptatrienylanionen **4** und **5**. Die quantenmechanischen Berechnungen zeigen, daß für die Bildung der cyclischen Isomere **72** und **73** eine exotherme Reaktionsenthalpie zu erwarten ist. In den cyclischen Isomeren **72** und **73** befindet sich das Stickstoffatom in einer Position mit großem Orbitalkoeffizienten, d.h. an einer Stelle mit relativ großer Elektronendichte und übt somit einen geringer störenden Einfluß auf das Anionensystem aus als in den offenkettigen Isomeren **4** und **5**. Die cyclischen Isomere **72** und **73** sind deshalb gegenüber den offenkettigen Verbindungen thermodynamisch bevorzugt.



Dieser Effekt kann experimentell für Elektrocyclisierungsreaktionen von destabilisierten Heteropolyenylanionen ausgenutzt werden. Nach Abfangen mit Elektrophilen können die neutralen Heterocyclen erhalten werden.

C.3 Diaza-heptatrienylanionen

Ersetzt man im Aza-heptatrienylsystem eine weitere CH-Einheit gegen ein Stickstoffatom, so ergeben sich eine Fülle von Permutationen der Diaza-heptatrienylverbindungen. Semiempirische und *ab initio* Rechnungen zeigen auch hier eine relative Destabilisierung von Verbindungen mit Stickstoffatomen in geradzahlig Position in der Polyenylkette gegenüber den Verbindungen mit Stickstoffatomen in ungeradzahlig Position. Als Beispiele dienen hier das 2,4-Diaza-heptatrienylanion **8** und das 1,3-Diaza-heptatrienylanion **74**.

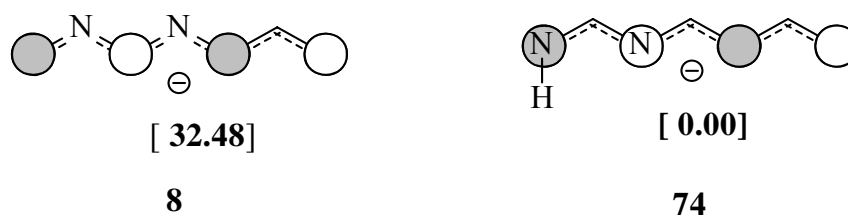


Tabelle C1: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21+G**) und relative Energien (*kursiv dargestellt*)

	MNDO	AM1	PM3	RHF/3-21+G*
8	39.17	45.15	33.87	-300.55846
	<i>15.88</i>	<i>15.67</i>	<i>11.51</i>	<i>32.48*</i>
74	23.29	29.48	22.36	-300.61217
	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>

* = ZPE korrigiert

Die semiempirischen Methoden zeigen hier ähnliche Ergebnisse im Bereich von 11 bis 16 kcal/mol relativer Energiebegünstigung zugunsten des 1,3-Diaza-heptatrienylanions **74**. Die Methode *PM3* zeigt dabei erfahrungsgemäß etwas niedrigere Bildungswärmen für die Strukturen als die anderen Methoden. Die *ab initio* Berechnung der beiden Moleküle ergibt eine noch größere Differenz der Bildungswärmen zugunsten des 1,3-Diaza-heptatrienylanions **74** von 32.48 kcal/mol.

C.3.1 2,4-Diaza-heptatrienyllithium

Die destabilisierten 2,4-Diaza-heptatrienylanionen sollten reaktive Intermediate in Elektrocyclisierungsreaktionen sein. Quantenmechanische Berechnungen und experimentelle Befunde von *S. Klötgen*^[13] bestätigen diese Annahme. Für diese Art von Polyenylanionen ist eine Vielzahl von Konformeren denkbar. Berechnet werden hier jedoch hauptsächlich die planaren Spezies, da hier eine optimale Überlappung der p_z -Orbitale möglich ist. Durch sterische Wechselwirkungen der Wasserstoffatome kann es Abweichungen von der Planarität des Systems geben, und so werden leicht verdrillte Strukturen zur Geometrieoptimierung vorgegeben. Um die realen Verhältnisse besser wiederzugeben, werden nicht die anionischen Konformere, sondern die lithiierten Spezies mit quantenmechanischen Methoden berechnet.

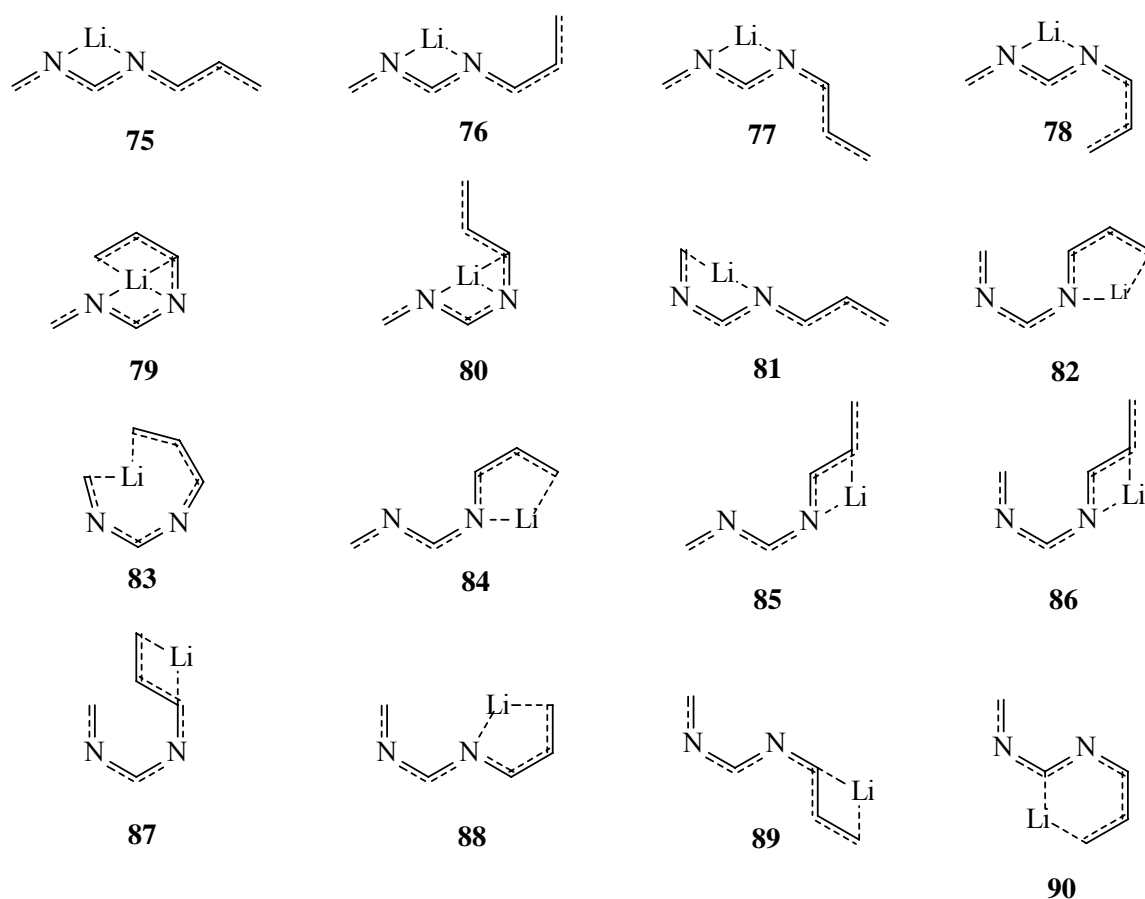


Abbildung C1: Verschiedene Konformere des 2,4-Diaza-heptatrienyllithiums

Tabelle C2: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21+G**) und relative Energien (*kursiv* dargestellt) der 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen **75-90**

	PM3	MNDO	RHF/3-21+G*
75	55.41	40.18	<i>-307.97657</i>
76	<i>53.88</i>	37.46	-307.97501
77	55.48	41.63	-307.97404
78	56.18	41.61	-307.97143
79	65.24	34.43	-307.96275
80	67.84	35.61	-307.94423
81	68.48	44.03	-307.95384
82	64.29	42.27	-307.95513
83	73.02	41.05	-307.92749
84	63.86	34.79	-307.96148
85	74.30	43.81	-307.94094
86	76.02	43.81	-307.94094
87	78.81	35.62	-307.93562
88	62.35	<i>33.94</i>	-307.95827
89	74.48	44.96	-307.93015
90	74.19	44.19	-307.94436

Nach *PM3* ist das Isomer **76** das stabilste Konformer mit einer *E-E-E-Z* Anordnung der Kette. Dieses wird allerdings nur um ca. 1 kcal günstiger eingestuft als das *all-trans*-förmige Konformer **75**, welches die geringste Bildungswärme in der *ab initio* Berechnung (*RHF/3-21+G**) aufweist. Auffällig ist die generelle energetische Bevorzugung der Geometrien von **75**, **76**, **77** und **78** durch beide Methoden. Der Grund hierfür scheint die günstige Lithiumkomplexierung über beide Stickstoffatome ohne sterische Hinderung zu sein. Eine weitere Gemeinsamkeit dieser Strukturen besteht in ihrer völlig planaren Anordnung, so daß eine ausgedehnte π -Konjugation über alle Atome möglich ist. Als energetisch relativ ungünstig weist die *ab initio* Berechnung die helicale Struktur **83** aus. Für diese wird eine um ca. 30 kcal/mol höhere Bildungsenthalpie berechnet als für das energieärmste Isomer **75**. Auch *PM3* weist dieser Geometrie eine stark erhöhte Bildungsenthalpie um ca. 20 kcal/mol gegenüber dem energieärmsten Isomer **76** zu. Diese Beobachtungen decken sich mit quantenmechanischen Berechnungen von *S. Klötgen*^[13] an 2- und 4-Aza-heptatrienylanionen, bei denen generell auch die *all-trans*-Form der Moleküle als energiegunstigste Konformere ermittelt und helicale Geometrien als die relativ ungünstigsten Strukturen ausgewiesen werden. Die mit der semiempirischen Methode *MNDO* berechneten Ergebnisse weichen von diesen Befunden ab. Hier werden den Geometrien die relativ geringsten Bildungsenthalpien zugeordnet, in denen das Lithiumkation gut an mehrere Kohlenstoffatome koordiniert ist wie z.B. in den Strukturen **88** und **79**. In der Literatur wird beschrieben^[53], daß die *MNDO*-Methode Lithium-Kohlenstoff-Wechselwirkungen überbewertet und Lithium-Heteroatom-Wechselwirkungen unterbewertet, was zur Erklärung der stark abweichenden Ergebnisse angeführt werden kann.

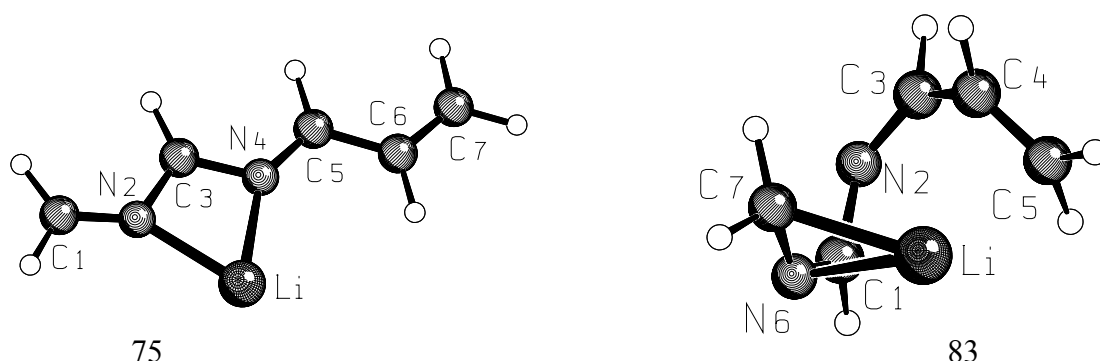


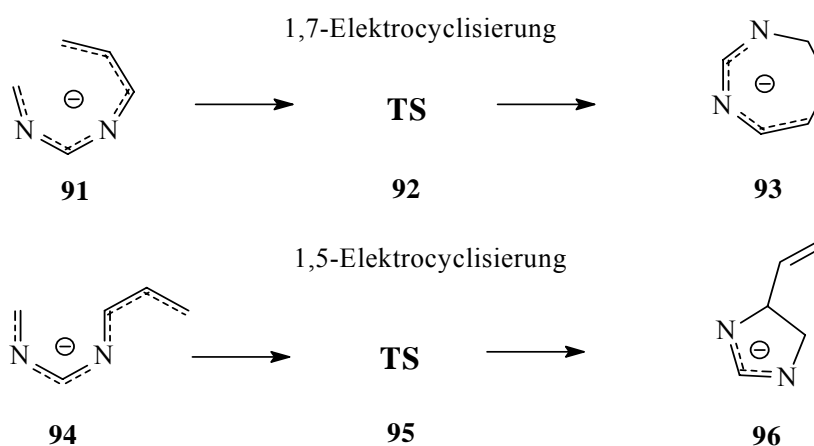
Abbildung C2: 2,4-Diazaheptatrienyllithium; Konformere **75** und **83**, *RHF/3-21+G**

Abbildung C2 zeigt das energetisch günstigste Konformer **75** und das ungünstigste Konformer **83** nach $RHF/3-21+G^*$. Die Struktur **75** ist *all-trans* konfiguriert und vollkommen planar ($\Theta_{C1-N2-C3-N4} = 180^\circ$, $\Theta_{N4-C5-C6-C7} = 180^\circ$). Der C-N-C-Bindungswinkel beträgt 111° und der Lithium-Stickstoff Abstand 2.03 \AA . Konformer **83** hat eine helical angeordnete Struktur ($\Theta_{C7-N6-C1-N2} = 14.4^\circ$, $\Theta_{N6-C1-N2-C3} = 66.5^\circ$, $\Theta_{C4-C3-N2-C1} = 2.5^\circ$, $\Theta_{C5-C4-C3-N2} = 61.5^\circ$). Die Lithium-Kohlenstoff Abstände belaufen sich auf 2.1 \AA (Li-C1) bzw. 2.3 \AA (Li-C7) und der Lithium-Stickstoff Abstand auf 2.1 \AA .

C.3.1.1 Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen

Elektrocyclisierungen von Heteropolyenylanionen werden schon seit geraumer Zeit in der Literatur beschrieben (siehe **B.1**). Das bereits unter **C.2** genannte Konzept von *S. Klötgen* und *E.-U. Würthwein*^[13] zur Elektrocyclisierung destabilisierter Aza-heptatrienylanionen kann auch auf die destabilisierten 2,4-Diaza-heptatrienylanionen (siehe **C.3**) angewandt werden. Die Triebkraft der Reaktion sollte auch hier in der unterschiedlichen Stabilität des offenkettigen und ringförmigen anionischen Systems liegen. Quantenmechanische Berechnungen sind geeignet, den elektrocyclischen Ringschluss von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen quantitativ zu beschreiben. Durch Berechnung von Übergangszuständen können außerdem Aussagen über die Kinetik der Reaktion gemacht werden. Prinzipiell können die 2,4-Diaza-heptatrienylanionen eine 1,5- oder eine 1,7-Elektrocyclisierung eingehen (Abbildung 3). Es ist daher sinnvoll, Reaktionsenthalpien und Übergangszustände für beide möglichen Reaktionen zu berechnen. Zu beachten ist hierbei, daß bei den Cyclisierungen eine neue Bindung geknüpft wird. Für die cyclischen Produkte erhält man deshalb eine höhere Nullpunktschwingungsenergie (ZPE), die in der Energiebilanz der Reaktionen berücksichtigt werden muß.

Abbildung C3 : 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diazaheptatrienylanionen



Damit die Elektrocyclisierungen zu den cyclischen Produkten **93** und **96** über die Übergangszustände **92** und **95** ablaufen können, müssen die offenkettigen Anionen erst Übergangszustands-ähnliche Konformationen einnehmen. Für die 1,7-Elektrocyclisierung wird eine helicale Form **91** und für die 1,5-Elektrocyclisierung eine U-förmige Struktur **94** eingenommen.

Tabelle C3: Bildungsenergien [kcal/mol] (*AMI*), Totalenergien [au] (*ab initio*, *DFT*, ZPE korrigiert) und relative Energien (*kursiv* dargestellt) für die 1,7-Elektrocyclisierung von **91** über den Übergangszustand **92** zum Siebenring **93**.

	AM1	RHF/6-31+G*	MP2/6-31+G*//RHF/6-31G*	B3LYP/6-31+G*
91	43.49	-302.20755 <i>0.00</i>	-303.21162 <i>0.00</i>	-304.20927 <i>0.00</i>
92	46.69 <i>3.20</i>	-302.20422 <i>1.83*</i>	-303.21844 <i>-4.28</i>	-304.20871 <i>0.28*</i>
93	12.90 <i>-30.59</i>	-302.27560 <i>-39.73*</i>	-303.26242 <i>-31.88</i>	-304.25325 <i>-25.09*</i>

Tabelle C4: Bildungsenergien [kcal/mol] (*AMI*), Totalenergien [au] (*ab initio*) und relative Energien (*kursiv* dargestellt) für die 1,5-Elektrocyclisierung von **94** über den Übergangszustand **95** zum Fünfring **96**.

	AM1	RHF/6-31+G*	MP2/6-31+G*	B3LYP/6-31+G*
94	39.71 <i>0.00</i>	-302.21629 <i>0.00</i>	-303.20769 <i>0.00</i>	-304.21496 <i>0.00</i>
95	71.60 <i>31.83</i>	-302.18426 <i>19.77*</i>	-303.19812 <i>6.01</i>	-304.19160 <i>14.66*</i>
96	47.71 <i>7.94</i>	-302.26179 <i>-25.79*</i>	-303.24845 <i>-25.58</i>	-304.23540 <i>-10.76*</i>

Die von *E.-U. Würthwein*^[54] berechneten Energien für die electrocyclischen Reaktionen zeigen eine klare allgemeine Präferenz für die cyclischen Anionen als globale Minima auf der Energiehyperfläche. Aus Tabelle 3 läßt sich für alle Methoden eine Begünstigung des sieben-gliedrigen cyclischen Isomers **93** um ca. 25-40 kcal/mol gegenüber der offenkettigen Verbindung **91** entnehmen. Der Übergangszustand **92**, der während der 1,7-Electrocyclisierung durchlaufen wird, liegt energetisch kaum höher als die Ausgangskonformation **91** und wird mit den *MP2* single point Berechnungen sogar energiegunstiger als diese berechnet. Die semiempirische Methode *AMI* bewertet dabei die relative Energie des Übergangszustandes mit 3.20 kcal/mol noch am ausgeprägtesten. Eine 1,7-Electrocyclisierung sollte deshalb schon bei niedrigen Temperaturen schnell und stark exotherm ablaufen.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Werte geben ein ähnliches Bild wieder. Auch hier wird das cyclische Isomer **96** von allen Methoden (Ausnahme *AMI*) mit einer geringeren Bildungsenthalpie angegeben als die offenkettige Form **94**. Relativ zur offenkettigen Form liegt dabei die Bildungswärme der cyclischen Verbindung **96** um 10.76 (*B3LYP/6-31+G**) bzw. 25.79 (*RHF/6-31+G**) und 25.58 kcal/mol (*MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G**) niedriger. Die Energie des Übergangszustandes **95** liegt dabei 6.01 (*MP2/6-31+G**/RHF/6-31+G**) bzw. 14.66 (*B3LYP/6-31+G**) und 19.77 kcal/mol (*RHF/6-31+G**) höher als der Wert für die Ausgangskonformation. Die *MP2* single point Berechnungen geben dabei die zuverlässigsten Werte an. Daraus läßt sich schließen, daß auch die 1,5-Electrocyclisierung der 2,4-Diazaheptatrienylanionen exotherm verlaufen sollte. Auch die Aktivierungsbarriere für die Reaktion liegt in einem Bereich, der bereits bei Raumtemperatur überschritten werden kann.

Da die quantenmechanischen Berechnungen für die 1,7- und 1,5-Electrocyclisierungen der 2,4-Diazaheptatrienylanionen einen exothermen Ringschluß mit relativ geringer Aktivierungsenergie vorhersagen, ist es interessant, die Präferenz für eine 1,7- oder eine 1,5-Electrocyclisierung zu untersuchen. Dazu setzt man die berechneten Energien der einzelnen offenkettigen und cyclischen Isomere sowie der Übergangszustände in direkte Relation.

Tabelle C5: Relative Energien [kcal/mol] der Ausgangskonformere, Übergangszustände und cyclischen Isomere für die 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung

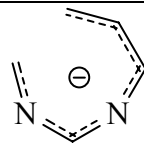
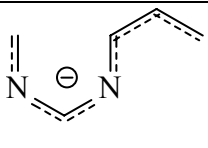
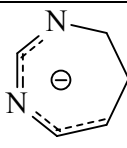
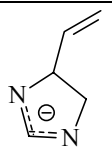
			TS 92 7-Ring	TS 95 5-Ring		
	91	94			93	96
AM1	3.72	0.00	0.00	24.91	0.00	34.81
RHF/6-31+G*	5.48	0.00	0.00	12.52	0.00	8.67
MP2/6-31+G*	0.00	2.47	0.00	12.75	0.00	8.77
B3LYP/6-31+G*	3.57	0.00	0.00	10.74	0.00	11.20

Tabelle 5 zeigt die jeweils gegenüber gestellten relativen Energien der Edukte, Übergangszustände und Produkte einer 1,7- im Vergleich zu einer 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen. Alle Methoden mit Ausnahme des Ergebnisses von *MP2/6-31+G** berechnen dabei eine um 3-6 kcal/mol niedrigere Bildungswärme für die U-förmige Struktur **94** gegenüber der helicalen Struktur **91**. Bei den Übergangszuständen **92** und **95** jedoch zeigt sich eine klare energetische Benachteiligung des Übergangszustandes **92**, der zum fünfgliedrigen Cyclus **96** führt, von 10-12 kcal/mol bei den *ab initio* Berechnungen bis zu 25 kcal/mol bei *AM1*. Vergleicht man die cyclischen Produkte, so weisen die Berechnungen dem 1,3-Cyclo-diaza-heptadienylanion **93** stets eine geringere Energie als dem Dihydro-imidazolylanion **96** zu. Die Delokalisierung der negativen Ladung über ein größeres konjugiertes System trägt zur energetischen Begünstigung des Siebenringes bei. Die starke Abweichung der *AM1* Berechnungen ist auf eine generelle starke Überbewertung der Bildungswärmen von Fünfringen zurück zu führen. Zusammengefaßt ergibt sich, daß eine 1,7-Elektrocyclisierung der 2,4-Diaza-heptatrienylanionen sowohl kinetisch als auch thermodynamisch gegenüber einer 1,5-Elektrocyclisierung bevorzugt sein sollte.

C.3.2 Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen

Die berechneten Energien für die isolierten Anionen sind in der Regel gut geeignet, um eine Analyse von Konformationen und qualitative Einstufungen der Reaktivität dieser Teilchen wiederzugeben. Wenn man Lithium als Gegenion in die Rechnungen mit einbezieht, kann man die realen Bedingungen besser simulieren. Wie unter C.3.1 erwähnt, hat die Art der Lithiumkomplexierung an Kohlenstoff- oder Stickstoffatome in den einzelnen Konformeren großen Einfluß auf die Stabilität der Strukturen. Durch Berechnung der Elektrocyclisierungen der 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen kann man den Einfluß des Lithiumkations auf die Reaktion abschätzen und nähert sich den experimentellen Bedingungen.

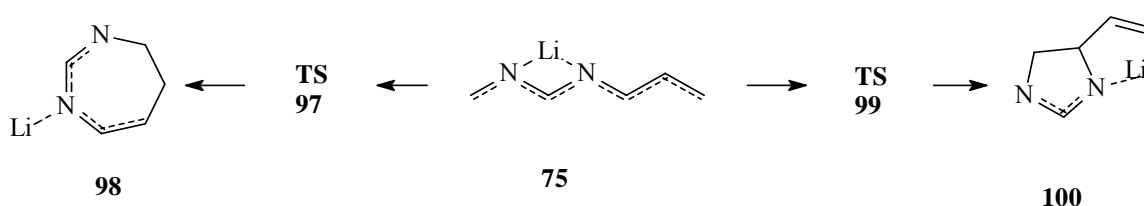


Abbildung C4: 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen

Tabelle C6: Bildungsenergien [kcal/mol] (*PM3*), Totalenergien [au] (*ab initio*) und relative Energien (*kursiv dargestellt*) für die 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen

	75	TS-97	98	TS-99	100
PM3	55.41	89.68	43.05	90.65	43.60
3-21G*	-307.97657	-307.90453	-307.9990	-307.91969	-307.9981
B3LYP	-311.73288	-311.70349	-311.75415	-311.70130	-311.74401
6-31+G*	<i>0.00</i>	<i>18.44</i>	<i>-13.35</i>	<i>19.82</i>	<i>-6.98</i>

Abbildung 4 zeigt die zwei möglichen Reaktionswege des offenkettigen 2,4-Diaza-heptatrienyllithiums **75** zum Cyclo-1,3-diaza-heptadienyllithium **98** oder zum Dihydroimidazolyl-lithium **100**. In Tabelle 6 sind die zugehörigen Bildungswärmen der einzelnen Geometrien und deren relative Energien aufgeführt. Die einzelnen Methoden geben dabei

übereinstimmend die cyclischen Isomere **98** und **100** deutlich energiebegünstigt gegenüber der offenkettigen Struktur **75** an. Interessant ist der Vergleich der Reaktionsenthalpien und Aktivierungsenergien für die 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung. Auch bei den lithiierten Spezies findet man eine thermodynamische und kinetische Bevorzugung der 1,7- gegenüber der 1,5-Elektrocyclisierung. Allerdings ist der Unterschied wesentlich weniger ausgeprägt als bei den isolierten Anionen. Eine Ausnahme bilden hier der mit 3-21G* berechneten Übergangszustände **99** und

Alle Rechenmethoden sagen als günstigstes Isomer des Cyclo-1,3-diaza-heptadienyllithium die cyclische Form **98** voraus. Abbildung 5 zeigt die auf *ab initio* Niveau berechnete Struktur von **98**. Dabei bilden sowohl die Atome C3, N4, C5, N6 und das Lithiumatom eine Ebene ($\Theta = -1.92^\circ$) als auch die Atome N4, C3, C2 und C1 ($\Theta = 1.92^\circ$). Im Dihydroimidazollythium **100** ist der Fünfring nahezu planar. Die exocyclische Vinylgruppe ist um 53.8° aus der Ebene des Fünfringes heraus gedreht und kann nicht mehr an der Delokalisierung der negativen Ladung teilnehmen. Der Fünfring enthält formal ein 1,3-Diazaallylanion, so daß die negative Ladung hauptsächlich auf die beiden Stickstoffatome verteilt ist.

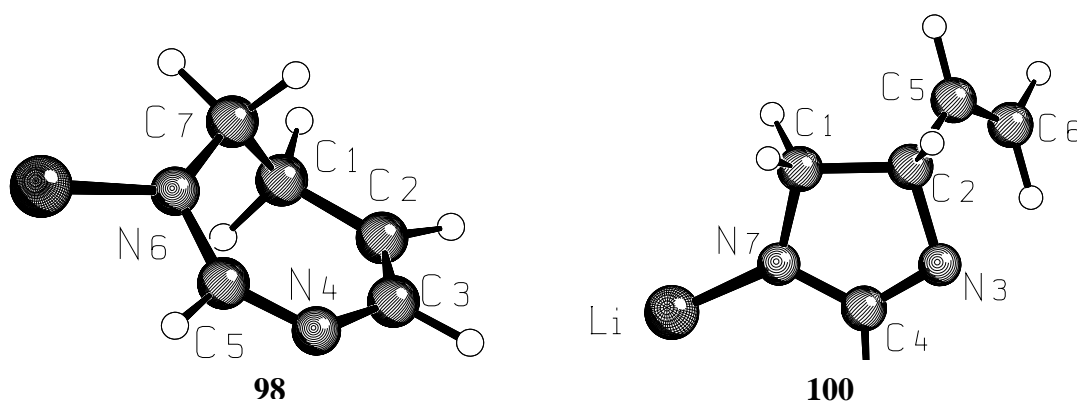


Abbildung C5: Cyclo-1,3-diaza-heptadienyllithium **98** und Dihydroimidazollythium **100**
*B3LYP/6-31+G**

C.3.2.1 1,7-Elektrocyclisierung des 3-*tert*-Butyl-1-phenyl-2,4-diaza-heptatrienyllithiums **101**

Abbildung 6 stellt die 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung des präparativ verwendeten 3-*tert*-Butyl-1-phenyl-2,4-diaza-heptatrienyllithiums **101** dar.

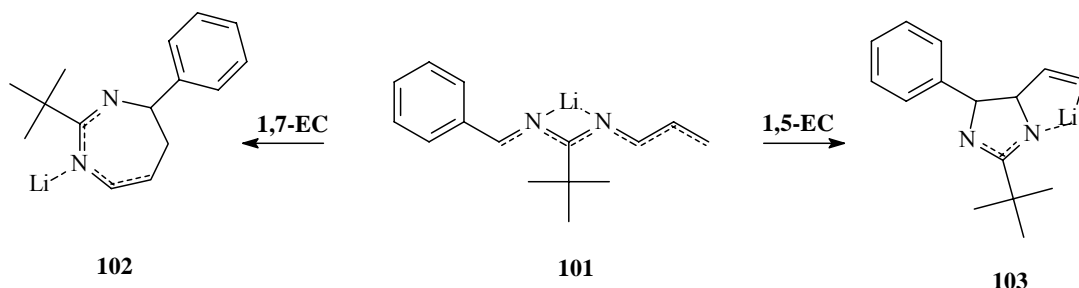


Abbildung C6: Elektrocyclisierung von 3-*tert*-Butyl-1-phenyl-2,4-diaza-heptatrienyllithium

Tabelle C7: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21G*, *RHF/6-31G**) und relative Energien (*kursiv*) der Isomere **101-103**

	MNDO	PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*
101	60.77 <i>0.00</i>	59.62 <i>0.00</i>	-691.52244 <i>0.00</i>	-695.37557 <i>0.00</i>
102	34.11 -26.66	51.18 -8.44	-691.56917 -29.32	-695.42939 -33.77
103	38.30 -22.47	51.14 -8.48	-691.56161 -24.58	-695.43067 -34.58

Die in Tabelle 7 aufgeführten Energien prognostizieren auch für das substituierte 2,4-Diazaheptatrienyllithium **101** exotherme Ringschlußreaktionen. Während *PM3* für die Bildung des fünfgliedrigen und siebengliedrigen Ringes annähernd gleiche Bildungsenthalpien ausweist, geben *MNDO* und *RHF/3-21G* eine um 4.20 kcal/mol bzw. 4.74 kcal/mol niedrigere Bildungsenthalpie für den siebengliedrigen Ring **102** an. Die mit dem größeren Basissatz 6-31G* durchgeführte *ab initio* Berechnung zeigt eine leichte energetische Bevorzugung des fünfgliedrigen Ringes von 0.81 kcal/mol. *MNDO*, *RHF/3-21G* und *RHF/6-31G** geben dabei

die Reaktionsenthalpien für die Ringschlußreaktionen mit 22.47 bis 34.58 kcal/mol wesentlich höher an als die *PM3* Berechnungen mit ca. 8.5 kcal/mol.

Dem siebengliedrigen Ring wird die geringste Bildungswärme von *MNDO* und *RHF/3-21G* zugeordnet. *PM3* und *RHF/6-31G** geben das Dihydroimidazolylithium **103** als energiegünstigstes Isomer an. Abbildung 7 zeigt die beiden cyclischen Isomere **102** und **103**.

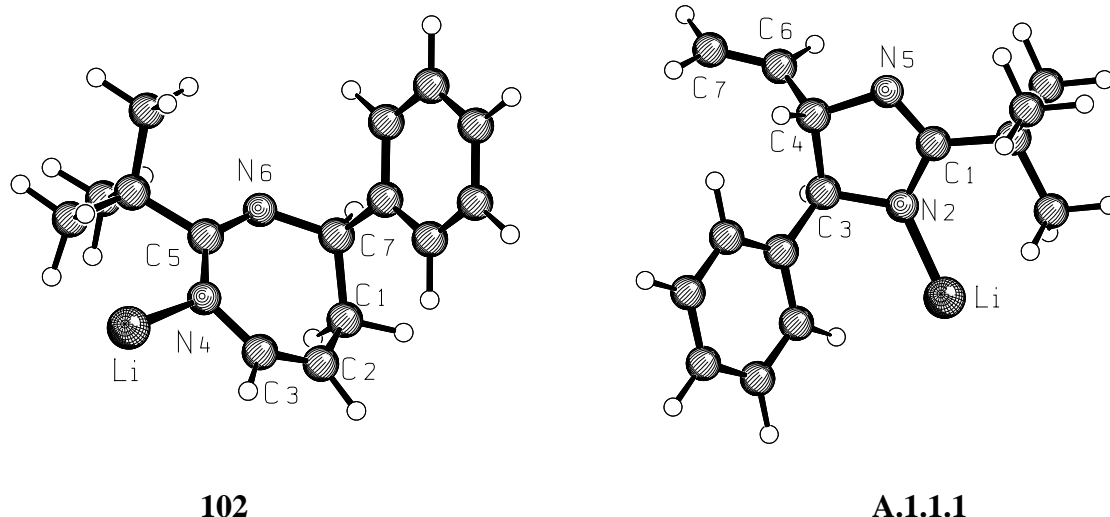
**102****A.1.1.1**

Abbildung C7: Cyclo-1,3-diazaheptadienyllithium **102** und Dihydroimidazolylithium **103**, *RHF/6-31G**

Das Isomer **103** besteht aus einem planaren Fünfring, der formal ein 1,3-Diazaallylanion enthält. Entsprechend finden sich verkürzte C-N-Bindungen zwischen C1 und N2 (1.32 Å) bzw. C1 und N5 (1.40 Å) relativ zu den beiden Bindungen zwischen N2 und C3 (1.50 Å) und N5 und C4 (1.49 Å). Das Lithiumkation wird über N2 gut komplexiert (Li-N2 = 1.82 Å). Bei der Struktur **102** bilden die Atome von N1 bis C5 nahezu eine Ebene, die eine gute Delokalisierung des im Siebenring formal enthaltenen 1,3-Diaza-pentadienylanions ermöglicht. Fast senkrecht zu dieser Ebene steht der Phenylrest an C7.

C.3.3 Zusammenfassung

Die Berechnungen zeigen, daß eine Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen bzw. 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen zu fünf- und siebengliedrigen Ringen exotherm verlaufen sollte. Die berechneten Werte für die Übergangszustände lassen darauf schließen, daß für die Elektrocyclisierungen schon bei Raumtemperatur die Aktivierungsbarriere überschritten wird. Ein Vergleich der Tendenz zur 1,7- im Gegensatz zur 1,5-

Elektrocyclisierung der Teilchen zeigt eine allgemeine thermodynamische als auch kinetische Bevorzugung der 1,7-Elektrocyclisierung. Mit Zunahme der Komplexität der Teilchen (Lithiumkomplexierung, Substituenten) wird der energetische Unterschied zwischen beiden Reaktionen jedoch immer geringer. Die Berechnung hoch substituierter im Experiment verwendeter 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen mit der *ab initio* Methode *RHF/6-31G** zeigt im Gegensatz zu den Berechnungen einfacherer Systeme eine leichte energetische Begünstigung der auch im Experiment gefundenen (siehe D.1) Fünfringstruktur. Daraus läßt sich eine größere Empfindlichkeit der 1,7-Elektrocyclisierung gegenüber Substituenteneffekten und Lithiumkomplexierung der Anionen ableiten. Das Erreichen der für die Bildung eines Übergangszustandes zum Siebenring nötigen helicalen Anordnung der Struktur kann außerdem durch hohe Aktivierungsbarrieren für die Drehung der C-C bzw. C-N-Bindungen erschwert sein. Im Vergleich mit *ab initio* Methoden zeigt sich, daß die semiempirischen Methoden zuverlässige Ergebnisse in der Bewertung anionischer und metallorganischer Verbindungen liefern. Je nach Problem kommt es dabei qualitativ meistens zu äquivalenten Ergebnissen, die sich quantitativ jedoch stark voneinander unterscheiden können. Dies ist für die semiempirischen Methoden auf spezielle Über- oder Unterbetonung einzelner Faktoren zurück zu führen.

C.4 Benzannelierte Mono- und Diaza-heptatrienylanionen

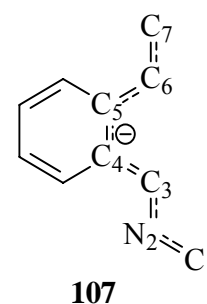
C.4.1 Vorbemerkungen

Die vorangegangenen Berechnungen zeigen den entscheidenden Einfluß der Positionen eines oder zweier Stickstoffatome innerhalb einer Polyenylnkette auf die Stabilität und damit auch auf die Reaktivität von Heteropolyenylen. Es ist interessant, den Einfluß einer aromatischen Bindung, die Teil des Heteropolyenylsystems ist, auf die Kinetik und Thermodynamik von Ringschlußreaktionen solcher Systeme zu studieren. Durch Elektrocyclisierung solcher Verbindungen wäre der Aufbau annelierter Ringsysteme möglich. Die Moleküle werden so gewählt, daß sich das Stickstoffatom innerhalb der Polyenylnkette an Positionen mit geringer Elektronendichte, d.h. an geradzahlgiger Stelle, befindet. Analog zu 2-Aza-, 4-Aza- und 2,4-Diaza-heptatrienylanionen vergleicht man anschließend die Bildungswärmen der offenkettigen und cyclischen Produkte. Berechnungen von Übergangszuständen geben zusätzliche Informationen über den Einfluß der aromatischen π -Elektronen auf die Kinetik der

Elektrocyclisierung solcher Systeme. Interessant sind außerdem die strukturelle Beschaffenheit und energetische Einstufung verschiedener Konformere dieser Teilchen, sowie der Einfluß von Substituenten auf die Stabilität und Reaktivität.

C.4.2 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Im 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **107** ist die Doppelbindung zwischen C4 und C5 Teil eines Phenylringes. Die Delokalisierung der negativen Ladung sollte so auch über den Phenylring stattfinden. Bedingt durch die vorgegebene Geometrie der Doppelbindung am Phenylring können acht verschiedene offenkettige, planare Konformere (**104-111**) dieser Anionen formuliert werden. Abbildung 8 zeigt die möglichen



Konformere und Tabelle 8 die berechneten Energien nach *MNDO*, *AMI*, *PM3* und *RHF/3-21G*. Als energiegünstigste Struktur wird von *AMI*, *PM3* und der *ab initio* Methode das Konformer **107** angegeben. Die im allgemeinen auch von den anderen Methoden als relativ energiegünstig angegebene Struktur **104** erhält nach *MNDO* den niedrigsten Wert. Das Konformer **107** zeichnet sich durch geringe sterische Wechselwirkungen und völlige Planarität aus, die zu einer guten Überlappung der π -Orbitale beiträgt. Als relativ energiereich wird die Struktur **111** angegeben. Ähnlich wie das 2,4-Diazaheptatrienyllithium **83** unter **C.3.1** zeichnet sich diese durch eine helicale Anordnung der Aza-polyenylkette aus.

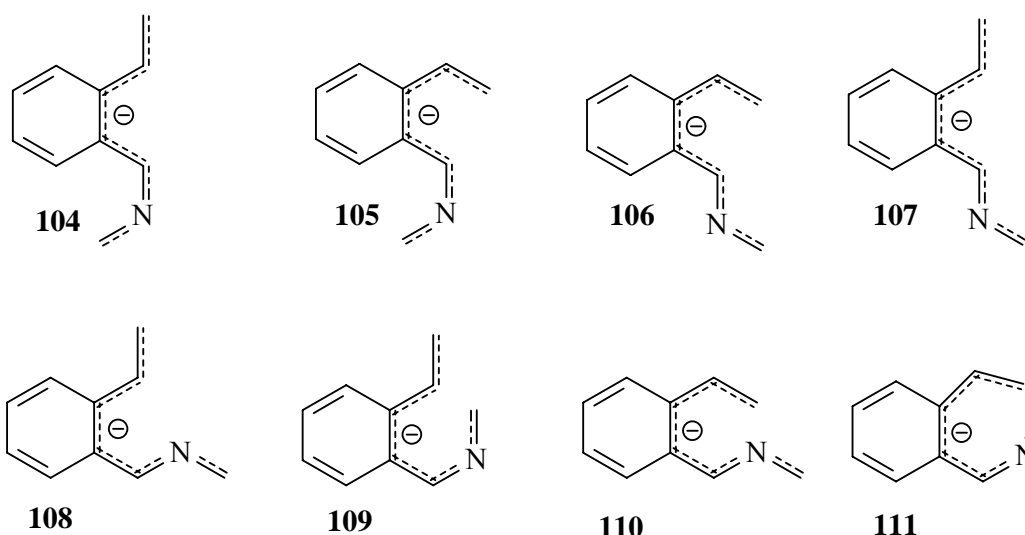


Abbildung C8: Verschiedene 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Tabelle C8: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), Totalenergien [au] (3-21G) und relative Energien (*kursiv* dargestellt) der Strukturen **104-111**

	MNDO	AM1	PM3	RHF/3-21G
104	41.58 <i>0.00</i>	44.61 <i>0.12</i>	38.95 <i>0.25</i>	-436.40255 <i>6.80</i>
105	49.85 <i>8.27</i>	47.12 <i>2.59</i>	43.27 <i>4.57</i>	-436.39669 <i>10.79</i>
106	45.07 <i>3.49</i>	46.54 <i>1.93</i>	42.64 <i>3.94</i>	-436.40869 <i>2.94</i>
107	ergibt Struktur 106	44.53 <i>0.00</i>	38.70 <i>0.00</i>	-436.41338 <i>0.00</i>
108	46.39 <i>4.81</i>	47.16 <i>2.63</i>	41.50 <i>2.80</i>	-436.41062 <i>1.73</i>
109	52.58 <i>11.00</i>	48.26 <i>3.73</i>	46.58 <i>7.88</i>	-436.39388 <i>12.55</i>
110	46.39 <i>4.81</i>	46.48 <i>1.95</i>	49.10 <i>10.40</i>	-436.39981 <i>8.83</i>
111	53.21 <i>11.63</i>	51.04 <i>6.51</i>	49.60 <i>10.90</i>	-436.39251 <i>13.41</i>

Vergleicht man die Ergebnisse der einzelnen Methoden untereinander, so stellt man eine gute Übereinstimmung der *PM3* Ergebnisse mit den *ab initio* Berechnungen fest. Bei den *MNDO* Berechnungen gehen die Konformere **106** und **107** in die gleiche Struktur über, bei der die Vinylgruppe um einen Winkel von 59° aus der Molekülebene herausgedreht ist. Die *AM1*-Berechnungen geben zwar das energieärmste und energiereichste Konformer den Ergebnissen der *ab initio* Methode entsprechend an, die Unterschiede in den Energien der einzelnen Konformere sind aber gering ausgeprägt und weniger aussagekräftig. Abbildung 9 zeigt das energieärmste Konformer **107**, welches vollkommen planar gebaut ist, und das energiereichste Konformer **111**, das eine helicale Strukturordnung besitzt. Diese Konformation muß durchlaufen werden, um die 1,7-Elektrocyclisierung über einen ähnlichen Übergangszustand möglich zu machen.

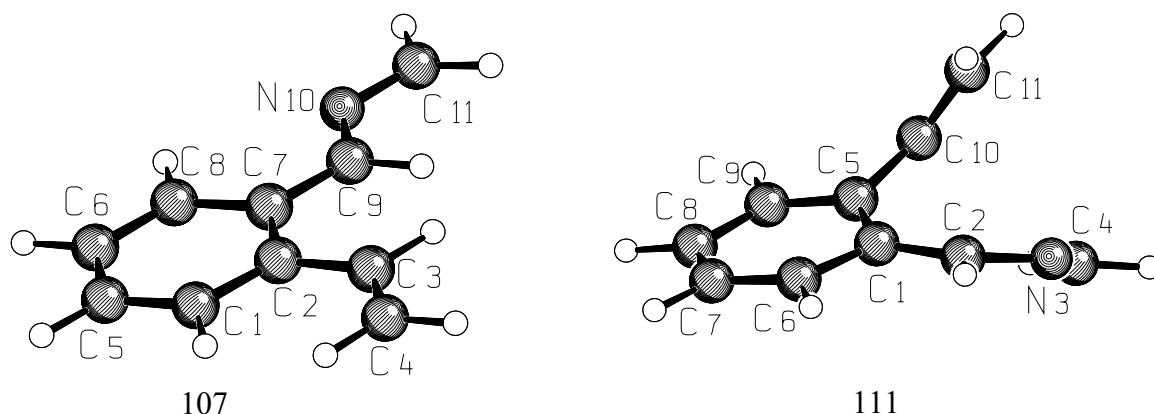


Abbildung C9: 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **107** und **111**, (*RHF/3-21G*)

Die Struktur **107** zeigt kaum Verzerrungen: Die Diederwinkel zwischen C11,N10,C9 und C7 sowie von C4, C3, C2 und C7 betragen jeweils 180° , wobei sich alle Atome in einer Ebene befinden. Bei der Struktur **111** betragen die Diederwinkel zwischen C4, N3, C2 und C1 13.0° sowie zwischen C1, C5, C10 und C11 47.1° . Betrachtet man die Bindungslängen, so stellt man fest, daß in der Struktur **111** weniger Bindungslängenausgleich über das konjugierte System zu erkennen ist und somit die negative Ladung schlechter delokalisiert ist.

C.4.2.1 1,7-Elektrocyclisierung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Die 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen sind Aza-polyenylysysteme, bei denen zwei π -Elektronen einem aromatischen System entstammen. Es gilt auch hier nach der Störungstheorie die Annahme, daß es sich um relativ destabilisierte Heteropolyenylysysteme handelt. Im HOMO des über den Phenylring delokalisierten Anions **107** befindet sich das Stickstoffatom an einer Stelle mit geringer Elektronendichte und übt durch seine höhere Elektronegativität einen destabilisierenden Einfluß auf des Polyenylysystem aus. Nach einer 1,7-Elektrocyclisierung entsteht das Benzazepinanion **112**, in dem das Stickstoffatom an eine elektronenreiche Position des HOMOs des Anions verschoben wird, was zur einer relativen Stabilisierung der cyclischen gegenüber der offenkettigen Form führt.

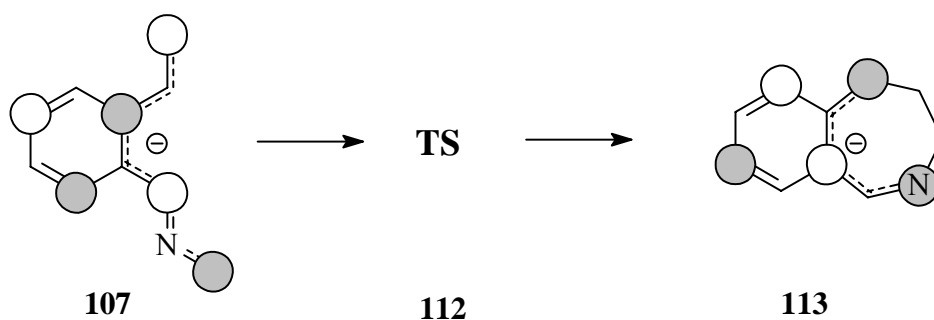


Abbildung C10: 1,7-Elektrocyclisierung eines 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanions

Tabelle C9: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21G*, *RHF/6-31+G**) und relative Energien (*kursiv*) von **107**, **112** und **113**

	MNDO	AM1	PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*//6-31G*
107	45.07	44.53	38.70	-436.41338	-438.86443	-440.30678
	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>
112	68.94	57.20	58.25	-436.38093	-438.82968	-440.303609
	<i>24.80*</i>	<i>13.25*</i>	<i>21.24*</i>	<i>21.45*</i>	<i>21.81*</i>	<i>2.00</i>
113	17.06	23.27	20.32	-436.43145	-438.88922	-440.33375
	<i>-24.77*</i>	<i>-18.06*</i>	<i>-16.42*</i>	<i>-8.24*</i>	<i>-12.67*</i>	<i>-16.92</i>

* = ZPE korrigiert

Tabelle 9 zeigt die berechneten Werte für die in Abbildung 10 dargestellte Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzoheptatrienylanions **107** über den Übergangszustand **112** zum Benzazepinanium **113**. Alle Methoden sagen dabei eine deutlich exotherme Ringschlußreaktion voraus, wobei *AM1*, *MNDO* und *PM3* der Ringbildungsreaktion eine größere Reaktionsenthalpie (-24.77, -18.06 bzw. -16.42 kcal/mol) zuweisen als die *ab initio* Methoden (-8.24 bzw. -12.67 kcal/mol), während die *MP2 single point* Berechnung, die als genaueste Methode einzuschätzen ist, einen der *PM3*-Methode äquivalenten Wert von -16.92 kcal/mol angibt. Die semiempirischen und die *ab initio* Methoden geben Übergangszustände an, deren Energien 24.80, 13.25, und 21.24 kcal/mol bzw. 21.45 und 21.81 kcal/mol über dem Wert des Konformers **107** liegen, wobei die *MP2 single point* Berechnung nur eine um 2.00 kcal/mol höhere Energie angibt. Insgesamt läßt sich daraus schließen, daß die 1,7-Elektrocyclisierung von **107** freiwillig und schon bei moderaten Temperaturen ablaufen sollte.

Es zeigt sich, daß die Beteiligung der π -Elektronen eines aromatischen Ringes an den 2-Azaheptatrienylsystemen die 1,7-Elektrocyclisierung dieser Verbindung weder thermodynamisch beungünstigt noch zu einer kinetischen Hemmung führt. Der Vergleich der Methoden zeigt, daß die mit *PM3* erzielten Ergebnisse sehr gut mit den *ab initio* Berechnungen übereinstimmen. Auch *AMI* und *MNDO* geben tendenziell entsprechende Werte an, die absolut jedoch größere Abweichungen zu den *ab initio* Ergebnissen aufweisen. In Abbildung 11 sind das cyclische Isomer **113** und der zu diesem Isomer führende Übergangszustand **112** dargestellt.

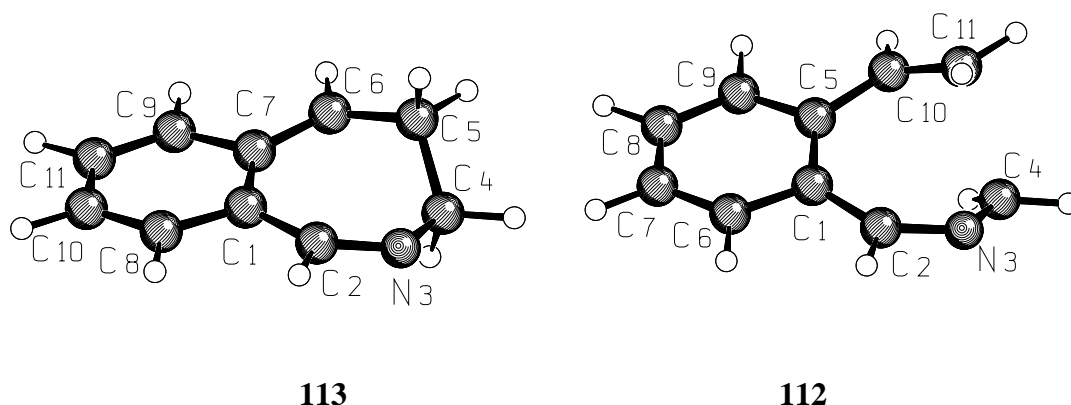


Abbildung C11: Benzazepinanion **113** und Übergangszustand **112**, (*RHF/6-31G**)

Im Benzazepinanion **113** haben sich die Bindungsverhältnisse gegenüber der offenkettigen Verbindung verändert. Durch die neu geknüpfte Bindung zwischen C4 und C5 hat sich das konjugierte Polyenylsystem verkürzt. Der Siebenring enthält nun formal ein 1-Azapentadienylanion mit einer hohen Elektronendichte am Stickstoffatom. Der Diederwinkel zwischen C6, C7, C1 und C2 beträgt 9.2° und der Diederwinkel zwischen N3, C2, C1, und C7 13.1° . Der Übergangszustand **112** besitzt eine helicale Anordnung der Aza-polyenylkette ähnlich der Struktur **111**. Diese muß zunächst vom Aza-polyenylsystem bei einer 1,7-Elektrocyclisierungsreaktion eingenommen werden um zum Übergangszustand **112** zu gelangen. Der Abstand der reagierenden Kohlenstoffatome im Übergangszustand **112** (C4 und C11) beträgt 2.19 \AA . Die Atome C4, N3, C2 und C1 bilden eine Ebene und schließen einen Diederwinkel von 9.8° ein.

C.4.2.2 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums **114**

Abbildung 12 zeigt die 1,7-Elektrocyclisierung der präparativ genutzten Verbindung 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium **114**. Für die enthaltene Propenylgruppe wurde hier eine *E*-Konfiguration vorgegeben. Nach erfolgtem Ringschluß zum 2-Benzazepinanion **115** werden die Phenyl- und Methylgruppe als *trans*-ständig, entsprechend einer nach den Woodward-Hoffman-Regeln ablaufenden Elektrocyclisierung, am Siebenring vorgegeben.

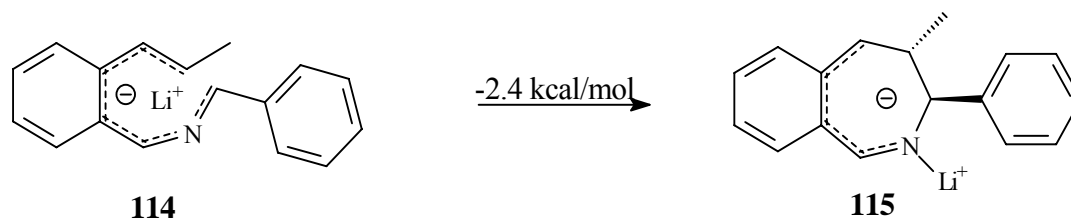


Abbildung C12: 1,7-Elektrocyclisierung des *N*-Benzyl-2-propenyl-benzaldiminylithiums **114**, *B3LYP/6-31G**

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie^[55] für die Ringschlußreaktion unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mittels des Dichtefunktionals *B3LYP* ergibt einen Wert von -2.4 kcal/mol, d.h. daß die Reaktion exotherm verlaufen sollte. Der Vergleich mit den Berechnungen der einfacheren Systeme in **C.4.3** zeigt eine wesentlich geringere Exothermie der Cyclisierung für diesen Fall. Dies kann auf den Einfluß des Phenylsubstituenten und der Lithiumkomplexierung sowie der einbezogenen Elektronenkorrelation zurückgeführt werden. Abbildung 13 zeigt die Benzazepinlithiumverbindung **115**. Der annelierte Phenylring und die Atome C3 und C10 bilden eine Ebene, in der die negative Ladung gut delokalisiert werden kann. Das Lithiumkation wird vom Stickstoffatom komplexiert (Li-N = 1.84 Å)

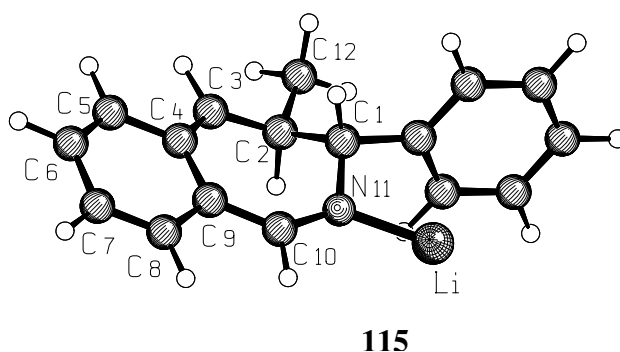
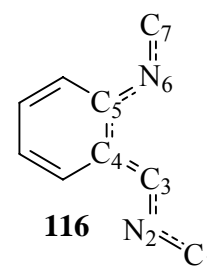


Abbildung C13: Benzazepinlithiumverbindung **115**, *B3LYP/6-31G**

C.4.3 Benzannelierte 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Betrachtet man die anionischen Verbindungen in C.4.2 als 2-Aza-heptatrienylanionen, bei denen die Doppelbindung zwischen C4 und C5 Teil eines aromatischen Systems ist, so gelangt man durch formales Ersetzen einer weiteren CH-Einheit durch ein Stickstoffatom zu verschiedenen entsprechenden Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen. Eine weitere Destabilisierung des Systems sollte speziell durch Ersatz der CH-



Einheit in Position 6 erreicht werden. So erhält man formal das 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanion **116**, bei dem die C4-C5-Bindung Teil eines aromatischen Systems ist. Genau wie bei den 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen können hier acht verschiedene planare Konformere **117-124** (Abbildung 14) formuliert werden.

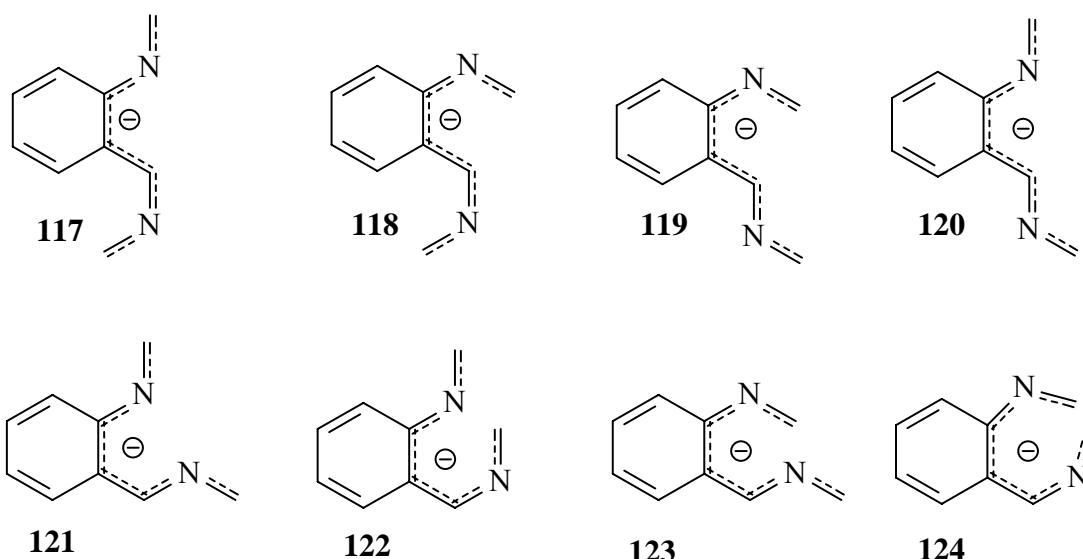


Abbildung C14: 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Tabelle 10 zeigt die berechneten Bildungswärmen für die einzelnen Konformere der 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **117-124**. Während die semiempirischen Methoden dem Konformer **119** die geringste Bildungswärme zuweisen, gibt die *ab initio* Methode das Konformer **120** als energieärmste Struktur an. Der berechnete Energieunterschied zwischen beiden Konformeren ist jedoch generell kleiner als 1 kcal/mol. Als relativ ungünstig werden Konformere angegeben, bei denen neben sterischen Wechselwirkungen auch die Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome Einfluß auf die Stabilität der Strukturen haben. Ähnlich wie bei den entsprechenden Monoazaverbindungen in C.4.2 wird der helicalen

Struktur **124** von den verschiedenen Methoden eine relativ hohe Bildungswärme zugewiesen. Als energetisch ungünstigstes Konformer wird jedoch von allen Methoden die Struktur **122** angegeben.

Tabelle C10: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21G*) und relative Energien (*kursiv dargestellt*) der Strukturen **117-124**

	MNDO	AM1	PM3	RHF/3-21G
117	57.98 <i>4.89</i>	55.21 <i>1.20</i>	47.13 <i>1.61</i>	-452.29459 <i>8.17</i>
118	57.39 <i>4.30</i>	54.41 <i>0.40</i>	46.11 <i>0.59</i>	-452.29420 <i>8.41</i>
119	53.09 <i>0.00</i>	54.01 <i>0.00</i>	45.52 <i>0.00</i>	-452.30628 <i>0.83</i>
120	53.14 <i>0.05</i>	54.24 <i>0.23</i>	46.46 <i>0.94</i>	-452.30761 <i>0.00</i>
121	57.59 <i>4.50</i>	58.63 <i>4.62</i>	51.39 <i>5.87</i>	-452.29318 <i>9.05</i>
122	59.56 <i>6.47</i>	59.01 <i>5.00</i>	53.45 <i>7.93</i>	-452.28741 <i>12.68</i>
123	53.85 <i>0.76</i>	56.04 <i>2.03</i>	49.59 <i>4.07</i>	-452.30029 <i>4.59</i>
124	59.60 <i>6.46</i>	57.68 <i>3.67</i>	53.42 <i>7.90</i>	-452.29479 <i>8.04</i>

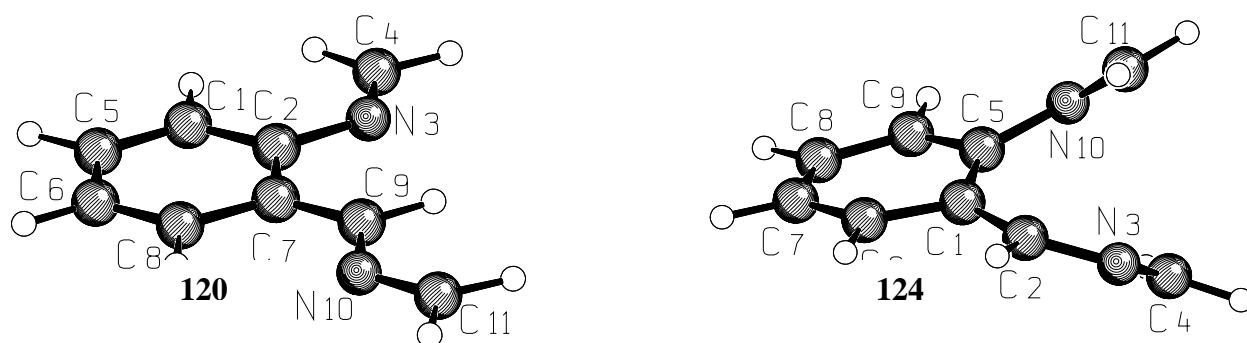


Abbildung C15: 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **120** und **124** (*RHF/3-21G*)

Abbildung 15 zeigt das nach *RHF/3-21G* energieärmste Konformer **120** und das energiereichste Konformer **124**. Das Konformer **120** ist vollkommen planar. Die C-N-C Winkel betragen 122.5° und 123.3° , die Diederwinkel zwischen C1-N2-C3-C4 und C4-C5-N6-C7 betragen jeweils 180° . Beim Konformer **124** dreht sich das C1-Atom aus der Ebene, die der Phenylring mit den Atomen C3, N6 und C7 bildet, heraus und befindet sich 14.1° unter ihr. Auch das Stickstoffatom N2 ist mit 5.0° leicht aus der Ebene heraus gedreht. Dies verhindert eine optimale Delokalisierung der negativen Ladung über das Molekül.

C.4.3.1 1,7-Elektrocyclisierung der 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

Die 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanions **120** über den Übergangszustand **125** führt zum Benzodiazepinanion **126**. Bei der Verbindung **120** handelt es sich formal um ein doppelt destabilisiertes Diaza-heptatrienylanion. Wie die *Abbildung 16* zeigt, werden im Verlauf der 1,7-Elektrocyclisierung beide Stickstoffatome aus elektronenarmen Positionen im HOMO des offenkettigen delokalisierten Anions in elektronenreiche Positionen im annelierten Siebenring verschoben. Dabei entsteht formal ein 1,5-Diazapentadienylanion innerhalb des annelierten Siebenringes.

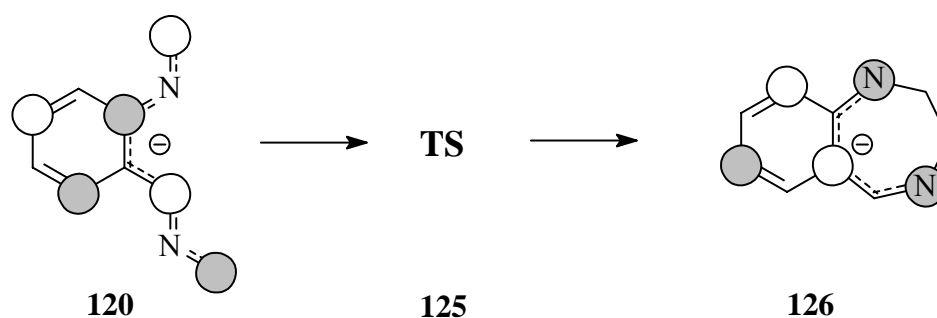


Abbildung C16: 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanions **120**

Tabelle C11: Bildungsenergien [kcal/mol] (*MNDO*, *AM1*, *PM3*), Totalenergien [au] (*RHF/3-21G*, *RHF/6-31+G**) und relative Energien (*kursiv*) der Strukturen **120**, **125** und **126**

	MNDO	AM1	PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31+G*
120	53.14	54.24	46.46	-452.30761	-454.88064
	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>	<i>0.00</i>
125	71.27	61.74	59.62	-452.29479	-454.86529
	<i>19.13</i>	<i>8.61</i>	<i>15.64</i>	<i>8.27</i>	<i>10.70</i>
126	18.72	29.76	19.14	-452.34994	-454.93244
	<i>-31.02</i>	<i>-21.36</i>	<i>-24.17</i>	<i>-23.89</i>	<i>-32.50</i>

Tabelle 11 zeigt die berechneten Energien für die 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanions **120** über den Übergangszustand **125** zum Benzodiazepinanion **126**. Alle Methoden berechnen mit ca. 21 bis 32 kcal/mol einen stark exothermen Reaktionsverlauf vom offenkettigen Edukt zum ringförmigen Produkt. Der Übergangszustand wird von *MNDO* und der *ab initio* Methode *RHF/6-31+G** mit 19.13 bzw. 19.69 kcal/mol relativer Energie am höchsten angegeben, während *AM1* und *RHF/3-21G* den Übergangszustand um nur 8.61 bzw. 8.27 kcal/mol höher in der Energie angeben als das Konformer **119**. Insgesamt entsprechen die relativen Energien, die mit der *MNDO* Methode berechnet wurden, am besten den mit *RHF/6-31+G** berechneten Energien. Vergleicht man die Berechnungen für die Diazaverbindungen mit den Berechnungen für die Monoazaverbindungen in **C.4.2**, so stellt man fest, daß die Elektrocyclisierungstendenz der Diazaverbindungen größer ist, da die Reaktionsenthalpien für die Elektrocyclisierung bei allen Methoden durchweg negativer angegeben werden. Dies läßt sich gut mit dem Störungskonzept erklären: Die offenkettigen Diazaverbindungen sind durch die zwei Stickstoffatome doppelt destabilisiert und besitzen somit eine höhere relative Grundzustandsenergie als die entsprechenden Monoazaverbindungen. Abbildung 17 zeigt das Benzodiazepinanion **126** mit der neu geknüpften Bindung zwischen C4 und C5.

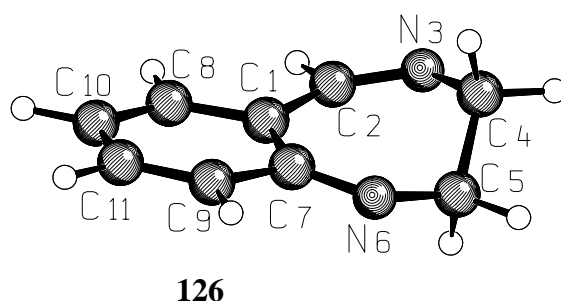


Abbildung C17: Benzodiazepinanion **126**, (*RHF/6-31G**)

C.4.3.2 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums **127**

Abbildung 18 zeigt die 1,7-Elektrocyclisierung des präparativ verwendeten 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums **127**. Die Cyclisierung startet beim energiegunstigen lithium-komplexierten Konformer **127** und führt zum Benzodiazepinanion **128**. Für die Phenylsubstituenten wird dabei im Benzodiazepinanion eine *trans*-Stellung am Siebenring vorgegeben.

