

Organische Chemie

**Funktionalisierte Oligonitrile:
Verbindungen mit langkettigen Alkoxyphenylresten
und Azobenzolderivate**

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

Vorgelegt von
Jörg Prigge
aus Datteln

- Münster 2004 -

Dekan:	Prof. Dr. J. Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. E.-U. Würthwein
Zweiter Gutachter:	Priv.-Doz. Dr. S. Waldvogel
Tag der mündlichen Prüfungen:	26. / 27. / 28.10.2004
Tag der Promotion:	28.10.2004

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1996 bis Juli 2004 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Leitung von Prof. Dr. E.-U. Würthwein angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein danke ich für die Förderung und freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Meinen Eltern.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das sehr gute Arbeitsklima, die reibungslose Zusammenarbeit und die stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Organisch-Chemischen Institutes für die zahllosen Messungen und für die Hilfsbereitschaft bei Fragen und Problemen. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Dr. R. Fröhlich und B. Wibbeling.

Herrn Prof. Dr. V. Vill danke ich für die Prüfung auf Flüssigkristallinität eines repräsentativen Teils der Verbindungen.

Frau Priv.-Doz. Dr. L. Chi danke ich für die Raster-Tunnel-Mikroskopie.

A. EINLEITUNG	1
B. LITERATURÜBERSICHT	4
B.1 ALLGEMEINES	4
B.2 BEISPIELE FÜR MESOGENE MIT WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGEN	5
B.3 BEISPIELE FÜR MESOGENE MIT AMIDEINHEITEN	6
B.4 AZOBENZOLVERBINDUNGEN	8
C. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN	10
C.1 ALLGEMEINES	10
C.2 LITERATURÜBERSICHT VAN DER WAALS-RADIEN	11
C.3 <i>N</i> -ACYLAMIDINE	13
C.3.1 <i>Konformations- und Konfigurationsisomere des Grundkörpers</i>	13
C.3.2 <i>Konformations- und Konfigurationsisomere der substituierten Systeme</i>	16
C.3.3 <i>Bewertung der Ergebnisse</i>	32
C.4 2,4-DISUBSTITUIERTE 1,3-DIAZABUTADIENE	33
C.4.1 <i>Beurteilung der Ergebnisse</i>	42
D. ALKOXYPHENYL- UND 4-PHENYLAZOPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGONITRILE	44
D.1 VORBEMERKUNGEN	44
D.2 <i>N</i> -ACYLAMIDINE (32-34)	45
D.2.1 <i>IR-Spektroskopie</i>	48
D.2.2 <i>¹H NMR-Spektroskopie</i>	50
D.2.3 <i>¹³C NMR-Spektroskopie</i>	52
D.2.4 <i>Massenspektrometrie</i>	53
D.2.5 <i>Untersuchungen zum Schmelzverhalten und zur Selbstorganisation</i>	55
D.3 1-OXA-3-AZABUTADIENE	56
D.3.1 <i>Vorbemerkungen</i>	56
D.3.2 <i>Literaturübersicht</i>	57
D.3.3 <i>4-Alkoxyphenyl-phenyl-ketimine (39)</i>	58
D.3.4 <i>1-Oxa-3-azabutadiene (42-43)</i>	60
D.3.4.1 <i>NMR-Spektroskopie</i>	61
D.3.4.2 <i>Massenspektrometrie</i>	62

D.4	1-OXA-3,5-DIAZAHEXATRIENE	62
D.4.1	<i>Vorbemerkungen und Literaturübersicht</i>	62
D.4.2	<i>Synthese der 1,3,5-Oxadiaziniumsalze (44)</i>	65
D.4.3	<i>NMR-Spektroskopie der Oxadiaziniumsalze</i>	67
D.4.4	<i>1-Oxa-3,5-diazahexatriene (45)</i>	69
D.4.4.1	<i>IR-Spektroskopie</i>	70
D.4.4.2	<i>¹H NMR-Spektroskopie</i>	70
D.4.4.3	<i>¹³C NMR-Spektroskopie</i>	72
D.4.4.4	<i>Massenspektrometrie</i>	73
D.5	1-OXA-3,5,7-TRIAZAOCTATETRAENE (47)	74
D.5.1	<i>NMR-Spektroskopie</i>	75
D.5.2	<i>Massenspektrometrie</i>	76
D.6	DI- UND TRIALKOXYPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGONITRILE	77
D.6.1	<i>Di- und trialkoxyphenylsubstituierte N-Acylamidine (50, 51)</i>	77
D.6.1.1	<i>Spektroskopie</i>	78
D.6.1.2	<i>Massenspektrometrie</i>	79
D.6.2	<i>Trialkoxyphenylsubstituierte 1-Oxa-3-azabutadiene (52)</i>	80
D.6.2.1	<i>NMR-Spektroskopie</i>	81
D.6.2.2	<i>Massenspektrometrie</i>	81
D.7	OLIGONITRILE MIT EINER AZOBENZOLGRUPPE	83
D.7.1	<i>Vorbemerkungen und Literaturübersicht</i>	83
D.7.2	<i>N-Acylamidine mit einem Azobenzolrest (55)</i>	84
D.7.2.1	<i>Spektroskopie und -metrie der N-(4-Azophenylbenzoyl)-amidine</i>	85
D.7.3	<i>1-Oxa-3-azabutadiene mit einem Phenylazorest (56)</i>	87
D.7.3.1	<i>Spektroskopie</i>	88
D.7.4	<i>1-Oxa-3,5-diazahexatriene mit 4-Phenylazophenylresten (58, 60)</i>	90
E.	RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN	95
E.1	ALLGEMEINES UND LITERATURBEISPIELE	95
E.2	MONO- UND DIALKOXYSUBSTITUIERTE N-ACYLAMIDINE	96
E.3	4-PHENYLAZOPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGONITRILE	104
F.	ZUSAMMENFASSUNG	108

G. EXPERIMENTELLER TEIL	113
G.1 ALLGEMEINE VERFAHREN	113
G.2 4-ALKOXYPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGNITRILE	115
G.2.1 4-Alkoxybenzoesäureethylester	115
G.2.1.1 4-n-Butyloxybenzoesäureethylester	115
G.2.1.2 4-n-Hexyloxybenzoesäureethylester	116
G.2.1.3 4-n-Octyloxybenzoesäureethylester	116
G.2.1.4 4-n-Hexadecyloxybenzoesäureethylester	117
G.2.2 4-Alkoxybenzoesäuren	117
G.2.2.1 4-n-Butyloxybenzoesäure	118
G.2.2.2 4-n-Hexyloxybenzoesäure	118
G.2.2.3 4-n-Octyloxybenzoesäure	118
G.2.2.4 4-n-Hexadecyloxybenzoesäure	118
G.2.3 4-Alkoxybenzoylchloride	119
G.2.3.1 4-n-Butyloxybenzoylchlorid (30a)	119
G.2.3.2 4-n-Hexyloxybenzoylchlorid (30b)	120
G.2.3.3 4-n-Octyloxybenzoylchlorid (30c)	120
G.2.3.4 4-n-Hexadecyloxybenzoylchlorid (30d)	121
G.2.4 4-Alkoxybenzonnitrile	122
G.2.4.1 4-n-Butyloxybenzonnitril (38a)	122
G.2.4.2 4-n-Hexyloxybenzonnitril (38b)	122
G.2.4.3 4-n-Octyloxybenzonnitril (38c)	123
G.2.4.4 4-n-Hexadecyloxybenzonnitril (38d)	123
G.2.5 N-(4-Alkoxybenzoyl)-amidine	124
G.2.5.1 N-(4-Alkoxybenzoyl)-benzamidine	124
G.2.5.1.1 N-(4-n-Butyloxybenzoyl)-benzamidin (32a)	124
G.2.5.1.2 N-(4-n-Hexyloxybenzoyl)-benzamidin (32b)	126
G.2.5.1.3 N-(4-n-Octyloxybenzoyl)-benzamidin (32c)	127
G.2.5.1.4 N-(4-n-Hexadecyloxybenzoyl)-benzamidin (32d)	128
G.2.5.2 N-4-Alkoxybenzoyl-pivalamidine	129
G.2.5.2.1 N-(4-n-Butyloxybenzoyl)-pivalamidin (33a)	129
G.2.5.2.2 N-(4-n-Hexyloxybenzoyl)-pivalamidin (33b)	130

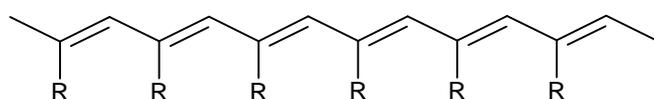
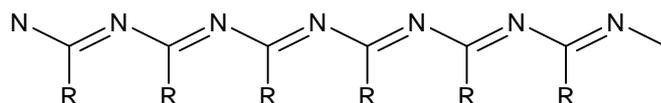
G.2.5.2.3	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Octyloxybenzoyl)-pivalamidin (33c)	131
G.2.5.3	<i>N</i> -(4-Alkoxybenzoyl)-acetamidine	132
G.2.5.3.1	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Butyloxybenzoyl)-acetamidin (34a)	132
G.2.5.3.2	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Hexyloxybenzoyl)-acetamidin (34b)	134
G.2.5.3.3	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Octyloxybenzoyl)-acetamidin (34c)	135
G.2.5.3.4	<i>N</i> -(4- <i>n</i> -Hexadecyloxybenzoyl)-acetamidin (34d)	136
G.2.6.1	2-(4- <i>n</i> -Hexadecyloxyphenyl)-4,4-diphenyl-1-oxa-3-aza-butadien (42a)	137
G.2.6.2	2-(4- <i>n</i> -Hexadecyloxyphenyl)-4- ^t butyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (42b)	138
G.2.6.3	2-(4- <i>n</i> -Hexadecyloxyphenyl)-4,4-di- ^t butyl-1-oxa-3-aza-butadien (42c)	139
G.2.7	4-Alkoxyphenyl-phenyl-ketimine	140
G.2.7.1	4- <i>n</i> -Butyloxyphenyl-phenyl-ketimin (39a)	140
G.2.7.2	4- <i>n</i> -Octyloxyphenyl-phenyl-ketimin (39b)	141
G.2.8	2,4-Bis-(4-alkoxyphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadiene	142
G.2.8.1	2,4-Bis-(4- <i>n</i> -butyloxyphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (43a)	142
G.2.8.2	2,4-Bis-(4- <i>n</i> -octyloxyphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (43b)	143
G.2.9	2,4,6-Tris-(4-alkoxyphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-hexatriene	144
G.2.9.1	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -alkoxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonate	144
G.2.9.1.1	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -butyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat (44a)	145
G.2.9.1.2	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -hexyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat (44b)	145
G.2.9.2	Umsetzung von 2,4,6-Tris-(4-alkoxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonaten mit Nucleophilen	146
G.2.9.2.1	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -butyloxyphenyl)-6-(<i>n</i> -butyloxy)-1-oxa-3,5-diaza-hexatrien (45f)	146
G.2.9.2.2	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -butyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diaza-hexatrien (45a)	147
G.2.9.2.3	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -hexyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diaza-hexatrien (45b)	148
G.2.9.2.4	2,4,6-Tris-(4- <i>n</i> -octyloxyphenyl)-6-(<i>n</i> -octyloxy)-1-oxa-3,5-diaza-hexatrien (45g)	149

G.2.9.2.5	2,4,6-Tris-(4-n-octyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diaza- hexatrien (45c)	150
G.2.9.2.6	2,4,6-Tris-(4-n-octyloxyphenyl)-6-piperidino-1-oxa-3,5-diaza- hexatrien (45e)	151
G.2.9.2.7	2,4,6-Tris-(4-n-hexadecyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diaza- hexatrien (45d)	152
G.2.9.2.8	2,4,6,8-Tetrakis-(4-n-butyloxyphenyl)-8-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza- octatetraen (47a)	153
G.2.9.2.9	2,4,6,8-Tetrakis-(4-n-octyloxyphenyl)-8-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza- octatetraen (47b)	154
G.3	DIALKOXYPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGONITRILE	155
G.3.1	3,4-Di-n-decyloxy-benzoesäureethylester	155
G.3.2	3,4-Di-n-decyloxy-benzoesäure	156
G.3.3	3,4-Di-n-decyloxybenzoylchlorid (48)	157
G.3.4	N-(3,4-Di-n-decyloxybenzoyl)-benzamidin (50)	157
G.4	TRIALKOXYPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGONITRILE	159
G.4.1	3,4,5-Tri-n-hexyloxy-benzoesäureethylester	159
G.4.2	3,4,5-Tri-n-hexyloxybenzoesäure	159
G.4.3	3,4,5-Tri-n-hexyloxybenzoylchlorid (49)	160
G.4.4	N-(3,4,5-Tri-n-hexyloxybenzoyl)-benzamidin (51)	161
G.4.5	2-(3,4,5-Tri-n-hexyloxy-benzoyl)-4,4-diphenyl-1-oxa-3-aza-butadien (52a)	162
G.4.6	2-(3,4,5-Tri-n-hexyloxy-benzoyl)-4'-butyl-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (52b)	162
G.5	4-PHENYLAZOPHENYLSUBSTITUIERTE OLIGINITRILE	163
G.5.1	4-Phenylazo-benzoesäure	163
G.5.2	4-Phenylazo-benzoylchlorid (54)	164
G.5.3	4-Phenylazo-benzonitril (53)	165
G.5.4	N-(4-Phenylazobenzoyl)-amidine	166
G.5.4.1	N-(4-Phenylazo-benzoyl)-benzamidin (55a)	166
G.5.4.2	N-(4-Phenylazobenzoyl)-pivalamidin (55b)	167
G.5.4.3	N-(4-Phenylazobenzoyl)-acetamidin (55c)	168
G.5.5	2-(4-Phenylazo-benzoyl)-1-oxa-3-aza-butadiene	169
G.5.5.1	2-(4-Phenylazophenyl)-4,4-diphenyl-1-oxa-3-aza-butadien (56a)	170

G.5.5.2	2-(4-Phenylazophenyl)-4-phenyl-4-'butyl-1-oxa-3-aza-butadien (56b)	171
G.5.5.3	2-(4-Phenylazophenyl)-4,4-di-'butyl-1-oxa-3-aza-butadien (56c)	172
G.5.5.4	4-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)amino-4-phenyl-2-(4-phenylazophenyl)-1-oxa-3-aza-butadien (58)	173
G.5.6	2,4,6-Tris-(4-phenylazophenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (60)	174
H.	LITERATURVERZEICHNIS	175

A. Einleitung

Die chemischen, strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Polyacetylene (**1**) sind von fundamentaler theoretischer und praktischer Bedeutung und sind daher Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.^[1] So konnten z.B. durch die Dotierung des Polyacetylens mit Natrium oder Arsenpentafluorid leitfähige Polymere hergestellt werden (Chemienobelpreis 2000: *A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa*). Über ihre formalen Azaanaloge, die Poly- bzw. Oligonitrile (**2**), ist bislang wenig bekannt.