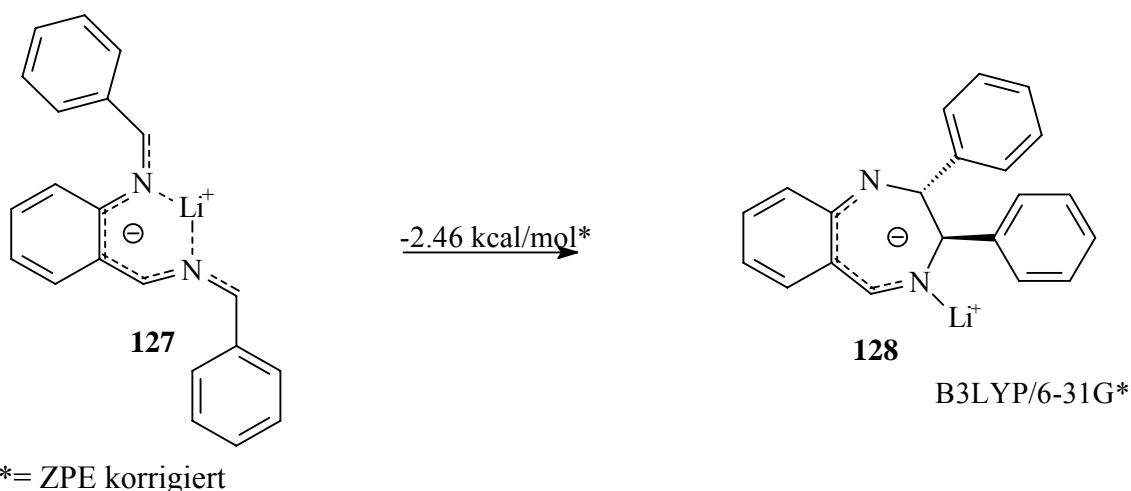


Abbildung C18: 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums **127**, *B3LYP/6-31G**

Die Berechnungen mit der Dichtefunktionalmethode zeigen, daß die 1,7-Elektrocyclisierung des präparativ verwendeten 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiums **127** spontan verlaufen sollte, wobei eine Energie von 2.46 kcal/mol frei wird. Wie schon bei den analogen Monoazaverbindungen führt das Einführen von Substituenten und damit höherem sterischer

Anspruch, sowie die Lithiumkomplexierung der Anionen zu einer Herabsetzung der Reaktionsenthalpie im Vergleich zu den unsubstituierten Anionen in **C.4.5**. Zu beachten ist außerdem, daß das Einbeziehen der Elektronenkorrelation stets zu einer Verminderung der Energiedifferenz zwischen offenkettiger und cyclischer Form dieser Art von Verbindungen führt. In *Abbildung 19* ist das Benzodiazepinanion **128** dargestellt. Man erkennt, daß die Atome von N11 bis N8 nur wenig abweichend mit dem annelierten Phenylring in einer Ebene liegen. Dies ermöglicht eine gute Delokalisierung der negativen Ladung über diesen Bereich. Das Lithiumkation ist an N11 komplexiert (Li-N 1.89 Å) und wird zusätzlich an die Phenylgruppe koordiniert.

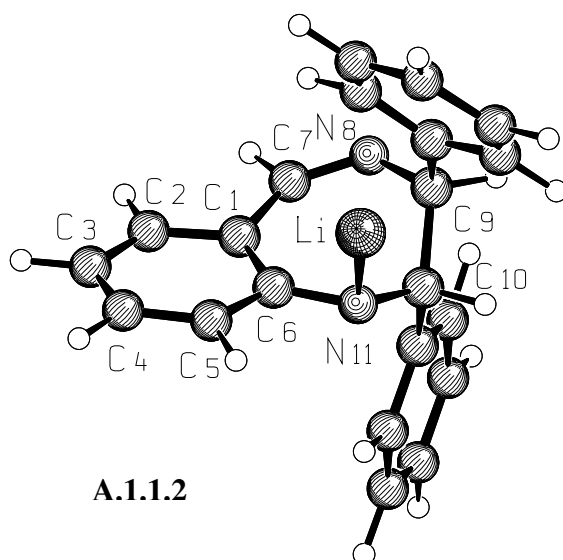


Abbildung C19: Benzodiazepinanion **128**, (*B3LYP/6-31G**)

C.4.4 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen

Homologisiert man die Aza-heptatrienylverbindungen formal um eine Vinyleinheit, so gelangt man zu den Aza-nonatetraenylverbindungen, für die das Konzept der ionischen Elektrocyclisierungsreaktionen von Aza-polyenylanionen ebenso gelten sollte. Denkbar wäre hier auch die Stabilisierung destabilisierter 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylverbindungen über eine 1,9-Elektrocyclisierung zu den entsprechenden neungliedrigen benzannelierten Verbindungen. Abbildung 20 zeigt die 1,9- bzw. die 1,7-Elektrocyclisierung des 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanions **129** zu dem Benzazepinanion **130** mit exocyclischer Vinylgruppe und dem benzannelierten Cyclo-1-aza-nonatrienylanion **131**.

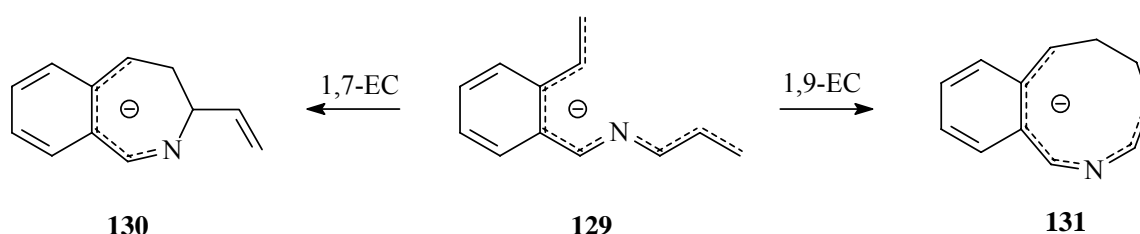


Abbildung C20: 1,7- und 1,9-Elektrocyclisierung des 4-Aza-6,7-benzononatetraenylanions **129**

Tabelle C12: Bildungsenergien [kcal/mol] (*PM3*), Totalenergien [au] (*B3LYP/6-31G**) und relative Energien (*kursiv*) der Isomere **129-131**

	129	130	131
PM3	52.04 <i>0.00</i>	39.16 <i>-12.88</i>	43.34 <i>-8.70</i>
B3LYP/6-31G*	-519.21656 <i>0.00</i>	-519.20900 <i>6.75*</i>	-519.19818 <i>13.93*</i>
MP2/6-31G**/B3LYP/6-31G*	-517.46508 <i>0.00</i>	-517.47258 <i>-2.70*</i>	-517.46080 <i>5.08*</i>

*= ZPE korrigiert

Tabelle 12 zeigt die berechneten Energien^[56] der Isomere **129**, **130** und **131** und deren relative Energien nach *PM3*, *B3LYP/6-31G** und *MP2//B3LYP/6-31G**. Die semiempirische Methode gibt dabei für die cyclischen Isomere negative relative Energien gegenüber der offenkettigen Form an, d.h. daß die Elektrocyclisierungen exotherm verlaufen sollten, wobei die 1,7-Elektrocyclisierung gegenüber der 1,9-Elektrocyclisierung energetisch bevorzugt ist. Die DFT-Berechnungen zeigen ein gegensätzliches Bild. Hier wird der offenkettigen Form **129** die geringste Energie zugeordnet, d.h. daß die Elektrocyclisierungen eine endotherme Reaktionsenthalpie von 6.75 (1,7-EC) bzw. 13.93 kcal/mol (1,9-EC) aufweisen. Der Einbezug der Elektronenkorrelation durch die DFT-Methode hat einen stark negativen Einfluß auf die Elektrocyclisierungstendenz. Dies wird verständlich dadurch, daß durch die Elektrocyclisierungen besonders im Falle der 1,7-Elektrocyclisierung das delokalisierte π -System stark verkürzt wird, was trotz der Verschiebung des Stickstoffatoms in eine elektronenreiche Position zu einer ungünstigen Bewertung der cyclischen gegenüber der offenkettigen Form führt. Berechnet man *MP2* single point Energien für die erhaltenen *B3LYP/6-31G**-Geometrien, so verändert sich das Bild erneut. Hier wird dem siebengliedrigen Ring die geringste Bildungsenthalpie zugewiesen woraus folgt, daß die 1,7-Elektrocyclisierung mit -2.70 kcal/mol exotherm verlaufen sollte. Dem gegenüber gibt die Berechnung einen mit 5.08 kcal/mol endothermen Reaktionsablauf der 1,9-Elektrocyclisierung an.

Der Widerspruch in den Ergebnissen der *B3LYP/6-31G** im Vergleich zu den *MP2/6-31G*//B3LYP/6-31G** Berechnungen kann durch eine Überbewertung von Elektronenkorrelationsphänomenen durch die DFT-Methode erklärt werden^[57]. Neuere Berechnungen an kürzeren Aza-polyenylsystemen und Vergleich mit Ergebnissen, die mit der sehr genau einzuschätzenden *G3*-Methode^[52] erzielt wurden zeigen, daß DFT-Methoden im Gegensatz zu *MP2*-Berechnungen den cyclischen Verbindungen generell höhere Bildungsenthalpien zuweisen, als die mit der *G3*-Methode ermittelten Werte angeben.

C.5 Zusammenfassung

Die Berechnungen der Mono- und Diaza-4,5-benzo-heptatrienylverbindungen zeigen, daß sich das Konzept destabilisierter Aza-polyenylverbindungen auch auf Systeme übertragen läßt, in denen eine Bindung Teil eines aromatischen Ringes ist. Für die 1,7-Elektrocyclisierung solcher Systeme zu Benzazepinanionen bzw. Benzodiazepinanionen werden negative Reaktionsenthalpien angegeben, d.h. daß diese Reaktionen exotherm verlaufen sollten. Bei hochsubstituierten lithiierten Verbindungen fällt dabei die Exothermie der Cyclisierungsreaktion wesentlich geringer aus als bei den einfacheren Systemen. Ähnlich wie bei den 2,4-Diaza-heptatrienylverbindungen ist eine starke Empfindlichkeit der 1,7-Elektrocyclisierung gegenüber Substituenteneffekten zu beobachten. Das Einbeziehen von Elektronenkorrelationen durch Verwendung von DFT-Methoden führt zu einer Verringerung der Reaktionsenthalpie der Elektrocyclisierungsreaktionen. Dies ist damit zu begründen, daß bei konjugierten Polyenylsystemen die Korrelation der π -Elektronen naturgemäß einen relativ großen Betrag zur Gesamtenergie beiträgt. Da bei den Elektrocyclisierungen eine neue σ -Bindung geknüpft und das delokalisierte π -System verkleinert wird, kann sich dies negativ auf die Cyclisierungstendenz der Aza-polyenylanionen auswirken. Die für die Übergangszustände berechneten relativen Energien lassen darauf schließen, daß die Elektrocyclisierungen schon bei moderaten Temperaturen ablaufen sollten. Vergleicht man die Berechnungen der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen mit den Berechnungen zu den 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen, so findet sich auch hier ein verstärkender Effekt des zweiten Stickstoffatoms auf die Tendenz zur Ringbildung und zwar sowohl thermodynamisch als auch kinetisch betrachtet.

C.6 NMR-Shift-Berechnungen

NMR-spektroskopische Methoden gehören zu den wichtigsten Hilfsmitteln zur Aufklärung von Strukturen in der organischen Chemie. Hierbei hängen die chemischen Verschiebungen sehr stark von der elektronischen Struktur des Moleküls und der direkten Umgebung des jeweiligen Atoms ab, welches spektroskopisch erfaßt werden soll.

Berechnungen von NMR-Shifts mit *ab initio* Methoden stellen ein gutes Hilfsmittel zur Aufklärung und Bestimmung von experimentell ermittelten NMR-Spektren reaktiver Zwischenstufen dar^[58]. Der Vergleich der berechneten und gemessenen Spektren gibt Aufschluß über elektronische und strukturelle Eigenschaften der untersuchten Verbindungen. Zur Berechnung der NMR-Shifts wird die im Programmpaket *Gaussian 98*^[53] implementierte GIAO Methode (Gauge Including Atomic Orbitals) verwendet. Die Eichung der berechneten Shifts erfolgt über eine Referenzierung mit Tetramethylsilan (TMS) nach folgender Formel:

$$\delta = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma$$

Die chemische Verschiebung δ eines Kohlen- oder Wasserstoffsignals ergibt sich somit aus der Differenz der berechneten Abschirmungskonstante für das Tetramethylsilan σ_{TMS} und der berechneten Abschirmungskonstante σ des jeweiligen Atoms.

C.6.1 NMR-Shift-Berechnungen der Verbindungen 114 und 115

Zur Berechnung der NMR-Shifts der Verbindungen **114** und **115** werden die unter **C.4.2.2** mit *B3LYP/6-31G** erhaltenen Geometrien verwendet. Die Referenzierung erfolgt mit den auf gleichem Niveau berechneten Abschirmungskonstanten des Tetramethylsilans.

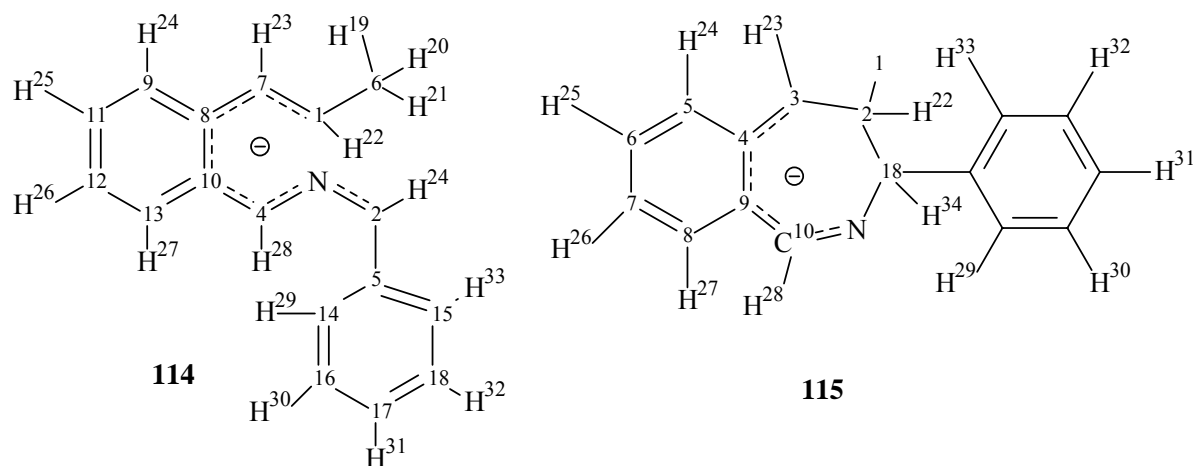


Abbildung C21: NMR-Numerierung von **114** und **115**

Tabelle 13 gibt die berechneten und experimentell bestimmten (siehe **D.3.6**) NMR-Shifts der Verbindung **115** wieder. Generell ist eine gute Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Daten zu beobachten. Besonders aussagekräftig sind die Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum. So ergeben die Berechnungen eine ungewöhnliche Hochfelderschiebungen der Protonen H^{24} - H^{27} in einen Bereich von 5.44 bis 6.05 ppm. Dies spricht für eine teilweise Aufhebung des aromatischen Zustandes des annelierten Phenylringes und eine Einbeziehung in die Delokalisierung der negativen Ladung. In den gemessenen NMR-Spektren findet man, mit den Berechnungen relativ gut übereinstimmend, für diese Protonen die typischen Signallagen und Aufspaltungsmuster eines Diensystems im Bereich von 5.08 bis 6.38 ppm. Ebenfalls gute Übereinstimmung findet man für die Verschiebungen der vier Siebenringprotonen H^{28} , H^{34} , H^{22} und H^{23} . So berechnet sich die Verschiebung des Protons H^{28} zu 7.29 ppm, während der gemessene Wert 7.35 ppm beträgt. Für die beiden Methinprotonen H^{34} und H^{22} ergeben sich Werte bei relativ hohem Feld von 1.84 und 3.18 ppm. Die gemessenen Werte betragen hier 1.90 und 3.86 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen H^{29} - H^{33} liegen im typischen Bereich um 7 ppm. Dadurch lassen sich elektronische

und strukturelle Eigenschaften des cyclischen Anions ableiten, die in Kapitel **D.3.6** weiter erläutert werden.

Tabelle C13: Berechnete und gemessene NMR-Shifts von **115**

Atom	Berechnet [ppm]	Experiment [ppm]	Atom	Berechnet [ppm]	Experiment [ppm]
C1	22.1	21.9	H24	6.05	6.38
C2	48.4	45.8	H25	5.95	5.76
C10	132.1	140.9	H26	5.44	5.08
C4	118.8	123.1	H27	6.02	5.95
H19	1.09	0.98	H28	7.29	7.35
H20	1.09	0.98	H29	6.65	6.80*
H21	1.09	0.98	H30	7.67	*
H22	1.84	1.90	H31	7.24	*
H23	5.17	5.13	H32	7.23	*
			H33	7.57	7.10*
			H34	3.18	3.86

* = aromatische Protonen im Bereich von 6.80-7.10 ppm

Die ^{13}C -NMR-Signale der gemessenen Verbindung können nur schwer zugeordnet werden. Daher werden hier nur einige der berechneten und gemessenen Werte einander gegenübergestellt. Dabei stellt man ähnlich wie im ^1H -NMR-Spektrum eine relativ gute Übereinstimmung der Werte fest.

Tabelle C14: Berechnete und gemessene NMR-Shifts von **114**

	ber	exp		ber	Exp
C1	109.4	¹	H19	1.65	1.78
C2	89.4	¹	H20	1.65	1.78
C4	112.9	¹	H21	1.65	1.78
C5	136.7	¹	H22	5.60	5.38
C6	19.4	¹	H23	6.90	6.28
C7	133.6	¹	H24	6.80	6.00-7.00*
C8	128.0	¹	H25	6.90	6.00-7.00*
C10	129.9	¹	H26	7.10	6.00-7.00*
H30	6.90	6.50-7.50*	H27	7.00	6.00-7.00*
H31	6.50	6.50-7.50*	H28	6.90	7.58
H32	6.90	6.50-7.50*	H29	6.80	6.50-7.50*
H33	6.80	6.50-7.50*			
H34	5.85	6.62			

* = aromatische Protonensignale; ¹ Signale konnten im Experiment nicht eindeutig zugeordnet werden

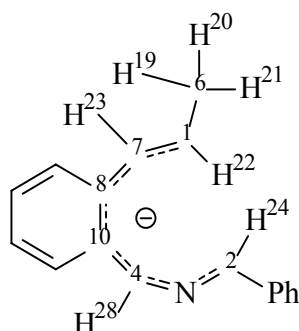
**114**

Tabelle 14 zeigt die berechneten und gemessenen Werte des offenkettigen Anions. Zur Berechnung der NMR-shifts wird hier die *B3LYP/6-31G** optimierte Geometrie von **114** vorgegeben. Die gemessenen Werte beziehen sich auf das aus **177b** dargestellte Anion **183b**. Größere Diskrepanzen zwischen den gemessenen und berechneten Werten lassen sich dadurch erklären, daß die Struktur von **114** wahrscheinlich größere Unterschiede zu der Struktur des Anion **183b** in Lösung aufweist. Tendenziell stimmen einige berechneten Werte jedoch mit den gemessenen überein, so wird den Protonen der Methylgruppe ein deutlich höherer Shift von 1.65 ppm gegenüber der cyclischen Struktur **115** zugeordnet. Dies wurde auch in der Messung gefunden, die einen Shift von 1.78 ppm der Methylgruppe im Anion **183b** angibt. Den aromatischen Protonen werden in der Berechnung im allgemeinen Verschiebungen um 7 ppm zugeordnet, was auch annähernd den gemessenen Werten entspricht. Auffällig ist der Unterschied zwischen Berechnung und Messung für die Protonen H^{23} und H^{28} . Während die Berechnung für beide Protonen gleiche Verschiebungen von 6.90 ppm angibt, so zeigt die Messung einen deutlichen Unterschied in der Lage der Absorption für beide Protonen von 7.58 ppm bei H^{28} und 6.28 ppm bei H^{23} .

D Allgemeiner Teil

D.1 2,4-Diaza-heptatrienyllithium-Verbindungen

D.1.1 Vorbemerkungen

Bei den 2,4-Diaza-heptatrienyllithium-Verbindungen handelt es sich nach dem oben beschriebenen Störungskonzept um doppelt destabilisierte Heteropolyenyle. Die quantenmechanischen Berechnungen unter **C.2** zeigen, daß elektrocyclische Ringschlußreaktionen solcher Spezies exotherm verlaufen sollten. Die doppelte Destabilisierung sollte dabei eine Beschleunigung der Elektrocyclisierung bewirken, wie sie von *Hunter* und *Sim*^[12] bei 2,4-Diaza-pentadienylanionen gefunden wurde. Im Folgenden werden verschieden substituierte 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen beschrieben, die auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen erhältlich sind. Die quantenmechanischen Berechnungen lassen erkennen, daß für einfach substituierte Systeme eine 1,7-Elektrocyclisierung gegenüber einer 1,5-Elektrocyclisierung bevorzugt ablaufen sollte. Berechnungen von experimentell behandelten Systemen auf hohem *ab initio* Niveau (siehe **C.3.2.1**) lassen jedoch keine eindeutige thermodynamische Bevorzugung eines der beiden Elektrocyclisierungsprodukte erkennen. Experimentelle Arbeiten von *S.Klötgen*^[13] zeigen, daß bei hoch substituierten 2,4-Diaza-heptatrienenen **132** nach Deprotonierung 1,5-Elektrocyclisierung zu 4,5-Dihydro-imidazolyl-lithiumverbindungen **133** eintritt.

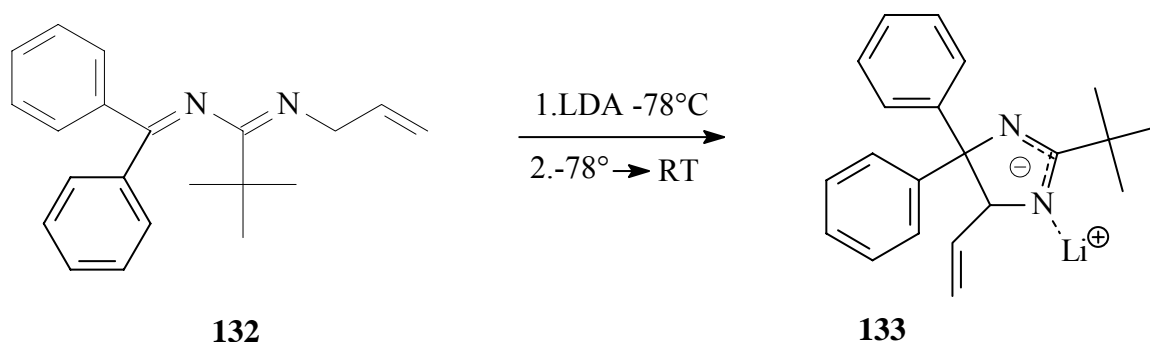


Abbildung D1: 1,5-Elektrocyclisierung des 2,4-Diaza-heptatriens **132** nach Deprotonierung^[13]

D.1.2 Synthese der 2,4-Diaza-hepta-1,3,6-triene

Als Vorläufer der 2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen dienen 2,4-Diaza-hepta-1,3,6-triene. In der Literatur ist diese Art von Verbindungen bisher nicht beschrieben worden. Sie können als 1-Allylderivate der 1,3-Diaza-1,3-butadiene angesehen werden. 1,3-Diaza-1,3-butadiene werden als Heterobutadien-Analoga in Cycloadditionsreaktionen eingesetzt.

Eine Veröffentlichung von *Luthard und Würthwein*^[59] berichtet über die Umsetzung von 1,3-Diaza-1,3-butadienen **134** mit Diphenylketen **135**. Hier kommt es in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster zu einer Konkurrenz von [2+2] und [4+2] Cycloadditionen. Befindet sich in 2-Position ein Phenylsubstituent, so wird eine [2+2] Cycloaddition zu Azetidinonderivaten **136** beobachtet. Ist die 2-Position jedoch mit einer sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe substituiert, so verläuft die Reaktion nach einem Diels-Alder Mechanismus zu Dihydropyrimidinonderivaten **137**.

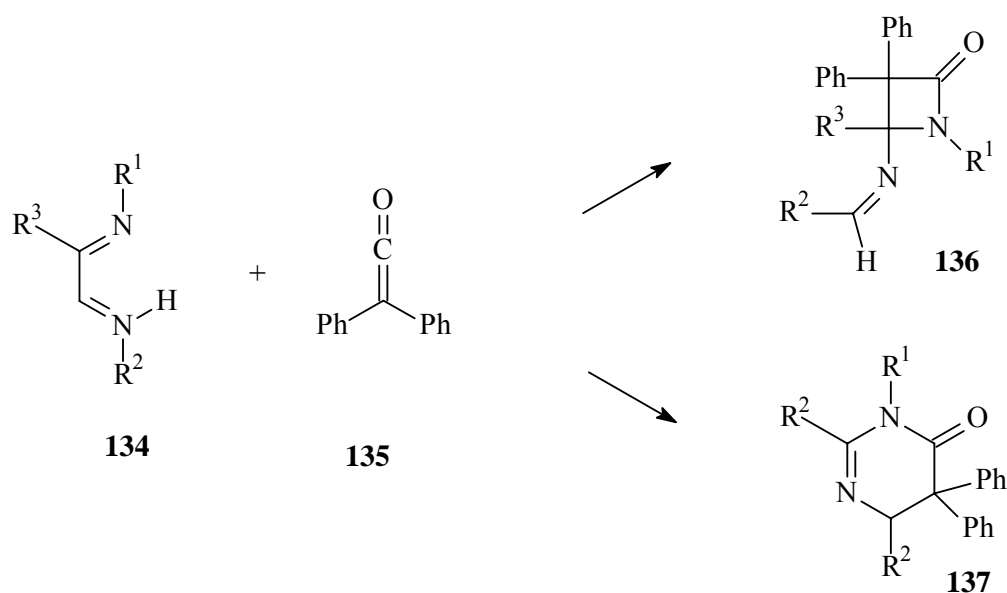


Abbildung D2: [2+2] versus [4+2] Cycloaddition von 1,3-Diaza-1,3-butadienen^[59]

Die Darstellung von 1,3-Diaza-1,3-butadienderivaten kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Sie gelingt z.B.: a) durch Reaktion von *N*-Silyliminen mit Imidoylchloriden^[60]; b) durch Kondensation von Aldehyden und Amidinen mit freier NH₂-Gruppe in Gegenwart einer Lewisäure^[61] und c) über die basenkatalysierte Tautomerisierung von 2,4-Diaza-1,4-pentadienen^[61]. In dieser Arbeit werden zur Synthese der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene, die auch als *N*-Allyl-derivate der 1,3-Diaza-1,3-butadiene betrachtet werden können, die Methoden a) und b) verwendet.

D.1.2.1 Synthese der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene

D.1.2.1.1 Synthese der Vorstufen

Zur Synthese der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-heptatriene wird die Reaktion von *N*-Silyliminen und Imidoylchloriden angewendet. Die *N*-Silylbenzalimine **141 a-d** werden dabei nach einer Vorschrift von *D.J. Hart et al.*^[62] aus para-substituierten Benzaldehyden und Lithiumhexamethyldisilazid dargestellt.

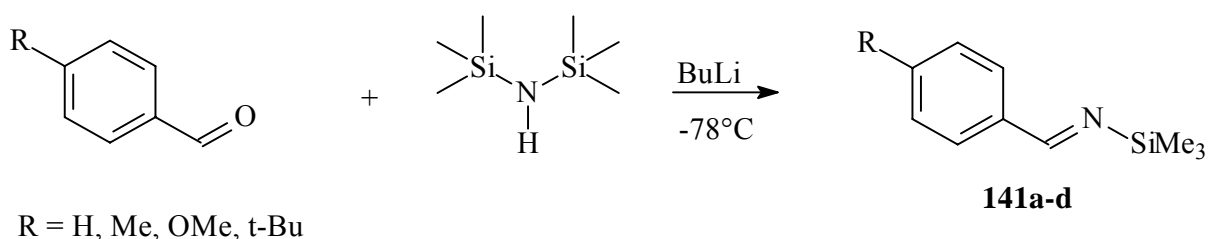


Abbildung D3: Darstellung von *N*-Silylbenzaldiminen

Tabelle D1: *N*-Silylbenzalimine

	141a	141b	141c	141d
R	H	Me	OMe	Cl
Ausbeute	92 %	61 %	52 %	50 %roh

Tabelle D1 zeigt die Ausbeuten der einzelnen *N*-Silylbenzalimine. Alle Substanzen bis auf **141d** sind literaturbekannt^[62]. Bei der Darstellung führt die Erzeugung des

Lithiumhexamethyl-disilazids *in situ* und direkte Umsetzung mit Benzaldehyden zu höheren Ausbeuten im Vergleich zur Literatur.

Die Synthese der Imidoylchloride gelingt entsprechend einer Vorschrift von *Worley und Taylor*^[63]. Dazu werden *N*-Allylamine **142** mit Phosphorpentachlorid oder Oxalylchlorid in Chloroform zu den entsprechenden Imidoylchloriden **143** umgesetzt. Diese werden anschließend destillativ gereinigt.

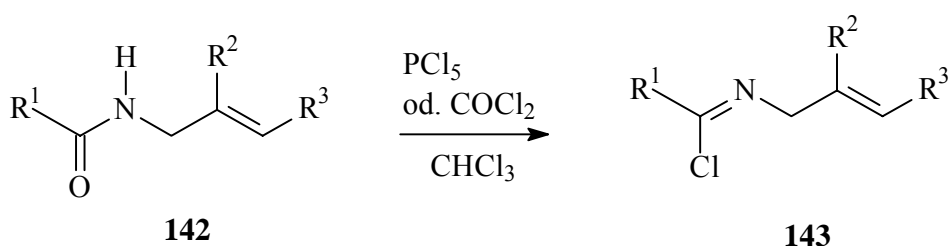


Abbildung D4: Darstellung der Imidoylchloride **143a-d**

Tabelle D2: Imidoylchloride **143a-d**

	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute
143a	<i>tert</i> -Butyl	H	H	76 %
143b	<i>tert</i> -Butyl	H	Phenyl	68 % (roh)
143c	<i>tert</i> -Butyl	Methyl	H	50 %
143d	Phenyl	H	H	80 % (roh)

Tabelle D2 zeigt die verschiedenen Substitutionsmuster und zugehörigen Ausbeuten der dargestellten Imidoylchloride. Die Produkte **143b** und **143d** zersetzten sich bei Destillation und wurden deshalb als Rohprodukte weiter verwendet.

D.1.2.1.2 Umsetzung von Silyliminen **141** mit Imidoylchloriden **143**

Die Umsetzung der Silylimine **141** mit den Imidoylchloriden **143** erfolgt unter Cäsiumfluoridkatalyse in Chloroform. Die Produkte **144** können als gelbe bzw. gelb-orange Öle oder als in der Kälte kristallisierende Substanzen erhalten werden. Die Reinigung erfolgt

mittels Kugelrohrdestillation, wobei Temperaturen über 120° C vermieden werden sollten, da es sonst zu einer Polymerisation der Produkte kommt. Eine Reinigung der 2,4-Diazaheptatriene **144** durch Säulenchromatographie ist aufgrund der Empfindlichkeit der Benzaldiminbindung zwischen C1 und N2 gegenüber saurem Kieselgel nicht möglich.

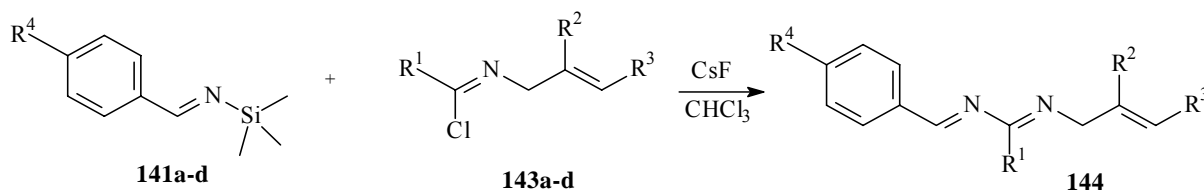


Abbildung D5: Reaktion von Silyliminen **141a-d** mit Imidoylchloriden **143a-d**

Tabelle D3: 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene **144**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute
144a	<i>tert</i> -Butyl	H	H	H	77 %
144b	<i>tert</i> -Butyl	H	H	Me	68 %
144c	<i>tert</i> -Butyl	H	H	OMe	28 %
144d	<i>tert</i> -Butyl	Me	H	Me	70 % (GC)
144e	<i>tert</i> -Butyl	H	Ph	H	-*
144f	Phenyl	H	H	H	-*
144g	<i>tert</i> -Butyl	H	H	<i>tert</i> -Butyl	65 % (GC)

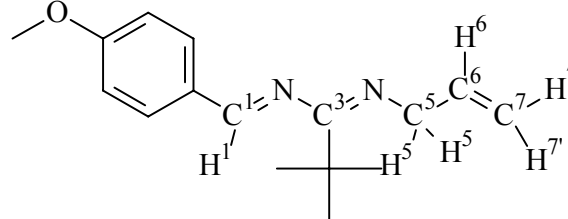
*Produkt zersetzt sich bei Destillation.

Bei der Reaktion der Imidoylchloride **143b** und **143d**, die jeweils eine Phenylgruppe als Rest R¹ oder R² besitzen, konnten keine 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene isoliert werden. Dies kann zum einen auf die große Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Imidoylchloride **143b** und **143d** zurückgeführt werden. Zum anderen sind die entsprechenden 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene **144e** und **144f** thermische sehr instabil, was eine Isolierung per Kugelrohrdestillation unmöglich macht. Die stabileren 1-*tert*-Butyl-imidoylchloride **143a,c**

können hingegen gut mit Silyliminen umgesetzt werden. Die Produkte **144d** und **144g** können auch nach Kugelrohrdestillation nur in 70 %iger bzw. 65 %iger Reinheit erhalten werden, da hohe Temperaturen zum Entfernen schwerflüchtiger Bestandteile aufgrund der oben erwähnten thermischen Instabilität der Zielverbindungen nicht angewendet werden können.

D.1.2.2 Spektroskopie der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **144**

Zur Charakterisierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene eignen sich besonders NMR-spektroskopische Untersuchungen: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man vor allem die typischen Aufspaltungsmuster der *N*-Allylgruppen. Als Beispiel sei hier Verbindung **144c** diskutiert. Die Signale der



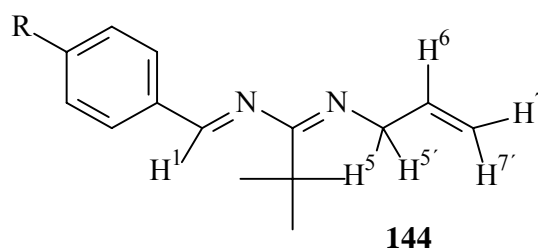
144c

Protonen der endständigen Methylengruppe (H^7 , $\text{H}^{7'}$) bei 5.04 und 5.12 ppm spalten jeweils in ein Dublett von Dubletts von Triplets auf. Die ^2J und ^4J -Kopplungen dieser Protonen betragen jeweils ungefähr 2 Hz, weshalb das Aufspaltungsmuster einem Dublett von Quartetts ähnelt. Besonders auffällig ist die unterschiedlich starke Kopplung der *cis* und *trans* ständigen Methylenprotonen über die olefinische Doppelbindung mit dem Methinproton (H^6). Die *trans*-Kopplung von $\text{H}^{7'}$ mit H^6 beträgt dabei 17.17 Hz, während die *cis*-Kopplung erwartungsgemäß mit 10.50 Hz geringer ausfällt. Das Methinproton H^6 selbst absorbiert bei 5.97 ppm und zeigt das Aufspaltungsmuster eines Dublett von Dubletts von Triplets. Die aliphatischen Methylenprotonen H^5 und $\text{H}^{5'}$ absorbieren bei 3.81 ppm als Multiplett. Als weiteres typisches Signal erkennt man das Signal des Iminprotons H^1 bei 7.92 ppm als Singulett. Durch die Methoxygruppe in 4-Position des Aromaten erhält man eine Aufspaltung der Signale der vier aromatischen Protonen in zwei Gruppen bei 6.98 und 7.75 ppm. Das Signal der Methoxygruppe selbst befindet sich bei 3.88 ppm. Das intensive Signal der *tert*-Butylgruppe erkennt man bei 1.24 ppm.

Tabelle D4: Ausgewählte ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] der 2,4-Diaza-heptatriene **144**

	H^1	H^6	H^7	$\text{H}^{7'}$	$\text{H}^{5,5'}$
144a	7.95	5.96	5.04	5.12	3.76
144b	7.96	5.96	5.04	5.12	3.80
144c	7.92	5.97	5.05	5.15	3.81
144d	8.51	-*	4.65	4.65	3.50

* kein H^6 -Proton, da CH_3 -substituiert

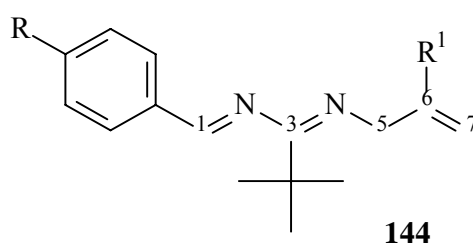


Im Falle der Verbindung **144d** fehlt das Methinproton H^6 . Die Methylenprotonen H^7 und $\text{H}^{7'}$ von **144d** spalten nur als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1.91 Hz auf. Das Signal der zusätzlichen Methylgruppe erscheint als Singulett bei 1.55 ppm.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **144c** interessieren vor allem die Signallagen der Kohlenstoffe der Diaza-heptatrienkette. Die Nachbarschaft zum Stickstoffatom bewirkt eine Tieffeldverschiebung des Methylenkohlenstoffsignals von C^5 zu 51.1 ppm. Das terminale Methylenkohlenstoffatom C^7 absorbiert bei für eine Allylgruppe typischen 114.1 ppm. Zu relativ tiefem Feld sind die Peaks der beiden Iminkohlenstoffatome C^1 und C^3 verschoben, sie erscheinen bei 158.0 (C^1) und 174.3 ppm (C^3).

Tabelle D5: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der 2,4-Diaza-heptatriene **144**

	C ¹	C ³	C ⁵	C ⁶	C ⁷
144a	158.8	174.5	51.6	132.2	114.5
144b	158.6	174.7	50.2	132.2	114.5
144c	158.0	174.3	51.1	133.6	114.1
144d	159.2	177.4	44.3	133.7	109.5



Im **IR**-Spektrum weisen die C=N-Valenzschwingungen besonders charakteristische Signale auf. Sie zeigen starke Absorptionsbanden um 1640 cm^{-1} . Bei Wellenzahlen unter 1600 cm^{-1} kann es zu Überlagerungen der C=N-Schwingungen mit olefinischen Valenzschwingungen der Allylgruppe kommen, die eine Unterscheidung der Signale erschweren. Bei Wellenzahlen um $2930\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ liegen die C-H-Valenzschwingungen der CH_2 -Gruppe, während die Schwingungen der terminalen Methylengruppe um 3080 cm^{-1} aufzufinden sind.

D.1.2.3 Kristallstruktur des 3-*tert*-Butyl-1-(4-Methoxyphenyl)-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens **144c**

Durch Kugelrohrdestillation und Kristallisation bei 0° C konnten gelbe Kristalle der Verbindung **144c** isoliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{P}2_12_12_1$ ($a = 7.967$, $b = 12.680$, $c = 15.183\text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Jede Elementarzelle enthält vier Moleküle und die berechnete Dichte beträgt 1.119 g cm^{-3} . Die kristallographische Numerierung wird bei der Diskussion der Ergebnisse beibehalten.

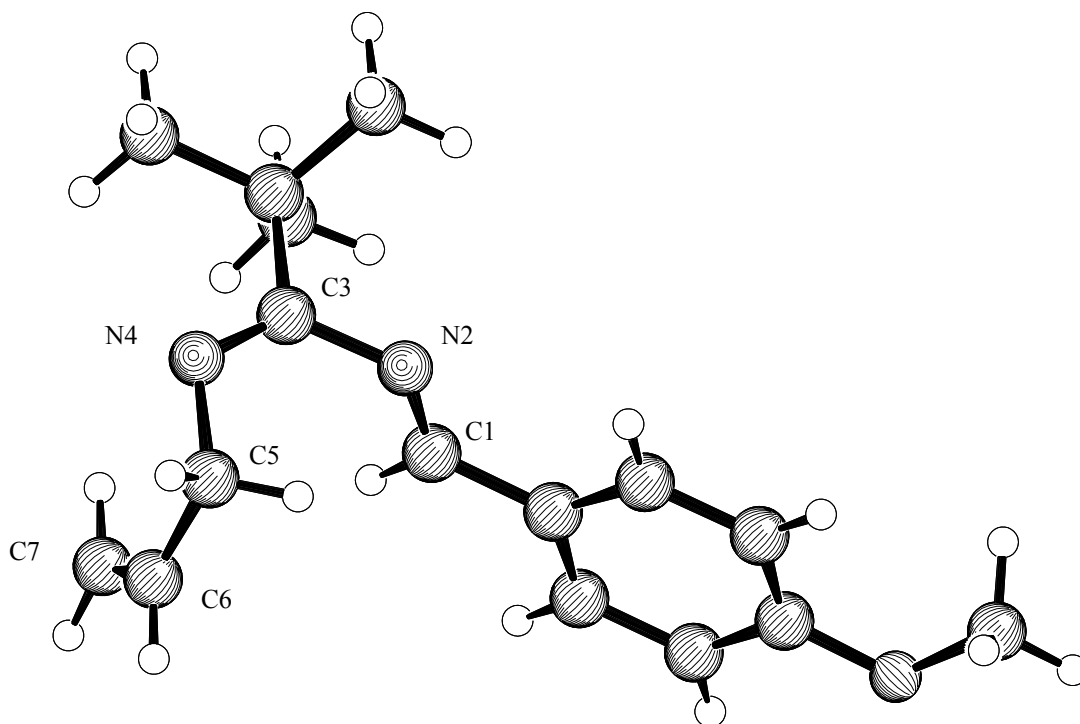


Abbildung D6: Kristallstruktur von **144c**

In der Struktur liegen C1, N2, C3 und der Phenylring mit Methoxygruppe in einer Ebene, genauso wie die vier Atome N4, C5, C6 und C7. Die *tert*-Butylgruppe ist coplanar zu einer Ebene, die von N2, C3, N4 und C5 aufgespannt wird. Die Winkel der beiden C-N-C Bindungen entsprechen nahezu dem idealen sp^2 -Winkel von 120° . Die Bindungslängen entsprechen den für die verschiedenen Typen von Doppel- und Einfachbindungen erwarteten Werten. So beträgt der Abstand der C=N-Doppelbindungen 1.27 \AA und der C-N-Einfachbindungen 1.41 (N2-C3) bzw. 1.47 \AA (N4-C5). Insgesamt erkennt man, daß die Kristallstruktur des 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriens stark von einer linearen planaren Struktur eines Polyens abweicht. Die Deprotonierung an C5 sollte, betrachtet man die Kristallstruktur, aus sterischer Sicht kaum durch die Substituenten behindert werden.

D.1.3 Synthese der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene

D.1.3.1 Synthese der Vorstufen

Da sich die Darstellung und Umsetzung von phenylsubstituierten Imidoylchloriden aufgrund der Empfindlichkeit dieser Substanzen als schwierig erweist, wird für die Synthese von 3-Phenyl-2,4-diaza-heptatrienen die von *Luthard*^[61] entwickelte Methode der Lewisäure unterstützten Kondensation von Amidinen mit Carbonylverbindungen verwendet. Die Amidine **147** sind dabei leicht zugänglich durch Umsetzung von *N*-Allylamin **146** mit Nitrilen **145**. Die Aktivierung der Reaktion kann dabei einerseits am Nitril durch Zugabe von Aluminiumchlorid als Lewisäure (Weg I) und andererseits am Amin durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium erfolgen^[64, 65] (Weg II).

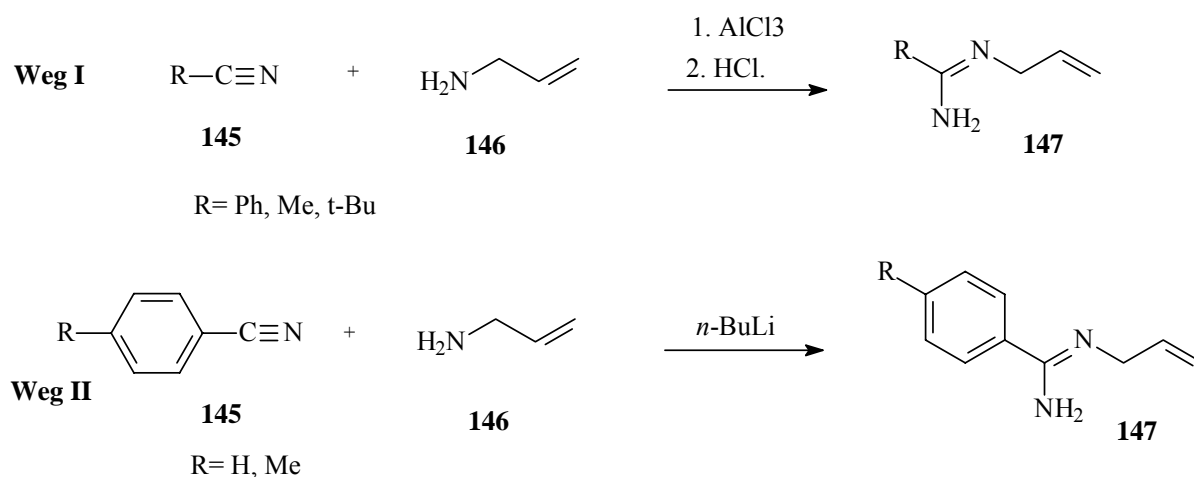


Abbildung D7: Darstellung von *N*-Allylamidinen **147**

Tabelle D6: *N*-Allylamidine nach den Methoden I und II

	R	Ausbeute Weg I	Ausbeute Weg II
147a	Phenyl	53 %	65 %
147b	4-Methylphenyl	45 %	74 %
147c	<i>tert</i> -Butyl	45 %	-
147d	Methyl	-	-

Die Ergebnisse zeigen, daß nach Weg II nach *K.Sato et al.*^[64] höhere Ausbeuten erzielt werden können. Weitere Vorteile dieser Methode sind außerdem die kürzere Reaktionszeit und die in geringerer Menge anfallenden Nebenprodukte. Bei der Umsetzung von Acetonitril mit Allylamin konnten nach Destillation lediglich die Ausgangsmaterialien erhalten werden.

D.1.3.2 Umsetzung der *N*-Allylamidine mit Benzaldehyden

Zur Kondensation der *N*-Allylamidine **147** mit Benzaldehyden **148** werden diese in einer Titan-tetrachlorid unterstützten Reaktion umgesetzt. Das Titan-tetrachlorid aktiviert dabei die Carbonylfunktion und wird gleichzeitig bei der Reaktion verbraucht, weshalb es mindestens in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muß. Das bei der Reaktion freiwerdende HCl wird mit Triethylamin als Base abgefangen.

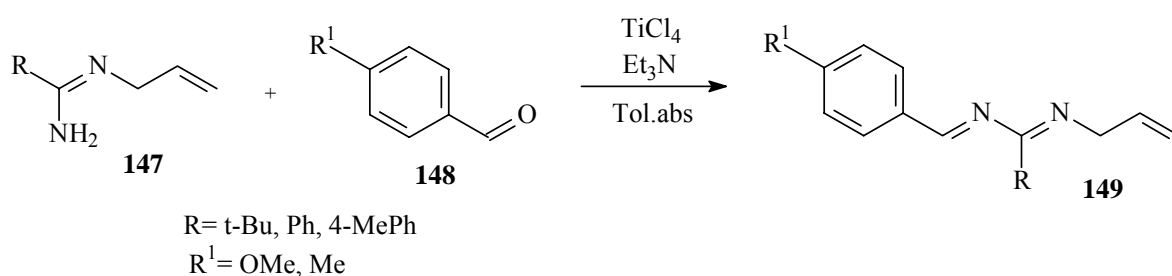


Abbildung D8: Kondensation von *N*-Allylamidinen **147** mit Benzaldehyden **148** zu substituierten 2,4-Diaza-1,3,6-heptatrienen **149**

Tabelle D7: 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene **149a-e**

	149a	149b	149c	149d	149e
R	Phenyl	Phenyl	Phenyl	4-Methylph.	<i>tert</i> -Butyl
R¹	H	Methyl	Methoxy	H	H
Ausbeute	36 %	38 %	42 %	40 %	44 %

Da bei der Reaktion Titandioxid in feinkristalliner Form als Produkt anfällt, bedarf es mehrfacher Filtration zur Reinigung der Rohprodukte, was zu einer Verminderung der Ausbeute an den 2,4-Diaza-1,3,6-heptatrienen **149** führt. Leichtflüchtige Nebenprodukte oder Ausgangsmaterialien werden durch Kugelrohrdestillation entfernt.

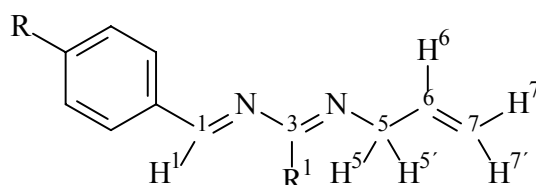
D.1.3.3 Spektroskopie der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **149**

Die spektroskopischen Daten für die 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **149** entsprechen im wesentlichen den bereits unter **D.1.2.2** besprochenen der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-heptatriene **144**. Exemplarisch sei hier kurz die Spektroskopie der Verbindung **149d** besprochen. Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der *N*-Allylgruppe. Die endständigen Methylenprotonen absorbieren bei 5.08 (CH_{cis}) und 5.24 (CH_{trans}) ppm als Dublett von Dubletts von Triplets. Die *cis*- und *trans*-ständigen Protonen lassen sich gut durch die stark unterschiedliche Kopplung mit dem benachbarten Methinproton, welches bei 6.07 ppm absorbiert, unterscheiden. Dieses weist ebenfalls ein typisches Dublett von Dubletts von Triplets Aufspaltungsmuster auf. Das Iminproton besitzt eine Resonanzfrequenz bei 8.18 ppm. Das Signal des entsprechenden Kohlenstoffatoms findet sich im $^{13}\text{C-NMR}$ bei 161.9 ppm. Ein weiteres charakteristisches Signal ist die Absorption des Amidinkohlenstoffes bei 163.9 ppm. Dieses erscheint im Vergleich zur entsprechenden *tert*-Butyl-substituierten Spezies um ca. 10 ppm zu höherem Feld verschoben. Das **IR**-Spektrum weist die charakteristischen Absorptionsbanden der C=N-Valenzschwingungen bei 1630 und 1600 cm^{-1} auf.

Tabelle D8: Ausgewählte ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der 2,4-Diazaheptatriene **149**

	H ²	H ³	H ⁴	H ^{5,6}	C ¹	C ²
149a	6.08	5.08	5.25	4.05	161.7	163.9
149b	6.08	5.07	5.20	4.05	161.9	164.5
149c	6.07	5.08	5.24	4.04	161.5	163.9
149d	6.06	5.09	5.22	4.04		

* **149e** entspricht **144a**

**149**

D.1.4 Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene

D.1.4.1 Vorbemerkungen

Die Metallierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatrienverbindungen sollte möglichst vollständig und selektiv an C5 erfolgen. Bereits durchgeführte Untersuchungen von *S. Klötgen*^[13] zeigen, daß besonders Lithiumamidbasen die richtige Basizität bei geringer Nucleophilie besitzen. In der Literatur finden sich einige Beispiele für den synthetischen Nutzen von Aza-polyenylmetallverbindungen. Die Darstellung erfolgt dabei meistens durch die H-Abstraktion durch Organometallbasen aber auch durch Ummetallierungsreaktionen. Über Elektrocyclisierungsreaktionen solcher Verbindungen wird in der Literatur an einigen Stellen berichtet.^[12,13,17-22] Über die entsprechenden metallierten Diazaverbindungen ist bisher jedoch nur wenig veröffentlicht worden.

D.1.4.2 Metallierung der 2,4-Diaza-heptatriene **144** und **149** mit LDA

Die Deprotonierung der 2,4-Diaza-heptatriene **144**, **149** erfolgt mit einem geringen Überschuß an LDA bei -78°C in absolutem THF. Dazu tropft man langsam eine Lösung eines 2,4-Diaza-heptatriens in THF zu einer -78°C kalten Lösung von LDA. Je nach Substitutionsmuster des 2,4-Diaza-heptatriens färbt sich die Lösung dabei orange bis rot, was auf die Bildung eines delokalisierten π -Systems hindeutet. Die quantenmechanischen Berechnungen unter **C.2** zeigen, daß für die gebildeten 2,4-Diaza-heptatrienylverbindungen **151** die zwei Reaktionswege der 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung exotherm verlaufen sollten.

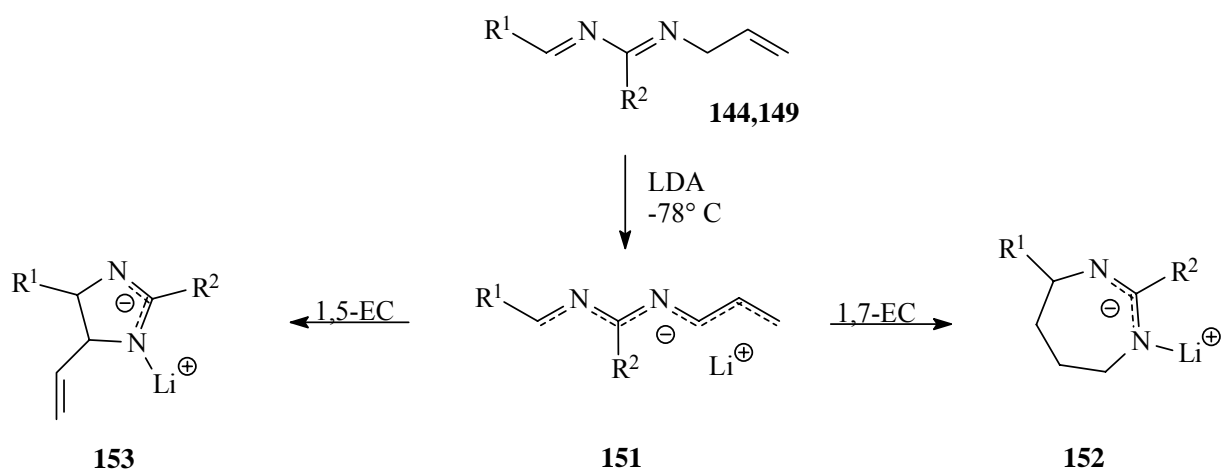


Abbildung D9: Metallierung von **144**, **149** und 1,5- bzw. 1,7-Elektrocyclisierung der offenkettigen Verbindung **151**

D.1.4.3 Metallierung der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **144**

Wie unter **D.1.4.2** beschrieben, werden die 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **144a-c** mit 1.1 Äquivalenten LDA in absolutem THF umgesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur erhält man die Dihydroimidazolylverbindungen **154a-c**. Die entstandenen Dihydroimidazolyllithiumverbindungen können nach Abkühlen auf -40°C mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen werden.

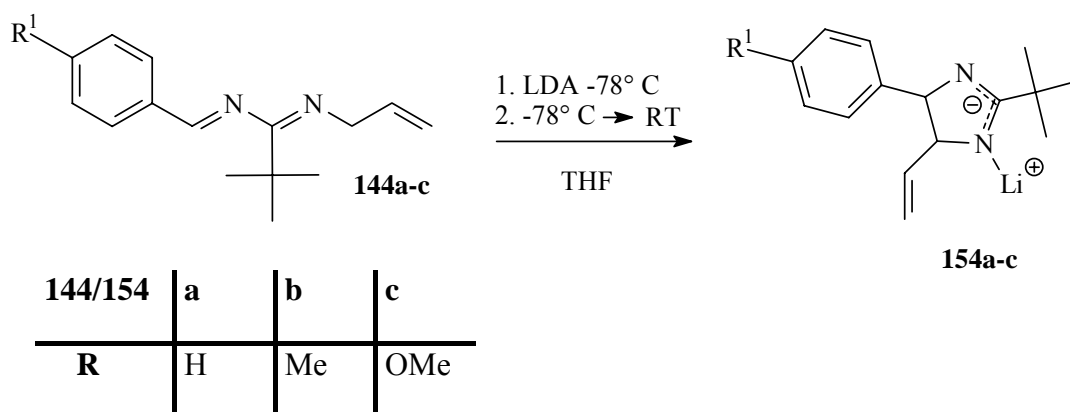


Abbildung D10: Metallierung von **144a-c** und Bildung von **154a-c**

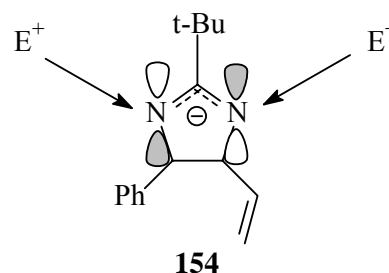
Während gemäß den quantenmechanischen Berechnungen für einfache, unsubstituierte Anionen die 1,7-Elektrocyclisierung thermodynamisch und kinetisch bevorzugt sein sollte, weisen Berechnungen der experimentell behandelten metallierten Teilchen keine explizite Bevorzugung für die 1,5- oder die 1,7-Elektrocyclisierung aus (siehe **C.3.1.1** bzw **C.3.2**). In Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen (siehe **D.1.5**) kann weder die offenkettige 2,4-Diazahaptatrienylverbindung **151** noch die Dihydroazepinylverbindung **152** nachgewiesen werden. Statt dessen wird lediglich die Bildung der Dihydroimidazolylverbindung **153** beobachtet. Zur Erklärung der Periselectivität der Reaktion können verschiedene Überlegungen angestellt werden. In der Literatur ist bereits über die Konkurrenz von 6π - und 8π -Ringschlussreaktionen^[66, 67] dipolarer Verbindungen berichtet worden. Mehrere Beispiele dort zeigen, daß 1,7-Elektrocyclisierungen empfindlich auf sterische Einflüsse reagieren. Die quantenmechanischen Berechnungen unter **C.2** lassen erkennen, daß Substituenten an der Azapolyenylkette, wie Phenyl- und *tert*-Butylgruppen, die 1,7-Elektrocyclisierung solcher Spezies stärker beeinflussen als die 1,5-Elektrocyclisierung. Nach Deprotonierung des 2,4-Diazahaptatriens muß für die Ausbildung der Übergangszustände der 1,5- bzw. 1,7-Elektrocyclisierung jeweils zunächst eine bestimmte Konformation des Azapolyenylsystems eingenommen werden. Für die 1,7-Elektrocyclisierung besitzt diese eine helicale Anordnung und für die 1,5-Elektrocyclisierung eine sichelförmige Struktur. Die Umwandlung der Konformationen ineinander geschieht dabei ausschließlich durch C/C-N-Bindungsrotation. Berechnungen von *K.N. Houk et al.*^[68] zeigen, daß C/C-Rotationen in delokalisierten Allyl- und Pentadienylanionen relativ hohe Aktivierungsenergien erfordern, weshalb die Einnahme der helical angeordneten Konformation im Vergleich zur sichelförmigen Anordnung gehemmt

sein könnte. Beachtet man diese Faktoren, so scheint die ausschließliche Bildung des Dihydroimidazolylithiums **153** verständlich.

D.1.4.4 Umsetzung der Dihydroimidazolylanionen **154** mit Elektrophilen

D.1.4.4.1 Vorbemerkungen

Das durch 1,5-Elektrocyclisierung entstandene Dihydroimidazolylanion enthält ein 1,3-Diaza-allylanion-System. Betrachtet man das HOMO dieses Anions, so sind an den ungeraden Positionen große Orbitalkoeffizienten zu finden. Der Angriff der Elektrophile sollte daher bevorzugt an den Stickstoffatomen erfolgen.



D.1.4.4.2 Umsetzung von **154a-c** mit Säurechloriden

Die 2-*tert*-Butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazolylanionen **154a-c** werden bei -40°C mit mindestens zwei Äquivalenten Säurechlorid versetzt. Nach 16 Stunden Rühren arbeitet man wäßrig auf, entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und reinigt die 1-Acyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazole **155a-f** durch Säulenchromatographie. Der Angriff des Elektrophils findet aus wahrscheinlich sterischen Gründen regioselektiv an dem der Vinylgruppe benachbarten Stickstoffatom statt. *S. Klötgen*^[13] konnte den Angriff eines Elektrophils an dem einer exocyclischen Vinylgruppe benachbartem Stickstoffatom bei der Reaktion eines 2-*tert*-Butyl-4,4-diphenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazolylanions mit Pivalinsäurechlorid anhand einer Kristallstruktur des *N*-substituierten 4,5-Dihydroimidazols nachweisen. Quantenmechanische Berechnungen geben außerdem für das entsprechende Stickstoffatom die höhere negative Partialladung an, was einen bevorzugten elektrophilen Angriff an dieser Stelle zusätzlich erklären kann.

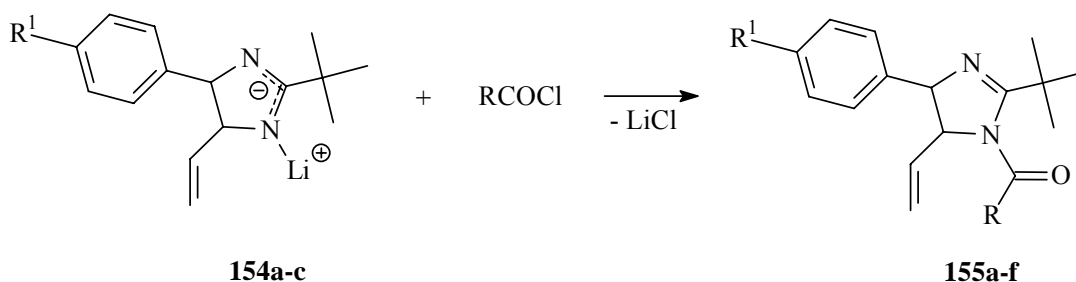


Abbildung D11 : Reaktion der Dihydroimidazolylianionen **154a-c** mit Säurechloriden

Tabelle D9: 1-Acyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazole **155a-f**

	155a	155b	155c	155d	155e	155f
R	<i>t</i> -Bu	4-Br-Ph	<i>t</i> -Bu	Ph	<i>t</i> -Bu	Ph
R¹	H	H	Methyl	Methyl	Methoxy	Methoxy
Ausbeute	22 %	10 %	20 %	16 %	26 %	16 %

Die relativ geringen Ausbeuten können auf die Instabilität der cyclischen Anionen, die bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigen, aber auch der neutralen Produkte zurückgeführt werden. So sind *N*-acylierte Imidazole als Acylierungsreagenzien bekannt und können im Produktgemisch die Acylgruppe z.B. auf freie Amine übertragen.

D.1.4.4.3 Umsetzung von **153a-c** mit Chlorameisensäureestern

Analog zu **D.1.4.2** wird die Reaktionslösung der Dihydroimidazolylianionen **154** mit mindestens zwei Äquivalenten Chlorsäureestern bei tiefen Temperaturen umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie gelangt man zu 1-Alkoxy-carbonyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazolderivaten **156**. Auch hier wird aus den oben beschriebenen Gründen ein elektrophiler Angriff an N1 angenommen.

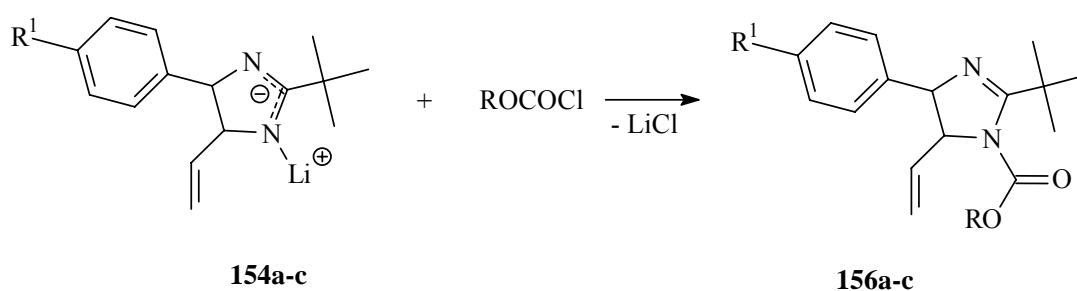


Abbildung D12: Elektrophiler Abfang der 4,5-Dihydroimidazolylianionen **154a-c** mit Chlorameisensäureestern

Tabelle D10: 1-Alkoxy-carbonyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazole **156a-d**

	156a	156b	156c	156d
R	Et	Me	Me	Me
R¹	H	H	Methyl	Methoxy
Ausbeute	34 %	28 %	37 %	14 %

Die Ausbeuten der Reaktionen mit Chlorameisensäureestern sind im allgemeinen besser als die Reaktionen mit Säurechloriden.

D.1.4.5 Spektroskopie der 4,5-Dihydroimidazole 155,156

Die Bildung der cyclischen Verbindungen läßt sich im ¹H NMR gut durch die Protonen H⁴ und H⁵ belegen, die hier über die neue C/C-Bindung miteinander koppeln. Als Beispiel werden die Spektren des 1-Pivaloyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydro-imidazols **155e** diskutiert. Das Proton H⁵ hat eine Resonanz bei 4.68 ppm und das Proton H⁴ bei 5.18 ppm. Die ³J-Kopplung zwischen den Protonen beträgt 7.96 Hz. Wie schon bei den 2,4-Diazaheptatrienen sind auch hier die Signale der Allylgruppierung charakteristisch. So absorbieren das *cis*-ständige Methylenproton der exocyclischen Vinylgruppe bei 5.05 ppm (²J = 1.98 Hz, ³J = 10.03 Hz) und das *trans*-ständige bei 5.28 ppm (²J = 1.99 Hz, ³J = 17.01 Hz). Dazwischen liegen überlagert die Signale des Methinprotons und des Protons H⁵ bei 5.14-5.20 ppm. Die Signale der beiden *tert*-Butylgruppen erscheinen erwartungsgemäß im Hochfeldbereich bei 1.18 und 1.48 ppm. Die Resonanzfrequenz der Methoxygruppe findet man bei 3.80 ppm. Für den substituierten Aromaten findet man die dafür typische Aufspaltung der Protonensignale in zwei Gruppen bei 6.75 und 7.00 ppm.

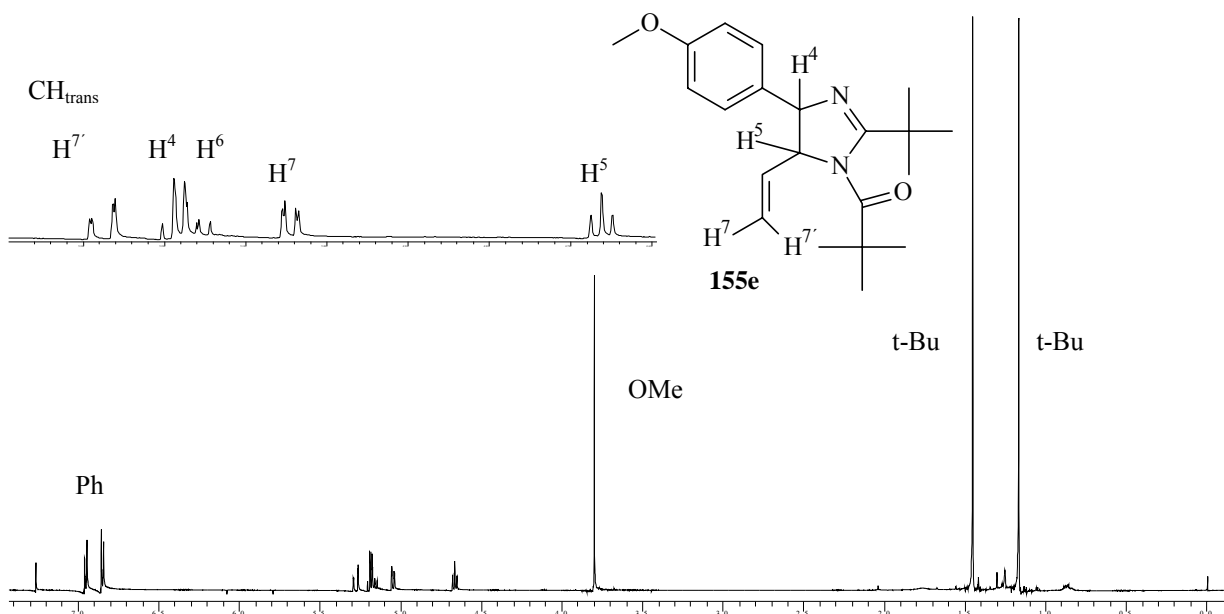
Abbildung D13 ¹H-NMR-Spektrum von **155e**

Tabelle D11: Ausgewählte ¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] ausgewählter 4,5-Dihydroimidazole **155**, **156**

	155a	155b	155c	155f	156a	156c	156d
H⁴	5.51	4.85	5.18	5.20	5.22	5.30	5.25
H⁵	4.95	4.76	4.58	4.69	4.63	4.72	4.65
H⁶	5.40	5.18	5.14	5.16	5.10-5.18	5.23	5.20-5.26
H⁷	5.28	4.98	5.64	5.04	4.90	4.98	4.90
H^{7'}	5.60	5.26	5.65	5.28	5.10-5.18	5.25	5.20-5.26

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **155e** zeigt deutlich die Signale für die beiden Kohlstoffatome C4 und C5 des 4,5-Dihydroimidazols bei 66.1 (C4) und 75.6 ppm (C5). Außerdem finden sich die charakteristischen Resonanzen der exocyclischen Vinylgruppe bei 118.5 (CH=CH₂) und 135.9 ppm (CH=CH₂). Die chemischen Verschiebungen der *N*-Acylamidingruppe sind für die

einzelnen 4,5-Dihydroimidazole unterschiedlich in Abhängigkeit davon, ob es sich um ein Amid- oder Carbamatderivat handelt. Die Beispielverbindung zeigt eine Resonanzfrequenz des Carbonylkohlenstoffes bei 182.9 ppm, während der Iminkohlenstoff C2 bei 176.0 ppm absorbiert. Für die 4,5-Dihydroimidazole **156** wird die Resonanz des Carbonylkohlenstoffes der Carbamatgruppe im allgemeinen bei höherem Feld um 160 ppm gefunden.