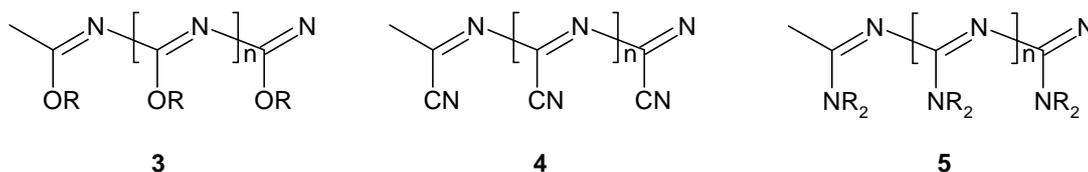
Polyacetylen **1**Polynitril **2**

Der Begriff Polynitril geht auf *D. Wöhrle* zurück, der 1972 das 1,3,5-Triazin mit ZnCl_2 umsetzte und dunkle, polymere Rückstände erhielt, welche Halbleitereigenschaften zeigten.^[2] Eine nähere Charakterisierung gelang ihm aber nicht. Erst 1992 konnte *M. Buhmann* Oligonitrile mit definierter Kettenlänge aufbauen.^[3] In den Oligonitrilen ist jede zweite CH-Einheit durch ein isoelektronisches Stickstoffatom ersetzt, wodurch eine Kette aus Iminbausteinen entsteht (**2**).

Durch den Einbau von Stickstoff ergeben sich allerdings weitreichende Konsequenzen. So gelingt die Synthese nicht durch Polymerisation von Nitrilen, es entstehen nur die thermodynamisch sehr stabilen 1,3,5-Triazine. Als weitere Konsequenz ergibt sich eine Verdrillung der Polyenkette. Während die Polyacetylene auf Grund der π -Konjugation eine planare Geometrie bevorzugen, dominiert bei den Oligonitrilen die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit den π -Elektronen der Iminbindung. Röntgenstrukturanalysen langkettiger Derivate zeigen im Festkörper eine helicale Anordnung, die Imineinheiten sind um etwa 60° gedreht und die Bindungslängen alternieren.^[4] In quantenmechanischen Berechnungen konnte eine hohe Strukturflexibilität nachgewiesen werden, die Energiebarriere für

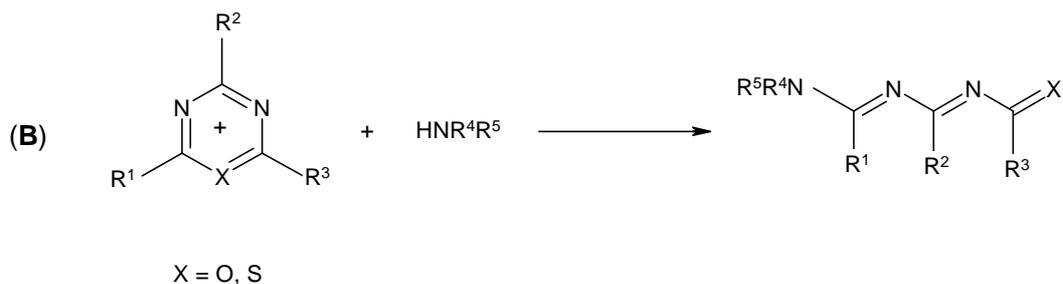
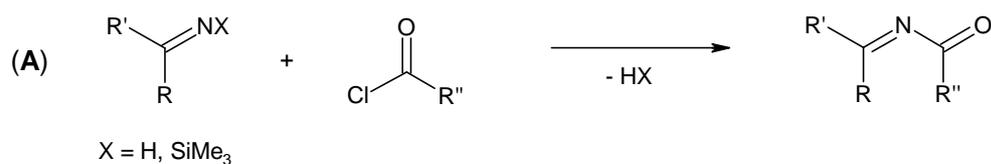
die Rotation um die C-N-Einfachbindung beträgt 4-5 kcal/mol und die für die *E/Z*-Isomerisierung 12-20 kcal/mol^[4b]. Durch die hohe Elektronegativitätsdifferenz von Kohlenstoff und Stickstoff ergeben sich insgesamt elektronenarme Polyene, die sich elektrochemisch reduzieren lassen^[5].

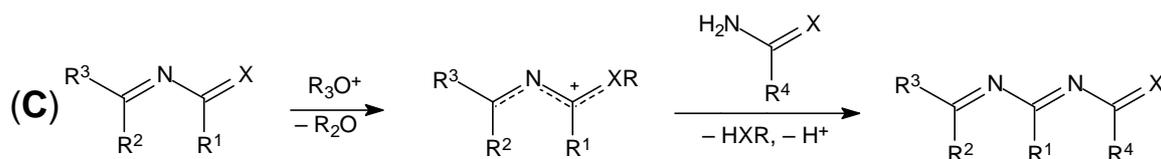
Der Einbau von Akzeptor- bzw. Donorsubstituenten führt zu den verwandten Heteropolyenen (Polycyanate **3**, Polydicyane **4**, Polycyanamide **5**, usw.). Durch die geeignete Wahl der Substituenten können sich neue Materialien mit sehr interessanten optischen, Redox- oder Metallkomplexierungseigenschaften ergeben.



In unserer Arbeitsgruppe begann der systematische Aufbau von Oligonitrilketten mit 4-12 π -Elektronen 1993 mit den Arbeiten von *M. Buhmann*^[3]. Die Synthesen von Oligonitrilen aus darauf aufbauenden Wegen und aus früheren Arbeiten lassen sich in 3 Methoden unterteilen:

1. Kondensation von Iminen mit Carbonylverbindungen (**A**)^[6]
2. Ringöffnung von Oxa- bzw. Thiadiaziniumsalzen mit Stickstoffnucleophilen (**B**)^[7] und
3. Aktivierung von Oxa- bzw. Thiocarbonylgruppen mit Trialkyloxoniumsalzen und anschließender Umsetzung mit Nucleophilen (**C**)^[8]





Die Methode **C** eignet sich gut zum repetitiven Aufbau von Oligonitrilen, wobei die Thio-carbonylgruppe sich als synthetisch geeigneter herausgestellt hat; zum einen verläuft die Alkylierung am Schwefelatom selektiver und zum anderen besitzt der Thioalkylrest eine hohe Austrittstendenz.^[5,8]

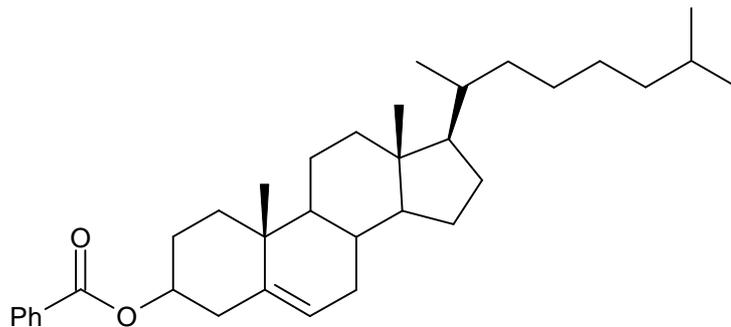
Neben dem Einbau von Akzeptor- oder Donorsubstituenten zur Variierung der elektronischen Eigenschaften der Oligonitrilkette sind auch Verbindungen mit neuartigen Materialeigenschaften denkbar, deren Substituenten weder elektronenziehend noch elektronenschiebend sind. Die vorliegende Arbeit befasst sich unter anderem mit der Funktionalisierung von Oligonitrilen mit langkettigen Alkoxyphenylsubstituenten. Dieses Substitutionsmuster wurde in Hinblick auf flüssigkristalline Eigenschaften gewählt, wobei geprüft werden soll, inwieweit die Synthesestrategien **A-C** zum Aufbau derartiger Systeme geeignet sind. Neben der Synthese von Oligonitrilen dieses Substitutionsmusters werden auch Studien von Oligonitrilen mit Azobenzolresten durchgeführt. Die Untersuchung von Systemen mit Chromophoren kann weitere Einblicke in die elektronischen Verhältnisse von Oligonitrilen ermöglichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die quantenmechanische Untersuchung von realen Molekülen bzw. von Modellverbindungen mit semiempirischen Methoden. Die AM1^[9]- und PM3^[10]-Berechnungen sollen Auskunft über die energetischen Verhältnisse der verschiedenen Konformationen geben. Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist die Frage, ob sich Wechselwirkungen zwischen den langkettigen Alkyl- bzw. Alkoxyphenylsubstituenten ergeben. Diese Wechselwirkungen können zu ungewöhnlichen, energetisch günstigen Strukturen führen.

B. Literaturübersicht

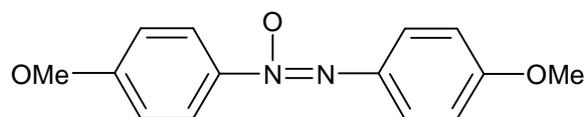
B.1 Allgemeines

Die flüssigkristallinen Phasen, auch Mesophasen genannt, wurden 1888 durch *F. Reinitzer* entdeckt.^[11] Er untersuchte den Benzoesäurecholesterinester **6** und fand ein merkwürdiges Phänomen: “Die Masse schmilzt bei 145°C zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei 179°C plötzlich klar wird”. In der Nähe der Umwandlungspunkte beobachtete er eine Violettfärbung der Probe.



6

Bereits 2 Jahre später beschrieb *L. Gattermann*^[12] die erste vollsynthetische flüssigkristalline Verbindung: 4,4'-Azoxyanisol **7**.



7

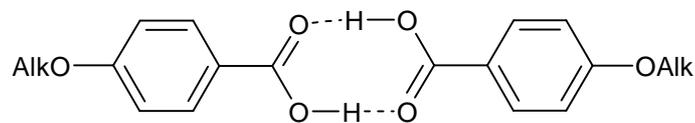
Nach den Arbeiten von *G. Friedel*^[13], *D. Vorländer*^[14] und *G. Gray*^[15] nahm das Interesse auf diesem Gebiet deutlich ab. Erst mit der Entwicklung der elektrooptischen Anzeigeelemente (1968 *G. H. Heilmeier*^[16]) stiegen die Synthesen und Untersuchungen von Mesophasen wieder stark an und bis heute sind über 85.000 Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften bekannt.^[17]

Die Mehrzahl der Verbindungen erfüllen ein allgemeines Bauprinzip: die Moleküle beinhalten sowohl polare als unpolare Gruppen und besitzen eine flache Gestalt (stäbchen- oder scheibenförmig). Als polare Gruppen dienen unter anderem Ester-, Azo-, Azoxy- oder Nitrilgruppen. Die unpolaren Gruppen sind häufig langkettige Alkyl- bzw. Alkoxyreste.

Die Strukturen in den flüssigkristallinen Phasen lassen sich grob in drei Typen einteilen: nematisch, smektisch und cholesterisch, je nach Orientierung der Moleküle untereinander bzw. der gebildeten Schichten.^[18]

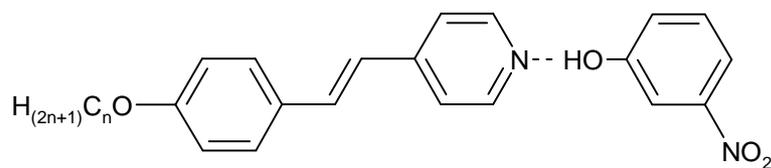
B.2 Beispiele für Mesogene mit Wasserstoffbrückenbindungen

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen kann zu flüssigkristallinen Phasen führen. So findet man z.B. bei den 4-Alkoxy- und 4-Alkylbenzoesäuren **8** Mesophasen, die auf Dimerisierung zurückzuführen sind.^[19]



8

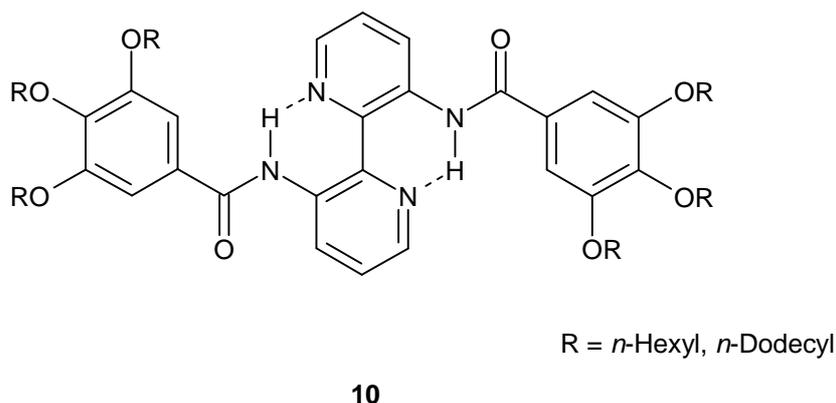
H-Brücken zwischen unterschiedlichen Molekülen können ebenfalls zu flüssigkristallinen Zuständen führen.^[20]



$n = 1-3$

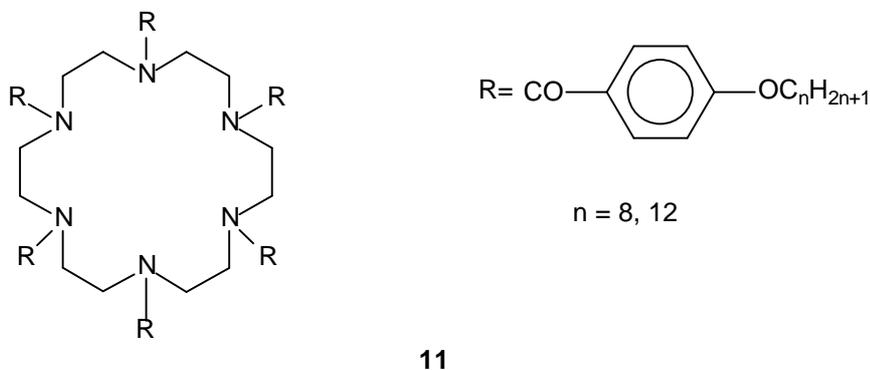
9

Neben den Beispielen für eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen werden in der Literatur auch Verbindungen mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben. *Vekemans et al.* fanden bei ihren Studien über *N*-acylierte 2,2'-Bipyridin-3,3'-diamine folgende Verbindungen **10**, die etwa zwischen 50 und 110°C Mesophasen ausbilden.^[21]