Abbildung D14: ^{13}C -NMR-Spektrum von **155e**:

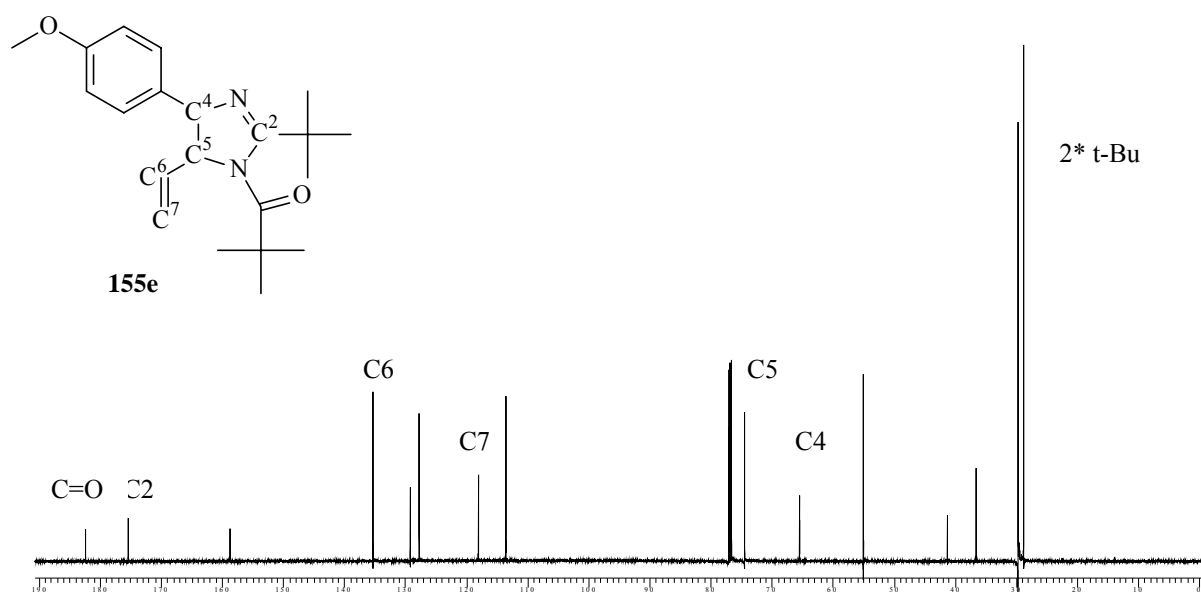


Tabelle D12: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der 4,5-Dihydroimidazole **155**, **156**

	155a	155b	155c	155f	156a	156c	156d
C2	176.0	169.9	176.0	173.5	151.5	152.2	156.5
C4	66.5	69.4	66.5	72.2	67.4	67.6	67.3
C5	75.0	72.9	74.9	69.1	70.2	70.9	70.9
C6	135.7	134.7		135.7	138.3	135.9	134.6
C7	118.5	118.3	118.6	117.2	117.2	118.0	118.0

Im IR-Spektrum beobachtet man die charakteristischen Banden der C=O und der C=N-Valenzschwingungen. Für die Carbonylschwingung der Amidfunktion von **155e** erkennt man

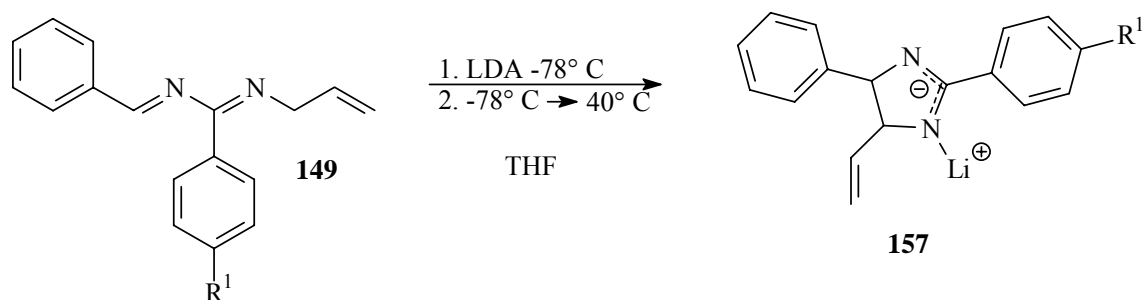
eine Bande bei 1668 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der Iminbindung findet sich bei einer etwas niedrigeren Wellenzahl von 1614 cm^{-1} .

Tabelle D13: Ausgewählte IR-Absorptionsbanden der 4,5-Dihydroimidazole **155,156**

	155a	155b	155c	155f	156a	156c	156d
C=O	1670	1683	1670	1659	1724	1736	1760
C=N	1641	1635	1627	1632	1614	1624	1614

D.1.4.6 Metallierung der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene **149**

Wie unter **D.1.4.2** beschrieben, werden die 3-Phenyl-diaza-heptatriene **149** bei tiefen Temperaturen mit LDA als Base umgesetzt. Um die 1,5-Elektrocyclisierung des offenkettigen Anions zu den 4,5-Dihydroimidazolyanionen **157** zu bewirken, müssen die Reaktionslösungen der 3-Phenyl-2,4-diazaheptatrienylanionen im Unterschied zu den 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-heptatrienylanionen auf 40°C für eine Stunde erwärmt werden. Die höhere Aktivierungsbarriere für die 1,5-Elektrocyclisierung dieser Teilchen kann auf eine größere Stabilität der offenkettigen Anionen im Vergleich zu den 3-*tert*-Butyl-2,4-diazaheptatrienylanionen zurückgeführt werden. Quantenmechanische Berechnungen von 2,4-Diaza-pentadienylanionen^[69] weisen auf einen destabilisierenden Effekt eines aromatischen Substituenten in 3-Position auf die W-Konformation der offenkettigen Anionen hin. Da diese sterischer Natur ist, sollte der Effekt einer *tert*-Butylgruppe noch größer sein.



149/157	a	b
R¹	H	Me

Abbildung D15: Metallierung der 2,4-Diazaheptatriene **149** und Bildung der 4,5-Dihydroimidazolylium **157**

D.1.4.7 Umsetzung der Dihydroimidazolyanionen **157** mit Elektrophilen

Wie unter **D.1.4.4.2** und **D.1.4.4.3** beschrieben, können die 4,5-Dihydroimidazolyanionen **157** mit Säurechloriden und Chlorsäureestern als Elektrophilen zu den neutralen Spezies **158** umgesetzt werden.

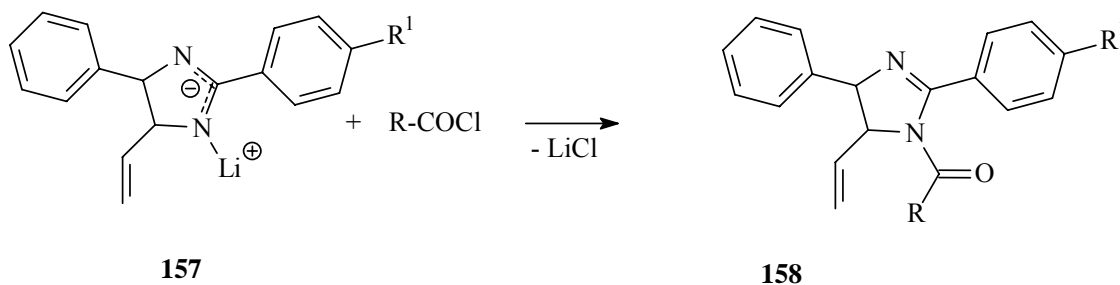


Abbildung D16 : Elektrophiler Abfang der 4,5-Dihydroimidazolyanionen **157**

Tabelle D14: 1-Alkoxy-carbonyl- bzw. 1-Acyl-2,4-diphenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazole **158a,b**

	R	R¹	Ausbeute 158
157a,158a	EtO	H	14%
157b,158b	t-Bu	Me	12%

Tabelle D14 zeigt, daß die 3-Phenyl-2,4-diaza-heptatriene **149** nur in mäßigen Ausbeuten zu den entsprechenden 4,5-Dihydroimidazolen umgesetzt werden können. Ein Grund hierfür kann in einer gehemmten Cyclisierung der offenkettigen Anionen liegen.

D.1.4.8 Spektroskopie der 4,5-Dihydroimidazole **158**

Die Spektroskopie der 4,5-Dihydroimidazole **158** entspricht im wesentlichen der der unter **D.1.4.5** behandelten 4,5-Dihydroimidazole **155,156**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **158a** sind besonders gut die Signale der fünf charakteristischen Protonen H4, H5 und der exocyclischen Vinylgruppe zu erkennen. Die beiden Ringprotonen H4 und H5 absorbieren bei 5.39 bzw. 5.03 ppm und zeigen eine ^3J -Kopplung von 9.16 Hz. Die Methylen- und das Methinproton der exocyclischen Vinylgruppe zeigen die für eine solche Gruppe typischen Signale. Charakteristisch ist dabei die unterschiedliche Verschiebung und ^3J -Kopplung der *cis* und *trans* angeordneten Methylenprotonen. Diese absorbieren bei 4.95 ($\text{CH}_{2\text{cis}}$) und 5.12 ($\text{CH}_{2\text{trans}}$) ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ finden sich die charakteristischen Signale der Ringkohlenstoffe C4 und C5 bei 72.0 und 65.9 ppm. Im aromatischen Bereich erkennt man eine Überlagerung der Signale der beiden Phenylsubstituenten. Die Phenylsubstitution an C2 bewirkt eine leichte Tieffeldverschiebung des Signals auf 159.6 ppm im Vergleich zur analogen Verbindung **156a**.

D.1.4.9 Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Zur Tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Umsetzung eines 2,4-Diazaheptatriens **144c** mit LDA wird LDA in ein ausgeheiztes NMR-Rohr unter Schutzgasatmosphäre gegeben und in THF- d_8 bei -78°C gelöst. Zu dem Gemisch tropft man eine Lösung von **144c** in THF- d_8 , wobei sich die Lösung orange färbt. Die so hergestellte Probe wird ausgehend von tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen. Man stellt fest, daß bei -70°C nur die Signale der Ausgangsverbindung **144c** zu erkennen sind. Erst bei Temperaturen über -30°C tauchen im Spektrum erste Signale eines möglichen Deprotonierungsproduktes auf. Die bei Raumtemperatur vermessene Probe weist immer noch den Signalsatz des Eduktes **144c** auf und zudem einen weiteren Signalsatz, dessen Interpretation durch die starke Verbreiterung der einzelnen Peaks schwierig ist. Aufgrund der Signallagen und verglichen mit den neutralen Produkten wird angenommen, daß es sich bei dem entstandenen Produkt um das 4,5-Dihydroimidazolylanion **154c** handelt. Ein offenkettiges 2,4-Diaza-heptatrienylanion kann im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht beobachtet werden. Die schwierige Auswertbarkeit der Spektren verhindert außerdem eine eindeutige Identifizierung des Umsetzungsproduktes.

D.1.5 Stereochemischer Verlauf der 1,5-Elektrocyclisierung

D.1.5.1 Vorbemerkungen

Elektrocyclisierungen fallen in die Klasse der pericyclischen, konzertiert ablaufenden Reaktionen. Nach *Woodward und Hoffmann* folgen sie dem *Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie*^[70]. *Hunter und Sim*^[6] beschreiben die 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-pentadienylen. Durch die Deprotonierung des Triaryl-2,4-diaza-pentadiens **159** mit Phyllithium bei -80°C erhält man das transiente 2,4-Diaza-pentadienylanion **160**, welches einen disrotatorischen Ringschluß zum *cis*-Dihydroimidazolylanion **161** eingeht. Nach Hydrolyse mit Essigsäure wird das *cis*-4,5-Dihydroimidazolin **162** erhalten. Dieses kann mit Kalium-tertiärbutylat in alkoholischer Lösung bei 100°C zum stabileren *trans*-Produkt **163** isomerisiert werden.

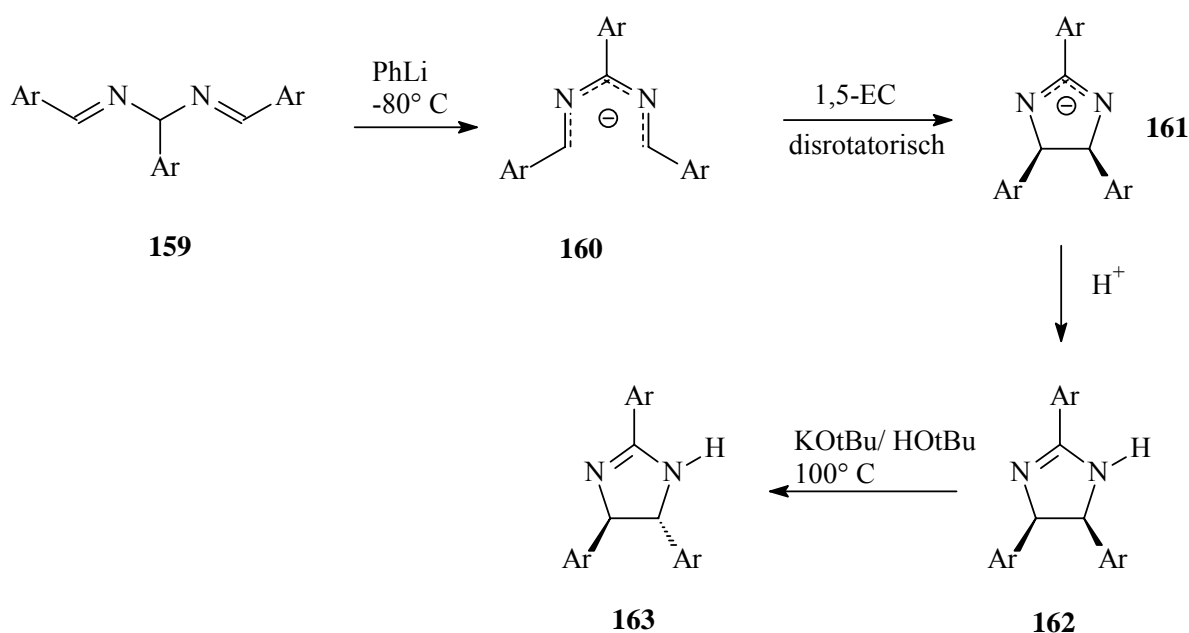
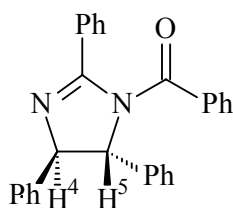


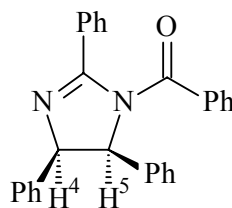
Abbildung D17: 1,5-Elektrocyclisierung von 1,3,5-Triaryl-2,4-diaza-pentadienylanionen

Zu einem analogen Ergebnis kommen *P.J. Walsh et al.*^[71], die bei der Elektrocyclisierung von 1,3,5-Tripyridyl-2,4-diaza-pentadienylanionen ausschließlich die Bildung des *cis*-2,4,5-Tripyridyl-4,5-dihydroimidazols beobachten. Dies konnte durch Kristallstrukturuntersuchungen und NMR-spektroskopische Befunde belegt werden.

Hunter und Sim^[6] geben an, daß bei *N*-Benzoyl-substituierten *trans*-4,5-Dihydroimidazolen ³J-Kopplungen der beiden Methinprotonen von 2.6-3.4 Hz und bei den entsprechenden *cis*-4,5-Dihydroimidazolen ³J-Kopplungen in der Größe von 8.4-8.6 Hz zu erkennen sind. Ausgehend von der bekannten Struktur des *N*-Benzoyl-amarins **165** und *N*-Benzoyl-isoamarins **164** schlossen *Hunter und Sim* durch Vergleich der Kopplungskonstanten der Methinprotonen analoger Triaryl-4,5-dihydroimidazole auf die stereochemische Anordnung der Substituenten in diesen Verbindungen.

N-Benzoyl-isoamarin **164**

$${}^3J\text{-H}^4\text{-H}^5 = 3.4 \text{ Hz}$$

N-Benzoyl-amarin **165**

$${}^3J\text{-H}^4\text{-H}^5 = 8.4 \text{ Hz}$$

Abbildung D18: *N*-Benzoyl-isoamarin und *N*-Benzoylamarin

Vergleicht man die Kopplungskonstanten der Methinprotonen H4 und H5 der unter **D.1.4** beschriebenen *N*-Acyl- bzw. *N*-Alkoxy-carbonyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazole **155**, **156**, **158** (³J = 7.9-9.2 Hz) mit den von *Hunter und Sim*^[6] ermittelten Werten für die *N*-Benzoyl-2,4,5-triaryl-4,5-dihydroimidazole (8.4-8.6 Hz, *cis*-Verbindungen; 2.6-3.9 Hz, *trans*-Verbindungen), so stellt man eine gute Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten der entsprechend *cis*-konfigurierten Verbindungen fest. Dies kann als guter Hinweis für die Bildung *cis*-konfiguriertes 4,5-Dihydroimidazole **155**, **156**, **158** gesehen werden. Die Bildung *cis*-konfiguriertes Produkte weist auf eine kinetische Kontrolle der Elektrocyclisierungsreaktion hin, da die Bildung des *trans*-konfiguriertes Produktes thermodynamisch günstiger sein sollte. Unter diesen Bedingungen läuft die Reaktion unter Erhaltung der Orbitalsymmetrie, d.h. nach den Regeln von *Woodward und Hoffmann* ab. Da es sich bei den *N*-Acyl- bzw. *N*-Alkoxy-carbonyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazolen **155**, **156**, **158** jedoch um bisher noch nicht beschriebene Verbindungen handelt, kann nur eine Röntgenstrukturanalyse zur zweifelsfreien Aufklärung der Konfiguration dienen.

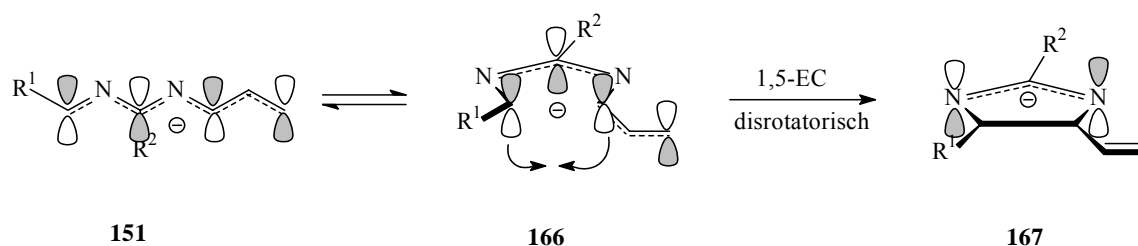


Abbildung D19: 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen und dem Vergleich mit in der Literatur beschriebenen 1,5-Elektrocyclisierungsreaktionen von Aza-pentadienylsystemen läßt sich der Verlauf dieser Reaktion für die 2,4-Diaza-heptatrienylanionen **151** ableiten.

Bei der 1,5-Elektrocyclisierung der 2,4-Diaza-heptatrienylanionen **151** sind 6π -Elektronen beteiligt. Nach den *Woodward-Hoffmann-Regeln* sollte dieser Prozeß daher disrotatorisch unter Erhalt einer zweizähligen Achse verlaufen. Für die experimentell nicht beobachtete 1,7-Elektrocyclisierung wird als 8π -Elektronenprozess ein konrotatorischer Ringschluß vorhergesagt. Bereits unter **C.2** wurde diskutiert, daß für die 1,5-Elektrocyclisierung dieser Anionen ein sichelförmiges Konformer eingenommen werden muß, um eine entsprechende räumliche Nähe der reagierenden Kohlenstoffatome C1 und C5 herzustellen. Diese Konformation kann durch Rotation um C-C bzw. C-N-Bindungen, ausgehend vom energie günstigen *all-trans*-Konformer **151**, eingenommen werden. Bei den 1-Phenyl-substituierten, sichelförmigen Isomeren **166** geht man analog zu **160** von einer energie günstigen *trans*-Anordnung bezüglich der Bindung C1-N2 aus. Der disrotatorische, elektrocyclische Ringschluß führt demzufolge zu den *cis*-Dihydroimidazolylanionen **167**. Nach Reaktion mit Elektrophilen können die *N*-substituierten *cis*-4,5-Dihydroimidazole isoliert werden.

D.2 Zusammenfassung

Quantenchemische Berechnungen lassen eine hohe Cyclisierungstendenz von 2,4-Diazaheptatrienylanionen erwarten. Die Synthese der neutralen Vorläufer für die Anionen gelingt auf zwei unterschiedlichen Wegen; a) durch Umsetzung von Silyliminen **141** mit Imidoylchloriden **143** und b) der Titantrichlorid unterstützten Reaktion von Amidinen **147** mit Aldehyden. Dadurch ist eine große Bandbreite an 2,4-Diazaheptatrienen **144**, **149** mit unterschiedlichen Substitutionsmustern zugänglich. Die Darstellung der lithiierten 2,4-Diazaheptatrienylanionen **151** erfolgt durch Umsetzung der 2,4-Diazaheptatriene **144**, **149** mit LDA bei tiefen Temperaturen in THF. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abfangen der reaktiven Intermediate mit Elektrophilen können eine Reihe von N-substituierten 4,5-Dihydroimidazolen **155**, **156**, **158** mit einer exocyclischen Vinylgruppe isoliert werden. Als Elektrophile finden dabei verschiedene Säurechloride und Chlorameisensäureester Verwendung. Aus den isolierten Produkten läßt sich schließen, daß ein 1,5-elektrocyclischer Ringschluß zu 4,5-Dihydroimidazolyanionen **154**, **157** nach Deprotonierung der 2,4-Diazaheptatriene **144**, **149** stattfindet. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Produkte und Vergleich mit der Literatur deuten auf eine *cis*-Konfiguration der 4,5-Dihydroimidazole **155**, **156**, **158** hin. Dies weist auf eine kinetische- und damit auf die Orbitalkontrolle der Reaktion hin. Entsprechend den *Woodward-Hoffmann-Regeln* läßt sich die Bildung der Produkte durch einen disrotatorischen 1,5-elektrocyclischen Ringschluß erklären.

D.3 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

D.3.1 Vorbemerkungen

Wie zuvor beschrieben (siehe C.2 und B.2) wurden 2-Aza-heptatrienyllithiumverbindungen und deren 1,7-Elektrocyclisierungsreaktionen ausführlich und systematisch von *S. Klötgen*^[13] untersucht. Dabei wurden auf der Grundlage quantenchemischer Berechnungen und der Anwendung des Störungskonzepts auf Heteropolyenylanionen Vorhersagen über die Reaktivität von 2-Aza-heptatrienyllithiumverbindungen gemacht und im Experiment überprüft. Die entsprechenden Lithiumverbindungen konnten dabei von *S. Klötgen* durch Umsetzung von 2-Aza-heptatrienen mit Organolithiumbasen gewonnen werden. Die metallierten Teilchen zeigten dabei die durch quantenmechanische Berechnungen vorhergesagte und bereits unter **A** und **C.2** erläuterte Elektrocyclisierungstendenz. In der Literatur sind Aza-heptatrienyllithiumverbindungen vorher nur von *Yamashita et al.*^[72] beschrieben worden. Diese konnten 2,4-Alkadienal-dimethylhydrazone mit LDA in THF zu 1-Amino-1-aza-heptatrienylanionen umsetzen. Bei der Reaktion mit Elektrophilen konnten so regioselektiv α -alkylierte Produkte in guten Ausbeuten erhalten werden. Eine neuere Veröffentlichung von *Lappert et al.*^[73] berichtet über die Ringöffnung von 1,3,5-Triazinen **168** mit silylierten Organometallbasen. Nach Addition, Ringöffnung und Trimethylsiliciumshift konnten 1,3,5-Triaza- und 1,3,5,7-Tetraza-heptatrienylmetallverbindungen **169** isoliert werden.

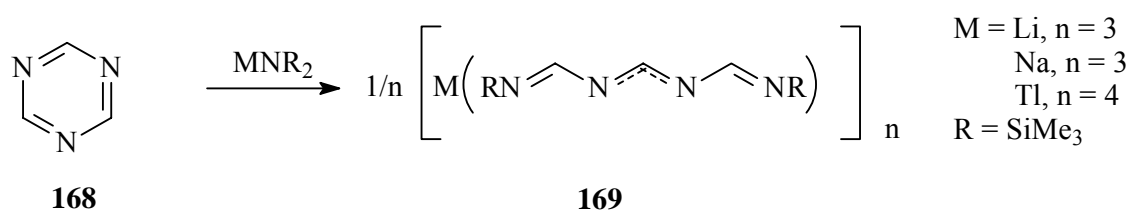
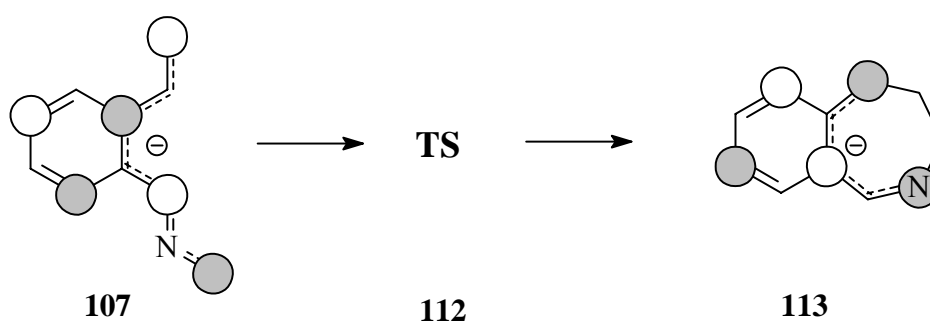


Abbildung D20: Ringöffnung von 1,3,5-Triazinen **168**

Über Aza-heptatrienyllithiumverbindungen unter Einbezug einer Doppelbindung eines Aromaten ist in der Literatur bisher nichts berichtet worden.

Die unter **C.4.2** ausgeführten quantenchemischen Berechnungen sagen für die 2-Aza-4,5-benzoheptatrienylanionen ähnlich wie für die 2-Aza- und 4-Aza-heptatrienylverbindungen eine erhöhte Grundzustandsenergie der offenkettigen Moleküle voraus. Den Berechnungen zufolge können sich diese durch 1,7-Elektrocyclisierung selbst stabilisieren, da bei diesem Prozeß das elektronegativere Stickstoffatom aus einer Knotenebene im HOMO des offenkettigen Anions **107** in eine elektronenreiche Position im HOMO des cyclischen Anions **113** verschoben wird.



$$\Delta H = -12.67 \text{ kcal/mol (RHF/6-31G*)}$$

Abbildung D21: 1,7-Elektrocyclisierung eines 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanions

D.3.2 Synthese der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen

D.3.2.1 Synthesestrategie

Prinzipiell sollten die 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen durch Deprotonierung einer relativ sauren *N*-CH₂-Einheit innerhalb eines 2-Aza-4,5-benzo-heptatriens darstellbar sein. Die neutralen Vorläufer lassen sich am besten durch Kondensation eines primären *N*-MAlkylamins und eines *o*-Alkenylbenzaldehyds darstellen. Dabei nutzt man gleichzeitig aus, daß sich Benzaldehyde und primäre *N*-Alkylamine schon unter milden Bedingungen hervorragend zu den Kondensationsprodukten umsetzen lassen. Die *o*-Alkenyl-benzaldehyde lassen sich nach literaturbekanntem Verfahren aus *o*-Brombenzaldehyd darstellen.

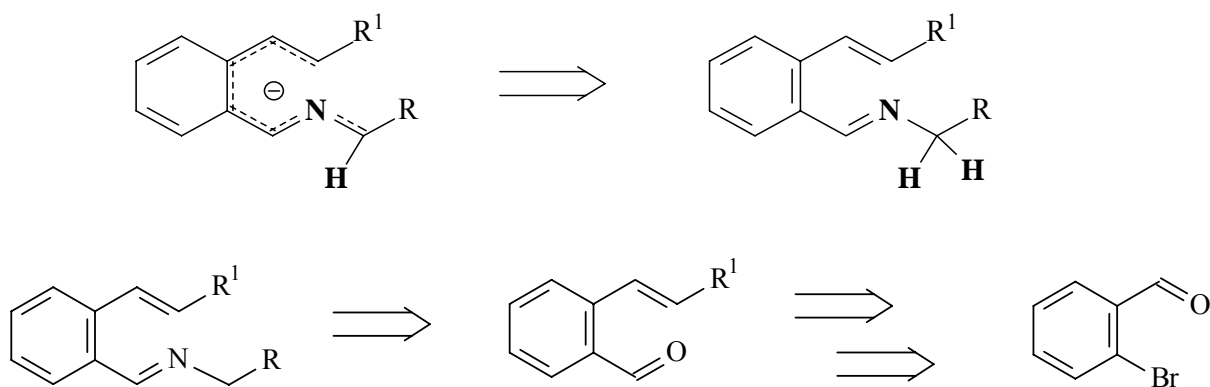


Abbildung D22: Retrosynthese von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyliumionen

D.3.2.2 Synthese der Vorstufen

D.3.2.2.1 Alkenyl-2-brom-benzole 172

Zur Synthese der Alkenyl-2-brombenzole bedient man sich der *Wittig-Reaktion*^[74] von deprotonierten Triphenylalkylphosphoniumbromiden mit 2-Brombenzaldehyd. Entsprechend einer Vorschrift von *K. Sato et al.*^[75] werden die Phosphoniumbromide mit *n*-Butyllithium in THF zu den reaktiven Yliden umgesetzt. Zu der Reaktionslösung gibt man 2-Brombenzaldehyd. Die Alkenyl-2-brombenzole können als *E/Z*-Gemische nach Destillation als farblose Flüssigkeiten in mäßiger bis guter Ausbeute erhalten werden.

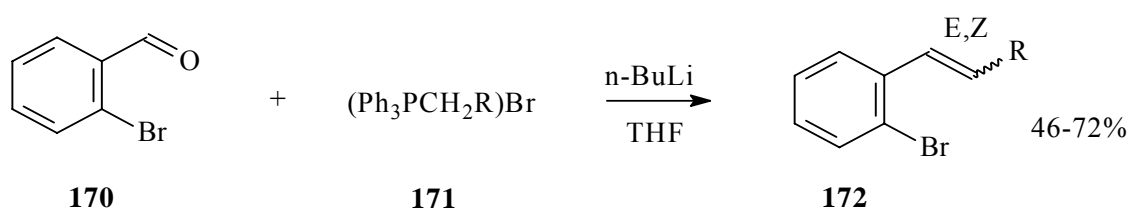


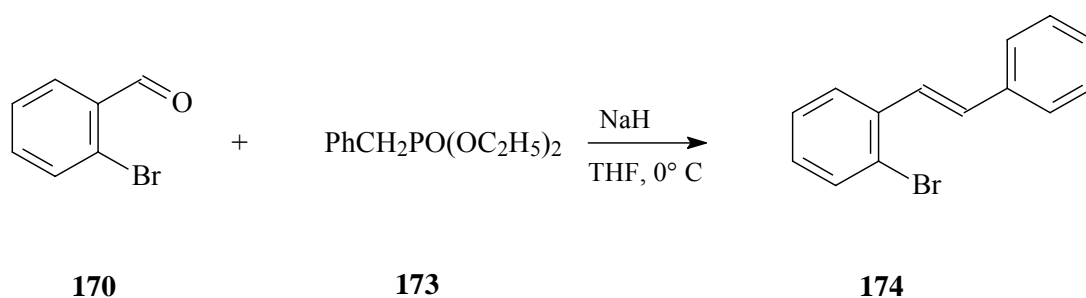
Abbildung D23: *Wittig-Reaktion* von 2-Brombenzaldehyd **170** zu Alkenyl-2-brombenzolen **172**

Tabelle D15: Alkenyl-2-brombenzole **172**

	172a	172b	173c	174d
R	H	CH ₃	C ₃ H ₇	Ph
Ausbeute	44%	71%	53%	46%

Das Verhältnis von *Z*- zu *E*-konfiguriertem Produkt beträgt dabei 1:0.6 bei **170b** und 1:0.5 bei den Verbindungen **170c,d** zugunsten der *Z*-konfigurierten Alkenderivate. Bei den zwischenzeitlich gebildeten reaktiven Zwischenstufen handelt es sich um unstabilisierte Ylide, deren Verwendung im allgemeinen zu einem höheren Anteil an *Z*-Alkenen führt.^[76] Es wird angenommen, daß die Stereoselektivität der *Wittig-Reaktion* das Ergebnis sterischer und elektronischer Effekte ist. Die hier verwendeten sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphoniumylide begünstigen dabei die Reaktion aus einem frühen Übergangszustand, was wiederum zu einer bevorzugten Bildung der *Z*-Alkene führt^[77].

Eine Variante der *Wittig-Reaktion* zur Darstellung *E*-konfigurierter Alkene ist die *Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion*^[78]. Hier wird Benzyl-diethylphosphonsäureester **173** mit Natriumhydrid in das Phosphonatcarbanion überführt und mit 2-Brombenzol **170** zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Destillation erhält man das ausschließlich *E*-konfigurierte Stilbenderivat **174** in 73 %iger Ausbeute.

**Abbildung D24:** Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion von 2-Brombenzaldehyd

Mit diesem Verfahren können die entsprechenden Alkyl-substituierten Verbindungen nicht hergestellt werden, da die Reaktion auf der Stufe der Addition der Phosphonatcarbanionen an den Aldehyd stehen bleibt.

D.3.2.2.2 2-Alkenyl-benzaldehyde 175

Die Formylierung der Alkenyl-2-brombenzole **174** gelingt nach einer Vorschrift von *K. Sato et al.*^[75] durch Halogen-Metall-Austausch des Brombenzolderivats mit *n*-Butyllithium und anschließendem elektrophilen Angriff von *N,N*-Dimethylformamid (DMF) auf den metallierten Aromaten. Die 2-Alkenylbenzaldehyde **175** können nach säulen-chromatographischer Reinigung in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

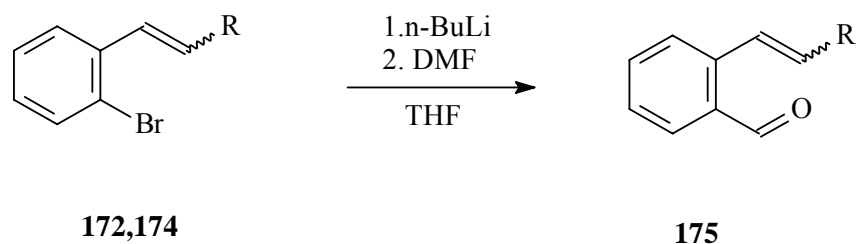


Abbildung D25: Formylierung von Alkenyl-2-brombenzolen mit *N,N*-Dimethylformamid

Tabelle D16: 2-Alkenyl-benzaldehyde **175**

	175a	175b	175c	175d
R	H	CH ₃	C ₃ H ₇	Ph
Ausbeute	66%	89%	97%	97%

Die Aldehyde **175a,b,c** liegen genau wie die Ausgangssubstanzen als *E/Z*-Gemisch vor. Da das Verhältnis der Mischung dem der Ausgangssubstanzen entspricht, findet keine Isomerisierung während der Reaktion statt.

D.3.2.2.3 Synthese der *N*-Benzyl-2-alkenyl-benzaldimine bzw. 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene **177**

Zur Synthese der *N*-Benzyl-2-alkenyl-benzaldimine werden die 2-Alkenyl-benzaldehyde **175** mit Benzylamin **176** umgesetzt. Für reaktive Aldehyde hat sich die Molekularsiebmethode^[79] bewährt. Das Molekularsieb wirkt einerseits als Katalysator, zum anderen entfernt es das Wasser aus dem Gleichgewicht. Die Imine **177** sind in guten bis sehr guten Ausbeuten isolierbar. Zur Reinigung wird Kugelrohrdestillation bei niedrigen Drücken ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) und Temperaturen zwischen 60° und 80° C angewendet. Höhere Temperaturen sollten aufgrund einsetzender thermischer Cyclisierung vermieden werden. So beobachteten *M. Yamato et al.*^[80] die Umsetzung von *N*-Benzyl-2-vinyl-benzaldimin **177a** zu 4-Benzyl-isochinolin bei 200° C Reaktionstemperatur.

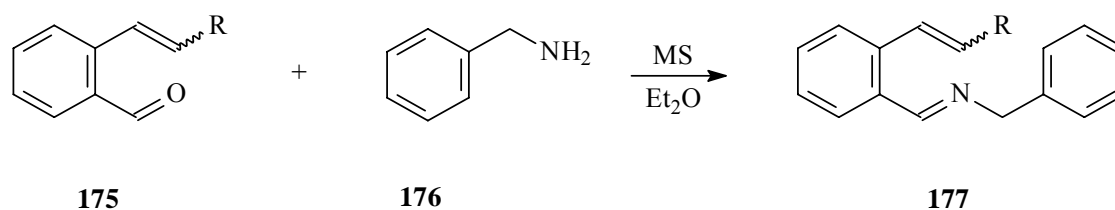


Abbildung D26: Kondensation von 2-Alkenyl-benzaldehyden mit Benzylamin

Tabelle D17: *N*-Benzyl-2-alkenyl-benzaldimine **177** bzw. 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene

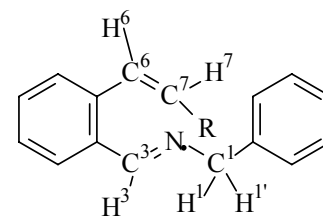
	177a	177b	177c	177d
R	H	CH ₃	C ₃ H ₇	Ph
Ausbeute	64%	96%	80%	88%

Die *N*-Benzyl-2-alkenyl-benzaldimine **177** können im Konzept der Azapolyenyle als Vorläufer der 2-Aza-4,5-benzo-heptarienyllithiumverbindungen gesehen werden. Aus Gründen der Anschaulichkeit werden hier die Verbindungen **177**, entgegen der Nomenklatur nach IUPAC, als 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene bezeichnet. Die Imine **177** liegen als *E/Z*-Gemische bezüglich der Alkenylgruppe vor. Dabei beträgt das Verhältnis von *Z*- zu *E*-

konfiguriertem Produkt stets um 1:0.5 zugunsten des *Z*-Olefins, wie es bereits durch die *Wittig-Reaktion* (siehe **D.3.2.1.1**) vorgegeben wurde.

D.3.3 Spektroskopie der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene **177**

Da die Verbindungen **177** als *Z*- und *E*-Alkene vorliegen, erhält man in den NMR-Spektren jeweils zwei Signalsätze. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier im wesentlichen nur die Signale der in größeren Anteilen vorliegenden *Z*-Verbindungen besprochen. Als Beispiel zur Diskussion wird Verbindung **177b** ausgewählt. Besonders kennzeichnend für diese ist im ¹H-NMR-Spektrum der Signalsatz der



177b

Propenylgruppe. So erscheint das Signal der Methylgruppe bei 1.65 ppm als Dublett von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 6.92 Hz (³J) und 1.91 Hz (⁴J). Das Proton H⁷ absorbiert bei 5.92 ppm als Dublett von Quartetts. Die Kopplung mit der Methylgruppe beträgt dabei 6.92 Hz und die *cis*-Kopplung über die Doppelbindung mit H⁶ 11.21 Hz. Das Proton H⁶ selbst zeigt eine Resonanzfrequenz bei 6.65 ppm und weist eine Aufspaltung in ein Multiplett auf. Neben den Signalen der Alkenylgruppe sind die spezifischen Signale von H³, das als Iminproton bei 8.58 ppm absorbiert, und H¹ bzw. H^{1'}, die eine Resonanz bei 4.79 ppm aufweisen, charakteristisch. Die aromatischen Protonen absorbieren im üblichen Bereich von 7.10-8.10 ppm.

Tabelle D18: Ausgewählte ¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene **177** (**177b**, **177c**: nur Signale der *Z*-konfigurierten Verbindungen, **177d**: *E*-konfiguriert)

	H ¹ /H ^{1'}	H ³	H ⁶	H ⁷	R
177a	4.80	8.75	-	5.42	5.65 (H)
177b	4.79	8.58	6.65	5.92	1.65 (CH ₃)
177c	4.80	8.72	6.63	5.83	0.85, 1.38, 2.00 (C ₃ H ₇)
177d	4.77	8.68	6.85	-	7.10-7.80 (Ph)

Die Verschiebung und Multiplizität der Signale der Protonen an der Doppelbindung hängen stark vom Substituenten R ab. Bei Verbindung **170a** entspricht der Alkenylrest einer Vinylgruppe. Es wird das typische Signalmuster einer Vinylgruppe erhalten, bei der sich die cis- und trans-angeordneten Protonen an C7 durch ihre chemische Verschiebung und der Größe der Kopplung zu H⁶ unterscheiden lassen. Hier wird das Signal von H⁶ jedoch von Signalen der aromatischen Protonen überlagert. Selbiges gilt auch für die Absorption des H⁷-Protons der Verbindung **177d**.

Die ¹³C-NMR-Spektren dienen der weiteren Identifizierung. Im Falle der Verbindung **177b** findet man das Signal der Z-ständigen Methylgruppe bei 14.5 ppm. Die Signale der olefinischen Kohlenstoffatome C⁶ und C⁷ erscheinen bei 130.7 bzw. 118.1 ppm. Das Iminkohlenstoffatom C³ absorbiert relativ tieffeldverschoben bei 161.0 ppm, während das Methylenkohlenstoffatom C¹ ein Signal bei 65.8 ppm aufweist.

Tabelle D19: Ausgewählte ¹³C-NMR-Verschiebungen [ppm] der 2-Aza-4,5-benzheptatriene **177**, (**177b**, **177c**: nur Signale der Z-konfigurierten Verbindungen, **177d** E-konfiguriert)

	C ¹	C ³	C ⁶	C ⁷	R
177a	65.8	161.1	130.7	118.1	-
177b	65.8	161.0	-	122.8	14.5
177c	65.8	161.0	133.2	122.7	14.1-30.9
177d	65.6	160.6	132.2	-	126.0-139.5

Die IR-Spektren sind von geringerem diagnostischem Wert verglichen mit den NMR-Spektren. Hier kommt es in verschiedenen Bereichen zur Überlagerungen der Schwingungen der Alken- und der Arylgruppen. Dies ist vor allem im Bereich über 3000 cm⁻¹ der Fall, wo einige Signale für aromatische und olefinische Schwingungen zu erkennen sind. Charakteristisch ist jedoch die Valenzschwingung der C=N-Gruppe. Bei Verbindung **177b** erscheint die C=N-Absorption als sehr intensive Bande bei 1632 cm⁻¹.

Die charakteristischen Signale im Massenspektrum ergeben sich durch Abspaltung einzelner Gruppen von dem 1,2-disubstituierten Phenylring. Eine typische Fragmentierungsreaktion ist die Abspaltung einer Benzylgruppe. Bei allen Verbindungen erkennt man einen Peak bei $m/z = 91$ als intensivstes Signal im MS-Spektrum. Weitere charakteristische Signale ergeben sich jeweils durch Abspaltung des Restes R von der Alkengruppe.

D.3.4 Deprotonierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177

D.3.4.1 Vorbemerkungen

Über die Metallierung von *N*-Benzyl-benzaldiminen wurde in der Literatur von *Kauffmann et al.*^[5] berichtet. Ihnen gelang die Synthese von 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium **179** durch Umsetzung von *N*-Benzyl-benzaldimin **178** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei -60°C . Durch Deuterierungsexperimente konnte dabei ein Lithierungsgrad von 90 % der Ausgangsverbindung festgestellt werden. Die dargestellten 2-Azaallyllithiumverbindungen wurden anschließend mit reaktiven Alkenen in 1,3-anionischen Cycloadditionen zu Pyrrolidinderivaten **180** umgesetzt.

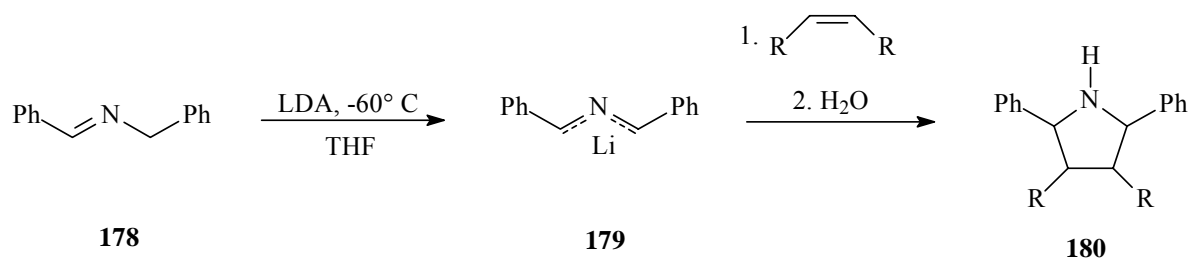


Abbildung D27: Synthese von 1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium **179** und Umsetzung mit Alkenen nach Kauffmann^[5]

Lithiumamidbasen sollten daher auch gut für die Erzeugung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen geeignet sein. Diese Basen wurden außerdem erfolgreich zur Lithierung von 2-Aza-pentadienen^[8, 81, 82] und 2-Aza-heptatrienen^[13] angewendet. Sie besitzen eine geringe Nucleophilie und eine genügende Basizität. Die Reaktivität und Basizität kann durch die Wahl der Alkylreste am Stickstoffatom gesteuert werden^[83].

Alkylolithiumbasen sind sehr starke Basen, die allerdings auch eine hohe Nucleophilie aufweisen. In vorhergehenden Untersuchungen^[84] zur Darstellung von 4-Aza-2,3-benzo-

heptatrienylanionen aus 4-Aza-2,3-benzo-heptatrienen **181** konnte festgestellt werden, daß Alkylolithiumbasen nucleophil an die Iminfunktion der Verbindungen **181** addieren. Wird das sperrige *tert*-Butyllithium verwendet und das entstandene Anion **182** mit dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Pivalinsäurechlorid als Elektrophil umgesetzt, so findet ungewöhnlicherweise die Addition des Elektrophils an den Aromaten mit anschließender Protonwanderung zum Stickstoffatom statt.

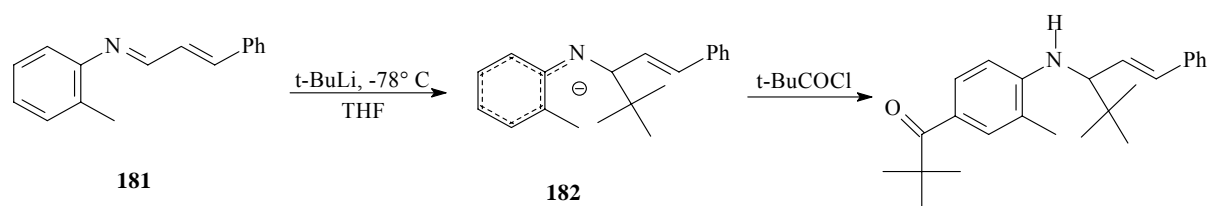


Abbildung D28: Nucleophiler Angriff von *tert*-Butyllithium auf ein 4-Aza-2,3-benzo-heptatrien **181** und anschließender Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid

Vor diesem Hintergrund erscheint LDA als geeignetes Reagenz zur Erzeugung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen.

D.3.4.2 Umsetzung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene **177** mit LDA

Zu einer Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA bei -78° C in THF wird langsam eine Lösung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatriens **177** getropft. Dabei sollte eine Zutropfdauer von 30 Minuten eingehalten werden, da es bei zu schnellem Zutropfen zur Bildung von Oligomeren kommen kann. Schon beim ersten Tropfen zeigt sich eine intensiv violette Färbung der Lösung, was auf die Entstehung eines ausgedehnten delokalisierten π -Elektronensystems hindeutet. Im Falle der Verbindung **177d** wurde anstatt des LDAs Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP) als Base verwendet, das in ähnlicher Weise wie LDA aus Tetramethylpiperidin und *n*-BuLi dargestellt werden kann (siehe **F.3.5.13**). Anschließend läßt man die Lösung für 30 Minuten auf 0° C auftauen, um die Bildung des 4,5-Dihydro-2-benzazepinlithiums **185** aus dem offenkettigen 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium **183** zu gewährleisten. Zeit und Temperatur sollten genau eingehalten werden, denn NMR-spektroskopische Untersuchungen der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen deuten auf eine Zersetzung oder Polymerisation bei Temperaturen oberhalb 0° C hin. Bei NMR-spektroskopischen

Untersuchungen (vgl. **D.3.6**) der Reaktionslösung von **177a** (R = Methyl) mit LDA werden Hinweise auf die Bildung des offenkettigen Anions **183a** bei -78°C gefunden. Ebenso wird die Bildung des cyclischen Anions **185a** bei höheren Temperaturen beobachtet. Aussagen über die Konformationen der offenkettigen und cyclischen Anionen können anhand der NMR-Spektren nicht zuverlässig vorgenommen werden. Aufgrund der quantenchemischen Berechnungen in **C.4.2** und den Beobachtungen von *Kauffmann et al.*^[5] wird angenommen, daß das 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium nach erfolgter Deprotonierung die energiegunstige Konformation **183** einnimmt. Nach Erwärmen auf 0°C findet die 1,7-Elektrocyclisierung über einen helical angeordneten Übergangszustand **184** statt. In der Literatur werden helical angeordnete Übergangszustände für die 1,7-Elektrocyclisierungen der 2-Aza und 4-Aza-heptatrienylanionen ebenso angenommen^[13] wie für die 1,7-Elektrocyclisierungen von $\alpha,\beta - \gamma,\delta$ ungesättigten 1,2-Diazoverbindungen^[67], bei denen die α,β -Doppelbindung Teil eines Phenylringes ist.

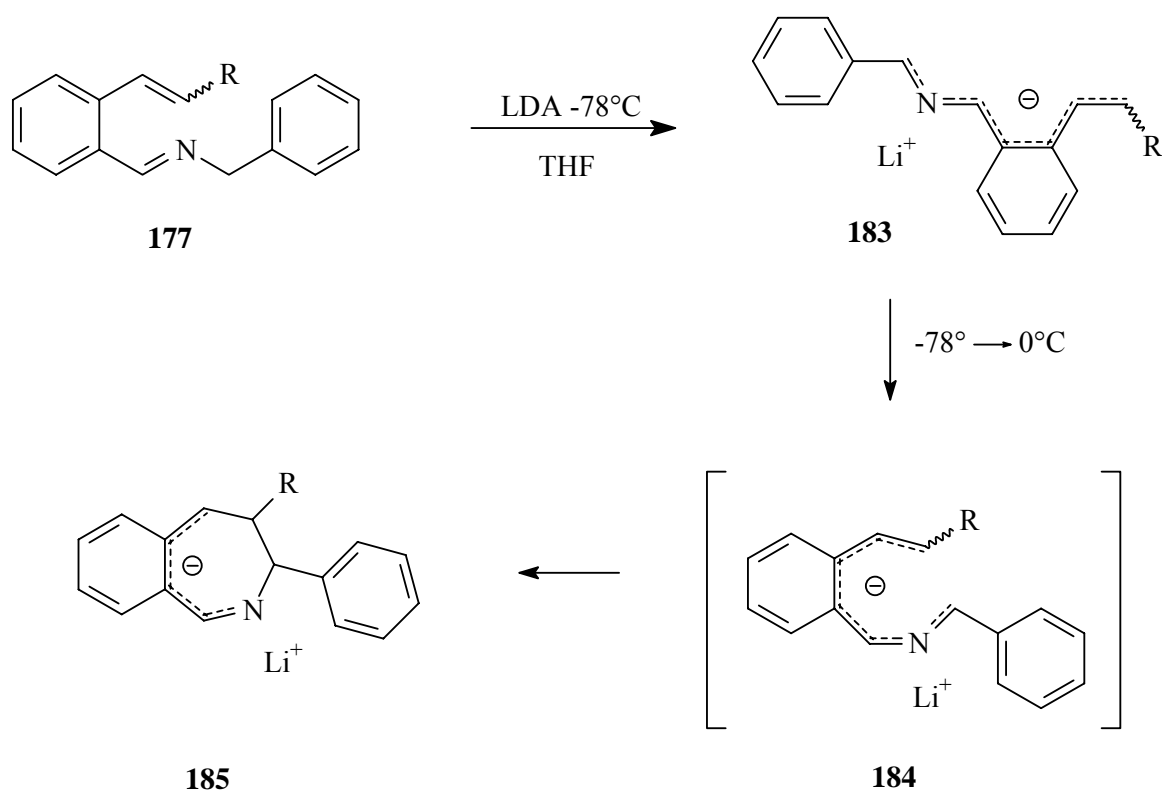
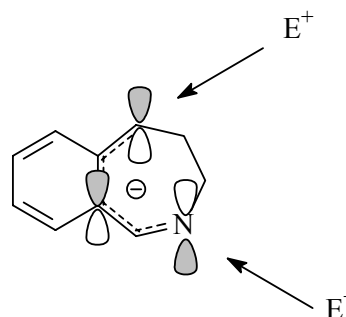


Abbildung D29: Deprotonierung von **177** und 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyls **183**

D.3.5 Umsetzung der 2-Benzazepinlithiumverbindungen **185** mit Elektrophilen

D.3.5.1 Vorbemerkungen

Die 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanions **183** liefert ein bicyclisches Anion **185**, welches formal ein 1-Aza-pentadienylanion enthält. 1-Aza-pentadienylanionen und deren Reaktion mit Elektrophilen sind in der Literatur schon mehrfach beschrieben worden.^[8, 81, 85] Da die großen HOMO-Orbital-Koeffizienten an den ungeraden Stellen des Systems lokalisiert sind, ist von einem möglichen elektrophilen Angriff auf das Stickstoffatom N¹ oder eines der beiden Kohlenstoffatome C³ und C⁵ auszugehen, wobei die Struktur der entstehenden Produkte einen entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Reaktion haben sollte.



D.3.5.2 Umsetzung von **185 a-d** mit NaHCO₃-Lösung

Eine 0° C kalte Lösung des 2-Aza-benzazepinlithiums **185** wird schnell auf eine eiskalte 10%-ige wäßrige Lösung von Natriumhydrogencarbonat gegeben. Nach sorgfältigem Extrahieren mit Diethylether und Waschen der organischen Phase mit destilliertem Wasser werden die 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivate **186** durch Säulenchromatographie isoliert. Die in 3- und 4-Position substituierten 4,5-Dihydro-2-benzazepine **186** sind unbekannte, bisher in der Literatur nicht beschriebene Moleküle.

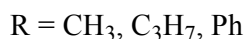
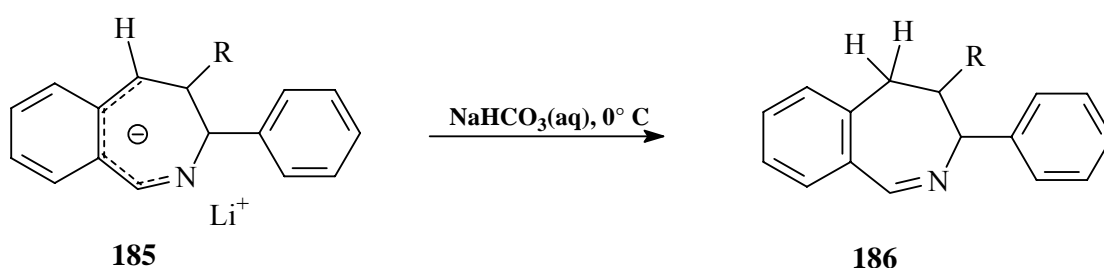


Abbildung D30: Protonierung von **185**

Tabelle D20: 4,5-Dihydro-2-benzazepine **186**

	186a	186b	186c	186d
R	H	CH ₃	C ₃ H ₇	Ph
Ausbeute	-	42%	51%	29%*

* nicht von TMP-Resten befreit (81 % GC-Reinheit)

Bei der Deprotonierung der Verbindung **177a**, die zu dem cyclischen Anion **185a** führen sollte, wird weder in diesem Fall noch in der Reaktion mit anderen Elektrophilen ein 2-Benzazepinderivat als Produkt isoliert. Vermutlich unterliegt das Stilbenderivat **177a** nach Umsetzung mit LDA einer anionischen Polymerisationsreaktion, da als Hauptprodukt nicht identifizierbare polymerartige Substanzen erhalten werden. Die Ausgangssubstanz **177d** kann nur mit LiTMP erfolgreich metalliert werden. Die Protonierung von **185d** liefert auch nach Säulenchromatographie nur ein unsauberes Produkt **186d**, das nicht vollständig von Tetramethylpiperidinresten befreit werden konnte. Die 4,5-Dihydro-2-benzazepine **186b,c** werden als weiße Pulver erhalten. Nach Umkristallisation aus Diethylether/Petrolether erhält man farblose Kristalle von **186c**.

D.3.5.2.1 Röntgenkristallstruktur des 4-Propyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin **186c**

Röntgenkristallstrukturuntersuchungen von 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivaten werden in der Literatur bisher nur von *Trybulski et al.*^[45] erwähnt. Diese beschreiben Strukturen von 4,5-Dibrom-1-phenyl-2-benzazepinen.

Nach 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-1-phenyl-7-propyl-heptatrienyllithiums **183c** und anschließender Protonierung wird ausschließlich das *cis*-4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-benzazepin **186c** isoliert.

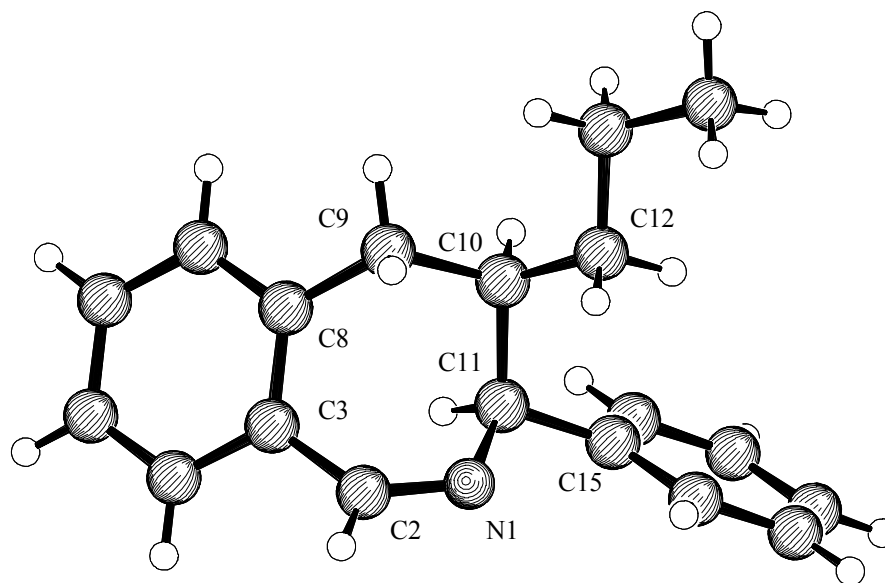


Abbildung D31: Kristallstruktur des 4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepins **186c** in der Aufsicht

Die Verbindung **186c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 7.599$ (1) Å, $b = 19.064$ (1) Å, $c = 10.413$ (1) Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.73^\circ$). In einer Elementarzelle befinden sich vier Moleküle; die Dichte beträgt 1.164 g cm^{-3} . In der folgenden Diskussion wird die kristallographische Numerierung beibehalten.

Die röntgenographische Untersuchung der Verbindung **186c** zeigt, daß die Benzazepineinheit im Kristall eine Art Bootform annimmt (siehe Abb. D32). Während der annelierte Phenylring sowie die Atome C2 und C9 in einer Ebene liegen, bilden die Bindungen zwischen C9 und C10 sowie C2 und N1 mit dieser Winkel von 115.9° bzw. 126.6° . Der Torsionswinkel zwischen den *cis*-orientierten Atomen C12 und C15 beträgt -53° . Der Phenylring an C11 steht aus sterischen Gründen verdreht zum Benzazepingerüst ($\angle \text{N1-C11-C15-C16} = 149.5$). Eine zweite Ebene wird von den Atomen C3, C2, N1 und C11 gebildet ($\angle \text{C3-C2-N1-C11} = -4.7^\circ$).

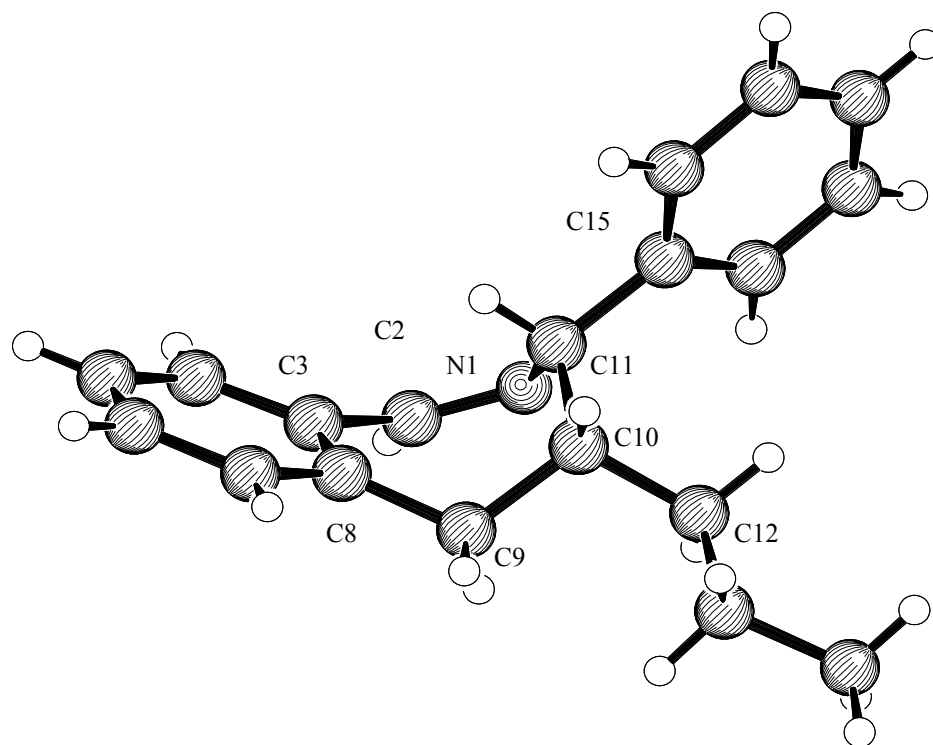


Abbildung D32: Kristallstruktur des 4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3*H*-benz-azepins **186c** in der Seitenansicht

Die Bindungswinkel zwischen den Atomen zeigen keine großen Abweichungen von den erwarteten Werten. So liegen die Winkel für die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome stets um den idealen Wert von 120° . Etwas aufgeweitet auf 126.6° ist der Winkel zwischen C3, C2 und N1, während der Stickstoffbindungswinkel abweichend von den idealen 120° etwas kleiner ausfällt (116.0°). Die Bindungswinkel der sp^3 -hybridisierten Ringatome C9, C10 und C11 sind aufgrund der Ringspannung etwas größer als 109° ($\angle C9-C10-C11 = 110.1^\circ$). Stärker aufgeweitet mit 115.9° ist der Bindungswinkel zwischen C8, C9 und C10 sowie der Winkel zwischen C12-C10-C11 mit 113.59° , was auf die Abstoßung der Substituenten an C3 und C4 zurückgeführt werden kann.

Die Bindungslängen im 2-Benzazepingerüst entsprechen den für die einzelnen Bindungstypen erwarteten Werten. Die Länge der Doppelbindung des Stickstoffatoms N1 zum Kohlenstoffatom C2 beträgt 1.27 \AA , was etwas kürzer als der Standardwert^[87] von 1.28 \AA für iminische Doppelbindungen ist. Die Länge der Einfachbindung zwischen N1 und C11 beträgt 1.47 \AA .

Tabelle D21: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **186c**

Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel [°]
N1-C2 1.27	C2-N1-C11 116.04	N1-C11-C10-C9 -53.4
N1-C11 1.47	N1-C2-C3 126.62	C2-C3-C8-C9 -4.8
C2-C3 1.48	C8-C3-C2 118.88	C12-C10-C11-C15 -53.0
C3-C8 1.41	C8-C9-C10 115.89	C3-C2-N1-C11 -4.7
C8-C9 1.51	C12-C10-C11 113.59	C2-N1-C11-C10 80.5
C9-C10 1.54	C9-C10-C11 110.90	
C10-C11 1.54	N1-C11-C15 110.18	
C10-C12 1.53	N1-C11-C10 111.68	

D.3.5.2.2 Röntgenkristallstruktur des 3,4,10,11 Dibenzo-1,8-diaza-6,13-dimethyl-7,14-diphenyl-cyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen **187**

Nach 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-7-methyl-1-phenyl-heptatrienyllithiums **183b** und anschließender Protonierung konnte das 4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin **186b** als weißes Pulver erhalten werden. Die Kristallisation aus Petrolether/Chloroform konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, statt dessen bildete sich nach längerem Stehenlassen des Kristallisationsansatzes das dimere Produkt **187** der Verbindung **186b**. Die Struktur der dimeren Verbindung konnte mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Ausbeute an **187** konnte nicht bestimmt werden, da nur einige kleine Kristalle erhalten wurden.

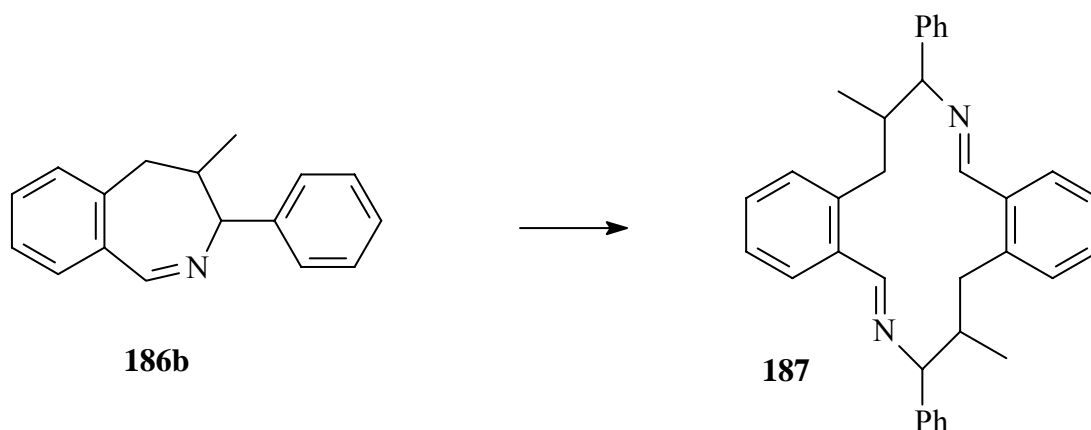
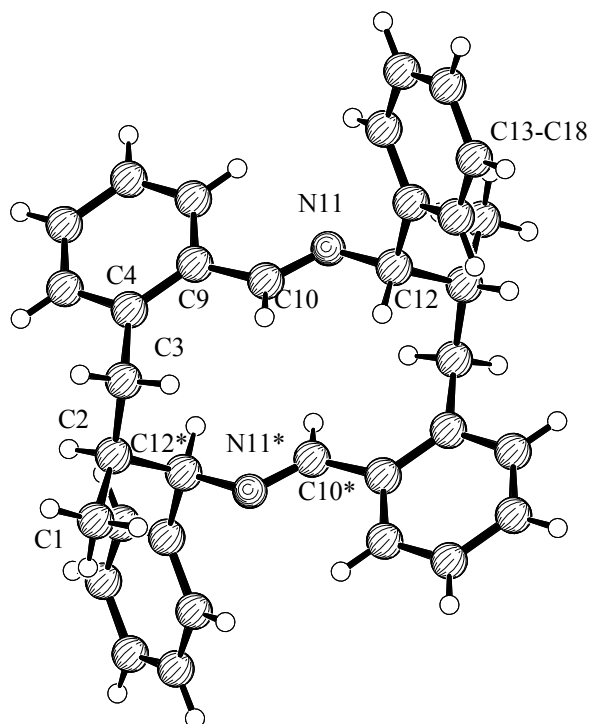


Abbildung D33: Dimerisierung des 4,5-Dihydro-2-benzazepins **186b**

Über die Dimerisierung des 4,5-Dihydro-2-benzazepins zu dem vierzehn-gliedrigen 3,4,10,11-Dibenzo-1,8-diaza-cyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen wird von *Goldman et al.*^[88] berichtet. Die Autoren vermuten einen säurekatalysierten Mechanismus der Dimerbildung. In ihren Untersuchungen stellen sie fest, daß das 4,5-Dihydrobenzazepin als Niederschlag dimerisiert. Das Dimer ist in saurer Chloroformlösung instabil und zerfällt wieder zum Monomer. Auch die Bildung von **187** erfolgt aus einem Niederschlag von **186b**.