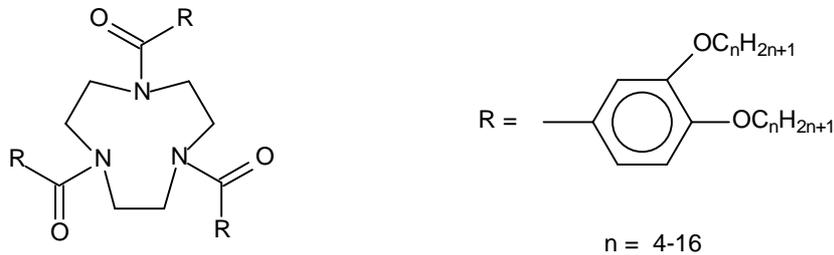


B.3 Beispiele für Mesogene mit Amideinheiten

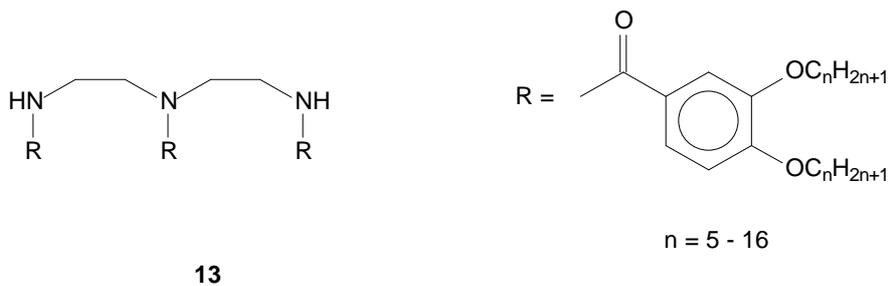
Den Oligonitrilen formal ähnlich sind die Amide. 1985 synthetisierte die Arbeitsgruppe um *J.-M. Lehn* *N*-acylierte Stickstoffmakrozyklen und fand bei diesen flüssigkristallines Verhalten.^[22] Unabhängig von der Kettenlänge der Alkoxyreste umfasst der mesogene Bereich etwa 20°C.



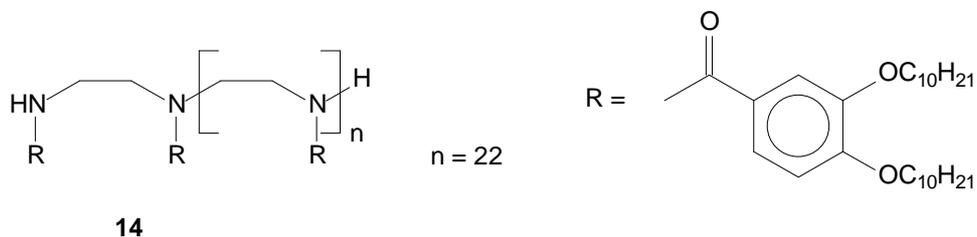
G. Lattermann et al. gelang es, den Makrozyklus ohne Verlust an mesogenen Eigenschaften wesentlich zu verkleinern.^[23]



Ebenfalls die Gruppe um *G. Lattermann* beschrieb wenig später die flüssigkristallinen, offenkettigen Analoga.^[24]



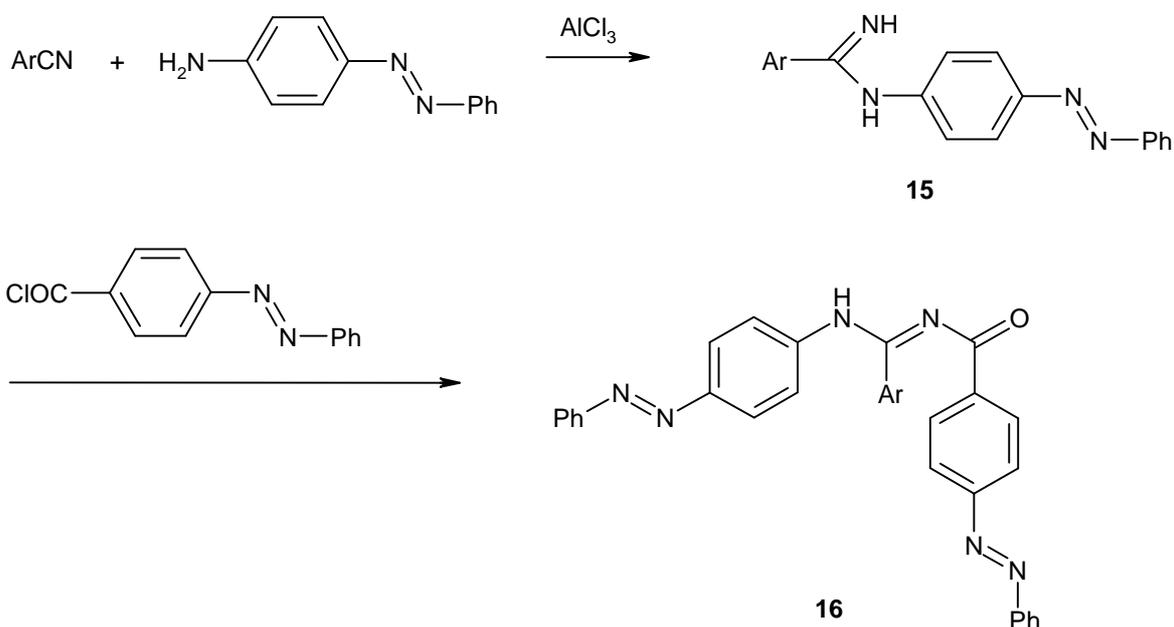
Die Arbeitsgruppe um *H. Ringsdorf* veröffentlichte 1995 eine Arbeit über Polyethylenimine und konnte bei Verbindungen aus 22 Monomereinheiten mesogene Phasen nachweisen.^[25]



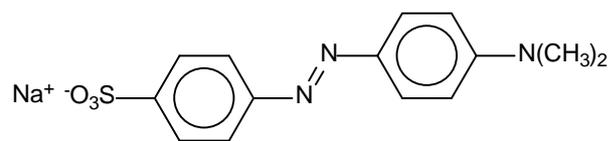
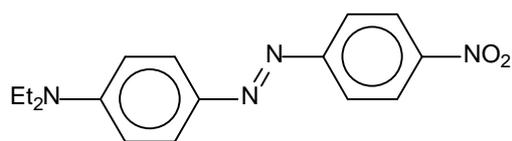
Die Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten und der Vergleich der charakteristischen Texturen im flüssigkristallinen Zustand legen eine hexagonal columnare Struktur der Moleküle nahe, in der die Atome des Grundgerüsts helical angeordnet sind. Eine analoge Anordnung ist auch aus Röntgenstrukturanalysen von Oligonitrilen bekannt.^[4,5,8]

B.4 Azobenzolverbindungen

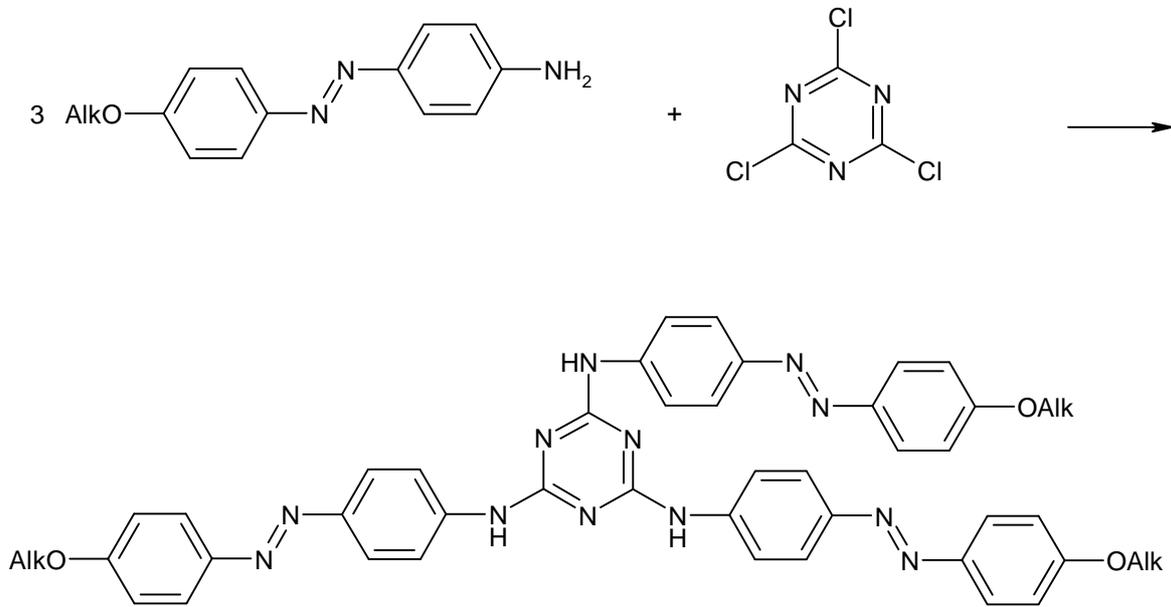
Oligonitrile mit einer oder mehreren Azobenzolgruppen werden in der Literatur bisher nur einmal beschrieben. Die Arbeitsgruppe um *T. Ishibashi* beschrieb die Umsetzung von Nitrilen mit 4-Aminoazobenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu den substituierten Amidinen **15**.^[26] Durch Kondensation des Amidines mit 4-Phenylazo-benzoylchlorid erhielten sie das *N*-Acylamidin **16** mit 2 Azobenzolresten.



In der überwiegenden Anzahl der Arbeiten handelt es sich um Push-Pull-Systeme zum Aufbau von Farbstoffen. Die Systeme werden zur Färbung von Textilien, als Säure-Basen-Indikatoren (z.B. Methylorange **17**) oder als Solvatochromiereagenz (z.B. 4-Diethylamino-4'-nitroazobenzol **18**) eingesetzt.

Methylorange **17**4-Diethylamino-4'-nitro-azobenzol **18**

Die Azogruppe kann aber auch zum Aufbau flüssigkristalliner Verbindungen genutzt werden, da die Azobenzoleinheit eine stäbchenförmige Gestalt besitzt. So erhalten *Janietz et al.* durch Kondensation von 4-Alkoxy-4'-amino-benzol mit Cyanurchlorid ein flüssigkristallines System.^[27]



C. Theoretische Betrachtungen

C.1 Allgemeines

Die Betrachtung chemischer Fragestellungen mittels quantenmechanischer Verfahren ist in der heutigen Zeit zu einem sehr wichtigen Instrument geworden. Die Berechnung von Hyperpotentialflächen führen in vielen Fällen zu einem tieferen Verständnis chemischer Reaktionen, gerade in den Fällen, in denen die Parameter experimentell nicht oder nur schwer zugänglich sind (Struktur und Energie von Übergangszuständen, elektronische Eigenschaften, konformelle Verhältnisse usw.). Für die unterschiedlichen Fragestellungen stehen uns eine Vielzahl quantenmechanische Verfahren zur Verfügung: Kraftfeld-, semiempirische, *ab initio*- und DFT-Methoden. Die beiden ersten Verfahren basieren auf empirischen Parametern und ermöglichen Berechnungen an großen Systemen (bei Kraftfeldmethoden können sogar Proteine untersucht werden, während man bei den semiempirischen Methoden auf ~ 150 Schweratome limitiert ist). Die Verwendung empirischer Parameter können aber bei „neuen“ Verbindungen oder spezifischen Fragestellungen (z.B. *van der Waals*-Wechselwirkungen) falsche Ergebnisse liefern. Sehr genaue Berechnungen können mit *ab initio*- und DFT-Methoden durchgeführt werden (besonders bei hohe Basissätzen), der Rechenaufwand ist aber sehr viel größer. Durch die Entwicklung besserer und schnellerer Algorithmen und leistungsfähigerer Computer erweitert sich das Spektrum möglicher Anwendungen.

Die quantenmechanischen Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit den semiempirischen Methoden AM1^[9] und PM3^[10] des Programmpakets MOPAC93^[28] durchgeführt. Da es sich hierbei um Berechnungen in der Gasphase handelt, bleiben Lösungsmittel-, Entropie- und Kristallpackungseffekte unberücksichtigt.

Im Folgenden werden Berechnungen zu *N*-Acylamidinen und substituierten 4π -Oligonitrilen bzw. deren Grundkörper diskutiert. Besondere Aufmerksamkeit wird auf die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) gelegt.

C.2 Literaturübersicht van der Waals-Radien

Bei der Analyse von Strukturdaten aus röntgenographischen Untersuchungen oder quantenmechanischen Berechnungen ergibt sich häufig die Frage nach den inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen. Basis für die Abschätzung der Wechselwirkungen ist der Abstand der Atome. Eine besondere Bedeutung hat dabei der *van der Waals*-Radius: ist der Abstand kleiner als die Summe der *van der Waals*-Radien, so wechselwirken die Atome miteinander.

Die erste Zusammenstellung der *van der Waals*-Radien stammt von *Pauling* aus dem Jahre 1939.^[29] *Pauling* ging von der Vorstellung aus, dass der Teil eines Atoms, der nicht an Bindungen beteiligt ist, im Wesentlichen konstant ist und eine kugelförmige Gestalt besitzt. So erscheinen z.B. Chloratome von „außen gesehen“ gleich groß, ganz gleich ob sie kovalent gebunden sind oder als Chloridionen vorliegen. Daher leitete *Pauling* den *van der Waals*-Radius vom Ionenradius ab (aber schon *Pauling* bemerkte, dass die Werte nur als Mittelwerte anzusehen sind (Genauigkeit: $\pm 0.05\text{-}0.1 \text{ \AA}$); in den von ihm untersuchten Röntgenstrukturen ergaben sich z.T. größere Abweichungen).