Die Verbindung **187** kristallisiert in der orthorhombische Raumgruppe *Pbca* ($a = 12.465$ (1) Å, $b = 9.641$ (1) Å, $c = 21.937$ (1) Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). In einer Elementarzelle befinden sich vier Moleküle und die Dichte beträgt 1.186 g cm^{-3} . Bei der Diskussion der Struktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten.

Da beide iminischen Doppelbindungen *E*-Konfiguration haben, nimmt die Struktur eine Sesselkonformation ein. Das symmetrische Molekül ist aus zwei identischen Einheiten aufgebaut. Die Torsionswinkel der Bindungen C9-C10-N11-C12 und C9*-C10*-N11*-C12* betragen 177.3° bzw. -177.3° , sind also etwas kleiner als der ideal angenommene Winkel einer *E*-Doppelbindung von 180° . Der Methyl- und der Phenylsubstituent stehen in einem Torsionswinkel von 67.3° zueinander. Der Bindungswinkel um das Stickstoffatom beträgt 117.6° (C10-N11-C12). Die übrigen Bindungswinkel innerhalb des Ringgerüsts sind wenig größer als die idealen sp^2 - und sp^3 -Winkel. Die Bindungslängen im Molekül liegen in den erwarteten Bereichen. Die Länge der Bindung zwischen C4 und C9 ist mit 1.4 Å leicht aufgeweitet im Vergleich zu 1.38 Å eines nicht annelierten Phenylringes.

**Abbildung D34:** Kristallstruktur von **187****Tabelle D22:** Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **187**

Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel [°]
C1-C2 1.524	C1-C2-C3 109.74	C9-C10-N11-C12 177.3
C2-C3 1.537	C1-C2-C12 112.48	C9*-C10*-N11*-C12* 177.3
C2-C12 1.547	C3-C2-C12 111.77	
C3-C4 1.512	C4-C3-C2 114.54	
C4-C9 1.400	C4-C9-C10 122.36	
C9-C10 1.480	N11-C10-C9 122.96	
C10-N11 1.257	C10-N11-C12 117.61	
N11-C12 1.468	N11-C12-C2 109.97	

D.3.5.2.3 Stereochemischer Verlauf der 1,7-Elektrocyclisierung

Wie bei den unter **D.2** erläuterten 1,5-Elektrocyclisierungen von 2,4-Diazaheptatrienylanionen hängt der stereochemische Verlauf der 1,7-Elektrocyclisierung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylverbindungen nach Woodward und Hoffmann von der Anzahl der beteiligten π -Elektronen ab. Die oben beschriebenen Kristallstrukturen der Elektrocyclisierungsprodukte nach Protonierung **186c** und **187** weisen eine *cis*-Anordnung des Alkylsubstituenten an C4 und des Phenylsubstituenten an C3 auf. Auch wenn die Verbindung **187** das Dimer der Verbindung **186b** darstellt, so kann doch von einer gleichen reaktiven Anordnung der Substituenten im Monomer ausgegangen werden. Die *cis*-Konfiguration der Substituenten an der neu geknüpften Bindung zwischen C4 und C3 in **186b** und **187** spricht für eine kinetische Kontrolle des Reaktionsablaufes. Unter diesen Bedingungen sollten die 1,7-Elektrocyclisierungen der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **183** nach dem Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ablaufen. Davon ausgehend, daß aus der Mischung von *cis* und *trans*-konfigurierten Ausgangsstoffen **177** nur die Produkte aus der Umsetzung der im Überschuß vorhandenen *cis*-konfigurierten (bezüglich der Bindung C6-C7) Ausgangsverbindungen gewonnen werden, wird folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen:

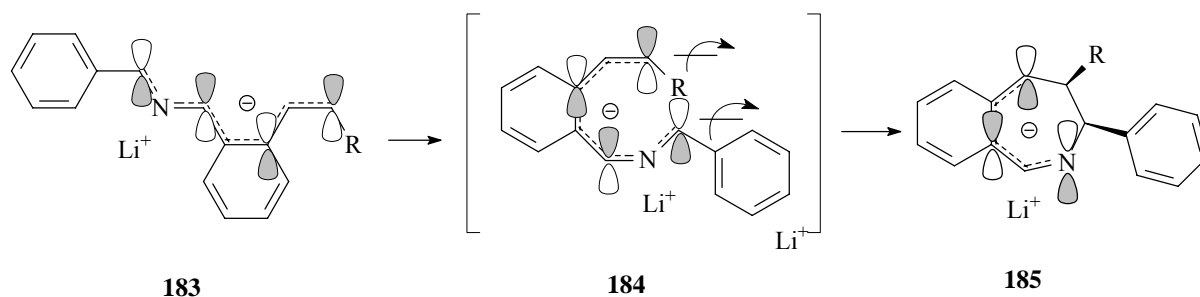


Abbildung D35: Stereochemischer Verlauf der 1,7-Elektrocyclisierung der 2-Aza-4,5-benzoheptatrienylverbindungen **183**

Der helical angeordnete Übergangszustand **184** wird durch Drehung um C-C bzw. C-N-Bindungen aus dem energiegunstigen Ausgangskonformer **183** erreicht. Die ursprüngliche *cis*-Konfiguration der Bindung C6-C7 im Isomer **183** führt zu einem endo-ständigen Rest R im Übergangszustand **184**. Da 8π -Elektronen an der Elektrocyclisierung beteiligt sind, sollte diese konrotatorisch ablaufen. Man erhält auf diese Weise die *cis*-4-Alkyl-3-phenyl-

2-benzazepinlithiumverbindungen **185**, die mit Elektrophilen zu den entsprechenden Neutralverbindungen umgesetzt werden können.

D.3.5.2.4 Spektroskopie der 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepine 186

Die 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepine **186** lassen sich gut durch NMR-spektroskopische Untersuchungen beschreiben. Besonders charakteristisch sind die Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Protonen am annelierten Siebenring. Als Beispiel soll hier Verbindung **186c** diskutiert werden. Im **$^1\text{H-NMR-Spektrum}$** erkennt man die Signale der aliphatischen Protonen der Propylgruppe im Bereich von 0.77 bis 1.40 ppm. Das Iminproton H^1 absorbiert weit tieffeldverschoben bei 8.66 ppm. Die beiden *cis*-ständigen Protonen H^3 und H^4 zeigen Signale bei 4.50 bzw. 2.69 ppm. Das Signal des Protons H^3 ist durch die Nähe des Stickstoffatoms und der Phenylgruppe weiter tieffeldverschoben als H^4 . Das Proton H^4 zeigt ^3J -Kopplungen mit den nicht äquivalenten Methylenprotonen H^5 und $\text{H}^{5'}$. Die Kopplung mit dem zu H^4 *trans*-ständigen Proton $\text{H}^{5'}$ ergibt einen Wert von 10.9 Hz, während für die Kopplung zu H^5 eine Konstante von 6.3 Hz gefunden wird. Das Signal von $\text{H}^{5'}$ erscheint bei 2.38 ppm als Dublett von Dubletts und das Signal von H^5 bei 2.84 ppm ebenfalls als Dublett von Dubletts. Die geminale Kopplungskonstante der beiden Protonen beträgt 13.9 Hz.

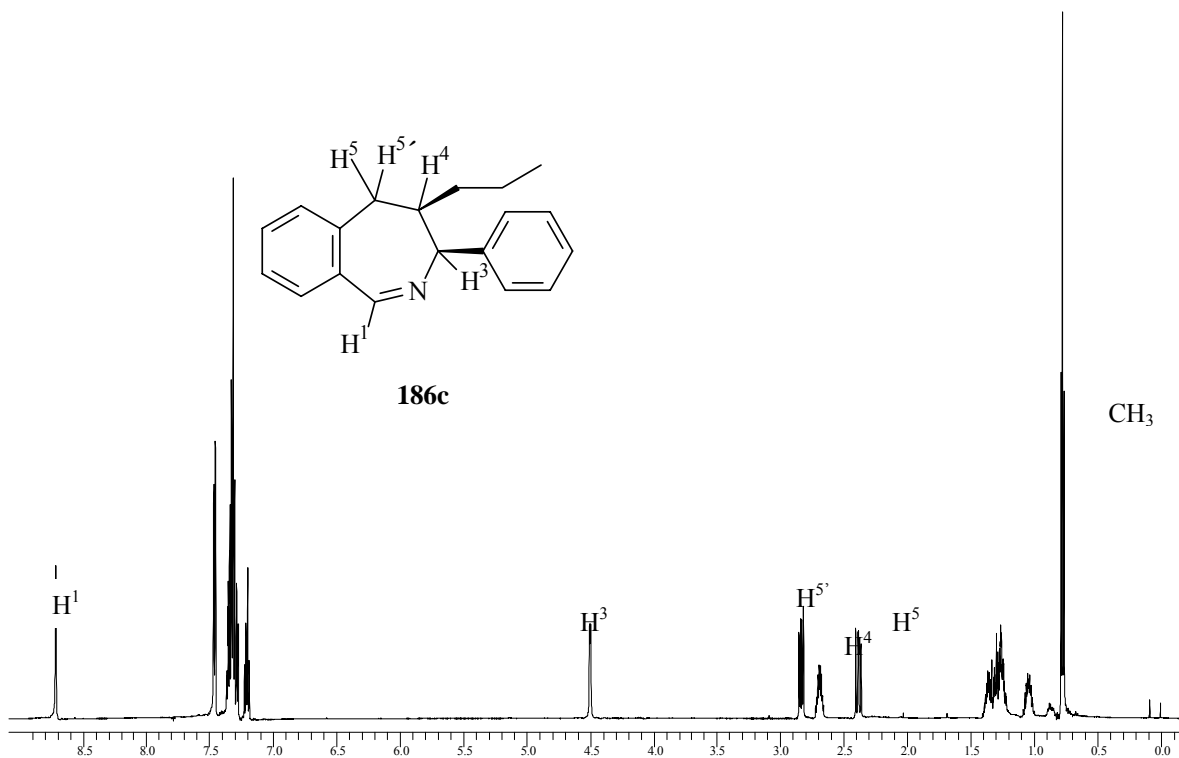


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **186c**

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ zeigt deutlich die charakteristischen Signale der Kohlenstoffatome des Siebenringes. Der Iminkohlenstoff C^1 absorbiert bei 162.8 ppm. Ähnlich wie im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigt das Kohlenstoffatom C^3 durch die Nachbarschaft des elektronenziehenden Stickstoffatoms eine Resonanz bei etwas tieferem Feld (67.0 ppm), verglichen mit C^4 und C^5 , die bei 53.3 (C^4) bzw 37.7 ppm (C^5) absorbieren. Die Signale der Kohlenstoffatome der Propylgruppe an C^4 erscheinen im typischen Bereich von 14.1-32.0 ppm. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome erkennt man im für diese Atome gewöhnlichen Bereich von 126.2-142.5 ppm.

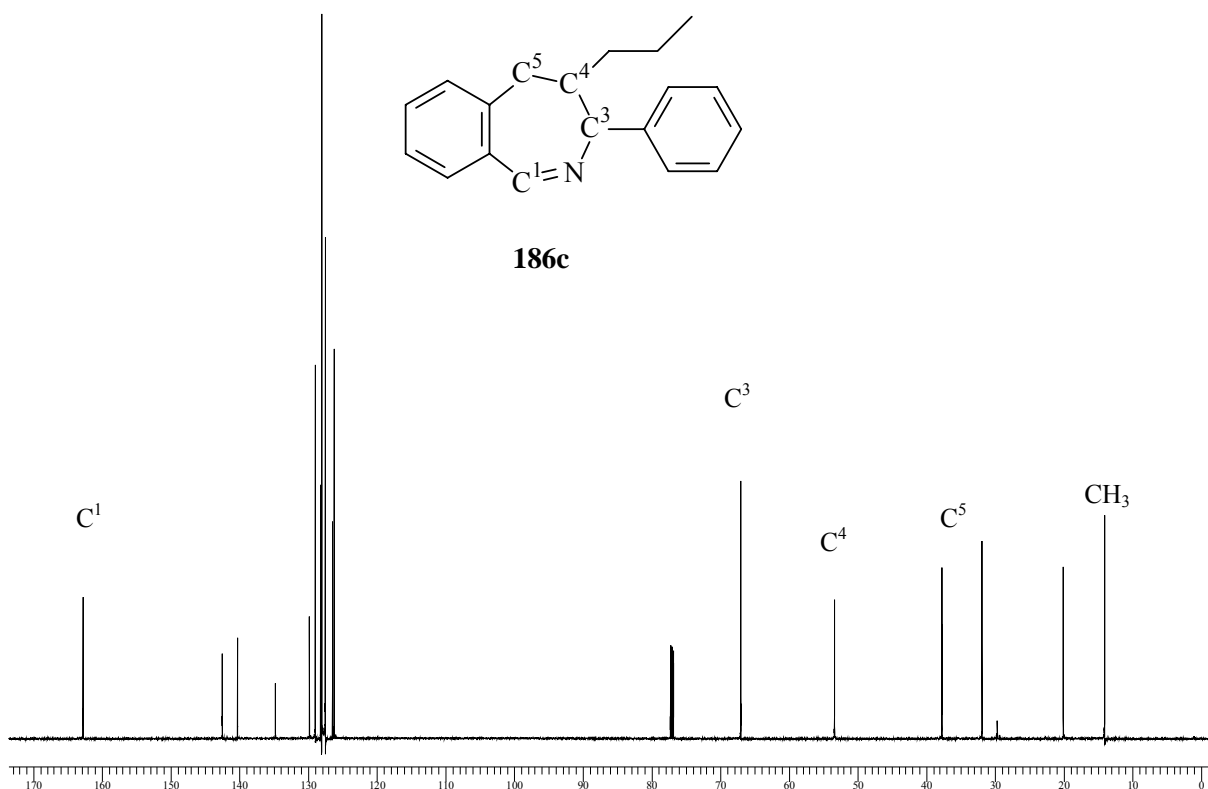


Abbildung D36: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **186c**

Das **IR-Spektrum** der Verbindung **186c** ist weniger aussagekräftig als die NMR-Spektren, da es zu Überlagerung einiger Schwingungstypen kommt. Im Bereich von 2856 cm⁻¹-2956 cm⁻¹ befinden sich die Banden der aliphatischen CH- bzw. CH₂-Valenzschwingungen. Bei Resonanzfrequenzen zwischen 1500 cm⁻¹-1704 cm⁻¹ überlagern sich die Banden der C=C-Valenzschwingungen mit der C=N-Valenzschwingung, die daher schwer voneinander unterscheidbar sind. Im Fingerprintbereich erkennt man eine starke Bande bei 750 cm⁻¹, die als Hinweis auf die 1,2-Disubstitution des Benzolringes gesehen werden kann.

Das **MS-spektroskopische** Verhalten der 4,5-Dihydro-2-benzazepine **186** zeichnet sich dadurch aus, daß die beobachteten Fragmente durch Abspaltung der Ringsubstituenten entstehen. Für die Verbindung **186c** findet man das intensivste Signal für das Fragment, das durch Abspaltung der Propylgruppe entsteht ($m/z = 220$).

D.3.5.3 Umsetzung von 185 mit Organohalogeniden

Wie bereits unter **D.3.5.1** beschrieben enthalten die cyclischen 2-Benzazepinlithiumverbindungen **185** formal ein 1-Azapentadienylanion, das mit Elektrophilen umgesetzt werden kann. Die Protonierung dieser Verbindungen (vgl. **D.2.5.2**) zeigt, daß der Angriff an C5 stattfindet. Angriffe an C3 und N1 erscheinen zudem ungünstig, da der aromatische Zustand des Phenylringes nach einem dortigen Angriff nicht hergestellt werden kann, was die Produktbildung stark benachteiligen sollte.

Nach erfolgter Electrocyclisierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen zu den Verbindungen **185** bei 0° C wird das Elektrophil bei gleicher Temperatur zugesetzt. Dazu tropft man schnell zwei Äquivalente eines Organohalogenids (R-X) zu der Reaktionslösung, die sich daraufhin vollständig entfärbt. Nach wäßriger Aufarbeitung wird die wäßrige Phase sorgfältig mit Ether extrahiert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltenen Rohprodukte können mittels Säulenchromatographie gereinigt werden und man erhält die 5-substituierten 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepine **188**.

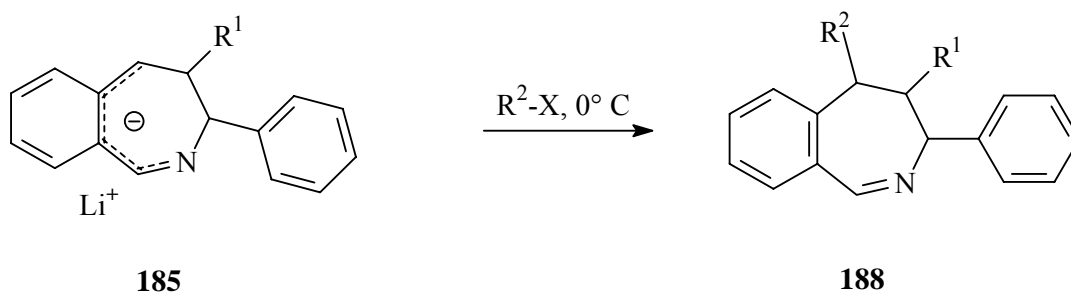


Abbildung D37: Reaktion von **185** mit Elektrophilen

Tabelle D23: 5-substituierte 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepine **188**

	R	R ¹	Ausbeute
188a	Methyl	Methyl	48 %
188a¹	Methyl	Methyl	14 %
188b	Methyl	Allyl	56 %
188c	Methyl	Benzyl	54 %
188d	Propyl	Methyl	51 %
188e	Propyl	Ethyl	38 %
188f	Propyl	Allyl	72 %
188g	Propyl	Benzyl	29 %

Tabelle D23 enthält die verschiedenen dargestellten 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivate **188**. Bei der Umsetzung von **185** mit Methyljodid können zwei Isomere (**188a** und **188a¹**) isoliert werden. (siehe **D.3.5.3.1**). Besonders gute Ausbeuten konnten mit Allylbromid als Elektrophil erzielt werden. Bedenkt man, daß die isolierten Produkte nur aus einem Isomer der Ausgangsverbindungen, die als E/Z-Isomerengemisch vorliegen, generiert werden, so sollten die Gesamtausbeuten höher sein wenn eine isomerenreine Ausgangssubstanz eingesetzt wird.

D.3.5.3.1 Umsetzung von 185b mit Methyljodid

Wie bereits erwähnt, können nach der Reaktion von **185b** (R = Methyl) mit Methyljodid zwei isomere Benzazepinderivate **188a** und **188a¹** isoliert werden. Da von beiden Isomeren keine Röntgenstruktur erhalten werden konnte, wird eine Aufklärung der stereochemischen Eigenschaften von **188a** und **188a¹** durch Vergleich der NMR-Spektren vorgenommen. Im Blickpunkt des Interesses stehen dabei die Signallagen und Aufspaltungsmuster der Protonen H³ und H⁴. Das in Abbildung 58 ausschnittsweise dargestellte ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **188a** zeigt das H³-Protonensignal bei 4.48 ppm und das H⁴-Protonensignal bei 2.30 ppm. Die Kopplungskonstante zwischen diesen beiden Protonen beträgt 2.38 Hz. Die Verschiebung und Aufspaltung der Signale steht in gutem Einklang mit den ¹H-NMR-

Signalen der Verbindungen **186b** und **186c**, sowie den 4,5-Dihydro-2-benzazepinen **188b-g**. Der Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der Verbindung **188a**¹ zeigt, daß das Signal des Protons H^3 , verglichen mit H^3 von **188a** eine relative Hochfeldverschiebung zu 3.74 ppm aufweist. Die Frequenz der vicinale Kopplungskonstante von H^3 mit H^4 beträgt 10.97 Hz und ist damit deutlich größer als bei der Verbindung **188a**.

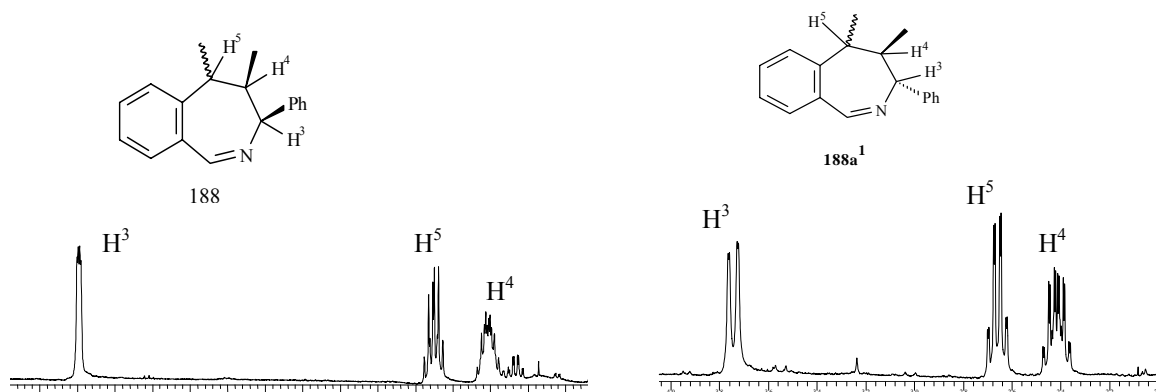


Abbildung D38: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenauschnitte der Verbindungen **188a** und **188a**¹

Der Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen legt nahe, daß es sich bei dem Isomer **188a**¹ um das bezüglich der Substituenten an C^3 und C^4 *trans* angeordnete Produkt handelt. Dieses entsteht durch einen konrotatorischen Ringschluß ausgehend von der *trans*-konfigurierten Verbindung **183**¹ (bezüglich der Bindung $\text{C}^6\text{-C}^7$). Im Übergangszustand **184**¹ befindet sich daraus folgend die Alkylgruppe in *exo*-Position. Nach erfolgtem konrotatorischen Ringschluß erhält man die an C^3 und C^4 *trans*-angeordnete Verbindung **185b**¹, die mit Methyljodid zur Verbindung **188a**¹ reagiert.

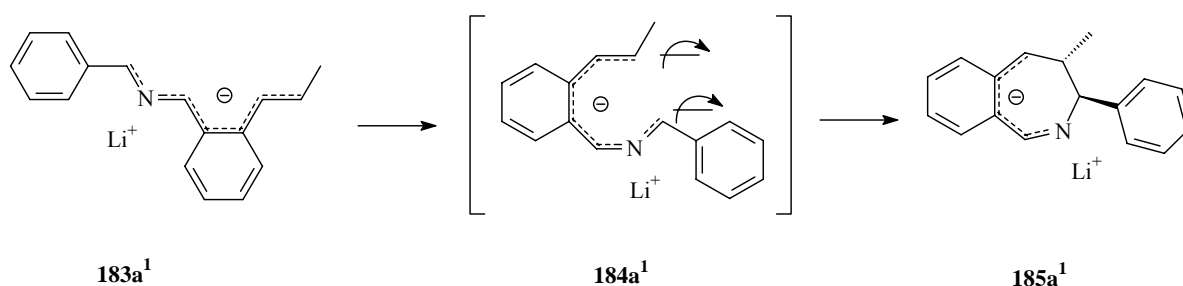


Abbildung D39: 1,7-Elektrocyclisierung von **183a**¹ zum cyclischen Anion **185a**¹

D.3.5.3.2 Umsetzung von 185b mit Allylbromid

Wie unter D.3.5.3 beschrieben, wird die Verbindung **185b** mit zwei Äquivalenten Allylbromid bei 0° C in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung kann die Verbindung **188b** in 56 %-iger Ausbeute als farloses Pulver erhalten werden. Kristallisation aus Diethylether/Petrolether liefert farblose, röntgenbare Kristalle.

D.3.5.3.3 Röntgenkristallstruktur des 5-Allyl-4-methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benz-azepin 188b

Die Verbindung **188b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1bar ($a = 6.705(1) \text{ \AA}$, $b = 7.419(1) \text{ \AA}$, $c = 16.359(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 79.39^\circ$, $\beta = 77.48^\circ$, $\gamma = 77.84^\circ$). In einer Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle und die Dichte beträgt 1.182 g cm^{-3} . Bei der Diskussion der Struktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten. Mit Ausnahme des Atoms C10 liegen alle Kohlenstoffatome des 2-Benzazepingerüsts nahezu in einer Ebene. Die Diederwinkel $\Theta_{\text{N1-C2-C3-C8}}$, $\Theta_{\text{C11-N1-C2-C3}}$, betragen 1.2° bzw. -1.7° . Die *cis*-angeordneten Substituenten an C10 und C11 stehen in einem Diederwinkel von -68.2° zueinander. Die Methylgruppe an C10 und die dazu *trans*-angeordnete Allylgruppe an C9 bilden einen Torsionswinkel von 144.2° .

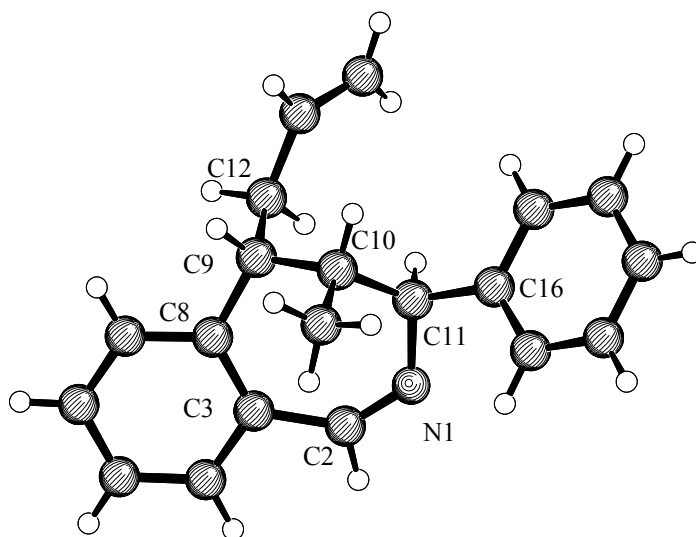


Abbildung D40: Röntgenkristallstruktur von **188b**

Der Bindungswinkel um das Iminstickstoffatom (C2-N1-C11) ist mit 125.3° ebenso deutlich aufgeweitet wie der Bindungswinkel des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms C2 ($\text{N1-C2-C3} = 136^\circ$). Auch der Winkel an C9 ist mit 115.2° (C8-C9-C10) deutlich größer als der ideale Tetraederwinkel von 109° . Diese Vergrößerung der Bindungswinkel im Ringgerüst kann auf die vorhandene Ringspannung zurückgeführt werden.

Tabelle D24: Ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel für **188b**

Bindungslängen [Å]	Bindungswinkel [°]	Torsionswinkel [°]
N1-C2 1.271	C2-N1-C11 125.31	N1-C11-C10-C9 -53.4
N1-C11 1.4536	N1-C2-C3 136.79	C2-C3-C8-C9 -4.8
C2-C3 1.476	C8-C3-C2 126.90	C12-C10-C11-C15 -53.0
C3-C8 1.407	C8-C9-C10 115.24	C3-C2-N1-C11 -4.7
C8-C9 1.5096	C15-C10-C9 111.05	C2-N1-C11-C10 80.5
C9-C10 1.5373	C15-C10-C11 112.29	
C10-C11 1.5407	N1-C11-C16 108.17	
C9-C12 1.542	N1-C11-C10 117.35	
C10-C15 1.525	C16-C11-C10 110.62	

Aus der Abbildung D40 läßt sich entnehmen, daß die Substituenten an C10 und C11 *cis*-ständig zueinander angeordnet sind. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen bezüglich der 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivate **186**. Abbildung 61 zeigt, daß nach konrotatorischen Ringschluß zum *cis*-4-Methyl-3-phenyl-2-benzazepinlithium **185b** der Angriff des Elektrophils an C5 von der sterisch weniger abgeschirmten Seite erfolgt und man auf diese Weise ausschließlich das Produkt **188b** erhält.

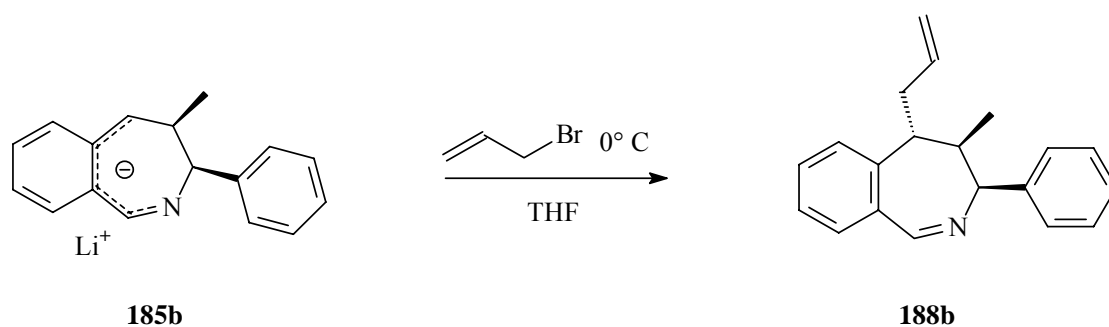


Abbildung D41: Umsetzung von **185b** mit Allylbromid

D.3.5.3.4 Spektroskopie der 5-substituierten 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro 2-benzazepine **188**

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **188** entsprechen im Allgemeinen denen der Verbindungen **186**. Durch die Substitution an C⁵ kommt es jedoch im Speziellen zu verschiedenen charakteristischen Aufspaltungsmustern und Verschiebungen in den NMR-Spektren. Als Beispiel sei hier die Spektroskopie der Verbindung **188b** diskutiert. Im **¹H-NMR-Spektrum** erkennt man das Signal des Iminprotons H¹ bei 8.69 ppm. Die beiden *cis*-ständigen Protonen H³ und H⁴ absorbieren bei 4.76 ppm bzw. 2.42 ppm und koppeln mit einer Kopplungskonstanten von 3.1 Hz. Das Signal für das Proton H⁵ erscheint im Spektrum bei 2.75 ppm als Dublett von Triplets. Die Methylenprotonen der Allylgruppe weisen ein aufgespaltenes Multiplettsignal bei 2.58 ppm auf, während die beiden Protonen der terminalen olefinischen Methylengruppe überlagert bei 5.10 ppm absorbieren. Als weiteres kennzeichnendes Signal des Allylsubstituenten erkennt man das Methinproton bei 5.82 ppm. Die Protonen des Methylsubstituenten an C⁴ absorbieren als Dublett bei 0.75 ppm. Die aromatischen Protonen absorbieren bei typischen Werten von 7.20-7.50 ppm.

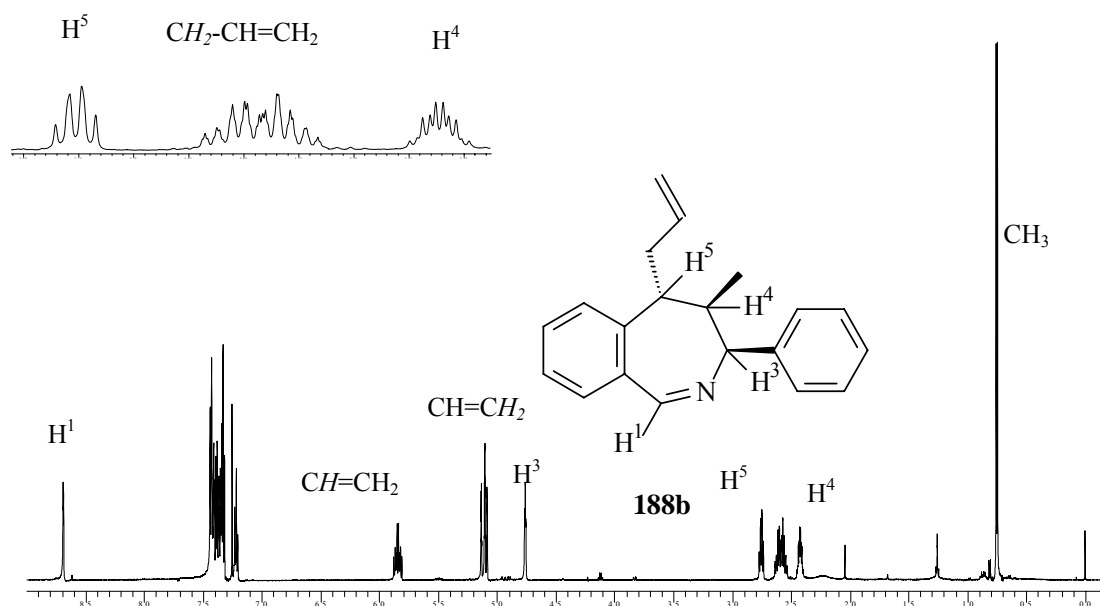


Abbildung D42: ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **188b**

Tabelle D25: Ausgewählte ¹H-NMR-Verschiebungen [ppm] der 5-substituierten 4-alkyl-3-phenyl-2-benzazepine **188**

	R	H ³	H ⁴	H ⁵	H ¹
188a	Me	4.48	2.30	2.58	8.65
188b	Allyl	4.76	2.42	2.75	8.69
188c	Benzyl	4.89	2.33	3.02	8.62
188d	Me	4.65	2.85	2.10	8.54
188e	Et	5.05	2.83	2.25	8.54
188f	Allyl	5.02	3.08	2.20	8.55
188g	Benzyl	4.85	2.95	2.15	8.58

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **188b** zeigt die kennzeichnenden Signale der Ringkohlenstoffatome bei 162.0 (C^1), 65.3 (C^3), 48.7 (C^5) und 47.0 ppm (C^4). Durch die Substitution mit der Allylgruppe erscheint das Signal von C^5 um ca. 11 ppm zu tieferem Feld verschoben im Vergleich zu den an Position C^5 unsubstituierten Derivaten **186 b,c**. Die Signale der Allylgruppenkohlenstoffatome erkennt man bei typischen Werten von 133.9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 116.9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) und 38.1 (CH_2) ppm. Das Methylkohlenstoffatom weist eine Resonanzfrequenz bei 13.0 ppm auf. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome erkennt man im typischen Bereich von 126 – 131 ppm.

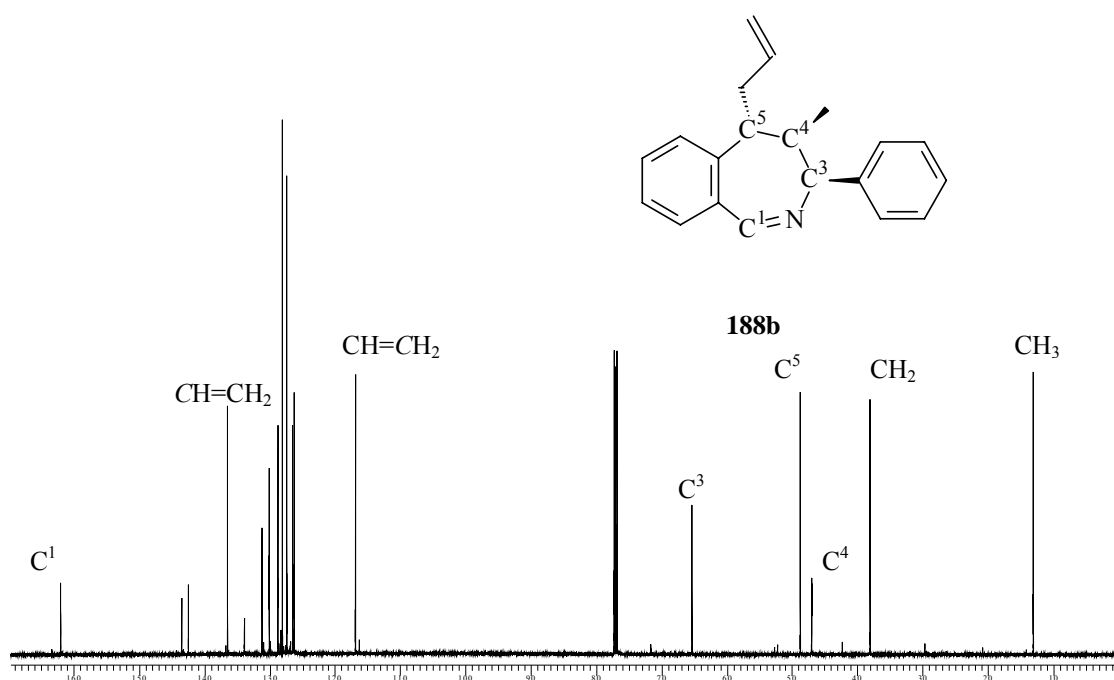


Abbildung D43: ^{13}C -NMR-Spektrum von **188b**

Tabelle D26: Ausgewählte ^{13}C -NMR-Verschiebungen [ppm] der 5-substituierten 4-alkyl-3-phenyl-2-benzazepine **188**

	R	C¹	C³	C⁴	C⁵
188a	Me	162.9	68.4	41.8	54.9
188b	Allyl	162.0	65.3	47.0	48.7
188c	Benzyl	161.4	65.2	44.7	50.8
188d	Me	161.7	65.5	55.7	49.2
188e	Et	160.9	65.0	46.7	49.0
188f	Allyl	160.8	64.4	46.9	46.4
188g	Benzyl	160.7	64.6	45.1	48.7

Im **IR-Spektrum** der Verbindung **188b** erkennt man oberhalb von 3000 cm^{-1} zwei Banden mittlerer Intensität für aromatische C-H-Valenzschwingungen und unterhalb von 3000 cm^{-1} drei intensive Banden für aliphatische C-H-Valenzschwingungen. Ein Muster von zwei bis vier Banden mittlerer Intensität im Bereich von $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ und drei bis vier Banden großer Intensität knapp unter 3000 cm^{-1} ist bei allen 2-Benzazepinderivaten **188** vorhanden. Im Bereich von $1500\text{ bis }1700\text{ cm}^{-1}$ sind die Absorptionsbanden der aromatischen C=C-Valenzschwingungen und der Valenzschwingungen der C=N-Doppelbindung zu messen. Eine intensive Bande bei 757 cm^{-1} kann als Hinweis auf die 1,2-Disubstitution des annelierten Phenylringes gedeutet werden.

Charakteristische Peaks im **MS-Spektrum** von **188b** ergeben sich durch sukzessive Abspaltung der Ringsubstituenten. So erhält man einen Peak bei $m/z = 260$ durch Abspaltung der Methylgruppe an C^4 . Als intensivstes Signal erscheint ein Peak bei $m/z = 129$, der einem Kation der Summenformel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}^+$ entspricht, das durch Fragmentierung des Siebenringes entsteht.

D.3.6 Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen

D.3.6.1 Vorbemerkungen

Reaktive Aza-polyenyllithiumverbindungen waren bereits mehrfach Gegenstand NMR-spektroskopischer Untersuchungen^[14, 58]. Untersuchungen von *G. Wolf*^[81] und *S. Wegmann*^[89] an 1-Aza-pentadienyllithiumverbindungen ergeben deutliche Hochfeld-verschiebungen der Kohlenstoffatome C³ und C⁵ respektive der daran gebundenen Wasserstoffatome gegenüber den Signalen der Atome in geradzahligem Position C² und C⁴. Diese Befunde sind gut mit dem bereits unter dem Einleitungsteil **A** erläuterten Konzept der Elektronenverteilung in Aza-pentadienylen erklärbar, welches eine hohe Elektronendichte und damit eine große Abschirmungskonstante an den ungeraden Stellen der Aza-polyenylkette voraussagt.

Wie zuvor gezeigt cyclisieren 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen **183** zu 4,5-Dihydro-2-benzazepinlithiumverbindungen **185**. NMR-spektroskopische Untersuchungen der reaktiven Spezies sind gut geeignet, um den Ablauf von Elektrocyclisierungsreaktionen zu verfolgen^[13]. Die im folgenden diskutierten 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen und deren 1,7-Elektrocyclisierungsprodukte werden direkt im NMR-Rohr bei -78°C mit Hilfe der Spritzen und Septentechnik erzeugt (siehe **F.3.7**). Als Lösungsmittel dient [d₈]-THF.

D.3.6.2 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium **183b**

Das 7-Methyl-1-phenyl-2-aza-4,5-benzo-heptatrienyllithium **183b** erhält man durch Umsetzung des 7-Methyl-1-phenyl-2-aza-4,5-benzo-heptatriens **177b** mit einem Überschuß (1.2 Äquivalente) an LDA in deuteriertem THF bei -78°C . Die Metallierung erfolgt dabei selektiv in α -Position zum Stickstoffatom und man erhält das delokalisierte Anion **183b**.

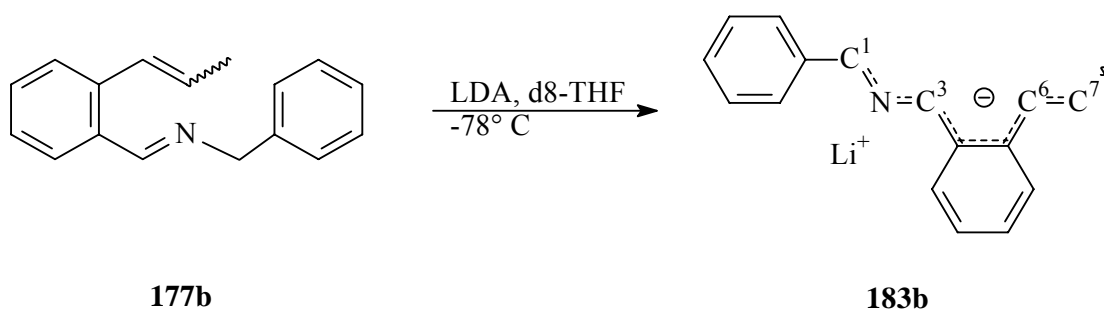


Abbildung D44: Umsetzung von **177b** mit LDA

Abbildung D45 zeigt das bei -20°C aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 7-Methyl-1-phenyl-2-aza-4,5-benzo-heptatrienylanions **183b**. Es ist zu erkennen, daß zwei Signalsätze isomerer Verbindungen vorhanden sind. Bei den Isomeren handelt es sich um die bezüglich der Bindung zwischen C^6 und C^7 *E*- und *Z*-konfigurierten Verbindungen von **183b**. Da es sich bei der *Z*-konfigurierten Verbindung um das Hauptprodukt handelt, werden ausschließlich die wesentlich intensiveren Signale dieser Verbindung diskutiert.

Aufgrund der Verbreiterung und Überlagerung einiger Signale im Spektrum erscheint die Zuordnung schwierig, konnte aber mit Hilfe zweidimensionaler spektroskopischer Techniken (gcosy, ghsqc, ghmbc) zweifelsfrei durchgeführt werden.

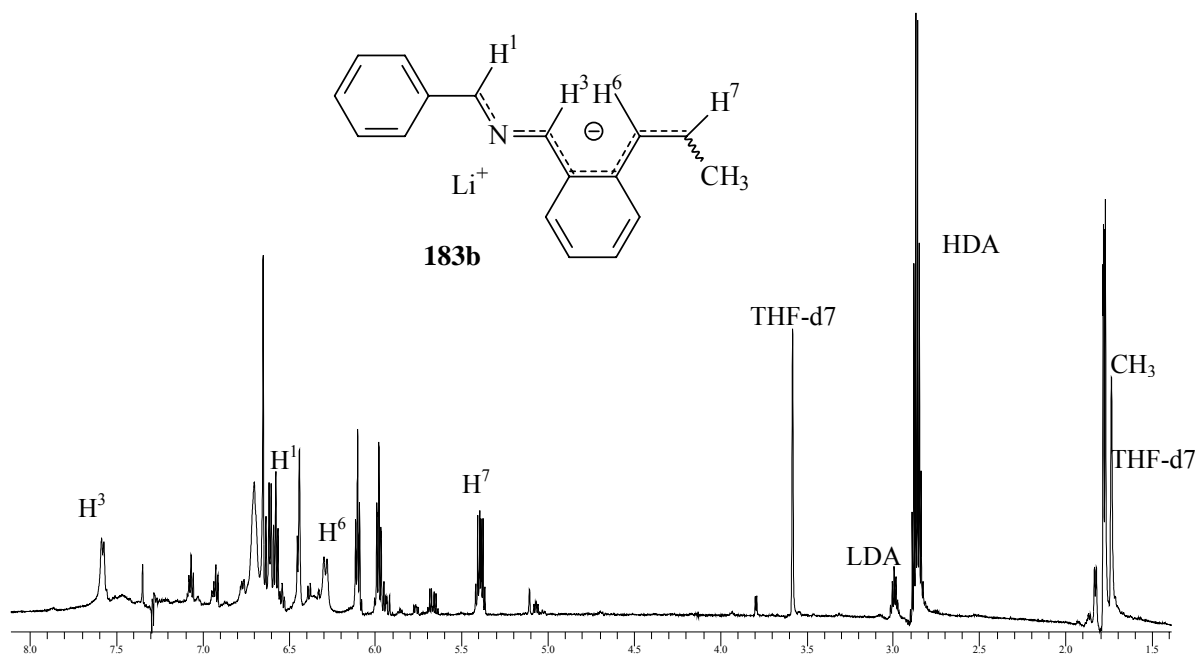


Abbildung D45: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2-Aza-1-phenyl-7-methyl-4,5-benzo-heptatrienyl-lithiums **183b**

Da das gesamte System an der Delokalisierung der negativen Ladung beteiligt ist, unterliegen alle Signale einer gewissen Hochfeldverschiebung. Deutlich zu erkennen ist z.B. die Verschiebung der aromatischen Protonen im Bereich von 5.90-6.80 ppm, die im neutralen Edukt bei Werten von 7.50-8.60 ppm, also bei deutlich höherem Feld, absorbieren. Unterstützt werden die Beobachtungen durch die Berechnung von NMR-Shifts des anionischen, offenkettigen Konformers **114** in Kapitel **C.6.1**. Die berechneten Verschiebungen der aromatischen Protonen liegen bei Werten um 6.90 ppm. Allerdings muß beachtet werden, daß das berechnete Konformer **114** und das gemessene Anion unterschiedliche Konformationen besitzen.

Nach der MO-Theorie liegt an den ungeraden Positionen des delokalisierten anionischen Systems eine hohe Elektronendichte vor. Dementsprechend erfahren die an diese Zentren gebundenen Wasserstoffatome eine relative Hochfeldverschiebung durch die stärkere Abschirmung der Kerne. Wasserstoffe an den Zentren mit relativ niedriger Elektronendichte d.h. an geradzahligen Positionen im Aza-heptatrienylgerüst sollten trotz der insgesamt negativen Ladung des Moleküls weniger hochfeldverschoben sein. So findet man die Signale der Protonen H³ und H⁷ bei 7.58 und 5.38 ppm, was Hochfeldverschiebungen von 1.00 bzw. 0.54 ppm gegenüber den entsprechenden Signallagen der neutralen Verbindung **177b** entspricht. Die Verschiebung des Protons H⁶ zu 6.28 ppm fällt mit 0.37 ppm Unterschied zur Signallage der neutralen Spezies erwartungsgemäß geringer aus. Tabelle 36 zeigt noch einmal zum Vergleich die NMR-Shifts kennzeichnender Protonen des 7-Methyl-1-phenyl-2-aza-4,5-benzo-heptatriens **177b**, der daraus dargestellten lithiierten anionischen Verbindung **183b** und die berechneten NMR-Shifts des anionischen Konformers **114**.

Tabelle D27: Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] ausgewählter Protonen von **177b**, **183b** (gemessen) und **114** (berechnet mit *B3LYP/6-31G**)

	H ¹	H ³	H ⁶	H ⁷	CH ₃
177b Edukt (exp)	4.79	8.58	6.65	5.92	1.65
183b lithierte Verb. (exp)	6.62	7.58	6.28	5.38	1.78
114 Anion (berechnet)	5.85	6.90	6.90	5.60	1.65

Die gemessenen Werte dieser charakteristischen Gerüstprotonen stimmen in der Tendenz gut mit den berechneten NMR-Shifts überein. Den NMR-Shifts der Protonen H⁶ und H³ werden von der theoretischen Methode die gleichen Verschiebungen zugeordnet, während die Messung einen Unterschied von 1.30 ppm zeigt. Da H³ im Gegensatz zu H⁶ in Nachbarschaft zum elektronenziehenden Stickstoffatom liegt, überrascht die gemessene relative Tieffeldverschiebung nicht.

Erwärmt man die Reaktionslösung langsam, so treten oberhalb von -10°C neue Signale im NMR-Spektrum auf. Diese sind dem cyclischen 4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepinlithium **185b** zuzuordnen. Erwärmt man weiter auf 25°C , so tritt eine vollständige 1,7-Elektrocyclisierung ein und man erhält den Signalsatz zweier cyclischer Isomere von **185b**. Wie schon bei der offenkettigen Verbindung **183b** werden nur die intensiveren Signale der cyclischen Verbindung, die aus dem entsprechenden *Z*-Konformer von **183b** entstanden ist, diskutiert. Eine durch C-C- und C-N-Bindungsrotation entstehende helicale Zwischenstufe, aus der heraus die Elektrocyclisierung stattfinden sollte, kann innerhalb der NMR-Zeitskala nicht nachgewiesen werden. Zur Aufklärung der Struktur wurden zweidimensionale NMR-Techniken zur Hilfe genommen.

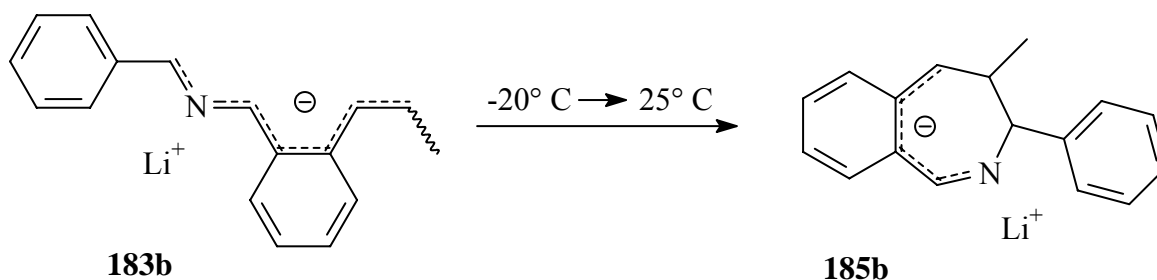


Abbildung D46: 1,7-Electrocyclisierung von **183b** zu **185b**

Das 4,5-Dihydro-2-benzazepinlithium **185b** enthält formal ein 1-Aza-pentadienylanion im Siebenring. Durch die Electrocyclisierung ist das konjugierte System also um zwei Atome verkürzt worden. Außerdem nehmen nun das Stickstoffatom und die Kohlenstoffatome, die sich vorher an Stellen geringer Elektronendichte befanden, Positionen mit hoher Ladungsdichte ein, was sich auf die Verschiebung der Resonanzsignale auswirken sollte.

Abbildung D47 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des cyclischen Anions **185b**. Repräsentativ als Indiz für einen erfolgten Ringschluß sind die Signale der Protonen H^3 und H^4 bei 1.90 und 3.86 ppm, da zwischen den entsprechenden Kohlenstoffatomen C^3 und C^4 die neue σ -Bindung entstanden ist. Aufgrund der geänderten Hybridisierung dieser Kohlenstoffatome absorbieren die dazugehörigen Wasserstoffatome bei relativ hohem Feld, verglichen mit den Signallagen in dem offenkettigen Anion **183b**. Besonders auffällig sind die Resonanzlagen und die Kopplungsmuster der Protonen H^6 - H^9 . Diese absorbieren nicht im typischen aromatischen Bereich, sondern zeigen eher das Aufspaltungsmuster eines konjugierten Diens. Diese Beobachtung deckt sich mit den berechneten Resonanzfrequenzen für diese Protonen in **C.6.1**.

Der annelierte Phenylring hat demnach seinen aromatischen Charakter zum Teil verloren und ist Teil des delokalisierten Aza-polyenylsystems. Die negative Ladung wird somit zusätzlich über den gesamten Phenylring delokalisiert, was wiederum zur Stabilisierung des Systems beiträgt.

Im Spektrum läßt sich weiterhin eine relative Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen H^6/H^8 gegenüber H^9/H^7 beobachten. Im Rahmen des Konzeptes der delokalisierten Polyenylanionen befinden sich H^6 und H^8 an ungeraden elektronenreichen Positionen im Aza-polyenylsystem und weisen deshalb die hier beobachtete höhere relative Abschirmung auf. Für die Protonen H^1 und H^5 erkennt man Signale bei 7.35 und 5.13 ppm.

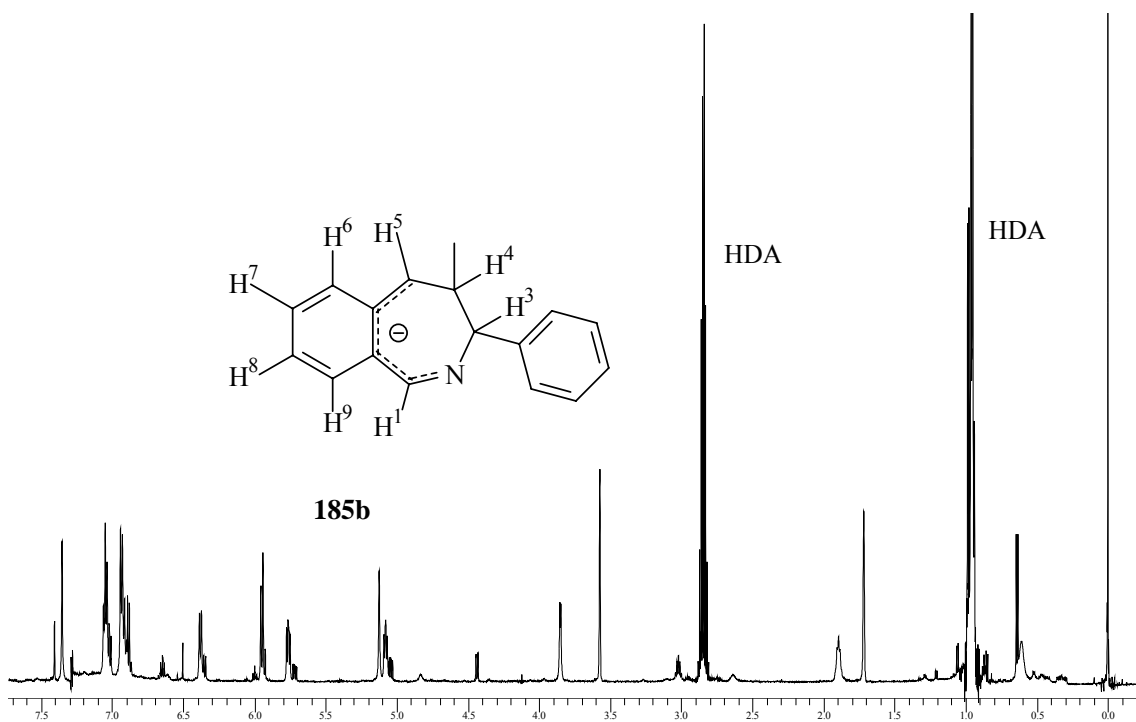


Abbildung D47: ^1H -NMR-Spektrum des 4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepinolithiums **183b** bei 25° C

Tabelle D28: Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen [ppm] ausgewählter Protonen von **186b**, **185b** (gemessen) und **115** (berechnet mit B3LYP/6-31G*)

	H ¹	H ³	H ⁴	H ⁵	CH ₃
186b Benzazepin	8.76	4.44	2.80	2.42/2.80(CH ₂)	0.86
185b cycl. Anion	7.35	3.86	1.90	5.13	0.98
115 ber. Anion	7.29	3.18	1.84	5.17	1.08

Tabelle D28 zeigt zum Vergleich die chemischen Verschiebungen der Siebenringprotonen und der Methylgruppe an C⁴ des 4-Methyl-3-phenyl-2-benzazepins **186b**, des 4-Methyl-3-phenyl-2-benzazepinolithiums **185b** und des entsprechenden berechneten Konformers **115**.

Man erkennt, daß die berechneten und gemessenen Verschiebungen der Anionen sehr gut übereinstimmen. Im Vergleich zur neutralen Spezies **186b** findet man die erwartete Hochfeldverschiebung der einzelnen Signale. Eine Ausnahme bildet das H⁵-Atom, da nach Protonierung an C⁵ dort eine CH₂-Gruppe generiert wird. Für die CH₃-Gruppe an C⁴ der ungeladenen Verbindung **186b** findet man eine relative Hochfeldverschiebung von 0.12 ppm gegenüber derselben Gruppe im cyclischen Anion **185b**.

D.4 4-Aza-6,7-benzo-1,4,6,8-nonatetraenylanionen

D.4.1 Vorbemerkungen

Die erfolgreiche Darstellung von 4,5-Dihydro-2-benzazepinen via 1,7-Elektrocyclisierung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen legt nahe, dieses Konzept auf die Synthese größerer Ringsysteme auszuweiten. Im folgenden wird daher versucht, neungliedrige, benzannelierte Ringe aus 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen aufzubauen. Dabei muß beachtet werden, daß neben der 1,9-Elektrocyclisierung des 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylsystems auch stets die 1,7-Elektrocyclisierung ablaufen kann. Die quantenmechanischen Berechnungen mit der DFT-Methode *B3LYP/6-31G** unter **C.4.4** ergeben für die 1,9- sowie für die 1,7-Elektrocyclisierung des 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanions eine endotherme Reaktionsenthalpie, während Berechnungen auf semiempirischen Niveau (*PM3*) und *MP2* single point Berechnungen eine exotherme Reaktionsenthalpie ausweisen, wobei die *MP2*-Methode die zuverlässigeren Ergebnisse liefert. Zur Überprüfung der Elektrocyclisierungstendenz dieser Verbindungen im Experiment sollen die 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen aus den entsprechenden 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenen durch Deprotonierung gewonnen werden.

D.4.2 Synthese der 4-Aza-6,7-benzo-1,4,6,8-tetraene **189**

Die Synthese der 4-Aza-6,7-benzo-1,4,6,8-tetraene **189** gelingt durch Kondensation von 2-Alkenyl-benzaldehyden **175** mit Allylamin in Dichlormethan mit der Molekularsiebmethode. Die Imine sind in guten Ausbeuten nach Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation erhältlich.

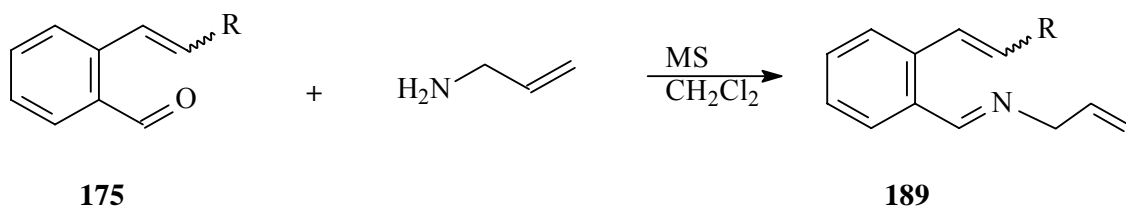


Abbildung D48: Darstellung der 4-Aza-6,7-benzononatetraene **189**

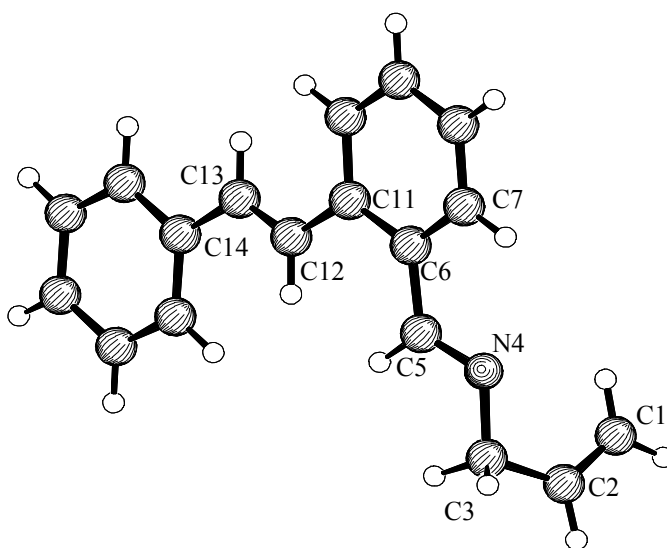
Tabelle D29: 4-Aza-6,7-benzononatetraene **189**

	189a	189b	189c
R	Methyl	Propyl	Phenyl
Ausbeute	96%	89%	88%

Tabelle D29 zeigt die Ausbeuten der einzelnen Produkte **189**. Während **189a,b** bei Raumtemperatur flüssig sind, ist **189c** ein gelber Feststoff. Nach Kristallisation aus Chloroform/ Petrolether können röntgenbare Kristalle von **189c** erhalten werden.

D.4.2.1 Röntgenkristallstruktur des 4-Aza-9-phenyl-6,7-benzo-heptatriens **189c**

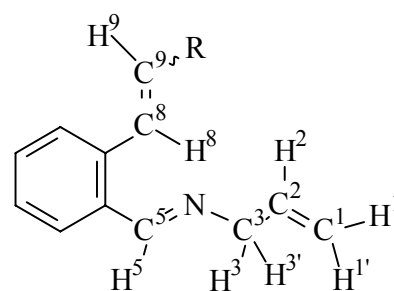
Die Verbindung **189c** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ ($a = 5.586(1) \text{ \AA}$, $b = 8.654(1) \text{ \AA}$, $c = 14.630(1) \text{ \AA}$; $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 99.47^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$). In einer Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle, und die Dichte beträgt 1.177 gcm^{-3} . Bei der Diskussion der Struktur wird die kristallographische Numerierung beibehalten.

**Abbildung D49:** Röntgenkristallstruktur von **189c**

Die Struktur von **189c** zeichnet sich dadurch aus, daß fast alle Atome in einer Ebene liegen. Dies ermöglicht eine gute Konjugation aller Doppelbindungen im Molekül. Nur die Atome C1 und C2 der Allylgruppe sind um einen Winkel von 117.3° aus der Ebene herausgedreht. Die Diederwinkel zwischen C14-C13-C12-C11 und C12-C11-C6-C5 betragen 179.0° bzw. 0.2° . Bezüglich der trans-angeordneten Imindoppelbindung ist der Diederwinkel etwas kleiner als 180° ($\angle\text{C6-C5-N4-C3} = 177.8^\circ$). Der Bindungswinkel des Stickstoffatoms beträgt 117.7° und ist damit nur geringfügig kleiner als der ideale Winkel von 120° . Die Bindungswinkel der meisten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome liegen bei 120° . Für die Atome C12 und C13 der olefinischen Bindung findet man etwas aufgeweitete Bindungswinkel von 126.9° ($\angle\text{C13-C12-C11}$) bzw. 127.6° ($\angle\text{C12-C13-C14}$). Die Bindungslänge zwischen C12 und C13 beträgt 1.317 \AA . Die Länge der iminischen Doppelbindung ist mit 1.266 \AA etwas kürzer als der Standardwert von 1.28 \AA .

D.4.2.2 Spektroskopie der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene **189**

Da die Verbindungen **189** sich von den Molekülen **177** nur durch eine *N*-Allyl- statt einer *N*-Benzylgruppe unterscheiden, wird auf die Spektroskopie dieser Verbindungen nicht im Detail eingegangen. Die Allylgruppe erkennt man im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ am typischen Signalmuster. Die *cis*- und *trans*-Protonen der terminalen Methylengruppe ($\text{H}^1, \text{H}^{1'}$) weisen Absorptionen



189

im Bereich von etwa 5 ppm auf, während die zum Stickstoffatom benachbarte Methylengruppe ($\text{H}^3, \text{H}^{3'}$) Resonanzfrequenzen bei ca. 4 ppm zeigt. Das stark aufgespaltene Signal des Methinprotons H^2 ist im Bereich von ca. 6 ppm zu erkennen.

Charakteristische Signallagen im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ sind die Resonanzfrequenzen des iminischen Kohlenstoffes C^5 , die in einem Bereich von 161 ppm liegen und des Kohlenstoffes C^3 , der eine Absorption um 64 ppm zeigt. Das Signal des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffes C^1 der Allylgruppe ist bei Werten um 116 ppm zu messen.

Im **IR-Spektrum** beobachtet man die Valenzschwingungen der C=C und C=N-Bindungen. Diese überlagern sich im Bereich von 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} .

D.4.3 Deprotonierung der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene **189** mit LDA

Die Deprotonierung der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene **189** wird wie unter **D.3.2.4** beschrieben durchgeführt. Nach Zugabe einer Lösung der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene **189** zu einer -78°C kalten Lösung von LDA in THF tritt eine sofortige Violettfärbung der Lösung auf, was als Zeichen für die Bildung eines ausgedehnten, delokalisierten π -Systems gewertet werden kann. Anschließend wird die Reaktionslösung des 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanions **190** für 30 Minuten auf 0°C aufgetaut. Unter diesen Bedingungen kann wie bei den kürzeren Systemen eine Elektrocyclisierungsreaktion eintreten. Es ist in Betracht zu ziehen, daß dabei sowohl eine 1,7-Elektrocyclisierung zu **191** als auch eine 1,9-Elektrocyclisierung zu **192** ablaufen kann.

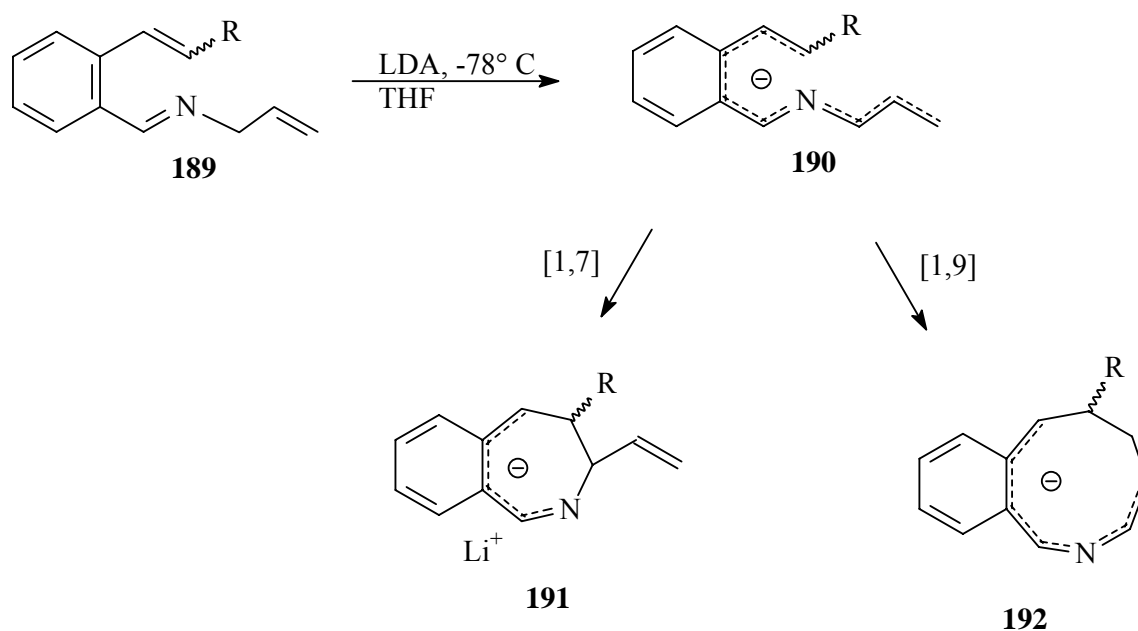


Abbildung D50: Deprotonierung von **189** unter Bildung des offenkettigen Anions **190** und mögliche Reaktionswege zu cyclischen Produkten **191**, **192**

D.4.4 Umsetzung mit Alkylhalogeniden

Die unter **D.4.3** erhaltene Reaktionslösung wird auf -40°C abgekühlt und mit zwei Äquivalenten verschiedener Alkylhalogenide versetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung können die Rohprodukte durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Man erhält die 4,5-Alkyl-3-vinyl-4,5-dihydro-2-benzazepine **193** als gelbe Öle.