Die Daten aus einer steigende Zahl von Röntgenstrukturanalysen veranlassten *Bondi* 25 Jahre später zu einer Revision der *van der Waals*-Radien.^[30] Aus Kombination mit anderen experimentellen Daten (Dichte von Flüssigkeiten, kritische Dichte, u.a.) bestimmte *Bondi* Radien, die sich von den Werten nach *Pauling* unterschieden (siehe Tabelle 1). *Bondi* beschrieb eine Abhängigkeit zwischen den Radien und der Orientierung. Parallel zu kovalenten Bindungen ist der *van der Waals*-Radius deutlich kleiner als senkrecht dazu: die Atome sind also nicht kugelförmig.

Diese Anisotropie führte etwa 20 Jahre später zu einer erneuten Revision. *Nyburg et al.*^[31] durchsuchten systematisch die Cambridge Structure Database, die zu der Zeit etwa 35000 Kristallstrukturen organischer Moleküle enthielt. Bei der Auswertung der Daten wurden besonders die geometrischen Verhältnisse berücksichtigt und die Ergebnisse unterstrichen die elipsoide Gestalt der meisten Atome.

Durch die Auswertung von Neutronenbeugungsexperimenten, bei denen die Positionen der Wasserstoffatome in einem Kristall wesentlich genauer bestimmbar sind, konnten *Nyburg et al.*^[32] die Gestalt von Wasserstoffatomen sehr genau ermitteln. Für Protonen, die an ein sp^3 -Kohlenstoffatom gebunden sind, ergibt sich ein Elipsoid mit den Radien 1.26 und 1.00 \AA ; für

Protonen an sp^2 -Kohlenstoffatome 1.35 und 1.38 Å, der Schwerpunkt liegt aber nicht im Zentrum, sondern um 0.42 Å zum Kohlenstoffatom verschoben.

Einer anderen Ansatz zur Berechnung der *van der Waals*-Radien verfolgten *Orozco et al.*^[33] Sie führten *ab initio*-Berechnungen von Solvatisierungskäfigen und der Freien Hydratisierungsenergien durch und folgerten daraus, dass es zwei Arten von Protonen gibt: polare (X-H) und unpolare (C-H) und damit zwei *van der Waals*-Radien: 0.9 und 1.2 Å.

Tabelle 1. *Van der Waals*radien [Å].

Atomart	Pauling ^[29]	Bondi ^[30]	Nyburg ^[31]	Orozco ^[33]
H	1.20	1.20	0.94-1.32 / 1.01-1.26	0.9 / 1.2
N	1.50	1.55	1.60	-
O	1.40	1.52	1.54	-
F	1.35	1.47	1.30-1.38	-

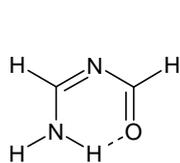
Die Arbeit von *Bondi*^[30] verdeutlicht die enorme Abhängigkeit der Werte von Bindungstyp und -winkel. So hat z.B. Sauerstoff in Einfachbindungen einen *van der Waals*-Radius von 1.52, in Doppelbindungen parallel zur Bindung 1.40 und senkrecht dazu 1.60-1.70 Å, Stickstoff in Einfach- und Doppelbindungen 1.55, in Dreifachbindungen 1.40 (parallel) bzw. 1.70 Å (senkrecht) und Fluor 1.47 Å, außer in primären Alkylverbindungen (1.40 Å).

Bei der Analyse von Röntgenstrukturen oder quantenmechanischen Berechnungen sind also neben dem reinen Zahlenwert der Distanz zweier Atome die geometrischen Verhältnisse der Moleküle bzw. räumliche Umgebung der Atome zu berücksichtigen. Gerade im Hinblick auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen ist der *van der Waals*-Radius nur ein grober Anhaltspunkt (elipsoide Gestalt der Atome, Polarität der Bindung, etc.) und andere Strukturmerkmale (sechsgliedrige planare Ringe, Bindungswinkel, Energien, usw.) können Indizien für die Existenz inter- oder intramolekularer Wechselwirkungen liefern.

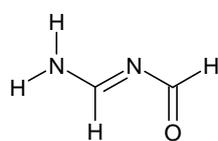
C.3 N-Acylamidine

C.3.1 Konformations- und Konfigurationsisomere des Grundkörpers

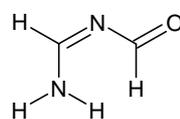
Von N-Acylamidinen sind mehrere Konformations- und Konfigurationsisomere denkbar. Zudem sind verschiedene tautomere Formen zu unterscheiden, die sich durch formale H-Verschiebung ergeben. Die insgesamt 12 Isomere lassen sich in 2 Gruppen einteilen: In den Strukturen der ersten Gruppe ist die Imineinheit in α -Position zur Carbonylfunktion (**20a-20d**), in der zweiten Gruppe ist sie terminal angeordnet (**20(Z)-e - (E)-h**).



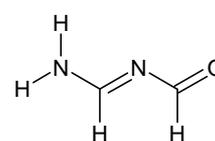
20a



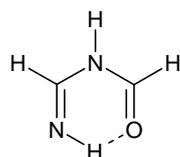
20b



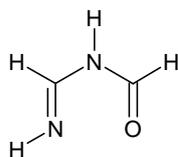
20c



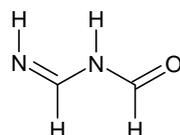
20d



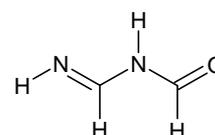
20(Z)-e



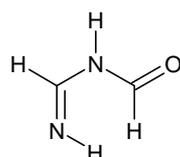
20(E)-e



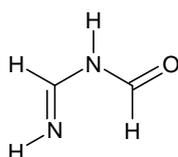
20(Z)-f



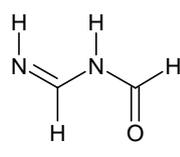
20(E)-f



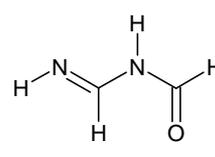
20(Z)-g



20(E)-g



20(Z)-h



20(E)-h

Die vier oberen Isomeren sind als azavinyloge Amide und die unteren acht als Iminoamide aufzufassen. Die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist bei **20a** und **20(Z)-e** möglich und sollte Einfluss auf die energetischen Verhältnisse ausüben.

Bei der Analyse der optimierten Strukturen zeigt es sich, dass die Startgeometrien **20c** und **20d** zu Ergebnissen führen, die identisch sind mit denen der Startgeometrien **20a** und **20b**. Alle anderen Startgeometrien liefern Minimastrukturen, die den Anfangsgeometrien ähnlich sind.

In den Berechnungen zeigen AM1 und PM3 unterschiedliche Ergebnisse. Die AM1-optimierten Strukturen weisen alle eine planare Geometrie auf und die *molecular mechanics*-Korrektur^[34] (Keyword mmok bzw. nomm) hat keinen Einfluss auf die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind.