Nach Deprotonierung von **189** findet also eine 1,7-Elektrocyclisierung zum 2-Benzazepinanion **191** statt, das nach Angriff des Elektrophils an C5 zum neutralen Produkt **193** reagiert.

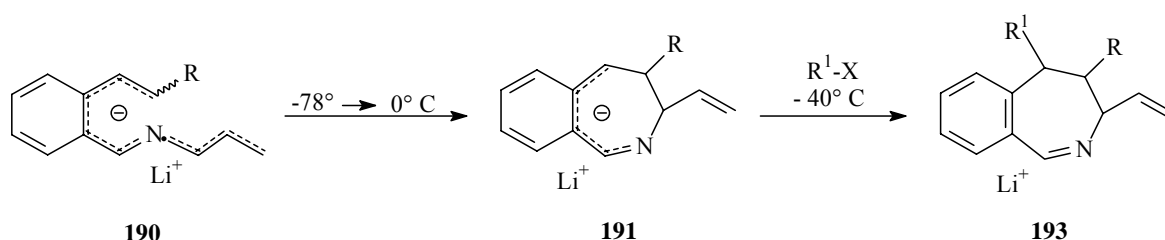


Abbildung D51: 1,7-Elektrocyclisierung des 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanions **190** zum 2-Benzazepinanion **191** und Umsetzung mit Alkylhalogeniden

Tabelle D30: 4,5-Alkyl-3-vinyl-4,5-dihydro-2-benzazepine **193**

	R	R ¹	Ausbeute
193a	Methyl	Ethyl	47 %
193b	Propyl	Methyl	26 %

Tabelle D30 zeigt die Ausbeuten der beiden isolierten 2-Benzazepinderivate **193a** und **193b**, die etwas niedriger als die Ausbeuten der entsprechenden 2-Benzazepinderivate **188** ausfallen.

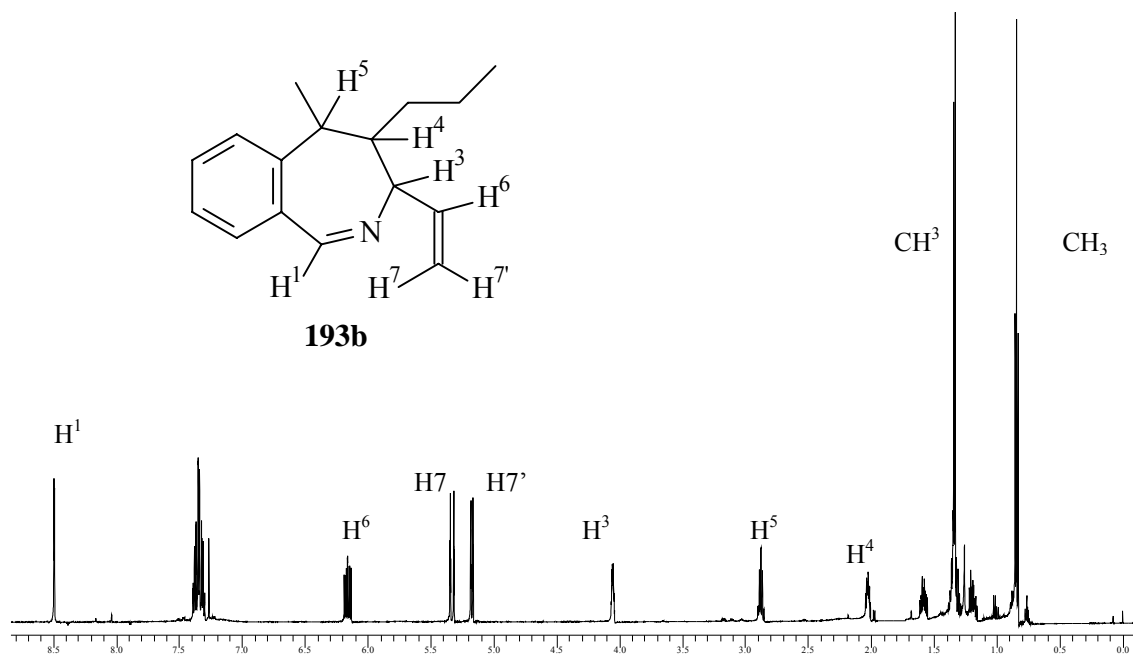
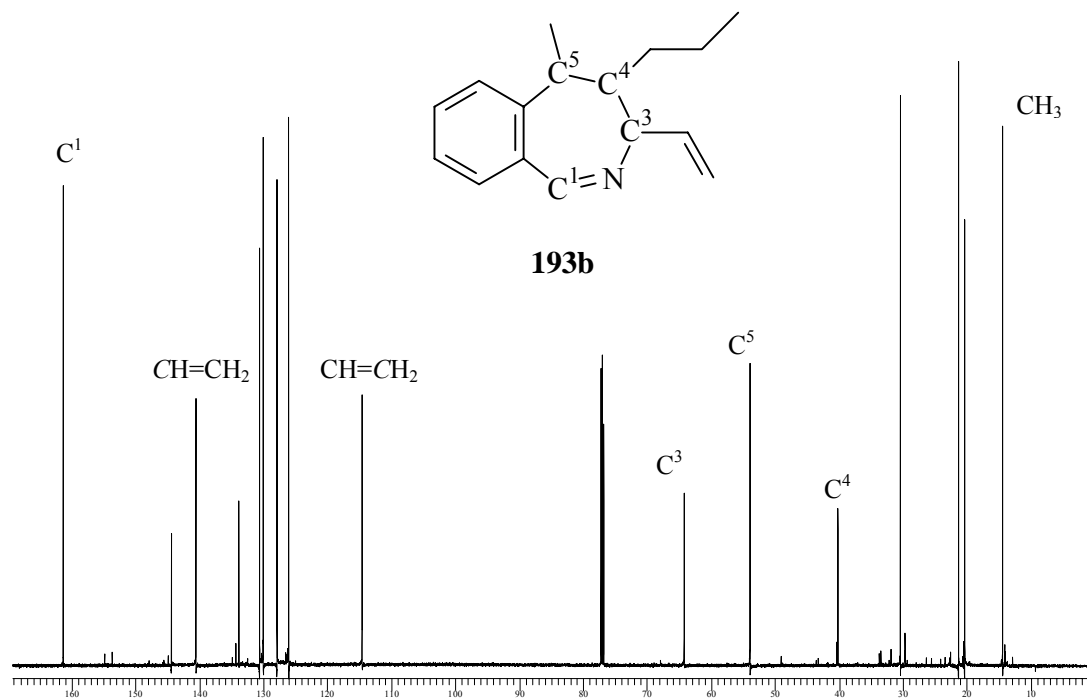
Die beobachtete 1,7-Elektrocyclisierung steht im Gegensatz zu den quantenchemischen DFT-Berechnungen unter **C.4.4**, die eine endotherme Reaktionsenthalpie für den Ringschluß angeben. In der Tendenz, das Produkt einer 1,7-Elektrocyclisierung gegenüber dem neungliedrigen Ring einer 1,9-Elektrocyclisierung energetisch zu bevorzugen, stimmen die Rechenergebnisse aller drei Methoden mit den experimentellen Resultaten überein. Die Diskrepanz der theoretischen DFT-Berechnungen und experimentellen Ergebnisse bezüglich

der Cyclisierungstendenz kann durch eine Überbewertung von Elektronenkorrelationseffekten durch die DFT-Methode erklärt werden^[58]. Da bei der 1,7-Elektrocyclisierung von **190** das konjugierte System stark verkürzt wird, kann eine überproportionale Bewertung von Elektronenkorrelationsphänomenen zu einer energetischen Bevorzugung der offenkettigen Verbindung durch die DFT-Methode führen. Außerdem ist zu beachten, daß die Berechnungen für die Gasphase und ohne Einbezug des Lithiumkations als Gegenion durchgeführt werden. Die semiempirische Methode *PM3* und die *MP2 single point* Berechnung kommen dagegen zu einer dem Experiment entsprechenden Bevorzugung des cyclischen, siebengliedrigen Isomers.

Der Aufbau von neungliedrigen Ringen durch eine 1,9-Elektrocyclisierung gelingt nicht. Die Synthese mittlerer Ringe durch Cyclisierungsreaktionen bringt Probleme mit sich^[90]. Eine große Rolle spielt die Aktivierungsentropie. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich die reagierenden Endgruppen in günstiger Nähe zueinander befinden, nimmt mit der Anzahl der Kettenatome ab. Zusätzlich wird die Energie des Übergangszustandes und des cyclischen Produktes durch die Ringspannung mittlerer Ringe ungünstig beeinflusst.

D.4.4.1 Spektroskopie der 4,5-Alkyl-3-vinyl-4,5-dihydro-2-benzazepine 193

Wie schon bei den zuvor diskutierten Benzazepinderivaten **186**, **188** interessieren im NMR-Spektrum besonders die Signallagen der Siebenringprotonen bzw. Siebenringkohlenstoffatome. Charakteristische Signale liefert ebenfalls die exocyclische Vinylgruppe von **193**. Als Beispiel wird Verbindung **193b** besprochen. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man das Signal des Iminprotons H¹ bei 8.69 ppm. Die beiden Protonen H³ und H⁴ absorbieren bei 4.04 ppm bzw. 2.01 ppm und koppeln mit einer Kopplungskonstanten von 2.6 Hz. Das Signal für das Proton H⁵ erscheint im Spektrum bei 2.85 ppm als Multipllett. Die Methylenprotonen H⁷ und H^{7'} der Vinylgruppengruppe weisen Resonanzen bei 5.18 (H⁷) und 5.30 (H^{7'}) ppm auf. Als weiteres kennzeichnendes Signal des Vinylsubstituenten erkennt man das Methinproton (H⁶) bei 6.12 ppm. Die Protonen des Methylsubstituenten an C5 absorbieren als Dublett bei 1.32 ppm. Die aromatischen Protonen absorbieren bei typischen Werten von 7.38-7.48 ppm.

Abbildung D52: ¹H-NMR-Spektrum von **193b**Abbildung D53: ¹³C-NMR-Spektrum von **193b**

Das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von **193b** zeigt die charakteristischen Signale der Siebenringkohlenstoffatome bei 161.4 (C1), 64.2 (C3), 53.9 (C5) und 40.2 ppm (C4). Die Signale der Vinylgruppenkohlenstoffatome erkennt man bei typischen Werten von 140.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) und 114.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Die Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome befinden sich im typischen Bereich von 126 – 133 ppm.

Das **IR-Spektrum** von **193b** zeigt, wie auch bei den anderen 2-Benzazepinderivaten, Banden mittlerer Intensität der aromatischen CH-Schwingungen über 3000 cm^{-1} und Banden größerer Intensität von 2843 cm^{-1} bis 2974 cm^{-1} , die durch aliphatische CH-Schwingungen erzeugt werden. Bei Wellenzahlen zwischen 1473 cm^{-1} - 1728 cm^{-1} überlagern sich die Banden der C=C-Valenzschwingungen mit der C=N-Valenzschwingung. Letzterer wird das intensivste Signal bei 1639 cm^{-1} zugeordnet.

Im **MS-Spektrum** werden die intensiven Signale, die sich durch Abspaltung der Ringsubstituenten ergeben, identifiziert. Der Basispeak bei $m/z = 184$ ergibt sich durch Abspaltung der Propylgruppe vom Ring. Der Molekülionenpeak ist mit relativ hoher Intensität bei $m/z = 227$ zu erkennen.

D.5 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen

D.5.1 Vorbemerkungen

Das Ersetzen einer weiteren CH-Einheit durch ein Stickstoffatom im 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylsystem führt zu entsprechenden Diaza-4,5-benzo-heptatrienylsystemen. Quantenmechanische Berechnungen (siehe C.3) zeigen, daß 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **119** als doppelt destabilisierte Teilchen eine relativ hohe Elektrocyclisierungstendenz aufweisen. Nach erfolgter 1,7-Elektrocyclisierung erhält man 1,4-Benzodiazepinanionen **126**, die man mit Elektrophilen zu den neutralen 1,4-Benzodiazepinderivaten, die allgemein eine große pharmakologische Bedeutung besitzen (siehe B.2), umsetzen können sollte.

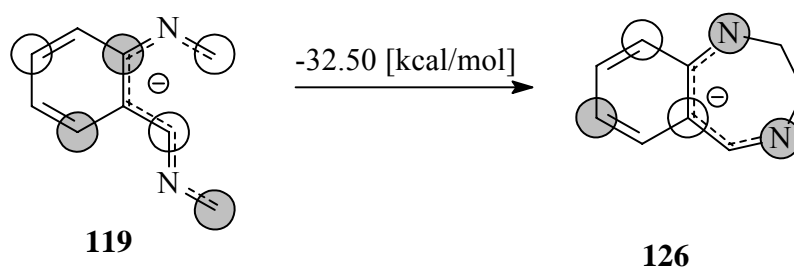


Abbildung D54 : 1,7-Elektrocyclisierung des 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienylanions **119**

Als neutrale Vorläufer der Anionen dienen 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatriene. Diese sollten ähnlich wie bei den Monoazaverbindungen **177** durch Kondensationsreaktionen von Aminen mit Aldehyden zugänglich sein.

D.5.2 Synthese von 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatrienen

D.5.2.1 Vorbemerkungen

Zur Synthese von 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienen empfiehlt es sich 1,2-bifunktionalisierte Benzole einzusetzen. Als zweckmäßige Ausgangsverbindungen zur Erzeugung eines Diimins bedient man sich daher 2-Aminobenzylamin (**194**) oder 2-Aminobenzaldehyd (**195**), die in Kondensationsreaktionen umgesetzt werden können.

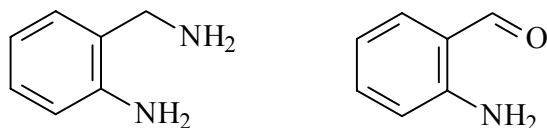
**194****195**

Abbildung D55: Ausgangsverbindungen für die Synthese von 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienen

Über die Umsetzung von 2-Aminobenzylaminen **196** mit Carbonylverbindungen **197** berichten *G.Kempton et al.*^[91]. Sie erhalten durch thermischen oder säurekatalysierten Ringschluß 1,3-unsubstituierte 1,2,3,4-Tetrahydrochinazoline **198**. Daraus folgt, daß nach Kondensation des Benzylamins mit der Carbonylkomponente ein intramolekularer nucleophiler Angriff der orthoständigen Aminofunktion auf das Iminkohlenstoffatom erfolgt. Eine Protonenumlagerung liefert dann die Produkte **198**.

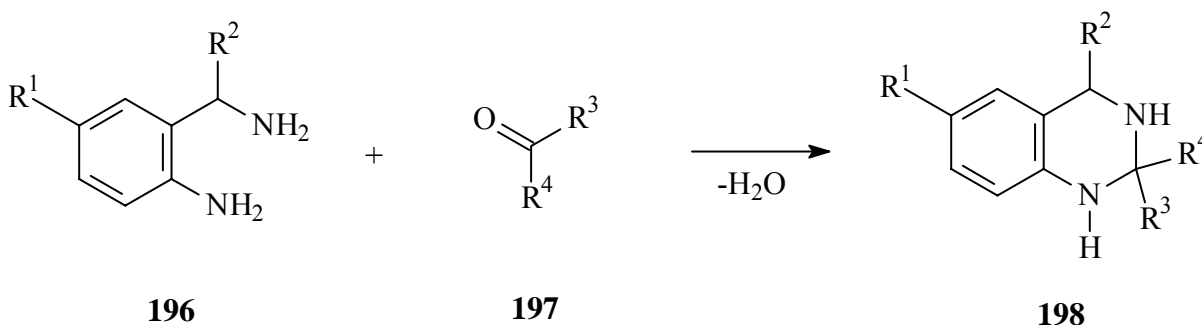
**196****197****198**

Abbildung D56: Umsetzung von 2-Aminobenzylaminen **196** Carbonylverbindungen

D.5.2.2 Synthese der 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatriene

Die Darstellung der 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatriene **199** erfolgt durch Umsetzung von 2-Aminobenzylamin **194** mit mindestens vier Äquivalenten Aldehyd. Durch den Überschuß an Aldehyd wird die oben beschriebene Bildung von 1,2,3,4-Tetrahydrochinazolinen vermieden. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur nach der Molekularsiebmethode. Die Diimine können nach sorgfältigem Waschen des Molekularsiebes mit Dichlormethan und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum in guten Ausbeuten als gelbe oder rötliche Öle erhalten werden.

Charakteristische Signale im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ergeben sich für die Iminkohlenstoffatome C^1 und C^7 mit Resonanzfrequenzen bei 159.8 und 162.3 ppm. Die Verschiebung des Methylenkohlenstoffatoms C^5 weist einen typischen Wert von 61.0 ppm auf und die aromatischen Kohlenstoffatome zeigen Resonanzen zwischen 117.6 und 132.9 ppm.

Im **IR-Spektrum** beobachtet man zwei intensive Banden über 3000 cm^{-1} , die durch Aryl-H-Valenzschwingungen erzeugt werden. Bei 2846 cm^{-1} und 2873 cm^{-1} erkennt man zwei etwas weniger intensive Signale aliphatischer CH-Valenzschwingungen. Die sehr intensiven Banden bei 1641 cm^{-1} und 1629 cm^{-1} werden den C=N-Valenzschwingungen zugeordnet, während die intensiven Banden zwischen 1450 cm^{-1} und 1593 cm^{-1} durch aromatische C=C-Schwingungen hervorgerufen werden.

Die **Massenspektrometrie** der Verbindung **199b** zeigt den M^+ -Peak bei $m/z = 298$. Der Basispeak bei $m/z = 194$ ergibt sich durch Abspaltung einer Benzonitrilgruppe.

D.5.4 Deprotonierung von **199a** mit LiTMP

Tieftemperatur-spektroskopische NMR-Untersuchungen geben Hinweise darauf, daß LDA nucleophil an ein Iminkohlenstoffatom der Verbindung **199a** addiert, anstatt die Verbindung zu lithiieren. Aus diesem Grunde wird zur Deprotonierung dieser Verbindung alternativ Lithiumtetramethylpiperidid (LiTMP) als Base gewählt. Nach Zugabe der Ausgangsverbindung **199a** zu einer -78°C kalten Lösung von LiTMP in THF erhält man ein intensiv rotgefärbtes Reaktionsgemisch. Anschließend wird die Lösung für drei Stunden bei -78°C belassen.

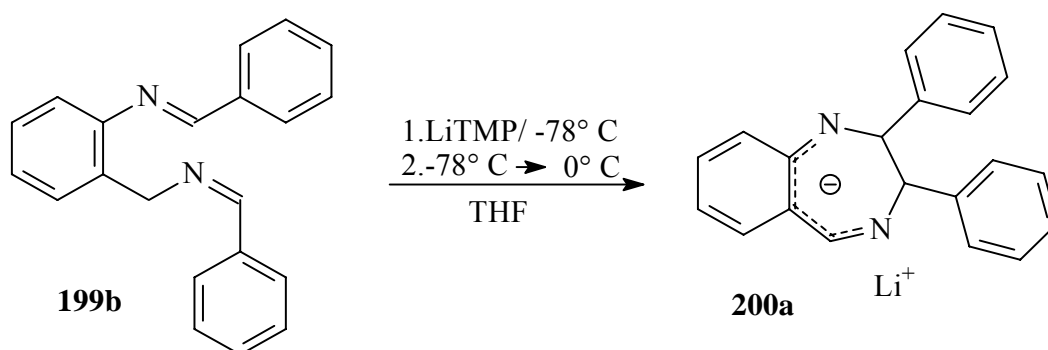


Abbildung D58: Deprotonierung und 1,7-Electrocyclisierung von **199b**

Um die 1,7-Elektrocyclisierung zum Benzodiazepinanion **200a** zu gewährleisten, wird die Lösung anschließend für drei Stunden auf Raumtemperatur gebracht.

D.5.5 Umsetzung von **200a** mit Wasser

Die rote Lösung des Anions **200a** wird nach Abkühlen auf 0° C mit einem Milliliter Wasser versetzt, worauf sofortige Entfärbung eintritt. Nach wäßriger Aufarbeitung kann das 1,4-Benzodiazepinderivat **201** durch säulenchromatographische Reinigung erhalten werden. Die Isolierung gelingt allerdings nur in geringer Reinheit und Menge. Die spektroskopischen Daten der Verbindung können deshalb nur unzureichend ausgewertet werden und enthalten deshalb nur Hinweise und keinen Beweis für die Struktur des Moleküls **201**.

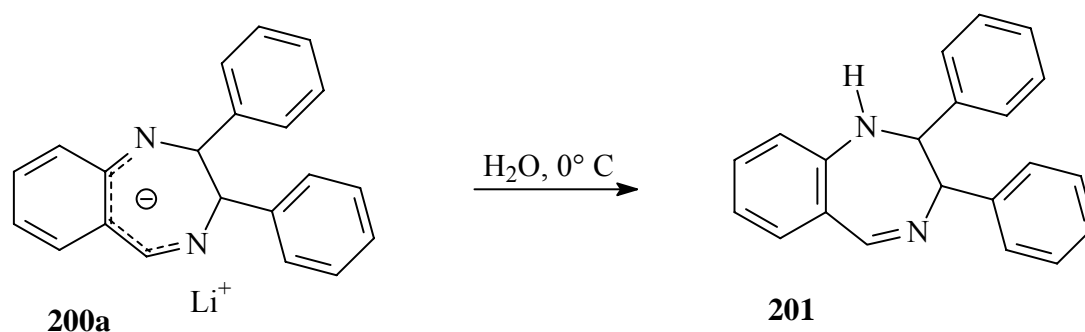


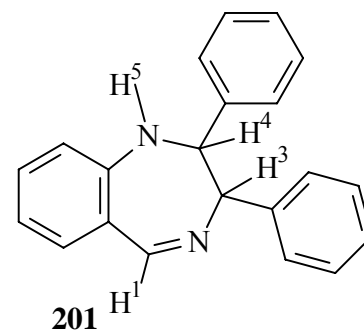
Abbildung D59: Umsetzung von **200a** mit Wasser

Das cyclische Anion **200a** enthält formal ein 1,5-Diaza-pentadienylanion. In Analogie zu den 2-Benzazepinanionen **185**, die formal ein 1-Aza-pentadienylanion enthalten, wird hier ein Angriff des Elektrophils an Position fünf, der zum Produkt **201** führt, als günstig angenommen.

D.5.5.1 Spektroskopie von **201**

Wie bereits oben erwähnt, gestaltet sich die Auswertung der spektroskopischen Daten von **201** durch Verunreinigungen und die geringe Menge an isolierter Substanz als schwierig. Brauchbare Belege für die Struktur der Verbindung **201** liefern die ^1H -NMR-Spektroskopie und die Massenspektrometrie. Eine sinnvolle Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums und des IR-Spektrums konnte dagegen nicht vorgenommen werden.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigt die charakteristischen Signale der Ringprotonen. Das Proton H^1 absorbiert bei 8.45 ppm als Dublett. Die $^4\text{J-Kopplung}$ zum Proton H^3 hat einen Wert von 2.38 Hz. H^3 selbst zeigt Resonanz bei 4.97 ppm und spaltet in ein Dublett von Dubletts auf. Neben der $^4\text{J-Kopplung}$ zu H^1 findet man einen Wert von 5.96 Hz der $^3\text{J-Kopplung}$ zu H^4 . Das Signal von H^4 erscheint bei 4.25 ppm als Dublett. Dem Aminproton H^5 wird ein etwas verbreitertes Singulettsignal bei 4.75 ppm zugeordnet. Die aromatischen Protonen absorbieren als überlagerte Signale im typischen Bereich von 6.60 bis 7.60 ppm.



Im **ESI-MS-Spektrum** identifiziert man den intensivsten Peak bei $m/z = 299$ als Molmassenpeak von 201 plus eines Protons. Der Zerfall im ESI-MS liefert Signale bei $m/z = 194$, $m/z = 106$ und $m/z = 91$. Das Hauptfragment bei $m/z = 194$ kann nicht durch einfache Abspaltungsreaktionen erklärt werden.

D.5.6 Umsetzung von 200a mit Säurechloriden und Alkylhalogeniden

Die Umsetzung der roten Lösung von **200a** mit Säurechloriden und Alkylhalogeniden führt zwar zu einer Entfärbung, es können jedoch in keinem Fall die Produkte **202** isoliert werden. Nach Säulenchromatographie werden nicht identifizierbare Produktgemische erhalten oder lediglich Benzaldehyd als Hydrolyseprodukt isoliert.

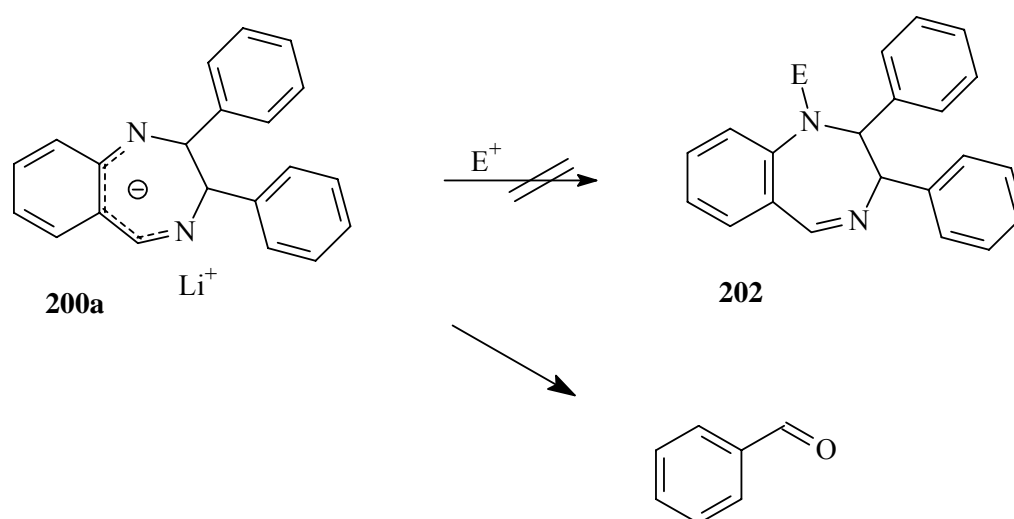


Abbildung D60: Umsetzung von **200a** mit Elektrophilen

D.5.7 Umsetzungen der 2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatriene **199** mit verschiedenen Basen

D.5.7.1 Umsetzung von **199a** mit LDA

Schwierigkeiten in der Reaktion von **199** zu den cyclischen Anionen **200** ergeben sich im Deprotonierungsschritt. Tieftemperatur-NMR-Messungen des Reaktionsgemisches von **199a** mit LDA geben Hinweise auf einen nucleophilen Angriff des Diisopropylamids **203** an ein iminisches Kohlenstoffatom. Der mögliche Angriff nucleophiler Alkylolithiumbasen an iminische Kohlenstoffatome wurde bereits unter **D.3.4.1** beschrieben. Ein solcher Angriff durch das wenig nucleophile Diisopropylamid anion erscheint zwar als ungewöhnlich, wird aber aufgrund TT-NMR-spektroskopischer Untersuchungen angenommen. Die weitere Reaktion des Angriffproduktes **204** mit Elektrophilen ist nicht geklärt, da keine Produkte elektrophilen Abfangs erhalten werden.

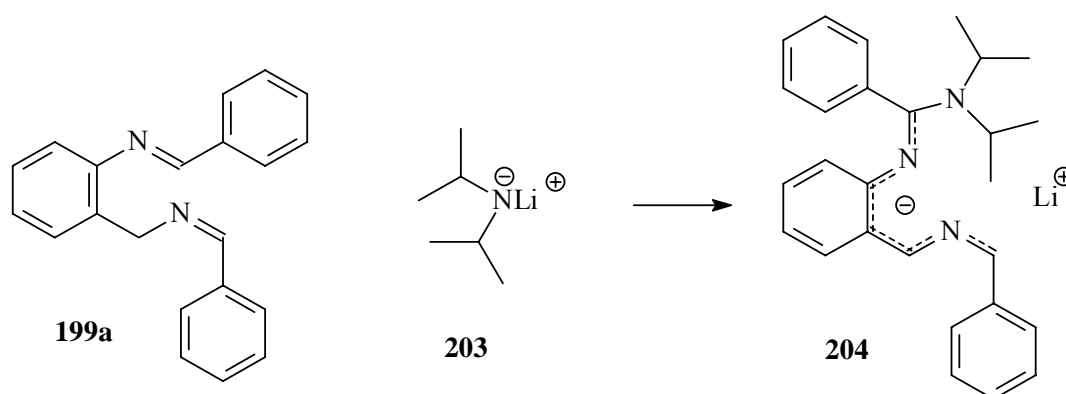


Abbildung D61: Nucleophiler Angriff von LDA an **199a**

D.5.7.2 Umsetzung von **199a** mit tert.-Butyllithium

Als sehr starke und im Vergleich zu *n*-Butyllithium aufgrund des sterischen Anspruches weniger nucleophile Base wird tert.-Butyllithium (*t*-BuLi) mit **199a** umgesetzt. Die Umsetzung erfolgt dabei durch Zugabe der gelösten Verbindung **199a** zu einer -78°C kalten Lösung von *t*-BuLi in THF. Die dunkelrote Lösung wird auf 0°C aufgetaut und auf eine eiskalte Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Nach Aufarbeitung kann **206** als Produkt in 55%iger Ausbeute isoliert werden.

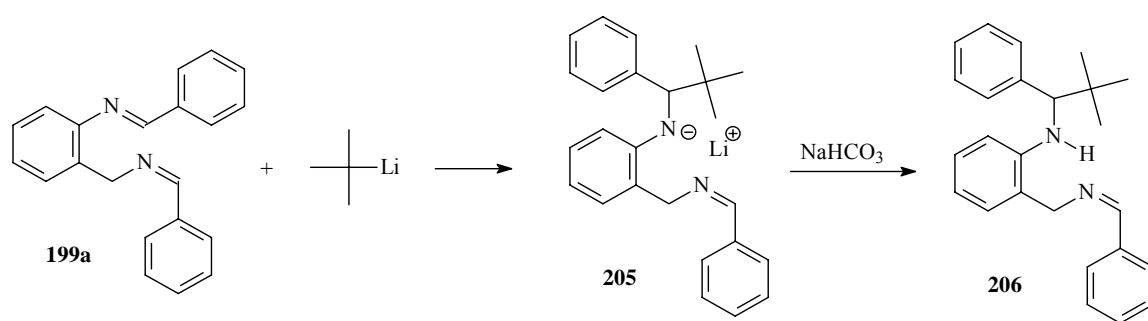


Abbildung D62: Umsetzung von **199a** mit *t*-BuLi und elektrophiler Abfang von **205**

Das *t*-BuLi wirkt hier nicht als Deprotonierungsmittel, sondern der negativ geladene *t*-Butyl-Rest greift ein Iminkohlenstoff nucleophil an. Dabei erweist sich das Iminkohlenstoffatom C¹ elektrophiler als das entsprechende Atom C⁷, da nur das Angriffsprodukt **206** isoliert werden konnte.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Deprotonierung der 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,6-heptatriene mit Alkylolithiumbasen durch nucleophilen Angriff derselben verhindert wird. Auch der Einsatz von Lithiumamidbasen wie LDA zur Protonabstraktion wird durch einen nucleophilen Angriff des Reagenzes an die Ausgangsverbindung behindert.

D.5.8 Versuch der Darstellung von 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,5-heptatrienen

Neben der Darstellung der 2,6-Diaza-1,3,6-heptatriene **199** wird versucht zur Steigerung der synthetischen Variationsbreite die zu **199** isomeren 2,6-Diaza-4,5-benzo-1,3,5-heptatriene zu generieren. Die Umsetzung von 2-Aminobenzaldehyd **208** das durch Oxidation des 2-Aminobenzylalkohols **207** gewonnen werden kann, mit einem Überschuß Benzylamin führt jedoch zum trimeren Produkt **209**, dessen Struktur durch Röntgenkristalluntersuchungen aufgeklärt werden kann. Die Röntgenstruktur des Achtringes wird in der Literatur bereits von *Molina et al.*^[92] beschreiben. Die Bildung des Produktes **209** kann dadurch erklärt werden, daß nach Kondensation des Aldehyds mit Benzylamin das gebildete Imin intramolekular von der ortho-Aminogruppe nucleophil angegriffen wird. Das entstandene Intermediat wird von einem weiteren Molekül 2-Aminobenzaldehyd angegriffen. Nach Protonenumlagerung erhält man **209**.

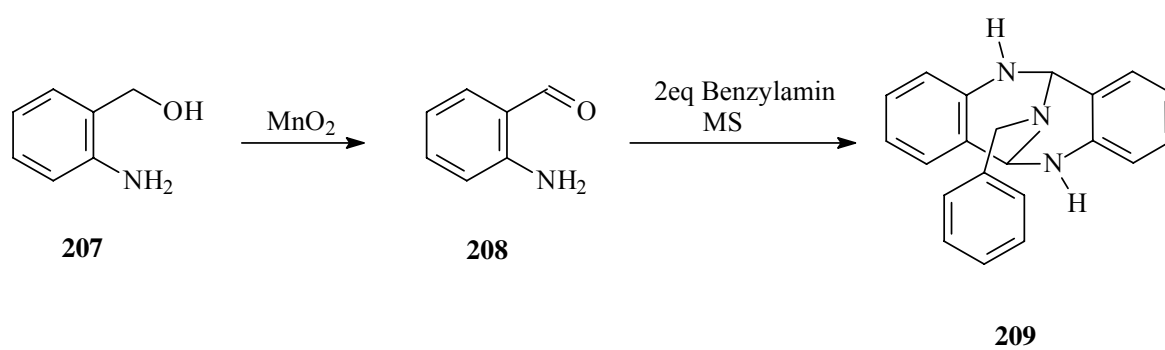


Abbildung D63: Umsetzung von **208** mit Benzylamin

E Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von **2,4-Diaza-heptatrienyllithiumverbindungen** und **2-Aza-** bzw. **2,6-Diaza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen** sowie deren Verwendung in ionischen **Cyclisierungsreaktionen**. Dabei findet der Einfluß der Stickstoffatome auf die Reaktivität der offenkettigen Intermediate und den Ablauf der Elektrocyclisierungsreaktion besondere Berücksichtigung.

Vorrangegangene Arbeiten haben gezeigt, daß der Ersatz von CH-Einheiten durch Stickstoffatome in Polyenylanionsystemen gemäß der Störungstheorie einen großen Einfluß auf strukturelle und elektronische Eigenschaften dieser Verbindungen hat. Der Ersatz in geradzahigen Positionen in Polyenylanionen führt dabei generell zu einer Erhöhung der Grundzustandsenergie bzw. zu einer relativen Destabilisierung der offenkettigen, anionischen Verbindungen. Dieses Phänomen kann innerhalb der MO-Theorie dadurch erklärt werden, daß sich die elektronegativeren Stickstoffatome in einer elektronenarmen Position im HOMO des Anions befinden. Die Systeme können sich selbst in Elektrocyclisierungsreaktionen stabilisieren, da im resultierenden cyclischen Produkt die Stickstoffatome in ungeradzahige Positionen verschoben sind, d.h. sie befinden sich in elektronenreichen Positionen im HOMO des cyclischen Anions.

Quantenmechanische Berechnungen sind geeignet, die elektrocyclischen Ringschlußreaktionen von Aza-polyenylanionen quantitativ zu beschreiben. Bei den 2,4-Diazaheptatrienylanionen handelt es sich um doppelt destabilisierte Systeme, die Elektrocyclisierungsreaktionen eingehen können. Die Berechnung einfacher Modellverbindungen zeigt ein exothermes Reaktionsverhalten bezüglich der möglichen 1,5- bzw. 1,7-Elektrocyclisierung.

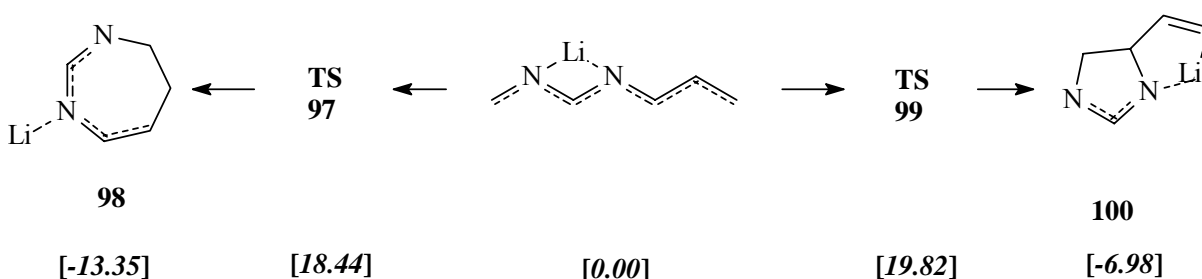
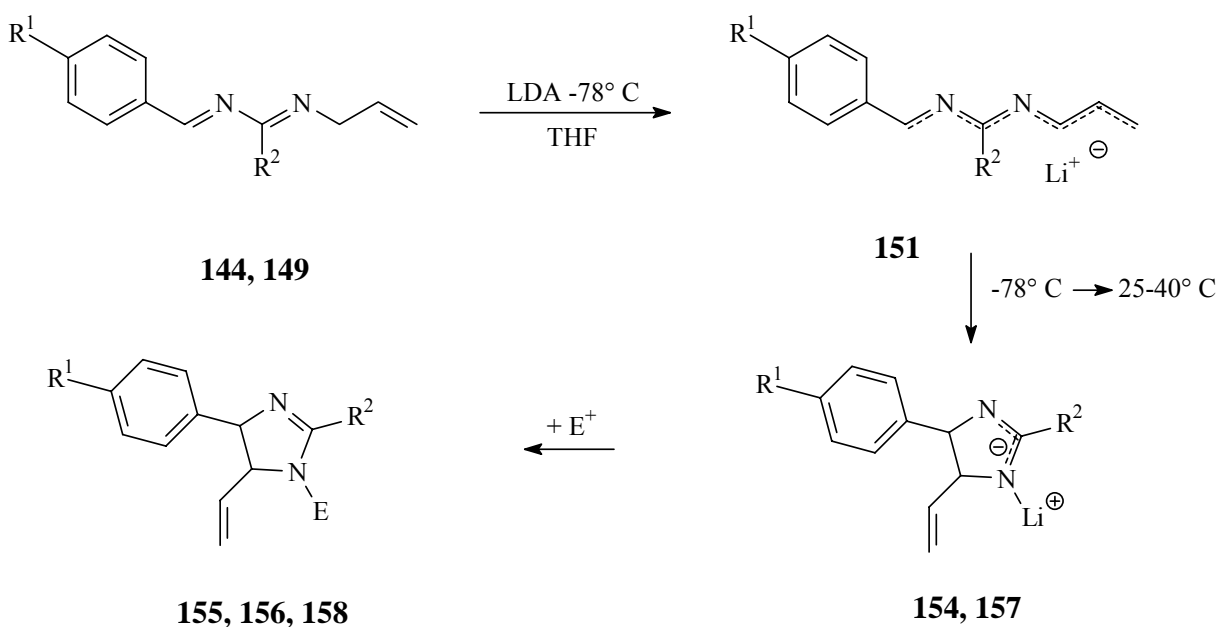


Abbildung E1: 1,7- und 1,5-Elektrocyclisierung eines 2,4-Diazaheptatrienylanions B3LYP/6-31+G* [kcal/mol]

Aus den berechneten Werten läßt sich außerdem entnehmen, daß die 1,7-Elektrocyclisierung bei diesen Modellsystemen gegenüber der 1,5-Elektrocyclisierung thermodynamisch bevorzugt ablaufen sollte. Die Energiedifferenz zu den Übergangszuständen liegt bei ca. 20 kcal/mol, weshalb die Cyclisierungen schon bei moderaten Temperaturen ablaufen sollten.

Experimentell wird die Synthese und Reaktivität von 2,4-Diaza-heptatrienylanionen untersucht. Die Metallierung der 2,4-Diaza-heptatriene **144**, **149** liefert die gewünschten **2,4-Diaza-heptatrienylanionen 151**. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur findet eine **1,5-Elektrocyclisierung** zu **4,5-Dihydro-imidazolylithiumverbindungen 154**, **157** statt. Die Umsetzung dieser cyclischen Anionen führt zu N-substituierten **4,5-Dihydroimidazolen 155**, **156**, **158** mit einer exocyclischen Vinylgruppe.



144: R¹= H, Me, OMe; R²= t-Bu **149:** R¹= p-Tol, Ph; R²= Ph, p-Tol

155: R¹= H, Me, OMe; R²= t-Bu; E=RCO **156:** R¹= H, Me, OMe; R²= t-Bu; E= ROCO

157: R¹= p-Tol, Ph; R²= Ph, p-Tol; E= RCO,ROCO

Abbildung E2: 1,5-Elektrocyclisierung der deprotonierten 2,4-Diazaheptatriene und Abfang der cyclischen Anionen mit Elektrophilen

NMR-spektroskopische Untersuchungen und Vergleiche mit literaturbekannten¹ 4,5-Dihydroimidazolen legen nahe, daß es sich bei diesen Verbindungen um die bezüglich der Substituenten an den Positionen 4 und 5 *cis*-konfigurierten 4,5-Dihydroimidazole handelt. Die

6 π -Elektrocyclisierung läuft demzufolge stereospezifisch (disrotatorisch) nach den Regeln von Woodward und Hoffmann ab.

1,7-Elektrocyclisierungen von Aza-heptatrienylanionen zu Dihydroazepinderivaten sind ausführlich von *S.Klötgen*^[13] untersucht worden. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Reaktivität von Aza-heptatrienylanionen, bei denen eine Doppelbindung Teil eines aromatischen Systems ist. Eine 1,7-Elektrocyclisierung solcher Verbindungen ebnet einen neuen Zugang zu Benzazepinderivaten die im allgemeinen von sehr großer pharmakologischer Bedeutung sind.

Zunächst werden quantenmechanische Berechnungen zur Abschätzung möglicher Reaktivitäten und Beschreibung struktureller Eigenschaften von **2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen** durchgeführt. Die Berechnungen eines Modellsystems **107** auf ab initio Niveau zeigt, daß die 1,7-Elektrocyclisierung zum **4,5-Dihydro-2-benzazepinanium** **113** exotherm verläuft und daß keine hohe Aktivierungsbarriere zu überwinden ist. Für den Übergangszustand **112** wird dabei eine helical angeordnete Struktur angenommen.

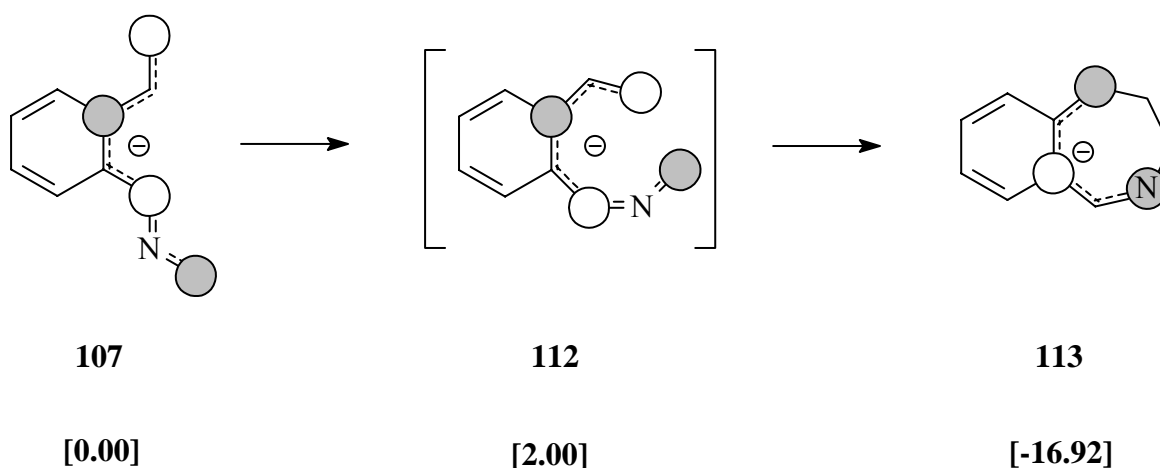


Abbildung E3: 1,7-Elektrocyclisierung des 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanions **107** MP2/6-31G* [kcal/mol]

Der Zugang zu den 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen eröffnet sich durch Deprotonierung der entsprechenden 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene. Diese sind darstellbar in einer dreistufigen Synthese ausgehend von 2-Brombenzaldehyd.

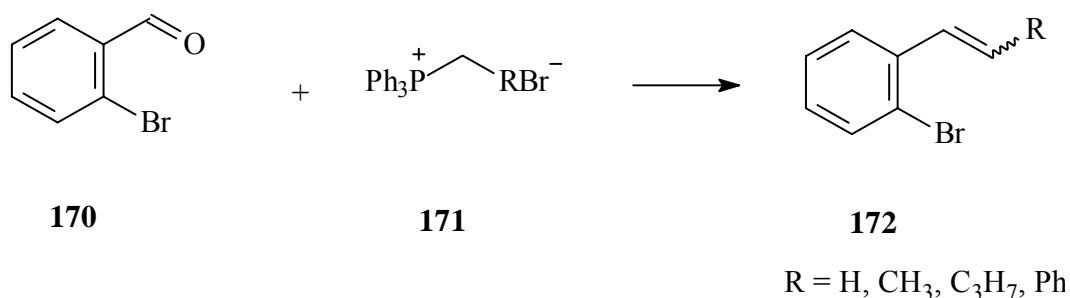


Abbildung E4: Wittig-Reaktion von 2-Brombenzaldehyd **170**

Das 2-Brombenzaldehyd **170** wird in einer Wittig-Reaktion zu den 2-Alkenylbrombenzolen **172** umgesetzt (Abb.E4). Diese werden anschließend durch Halogen-Metall Austausch metalliert und mit Dimethylformamid zum 2-Alkenylbenzaldehydderivat **175** formyliert. Der Aldehyd kann unter milden Bedingungen mit der Molekularsiebmethode zum 2-Aza-4,5-benzo-heptatrien **177** umgesetzt werden (Abb E5). Bedingt durch die Alkenbildung nach Wittig erhält man die Produkte **177** als *E/Z*-Gemische mit einem hohen Anteil an *Z*-konfiguriertem Produkt.

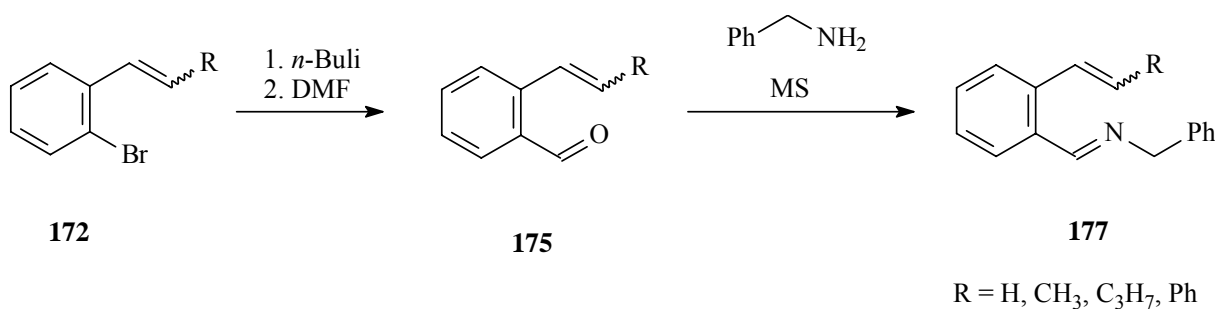


Abbildung E5: Formylierung von **172** und Kondensation von **175** mit Benzylamin

Die Reaktion der als Ausgangsverbindungen genutzten 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene **177** mit LDA bei tiefen Temperaturen liefert die gewünschten 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **183**.

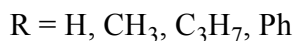
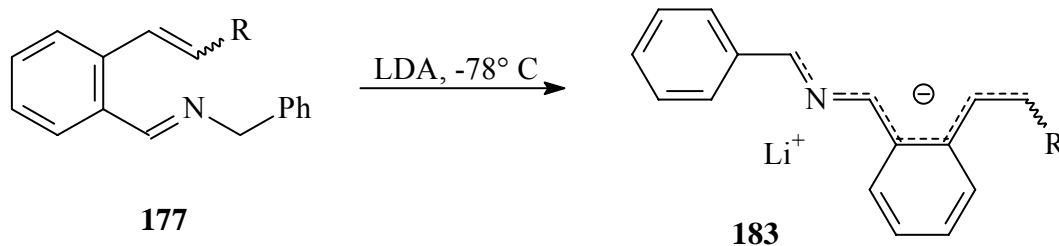


Abbildung E6: Bildung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **183**

Die 1,7-Elektrocyclisierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **183** läßt sich mit Hilfe der **Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie** untersuchen. Man stellt fest, daß sich bereits bei Temperaturen von -78°C die Anionen **183** vollständig gebildet haben. Nach erwärmen der Probe auf über -20°C beobachtet man die ausschließliche Bildung der 2-Benzazepinanionen **185**, die bei Temperaturen über 0°C nach ca. 30 Minuten vollständig abgelaufen ist.

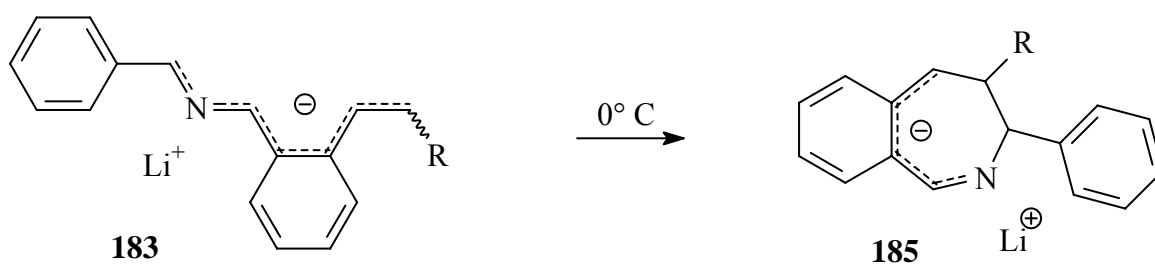


Abbildung E7: 1,7-Elektrocyclisierung von 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylanionen **183** zu 2-Benzazepinanionen **185**

Nach erfolgter Cyclisierung können die reaktiven 2-Benzazepinanionen **185** unter milden Bedingungen protoniert werden. Da die 2-Benzazepinanionen formal ein 1-Azapentadienylanion im Siebenring enthalten kann der Angriff des Protons prinzipiell an den drei Positionen (1, 3 und 5), die durch einen großen Orbitalkoeffizienten charakterisiert sind, stattfinden. Dabei ist der Angriff an Position 5 am sinnvollsten, da darauf folgend der stabile aromatische Zustand des annelierten Phenylringes hergestellt wird.

Die Reaktion der 2-Benzazepinanionen **185** mit verdünnter Natriumhydrogencarbonatlösung als Protonenquelle führt zur Bildung von **4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-benzazepinen 186**.

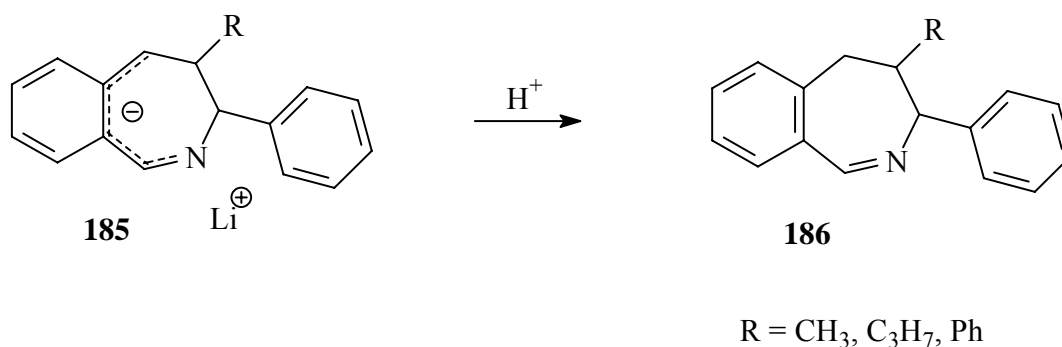
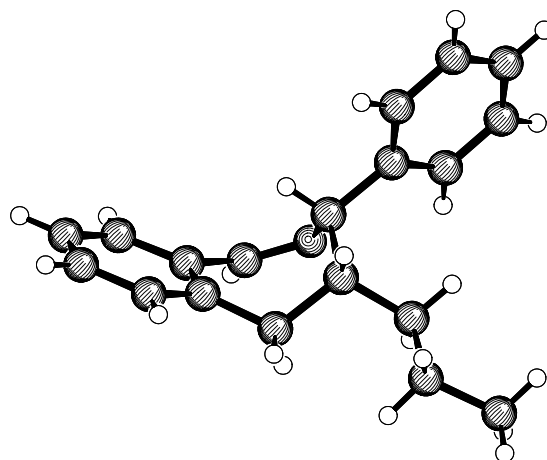


Abbildung E8: Protonierung von **185** zu 4-Alkyl-3-phenyl-4,5-dihydro-benzazepinen **186**

Mit Hilfe einer **Kristallstrukturanalyse** des **4-Propyl-3-phenyl-4,5-dihydro-2-benzazepins 186c** konnte der stereochemische Verlauf der 1,7-Elektrocyclisierung aufgeklärt werden. Danach befinden sich die beiden Substituenten des Siebenringes in *cis*-Stellung zueinander. Ausgehend von einer *Z*-Konfiguration der Bindung zwischen C⁶ und C⁷ im offenkettigen Anion **183c** steht dies im Einklang mit den *Woodward-Hoffmann-Regeln*, die einen konrotatorischen Ringschluß des 8 π -Systems vorhersagen.

Das 4,5-Dihydro-2-benzazepin Grundgerüst von **183c** weist eine verzerrte Bootform auf. Dadurch ist eine Konjugation der iminischen Doppelbindung mit dem annelierten Phenylring im festen Zustand erschwert. Deutlich ist die *cis*-Stellung des Phenylringes und des Propylrestes zu erkennen. Aus sterischen Gründen steht der Phenylrest leicht verdreht zum Siebenring.



Die 2-Benzazepinanionen **185** können weiterhin mit einer Reihe von Elektrophilen abgefangen werden. Dadurch erhält man verschiedene 5-substituierte 4-Alkyl-3-phenyl-2-benzazepine **188**.

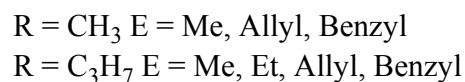
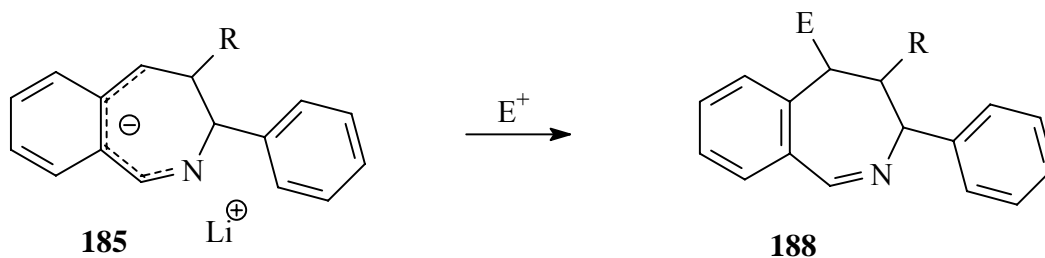
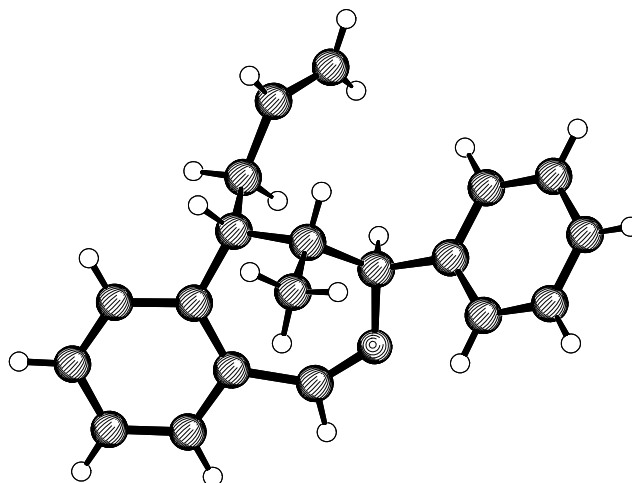


Abbildung E9: Reaktion von **185** mit Elektrophilen zu 5-substituierte 4-Alkyl-3-phenyl-2-benzazepinen **188**

Mit Hilfe der Kristallstruktur von **188b** konnte gezeigt werden, daß der Angriff des Elektrophils von der sterisch weniger abgeschirmten Seite stattfindet. Nach erfolgtem electrocyclischen Ringschluß liegt wie bei **186c** eine *cis*-Anordnung der Methylgruppe und des Phenylringes vor. Dadurch wird eine Seite des 2-Benzazepinanions stark abgeschirmt und der Angriff des Elektrophils erfolgt von der gegenüberliegenden Seite.



Interessant ist die Überlegung, ob sich das Konzept der ionischen Electrocyclisierungsreaktionen von Aza-polyenylanionen auf die Darstellung von größeren Ringen z.B. neungliedrigen Heterocyclen übertragen läßt.

Dazu werden 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen **190** durch Deprotonierung der 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraene **189** gewonnen. Die Cyclisierung der anionischen Zwischenstufen liefert nach elektrophilem Abfang 4,5-Dihydro-2-benzazepine **193** mit exocyclischer Vinylgruppe. Es findet also eine 1,7-Electrocyclisierung statt. Die Bevorzugung der 1,7- gegenüber einer 1,9-Electrocyclisierung wird durch quantenmechanische Berechnungen bestätigt.

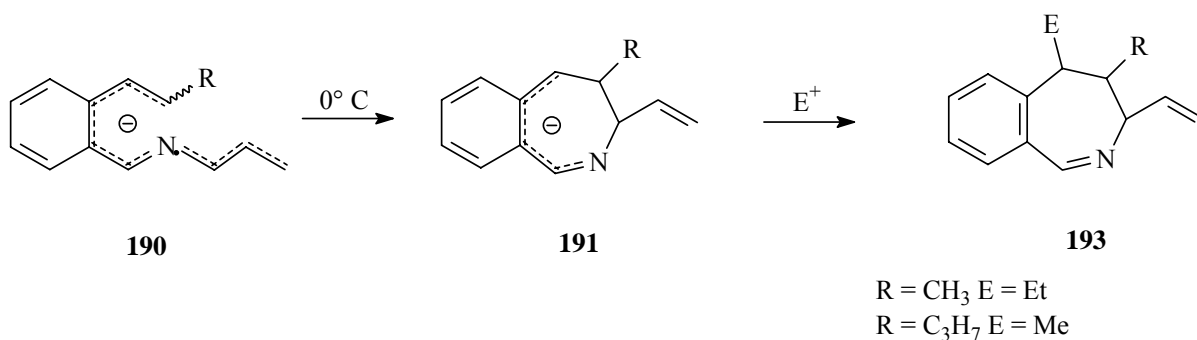


Abbildung E10: 1,7-Electrocyclisierung von 4-Aza-6,7-benzo-nonatetraenylanionen **190**

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Thermodynamik electrocyclischer Reaktionen von anionischen Aza-polyenylsystemen aufgrund einfacher Überlegungen, basierend auf der Störungstheorie vorhergesagt werden kann. Die thermodynamische Stabilität der offenkettigen und cyclischen Intermediate ist abhängig von der Position des Stickstoffatoms im geladenen System. Mit Hilfe quantenmechanischer Berechnungen läßt sich die relative Energie dieser Aza-polyenylverbindungen quantitativ beschreiben.

Dieses Konzept konnte erfolgreich zur Synthese hochfunktionalisierter Dihydroimidazole sowie 2-Benzazepine genutzt werden. Der stereospezifische Verlauf der Electrocyclisierungen steht dabei im Einklang mit den *Woodward-Hoffmann-Regeln*. In zukünftigen Arbeiten bietet sich durch das Anbringen von chiralen Auxilliaren insbesondere an die 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienylsysteme an die diastereoselektive Reaktion auch enantioselektiv durchzuführen und damit im weiteren Sinne für die Naturstoffsynthese nutzbar zu machen.

F Experimenteller Teil

F.1 Allgemeines

F.1.1 Allgemeine Verfahren

Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Nicolet aufgenommen. Die Vermessung der Substanzen erfolgte als Kaliumbromidpreßling oder als Film zwischen Natriumchloridplatten. Die Intensität der IR-Banden wurde wie folgt gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach

¹H-NMR-Spektroskopie (¹H-NMR)

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Spektrometern WM 300 (300.13 MHz), AM 360 (360.13 MHz) und AMX 400 (400.13 MHz) der Firma Bruker bzw. Unity 600 (599.86 MHz) der Firma Varian gemessen. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.00$ ppm) bzw. das verwendete Lösungsmittel als internen Standard

¹³C-NMR-Spektroskopie (¹³C-NMR)

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Spektrometern WM 300 (75.47 MHz), AM 360 (90.56 MHz) und AMX 400 (100.61 MHz) der Firma Bruker bzw. Unity 600 (150.84 MHz) der Firma Varian gemessen. Die Signale des Lösungsmittels wurden als interner Standard verwendet.

Massenspektrometrie (MS)

Die Elektronenstoß-Massenspektren wurden bei 70eV Ionisationsspannung auf dem Spektrometer MAT C 312 der Firma Finnigan gemessen. Die Messung der Elektrospray-Massenspektren (ESI) erfolgt auf einem Quadrupolmassenspektrometer Quattro LC-Z der Firma Micromass. Für die matrix-assistierte Laser-Desorption/Ionisationsmessungen (MALDI) wurde ein Spektrometer mit einer Beschleunigungsspannung von 16-19 kV

verwendet. Die Anregung erfolgt mit einem Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm) und einer Pulslänge von 3 ns. Als Matrix wurde DTCB, 2-[(2E)-3-(4-tert.-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]-malonitril verwendet

Gaschromatographie (GC)

Für die Gaschromatographie wurde ein Gerät der Hewlett-Packard 6890 Serie mit einer HP5-Quarzkapillarsäule (30 m) verwendet. Stickstoff wurde als Trägergas eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID)

GC/MS-Kopplung

Die GC/MS-Spektren wurden mit dem Gerät Varian MAT CH7A mit GC Varian 1400 plus Datensystem SS300 und Quarzkapillarsäulen OV 225 (30 m) gemessen.

Elementaranalysen (CHN)

Zur Bestimmung der Elementaranalysen wurde der Analysenautomat Vario E1 der Firma Elementar verwendet.

Schmelzpunkte (Smp)

Die Schmelzpunkte wurden an einem Thermopan-Heiztisch-Mikroskop der Firma Reichert, Wien, gemessen.

Dünnschichtchromatographie

Für Dünnschichtchromatographie wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (0.250 mm) der Firma Macherey-Nagel und mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Fertigfolien der Firma Merck verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Säulenchromatographie

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063-0.200 mm) verwendet.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.

Diethylether wurde in Umlaufapparaturen über Natrium und Tetrahydrofuran über Kalium aufbewahrt und frisch destilliert eingesetzt. Kohlenwasserstoffe destillierte man über Natrium. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden über Phosphorpentoxid destilliert und unmittelbar vor Gebrauch über Aluminiumoxid (Alumina B, ICN Biomedicals, Aktivität 1) filtriert.

Arbeitstechnik

Alle hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre mit Spritzen- und Septentechnik durchgeführt. Dazu wurden die Apparaturen im Vakuum sorgfältig ausgeheizt und anschließend mit trockenem Argon gespült.

Röntgenstrukturanalyse

Die Substanzen wurden auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer vermessen. Die molekulare Struktur wurde mit den Programmen SHELXS-86^[93] und SHELXS-97^[94] und SCHAKAL^[95] gelöst und ausgewertet.

Temperatur- und Druckangaben

Alle Temperaturangaben sind unkorrigierte Werte. Die angegebenen Destillationsvakua sind als Näherungswerte zu betrachten.

Nomenklatur

An einigen Stellen werden Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit abweichend von der IUPAC-Nomenklatur benannt.

F.1.2 Abkürzungsverzeichnis

Aliph.	aliphatisch
Arom.	Aromatisch
Ber.	Berechnet
Br	breit
D	Dublett
EE	Essigsäureethylester
Gef.	Gefunden
LDA	Lithiumdiisopropylamid
M	Multipllett
PE	Petrolether
Q	Quartet
Qu.	Quartär
S	singulett
Sdp.	Siedepunkt
Sh	Schulter
T	Tripllett
TMP	Tetramethylpiperidin
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran

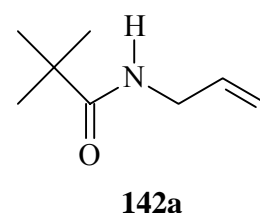
F.2 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene

F.2.1 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene

F.2.1.1 Synthese der Vorstufen

F.2.1.2 2,2-Dimethyl-*N*-allyl-propanamid 142a

Nach einer Vorschrift von *Goodman* und *Winstein*^[96] suspendiert man 18.84 g (0.33 mol) Allylamin in 70 ml 15%iger Natriumhydroxidlösung und läßt unter Eiskühlung 39.80 g (0.33 mol) Pivalinsäurechlorid zu der Suspension tropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden am Rotationsverdampfer eingengt, und das Produkt wird durch Kurzwegdestillation isoliert. Man erhält ein farbloses, in der Kälte kristallisierendes Öl.



Ausbeute: 37.40 g (80%), farblose Flüssigkeit

Lit.^[96] 85%

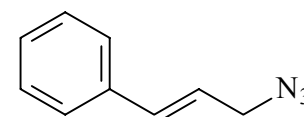
Sdp.: 80° C/4 mbar

Lit.^[96] 80° C/4 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.87 (m, 2H, N-CH₂), 5.12 (ddt, 1H, ²J = 1.40 Hz, ³J = 10.22 Hz, ⁴J = 1.40 Hz CH₂-CH=CH_{2cis}), 5.17 (ddt, 1H, ²J = 1.40 Hz, ³J = 17.21 Hz, ⁴J = 1.50 Hz, CH₂-CH=CH_{2trans}), 5.84 (ddt, 1H, ³J = 5.50 Hz, ³J = 10.31 Hz, ³J = 17.22 Hz, CH=CH₂)

F.2.1.3 3-Phenyl-2-propenyl-azid 138

Das Azid wird entsprechend einer Vorschrift von *Balderman* und *Kalir*^[97] dargestellt. Zu einer Lösung von 15.26 g (0.1 mol) 3-Phenyl-2-propenylchlorid in 70 ml Dimethylformamid werden langsam 13.00 g (0.2 mol) Natriumazid gelöst in 50 ml Wasser zutropft. Nach 16 stündigem Rühren bei Raumtemperatur werden noch mal 50 ml Wasser



138

hinzu gegeben und die Lösung drei mal mit jeweils 25 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Destillation gereinigt.

Ausbeute: 12.74 g (80 %), gelbe Flüssigkeit

Lit.^[97] 83 %

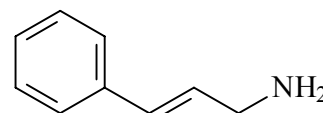
Sdp.: 83° C/1 mbar

Lit.^[97] 90-92° C/1 Torr

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): 3.87 (d, 2H, ³J= 6.40 Hz, CH₂), 6.19 (dt, 1H, ³J= 6.40 Hz, ³J= 15.81 Hz, CH₂-CH=CH), 6.60 (d, 1H, ³J= 15.81 Hz, CH₂-CH=CH. 7.22-7.40 (m, 5H, CH_{arom.})

F.2.1.4 3-Phenyl-2-propenyl-amin 139

Die Reduktion des 3-Phenyl-2-propenyl-azids **138** erfolgt nach einer Vorschrift von *Micetich et al.*^[98]. Zu einer Lösung von 23.68 g (0.11 mol) Zinndichlorid-dihydrat in 70 ml Methanol tropft man 11.13 g (0.07 mol) Azid **2**. Dabei erwärmt sich die



139

Lösung und gasförmiger Stickstoff entweicht. Man läßt noch 30 Minuten bei Raumtemperatur rühren und entfernt den größten Teil des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wird mit konzentrierter Natronlauge behandelt und mit Wasser verdünnt. Die wäßrige Phase wird drei mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung verwendet werden.

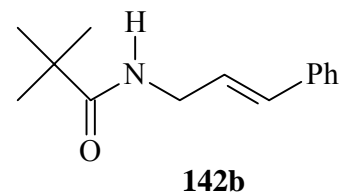
Ausbeute: 8.34 g (90 %), gelbe Flüssigkeit

Lit.^[98] 98 %

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): 1.44 (s, 2H, NH₂), 3.47 (dd, 2H, ³J= 5.6 Hz, ²J= 1.2 Hz CH₂), 6.32 (dt, 1H, ³J= 5.60 Hz, ³J= 15.92 Hz, CH₂-CH=CH), 6.50 (d, 1H, ³J= 15.92 Hz, CH₂-CH=CH. 7.20-7.40 (m, 5H, CH_{arom.})

F.2.1.5 2,2-Dimethyl-N-(3-Phenyl-2-propenyl)-propanamid 142b

Analog zu der unter **F.2.1.2** beschriebenen Arbeitsweise setzt man 8.00 g (0.06 mol) 3-Phenyl-2-propenylamin mit 7.20 g (0.06 mol) Pivalinsäurechlorid in wäßriger Natriumhydroxidlösung um. Umkristallisation aus Toluol liefert hellgelbe Kristalle.



Ausbeute: 11.72 g (90%), hellgelbe Kristalle

Lit.^[23] 92%

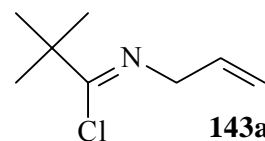
Smp.: 79° C

Lit.^{:[23]} 79° C

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.01 (m, 2H, N-CH₂), 6.19 (dt, 1H, ³J = 6.40 Hz, ³J = 16.00 Hz, CH₂-CH=CHPh), 6.51 (dt, 1H, ³J = 16.00 Hz, ⁴J = 1.00 Hz, CH₂-CH=CHPh), 7.20-7.40 (m, 5H, CH_{arom.})

F.2.1.6 N-Allyl-trimethylacetimidoylchlorid 143a

Entsprechend einer Vorschrift von *Worley* und *Taylor*^[63] werden 14.58 g (0.07 mol) Phosphorpentachlorid in 40 ml Chloroform gelöst und mit 9.87 g (0.07 mol) 2,2-Dimethyl-N-allyl-propanamid **142a**, gelöst



in 40 ml Chloroform, unter Eiskühlung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt destillativ über eine Vigreux-Kolonnen gereinigt. Man erhält eine farblose Flüssigkeit als Produkt.

Ausbeute: 6.58 g (59 %), farblose Flüssigkeit

Lit.^[64]: 76 %

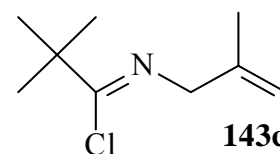
Sdp. : 60° C /30 mbar

Lit.^[64]: 62° C/32 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.27 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.11 (m, 2H, N-CH₂), 5.11 (ddt, 1H, ²J = 1.92 Hz, ³J = 10.28 Hz, ⁴J = 1.71 Hz CH₂-CH=CH_{2cis}), 5.23 (ddt, 1H, ²J = 1.92 Hz, ³J = 17.21 Hz, ⁴J = 1.90 Hz, CH₂-CH=CH_{2trans}), 5.94 (ddt, 1H, ³J = 5.34 Hz, ³J = 10.31 Hz, ³J = 17.25 Hz, CH=CH₂)

F.2.1.7 *N*-Methallyl-trimethylacetimidoylchlorid **143c**

Das Imidoylchlorid wird nach obiger Vorschrift **F.2.2.2** aus 10.59 g (0.07 mol) 2,2-Dimethyl-*N*-methallylpropanamid **142c** und 14.78 g (0.07 mol) Phosphorpentachlorid in 60 ml Chloroform hergestellt. Das Produkt kann nach Destillation als klare Flüssigkeit erhalten werden.



Ausbeute: 5.95 g (50%), farblose Flüssigkeit Lit.^[23]: 48%

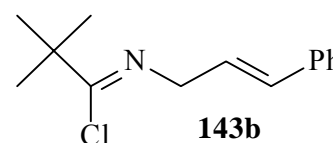
Sdp. : 62° C/32 mbar

Lit.^[23]: 63° C/30 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.26 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.78 (s, 3H, CH₃), 4.05 (s, 2H, N-CH₂), 4.86 (d, 1H, ²J = 1.91 Hz, CH₂-C=CH_{2cis}), 4.96 (d, 1H, ²J = 1.91 Hz, CH₂-C=CH_{2trans})

F.2.1.8 *N*-(3-Phenyl-2-propenyl)-trimethylacetimidoylchlorid **143b**

Analog zu **F.2.2.2** setzt man 4.36 g (0.02 mol) 2,2-Dimethyl-*N*-(3-phenyl-2-propenyl)-propanamid **142b** mit 4.15 g (0.02 mol) Phosphorpentachlorid in 20 ml Dichlormethan um. Das Rohprodukt zersetzt sich bei Destillation und wird deshalb ungereinigt weiter verwendet.



Ausbeute: 3.20 g (68 %)

Lit.^[23]: 95 %

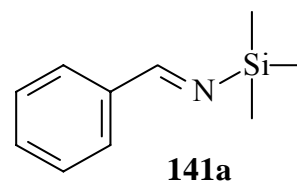
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.21 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.18 (dd, 2H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, CH₂), 6.21 (dt, 1H, ³J = 5.71 Hz, ³J = 15.92 Hz, CH₂-CH=CH), 6.50 (dt, 1H, ³J = 15.80 Hz, ⁴J = 1.71 Hz, CH₂-CH=CH). 7.10-7.30 (m, 5H, CH_{arom.})

F.2.2 *N*-Trimethylsilylbenzaldimine

Nach einer Vorschrift von *D.J. Hart et al.*^[62] werden zu 23 ml (0.11 mol) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) 60 ml (0.10 mol) *n*-Butyllithium (1.6 mol/l in *n*-Hexan) bei 0° C langsam zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren, gibt man 0.10 mol Aldehyd über 15 Minuten in die Lösung. Man läßt 10 Minuten bei 0° C rühren, entfernt das Lösungsmittel und destilliert das Silylimin über eine Vigreuxkolonne ab.

F.2.2.1 N-Trimethylsilylbenzaldimin 141a

Nach der Vorschrift **F.2.2.** stellt man das Silylimin aus 0.11 mol Lithiumhexamethyldisilazan und 10.60 g Benzaldehyd (0.10 mol) dar. Man erhält nach Destillation eine blaßgelbe Flüssigkeit als Produkt.



Ausbeute: 16.50 g (92%), blaßgelbe Flüssigkeit Lit.^[62]: 89%

Sdp.: 88° C/30 mbar

Lit.^[62]: 45° C/0.15 mmHg

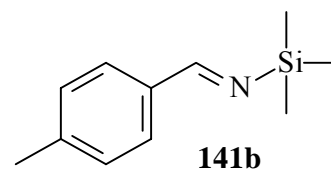
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H, C(CH₃)₃), 7.27-7.32 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.65-7.72 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.85 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 0.5 (CH₃), 128.4 (C_{ipso}), 129.6 (C_{arom.}), 132.3 (C_{arom.}), 140.0 (C_{ipso}), 169.6 (N=C)

MS (70 eV): m/z (%) = 177 (53) [M⁺], 163 (21), 162 (100) [M⁺-CH₃], 147 (48), 105 (54), 104 (45), 73 (91), 59 (87)

F.2.2.2 N-Trimethylsilyl-(4-methyl)-benzaldimin 141b

Entsprechend **F.2.2** lässt man 0.05 mol Lithiumhexamethyldisilazan und 0.05 mol (6.00 g) 4-Methylbenzaldehyd miteinander in 20 ml THF reagieren. Das Produkt kann als gelbe Flüssigkeit nach Destillation über eine Vigreuxkolonne erhalten werden.



Ausbeute: 5.82 g (61%), gelbe Flüssigkeit Lit.^[62]: 42 %

Sdp.: 70° C/0.3 mbar

Lit.^[62]: 85° C/0.5 mbar

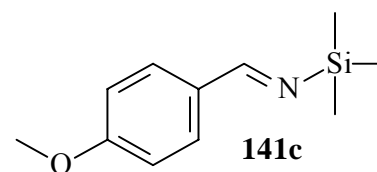
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.32 (s, 9H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 7.10-7.70 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.85 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 0.6 (CH₃), 20.3 (CH₃), 127.4 (C_{ipso}), 128.4 (C_{arom.}), 131.9 (C_{arom.}), 138.8 (C_{ipso}), 167.4 (C=N)

MS (70 eV): m/z (%) = 191 (45) [M⁺], 176 (100) [M⁺-CH₃], 157 (45), 105 (41) [PhCO⁺], 104 (54), 73 (91), 59 (87)

F.2.2.3 N-Trimethylsilyl-(4-methoxy)-benzaldimin **141c**

Analog zu **F.2.2** setzt man 0.05 mol Lithium-hexamethyldisilazan mit 0.05 mol (6.80 g) 4-Methoxybenzaldehyd in 20 ml THF um. Man erhält **141c** nach Destillation als eine gelbe Flüssigkeit.



Ausbeute: 5.38 g (52%)

Lit.^[62]: 65 %

Sdp.: 74° C /0.2mbar

Lit.^[62]: 90° C/0.5 mbar

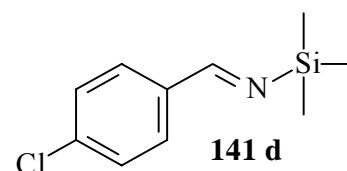
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 9H, CH₃), 3.75 (s, 3H, CH₃), 6.85 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.70 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.80 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (CH₃), 56.4 (CH₃), 114.95, 131.2 (C_{arom.}), 133.3 (C_{ipso}), 163.3 (C_{arom.}) 168.7 (C=N)

MS (70 eV): m/z (%) = 207 (50) [M⁺], 192 (68) [M⁺-CH₃], 165 (85), 134 (100) [MeOPhCN⁺], 73 (54), 59 (32)

F.2.2.4 N-Trimethylsilyl-(4-chlor)-benzaldimin **141d**

Entsprechend **F.2.2** setzt man 0.05 mol Lithium-hexamethyldisilazan mit 0.05 mol (7.00g) 4-Chlorbenzaldehyd in 20 ml THF um. Da sich das Produkt bei der Destillation zersetzt konnten nur das ¹H-NMR und ¹³C-NMR des Rohproduktes ausgewertet werden



Ausbeute: 5.25 g (50.0 %)roh

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.40 (s, 9H, CH₃), 6.85 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.70 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.80 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 0.02 (CH₃), 114.9, 131.2 (C_{arom.}), 133.3 (C_{ipso}), 163.3 (C_{ipso}), 168.7 (C=N)

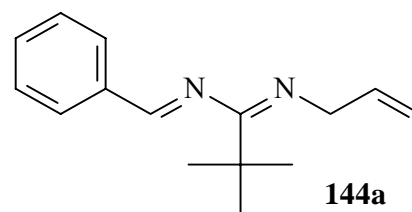
F.2.3 Synthese der 3-*tert*-Butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 144

F.2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Diaza-heptatriene

Entsprechend einer Vorschrift von *I. Matsuda et al.*^[60] löst man in einem ausgeheiztem Schlenkkolben 1 Äquivalent frisch destilliertes Imidoylechlorid in trockenem Chloroform und gibt eine Spatelspitze Cäsiumfluorid hinzu. Zu der Lösung tropft man unter Eiskühlung 1 Äquivalent Trimethylsilylaldimin und läßt 48 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer evaporiert, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und filtriert. Das Rohprodukt wird durch wiederholtes Lösen und Filtrieren oder durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

F.2.3.2 1-Phenyl-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144a

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift **F.2.3.1** werden zu 7.98 g (0.05 mol) *tert*-Butyl-*N*-allyl-imidoylechlorid **143a** in 25 ml Chloroform 8.85 g (0.05 mol) *N*-Trimethylsilyl-benzaldimin **141a** unter Cäsiumfluoridkatalyse hinzugegeben. Das Rohprodukt kann durch



Kugelrohrdestillation gereinigt werden und man erhält ein gelbes Öl, das in der Kälte kristallisiert.

Ausbeute: 8.80 g (77 %), gelbes Öl

Smp. : < RT

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.76 (m, ³J= 5.03 Hz, N-CH₂), 5.04 (ddt, 1H, ²J= 1.90 Hz, ³J= 11.90 Hz, ⁴J= 1.91 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.12 (ddt, 1H, ²J= 1.90 Hz, ³J= 17.15 Hz, ⁴J= 1.71 Hz, CH=CH_{2trans}), 5.96 (ddt, 1H, ³J= 5.02 Hz, ³J= 11.90 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH₂), 7.28 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.42-7.53 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.75-7.80(m, 1H, CH_{arom.}), 7.95 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 28.5 (C(CH₃)₃), 51.6 (CH₂), 114.5 (CH=CH₂), 126.5, 127.7, 128.5, 128.9, 129.1 (C_{arom.}), 132.2 (CH=CH₂), 137.9 (C_{ipso}), 158.8, 174.5 (C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (m, CHarom.,olef.), 3062 (m, CHarom.,olef.) 3028 (m, CHarom.,olef), 2968 (s, CHaliph.), 2927 (m, CHaliph.), 2900 (m, CHaliph.), 2867 (m, CHaliph.), 1629 (vs,C=N), 1581 (m), 1477 (m), 1452 (s), 1419 (m), 1390 (m), 1361 (m), 1272 (m), 1220 (w), 1122 (s), 1072(w), 993 (m), 937 (m), 916 (w), 873 (w), 844 (w), 783 (w), 756 (m), 730 (m), 692 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 228 (4) [M^+], 227 (5) [M^+-1], 213 (2) [M^+-CH_3], 206 (8), 171 (10), 145 (5), 124 (20), 118 (10), 91(100), 68 (27), 57 (32) [$t\text{-Bu}^+$], 41 (38)

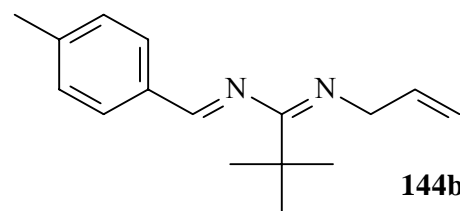
C₁₅H₂₀N₂ (228.3)

berechnet C 78.90 H 8.83 N 12.27

gefunden C 78.14 H 9.16 N 12.34

F.2.3.3 1-(4-Methylphenyl)-3-tert-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 144b

Analog zur Vorschrift **F.2.3.1** werden 7.98 g Imidoylchlorid **143a** (0.05 mol) und 9.55 g (0.05 mol) Silylimin **141b** miteinander umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation bei $90^\circ \text{ C}/3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ erhält man gelbe Kristalle als Produkt



Ausbeute: 8.24 g (68%), gelber Feststoff

Smp. : 28° C

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.24$ (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.24 (s, 3H, CH₃) 3.80 (ddd, 2H, Hz, ³J=5.01 Hz, N-CH₂), 5.04 (ddt, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 11.92 Hz, ⁴J= 1.90 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.12 (ddt, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH_{2trans}), 5.96 (ddt, 1H, ³J= 5.01 Hz, ³J= 11.92 Hz, ³J= 17.72 Hz, CH=CH₂), 7.28 (m, 1H,CH_{arom.}), 7.24 (m, 2H,CH_{arom.}), 7.68 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.96 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 21.9$ (PhCH₃), 28.0 (C(CH₃)₃), 37.6 (C(CH₃)₃), 50.2 (N-CH₂), 114.5 (CH=CH₂), 126.5, 127.7, 128.9, 129.9, (C_{arom.}), 132.2 (CH=CH₂), 137.9 (C_{ipso}), 158.6 (CH=N), 174.7 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3074 \text{ cm}^{-1}$ (w, CHarom., olef.), 2999 (m, CHarom., olef.), 2968 (s, CHaliph.), 2902 (s, CHaliph.), 2867 (s, CHaliph.), 2837 (m, CHaliph.), 1641 (vs, C=N), 1604 (vs, C=N),

1512 (vs), 1461 (s), 1423 (s), 1359 (m), 1307 (m), 1253 (s), 1166 (m), 1124(s), 1110 (m), 1031 (m), 993 (w), 916 (w), 879 (w), 833 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 242 (9) $[M^+]$, 241 (10) $[M^+-H]$, 227 (13) $[M^+-CH_3]$, 222 (56), 185 (31) $[M^+-t-Bu]$, 145 (10), 124 (100) $[M^+-MePhCN]$, 118 (22), 91(24), 77 (11), 68 (92), 57 (88)

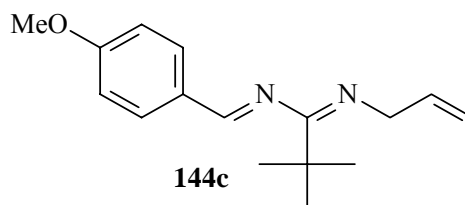
C₁₆H₂₂N₂ (242.3)

berechnet C 79.29 H 9.15 N 11.56

gefunden C 79.56 H 9.01 N 11.33

F.2.3.4 1-(4-Methoxyphenyl)-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **144c**

Wie unter **F.2.3.1** beschrieben werden 7.98 g (0.05 mol) Imidoylchlorid **143a** und 10.35 g (0.05 mol) Silylimin **141c** miteinander zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt kann durch Kugelrohrdestillation bei 105° C/ 3*10⁻³ mbar als orange Kristalle erhalten werden.



Ausbeute: 3.85 g (28 %), oranger Feststoff

Smp. : 32° C

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3.81 (m, 2H, ³J= 4.05 Hz, ⁴J= 1.91 Hz, N-CH₂), 3.88 (s, 3H, OCH₃) 5.05 (ddt, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 10.50 Hz, ⁴J= 1.91 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.15 (ddt, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 17.17 Hz, ⁴J= 1.90 Hz, CH=CH_{2trans}), 5.97 (ddt, 1H, ³J= 4.05 Hz, ³J= 10.50 Hz, ³J= 17.71 Hz, CH=CH₂), 6.98 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.75 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.92 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 27.9 (C(CH₃)₃), 38.2 (C(CH₃), 51.1 (N-CH₂), 55.1 (PhOCH₃), 114.1 (CH=CH₂), 127.9 (C_{ipso}), 128.2, 129.9, (C_{arom.}), 133.6 (CH=CH₂), 137.6 (C_{arom.}), 158.0 (CH=N), 162.5 (C_{ipso}), 174.3 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3078 cm⁻¹ (w, CH_{arom.},olef.), 3049 (m, CH_{arom.},olef.), 3008 (m, CH_{arom.},olef.), 2966 (s, CH_{aliph.}), 2925 (s, CH_{aliph.}), 2990 (m, CH_{aliph.}), 2867 (m, CH_{aliph.}), 1637 (vs, C=N), 1573 (m, C=N), 1492 (s), 1433 (m), 1396 (m) 1330 (m), 1315 (w), 1215 (m), 1109 (s), 1014 (w), 929 (s), 894 (m), 864 (w), 808 (s), 717 (w), 636 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 258 (4) [M^+], 257 (5) [$M^+ - H$], 213 (2) [$M^+ - CH_3$], 206 (8), 171 (10), 145 (5), 124 (20), 118 (10), 91(100), 68 (27), 57 (32), 41 (38)

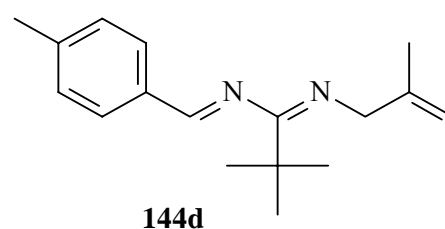
C₁₆H₂₂N₂O (258.3)

berechnet C 74.38 H 8.58 N 10.84

gefunden C 74.81 H 8.51 N 10.77

F.2.3.5 1-(4-Methylphenyl)-3-*tert*-butyl-6-methyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **144d**

Zur Darstellung des 2,4-Diaza-heptatriens werden 1.50 g (0.087 mol) Imidoylchlorid **143c** und 1.66 g (0.087 mol) Silylimin **141b** unter Cäsiumfluoridkatalyse in Chloroform zusammen gegeben. Nach 48 Stunden rühren erhält man das Rohprodukt. Das 2,4-Diaza-heptatrien **144d** konnte nach Aufreinigung nur in 70% GC-Reinheit erhalten werden.



Ausbeute: 1.10 g (70% GC-Reinheit)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.55 (s, 3H, CH₂CCH₃), 2.16 (s, 3H, PhCH₃), 3.5 (d, 2H, ²J = 5.72 Hz, N-CH₂), 4.65 (d, 2H, ²J = 1.91 Hz, CH=CH₂), 7.05-7.77 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.51 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 20.4 (CH₂=CCH₃), 21.4 (PhCH₃), 27.7 (C(CH₃)₃), 37.3 (C(CH₃)₃), 44.3 (N-CH₂), 109.5 (CH=CH₂), 127-131 (C_{arom.}), 133.7 (CCH₃=CH₂) 159.2 (CH=N), 143.3 (C_{ipso}), 177.4 (N-C=N)

MS (70 eV): m/z (%) = 256 (13) [M^+], 199 (35) [$M^+ - tBu$], 57 (65) (*t*Bu)

F.2.3.6 Versuch der Synthese von 1-(4-Methylphenyl)-3-*tert*-butyl-7-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **144e**

Entsprechend der Vorschrift **F.2.3.1** werden 1.0 g (0.005 mol) Silylimin **141b** und 1.32 g (0.005 mol) Imidoylchlorid **143b** unter Cäsiumfluoridkatalyse in 20 ml Chloroform umgesetzt. Da bei Raumtemperatur keine Umsetzung stattfindet wird die Lösung zwei

Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Kugelrohrdestillation konnte kein Produkt isoliert werden. Das Gaschromatogramm zeigt statt dessen eine Zersetzung der Ausgangsmaterialien an.

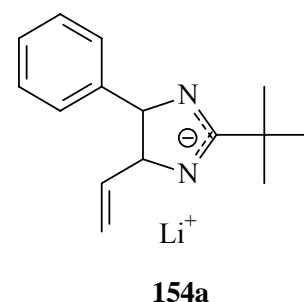
F.2.4 Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene 144 a,b,c und Umsetzung mit Elektrophilen

F.2.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Erzeugung und Umsetzung der deprotonierten 2,4-Diaza-heptatriene bedient man sich der Spritzen und Septentechnik^[99]. In einem mehrfach ausgeheiztem und mit Schutzgas (Argon) befülltem 100 ml Schlenk Kolben löst man 1.1 Äquivalente Diisopropylamin in 30 ml über Kalium getrocknetem Tetrahydrofuran (THF) und kühlt auf unter -40°C ab. Zu der kalten Lösung tropft man 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M in *n*-Hexan) lässt 30 Minuten rühren und taut dann kurz auf, um die vollständige Bildung des Lithiumdiisopropylamids (LDA) zu garantieren. Nach Abkühlen der Lösung auf -78°C tropft man 1 Äquivalent eines 2,4-Diaza-heptatriens, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, langsam (15 Minuten) unter starkem Rühren zu der Reaktionsmischung, die sich daraufhin je nach Substitutionsmuster des Ausgangsmaterials orange-rot bis violett verfärbt. Man belässt die Lösung ca. 30-45 Minuten bei -78°C und taut dann auf Raumtemperatur auf, um anschließend das Reaktionsgemisch weitere 2,5-3 Stunden rühren zu lassen. In einigen Fällen wurde die Reaktionslösung auf 40°C erwärmt, um die Ausbeute an cyclisiertem Produkt zu steigern. Danach kühlt man erneut auf -40°C ab und tropft ein Elektrophil über einen Zeitraum von 20 Minuten zu. Man rührt 16 Stunden und arbeitet die nun entfärbte Reaktionslösung wässrig auf. Dazu verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 70 ml Diethylether, schüttelt 3 mal mit Wasser aus, extrahiert die wässrige Phase wiederum 3 mal mit je 20 ml Diethylether, vereinigt die organischen Phasen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether (PE)/Essigester (EE) = 20:1; 10:1; 5:1) gereinigt.

F.2.4.2 Deprotonierung des 1-Phenyl-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens

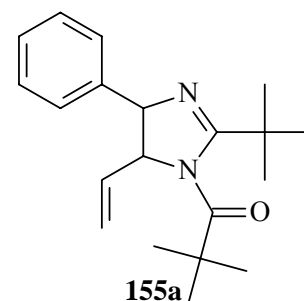
Wie in der allgemeinen Arbeitvorschrift **F.2.4.1** beschrieben setzt man 450 mg (1.9 mmol) 2,4-Diaza-heptatrien **144a**, gelöst in 10 ml THF, mit 1.1 Äquivalenten LDA (210 mg, 2.1 mmol) Diisopropylamin und 1.3 ml *n*-Butyllithiumlösung (1.6 M) um und erhält das lithiierte 4-Phenyl-2-*tert*-butyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazolylanion **154a**.



F.2.4.3 Umsetzung von **154a** mit Pivalinsäurechlorid

1-Pivaloyl-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol **155a**

Analog zu **F.2.4.1** werden zur Anionenlösung von **154a** 250 mg (4 mmol) Pivalinsäurechlorid zugegeben. Die danach entfärbte Reaktionslösung wird nach 16 Stunden wässrig aufgearbeitet und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Petrolether/ Essigester 8:1) gereinigt. Es konnte das pivaloylsubstituierte 4,5-Dihydroimidazol **155a** isoliert werden. Das Gaschromatogramm von **155a** gibt eine Reinheit von 100 % für das Produkt an.



Ausbeute: 140 mg, farbloses Öl (22 %)

R_f (DC) = 0.42 (PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.41 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.73 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.95 (m, 1H, $^3J = 8.17$ Hz, N-CH), 5.28 (dd, 1H, $^2J = 1.98$ Hz, $^3J = 10.08$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$), 5.40 (m, 1H, $^3J = 10.07$ Hz, $^3J = 17.05$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.51 (d, 1H, $^3J = 8.17$ Hz, PhCH), 5.60 (dd, 1H, $^2J = 1.98$ Hz, $^3J = 17.05$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$), 7.28 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.45-7.72 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 29.32, 30.24 (CH_3) 37.10, 41.83 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.50 (PhCH), 74.96 (NCH), 118.50 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.22, 127.94, 128.73, 135.75 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.80 (C_{ipso}), 176.01, 182.91 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3089 cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3064 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 2966 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2931 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2873 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1735 (m), 1670 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1641 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1625 (s), 1481 (s), 1456 (m), 1398 (m), 1363 (s), 1301 (s), 1257 (m), 1203 (w), 1174 (s), 1136 (s), 1109 (m), 1083 (w), 1012 (m), 937 (s), 810 (w), 752 (m), 730 (m), 700 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 312 (4) [M^+], 272 (1) [M^+-2CH_3], 255 (1) [M^+-3CH_3], 227 (8) [$M^+-COtBu$], 173 (18), 145 (5), 123 (100) [$M^+-Ph,-COtBu,-CH=CH_2$], 91(10) [$PhCH_2^+$], 67 (24), 57 (55) [tBu^+]

C₂₀H₂₈N₂O (312.4 g/mol):

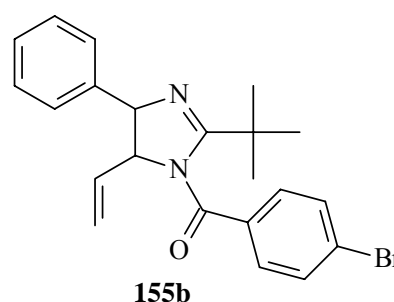
berechnet 312.220

gefunden 312.225 (Hochauflösende MS)

F.2.4.4 Deprotonierung von **144a** und Umsetzung mit 4-Brombenzoylchlorid

1-(4-Brombenzoyl)-2-*tert*-butyl-4-phenyl-5-vinyl-dihydroimidazol **155b**

Genau wie unter **F.2.4.1** beschrieben werden 435 mg (1.9 mmol) 2,4-Diaza-heptatrien **144a** mit 1.1 Äquivalenten LDA umgesetzt und anschließend das gebildete **154a** mit 440 mg (3.8 mmol) 4-Brombenzoylchlorid abgefangen. Nach wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EE 10:1) konnte das Dihydroimidazol **155b** erhalten werden.



Ausbeute: 75 mg, gelbes Öl (10 %)

R_F (DC) = 0.22 (PE/EE 10:1)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.76 (m, 1H, N-CH), 4.85 (d, 1H, ³J = 8.40 Hz, PhCH), 4.98 (dd, 1H, ²J = 2.00 Hz, ³J = 10.00 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.18 (m, 1H, ³J = 10.00 Hz, ³J = 17.01 Hz, CH=CH₂), 5.26 (dd, 1H, ²J = 2.00 Hz, ³J = 17.01 Hz, CH=CH_{2trans}), 6.90 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.14 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.19 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.28-7.36 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.52 (m, 1H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 29.66 (CH₃), 36.52 (C(CH₃)₃), 69.42 (PhCH), 72.89 (NCH), 118.30 (CH=CH₂), 122.73 (C_{ipso}), 126.01 (C_{ipso}), 126.96, 127.32, 128.03, 128.68, 129.43, 131.26, 131.65, (C_{arom.}, CH=CH₂), 134.51 (C_{ipso}), 134.70 (C_{arom.}), 137.80 (C_{ipso}), 169.87, 172.20 (C=O, C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3087 cm⁻¹ (w, CH_{arom.}, olef.), 3066 (m, CH_{arom.}, olef.), 2966 (s, CH_{aliph.}), 2931 (s, CH_{aliph.}), 2871 (s, CH_{aliph.}), 1720 (s), 1683 (vs, C=O), 1635 (s, C=N), 1591 (m), 1485 (m), 1456 (m), 1394 (m), 1340 (s), 1259 (m), 1136 (s), 1109 (m), 1070 (m), 1035 (w), 1012 (m), 999 (m), 914 (m), 889 (m), 833 (m), 752 (m), 732 (w), 702 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 413 (4) [$M^+(\text{}^{81}\text{Br})$], 411 (5) [$M^+(\text{}^{79}\text{Br})$], 409 (5), 241 (5), 182 (100) [$M^+ - \text{PhBr}, -\text{CH}_3$], 156 (15), 123 (18), 57 (55) [$t\text{Bu}^+$]

C₂₂H₂₃BrN₂O 412 (g/mol):

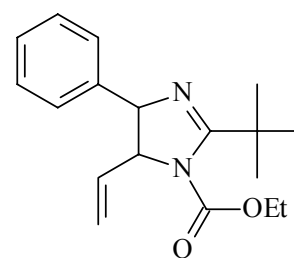
berechnet 411.1072 // 413.1054

gefunden 411.1051 // 413.1061 (Hochauflösende MS)

F.2.4.5 Deprotonierung von 144a und Umsetzung mit Chlorameisensäureethylester

1-Carbethoxy-2-tert-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol 156a

Der allgemeinen Arbeitsvorschrift **F.2.4.1** folgend setzt man 435 mg (1.9 mmol) des in 10 ml trockenem THF gelösten 2,4-Diazaheptatriens **144a** mit 1.1 Äquivalenten LDA (212 mg Diisopropylamin, 1.3 ml *n*-BuLi (1,6 M)) in 30 ml THF um. Man versetzt die Lösung mit 218 mg (3.8 mmol) Chlorameisensäureethylester. Nach Aufarbeitung kann das Produkt



156a

156a durch Säulenchromatographie (PE/EE 9:1) isoliert werden. Das Gaschromatogramm zeigt eine 97 %ige Reinheit von **156a** und 3 % einer höhersiedenden Verunreinigung.

Ausbeute: 199 mg (34 %), gelbes Öl

R_f (DC): 0.15 (PE/EE 10:1)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (m, 3H, CH₃) 1.50 (s, 9H, C(CH₃)₃), 4.13 (m, 2H, CH₂CH₃) 4.72 (m, 1H, ³J = 9.96 Hz, N-CH), 4.98 (dd, 1H, ²J = 1.90 Hz, ³J = 10.68 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.22-5.26 (m, 2H, ²J = 1.90 Hz, CH=CH₂ und CH=CH_{2trans}), 5.30 (d, 1H, ³J = 9.96 Hz, PhCH), 6.95 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.10-7.25 (m, 3H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 13.93 (CH₃), 28.24 (CH₃) 36.34 (C(CH₃)₃), 61.81 (OCH₂), 67.37 (PhCH), 70.23 (NCH), 117.62 (CH=CH₂), 126.80, 127.37, 128.19, 128.98, 129.73, (C_{arom.}), 138.34 (CH=CH₂) 139.26 (C_{ipso}), 151.54 (N-C=N), 167.21 (COOEt)

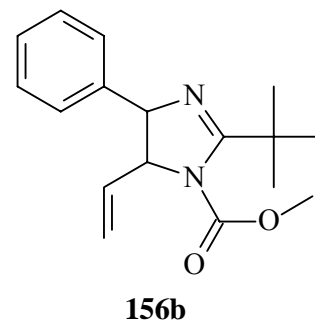
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w, CH_{arom.},olef.), 3016 (m, CH_{arom.},olef.), 2979 (s, CH_{aliph.}), 2925 (s, CH_{aliph.}), 2869 (s, CH_{aliph.}), 1724 (vs, C=O), 1614 (vs, C=N), 1573 (s), 1548 (s), 1514 (m), 1448 (s), 1371 (s), 1321 (s), 1255 (s) 1174 (m), 1114 (m), 1105 (m), 1066 (s), 1020 (m), 970 (m), 927 (m), 879 (m), 816 (m), 798 (s), 777 (m), 736 (w), 692 (m), 659 (w)

GC-MS (70 eV): m/z (%) = 300 (4) [M^+], 285 (5) [M^+-CH_3], 213 (2) [M^+-3CH_3], 172 (2), 144 (3), 123 (100) [$M^+-Ph,-COOEt,-CH=CH_2$], 108 (15) 91(8) [$PhCH_2^+$], 67 (65), 57 (20) [$t-Bu^+$]

F.2.4.6 Deprotonierung von 144a und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester

1-Carbomethoxy-2-tert-butyl-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol 156b

Das 2,4-Diaza-heptatrienylanion wird aus der Ausgangssubstanz **144a** 0.435 g (1.9 mmol), wie in **F.2.4.1** beschrieben, mit LDA als Base generiert. Dieses wird mit 360 mg (3.8 mmol) Chlorameisensäuremethylester zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösung wird nicht wässrig aufgearbeitet, sondern mit 300 ml Petrolether versetzt. Nach 30 Minuten wird ausgefallenes Salz abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Kugelrohr-



destillation bei $8 \cdot 10^{-3}$ mbar/90° C erhält man **156b** als ein gelbes Öl. Das Gaschromatogramm zeigt eine 98 %ige Reinheit von **156b** und 2 % an Verunreinigungen.

Ausbeute: 150 mg (28 %), gelbes Öl

1H NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.45 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 3.50 (s, 3H, OCH_3), 4.63 (m, 1H, $^3J = 9.78$ Hz, $^4J = 4.05$ Hz, N-CH), 4.90 (m, 1H, $^2J = 1.92$ Hz, $^4J = 4.05$ Hz, $CH=CH_{2cis}$), 5.10-5.18 (m, 2H, $^2J = 1.92$ Hz, $CH=CH_2$ und $CH=CH_{2trans}$), 5.22 (d, 1H, $^3J = 9.78$ Hz, PhCH), 7.03 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 7.20-7.33 (m, 3H, $CH_{arom.}$)

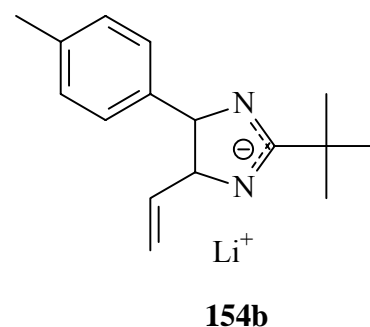
^{13}C NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.32 ($C(CH_3)_3$), 36.30 ($C(CH_3)_3$), 53.20 (OCH_3), 67.83 (PhCH), 70.66 (NCH), 117.92 ($CH=CH_2$), 127.24, 127.76, 128.57, 129.37 ($C_{arom.}$), 135.84 ($CH=CH_2$) 139.26 (C_{ipso}), 151.54 ($COOMe$), 167.35 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059 cm^{-1} (w, $CH_{arom.}, olef.$), 3032 (m, $CH_{arom.}, olef.$), 2993 (vs, $CH_{aliph.}$), 2933 (s, $CH_{aliph.}$), 2881 (m, $CH_{aliph.}$), 1736 (vs, C=O), 1624 (vs, C=N), 1551 (m), 1499 (m), 1459 (s), 1380 (s), 1320 (vs), 1262 (s) 1183 (m), 1110 (m), 1071 (m), 1012 (m), 933 (w), 880 (w), 775 (m), 702 (m), 669 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 286 (2) [M^+], 271 (2) [M^+-CH_3], 228 (9) [$M^+-COOCH_2$], 213 (25) [$M^+-COOCH_2,-CH_3$], 173 (18), 123 (100) [$M^+-Ph,-COOMe,-CH=CH_2$], 108 (6), 91(12) [$PhCH_2^+$], 67 (50), 57 (34) [tBu^+]

F.2.4.7 Deprotonierung des 1-(4-Methylphenyl)-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens **144b**

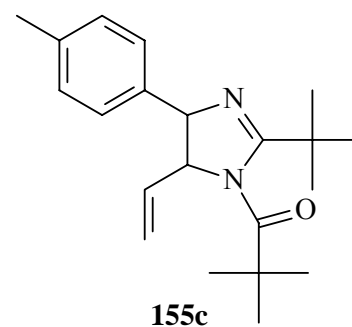
Wie in der Arbeitsvorschrift **F.2.4.1** beschrieben löst man die Ausgangssubstanz **144b** 245 mg (1 mmol) in THF und tropft die Lösung zu einer Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA (112 mg Diisopropylamin, 0.63 ml *n*-BuLi (1.6 M)) in 30 ml THF bei $-78^\circ C$. Nach erwärmen auf Raumtemperatur erhält man das lithiierte Dihydroimidazolyanion **154b**. Im Weiteren wird die rote Reaktionslösung mit verschiedenen Elektrophilen versetzt (2 oder mehr Äquivalente), und die entstandenen 4,5-Dihydroimidazole werden säulenchromatographisch (PE/EE 10:1, 5:1, 3:1) isoliert.



F.2.4.8 Deprotonierung von **8b** und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid

1-Pivaloyl-2-*tert*-butyl-4-(4-methylphenyl)-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol **155c**

Man löst 242 mg (1.0 mmol) des 2,4-Diaza-heptatriens **144b** in 10 ml THF und tropft die Lösung zu 1.1 Äquivalenten LDA bei $-78^\circ C$. Nach einiger Zeit erhält man eine rotgefärbte Lösung, was als Hinweis für die Bildung eines delokalisierten 2,4-Diaza-heptatrienylanions genommen werden kann. Entsprechend der Vorschrift **F.2.4.1** fängt man das Anion mit 240 mg (2.0 mmol) Pivalinsäurechlorid als Elektrophil ab. Das Rohprodukt wird



mittels Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) gereinigt, und man erhält das Dihydroimidazol **155c** als Produkt. Das Gaschromatogramm zeigt eine Reinheit von 100 % der Verbindung an.

Ausbeute: 65 mg (20 %), farbloses Öl

R_f (DC): 0.22 (PE/EE 10:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.16 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.46 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.33 (s, 3H, CH_3), 4.69 (dd, 1H, ^3J = 16.10 Hz, ^4J = 8.20 Hz, N-CH), 5.04 (dd, 1H, ^2J = 1.98 Hz, ^3J =10.08 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$), 5.16 (m, 1H, ^3J = 10.07 Hz, ^3J = 17.05 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.20 (d, 1H, ^3J = 8.20 Hz, PhCH), 5.28 (dd, 1H, ^2J = 1.99 Hz, ^3J = 17.05 Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$), 6.94 (d, 2H, ^4J = 8.09 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.12 (d, 2H, ^4J = 8.09 Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 29.36, 30.29 (CH_3), 37.12, 41.84 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.52 (PhCH), 74.95 (NCH), 118.58 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.29, 127.96, 128.71, 135.71 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.80 (C_{ipso}), 176.02, 182.91 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$)

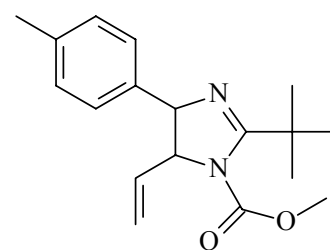
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3060 (sh, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 2962 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2927 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2871 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1735(m), 1670 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1627 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1577 (m), 1514 (m), 1481 (s), 1463 (m), 1398 (m), 1365 (m), 1301 (s), 1203 (s), 1174 (s), 1136 (s), 1112 (m), 1062 (s), 1012 (m), 993 (m), 937 (m), 860 (m), 825 (m), 798 (w), 771 (w), 721(w), 688 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 326 (4) [M^+], 272 (1) [M^+-2CH_3], 255 (1) [M^+-3CH_3], 227 (8) [$\text{M}^+-\text{C}=\text{O}t\text{Bu}$], 173 (18), 145 (5), 123 (100) [$\text{M}^+-\text{Ph}, -\text{CO}t\text{Bu}, -\text{CH}=\text{CH}_2$], 91(10) [PhCH_2^+], 67 (24), 57 (55) [$t\text{-Bu}^+$]

F.2.4.9 Deprotonierung von **144b** und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester

1-Carbomethoxy-2-tert-butyl-4-(4-methylphenyl)-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol **156c**

Es wird verfahren wie in **F.2.4.1**, Man gibt 185 mg (0.8 mmol) **144b** zu einer Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA in 25 ml THF. Zu der Reaktionsmischung tropft man 146 mg (1.5 mmol) Chlorameisensäuremethylester und lässt die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Nach wäßriger Aufarbeitung wird das Dihydroimidazol **156c** durch



156c

Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) gereinigt. Das Gaschromatogramm zeigt eine Reinheit von 99 % des Produktes an.

Ausbeute: 80 mg (37 %), gelbes Öl

R_f (DC): 0.28 (PE/EE 10:1)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.47 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 3.55 (s, 3H, OCH₃), 4.65 (m, 1H, ³J= 8.34 Hz, N-CH), 4.90 (m, 1H, ²J= 0.96 Hz, ³J= 3.81 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.20-5.26 (m, 2H, ²J= 0.96 Hz, ³J= 3.81 Hz, CH=CH₂ und CH=CH_{2trans}), 5.25 (d, 1H, ³J=8.34 Hz, PhCH), 6.87 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.05 (m, 2H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 21.48 (CH₃), 28.56 (C(CH₃)₃), 36.35 (C(CH₃)₃), 53.22 (CH₃), 67.56 (PhCH), 70.91 (NCH), 118.00 (CH=CH₂), 127.13, 127.52, 129.34, 129.77 (C_{arom.}), 135.85 (CH=CH₂) 137.50 (C_{ipso}), 152.16 (C=N), 167.78 (COOMe)

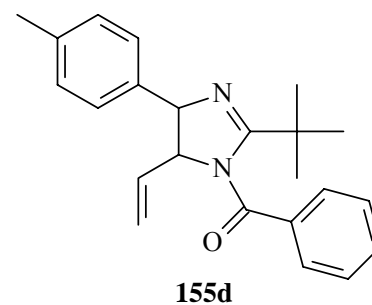
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058 cm⁻¹ (w, CH_{arom.},olef.), 3016 (m, CH_{arom.},olef.), 2979 (s, CHaliph.), 2955 (m, CHaliph.), 2925 (s, CHaliph.), 2869 (s, CHaliph.), 1724 (vs, C=O), 1614 (vs, C=N), 1573 (s), 1548 (s), 1514 (m), 1448 (s), 1371 (s), 1321 (s), 1255 (s) 1174 (m), 1114 (m), 1105 (m), 1066 (s), 1020 (m), 970 (m), 927 (m), 879 (m), 816 (m), 798 (s), 777 (m), 736 (w), 692 (m), 659 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 300 (10) [M⁺], 285 (5) [M⁺-CH₃], 227 (9) [M⁺-COOCH₂], 178 (8) [M⁺-COOCH₂,-CH₃], 173 (18), 123 (100) [M⁺-Ph,-COOMe,-CH=CH₂], 108 (6) 91(12) [PhCH₂⁺], 67 (40), 57 (45) [*t*-Bu⁺]

F.2.4.10 Deprotonierung von 144b und Umsetzung mit Benzoylchlorid

1-Benzoyl-2-*tert*-butyl-4-(4-methylphenyl)-5-vinyl-dihydroimidazol 155d

Analog der Vorschrift **F.2.4.1** deprotoniert man 242 mg (1.0 mmol) des 2,4-Diaza-heptatriens **144b** mit 1.1 Äquivalenten LDA (121 mg Diisopropylamin, 0.75 ml *n*-BuLi (1.6 M)) bei -78° C. Die Lösung wird auf Raumtemperatur auftauen gelassen und nach 3 Stunden erneut abgekühlt, um 280 mg (2.0 mmol) Benzoylchlorid als Elektrophil hinzu zu fügen. Nach wie oben beschriebener Aufarbeitung wird das Produkt **155d** mittels Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) erhalten. Das Produkt enthält geringe Mengen des *N*-Benzoyl-diisopropylamids als Verunreinigung.



Ausbeute: 55 mg (16 %), gelbes Öl

R_F (DC) = 0.33 (PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.52 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.28 (s, 3H, CH_3), 4.58 (dd, 1H, $^3J=13.41$ Hz, $^4J=6.68$ Hz, N-CH), 5.04 (m, 2H, $^3J=10.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.14 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.18 (d, 1H, $^3J=7.61$ Hz, PhCH), 7.06 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.42-7.50 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.70 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

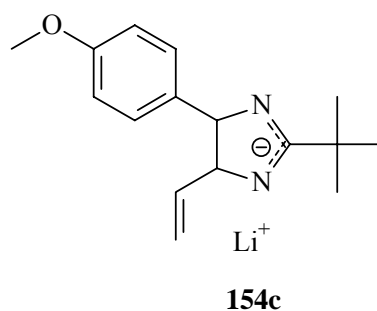
$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 21.13 (CH_3), 29.67 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.06 (N-CH), 72.20 (PhCH), 117.18 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.8 (C_{ipso}), 127.63, 128.12, 128.21, 128.82, 131.71, 134.01 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.51 (C_{ipso}), 135.65 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.90 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.80, 170.94 (C_{ipso}), 173.52, 179.87 (C=O, C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081 cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 2965 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2925 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2875 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2837 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1660 (vs, C=O), 1614 (s, C=N), 1581 (m), 1510 (vs), 1469 (s), 1455 (s), 1389 (m), 1360 (s), 1305 (vs), 1260 (vs), 1176 (vs), 1128 (s), 1110 (m), 1035 (s), 995 (m), 928 (m), 870 (m), 816 (m), 772 (m), 685 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 346 (5) [M^+], 409 (5), 341 (1), 241 (5), 182 (100) [M^+ -PhBr, - CH_3], 156 (15), 123 (18), 57 (55) [$t\text{Bu}^+$]

F.2.4.11 Deprotonierung des (4-Methoxyphenyl)-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriens **144c** und Umsetzung mit Elektrophilen

Wie in der Vorschrift **F.2.4.1** ausgeführt löst man 258 mg (1.0 mmol) 2,4-Diaza-heptatrien **144c** in wenigen Millilitern THF und tropft dieses zu einer -78°C kalten Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA (0.117 g Diisopropylamin, 0.63 ml *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan)). Die rot-orange Lösung des (4-Methoxyphenyl)-3-*tert*-butyl-2,4-

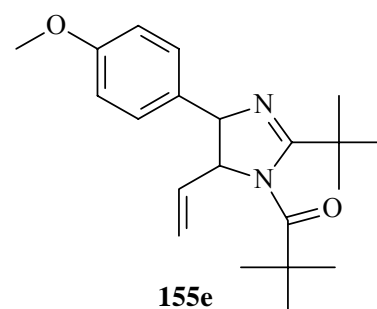


diaza-1,3,6-heptatrienyl-anions wird auf Raumtemperatur erwärmt und es entsteht **154c**. Die Lösung entfärbt sich nach Zugabe verschiedener Elektrophile (2 Äquivalente). Es werden nach wässriger Aufarbeitung die 4,5-Dihydroimidazole durch Säulenchromatographie isoliert.

F.2.4.12 Deprotonierung von 144c und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid

1-Pivaloyl-2-tert-butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol 155e

Nachdem LDA *in situ* aus Diisopropylamin 117 mg (1.1 mmol) und *n*-Butyllithium 0.63 ml (1.6 M) in 25 ml THF generiert wurde, gibt man das 2,4-Diaza-heptatrien **144c** 258 mg (1.0 mmol) zu der LDA-Lösung. Zu der Anionenlösung gibt man 240 mg (2 mmol) Pivalinsäurechlorid. Nach Aufarbeitung kann das Produkt **155e** durch Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) isoliert werden. Das Gaschromatogramm zeigt eine Reinheit von 100 % des Produktes an.



Ausbeute: 91 mg (26 %), gelbes Öl

R_f (DC): 0.08 (PE/EE 10:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 4.68 (dd, 1H, $^3J = 15.94$ Hz, $^3J = 7.69$ Hz, N-CH), 5.05 (dd, 1H, $^2J = 1.99$ Hz, $^3J = 10.10$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$), 5.14-5.20 (m, 1H, $^3J = 10.03$ Hz, $^3J = 17.01$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.18 (d, 1H, $^3J = 7.69$ Hz, PhCH), 5.28 (dd, 1H, $^2J = 1.99$ Hz, $^3J = 17.01$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$), 6.75 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.00 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 29.36, 30.06 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.11, 41.86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 55.58 (OCH_3), 66.10 (NCH), 75.06 (PhCH), 114.15 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 118.48 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 128.38 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.87 (C_{ipso}), 135.92 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.80 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 159.38 (C_{ipso}), 176.02, 182.91 (C=O, C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3078$ cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 2960 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2929 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2871 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2837 (m), 1733 (m), 1668 (vs, C=O), 1614 (s, C=N), 1585 (m), 1514 (vs), 1479 (s), 1463 (s), 1396 (s), 1363 (s), 1303 (s), 1249 (vs), 1172 (s), 1136 (s), 1112 (m), 1035 (s), 1012 (m), 991 (m), 923 (m), 860 (m), 815 (m), 777 (m), 690 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 342 (4) [M^+], 257 (15) [$\text{M}^+ - \text{CO}t\text{Bu}$], 203 (42), 174 (8), 159 (5), 123 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{CO}t\text{Bu} - \text{CH}=\text{CH}_2$], 108 (14), 91(10) [PhCH_2^+], 67 (85) [$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^+$], 57 (96) [$t\text{Bu}^+$]

$C_{21}H_{30}N_2O_2$ (342.3g/mol):

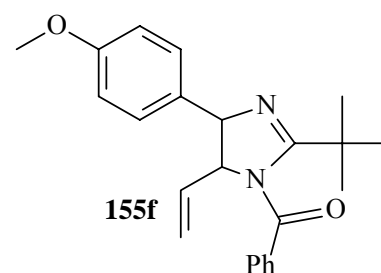
berechnet 342,238

gefunden 342,236 (Hochauflösende MS)

F.2.4.13 Deprotonierung von 144c und Umsetzung mit Benzoylchlorid

1-Benzoyl-2-*tert*-butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol 155f

Das 2,4-Diaza-heptatrien **144c** 258 mg (1.0 mmol) wird analog der Vorschrift **F.2.4.1** mit LDA bei -78°C deprotoniert und nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur mit 280 mg (2.0 mmol) Benzoylchlorid zur Reaktion gebracht. Das Benzoyl-substituierte 4,5-Dihydroimidazol **155f** wurde durch Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) erhalten.



Ausbeute: 55 mg (16 %), gelbes Öl

R_F (DC) = 0.33 (PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.54 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.78 (s, 3H, OCH_3), 4.58 (dd, 1H, $^3J=13.43$ Hz, $^3J=7.46$ Hz, N-CH), 5.65 (m, 2H, $^3J=10.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.14 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.18 (d, 1H, $^3J=7.46$ Hz, PhCH), 7.06 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.42-7.50 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.70 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 21.13 (CH_3), 29.67 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 36.71 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.06 (N-CH), 72.20 (PhCH), 117.18 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.8 (C_{ipso}), 127.63, 128.12, 128.21, 128.82, 131.71, 134.01 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.51 (C_{ipso}), 135.65 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 136.90 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.80, 170.94 (C_{ipso}), 173.52, 179.87 (C=O, C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3084 cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3057 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3029 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2974 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2912 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2891 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2878 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1659 (vs, C=O), 1632 (vs, C=N), 1595 (w), 1520 (w), 1453 (m), 1363 (m), 1176 (s), 1136 (m), 1035 (w), 998 (m), 930 (m), 910 (m), 870 (m), 816 (m), 751 (m), 730 (m), 689 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 362 (2) [M^+], 258 (25) [$\text{M}^+ - \text{PhCO}$], 203 (75), 162 (10), 148 (28), 123 (100) [$\text{M}^+ - \text{PhCO}, -\text{PhOMe}, -\text{CH}=\text{CH}_2$], 105 (95) [PhCO^+], 77 (58), 65 (56), 57 (59) [$t\text{Bu}^+$]

$C_{23}H_{26}N_2O_2$ (346.4 g/mol):

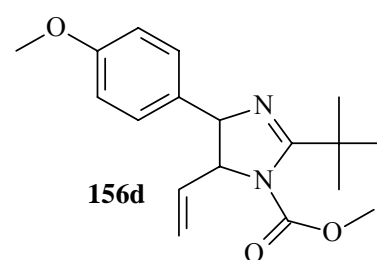
berechnet C 76.21 H 7.23 N 7.73

gefunden C 76.13 H 6.96 N 7.72

F.2.4.14 Deprotonierung von **144c** und Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester

1-Carbmethoxy-2-*tert*-butyl-4-(4-methoxyphenyl)-5-vinyl-3,4-dihydroimidazol **156d**

Analog zu **F.2.4.1** gibt man 258 mg (1.0 mmol) **144c** zu einer Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA in 30 ml THF bei -78°C . Das entstandene 2,4-Diaza-heptatrienylanion wird mit 0.146g (2 mmol) Chlorameisensäuremethylester zur Reaktion gebracht. Das Produkt **156d** erhält man nach Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) als gelbes Öl.



Ausbeute: 45 mg (14 %), gelbes Öl

R_f (DC): 0.21 (PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.44 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.52 (s, 3H, OCH_3), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 4.58 (m, 1H, $^3\text{J} = 8.34\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 7.72\text{ Hz}$, N-CH), 4.92 (m, 1H, $^2\text{J} = 1.92\text{ Hz}$, $^4\text{J} = 3.81\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$), 5.14-5.24 (m, 3H, $^2\text{J} = 1.92\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 3.81\text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$ und $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$, PhCH), 6.74 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.88 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 28.56 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.96 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 53.18 (OCH_3), 55.52 (OCH_3), 67.31 (PhCH), 70.91 (N-CH), 114.04 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 116.52 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.99, 129.12, 129.71, 132.82 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.56 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) 150.77 (C_{ipso}), 156.54 (N-C=N), 166.25 (COOMe)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081 cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$,olef.), 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$,olef.), 2965 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2925 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2875 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2837 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1760 (vs, C=O), 1614 (s, C=N), 1581 (m), 1510 (vs), 1469 (s), 1455 (s), 1389 (m), 1360 (s), 1305 (vs), 1260 (vs) 1176 (vs), 1128 (s), 1110 (m), 1035 (s), 995 (m), 928 (m), 870 (m), 816 (m), 772 (m), 685 (w)

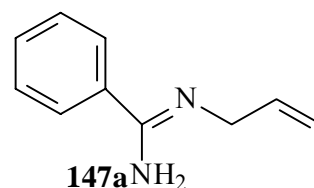
MS (70 eV): m/z (%) = 316 (3) [M^+], 301 (4) [M^+-CH_3], 274 (1) [$M^+-COOCH_2$], 226 (1), 202 (2), 174 (2), 159 (1), 123 (100) [$M^+-Ph,-COOMe,-CH=CH_2$], 108 (20), 91(2) [$PhCH_2^+$], 67 (99), 57 (34) [tBu^+], 41 (22)

F.2.5 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149

F.2.5.1 Synthese der Vorstufen

F.2.5.2 *N*-Allyl-benzamidin 147a

Entsprechend einer Vorschrift von *Oxley* und *Partridge* ^[100] vermischt man 5.70 g (0.1 mol) Allylamin und 10.30 g (0.1 mol) Benzonitril unter Eiskühlung in einem Rundkolben. Danach werden 13.33 g (0.1 mol) Aluminiumtrichlorid portionsweise über einen Zeitraum von 20 Minuten zu der Mischung gegeben,



die dabei erhärtet. Anschließend wird die Mischung 1.5 Stunden auf 150° C erhitzt. Die noch heiße Schmelze wird auf 250 ml Eiswasser (angesäuert mit 4 ml konz.HCl) gegossen. Zu dem Reaktionsgemisch werden einige Gramm Aktivkohle gegeben und es wird noch 16 Stunden gerührt. Die festen Rückstände werden abfiltriert und die Reaktionsmischung direkt in eine stark alkalische Lösung aus 40 g Natriumhydroxid in 250 ml Wasser gegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt über eine Mikrodestillation gereinigt.

Ausbeute: 8.50 g (53 %), farblose Flüssigkeit

Sdp.: 97° C/ 0.1 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 4.00 (m, 2H, N-CH₂), 5.18 (m, 1H, CH=CH_{cis}), 5.24 (m, 1H, CH=CH_{trans}), 5.48 (s, 2H, NH₂), 6.00 (m, 1H, CH=CH₂), 7.35-7.42 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.55-7.60 (m, 2H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 45.66 (N-CH₂), 116.41 (CH=CH₂), 126.45 (C_{arom.}), 129.01 (C_{arom.}), 130.36 (C_{arom.}), 135.31 (C_{arom.}), 138.24 (C_{arom.}), 163.54 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3313 (br, NH), 3224 (br, NH), 3060 (m, CH_{arom.}), 3028 (m, CH_{arom.}), 2952 (w, CH_{olef.}), 2914 (m, CH_{olef.}), 2805 (m), 1645 (s, C=N), 1600 (vs, C=N), 1571 (m), 1535

(CHolef.), 1488 (s), 1444 (m), 1369 (m), 1332 (m), 1290 (w), 1259 (w), 1195 (s), 1155 (m), 1074 (m), 1028 (m), 962 (m), 918 (m), 820 (m), 810 (sh), 779 (m), 700 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 160 (22) $[M^+]$, 159 (100) $[M^+-H]$, 145 (10) $[M^+-H,-CH_2]$, 104 (80) $(PhC=NH^+)$, 77 (55), 56 (48), 51 (44), 39 (40)

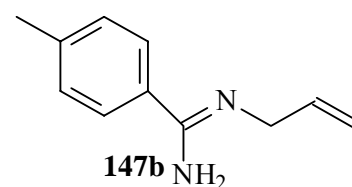
C₁₀H₁₂N₂ (160.3 g/mol)

berechnet C 74.97 H 7.55 N 17.48

gefunden C 74.75 H 7.62 N 18.00

F.2.5.3 N-Allyl-1-(4-methylphenyl)-amidin 147b

Nach einer Vorschrift von *K. Sato et al.*^[64] löst man 3.42 g (0.06 mol) Allylamin in 20 ml THF und kühlt die Lösung auf -40° C ab. Zu der Lösung tropft man 37.7 ml *n*-Butyllithium (1.6 m in *n*-Hexan). Nach vollständiger Metallierung des



Amins gibt man 7.02 g (0.06 mol) 4-Methylbenzonnitril zu der Reaktionsmischung. Nach wäßriger Aufarbeitung und ausschütteln mit Ether, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt abdestilliert.

Ausbeute: 7.42 g (74 %), farblose Flüssigkeit

Sdp.: 105° C/ 0.1 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H, PhCH₃), 3.95 (m, 2H, N-CH₂), 5.15 (m, 1H, CH=CH₂_{cis}), 5.28 (m, 1H, CH=CH₂_{trans}), 5.98 (m, 1H, CH=CH₂), 7.17 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.46 (m, 2H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 21.58 (PhCH₃), 45.53 (N-CH₂), 116.20 (CH=CH₂), 126.32 (C_{arom.}), 129.60 (C_{arom.}), 135.42 (C_{arom.}), 140.43 (C_{arom.}), 163.54 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3315 (br, NH), 3217 (br, NH), 3076 (m, CH_{arom.}), 3029 (m, CH_{arom.}), 2979 (w, CHolef.), 2920 (m, Cholef.), 1645 (s, C=N), 1604 (vs, C=N), 1558 (m), 1539 (Cholef.), 1506 (s), 1369 (m), 1332 (m), 1288 (w), 1215 (w), 1186 (s), 1139 (m), 1020 (m), 993 (m), 916 (m), 829 (m), 810 (sh), 732 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 174 (22) [M^+], 159 (100) [M^+-1], 145 (10) [$M^+-1,-CH_2$], 104 (80) ($PhC=NH^+$), 77 (55), 56 (48), 51 (44), 39 (40)

C₁₁H₁₄N₂ (174.2 g/mol)

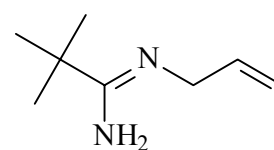
berechnet C 75.82 H 8.10 N 16.08

gefunden C 75.74 H 8.28 N 16.06

F.2.5.4 *N*-Allyl-1-*tert*-butyl-amidin **147c**

Analog der Vorschrift **F.2.5.2** werden 5.70 g (0.1 mol) Allylamin mit 8.30 g (0.1 mol) *tert*-Butylnitril und 13.33 g (0.1 mol)

Aluminiumtrichlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäurelösung und Freisetzung des Amidins durch Natronlauge



147c

wird die wäßrige Phase drei mal mit jeweils 30 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und getrocknet und im Vakuum entfernt. Das Produkt kann als in der Kälte kristallisierende farblose Flüssigkeit nach Destillation erhalten werden.

Ausbeute: 8.50 g (53 %), farblose Flüssigkeit

Sdp.: 97° C/ 0.1 mbar

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 9H, C(CH₃)₃) 3.80 (m, 2H, N-CH₂), 5.10 (m, 1H, CH=CH_{cis}), 5.18 (m, 1H, CH=CH_{trans}), 5.85 (m, 1H, CH=CH₂)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 28.37 (C(CH₃)₃), 37.10 (C(CH₃)₃), 44.23 (N-CH₂), 115.31 (CH=CH₂), 135.01 (CH=CH₂), 129.01 (C_{arom.}), 171.38 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3313 (br, NH), 3224 (br, NH), 2952 (w, CHolef.), 2914 (m, CHolef.), 2805 (m), 1645 (s, C=N), 1600 (vs, C=N), 1571 (m), 1535 (CHolef.), 1488 (s), 1444 (m), 1369 (m), 1332 (m), 1290 (w), 1259 (w), 1195 (s), 1155 (m), 1074 (m), 1028 (m), 962 (m), 918 (m), 820 (m), 810 (sh), 779 (m), 700 (s)

GC-MS (70 eV): m/z (%) = 141 (25) [M^+], 126 (25) [M^+-CH_3], 85 (30), 84 (29), 57 (100) [*t*-Bu], 41 (55)

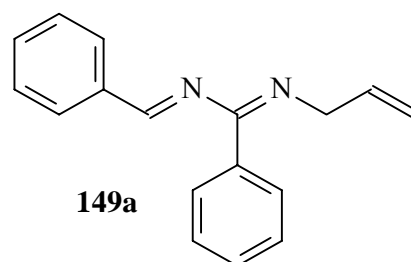
F.2.6 Synthese der 3-Phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatriene 149

F.2.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Entsprechend der Arbeitsweise von *P. Luthard*^[61] wird ein ausgeheizter Dreihalskolben mit Schutzgasansatz und Tropftrichter mit ein Äquivalent Amidin, 1 Äquivalent Aldehyd sowie 2 Äquivalenten Triethylamin in 30 ml absolutem Toluol befüllt. Unter Eiskühlung tropft man 0.6 Äquivalente Titan-tetrachlorid gelöst in 10 ml Toluol zu der Mischung, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Die Reaktionsmischung wird 14 Stunden rühren gelassen und anschließend der Niederschlag auf einer Glasfilterfritte (D3), die zu $\frac{3}{4}$ mit Celite gefüllt ist, abgesaugt. Ist das Filtrat noch trübe, so wird, eventuell mehrfach, durch drei Faltenfilter abermals filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt gegebenenfalls per Kugelrohrdestillation gereinigt.

F.2.6.2 1,3-Diphenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149a

Nach der allgemeinen Vorschrift **F.2.6.1** werden unter Argonatmosphäre 0.53 g (5 mmol) Benzaldehyd, 0.80 g Amidin **147a** (5 mmol) und 1.01 g Triethylamin (10 mmol) in 30 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 0.47 g (2.5 mmol) Titan-tetrachlorid, gelöst in 10 ml Toluol getropft. Nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation kann das 2,4-Diaza-heptatrien **149a** erhalten werden. Das Gaschromatogramm weist eine 95 %ige Reinheit der Verbindung **149a** aus.



Ausbeute: 0.45 g (36 %), gelbes Öl

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 4.05 (m, 2H, ³J= 1.67 Hz, ⁴J= 3.58 Hz, N-CH₂), 5.08 (ddt, 1H, ⁴J= 3.57 Hz, ³J= 10.25 Hz, ²J= 1.90 Hz, CH=CH_{cis}), 5.25 (ddt, 1H, ⁴J= 3.82 Hz, ³J= 17.17 Hz, ²J= 1.91 Hz, CH=CH_{trans}), 6.08 (ddt, 1H, ³J= 1.67 Hz, ³J= 10.25 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH₂), 7.1- 7.9 (m, 10H, CH_{arom.}), 8.21 (s, 1H, CH=N)

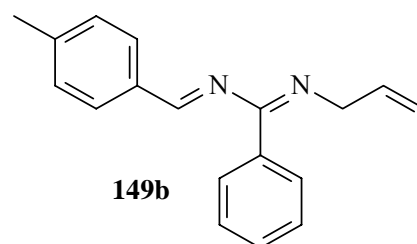
¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 52.10 (N-CH₂), 114.87 (CH=CH₂), 127.75, 128.12, 128.20, 128.93, 129.70, 130.28, 130.65, 132.36, 134.88, 135.83, 137.02 (C_{arom.}), 161.69 (C=N), 163.94 (C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3215 (w), 3098 (m), 3085 (m), 3039 (m), 2980 (s, CH_{arom.},olef.), 2933 (m), 293 (m, CH_{aliph.}), 2883 (s, CH_{aliph.}), 1637 (vs, C=N), 1591 (m), 1492 (m), 1459 (m), 1281 (w), 1143 (s), 998 (m), 933 (m), 887 (m), 762 (w), 735 (m), 702 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 248 (10) [M⁺], 247 (12) [M⁺-H], 233 (2) [M⁺-CH₃], 169 (5), 157 (48) [M⁺-Ph,-CH₂], 145 (8), 103 (40), 91 (100) (C₇H₈⁺), 77 (13), 65 (14), 39 (6)

F.2.6.3 1-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **149b**

Es werden wie unter **F.2.6.1** beschrieben 0.80 g (5 mmol) Amidin **147a** mit 0.60 g 4-Methyl-benzaldehyd und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin, sowie 0.47 g (2.5 mmol) Titan-tetrachlorid in 40 ml trockenem Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation erhält man **149b** als Produkt.



Ausbeute: 0.51 g (38 %), gelbes Öl

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H, CH₃) 4.05 (m, 2H, ³J= 1.67 Hz, ⁴J= 3.58 Hz, N-CH₂), 5.07 (ddt, 1H, ⁴J= 3.57 Hz, ³J= 10.25 Hz, ²J= 1.90 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.20 (ddt, 1H, ⁴J= 3.82 Hz, ³J= 17.17 Hz, ²J= 1.91 Hz, CH=CH_{2trans}), 6.08 (ddt, 1H, ³J= 1.67 Hz, ³J= 10.25 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH₂), 7.10-7.50 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.74-7.85 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.15 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 21.60 (CH₃), 52.16 (N-CH₂), 114.77 (CH=CH₂), 126.95, 128.04, 128.27, 128.57, 129.01, 129.65, 130.05, 130.59, 131.36, 134.88, 136.39, 137.51 (C_{arom.}), 161.90 (C=N), 164.50 (C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3265 (w), 3211 (w), 3070 (m), 3008 (s, CH_{arom.},olef.), 2956 (s), 2920 (s, CH_{aliph.}), 2839 (s, CH_{aliph.}), 1683 (m), 1637 (s, C=N), 1637 (s, C=N), 1600 (s), 1577 (s), 1463 (m), 1425 (m), 1307 (m), 1245 (s), 1164 (s), 1110 (m), 1078 (m), 1031 (s), 993 (m), 918 (m), 875 (w), 827 (s), 786 (w), 729 (m), 688 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (25) [M⁺], 261 (15) [M⁺-H], 247 (4) [M⁺-CH₃], 171 (15) [M⁺-Ph], 159 (76) [M⁺-Ph,-CH], 144 (65), 118 (68), 104 (100) (PhC=NH⁺), 91 (18), 77 (13), 65 (5), 41 (14)

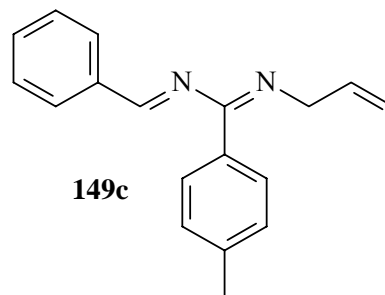
C₁₈H₁₈N₂ (262.3 g/mol):

berechnet C 82.41 H 6.92 N 10.68

gefunden C 82.59 H 6.90 N 10.51

F.2.6.4 1-Phenyl-3-(4-methylphenyl)-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **149c**

Entsprechend **F.2.6.1** werden 1.74 g (10 mmol) Amidin **147b** mit 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd, 2.02 g (20 mmol) Triethylamin (TEA) und 0.94 g (5 mmol) TiCl₄ in 40 ml Toluol umgesetzt. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation erhält man das 2,4-Diaza-heptatrien **149c** als gelbes Öl.



Ausbeute: 0.52 g (40 %), gelbes Öl

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H, CH₃) 4.04 (m, 2H, ³J= 1.67 Hz, ⁴J= 3.58 Hz, N-CH₂), 5.08 (ddt, 1H, ⁴J= 3.57 Hz, ³J= 10.25 Hz, ²J= 1.90 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.24 (ddt, 1H, ⁴J= 3.82 Hz, ³J= 17.17 Hz, ²J= 1.91 Hz, CH=CH_{2trans}), 6.07 (ddt, 1H, ³J= 1.67 Hz, ³J= 10.25 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH₂), 7.14-7.55 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.68-7.90 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.18 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 21.26 (CH₃), 52.03 (N-CH₂), 114.70 (CH=CH₂), 126.99, 128.00, 128.15, 128.49, 129.01, 129.65, 130.05, 130.59, 131.36, 134.88, 136.39, 137.51 (C_{arom.}), 161.45 (C=N), 163.92 (C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3265 (w), 3211 (w), 3070 (m), 3008 (s, CH_{arom.},olef.), 2956 (s), 2920 (s, CH_{aliph.}), 2839 (s, CH_{aliph.}), 1683 (m), 1637 (s, C=N), 1637 (s, C=N), 1600 (s), 1577 (s), 1463 (m), 1425 (m), 1307 (m), 1245 (s), 1164 (s), 1110 (m), 1078 (m), 1031 (s), 993 (m), 918 (m), 875 (w), 827 (s), 786 (w), 729 (m), 688 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (35) [M⁺], 261 (30) [M⁺-1], 171 (55) [M⁺-PhCH₃], 158 (6), 144 (15), 118 (62), 91 (100) [C₇H₇⁺], 77 (5), 65 (15), 39 (8)

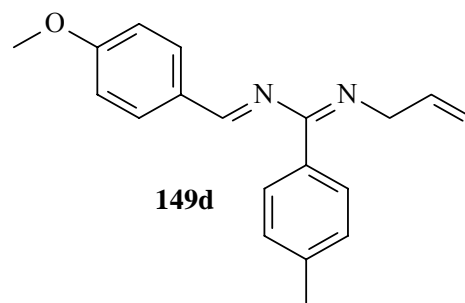
$C_{18}H_{18}N_2$ (262.3 g/mol)

berechnet C 82.41 H 6.92 N 10.68

gefunden C 81.77 H 6.75 N 10.36

F.2.6.5 1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien 149d

Es werden 0.86 g (5 mmol) Amidin **147b** mit 0.70 g (5 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd, 1.01 g (10 mmol) TEA und 0.57 g (2.8 mmol) Titan-tetrachlorid in 40 ml Toluol analog zu **F.2.6.1** miteinander zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Entfernen leichtflüchtiger Bestandteile durch Kugelrohrdestillation erhält man **149d** als orangefarbenes Öl. Die Verbindung ist mit geringen Mengen nicht umgesetzter Ausgangsmaterialien verunreinigt.



Nach Aufarbeitung und Entfernen leichtflüchtiger Bestandteile durch Kugelrohrdestillation erhält man **149d** als orangefarbenes Öl. Die Verbindung ist mit geringen Mengen nicht umgesetzter Ausgangsmaterialien verunreinigt.

Ausbeute: 0.61 g (42 %), oranges Öl

1H NMR (300.13 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.36 (s, 3H, CH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 4.04 (m, 2H, 3J = 1.68 Hz, 4J = 3.36 Hz, N- CH_2), 5.09 (m, 1H, 4J = 3.57 Hz, 3J = 10.26 Hz, 2J = 1.86 Hz, $CH=CH_{2cis}$), 5.22 (m, 1H, 4J = 3.82 Hz, 3J = 17.16 Hz, 2J = 1.87 Hz, $CH=CH_{2trans}$), 6.06 (ddt, 1H, 3J = 1.77 Hz, 3J = 10.26 Hz, 3J = 17.16 Hz, $CH=CH_2$), 7.00 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 7.14-7.28 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 7.71 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 7.83 (m, 2H, $CH_{arom.}$), 8.10 (s, 1H, $CH=N$)

^{13}C NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.26 (OCH_3), 52.03 (N- CH_2), 114.70 ($CH=CH_2$), 126.99, 128.00, 128.15, 128.49, 129.01, 129.65, 130.05, 130.59, 131.36, 134.88, 136.39, 137.51 ($C_{arom.}$), 161.45 (C=N), 163.92 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3211 (w), 3074 (m), 3006 (s, $CH_{arom.}, olef.$), 2956 (s), 2925 (s, $CH_{aliph.}$), 2839 (s, $CH_{aliph.}$), 1697 (m), 1637 (s, C=N), 1600 (s), 1577 (s), 1463 (m), 1425 (m), 1307 (m), 1245 (s), 1164 (s), 1110 (m), 1078 (m), 1031 (s), 993 (m), 918 (m), 875 (w), 827 (s), 786 (w), 729 (m), 688 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (35) [M^+], 261 (30) [M^+-1], 171 (55) [M^+-PhCH_3], 158 (6), 144 (15), 118 (62), 91 (100), 77 (5), 65 (15), 39 (8)

C₁₈H₁₈N₂O (278.3 g/mol):

berechnet C 77.67 H 6.52 N 10.06

gefunden C 77.06 H 6.66 N 9.91

F.2.6.6 1-Phenyl-3-*tert*-butyl-2,4-diaza-1,3,6-heptatrien **149e**

Analog zu **F.2.6.1** werden 0.70 g (5mmol) 1-*tert*-Butyl-*N*-allylamidin **147c** und 0.53 g (5 mmol) Benzaldehyd mit 1.01 g (10 mmol) TEA und 0.47 g (5mmol) Titan-tetrachlorid in 30 ml trockenem Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Entfernen leichtflüchtiger Bestandteile durch Kugelrohrdestillation (60° C/ 2*10⁻³ mbar) erhält man **149e** als gelbes Öl. Die analytischen Daten stimmen mit denen in **F.2.3.2** überein.

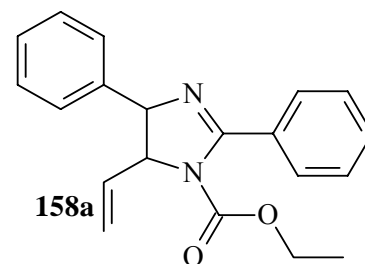
Ausbeute: 0.50 g (44 %)

F.2.7 Deprotonierung der 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriene **149a,b**

F.2.7.1 Deprotonierung des 2,4-Diaza-1,3,6-heptatriens **149a** und Umsetzung mit Cyanameisensäureethylester

1-Carbethoxy-2,4-diphenyl-5-vinyl-3,4-dihydroimidazol **158a**

Analog zur Vorschrift **F.2.4.1** werden 210 mg (2.1 mmol) Diisopropylamin mit 1.31 ml *n*-BuLi (1.6 M) in 25 ml THF bei -78° C umgesetzt. Nach kurzem Auftauen auf 0° C und erneutem Abkühlen auf -78° C werden 470 mg (1.9 mmol) 2,4-Diaza-heptatrien **149a**, gelöst in 10 ml THF, langsam zur Lösung getropft. Nach drei Stunden bei -78° C und



erwärmen auf 40° C für eine Stunde wird das entstandene Anion mit 320 mg (2.0 mmol) Cyanameisensäureethylester bei -40° C abgefangen. Das 4,5-Dihydroimidazol **158a** wird nach Säulenchromatographie (PE/EE 3:1) als Produkt erhalten. Das Gaschromatogramm weist eine Reinheit von 100% der Verbindung aus.

Ausbeute: 75 mg (12 %), gelbes Öl

R_f (DC): 0.5 (PE/EE 5:1)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (t, 3H, CH₃), 1.96 (s, 9H, C(CH₃)₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 4.18 (m, 2H, CH₂CH₃) 4.95 (m, 1H, ³J= 10.23 Hz, CH=CH_{2cis}), 5.03 (m, 1H, ³J= 9.16 Hz, N-CH), 5.13 (m, 1H, ³J= 16.99 Hz, CH=CH_{2trans}), 5.25 (m, 1H, ³J= 10.23 Hz, ³J= 16.99 Hz, CH=CH₂), 5.39 (d, 1H, ³J=9.16 Hz, PhCH), 7.00-7.10 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.31-7.40 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.61 (m, 1H, CH_{arom.})

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.11 (CH₃), 62.5 (CH₂), 65.9 (NCH), 72.0 (PhCH), 116.1 (CH=CH₂), 125-135 (C_{arom.}), 133.4 (CH=CH₂) 139.2 (C_{ipso}), 151.5 (COOEt), 167.5 (N-C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3081 cm⁻¹ (w, CH_{arom.},olef.), 3061 (m, CH_{arom.},olef.), 2965 (s, CH_{aliph.}), 2925 (s, CH_{aliph.}), 2875 (s, CH_{aliph.}), 2837 (m, CH_{aliph.}), 1660 (vs, C=O), 1614 (s, C=N), 1581 (m), 1510 (vs), 1469 (s), 1455 (s), 1389 (m), 1360 (s), 1305 (vs), 1260 (vs), 1176 (vs), 1128 (s), 1110 (m), 1035 (s), 995 (m), 928 (m), 870 (m), 816 (m), 772 (m), 685 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 320 (4) [M⁺], 315 (5) [M⁺-CH₃], 213 (2) [M⁺-3CH₃], 172 (2), 144 (3), 123 (100) [M⁺-Ph, -COOEt, -CH=CH₂], 108 (15) 91(8) [PhCH₂⁺], 67 (65), 57 (20) [*t*Bu⁺]

C₂₀H₂₀N₂O₂ (320.4)

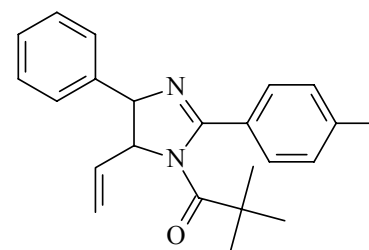
berechnet C 74.98 H 6.29 N 8.74

gefunden C 74.44 H 6.27 N 8.69

F.2.7.2 Deprotonierung von 149b und Umsetzung mit Pivalinsäurechlorid

1-Pivaloyl-3-(4-methylphenyl)-4-phenyl-5-vinyl-4,5-dihydroimidazol 158b

Es werden zu einer Lösung von 320 mg (3.1 mmol) Diisopropylamin und 1.93 ml *n*-BuLi (1.6 M), entsprechend der Vorschrift **F.2.4.1**, 686 mg (2.6 mmol) 2,4-Diazaheptatrien **149b**, gelöst in THF, bei -78° C zugetropft. Zu der nun roten Lösung werden nach erwärmen auf 40° C und erneutem abkühlen 624 mg (5.2 mmol) Pivalinsäurechlorid zugegeben. Nach Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE 5:1) kann das 4,5-Dihydroimidazol **158b** isoliert werden. Das Gaschromatogramm weist eine Reinheit von 92 % der Verbindung aus.



158b

Ausbeute: 96 mg (14 %)

R_f (DC): 0.38 (PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.31 (s, 3H, CH_3), 5.02 (m, 1H, N-CH), 5.12 (dd, 1H, $^2\text{J} = 1.98$ Hz, $^3\text{J} = 10.08$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$), 5.10-5.21 (m, 2H, $^3\text{J} = 10.07$ Hz, $^3\text{J} = 17.05$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$), 5.38 (d, 1H, $^3\text{J} = 7.39$ Hz, PhCH), 6.94 (m, 2H, $^4\text{J} = 8.09$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.12 (m, 2H, $^4\text{J} = 8.09$ Hz, $\text{CH}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 29.36, 30.29 (CH_3), 37.12, 41.84 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 66.52 (NCH), 74.95 (PhCH), 118.58 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.29, 127.96, 128.71, 135.71 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.80 (C_{ipso}), 176.02, 182.91 (C=O, C=N)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080$ cm^{-1} (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 3060 (sh, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, olef.), 2962 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2927 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2871 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1735(m), 1670 (s, C=O), 1627 (s, C=N), 1577 (m), 1514 (m), 1481 (s), 1463 (m), 1398 (m), 1365 (m), 1301 (s), 1203 (s), 1174 (s), 1136 (s), 1112 (m), 1062 (s), 1012 (m), 993 (m), 937 (m), 860 (m), 825 (m), 798 (w), 771 (w), 721(w), 688 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 326 (4) [M^+], 272 (1) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$], 255 (1) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$], 227 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}=\text{O}t\text{Bu}$], 173 (18), 145 (5), 123 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}, -\text{CO}t\text{Bu}, -\text{CH}=\text{CH}_2$], 91(10) [PhCH_2^+], 67 (24), 57 (55) [$t\text{-Bu}^+$]

F.3 2-Aza-4,5-benzo-2,4,6-heptatriene

F.3.1 Synthese der Vorstufen

F.3.1.1 Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Triphenylphosphoniumbromide

Es werden 26.20 g (0.1 mol) Triphenylphosphin in 50 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden die entsprechenden Alkylbromide (0.1 mol) langsam unter Rühren zugetropft. Man erwärmt die Lösung zwischen 3 und 12 Stunden auf 90° C. Das ausgefallene Salz wird nach zwölfstündigem Rühren bei Raumtemperatur auf einem Büchnertrichter scharf abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es empfiehlt sich, die Mutterlauge aufzubewahren und eventuell neu ausgefallenes Phosphoniumsalz erneut abzufiltrieren.

F.3.1.2 Benzyltriphenylphosphoniumbromid 171a

In 50 ml Toluol werden 26.20 g (0.1 mol) Triphenylphosphin und 17.10 g (0.1 mol) Benzylbromid umgesetzt (3 h 90°C, 12 h RT). Das Produkt wird als weißer Feststoff isoliert.

Ausbeute: 35.50 g (82 %), weißes Pulver

Smp.: 297° C

Lit.^[101]: 299-301° C

F.3.1.3 Ethyltriphenylphosphoniumbromid 171b

Es werden 26.20 g (0.1 mol) Triphenylphosphin mit 10.90 g (0.1 mol) Ethylbromid in 50 ml Toluol zur Reaktion gebracht (6 h 90° C, 12 h RT). Es wird das Phosphoniumsalz als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 30.10 g (81.3 %), weißes Pulver

Smp.: 202° C

Lit.^[102]: 202-204° C

F.3.1.4 Butyltriphenylphosphoniumbromid **171c**

Das Phosphoniumsalz wird aus 26.20 g (0.1 mol) Triphenylphosphin und 13.7 g Butylbromid in 50 ml Toluol hergestellt. (12 h 80° C, 12 h RT).

Ausbeute: 35.00 g (87.7 %), weißes Pulver

Smp.: 243° C

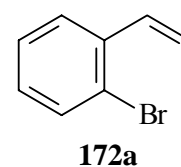
Lit.^[103]: 244-245° C

F.3.2 Allgemeine Vorschrift zur Wittig-Reaktion von 2-Brom-benzaldehyd

Nach einer Synthesevorschrift von *K.Sato et al.*^[75] werden aus 2-Brombenzaldehyd **170** durch eine Wittig-Reaktion die entsprechenden olefinischen Derivate gewonnen. Dazu wird unter inerter Atmosphäre ein Äquivalent eines Triphenylphosphoniumbromids in THF suspensiert. Die eisgekühlte Suspension wird langsam mit ein Äquivalent *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Die nun rot-orange Suspension wird noch 30 Minuten gerührt, um die vollständige Deprotonierung des Phosphoniumsalzes zu gewährleisten. Mit Hilfe einer Spritze tropft man anschließend 1 Äquivalent Brombenzaldehyd unter Eiskühlung zu der Reaktionsmischung. Nach sechzehnständigem Rühren bei Raumtemperatur wird das ausgefallene Triphenylphosphinoxid über Celite durch eine Glasfritte (D3) abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingengt, und das Rohprodukt wird über eine Mikrodestille gereinigt.

F.3.2.1 2-Bromstyrol **172a**

Zur Synthese des 2-Bromstyrols werden 26.80 g (0.075 mol) käufliches Methyltriphenylphosphoniumbromid in 70 ml THF suspensiert und bei 0° C mit 46.9 ml *n*-BuLi (1.6 M) versetzt. Analog zu **F.3.2** gibt man 13.87 g (0.075 mol) 2-Brombenzaldehyd zur Suspension und erhält nach entsprechender Aufarbeitung und Destillation das Produkt **172a**.



Ausbeute: 6.10 g (44 %), farblose Flüssigkeit

Lit.^[75]: 42 %

Sdp.: 85° C/20 mbar

Lit.^[75]: 105° C/20 torr

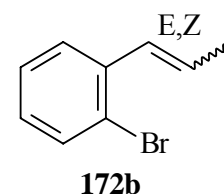
$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.28$ (dd, 1H, $^2\text{J} = 1.91$ Hz, $^3\text{J} = 9.70$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.62 (dd, 1H, $^2\text{J} = 1.91$ Hz, $^3\text{J} = 17.42$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 7.00 (dd, 1H, $^3\text{J} = 9.70$ Hz, $^3\text{J} = 17.42$ Hz $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.00-7.55 (m, 4H, CH_{arom})

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.26$ (CH_3 , *Z*), 18.56 (CH_3 , *E*), 122.94 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *E*), 123.99 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *Z*), 126.68, 126.75, 127.29, 127.96, 127.99, 128.06, 128.74, 129.35, 129.88, 130.57, 132.51, 132.73 (C_{arom}), 137.32 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *Z*), 137.65 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *E*)

MS (70 eV): m/z (%) = 198 (92) [M^+ (^{81}Br)], 196 (94) [M^+ (^{79}Br)], 183 (1) [M^+CH_3], 117 (100) [M^+-Br], 91 (18), 63 (5)

F.3.2.2 E/Z-2-(1-Propenyl)-brombenzol **172b**

Entsprechend der Vorschrift **F.3.2** suspensiert man 16.17 g (0.045 mol) Phosphoniumsalz **171b** in 30 ml THF und tropft bei 0° C 28.1 ml *n*-BuLi (1.6 M) hinzu. Zur weinroten Lösung gibt man 8.30 g (0.045 mol) 2-Brombenzaldehyd. Nach Absaugen des ausgefallenen Triphenylphosphinoxids kann das Produkt **172b** als *E/Z*-Gemisch bezüglich der Doppelbindung nach einer Mikrodestillation isoliert werden. Das Verhältnis der *Z*-Verbindung zur *E*-Verbindung ergibt sich aus der Gaschromatographie des Gemisches zu 1 : 0.6 (*Z:E*).



Ausbeute: 6.13 g (71 %), farblose Flüssigkeit Lit.^[104]: 69 %

Sdp.: 48° C/1 mbar

Lit.^[104]: 52° C/0.2 mmHg

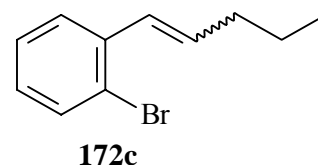
$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.76$ (dd, 3H, $^3\text{J} = 7.13$ Hz, $^4\text{J} = 1.78$ Hz, CH_3 , *Z*), 1.90 (dd, 3H, $^3\text{J} = 6.61$ Hz, $^4\text{J} = 1.78$ Hz, CH_3 , *E*), 5.88 (dq, 1H, $^3\text{J} = 7.14$ Hz, $^3\text{J} = 11.44$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCH}_3$, *Z*), 6.16 (dq, 1H, $^3\text{J} = 6.61$ Hz, $^3\text{J} = 15.76$ Hz, $\text{CH}=\text{CHCH}_3$, *E*), 6.48 (dq, 1H, $^4\text{J} = 1.78$ Hz, $^3\text{J} = 11.44$ Hz, PhCH, *Z*), 6.72 (dq, 1H, $^4\text{J} = 1.78$ Hz, $^3\text{J} = 15.76$ Hz, PhCH, *E*), 7.00-7.10-7.30 (m, 2H, CH_{arom} , *E/Z*), 7.42-7.58 (m, 2H, CH_{arom} , *E/Z*)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (CH_3 , *Z*), 18.6 (CH_3 , *E*), 123.0 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *E*), 124.0 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *Z*), 126.7, 126.8, 127.3, 128.0, 128.1, 128.2, 128.7, 129.4, 129.9, 130.6, 132.5, 132.7 (C_{arom} , *Z,E*), 137.3 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *Z*), 137.7 ($\text{PhCH}=\text{CHCH}_3$, *E*)

MS (70 eV): m/z (%) = 198 (92) [M^+ (^{81}Br)], 196 (94) [M^+ (^{79}Br)], 183 (1) [$M^+\text{CH}_3$], 117 (100) [$M^+-\text{Br}$], 91 (18), 63 (5)

F.3.2.3 *E/Z*-2-(1-Pentenyl)-brombenzol **172c**

Es werden wie unter **F.3.2** beschrieben 35.00 g (0.088 mol) Butyltriphenylphosphoniumbromid **171c** in 100 ml THF mit 55 ml *n*-BuLi (1.6 M) bei -30°C umgesetzt. Zu der orangefarbene Suspension tropft man bei 0°C 16.20 g (0.087 mol) 2-



Brombenzaldehyd. Nach wäßriger Aufarbeitung und Destillation erhält man das Produkt **172c** als klare Flüssigkeit. Das Verhältnis der *Z*- zur *E*-Verbindung ergibt sich aus der Gaschromatographie zu 1 : 0.5 (*Z*:*E*).

Ausbeute: 10.55 g (53 %), farblose Flüssigkeit Lit.^[105]: 71 %

Sdp.: $75^\circ\text{C}/0.8\text{ mbar}$

Lit.^[105]: k.A.

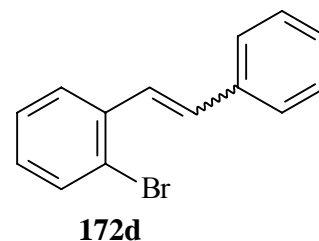
$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 1.18 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.39\text{ Hz}$, CH_3 , *Z*), 1.25 (t, 3H, $^3\text{J} = 7.39\text{ Hz}$, CH_3 , *E*), 1.65-1.86 (m, 2H, CH_2 , *E/Z*), 2.40-2.60 (m, 2H, CH_2 , *E/Z*), 6.05 (dt, 1H, $^3\text{J} = 7.39\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 11.45\text{ Hz}$, $\text{PhCH}=\text{CH}$, *Z*), 6.45 (dt, 1H, $^3\text{J} = 6.91\text{ Hz}$, $^3\text{J} = 15.74\text{ Hz}$, $\text{PhCH}=\text{CH}$, *E*), 6.75 (d, 1H, $^3\text{J} = 11.44\text{ Hz}$, $\text{PhCH}=\text{CH}$, *E*), 7.00 (d, 1H, $^3\text{J} = 15.73\text{ Hz}$, $\text{PhCH}=\text{CH}$, *Z*), 7.30-7.42 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *E/Z*), 7.48-7.60 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *E/Z*), 7.70-7.90 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *E/Z*)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 14.07 (CH_3 , *Z*), 14.13 (CH_3 , *E*), 22.78 (CH_2 , *Z*), 23.22 (CH_2 , *E*), 30.81 (CH_2 , *Z*), 35.53 (CH_2 , *E*), 123.56 ($\text{PhCH}=\text{CH}$, *E*), 124.44 ($\text{PhCH}=\text{CH}$, *Z*), 127.16, 127.25, 127.73, 128.50, 128.94, 129.28, 130.96, 132.92, 133.21, (C_{ipso} , $\text{C}_{\text{arom.}}$, *E/Z*), 134.43 ($\text{PhCH}=\text{CH}$, *E*), 138.20 ($\text{PhCH}=\text{CH}$, *Z*)

MS (70 eV): m/z (%) = 226 (26) [M^+ (^{81}Br)], 224 (27) [M^+ (^{79}Br)], 183 (28), 168 (10) 145 (10) [$M^+-\text{Br}$], 116 (100) [$M^+-\text{Br}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$], 89 (8), 63 (6)

F.3.2.4 *E/Z*-2-(2-Phenylethenyl)-brombenzol **172d**

Man erhält das Olefin **172d** durch Deprotonierung von 15.30 g (0.035 mol) Benzyltriphenyl-phosphoniumbromid **171a** mit 22 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) und Reaktion mit 6.50 g (0.035 mol) 2-Brombenzaldehyd. Das Produkt **172d** wird durch Destillation gereinigt.



Ausbeute: 4.17 g (46 %), farbloses Öl

Lit.^[104]: 39 %

Sdp.: 98° C/0.1 mbar

Lit.^[104]: 98° C/0.2 mmHg

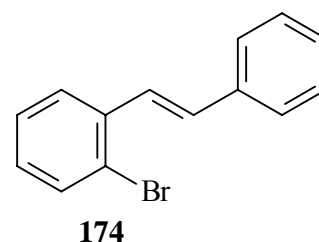
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 6.48 (d, 1H, ³J = 11.44 Hz, PhCH, *Z*), 6.72 (d, 1H, ³J = 15.76 Hz, PhCH-*Z*), 7.00-7.10 (m, 2H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.18-7.30 (m, 4H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.42-7.58 (m, 3H, CH_{arom.}, *E/Z*)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 122.94 (Ph¹CH=CH, *E*), 123.99 (Ph¹CH=CH, *Z*), 126.68, 126.75, 127.29, 127.96, 127.99, 128.06, 128.74, 129.35, 129.88, 130.57, 132.51, 132.73 (C_{ipso}, C_{arom.}, *E/Z*), 137.32 (Ph¹CH=CH, *E*), 137.65 (Ph¹CH=CH, *Z*)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 249 (90) [M⁺ (⁸¹Br)], 247 (93) [M⁺ (⁷⁹Br)], 181 (25) [M⁺-Ph], 179 (100) [M⁺-Br], 91 (18), 63 (5)

F.3.2.5 *E*-2-(2-Phenylethenyl)-brombenzol **174**

Das ausschließlich *trans*-konfigurierte Olefin **174** erhält man durch die Horner-Emmons Variante^[104] der Wittig-Reaktion. Dazu werden 2.00 g Natriumhydrid (60 %ig in Mineralöl) in 75 ml THF suspendiert auf 0° C gekühlt, und tropfenweise mit einer Mischung aus 9.25 g (0.05 mol) 2-Brombenzaldehyd und 11.40 g



(0.05 mol) Benzyl-diethyl-phosphonsäureester tropfenweise versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit wässriger Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet und drei mal mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation erhält man **174**.

Ausbeute: 9.50 g (73 %), farbloses Öl

Lit.^[104]: 78 %

Sdp.: 98° C/0.1 mbar

Lit.^[104]: k.A.

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 (d, 1H, 3J = 15.45 Hz, PhCH), 7.20-8.25 (m, 10H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, PhCH), 9.35 (s, 1H, CHO)

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 126.40, 128.15, 128.79, 128.99, 129.23, 129.93, 130.40, 131.45, 135.06, 135.63 (C_{arom}), 137.37, 140.40 (C_{ipso}),

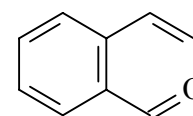
MS (70 eV): m/z (%) = 249 (90) [M^+ (^{81}Br)], 247 (93) [M^+ (^{79}Br)], 181 (25) [M^+ -Ph], 179 (100) [M^+ -Br], 91 (18), 63 (5)

F.3.3 Allgemeine Vorschrift zur Formylierung der 2-Alkenyl-brombenzole 172

Nach einer Vorschrift von *K. Sato et al.*^[75] wird das 2-Alkenyl-brombenzol in THF gelöst und ein Äquivalent *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) langsam bei -78°C unter Schutzgas zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde gerührt und danach mit einem leichten Überschuß von Dimethylformamid (DMF), gelöst in THF, versetzt. Man beläßt noch eine Stunde bei -78°C , bevor man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen läßt und arbeitet wäßrig auf. Die wäßrige Phase wird drei mal mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (PE/EE 10:1) oder per Kurzwegdestillation gereinigt.

F.3.3.1 2-Vinylbenzaldehyd 175a

Nach Vorschrift **F.3.3** werden 8.30 g (0.045 mol) 2-Bromstyrol in 40 ml THF gelöst und mit 29 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) versetzt. Zur Formylierung gibt man 2.80 g (0.046 mol) Dimethylformamid hinzu. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EE 10:1) kann **175a** isoliert werden.



175a

Ausbeute: 3.35 g (66 %), farbloses Öl

Lit.^[75]: 69 %

R_f (DC): 0.52 (PE/EE 10 :1)

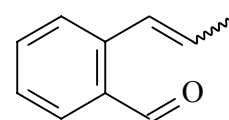
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 5.43 (dd, 1H, ²J = 1.19 Hz, ³J = 10.97 Hz, CH=CH_{cis}), 5.61 (dd, 1H, ²J = 1.19 Hz, ³J = 17.40 Hz, CH=CH_{trans}), 7.03-7.80 (m, 5H, CH=CH₂, CH_{arom.}), 10.22 (s, 1H, CHO)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 119.35 (CH=CH₂), 127.44, 127.88, 128.11, (C_{arom.}), 133.40, 133.74 (C_{ipso}), 140.55 (CH=CH₂), 192.27 (CHO)

MS (70 eV): m/z (%) = 133 (100) [M⁺+H], 132 [M⁺], 129 (35), 117 (27), 115 (28) [M⁺-HO], 105 (40) [M⁺-C₂H₃], 91 (74) [C₇H₇⁺], 77 (35), 55 (67)

F.3.3.2 E/Z-2-(1-Propenyl)-benzaldehyd **175b**

Wie unter **F.3.3** beschrieben werden 7.00 g (0.036 mol) 2-(1-Propenyl)-brombenzol **172b** mit 22.2 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) versetzt und anschließend mit 2.63 g (0.036 mol) Dimethylformamid umgesetzt. Der Aldehyd **175b** kann nach wäßriger Aufarbeitung durch Säulen-chromatographie (PE/EE 10:1) als *E/Z*-Gemisch (0.6:1) bezüglich der olefinischen Doppelbindung erhalten werden.



175b

Ausbeute: 4.70 g (89 %), farblose Flüssigkeit Lit.^[104]: 71 %

R_f: 0.22

Sdp.: 56° C/0.2 mbar

Lit.^[104]: 58° C/0.4 mmHg

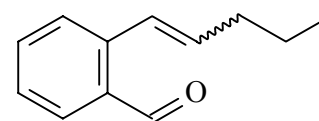
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (dd, 3H, ³J = 6.87 Hz, ⁴J = 1.78 Hz, CH₃, *Z*), 1.95 (dd, 3H, ³J = 6.61 Hz, ⁴J = 1.78 Hz, CH₃, *E*), 6.03 (dq, 1H, ³J = 6.87 Hz, ³J = 11.45 Hz, CH=CH-CH₃, *Z*), 6.18 (dq, 1H, ³J = 6.61 Hz, ³J = 13.22 Hz, CH=CH-CH₃, *E*), 6.82 (dq, 1H, ³J = 11.45 Hz, ⁴J = 1.78 Hz, CH=CH-CH₃, *Z*), 7.20 (dq, 1H, ³J = 13.22 Hz, ⁴J = 1.78 Hz, CH=CH-CH₃, *E*), 7.25-7.60 (m, 3H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.80 (m, 1H, CH_{arom.}, *E*), 7.90 (m, 1H, CH_{arom.}, *Z*), 10.25 (s, 1H, CHO, *Z*), 10.32 (s, 1H, CHO, *E*)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.31 (CH₃, *Z*), 18.83 (CH₃, *E*), 126.35, 126.94, 127.05, 127.21, 127.44, 128.66, 130.27, 130.43, 130.73, 131.94, 132.44, 133.56 (C_{arom.}, PhCH=CHCH₃, PhCH=CHCH₃, *E/Z*), 140.57 (C_{ipso}), 192.22 (CHO, *Z*), 192.33 (CHO, *E*)

MS (70 eV): m/z (%) = 198 (92) [M⁺ (⁸¹Br)], 196 (94) [M⁺ (⁷⁹Br)], 183 (1) [M⁺CH₃], 117 (100) [M⁺-Br], 91 (18), 63 (5)

F.3.3.3 E/Z-2-(1-Pentenyl)-benzaldehyd 175c

Es werden 10.00 g (0.044 mol) **172c** in 30 ml THF gelöst und langsam mit 27 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) versetzt. Anschließend werden 3.21 g (0.045 mol) Dimethylformamid zu der Lösung gegeben. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man den Aldehyd **175c** als *E/Z*-Gemisch (0.65:1) bezüglich der olefinischen Doppelbindung.

**175c**

Ausbeute: 7.42 g (97 %), farblose Flüssigkeit

Lit.^[104]: 96 %

R_f: 0.24 (DC, PE/EE 10:1)

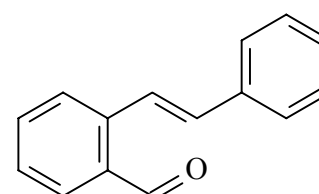
¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.05 (t, 3H, ³J = 7.39 Hz, CH₃, *Z*), 1.18 (t, 3H, ³J = 7.39 Hz, CH₃, *E*), 1.52-1.78 (m, 2H, CH₂, *Z/E*), 1.96-2.10 (m, 2H, CH₂, *E/Z*), 2.20-2.30 (m, 2H, CH₂, *E/Z*) 6.13 (dt, 1H, ³J = 7.39 Hz, ³J = 11.69 Hz, PhCH=CH, *Z*), 6.38 (dt, 1H, ³J = 7.16 Hz, ³J = 15.50 Hz, PhCH=CH, *E*), 7.02 (d, 1H, ³J = 11.68 Hz, PhCH=CH, *Z*), 7.47 (d, 1H, ³J = 15.50 Hz, PhCH=CH, *E*), 7.34-7.80 (m, 3H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.96-8.15 (m, 1H, CH_{arom.}, *E/Z*), 10.46 (s, 1H, CHO, *Z*), 10.51 (s, 1H, CHO, *E*)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 13.64 (CH₃, *Z*), 13.93 (CH₃, *E*), 22.30 (CH₂, *Z*), 22.56 (CH₂, *E*), 30.40 (CH₂, *Z*), 35.32 (CH₂, *E*), 125.36, 125.89, 126.93, 127.51, 128.48, 130.40, 130.58, 132.67, 133.44, 133.62, 136.07, 137.26 (C_{arom.}, C_{ipso}, PhCH=CHCH₂, *E/Z*), 141.02 (C_{ipso}), 192.17 (CHO, *E*), 192.31 (CHO, *Z*)

MS (70 eV): *m/z* (%) = 146 (25) [M⁺], 145 (22), 131 (100) [M⁺-CH₂], 103 (30), 91 (10), 77 (6), 65 (3)

F.3.3.4 E-2-(2-Phenylethenyl)-benzaldehyd 175d

Analog zur Vorschrift **F.3.3** werden 10.00 g (0.039 mol) **172d** mit 24 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) versetzt, und die metallierte Zwischenstufe mit 2.85 g (0.040 mol) Dimethylformamid umgesetzt. Destillation liefert das Produkt **175d** als hellgelbes Öl.

**175d**

Ausbeute: 7.87 g (97 %), farblose Flüssigkeit

Lit.^[104]: 80 %

Sdp.: 98° C/0.3 mbar

Lit.^[104]: 87° C/0.2 mmHg

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (d, 1H, 16.22 Hz, Ph^1CH), 7.28 (d, 1H, 16.22 Hz, Ph^2CH), 7.30-8.10 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 10.32 (s, 1H, CHO)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 126.40, 128.15, 128.79, 128.99, 129.23, 129.93, 130.40, 131.45, 135.06, 135.63 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 137.37, 140.40 (C_{ipso}), 193.07 (CHO)

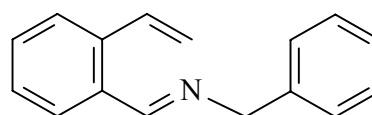
MS (70 eV): m/z (%) = 146 (25) [M^+], 145 (22), 131 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2$], 103 (30), 91 (10), 77 (6), 65 (3)

F.3.4 Allgemeine Vorschrift zur Synthese der 2-Azahepta-2,4,6-triene und 4-Azanona-1,4,6,8-tetraene

Die Darstellung erfolgt nach der Molekularsiebmethode^[79]. Dazu wird der 2-Alkenylaldehyd zusammen mit Molekularsieb (4\AA) in Dichlormethan vorgelegt. Zu der Lösung tropft man unter Rühren 1 Äquivalent des entsprechenden Amins hinzu. Nach 16 Stunden filtriert man das Molekularsieb ab und wäscht es drei mal mit Dichlormethan aus. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, und das Rohprodukt, wenn nötig, durch Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation gereinigt.

F.3.4.1 *N*-Benzyl-2-vinyl-benzaldimin **177a**

Das Imin wird aus 3.30 g (0.025 mol) 2-Vinyl-benzaldehyd welches in 15 ml Diethylether gelöst wird und 2.68 g (0.025 mol) Benzylamin dargestellt. Die Reaktionsmischung wird 16 Stunden gerührt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man erhält **177a** als leicht gelbe Flüssigkeit.



177a

Ausbeute: 3.30 g (62%), gelbe Flüssigkeit

Lit.^[75]: 64%

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 4.80 (s, 2H, N-CH_2), 5.42 (dd, 1H, $^2\text{J} = 1.43$ Hz, $^3\text{J} = 10.97$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{cis}}$) 5.65 (dd, 1H, $^2\text{J} = 1.43$ Hz, $^3\text{J} = 17.40$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{2\text{trans}}$), 7.18-7.40 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.45 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.91 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.75 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$)

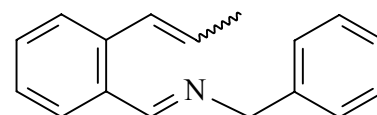
$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 64.84 (N-CH_2), 118.11 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125.39 (C_{ipso}), 126.93 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 127.27, 127.87, 127.92, 128.02, 130.66, 132.78, 133.91, 138.46 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 143.55 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 147.11 (C_{ipso}), 161.16 ($\text{N}=\text{CH}$)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$ (w, CHarom.,olef.), 3040 (m, CHarom.,olef.), 2970 (m,CHaliph.), 2960 (w, CHaliph.), 1670 (vs, C=N), 1630 (s), 1600 (m), 1590 (sh), 1585 (s), 1490 (m), 1440 (m), 1350 (s), 1300 (w), 1245 (m), 1140 (w), 1130 (m), 1100 (m), 1075 (m), 975 (m), 950 (w), 875 (m), 790 (m), 770 (vs), 755 (s), 730 (m), 690 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 221 (12) $[M^+]$, 220 (85) $[M^+-H]$, 178 (5), 144 (5) $[M^+-Ph]$, 130 (29) $[M^+-C_7H_7]$, 115 (15), 103 (15), 91 (100) $[PhCH_2^+]$, 77 (12) $[C_6H_6^+]$, 65 (22), 51 (20) $[C_4H_3^+]$, 39 (15)

F.3.4.2 *E/Z-N-Benzyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 177b*

Zur Darstellung des Imins löst man 1.17 g (8.0 mmol) *E/Z*-2-(1-Propenyl)-benzaldehyd **175b** in 15 ml Dichlormethan, gibt Molekularsieb (4Å) hinzu, und tropft 0.85 g (8.0 mmol) Benzylamin gelöst in 10 ml Dichlormethan zu der Lösung.



177b

Nach Aufarbeitung erhält man **177b** als farblose Flüssigkeit. Das Verhältnis von *Z* zu *E* konfiguriertem Produkt beträgt 1:0.55.

Ausbeute: 1.83 g (96%), farblose Flüssigkeit

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.65$ (dd, 3H, $^3J = 6.92 \text{ Hz}$, $^4J = 1.91 \text{ Hz}$, CH_3 , *Z*), 1.91 (dd, 3H, $^3J = 6.67 \text{ Hz}$, $^4J = 1.90 \text{ Hz}$, CH_3 , *E*), 4.79 (d, 2H, $^4J = 1.43 \text{ Hz}$, N- CH_2 , *Z*), 4.83 (d, 2H, $^4J = 1.43 \text{ Hz}$, N- CH_2 , *E*) 5.92 (dq, 1H, $^3J = 6.92 \text{ Hz}$, $^3J = 11.21 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, *Z*), 6.06 (dq, 1H, $^3J = 6.68 \text{ Hz}$, $^3J = 15.49 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, *E*), 6.65 (m, 1H, $^3J = 11.21 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, *Z*), 6.88 (m, 1H, $^3J = 15.50 \text{ Hz}$, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, *E*), 7.16-7.40 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *E/Z*), 7.93 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *E*), 8.07 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$, *Z*), 8.58 (d, 1H, $^4J = 1.43 \text{ Hz}$, N=CH, *Z*), 8.72 (d, 1H, $^4J = 1.43 \text{ Hz}$, N=CH, *E*)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.48$ (CH_3 , *Z*), 19.25 (CH_3 , *E*), 65.77 (N- CH_2 , *Z*), 65.83 (N- CH_2 , *E*), 122.77 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, *Z*), 127.26, 127.49, 127.83, 128.13, 128.34, 128.87, 129.58, 130.08, 130.42, 130.73 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{CH}=\text{CHCH}_3$, *E/Z*), 133.20, 134.23, 138.53, 139.00, 140.01 (C_{ipso} , *E/Z*), 161.02 (N=CH, *Z*), 161.30 (N=CH, *E*)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091 \text{ cm}^{-1}$ (m, CHarom.,olef.), 3070 (m, CHarom.,olef.), 3021 (s, CHarom.,olef.), 2940 (m,CHaliph.), 2905 (m, CHaliph.), 2878 (m, CHaliph.), 2864 (m,

CHaliph.), 1632 (vs, C=N), 1590 (m), 1487 (m), 1473 (w), 1446 (s), 1370 (m), 1349 (w), 1281 (m), 1026 (m), 964 (m), 757 (s), 696 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (2) [M^+], 220 (80) [$M^+ - CH_3$], 144 (3) [$M^+ - PhCH_2$], 129 (6), 115 (8), 91 (100) [$PhCH_2^+$], 65 (10)

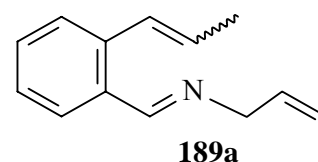
C₁₇H₁₇N (235.3 g/mol)

berechnet C 86.77 H 7.28 N 5.95

gefunden C 86.34 H 7.03 N 5.63

F.3.4.3 *E/Z-N-Allyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 189a*

Es werden 1.17 g (8.0 mmol) *E/Z*-2-(1-Propenyl)-benzaldehyd **175b** in 15 ml Dichlormethan mit Molekularsieb (4 Å) gelöst und mit 0.46 g (8.0 mmol) Allylamin versetzt. Das Kondensationsprodukt **189a** wird nach Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation (80° C / 3* 10⁻³) mbar als farblose Flüssigkeit erhalten.



Ausbeute: 1.80 g (96%), farblose Flüssigkeit

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (dd, 3H, ³J= 6.92 Hz, ⁴J= 1.91 Hz, CH₃, Z), 1.91 (dd, 3H, ³J= 6.67 Hz, ⁴J= 1.90 Hz, CH₃, E), 4.25 (m, 2H, ⁴J= 1.67 Hz, N-CH₂, E/Z), 5.20 (m, 2H, ²J=1.91 Hz, ³J= 10.26 Hz, ³J= 17.24 Hz, CH=CH₂, E/Z), 5.92 (dq, 1H, ³J= 7.15 Hz, ³J= 11.44 Hz, CH=CH-CH₃, Z), 6.07 (m, 2H, CH=CH-CH₃, E, CH=CH₂), 6.65 (d, 1H, ³J= 11.44 Hz, CH=CH-CH₃, Z), 6.88 (m, 1H, ³J= 15.50 Hz, CH=CH-CH₃, E), 7.10-7.41 (m, 3H, CH_{arom.}, E/Z), 7.90 (m, 1H, CH_{arom.}, E), 8.02 (m, 1H, CH_{arom.}, Z), 8.48 (s, 1H, N=CH, Z), 8.63 (s, 1H, N=CH, E)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 13.95 (CH₃, Z), 14.25 (CH₃, E), 63.80 (N-CH₂, Z), 63.87 (N-CH₂, E), 115.84 (CH=CH₂) 126.65, 126.80, 126.90, 126.96, 127.06, 127.40, 127.48, 127.77, 128.92, 129.13, 129.64, 129.94, 129.26, (C_{arom.}), 133.80, (C_{ipso}), 136.13 (CH=CH₂), 138.00, 138.48, (C_{ipso}), 160.53 (N=CH, Z), 160.88 (N=CH, E)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹ (m, CH_{arom.},olef.), 3050 (m, CH_{arom.},olef.), 2974 (m,CHaliph.), 2919 (m, CHaliph.), 2878 (s, CHaliph.), 2816 (m, CHaliph.), 1652 (vs, C=N), 1597 (m), 1473

(m), 1446 (s), 1356 (s), 1315 (w), 1288 (m), 1033 (m), 1012 (m), 971 (m), 923 (s), 813 (w), 764 (s), 716 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (2) [M^+], 220 (80) [$M^+ - CH_3$], 144 (3) [$M^+ - PhCH_2$], 129 (6), 115 (8), 91 (100) [$PhCH_2^+$], 65 (10)

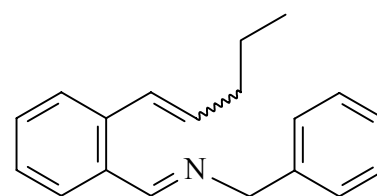
C₁₃H₁₅N (185.3 g/mol)

berechnet C 84.28 H 8.16 N 7.56

gefunden C 83.77 H 8.45 N 7.24

F.3.4.4 *E/Z-N-Benzyl-2-(1-pentenyl)-benzaldimin 177c*

Entsprechend der Vorschrift **F.3.4** werden 1.74 g (10 mmol) *E/Z-2-(1-Pentenyl)-benzaldehyd 175c* mit 1.07 g (10 mmol) Benzylamin in 30 ml Dichlormethan mit Molekularsieb (4Å) umgesetzt. Als Produkt erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum **177c** als farblose Flüssigkeit. Das Verhältnis von *E*- zu *Z*-konfiguriertem Produkt beträgt laut Gaschromatographie 0.5:1.



177c

Ausbeute: 2.12 g (80%), farblose Flüssigkeit

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 3H, ³J = 8.83 Hz, CH₃, *Z*), 0.97 (t, 3H, ³J = 7.40 Hz, CH₃, *E*), 1.38 (m, 2H, CH₂, *Z*), 1.52 (m, 2H, CH₂, *E*), 2.00 (m, 2H, ³J = 7.39 Hz, CH₂, *Z*), 2.22 (m, 2H, ³J = 6.91 Hz, CH₂, *E*), 4.80 (s, 2H, N-CH₂, *Z*), 4.83 (s, 2H, N-CH₂, *E*), 5.83 (dt, 1H, ³J = 7.39 Hz, ³J = 11.44 Hz, CH=CH-CH₃, *Z*), 6.05 (dt, 1H, ³J = 6.91 Hz, ³J = 15.50 Hz, CH=CH-CH₃, *E*), 6.63 (d, 1H, ³J = 11.45 Hz, CH=CH-CH₃, *Z*), 6.86 (d, 1H, ³J = 15.49 Hz, CH=CH-CH₃, *E*), 7.10-7.40 (m, 8H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.92 (d, 1H, CH_{arom.}, *E*), 8.06 (d, 1H, CH_{arom.}, *Z*), 8.61 (s, 1H, N=CH, *Z*), 8.72 (s, 1H, N=CH, *E*)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.48 (CH₃, *Z*), 19.25 (CH₃, *E*), 65.77 (N-CH₂, *Z*), 65.83 (N-CH₂, *E*), 122.77 (CH=CH-CH₃), 127.26, 127.49, 127.83, 128.13, 128.34, 128.87, 129.58, 130.08, 130.42, 130.73 (C_{arom.}), 133.20, 134.23, 138.53, 139.00, 140.01 (C_{ipso}), 161.02 (N=CH, *Z*), 161.30 (N=CH, *E*)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$ (w, CHarom.,olef.), 3062 (m, CHarom.,olef.), 3026 (m, CHarom.,olef.), 2958 (s, CHaliph.), 2929 (m, CHaliph.), 2871 (m, CHaliph.), 1637 (vs, C=N), 1596 (m), 1494 (m), 1452 (s), 1377 (m), 1342 (w), 1286 (m), 1226 (w), 1028 (m), 964 (m), 798 (w), 754 (s), 696 (s)

GC-MS (70 eV): m/z (%) = 263 (2) [M^+], 248 (5) [$M^+ - \text{CH}_3$], 220 (35) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5^+$], 172 (30) [$M^+ - \text{PhCH}_2$], 129 [$M^+ - \text{PhCH}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$], 115 (8), 91 (100) [PhCH_2^+], 65 (12)

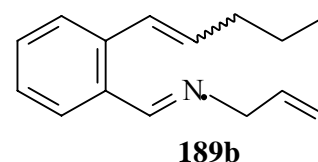
C₁₉H₂₁N (263.3 g/mol)

berechnet C 86.65 H 8.04 N 5.32

gefunden C 86.33 H 8.20 N 5.00

F.3.4.5 *E/Z-N-Allyl-2-(1-pentenyl)-benzaldimin 189b*

Es werden 1.74 g (10 mmol) Aldehyd **175c** und Molekularsieb (4 Å) in 15 ml Dichlormethan vorgelegt und 0.57 g (10 mmol) Allylamin bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Abfiltrieren des Molekularsiebs und Entfernen des Lösungsmittels kann **189b** als farblose Flüssigkeit isoliert werden. Das Verhältnis von *E*- zu *Z*-konfiguriertem Produkt beträgt laut Gaschromatographie 0.4:1.



Ausbeute: 1.93 g (89 %), farblose Flüssigkeit

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.85$ (t, 3H, $^3J = 7.39$ Hz, CH₃, *Z*), 0.97 (t, 3H, $^3J = 7.40$ Hz, CH₃, *E*), 1.38 (m, 2H, $^3J = 7.39$ Hz, CH₂, *Z*), 1.52 (m, 2H, $^3J = 7.40$ Hz, CH₂, *E*), 2.02 (m, 2H, $^3J = 7.39$ Hz, $^4J = 1.67$ Hz, CH₂, *Z*), 2.22 (m, 2H, $^3J = 7.16$ Hz, $^4J = 1.67$ Hz, CH₂, *E*), 4.25 (m, 2H, N-CH₂, *E/Z*), 5.15 (m, 1H, $^2J = 1.67$ Hz, $^3J = 10.25$ Hz, CH=CH_{cis}, *E/Z*), 5.25 (m, 1H, $^2J = 1.67$ Hz, $^3J = 17.16$ Hz, CH=CH_{trans}, *E/Z*), 5.83 (dt, 1H, $^3J = 7.39$ Hz, $^3J = 11.44$ Hz, CH=CH-CH₂, *Z*), 6.05 (m, 1H, CH=CH-CH₂, *E*, CH=CH₂, *E/Z*), 6.63 (m, 1H, $^3J = 11.45$ Hz, CH=CH-CH₃, *Z*), 6.86 (m, 1H, $^3J = 15.49$ Hz, CH=CH-CH₃, *E*), 7.10-7.43 (m, 3H, CH_{arom.}, *E/Z*), 7.90 (m, 1H, CH_{arom.}, *E*), 8.03 (m, 1H, CH_{arom.}, *Z*), 8.50 (s, 1H, N=CH, *Z*), 8.63 (s, 1H, N=CH, *E*)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.12$ (CH₃, *Z*), 14.35 (CH₃, *E*), 22.86 (CH₂), 23.34 (CH₂), 30.91 (CH₂, *Z*), 35.79 (CH₂, *E*), 64.17 (N-CH₂, *Z*), 64.26 (N-CH₂, *E*), 116.25

(CH=CH₂), 126.82, 126.92, 127.02, 127.45, 127.88, 128.39, 130.02, 130.35, 130.63 (C_{arom}, E/Z), 133.29 (C_{ipso}), 134.19 (C_{ipso}), 135.42, 135.76, 136.50 (C_{arom}, E/Z), 138.80, 138.97, (C_{ipso}), 160.98 (N=CH, Z), 161.27 (N=CH, E)

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3062 cm⁻¹ (m, CH_{arom}.,olef.), 3014 (s, CH_{arom}.,olef.), 2933 (s, CH_{aliph}.), 2912 (m, CH_{aliph}.), 2875 (m, CH_{aliph}.), 2817 (m, CH_{aliph}.), 1641 (vs, C=N), 1596 (m), 1477 (m), 1444 (s), 1375 (m), 1315 (m), 1288 (m), 1107 (w), 1022 (m), 991 (m), 964 (m), 918 (s), 810 (w), 761 (s), 713 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 213 (10) [M⁺], 198 (7) [M⁺-CH₃], 183 (23) [M⁺-C₂H₅⁺], 170 (100) [M⁺-C₃H₇⁺], 130 (35), 113 (28), 91 (8), 77 (10)

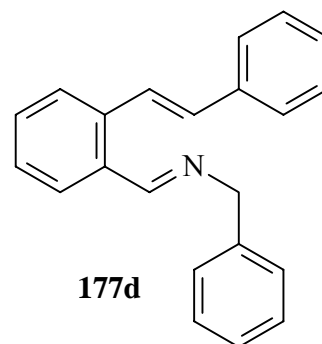
C₁₅H₁₉N (213.3 g/mol)

berechnet C 84.46 H 8.98 N 6.57

gefunden C 84.03 H 9.12 N 6.47

F.3.4.6 *E-N*-Benzyl-2-(2-Phenylethenyl)-benzaldimin **177d**

Analog zu **F.3.4** werden 1.04 g (5.0 mmol) Aldehyd **175d** in 15 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe des Molekularsiebes (4 Å) werden 0.53 g (5.0 mmol) Benzylamin, gelöst in 10 ml Dichlormethan, hinzu getropft. Nach Abfiltrieren und Entfernen des Lösungsmittels erhält man das Kondensationsprodukt **177d**.



Ausbeute: 1.34 g (88 %), gelber Feststoff

Smp.: 115° C

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 4.77 (s, 2H, N-CH₂), 6.85 (d, 1H, ³J = 16.22 Hz, PhCH), 7.10-7.40 (m, 12H, CH_{arom}., PhCH) 7.50 (m, 1H, CH_{arom}.), 7.65 (m, CH_{arom}.), 7.80 (CH_{arom}.), 8.68 (s, 1H, N=CH), 8.72

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 65.55 (N-CH₂), 125.97, 126.70, 126.80, 127.60, 127.83, 128.00, 128.48, 128.64, 128.73, 129.09, 130.28, 132.24, (C_{arom}), 133.48, 137.32, 137.82, 139.44, (C_{ipso}), 160.64 (N=CH)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH_{arom.},olef.), 3070 (m, CH_{arom.},olef.), 3021 (s, CH_{arom.},olef.), 2940 (m), 2905 (m, CH_{aliph.}), 2878 (m, CH_{aliph.}), 2864 (m, CH_{aliph.}), 1632 (vs, C=N), 1590 (m), 1487 (m), 1473 (w), 1446 (s), 1370 (m), 1349 (w), 1281 (m), 1026 (m), 964 (m), 757 (s), 696 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 297 (10) [M⁺], 220 (75) [M⁺-Ph], 208(32), 178 (34) 165 (10), 128 (6), 91 (100) [PhCH₂⁺], 65 (10)

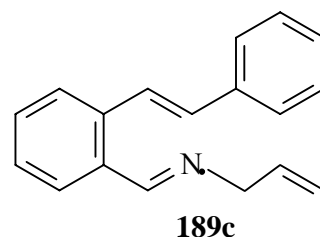
C₂₂H₁₉N (297.3 g/mol)

berechnet C 88.85 H 6.44 N 4.71

gefunden C 88.69 H 6.07 N 4.66

F.3.4.7 *E-N*-Allyl-2-(2-phenylethenyl)-benzaldimin **189c**

Wie unter **F.3.4** beschrieben werden zu 1.04 g (5 mmol) *E*-2-(2-Phenylethenyl)-benzaldehyd **174**, gelöst in 15 ml Dichlormethan, 0.28 g (5 mmol) Allylamin langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen gelben Feststoff als Produkt.



Ausbeute: 1.31 g (88 %), gelber Feststoff

Smp.: 88° C

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.30$ (m, 2H, ⁴J= 1.43 Hz, N-CH₂), 5.19 (m, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 10.25 Hz, CH=CH_{cis}), 5.21 (m, 1H, ²J= 1.91 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH_{trans}), 6.10 (m, 1H, ³J= 10.25 Hz, ³J= 17.17 Hz, CH=CH₂), 6.95 (d, 1H, ³J= 16.21 Hz, PhCH), 7.25-7.90 (m, 9H, CH_{arom.}), 8.68 (s, 1H, N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 63.95$ (N-CH₂), 115.91 (CH=CH₂), 125.72, 126.69, 126.80, 127.57, 127.88, 128.31, 128.68, 130.30, 132.48, (C_{arom.}, PhCH), 133.50 (C_{ipso}), 136.00 (C_{arom.}), 137.31, 137.88 (C_{ipso}), 160.51 (CH=N)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3091 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH_{arom.},olef.), 3070 (m, CH_{arom.},olef.), 3021 (s, CH_{arom.},olef.), 2940 (m,CH_{aliph.}), 2905 (m, CH_{aliph.}), 2878 (m, CH_{aliph.}), 2864 (m,

CHaliph.), 1632 (vs, C=N), 1590 (m), 1487 (m), 1473 (w), 1446 (s), 1370 (m), 1349 (w), 1281 (m), 1026 (m), 964 (m), 757 (s), 696 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (2) [M^+], 220 (80) [$M^+ - CH_3$], 144 (3) [$M^+ - PhCH_2$], 129 (6), 115 (8), 91 (100) [$PhCH_2^+$], 65 (10)

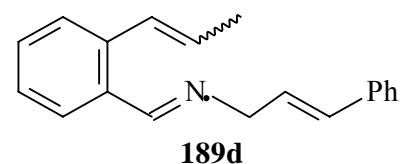
C₁₈H₁₇N (247.3 g/mol)

berechnet C 87.41 H 6.93 N 5.66

gefunden C 86.80 H 6.93 N 5.22

F.3.4.8 *E/Z-N-(3-Phenyl-2-propenyl)-2-propenyl-benzaldimin*

Zur Darstellung des Imins löst man 1.17 g (8.0 mmol) *E/Z*-2-(1-Propenyl)-benzaldehyd **175b** in 15 ml Dichlormethan, gibt Molekularsieb (4Å) hinzu, und tropft 1.06 g (8.0 mmol) des nach **F.2.1.4** dargestellten 3-Phenyl-2-propenylamins gelöst



in 10 ml Dichlormethan zu der Lösung. Nach Aufarbeitung erhält man **189d** als gelbes Öl. Kugelrohrdestillation führt zur Zersetzung des Produktes, so daß das Produkt nur als Rohprodukt (Reinheit 85 % GC) erhalten werden kann.

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 1.63 (dd, 3H, ³J= 6.92 Hz, ⁴J= 1.91 Hz, CH₃, Z), 1.91 (dd, 3H, ³J= 6.67 Hz, ⁴J= 1.90 Hz, CH₃, E), 4.25 (m, 2H, ⁴J= 1.67 Hz, N-CH₂, E/Z), 5.20 (m, 2H, ²J=1.91 Hz, ³J= 10.26 Hz, ³J= 17.24 Hz, CH=CH₂, E/Z), 5.92 (dq, 1H, ³J= 7.15 Hz, ³J= 11.44 Hz, CH=CH-CH₃, Z), 6.07 (m, 2H, CH=CH-CH₃, E, CH=CH₂), 6.65 (d, 1H, ³J= 11.44 Hz, CH=CH-CH₃, Z), 6.88 (m, 1H, ³J= 15.50 Hz, CH=CH-CH₃, E), 7.10-7.41 (m, 3H, CH_{arom.}, E/Z), 7.90 (m, 1H, CH_{arom.}, E), 8.02 (m, 1H, CH_{arom.}, Z), 8.48 (s, 1H, N=CH, Z), 8.63 (s, 1H, N=CH, E)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 13.95 (CH₃, Z), 14.25 (CH₃, E), 63.80 (N-CH₂, Z), 63.87 (N-CH₂, E), 115.84 (CH=CH₂) 126.65, 126.80, 126.90, 126.96, 127.06, 127.40, 127.48, 127.77, 128.92, 129.13, 129.64, 129.94, 129.26, (C_{arom.}), 133.80, (C_{ipso}), 136.13 (CH=CH₂), 138.00, 138.48, (C_{ipso}), 160.53 (N=CH, Z), 160.88 (N=CH, E)

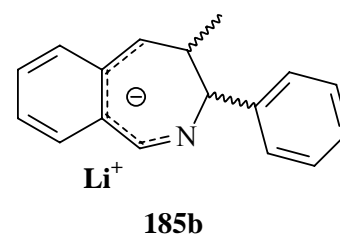
F.3.5 Deprotonierung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatriene 177

F.3.5.1 Allgemeine Vorschrift

Zur Erzeugung der 2-Aza-4,5-benzo-heptatrienyllithiumverbindungen bedient man sich der Spritzen und Septentechnik^[99]. In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 1.2 Äquivalente (1-2 mmol) Diisopropylamin in 30 ml THF gelöst und die Lösung auf unter -40°C gekühlt. Zu der Lösung tropft man 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), taut kurz (10 Minuten) auf 0°C auf um die vollständige Bildung des Lithiumdiisopropylamids zu gewährleisten, und kühlt dann auf -78°C ab. Zu der kalten Lösung gibt man 1 Äquivalent (1-2 mmol) der in 10 ml THF gelösten Benzaldimine **177** über einen Zeitraum von 30 Minuten. Die nun intensiv gefärbte Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -78°C belassen, dann schnell auf 0°C aufgetaut, wobei Temperaturen über 0°C streng vermieden werden sollten. Die Lösung wird 30 Minuten bei 0°C belassen und man fängt die reaktiven Intermediate mit Elektrophilen im Überschuß ab. Anschließend wird wäßrig aufgearbeitet, die wäßrige Phase fünf mal mit je 20 ml Diethylether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bis auf wenige Milliliter entfernt. Die Rohprodukte können mittels Säulenchromatographie (Petrolether/ Essigester 5:1-10:1) gereinigt werden.

F.3.5.2 Deprotonierung von *E/Z-N*-Benzyl-2-(1-propenyl)-benzaldimin 177b

Es werden 166 mg (1.6 mmol) Diisopropylamin zusammen mit 0.94 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M) in 30 ml THF entsprechend **F.3.5.1** umgesetzt. Zu der Lösung tropft man 352 mg (1.5 mmol) *E/Z-N*-Benzyl-2-propenyl-benzaldimin **177b** in 10 ml THF. Das entstandene intensiv violette 4-Methyl-3-phenyl-2-

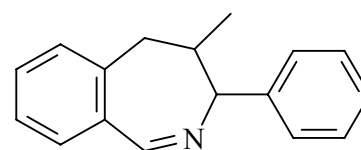


benzazepinlithium **185b** wird mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen, und die entstandenen 4,5-Dihydro-3*H*-benzazepine isoliert.

F.3.5.2.1 Umsetzung von 185b mit NaHCO₃-Lösung

4-Methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-benzazepin 186b

Das 4-Methyl-3-phenyl-2-benzazepinlithium **185b** wird schnell auf eine eiskalte Natriumhydrogencarbonatlösung (10 gew.%/ 200 ml) gegossen, wobei die Lösung sich sofort entfärbt. Die wäßrige Phase wird drei mal mit Diethylether ausgeschüttelt und das Produkt **186b** nach Entfernen des Lösungsmittels durch



186b

das Produkt **186b** nach Entfernen des Lösungsmittels durch Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) gereinigt. Es wird ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 147 mg (42 %), weißes Pulver

R_f (DC, PE/EE 10:1): 0.15

Smp.: 85° C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (d, 3H, ³J = 6.52 Hz, PhCH₂CHCH₃), 2.42 (dd, 1H, ³J = 2.82 Hz, ²J = 12.50 Hz, PhCH₂), 2.80 (m, 2H, ³J = 6.63 Hz, PhCH₂, CH₂CH-CH₃), 4.44 (d, 1H, ³J = 3.16 Hz, PhCH-N), 7.20-7.50 (m, 9H, CH_{arom.}), 8.76 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 18.02 (CH₃), 41.45 (CH₂), 49.12 (CH-CH₃), 68.53 (PhCH), 120.50-130.78 (C_{arom.}), 136.52, 140.24, 142.77 (C_{ipso}), 164.52 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3024 (m, CH_{arom.}), 2956 (s, CH_{aliph.}), 2927 (s, CH_{aliph.}), 2869 (m, CH_{aliph.}), 2850 (m), 1693 (w), 1620 (s, C=N), 1600 (m), 1571 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1375 (m), 1311 (w), 1218 (m), 1191 (m), 1112 (w), 1074 (w), 1029 (w), 964 (m), 943 (m), 923 (m), 896 (m), 848 (w), 752 (s), 725 (s), 702 (s), 657 (w), 648 (m), 601 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (90) [M⁺], 206 (5) [M⁺-C₂H₅], 165 (5), 131 (100) [C₉H₉N⁺], 115 (22) [C₈H₈N⁺], 91 (28) [C₇H₇⁺], 77 (8)

C₁₇H₁₇N (235.3 g/mol)

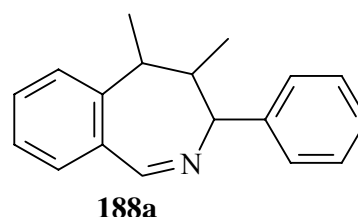
berechnet C 86.77 H 7.28 N 5.95

gefunden C 86.34 H 7.03 N 5.63

F.3.5.2.2 Deprotonierung von 177b und Umsetzung mit Methyljodid

4,5-Dimethyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188a

Es werden 252 mg (1.07 mmol) **177b** mit 1.1 Äquivalenten LDA zu dem Anion **185b** entsprechend **F.3.3.1** umgesetzt. Zu der Reaktionsmischung gibt man schnell und unter kräftigem Rühren 340 mg (2.4 mmol) Methyljodid. Nach wäßriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (PE/EE



10:1) können zwei Diastereomere 4,5-Methyl-3-phenyl-2-benzazepine **188a** und **188a**¹ isoliert werden.

Ausbeute 188a: 120 mg (48 %), farbloses Öl

$R_f = 0.23$ (DC, PE/EE 10:1)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.89$ (d, 3H, ³J= 6.68 Hz, PhCH(CH₃)CHCH₃), 1.41 (d, 3H, ³J= 6.68 Hz, PhCH(CH₃)CHCH₃), 2.30 (m, 1H, ³J= 2.15 Hz, ³J= 6.68 Hz, PhCH(CH₃)CHCH₃), 2.58 (m, 1H, ³J=6.67 Hz, ³J=2.14 Hz, PhCH(CH₃)CHCH₃), 4.48 (m, 1H, ³J= 2.14 Hz, PhCH-N), 7.10-7.55 (m, 9H, CH_{arom.}), 8.65 (d, 1H, ³J= 2.15 Hz CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.48$ (PhCH(CH₃)CHCH₃) 17.64 (PhCH(CH₃)CHCH₃), 41.82 (PhCH(CH₃)CH), 54.92 (PhCH(CH₃)CH), 68.37 (PhCH-N), 126.56, 162.62, 127.30, 127.83, 128.47, 128.71, 130.36, (C_{arom.}), 135.06, 143.21, 144.11 (C_{ipso}), 162.88 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062$ cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2968 (s, CH_{aliph.}), 2929 (s, CH_{aliph.}), 2879 (CH_{aliph.}), 1770 (w), 1712 (m), 1654 (s, C=N), 1622 (s), 1571 (m), 1533 (w), 1492 (m), 1450 (s), 1380 (m), 1272 (m), 1215 (m), 1188 (m), 1126 (w), 1101 (w), 1060 (w), 1029 (m), 975 (w), 945 (m), 898 (m), 757 (s), 725 (s), 702 (s), 667 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 249 (50) [M⁺], 213 (18), 145 (50) [C₁₁H₁₃⁺], 127 (100), 115 (10) [C₈H₈N⁺], 91 (28) [C₇H₇⁺], 77 (8), 57 (44)

C₁₈H₁₉N (249.3 g/mol)

berechnet C 86.70 H 7.68 N 5.62

gefunden C 85.94 H 7.66 N 5.50

Ausbeute 188a¹: 35 mg (14 %), farbloses Öl

$R_f = 0.15$ (DC, PE/EE 10:1)

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.74$ (d, 3H, $^3J = 6.92$ Hz, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$), 1.25 (d, 3H, $^3J = 7.40$ Hz, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$), 2.42 (m, 1H, $^3J = 1.67$ Hz, $^3J = 6.92$ Hz, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$), 2.66 (dq, 1H, $^3J = 7.39$ Hz, $^3J = 1.67$ Hz, $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$), 4.48 (dd, 1H, $^4J = 1.67$ Hz, $^3J = 10.97$ Hz, PhCH-N), 7.10-7.35 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.53 (s, 1H, CH=N)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 18$ (CH_3), 41 (CH_2), 49 (CH-CH_3), 68 (PhCH), 120-130 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 136, 140, 142 (C_{ipso}), 164 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3062$ cm^{-1} (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2968 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2929 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2879 ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1770 (w), 1712 (m), 1654 (s, C=N), 1622 (s), 1571 (m), 1533 (w), 1492 (m), 1450 (s), 1380 (m), 1272 (m), 1215 (m), 1188 (m), 1126 (w), 1101 (w), 1060 (w), 1029 (m), 975 (w), 945 (m), 898 (m), 757 (s), 725 (s), 702 (s), 667 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 235 (90) [M^+], 206 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 165 (5), 131 (100) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}^+$], 115 (22) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$], 91 (28) [C_7H_7^+], 77 (8)

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$ (249.3 g/mol)

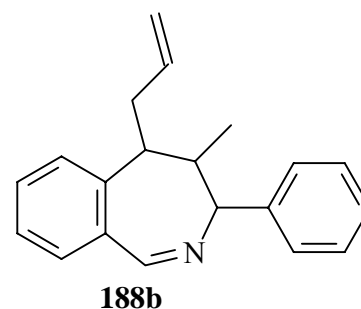
berechnet C 86.70 H 7.68 N 5.62

gefunden C 85.83 H 7.64 N 5.46

F.3.5.2.3 Deprotonierung von 177b und Umsetzung mit Allylbromid

5-Allyl-4-methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188b

Entsprechend der Vorschrift **F.3.5.1** werden zu einer Lösung von 1.1 Äquivalenten LDA in 30 ml THF 235 mg (1.0 mmol) N-Benzyl-2-propenyl-benzaldimin, gelöst in 10 ml THF langsam bei -78°C zugetropft. Zu der Reaktionsmischung werden 242 mg (2.0 mmol) Allylbromid als Elektrophil hinzugegeben. Nach wässriger Aufarbeitung kann ein Diastereomer des 4,5-Dihydroazepin **188b** mittels Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) erhalten werden.



Ausbeute : 155 mg (56 %), gelber Feststoff

Smp.: 88° C

R_f= 0.20 (DC, PE/EE 10:1)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.75 (d, 3H, ³J= 6.96 Hz, CH₃), 2.42 (m, 1H, ³J= 7.04 Hz, PhCH(CH₂CH=CH₂)CH), 2.58 (m, 2H, CH₂-CH=CH₂), 2.75 (dt, 1H, ³J=6.41 Hz, ³J=7.86 Hz PhCH(CH₂CH=CH₂)CH), 4.76 (d, 1H, ³J=6.41 Hz, PhCH-N), 5.10 (m, 2H, CH=CH₂), 5.82 (m, 1H, CH=CH₂), 7.20-7.24 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.31-7.46 (m, 8H, CH_{arom.}), 8.69 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 13.02 (CH₃), 38.03 (CH₂-CH=CH₂), 46.97 (CH-CH₃), 48.70 (PhCH(CH₂CH=CH₂)), 65.31 (PhCH-N), 116.83 (CH=CH₂), 126.22, 126.45, 127.37, 128.03, 128.70, 130.04, 131.15, (C_{arom.}), 133.84 (CH=CH₂), 142.43 (C_{ipso}), 143.45 (C_{ipso}), 162.00 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (s, CH_{arom.},olef.), 3024 (m, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2927 (s, CH_{aliph.}), 2877 (s, CH_{aliph.}), 1645 (s, C=N), 1622 (s), 1571 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1415 (w), 1379 (m), 1342 (m), 1313 (m), 1267 (m), 1211 (m), 1178 (m), 1124 (w), 1076 (w), 1053 (w), 995 (m), 970 (m), 950 (m), 914 (s), 850 (w), 810 (w), 757 (s), 730 (s), 702 (s), 665 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 275 (15) [M⁺], 274 (35) [M⁺-H], 260 (40) [M⁺-CH₃], 232 (15), 218 (20) [M⁺-CH₃, -H, -C₃H₅], 172(18), 143 (85), 129 (100) [M⁺-C₅H₉, -Ph], 115 (50) [C₈H₈N⁺], 91 (30) [C₇H₇⁺], 77 (9)

C₂₀H₂₁N (275.4 g/mol)

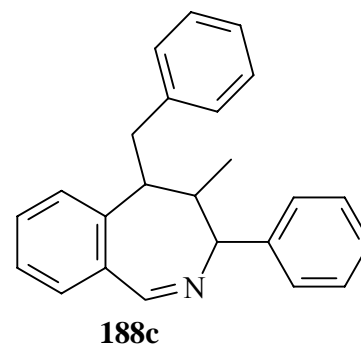
berechnet C 87.23 H 7.69 N 5.09

gefunden C 86.58 H 7.01 N 4.85

F.3.5.2.4 Deprotonierung von 177b und Umsetzung mit Benzylbromid

5-Benzyl-4-methyl-3-phenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188c

Die Darstellung der lithiumorganischen Verbindung **185b** erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift **F.3.5.1** in THF aus 235 mg (1.0 mmol) **177b** und 1.1 Äquivalenten LDA. Zu der violetten Lösung gibt man 340 mg (2.0 mmol)



Benzylbromid. Nach wäßriger Aufarbeitung und Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) erhält man das Benzazepinderivat **188c**, das durch einen geringen Anteil eines zweiten isomeren Produktes verunreinigt ist, dessen wenig intensive Signale im NMR sich nicht zuordnen lassen.

Ausbeute : 176 mg (54 %), gelbes Öl

$R_f = 0.12$ (DC, PE/EE 10:1)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59$ (d, 3H, $^3J = 6.92$ Hz, CH_3), 2.33 (m, 1H, $\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CHCH}_3$), 3.02 (m, 3H, $\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 4.89 (m, 1H, PhCH-N), 7.10-7.40 (m, 14H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.62 (s, 1H, CH=N)

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.07$ (CH_3), 41.25 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 44.71 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH-CH}_3$), 50.84 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 65.20 (PhCH-N), 126.16, 126.54, 126.87, 127.35, 128.00, 128.11, 128.24, 128.55, 129.53, 129.96, 131.04, 132.31 ($\text{C}_{\text{arom.}}$, C_{ipso}), 161.40 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3105$ cm^{-1} (sh, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3085 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3032 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2973 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2933 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1663 (s, C=N), 1630 (s), 1492 (m), 1453 (m), 1380 (m), 1308 (w), 1262 (w), 1189 (m), 1025 (m), 952 (m), 906 (m), 762 (m), 709 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 325 (100) [M^+], 234 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$], 205 (10), 193 (8), 165 (5), 129 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9, -\text{Ph}$], 115 (13) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$], 91 (68) [C_7H_7^+],

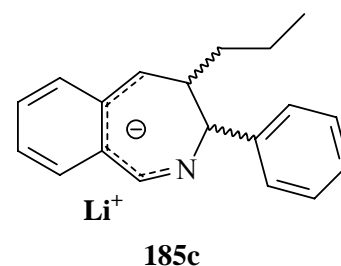
$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}$ (325.4 g/mol)

berechnet C 88.57 H 7.12 N 4.30

gefunden C 87.56 H 7.42 N 4.07

F.3.5.3 Deprotonierung von *E/Z-N*-Benzyl-2-pent-1-enyl-benzaldimin **177c**

Zu einer Lösung von 1.1 mmol LDA in THF tropft man langsam gemäß **F.3.3.1** 263 mg (1.0 mmol) **177c** gelöst in 10 ml THF bei -78°C . Die entstandene lithiumorganische Verbindung **185c** wird mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung lassen sich die

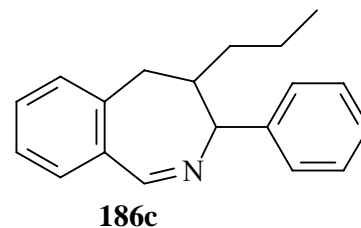


entsprechenden 4,5-Dihydroazepine nach säulen-chromatographischer Reinigung isolieren.

F.3.5.3.1 Umsetzung von 185c mit NaHCO₃-Lösung

3-Phenyl-4-propyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 186c

Das reaktive Intermediat **185c** wird bei 0° C auf eine wäßrige Lösung von NaHCO₃ (10 gew.%) gegossen. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether extrahiert, und die organische Phase getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EE 10:1) erhält man das 4,5-Dihydroazepin **186c**.



Ausbeute: 200 mg (51 %), weißes Pulver

R_f (DC, PE/EE 10:1): 0.27

Smp.: 90° C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.77 (t, 3H, ³J = 7.16 Hz, CH₃), 1.05 (m, 1H, CHCH₂), 1.21-1.40 (m, 3H, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃), 2.38 (dd, 1H, ²J = 13.95 Hz, ³J = 10.89 Hz, PhCH₂CH) 2.69 (m, 1H, ³J = 10.89 Hz, ³J = 6.30 Hz, ³J = 5.63 Hz, PhCH₂CH), 2.84 (dd, 1H, ²J = 13.95 Hz, ³J = 6.49 Hz, PhCH₂CH) 4.50 (d, 1H, ³J = 3.73 Hz, PhCH-N), 7.20 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.26-7.38 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.46 (m, CH_{arom.}), 8.66 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.01 (CH₃), 20.04 (CH₂CH₃), 31.87 (CHCH₂), 37.71 (PhCH₂CH), 53.35 (PhCH₂CH), 67.00 (PhCH-N), 126.20, 126.46, 127.51, 128.03, 128.18, 129.06, 129.79, 134.79 (C_{arom.}), 140.37, 142.48 (C_{ipso}), 162.77 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3051 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2956 (s, CH_{aliph.}), 2925 (s, CH_{aliph.}), 2856 (m, CH_{aliph.}), 1704 (m), 1689 (m), 1625 (m), 1608 (s, C=N), 1577 (m), 1512 (s), 1496 (m), 1456 (m), 1379 (m), 1330 (w), 1307 (m), 1263 (w), 1209 (m), 1170 (m), 1109 (m), 1043 (m), 1020 (m), 973 (w), 846 (w), 811 (m), 750 (s)

MS (70 eV): m/z (%) = 263 (52) [M⁺], 220 (100) [M⁺-C₃H₇], 206 (10), 159 (28), 129 (58) [C₉H₉N⁺], 117 (69), 106 (10), 91 (52) [C₇H₇⁺], 77 (10), 65 (5)

C₁₉H₂₁N (263.3 g/mol)

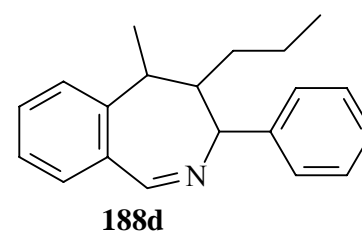
berechnet C 86.56 H 8.04 N 5.32

gefunden C 86.19 H 7.93 N 4.98

F.3.5.3.2 Deprotonierung von 177c und Umsetzung mit Methyljodid

5-Methyl-3-phenyl-4-propyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188d

Analog zu **F.3.5.1** werden 263 mg (1.0 mmol) der Verbindung **177c** mit LDA in THF zu der lithiumorganischen Verbindung **185c** umgesetzt. Zu der Reaktionsmischung tropft man schnell unter kräftigem Rühren 284 mg (2.0 mmol) Methyljodid. Das nach Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt.



Ausbeute: 200 mg (51 %), weißes Pulver

R_f (DC, PE/EE 10:1): 0.27

Smp.: 92-94°C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (t, 3H, ³J= 7.29 Hz, CH₂CH₂CH₃), 0.78 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 0.93 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.02 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.34 (d, 3H, ³J= 6.93 Hz, PhCH(CH₃)CH), 1.36 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 2.10 (m, 1H, ³J= 6.93 Hz, PhCH(CH₃)CH), 2.85 (m, 1H, ³J= 14.22 Hz, ³J= 7.11 Hz, PhCH(CH₃)CH), 4.65 (m, 1H, PhCH-N), 7.17 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.22-7.35 (m, 6H, C_{arom.}), 7.42 (m, 2H, C_{arom.}), 8.54 (s, 1H, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.18 (CH₂CH₂CH₃), 20.64 (CH₂), 20.84 (PhCH(CH₃)CH), 29.56 (CH₂), 40.25 (PhCH(CH₃)CH), 55.76 (PhCH(CH₃)CH), 65.49 (PhCH-N), 126.14, 126.24, 127.34, 128.03, 128.08, 130.13, 130.80, 133.80 (C_{arom.}), 144.42, 143.96 (C_{ipso}), 161.65 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 (m, CH_{arom.}), 3024 (m, CH_{arom.}), 2958 (s, CH_{aliph.}), 2929 (s, CH_{aliph.}), 2869 (s, CH_{aliph.}), 1645 (m), 1622 (s, C=N), 1571 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1377 (m), 1340 (m), 1303 (m), 1290 (m), 1213 (w), 1176 (w), 1101 (w), 1070 (w), 1029 (m), 983 (w), 952 (w), 916 (m), 898 (m), 759 (s), 736 (m), 702 (s),

MS (70 eV): m/z (%) = 277 (43) [M^+], 219 (35), 205 (5), 171 (10), 132 (100), 117 (5), 106 (18) 91 (28) [$C_7H_7^+$],

C₂₀H₂₃N (277.3 g/mol)

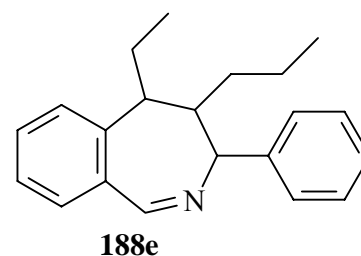
berechnet C 86.59 H 8.36 N 5.05

gefunden C 86.19 H 7.93 N 4.98

F.3.5.3.3 Deprotonierung von 177c und Umsetzung mit Ethylbromid

5-Ethyl-3-phenyl-4-propyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188e

Zu einer Lösung von 1.1 mol LDA in 30 ml THF werden bei -78°C langsam 263 mg (1.0 mmol) der Verbindung **177c**, gelöst in 10 ml THF, zugegeben. Die lithiumorganische Verbindung **185c** wird mit 218 mg (2.0 mmol) Ethylbromid zur Reaktion gebracht. Das 4,5-Dihydrobenzazepinderivat **188e** kann nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EE 10:1) isoliert werden.



Ausbeute: 110 mg (38 %), farbloses Öl

R_f (DC, PE/EE 10:1): 0.15

¹H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.57 (t, 3H, 3J = 7.12 Hz, $CH_2CH_2CH_3$), 0.82 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.03 (t, 3H, 3J = 7.40, CH_2CH_3), 1.04 (m, 1H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.16 (m, 1H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.78 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.25 (m, 1H, $PhCH(CH_2CH_3)CH$), 2.83 (dt, 1H, 3J = 14.52 Hz, 3J = 8.06 Hz, $PhCH(CH_2CH_3)CH$), 5.05 (m, 1H, 3J = 3.28 Hz, $PhCH-N$), 7.24 (m, 1H, $CH_{arom.}$), 7.28-7.46 (m, 7H, $CH_{arom.}$), 7.51 (m, 1H, $CH_{arom.}$), 8.54 (d, 1H, 3J = 3.28, $CH=N$)

¹³C NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.19 ($CH_2CH_2CH_3$), 13.95 (CH_2CH_3), 20.34 (CH_2), 28.11 (CH_2), 29.47 (CH_2), 46.71 ($PhCH(CH_2CH_3)CH$), 48.99 ($PhCH(CH_2CH_3)-CH(CH_2CH_2CH_3)$), 64.97 ($PhCH-N$), 126.11, 126.43, 127.44, 128.02, 128.08, 128.29, 130.22, 130.54, ($C_{arom.}$), 132.86 (C_{ipso}), 134.08 ($C_{arom.}$), 143.50, 144.10 (C_{ipso}), 160.94 ($CH=N$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 (m, $CH_{arom.}$), 3026 (m, $CH_{arom.}$), 2964 (s, $CH_{aliph.}$), 2931 (s, $CH_{aliph.}$), 2873 (s, $CH_{aliph.}$), 1710 (m), 1650 (s, $C=N$), 1602 (m), 1575 (m), 1492 (m), 1450

(s), 1379 (m), 1342 (m), 1294 (m), 1253 (m), 1180 (w), 1116 (w), 1074 (w), 1029 (m), 986 (w), 958 (w), 916 (m), 892 (w), 829 (w), 757 (s), 727 (m), 702 (s),

MS (70 eV): m/z (%) = 291 (43) [M^+], 219 (35), 205 (5), 171 (10), 132 (100), 117 (5), 106 (18) 91 (28) [$C_7H_7^+$],

C₂₁H₂₅N (291.4 g/mol)

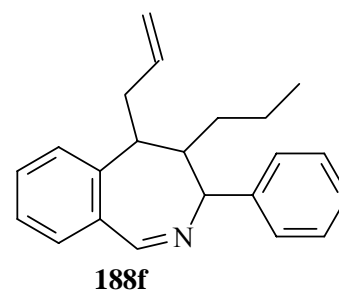
berechnet C 86.55 H 8.65 N 4.81

gefunden C 85.98 H 8.81 N 4.70

F.3.5.3.4 Deprotonierung von 177c und Umsetzung mit Allylbromid

5-Allyl-3-phenyl-4-propyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188f

Zu einer Lösung von 177 mg (1.6 mmol) LDA in 30 ml THF werden analog zur allgemeinen Vorschrift **F.3.5.1** 394 mg (1.5 mmol) **177c**, gelöst in 10 ml THF, zugegeben. Die metallierte Verbindung **185c** wird mit 363 mg (3.0 mmol) Allylbromid abgefangen. Das 4,5-Dihydrobenzazepinderivat **188f** wird nach Säulenchromatographie (PE/EE 10:1)



erhalten. Das Produkt enthält eine zweite isomere Verbindung, deren Signalsätze nicht zugeordnet werden konnten.

Ausbeute: 330 mg (72 %), weißes Pulver

R_f (DC, PE/EE 10:1): 0.12

Smp.: 97° C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 0.57 (t, 3H, ³J= 7.30 Hz, CH₂CH₂CH₃), 0.85 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.12 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.28 (m, 2H, CH(CH₂CH₂CH₃)), 2.52 (m, 2H, PhCH(CH₂CH=CH₂)), 3.08 (m, 1H, ³J= 13.25 Hz, ³J= 7.40 Hz, PhCH(CH₂CH=CH₂)CH), 5.07 (m, 1H, PhCH-N), 5.15 (m, 2H, CH=CH₂), 5.88 (m, 1H, CH=CH₂) 7.24 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.30-7.40 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.44 (d, 1H, ³J= 7.20 Hz, C_{arom.}), 7.50 (m, 1H, CH_{arom.}), 8.59 (s, 1H, CH=N)

^{13}C NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 13.94 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.32 (CH_2), 27.99 (CH_2), 41.19 ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 46.40 ($\text{PhCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}$), 46.87 ($\text{PhCH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{CH}$), 64.41 (PhCH-N), 117.19 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 126.11-144.20 ($C_{\text{arom}}, C_{\text{ipso}}$), 136.12 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 160.82 ($\text{CH}=\text{N}$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 (m, CH_{arom}), 3026 (m, CH_{arom}), 2964 (s, CH_{aliph}), 2931 (s, CH_{aliph}), 2873 (s, CH_{aliph}), 1710 (m), 1650 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1602(m), 1575 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1379 (m), 1342 (m), 1294 (m), 1253 (m), 1180 (w), 1116 (w), 1074 (w), 1029 (m), 986 (w), 958 (w), 916 (m), 892 (w), 829 (w), 757 (s), 727 (m), 702 (s),

GC-MS (70 eV): m/z (%) = 303 (10) [M^+], 274 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 260 (60) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 220 (75) [$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}^+$], 158 (56), 143 (90), 129 (100) [$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}^+$], 115 (80), 91 (83) [C_7H_7^+],

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}$ (303.4 g/mol)

berechnet C 87.08 H 8.30 N 4.62

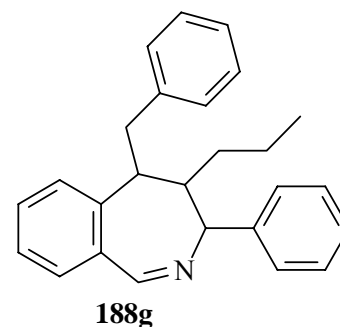
gefunden C 86.10 H 8.32 N 4.31

F.3.5.3.5 Deprotonierung von 177c und Umsetzung mit Benzylbromid

3,5-Diphenyl-4-propyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 188g

Entsprechend der allgemeinen Vorschrift **F.3.5.1** werden zu einer Lösung von 176 mg (1.6 mmol) LDA in 30 ml THF 406 mg (1.5 mmol) **177c**, gelöst in 10 ml THF, langsam zugetropft.

Die lithiumorganische Verbindung **185c** wird anschließend mit 513 mg (3.0 mmol) Benzylbromid umgesetzt. Nach Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) kann das 4,5-Dihydrobenzazepinderivat **188g** isoliert werden. Das Produkt



weist eine 98 %ige Reinheit im Gaschromatogramm auf und ist mit 2 % einer höher siedenden nicht identifizierten Verbindung verunreinigt.

Ausbeute: 155 mg (29%), gelbes Öl

R_f (DC, PE/EE 10:1) = 0.17

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 0.59 (m, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.80 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.05 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.15 (m, 2H, $\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 3.02 (m, 2H, $\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 3.35 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 4.89 (m, 1H, PhCH-N), 7.10-7.40 (m, 14H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.62 (s, 1H, CH=N)

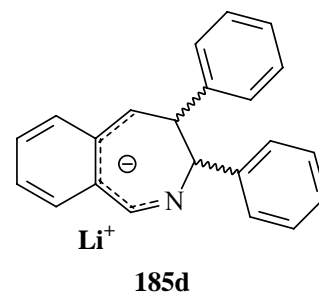
$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 13.78 (CH_3), 20.19 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 27.88 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 43.56 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 45.14 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 48.74 ($\text{PhCH}(\text{PhCH}_2)\text{CH}$), 64.55 (PhCH-N), 126.05, 126.38, 126.68, 127.39, 127.93, 128.47, 129.04, 130.30, 131.00 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.82 (C_{ipso}), 134.77 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 139.09, 142.72, 144.10 (C_{ipso}), 160.69 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3085 cm^{-1} (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3062 (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$) 2958 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2929 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2871 (s), 1739 (w), 1649 (s, C=N), 1602 (m), 1575 (m), 1494 (s), 1456 (m), 1379 (m), 1340 (m), 1292 (m), 1259 (w), 1178 (m), 1114 (w), 1076 (w), 1029 (w), 983 (w), 956 (w), 916 (m), 892 (w), 844 (w), 759 (m), 721 (m), 700 (s), 657 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 353 (45) [M^+], 310 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$], 262 (13), 220 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}^+$], 193 (6), 129 (15), 115 (13) [$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$], 91 (72) [C_7H_7^+]

F.3.5.4 Deprotonierung von *E-N*-Benzyl-stilben **177d**

Es werden in 40 ml THF 154 mg (1 mmol) 2,6-Tetramethylpiperidin gelöst und bei -40°C mit 0.63 ml *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Nach einer Stunde bei -40°C kühlt man weiter auf -78°C ab und gibt 297 mg (1 mmol) **177d**, gelöst in 10 ml THF über einen Zeitraum von 30 Minuten zu der Lösung, wobei das lithiierte 2-Benzazepinanion **185d**

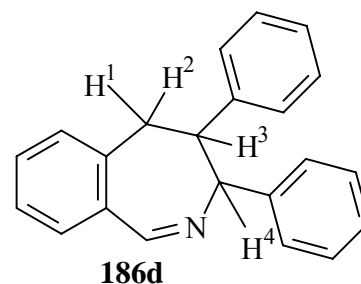


gebildet wird. Die intensiv violette Lösung wird drei Stunden bei -78°C belassen und anschließend mit Elektrophilen umgesetzt.

F.3.5.5 Umsetzung von 185d mit Wasser

3,4-Diphenyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 186d

Zu der Lösung der lithiumorganischen Verbindung **185d** gibt man rasch einige Tropfen Wasser bei -78°C , wobei sich die Lösung entfärbt. Nach wäßriger Aufarbeitung entsprechend **F.3.5.1** wird das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (PE/EE 10:1) gereinigt. Dabei konnte das 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivat **186d** nicht vollständig von 2,6-



Tetramethylpiperidinresten getrennt werden. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit beträgt 81 %.

Ausbeute: 155 mg (29%), gelbes Öl

R_f (DC, PE/EE 10:1) = 0.17

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 2.77 ppm (dd, 1H, 2J = 14.07 Hz, 3J = 1.43 Hz, H^1), 3.22 (dd, 1H, 2J = 14.07 Hz, 3J = 8.34 Hz, H^2), 3.71 (ddd, 1H, 3J = 1.43 Hz, 3J = 8.34 Hz, 3J = 11.68 Hz, H^3), 4.33 (dd, 1H, 3J = 11.68 Hz, 4J = 2.14 Hz, H^4), 6.75 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.00 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.18 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.33 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.62 (d, 1H, 4J = 2.14 Hz, $\text{CH}=\text{N}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 38.59 (CH_2), 60.15 (PhCH), 71.03 (PhCH-N), 126.40, 126.46, 126.80, 127.72, 128.00, 128.06, 128.58, 130.05, 130.09 (C_{arom}), 134.90, 138.92, 142.68, 143.66 (C_{ipso}), 163.20 ($\text{CH}=\text{N}$)

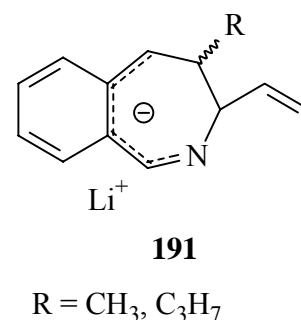
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3062 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2964 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2931 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2873 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1710 (m), 1650 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1602 (m), 1575 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1379 (m), 1342 (m), 1294 (m), 1253 (m), 1180 (w), 1116 (w), 1074 (w), 1029 (m), 986 (w), 958 (w), 916 (m), 892 (w), 829 (w), 757 (s), 727 (m), 702 (s),

MS-ESI: m/z (%) = 298 (50) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 281 (100), 266 (20), 206 (30), 203 (70), 167 (35), 130 (52), 118 (10), 106 (50), 91 (5)

F.3.6 Deprotonierung der benzannelierten 4-Aza-6,7-benzo-nona-1,4,6,8-tetraene **189** und Umsetzung mit Elektrophilen

F.3.6.1 Deprotonierung von **189** mit LDA

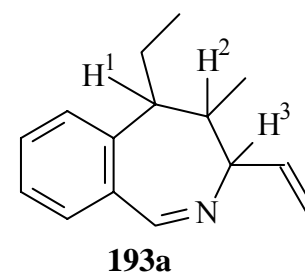
Unter inerter Atmosphäre (Glovebox) wiegt man ein Äquivalent LDA in einen ausgeheizten Schlenkkloben ein. Das LDA wird entsprechend **F.3.5.1** in trockenem THF bei -78°C gelöst. Zu der Lösung tropft man ein Äquivalent eines 4-Aza-6,7-benzo-nona-1,4,6,8-tetraens **189** und man erhält eine tiefviolette Lösung. Nach auftauen auf 0°C erhält man eine Lösung der 4-Alkyl-3-vinyl-2-benzazepinanionen **191**, die mit Elektrophilen umgesetzt werden können.



F.3.6.2 Darstellung von **191a** und Umsetzung mit Ethylbromid

5-Ethyl-4-methyl-3-vinyl-4,5-dihydro-3*H*-2-benzazepin **193a**

Zu einer Lösung von 174 mg (1.6 mmol) LDA in 25 ml THF tropft man gemäß **F.3.5.1** 278 mg (1.6 mmol) **189a**, gelöst in 10 ml THF. Nach zwei Stunden bei -78°C taut man für 30 Minuten auf 0°C auf, kühlt wieder auf -40°C ab und gibt 327 mg (3.0 mmol) Ethylbromid zu der Lösung. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivat **193a**. Das gereinigte Produkt enthält einen Anteil eines isomeren Produktes, das nicht weiter identifiziert werden konnte.



Ausbeute : 151 mg (47 %), gelbes Öl

$R_f = 0.23$ (DC, PE/EE 5:1)

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (m, 6H, CH_2CH_3 , CH_3), 1.74 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.23 (m, 1H, H^2), 2.43 (m, 1H, H^1), 4.04 (m, 1H, $^3\text{J} = 3.17$ Hz, $^4\text{J} = 2.61$ Hz, H^3), 5.18 (m, 1H, $^2\text{J} = 1.59$ Hz, $^3\text{J} = 10.44$ Hz, $^3\text{J} = 3.17$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 5.30 (m, 1H, $^3\text{J} = 17.16$ Hz, $^3\text{J} = 3.36$ Hz,

CH=CH_{trans}), 6.12 (m, 1H, ³J= 10.45 Hz, ³J= 17.16 Hz, CH=CH₂) 7.28-7.40 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.69 (d, 1H, ⁴J= 2.61 Hz, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 12.38 (CH₂CH₃), (13.80 (CH₃), 26.00 (CH₂CH₃), 45.74 (CH²), 50.73 (CH¹), 64.26 (CH³), 114.92 (CH=CH₂), 126.19, 128.30, 130.04, 131.22, (C_{arom.}), 133.15 (C_{ipso}), 139.99 (CH=CH₂), 142.77 (C_{ipso}), 161.85 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (s, CH_{arom.},olef.), 3024 (m, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2927 (s, CH_{aliph.}), 2877 (s,CH_{aliph.}), 1645 (s, C=N), 1622 (s), 1571 (m), 1492 (m), 1450 (s), 1415 (w), 1379 (m), 1342 (m), 1313 (m), 1267 (m), 1211 (m), 1178 (m), 1124 (w), 1076 (w), 1053 (w), 995 (m), 970 (m), 950 (m), 914 (s), 850 (w), 810 (w), 757 (s), 730 (s), 702 (s), 665 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 213 (10) [M⁺], 212 (22) [M⁺-H], 198 (100) [M⁺-CH₃], 184 (95) [M⁺-2*CH₃], 168 (33), 159 (25), 143 (68), 129 (60), 115 (50) [C₈H₈N⁺], 91 (13) [C₇H₇⁺]

C₁₅H₁₉N (213.2 g/mol)

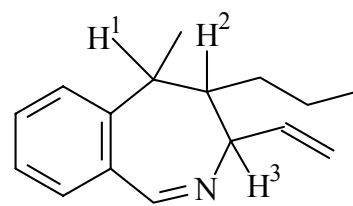
berechnet C 84.46 H 8.98 N 6.57

gefunden C 84.43 H 9.25 N 6.66

F.3.6.3 Deprotonierung von 189b und Umsetzung mit Methyljodid

5-Methyl-4-propyl-3-vinyl-4,5-dihydro-3H-2-benzazepin 193b

Zu einer Lösung von 118 mg (1.1 mmol) LDA in 20 ml THF tropft man bei -78 ° C analog zu **F.3.5.1** 213 mg (1.0 mmol) **189b**, gelöst in 10 ml THF. Die violette Lösung wird 1.5 Stunden bei - 78° C gerührt, für 30 Minuten auf 0° C aufgetaut und nach Abkühlen auf - 40° C mit 284 mg (2.0



193b

mmol) Methyljodid versetzt. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung erhält man das 4,5-Dihydro-2-benzazepinderivat **193b** als gelbes Öl. Die Gaschromatographie zeigt eine Reinheit von 100% des Produktes an.

Ausbeute : 30 mg (13 %), gelbes Öl

R_F = 0.28 (DC, PE/EE 10:1)

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (t, 3H, ³J= 7.27 Hz, CH₂CH₂CH₃), 1.18 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 1.25-1.36 (m, 5H, CH₂CH₂CH₃, CH₃), 1.56 (m, 1H, CH₂CH₂CH₃), 2.01 (m, 1H, H²), 2.85 (m, 1H, H¹), 4.04 (m, 1H, H³), 5.18 (m, 1H, ²J= 1.59 Hz, ³J= 10.44 Hz, ³J= 3.17 Hz, CH=CH_{cis}), 5.30 (m, 1H, ³J= 17.16 Hz, ³J= 3.36 Hz, CH=CH_{trans}), 6.12 (m, 1H, ³J= 10.45 Hz, ³J= 17.16 Hz, CH=CH₂) 7.28-7.40 (m, 4H, CH_{arom.}), 8.69 (d, 1H, ⁴J= 2.61 Hz, CH=N)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 14.42 (CH₂CH₂CH₃), 20.37 (CH₃), 21.32 (CH₂CH₂CH₃), 30.42 (CH₂CH₂CH₃), 40.19 (CH¹), 53.94 (CH²), 64.21 (CH³), 114.59 (CH=CH₂), 126.09, 127.91, 130.05, 130.65, (C_{arom.}), 133.87 (C_{ipso}), 140.60 (CH=CH₂), 144.45 (C_{ipso}), 161.36 (CH=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 cm⁻¹ (m, CH_{arom.},olef.), 2974 (s, CH_{aliph.}), 2933 (s, CH_{aliph.}), 2843 (m,CH_{aliph.}), 1728(m), 1639 (s, C=N), 1487 (m), 1473 (s), 1377 (s), 1342 (m), 1313 (m), 1170 (m), 1129 (w), 1109 (s), 1033 (m), 930 (m), 914 (s), 757 (s),

MS (70 eV): m/z (%) = 227 (60) [M⁺], 212 (22) [M⁺-CH₃], 198 (25) [M⁺-C₂H₅], 184 (100) [M⁺-C₃H₇], 170 (95) [M⁺-C₃H₇,-CH₂], 159 (30), 143 (72), 127 (53), 117 (32), 91 (13) [C₇H₇⁺],

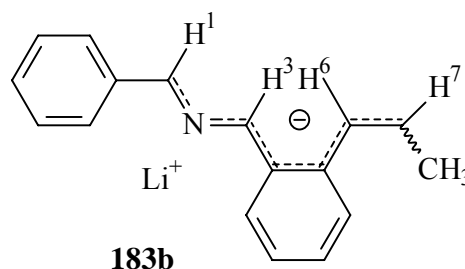
F.3.7 TT-NMR-Spektroskopie der anionischen Verbindungen

F.3.7.1 Allgemeine Vorschrift

Die anionischen Verbindungen werden direkt im NMR-Rohr hergestellt. Ein NMR-Rohr wird mittels einer Ausheizapparatur getrocknet und mit Argon befüllt. In das trockene NMR-Rohr werden 1.2 Äquivalente LDA unter inerter Atmosphäre (Glovebox) gegeben und das Rohr mit Hilfe eines Septums luftdicht verschlossen. Das LDA wird bei -78° C in 0.4 ml [D₈]-THF gelöst. In einem ausgeheizten Spitzkolben löst man 1 Äquivalent Edukt in 0.4 ml [D₈]-THF und tropft die Lösung bei -78° C zu der LDA-Lösung im NMR-Rohr. Die Durchmischung erfolgt mit Hilfe eines Rüttlers. Anschließend folgt die NMR-spektroskopische Vermessung der Probe. Dabei wird die Probe in Schritten von jeweils 10° C langsam erwärmt.

F.3.7.2 Deprotonierung von 177b

Entsprechend der Vorschrift **F.3.7.1** werden 27 mg (0.25 mmol) LDA in 0.4 ml $[D_8]$ -THF gelöst. Zu der Lösung tropft man bei -78°C 50 mg (0.21 mmol) **177b**, gelöst in 0.4 ml $[D_8]$ -THF. Die tiefviolette Lösung von **183b** wird NMR-spektroskopisch vermessen. Zur Vereinfachung

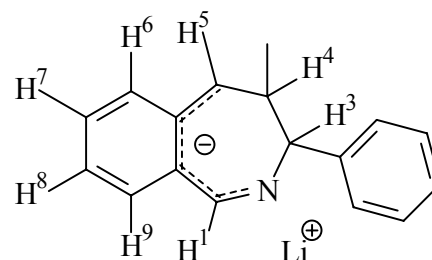


werden nur die Signale des aus dem Z-konfigurierten Edukt entstandenen Anions angegeben.

Anion **183b** (-25°C):

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.78$ (m, 3H, CH_3), 5.39 (m, 1H, H^7), 5.98 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.10 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.29 (m, 1H, H^6), 6.44 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.58 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.61 (m, 1H, H^1), 6.62-6.80 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.58 (m, 1H, H^3)

Nach erwärmen auf 0°C findet eine 1,7-Elektrocyclisierung statt und man erhält das cyclische Anion **185b**.



Anion **185b** (20°C):

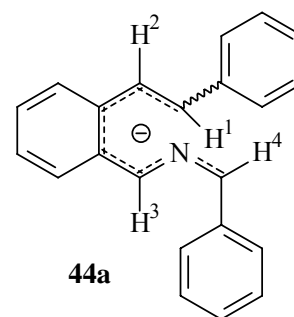
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ (m, 3H, CH_3), 1.90 (m, 1H, H^4), 3.86 (m, 1H, H^3), 5.08 (m, 1H, H^8), 5.13 (m, 1H, H^5), 5.75 (m, 1H, H^7), 5.96 (m, 1H, H^6), 6.38 (m, 1H, H^9), 6.85-7.13 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.35 (s, 1H, H^1)

F.3.7.3 Deprotonierung von 177d

Analog zur Vorschrift **F.3.7.1** werden bei -78°C 50 mg (0.17 mmol) **177d** mit 21 mg (0.20 mmol) LDA in einem ausgeheiztem NMR-Rohr in 0.8 ml $[\text{D}_8]$ -THF zur Reaktion gebracht. Die gekühlte Lösung von **183d** wird NMR-spektroskopisch vermessen. Verbreiterung der Peaks im Spektrum erschweren dabei die Auswertung im ^1H -NMR und machen eine Zuordnung im ^{13}C -NMR unmöglich.

Anion **177d** (-25°C):

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.78$ (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.09 (d, 1H, H^1), 6.19 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.41 (d, 1H, H^2), 6.54 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.66 (d, 1H, H^4), 6.75 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.90-7.12 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.22 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (d, 1H, H^3)



F.4 Benzannelierte Diazaheptatriene

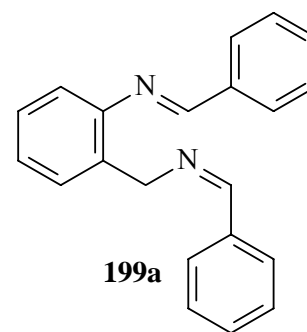
F.4.1 Synthese der benzannelierten 2,6-Diaza-hepta-2,4,6-triene

F.4.1.1 Allgemeine Vorschrift

Zu einer Suspension von 1.22 g (0.01 mol) 2-Aminobenzylamin und Molekularsieb (4 Å) in 30 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemperatur vier Äquivalente Aldehyd gelöst in 25 ml Dichlormethan. Nach 16 Stunden Rühren filtriert man das Molekularsieb ab und wäscht es fünf mal mit je 15 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Aus dem Rohprodukt wird der überschüssige Aldehyd mittels Kugelrohrdestillation entfernt.

F.4.1.1.1 1,7-Diphenyl-2,6-diaza-4,5-benzo-1,4,6-heptatrien **199a**

Es werden 1.22 g (0.01 mol) 2-Aminobenzylamin mit 4.24 g (0.04 mol) Benzaldehyd entsprechend **F.4.1.1** umgesetzt. Nach Kugelrohrdestillation ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar/ 60° C) erhält man **199a** als gelbes Öl.



Ausbeute : 2.75 g (92 %), gelbes Öl

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 4.98 ppm (s, 2H, N- CH_2), 6.96 (m, 1H, CH_{arom}), 7.17-7.29 (m, 2H, CH_{arom}) 7.30-7.36 (m, 3H, CH_{arom}), 7.42-7.47 (m, 4H, CH_{arom}), 7.67 (m, 2H, CH_{arom}), 7.88 (m, 2H, CH_{arom}), 8.34 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.36 (m, 1H, $\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 60.96 (PhCH_2-N), 117.61, 125.91, 126.54, 127.20, 127.97, 128.11, 128.41, 128.67, 128.76, 128.93, 129.64, 130.42 (C_{arom}), 131.25, 132.88, 150.44 (C_{ipso}), 159.78, 162.30 ($\text{C}=\text{N}$)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} (m, CH_{arom}), 3026 (m, CH_{arom}), 2873 (m, CH_{aliph}), 2846 (m, CH_{aliph}), 1701 (m), 1641 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1629 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1593 (m), 1575 (s), 1494 (m), 1483 (m), 1450 (s), 1375 (m), 1332 (m), 1311 (m), 1296 (m), 1201 (m), 1168 (m), 1107 (m), 1072 (m), 1041 (m), 1024 (m), 973 (m), 939 (w), 883 (m), 856 (w), 765 (s), 717 (m), 692 (s), 649 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 298 (10) [M^+], 234 (5), 194 (100) [$\text{M}^+ - \text{PhCH}=\text{N}$], 165 (10), 119 (35), 91 (45) [C_7H_7^+], 77 (15) [C_6H_5^+]

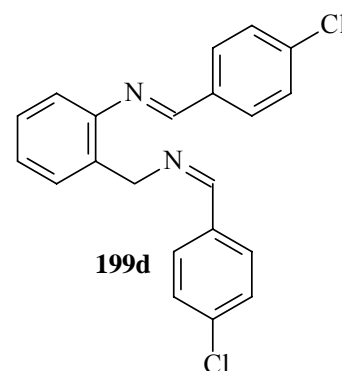
C₂₁H₁₈N₂ (298.3 g/mol)

berechnet C 84.53 H 6.08 N 9.39

gefunden C 84.18 H 6.34 N 9.30

F.4.1.1.2 1,7-Di-(4-Chlorphenyl)-2,6-diaza-4,5-benzo-1,4,6-heptatrien **199d**

Analog zu **F.4.1.1** werden 1.22 g (0.01 mol) 2-Aminobenzylamin in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension gibt man Molekularsieb (4 Å) und tropft 5.62 g (0.04 mol) 4-Chlorbenzaldehyd hinzu. Nach 16 Stunden Rühren wird der überschüssige Aldehyd per Kugelrohrdestillation ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar/ 95° C) entfernt und man erhält **199d** als Produkt.



Ausbeute: 3.20 g (87 %), brauner Feststoff

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 4.95 ppm (s, 2H, N-CH₂), 6.97 (m, 1H, CH_{arom}), 7.20-7.35 (m, 4H, CH_{arom}), 7.40-7.46 (m, 3H, CH_{arom}), 7.58 (m, 2H, CH_{arom}), 7.80 (m, 2H, CH_{arom}), 8.32 (m, 2H, CH=N, CH₂-N=CH)

¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 60.97 (PhCH₂-N), 117.55, 126.23, 127.31, 128.16, 128.73, 129.03, 129.09, 129.27, 129.40, 129.88, 130.82 (C_{arom}), 132.67, 134.79, 136.47, 137.36 (C_{ipso}), 158.31, 160.87 (C=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹ (m, CH_{arom}), 3026 (m, CH_{arom}), 2873 (m, CH_{aliph}), 2846 (m, CH_{aliph}), 1701 (m), 1641 (s, C=N), 1629 (s, C=N), 1593 (m), 1575 (s), 1494 (m), 1483 (m), 1450 (s), 1375 (m), 1332 (m), 1311 (m), 1296 (m), 1201 (m), 1168 (m), 1107 (m), 1072 (m), 1041 (m), 1024 (m), 973 (m), 939 (w), 883 (m), 856 (w), 765 (s), 717 (m), 692 (s), 649 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 368 (10) [M⁺ (³⁷Cl)], 366 (15) [M⁺ (³⁵Cl)], 244 (25), 229 (100) [C₁₄H₁₂NCl], 228 (85) [M⁺-ClPhCN], 193 (23), 165 (15), 118 (42), 91 (52)

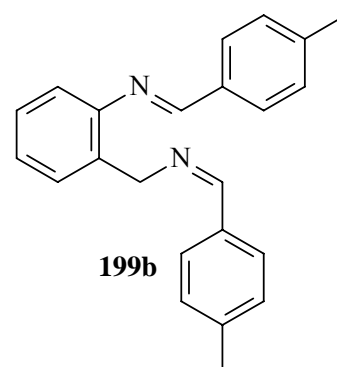
C₂₁H₁₆N₂Cl₂ (367.2 g/mol)

berechnet C 68.68 H 4.39 N 7.63

gefunden C 68.04 H 4.44 N 7.39

F.4.1.1.3 1,7-Di-(4-Methylphenyl)-2,6-diaza-4,5-benzo-1,4,6-heptatrien 199b

Entsprechend **F.4.1.1** werden 1.22 g (0.01 mol) 2-Aminobenzylamin in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension gibt man Molekularsieb (4 Å) und tropft 4.80 g (0.04 mol) 4-Methyl-benzaldehyd hinzu. Nach 16 Stunden Rühren wird der überschüssige Aldehyd per Kugelrohrdestillation ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar/ 70° C) entfernt und man erhält **199b** als Produkt.



Ausbeute : 2.55 g (78 %), braunes Öl

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): 2.32 (s, 3H, CH₃), 2.43 (s, 3H, CH₃), 4.89 ppm (s, 2H, N-CH₂), 6.85-7.90 (m, 12H, CH_{arom.}) 8.40 (s, 1H, CH=N), 8.48 (m, 1H, CH₂-N=CH)

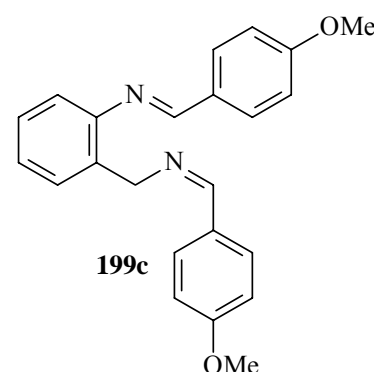
¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ = 22.95 (CH₃), 23.12 (CH₃), 62.07 (PhCH₂-N), 119.82, 127.60, 128.85, 129.78, 129.94, 130.52, 130.66, 130.79, 131.14, 131.36 (C_{arom.}), 134.86, 135.48, 135.58, 142.33, 143.46, 151.94 (C_{ipso}), 162.00, 163.69 (C=N)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 cm⁻¹ (m, CH_{arom.}), 3036 (m, CH_{arom.}), 2926 (s), (CH_{aliph.}), 2857 (s, CH_{aliph.}), 2726 (m, CH_{aliph.}), 1707 (m), 1625 (s, C=N), 1604 (s, C=N), 1570 (s), 1549 (s), 1480 (m), 1446 (s), 1411 (m), 1384 (m), 1308 (m), 1205 (m), 1170 (m), 1115 (m), 1040 (m), 1012 (m), 985 (m), 861 (w), 813 (s), 757 (s), 709 (m)

MS (70 eV): m/z (%) = 326 (38) [M⁺], 224 (60), 208 (100) [M⁺ - PhCH=N], 193 (10), 133 (35), 118 (48), 91 (45) [C₇H₇⁺], 77 (15) [C₆H₅⁺]

F.4.1.1.4 1,7-Di-(4-Methoxyphenyl)-2,6-diaza-4,5-benzo-1,4,6-heptatrien 199c

Entsprechend **F.4.1.1** werden 1.22 g (0.01 mol) 2-Aminobenzylamin in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Zu der Suspension gibt man Molekularsieb (4 Å) und tropft 6.08 g (0.04 mol) 4-Methoxybenzaldehyd hinzu. Nach 16 Stunden Rühren wird der überschüssige Aldehyd per Kugelrohrdestillation ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar/80° C) entfernt und man erhält **199c** als Produkt. Das Produkt ist mit geringen Mengen des Monokondensationsproduktes verunreinigt.



Ausbeute : 2.30 g (78 %), braunrotes Öl

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): 3.80 (s, 3H, CH_3), 3.85 (s, 3H, CH_3), 4.92 (s, 2H, N- CH_2), 6.85-7.05 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.23 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.42 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.63 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.84 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.27 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$), 8.30 (s, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}=\text{CH}$)

$^{13}\text{C NMR}$ (75.47 MHz, CDCl_3): δ = 22.95 (CH_3), 23.12 (CH_3), 62.07 ($\text{PhCH}_2\text{-N}$), 119.82, 127.60, 128.85, 129.78, 129.94, 130.52, 130.66, 130.79, 131.14, 131.36 (C_{arom}), 134.86, 135.48, 135.58, 142.33, 143.46, 151.94 (C_{ipso}), 162.00, 163.69 ($\text{C}=\text{N}$)

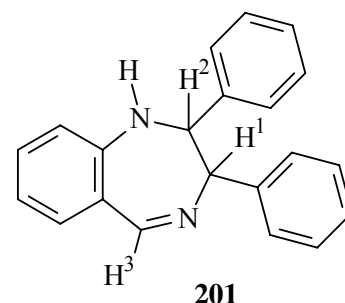
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3066 cm^{-1} (s, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3038 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2944 (m), ($\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2857 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1711 (m), 1702(w), 1630 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1614 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1570 (s), 1555 (s), 1480 (m), 1440 (m), 1411 (m), 1380 (m), 1345 (m), 1308 (m), 1210 (w), 1170 (m), 1115 (m), 1040 (m), 1012 (m), 985 (m), 861 (w), 820 (m), 760 (s), 711 (m), 698 (w)

MS (70 eV): m/z (%) = 358 (22) [M^+], 240 (25), 225 (100), [$\text{M}^+ - \text{PhCH}=\text{N}$], 208 (23), 193 (8), 180 (12), 134 (20), 118 (23), 91 (36) [C_7H_7^+], 77 (12) [C_6H_5^+]

F.4.2 Deprotonierung der benzannelierten 2,6-Diazaheptatriene 199

F.4.2.1 Deprotonierung von 199a und Umsetzung mit Wasser

Es werden 155 mg (1 mmol) Tetramethylpiperidin in 40 ml THF gelöst und bei -78°C mit 0.63 ml (1.6 M) *n*-BuLi umgesetzt. Nach 30 Minuten Rühren gibt man 298 mg (1 mmol) **56**, gelöst in 10 ml THF, über einen Zeitraum von 30 Minuten tropfenweise zu der Lösung. Die nun tiefrote Lösung wird drei Stunden bei -78° und anschließend zwölf Stunden



bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung werden einige Tropfen Wasser gegeben, wobei sofortige Entfärbung auftritt. Das Reaktionsgemisch wird wässrig aufgearbeitet und die wässrige Phase mit je 25 ml Diethylether drei mal extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt **201** wird säulenchromatographisch (PE/EE 5:1) gereinigt. Dabei konnten Verunreinigungen nicht vollständig entfernt werden.

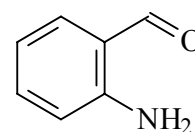
Ausbeute: 20 mg (7 %), verunreinigt

$^1\text{H NMR}$ (300.13 MHz, CDCl_3): δ = 4.25 (d, 1H, ^3J = 5.96 Hz, H^2), 4.75 (s, 1H, NH), 4.97 (dd, 1H, ^3J = 5.96 Hz, ^4J = 2.38 Hz, H^1), 6.60-7.60 (m, 14H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.45 (d, 1H, ^4J = 2.38 Hz, H^3)

F.4.3 Versuch der Darstellung von *N*-Benzyl-2-(*N*-methylen-phenyl)-benzaldimin

F.4.3.1 2-Aminobenzaldehyd **60**

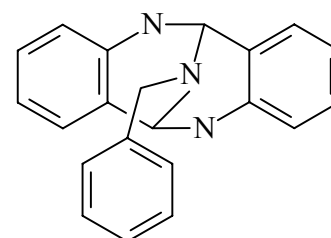
Entsprechend einer Vorschrift von *Cuifolini et al.*^[106] werden 7.00 g (0.057 mol) 2-Aminobenzylalkohol **207** in 40 ml Chloroform suspendiert. Zu der Suspension werden 9.91 g (0.114 mol) Mangandioxid gegeben und die Suspension drei Tage bei Raumtemperatur rühren gelassen. Es wird über Celite filtriert, eingeengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/ EE 10:1) gereinigt.

**208**

Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.

F.4.3.2 Umsetzung von **208** mit Benzylamin

Man löst 2.30 g (0.017 mol) 2-Aminobenzaldehyd **208** in 20 ml Diethylether und fügt Molekularsieb 4Å hinzu. Zu der Lösung tropft man 3.50 g (0.034 mol) Benzylamin gelöst in 10 ml Diethylether. Nach 16 Stunden Rühren filtriert man das Molekularsieb ab und wäscht es mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und am

**209**

Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Kugelrohrdestillation erhält man das Trimer **209** als Produkt.

G Literaturverzeichnis

1. a) L.Brandsma, H. Verkruijse, *Preperativ Polar Organometallic Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1987** b) T. Durst in *Comprehensiv Carbanion Chemistry* (E. Buncl, T. Durst, Ed.) Part A, B u. C, Elsevier Amsterdam **1980, 1984, 1987** c) M. Schlosser *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*, Springer Verlag, Berlin, 1973
2. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie* (G. Helmchen, R.W. Hoffmann, J. Metzler, E. Schaumann, Ed.), Vol. E 21b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995** b) J. L. Wardell in *Comprehensiv Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, Ed.) Vol 1, Pergamon Press, Oxford, **1982**
3. D. Seebach, *Angew. Chemie* **1988**, 100, 1685-1715
4. J. K. Whitesell, *Synthesis* **1983**, 517-526
5. T. Kaufmann, *Angew. Chemie* **1974**, 86, 715-720 b) W.H. Pearson, Daniel P. Szuran, William G. Harter, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 7, 761-764
6. W. H. Pearson, Valerie Jacobs, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7001-7004 b) D. H. Hunter, R. P. Steiner, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 669-677
7. P. Vossman, K. Hornig, R.Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **2001**, S.1415-1426
8. G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 889-896
9. H. Stakemeier, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1833-1843
10. D.Schmitz, *Dissertation*, Universität Münster, **1993**
11. A. Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, 1. Aufl., Wiley&Sons, New York, London, **1961**
12. D.H. Hunter, S.K. Sim, *J.of Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6202
13. a) S. Klötgen, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7065-7068 b) S. Klötgen, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron* **1996**, 52, 14801-14812, c) *Dissertation*, Universität Münster, **1997**
14. A.Krol, *Dissertation*, Universität Münster, **2001**
15. L. H. Sternbach, *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, 1-7, M. Williams, *J. Med. Chem.* **1983**, 26, 619-628
16. a) P. Molina, A.Pastor, M.J. Vilaplana, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7769-7778. b) M.V. George, A. Mitra, K.B. Sukumaran, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1005-1014 c) D.F. Maynard, W.H. Okamura, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1763-1771 d) J.T. Sharp, K.E.

- Cullen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* **1995**, 2565-2579 e) J.T.Sharp, I.R. Robertson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 1003-1005 f) P. Molina, Antonio Arques, Maria V. Vinader, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4654-4663
17. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 979-1005, *Angew. Chem. Int.Ed.* **1980**, 19, 979
18. F.A Carrey R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH Weinheim **1995**
19. H. Kloosterziel, J.A.A. Van Drunen, *Rec. Trav. Chim.* **1969**, 88, 1084-1087
20. R.B. Bates, W. H. Deines, D.A. McCombs, D.E. Potter, *J. of Am. Chem. Soc.* **1969**, 4608
21. D.H. Hunter, S.K. Sim, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 355-365
22. W. Steglich, N. Engel, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 719-720
23. P. Vossmann, *Dissertation*, Universität Münster **1999**
24. W.N. Speckamp, S.J. Veenstra, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1982**, 7, 369-370
25. W.N. Speckamp, S.J. Veenstra, J. Dijkink, R. Fortgens, *J. of Am. Chem. Soc* **1981**, 103, 4643-4645
26. W.H. Pearson, N.S. Barten, J.W. Kampf, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3369-3372
27. H. Kloosterziel, J.A.A. van Drunen, *Recl. Trav. Chim.* **1970**, 89, 667-672
28. D. Alickmann, A.H. Maulitz, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, S. 1523-1537
29. P.W. Groundwater, *Advances in Heterocyclic Chem.* **1985**, 73, 97-127
30. P.W. Groundwater, A. Arany, M. Nyerges, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 58, 1987-1998
31. W. Eberbach, K. Knobloch, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2054-2057
32. T. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, Übers. u. Hrsg. H. Neunehoeffer, Weinheim VCH **1995**
33. V.P. Arya, R.S. Grewal, C.C. Kaul, S. David, S.J. Shenoy, V. Nankan, *Ind. J. Chem.* **1977**, 1523, 148
34. Jap. Pat. 09/007821; *Chem. Abstr.* **1997**, 126, 194376 b) H. J. Swift, *Microchim. Acta*, **1995**, 120, 149
35. S. Blechert, S. Gessler, S. Randl, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9973-9976
36. a)H. Bredereck, R. Gompper, H.G. v. Shuh, G. Theilig, in *Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie*, Bd. III, Hrsg. W. Foerst, Academic Press, New York, **1964**, 163-204 b) B.H. Lipschutz, M.C. Morey, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 9745-9750

37. A.M. Van Leusen, H.J. Jeurig, J. Wildeman, S.P.J.M. Van Nispen, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2069
38. A.R. Katritzky, L. Zhu, H. Lang, O. Denisko, Z. Wang, *Tetrahedron* **1995**, 51, 48, 13271-13276
39. R. Destro, *Acta Cryst. Sect. B* **1979**, 35, 1714-1717
40. S. Sharma, S. Shawkat Naim, *Synthesis* **1991**, 664-666
41. A.F. Pozkarski, A.T. Soldatenkov, A.R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Science*, Wiley&Sons New York **1997**, S. 154f
42. Patent, Aspro-Nicholas Ltd., DE 1911519, **1969**, *Chem. Abstr.*, 72, 12601, **1970** b) G.L. Grunewald, V.H. Dahanukar, K.R. Criscione, *Bioorg. Med. Chem.*, 9, **2001**, 1957-1966
43. a) B. Renfroe, C. Harrington, G.R. Proctor (A. Rosowsky Ed.), *Azepines*, Wiley&Sons New York **1984**, S. 690ff, b) D.L. Coffen, B. Schaer, F.T. Bizzarro, J.B. Cheung, *J. Org. Chem.* **1983**, 49, 296
44. G. Schlüter, W. Meise, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 833-837
45. E.J. Trybulski, R.I. Fryer, E. Reeder, S. Vitone, L. Torado, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2191-2202
46. A. Varlamov, V. Kouznetsov, F. Zubkov, *Synthesis* **2001**, S. 849-854
47. Mihalic et al. in *Bicyclic Diazepines* (I.R. Freyer Ed.), Wiley&Sons New York **1991**, S.550
48. J.A. Pople, *Angew. Chemie* 1999, 111, 2014-2023
49. M.J.S Dewar, W. Thiel, *J. of Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4907-4917
50. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. of Chem. Soc.* 1985, 107, 3902-3909
51. J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 209-264
52. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheesman, 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, D.K. Malik, 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, C. Gonzales, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**
53. MNDO P.Vossmann
54. Ab initio-Berechnungen von E.-U. Würthwein
55. Ab initio-Berechnungen von E.-U. Würthwein
56. Ab initio-Berechnungen von E.-U. Würthwein
57. E.-U. Würthwein, private Mitteilung
58. L.Therfloth, *Dissertation* **1999**, 14 A. Krol, *Dissertation* **2001**
59. P. Luthard, M.H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1705-1710
60. I. Matsuda, S. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1976**, 1528-1532
61. a) P. Luthard, *Dissertation* **1989**, Universität Münster b) P.Luthard, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 921-924
62. D.J Hart, Ken-ichi Kanai, D.G. Thomas. T.-K. Yang, *J. Org. Chem.* **1983**, 48,289-294
63. S.D. Worley, K.G. Taylor, B. Venugopalan, M.S. Clark, *Tetrahedron* **1978**, 34, 833-839
64. K. Sato, S. Sugimoto, M. Matsuki, T. Konakahara, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1987**, 1489-1494
65. J.K. Eberhardt, *Diplomarbeit* Universität Münster, **1999**
66. W. Eberbach, U. Trostmann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 198-212
67. J.T. Sharp, I.R. Robertson, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3095-3112
68. K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Strozier, J.K. George, *J. of Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7287
69. N. Habersaat, *Dissertation* Universität Münster, **2003**
70. R.B. Woodward, R.W. Hoffman, *Angew. Chemie* **1969**, 81,797-870
71. P.J. Walsh, M.L. Larter, M. Phillips, F. Ortega, G. Aguirre, R. Somanathan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4785-4788
72. M.Yamashita, K. Matsumiya, K. Nakano, R. Suemitsu, *Chem. Lett.* **1988**, 1837-1838
73. M.F. Lappert, W.M. Boesveld, P.B. Hitchcock, H. Nöth, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 228-230

74. a) G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, 9, 1318-133 b) Übersichtsartikel: B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863
75. K.Sato, K.Taguchi, Y. Adahi, K. Nomi, *Heterocycles* **1998**, 28, 275-282
76. M.Schlosser, *Top Stereochem.* 5,1 **1970**
77. E. Vedejs, C.F. Marth, *J. of Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3948
78. J. Boutagey, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 84
79. K. Taguchi, F.H. Westheimer, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1570-1572
80. M. Yamato, T. Ishikawa, T. Kobayashi, *Chem. pharm. Bull.* **1981**, 29, 720
81. G. Wolf, *Dissertation* Universität Erlangen, **1989**
82. K.Hornig, *Dissertation* Universität Münster, **1992**
83. H. Albrecht, G.Schneider, *Tetrahedron* **1986**, 42, 4729-4741
84. K. Gerdes, *Diplomarbeit* Universität Münster, **1998**
85. W. Oppolzer, L. Bieber, E. Francotte, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 981-984,86
86. H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* **1976**, 746-748
87. J.March, *Advanced Organic Chemistry*, 4.Auflage, John Wiley & Sons, New York **1992**
88. I.M. Goldman, J.K. Larson, J.R. Tretter, E.G. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 4941f
89. S. Wegmann, *Dissertation* Universität Münster, **1994**
90. E. Breitmeier, G. Jung, *Organische Chemie I*, 3.Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**, S. 105
91. G.Kempter, W.Ehrlichmann, M. Plesse, U.-H. Lehm., *J. f. prakt. Chemie*, **1982**, 832-840
92. P. Molina, A. Arques, A. Tarraga, *Tetrahedron* **1998**, 54, 997-1004
93. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A*, **1990**, 46, 467-473
94. G.M. Sheldrick, *Universität Göttingen*, **1993**
95. E. Keller, *Universität Freiburg* **1997**
96. L. Goodwin, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4788-4792
97. D. Balderman, A. Kalir, *Synthesis* **1978**, 24-26
98. S.N. Maiti, M.P. Singh, R.P. Micetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1423-1424
99. T.Durst in *Comprehensive Carbanion Chemistry* (E. Buncl, T. Durst, Ed.), Part B, Elsevier, Amsterdam, **1984**, S. 239f

100. P. Oxley, M.W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110-1116
101. Y. Le Bigot, A. Gaset, *Tetrahedron* **1988**, 44, 1057-1072
102. G. Wittig, A. Wittenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 60, 1
103. L. Horner, A. Mentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 64, 65-67
104. D.P. Munro, J.T. Sharp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1984**, 4, 849-858
105. G.W. Kabalka, D. Tejdor, N.S. Li, *Tetrahedron* **1998**, 54, 15525
106. M.A. Ciufolini, N.E. Byrne, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 41, 5559-5562

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die Unterstützung, anregende Diskussionen und das gute Arbeitsklima. Mein spezieller Dank gilt meiner Laborkollegin Nadine Hesse, die den Laboralltag nie langweilig werden ließ, Nils Habersaat für die Hilfe bei den quantenmechanischen Berechnungen, Dr. Petra Vossmann, Dr. Oliver Maier und Dr. Arndt Krol für Ratschläge und gute Zusammenarbeit.

Jürgen Dieker und Henrik Behrens danke ich für die Durchsicht von Teilen dieser Arbeit.

Den Angehörigen des Instituts möchte ich für die hervorragende und freundliche Unterstützung danken. Dabei gilt meine besondere Erkenntlichkeit den Mitgliedern der NMR-Abteilung (Dr. Klaus Bergander, Karin Voß, Dieter Kaiser) und der Röntgenstrukturabteilung (Dr. Roland Fröhlich, Birgit Wibbeling).

All meinen Freunden aus Haltern, Münster und sonstwo danke ich für alle netten Ablenkungen, gemeinsam Erlebtes und die treue und wertvolle Freundschaft über das gesamte Studium hinweg.

Vor allem möchte ich Monika für ihre große Unterstützung danken, und daß ich mich immer auf Sie verlassen konnte und kann.

Ein spezieller Dank gilt meiner Familie, die mir auf meinem Weg durch das Studium stets Hilfreich zur Seite stand.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Klaus Gerdes
Geburtsdatum/-ort: 02.01.1973 in Haltern am See
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Johannes Gerdes
Johanna Gerdes, geb. Fübner

Schulbildung

1979–1983 Grundschule Silverberg, Haltern am See
1983–1992 Städt. Gymnasium, Haltern am See
04.06.1992 Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

10/1992-10/1995 Grundstudium an der Westfälischen Wilhelms-Universität
Münster
27.10.1995 Vordiplom an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
10/1995-02/1998 Hauptstudium an der Westfälische Wilhelms-Universität
Münster
04.02.1998 Mündliche Diplomprüfung
04/1998-11/1998 Diplomarbeit an der Westfälische Wilhelms-Universität Münster
unter der Anleitung von Prof. Dr. E.-U. Würthwein
02.11.1998 Diplom im Fach Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität
Münster
seit 12/1998 Dissertation an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster
unter der Anleitung von Prof. Dr. E.-U. Würthwein

Stipendium

12/1998-03/2000 Doktorandenstipendium des Graduiertenkollegs „Hochreaktive
Mehrfachbindungssysteme“

Praktikum und Berufserfahrung

04/1998-11/1998 Studentische Hilfskraft, Westfälische Wilhelms-Universität
Münster
03/2000-10/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Westfälische Wilhelms-
Universität Münster
03/2001 Praktikum Infracor GmbH, Marl