Tabelle 2. Ergebnisse der AM1-Berechnungen an **20a** - **20(E)-h**.*

Isomer**	Energie [kcal/mol]	rel. Energie [kcal/mol]	Dipolmoment [Debye]	O...H [Å]
20a	-22.65	0.00	3.40	2.280
20b	-16.19	6.46	4.03	–
20(Z)-e	-21.41	1.24	4.49	2.310
20(E)-e	-10.87	11.78	5.21	–
20(Z)-f	-20.88	1.77	0.97	–
20(E)-f	-15.67	6.98	3.59	–
20(Z)-g	-20.50	2.15	1.17	–
20(E)-g	-16.82	5.83	3.82	–
20(Z)-h	-20.38	2.27	4.06	–
20(E)-h	-16.32	6.33	1.34	–

* Startgeometrie **20c** geht in Geometrie **20a** und **20d** in **20b** über. ** *E/Z* bezieht sich die Stereochemie der Imingruppe.

Die energetisch günstigsten Strukturen sind **20a** und **20(Z)-e**, in beiden Fällen wird eine Wasserstoffbrücke mit einem O...H-Abstand von etwa 2.3 Å ausgebildet. Bei allen anderen Konformeren ist eine H-Brücke prinzipiell nicht möglich. Betrachtet man die Energien von **20(Z)-e** - **(E)-h** genauer, so lässt sich folgender Effekt feststellen: die Strukturen, bei denen die C=N-Bindung *Z* konfiguriert ist, sind um etwa 4 bis 5 kcal/mol günstiger als die *E*-Varianten. Bei Derivat **20(Z)-e** kommt noch der Energiegewinn durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung hinzu. Aus den vorhandenen Daten lässt sich die Energie der H-Brücke für Berechnungen mit AM1 zu -5 bis -7 kcal/mol abschätzen. Weiterhin fällt auf, dass die Energien nicht mit den Dipolmomenten korrelieren (sowohl bei AM1 wie auch bei PM3 nicht). So unterscheiden sich **20(Z)-g** und **20(Z)-h** um 2.89 Debye, aber nur um 0.12 kcal/mol.

Die Berechnungen mit PM3 ergeben ein anderes Bild (Tabelle 3). Zunächst fällt der Einfluss der *molecular mechanics*-Korrektur auf. Mit Korrektur ergeben sich planare Strukturen, ohne sind die Moleküle meist leicht verdrillt (9-25°). Trotz der Änderung der geometrischen Verhältnisse sind die Energien und Dipolmomente fast identisch.

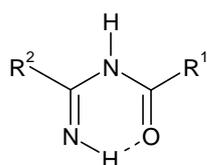
Tabelle 3. PM3-Berechnungen von **20a** - (**E**)-**h**.^{a)}

	Energie [kcal/mol]	rel. E [kcal/mol]	Dipolm. [Debye]	O=C-N-C [°]	C-N-C=N [°]	C-NH ₂ / C-N(H)-C [°] ^{b)}	N-C=N-H [°]	O···H [Å]
20a ^{c)}	-21.17	0.99	2.50	-55	-10	130	—	2.643
20b ^{c)}	-22.16	0.00	2.69	24	175	135	—	—
20(Z)-e mmok	-17.57	4.59	4.10	0	0	180	0	2.392
20(Z)-e nomm	-17.76	4.40	3.95	13	-26	-155	4	2.418
20(E)-e ^{c)}	-13.56	8.60	4.68	0	0	180	180	—
20(Z)-f mmok	-20.53	1.63	0.86	180	180	180	0	—
20(Z)-f nomm	-20.60	1.56	0.85	167	-170	159	2	—
20(E)-f mmok	-20.86	1.30	3.70	180	180	180	180	—
20(E)-f nomm	-20.90	1.26	3.70	-169	167	-161	178	—
20(Z)-g mmok	-19.02	3.14	0.85	180	0	180	0	—
20(Z)-g nomm	-19.11	3.05	0.81	-166	-18	-158	3	—
20(E)-g mmok	-20.45	1.71	3.64	180	0	180	180	—
20(E)-g nomm	-20.50	1.66	3.61	168	7	162	178	—
20(Z)-h mmok	-18.73	3.43	3.82	0	180	180	0	—
20(Z)-h nomm	-18.85	3.31	3.74	10	169	-157	-2	—
20(E)-h mmok	-20.34	1.82	1.12	0	180	180	180	—
20(E)-h nomm	-20.40	1.76	1.06	9	164	-160	178	—

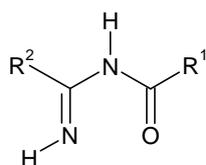
a) Startgeometrie **20c** geht in **20a** und **20d** in **20b** über.

b) Diederwinkel der C-NH₂- bzw. C-N(H)-C-Gruppierung.

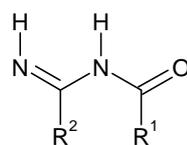
c) mmok und nomm liefern identische Ergebnisse.



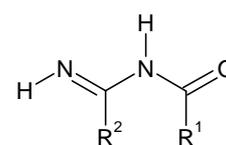
21-23(Z)-e



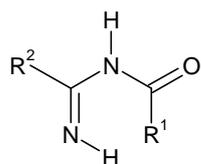
21-23(E)-e



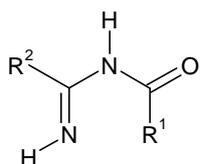
21-23(Z)-f



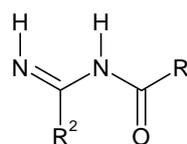
21-23(E)-f



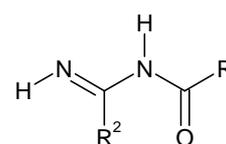
21-23(Z)-g



21-23(E)-g



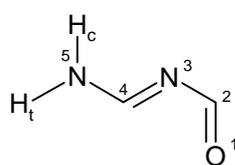
21-23(Z)-h



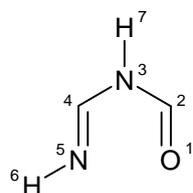
21-23(E)-h

Tabelle 4. Substitutionsmuster **21a - 23(E)-h**.

Verbindung	R ¹	R ²
21a - 21(E)-h	R	H
22a - 22(E)-h	H	R
23a - 23(E)-h	R	R

R = CF₃, CH₃, NH₂

a-d



(Z)-e - (E)-h

Dabei findet die nebenstehende Nummerierung Verwendung. H_c und H_t bezeichnen die Protonen in cis- und trans-Stellung zur Imineinheit (Abbildung 1).

Abbildung 1. Nummerierung des Grundgerüsts von **21-23**.

In den weiteren Tabellen haben die Tabellenköpfe folgende Bedeutung:

E = Energie in kcal/mol.

ΔE = relative Energie in kcal/mol.

$X \cdots H$ = Abstand [\AA] der beteiligten H-Brückenbindungsatome und die funktionelle Gruppen der H-Brücke in Klammern, dabei $H \cdots H$ weist auf das Vorhandensein kurzer Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände hin.

$X \cdots H - Y$ = Winkel zwischen den Atomen der Brückenbindung und Diederwinkel der beteiligten Atome in eckigen Klammern (näheres siehe jeweilige Tabelle).

n = Anzahl der Atome des Ringes, der die H-Brücke enthält.

$\Theta 1$ = Diederwinkel O1-C2-N3-C4 in $^\circ$.

$\Theta 2$ = Diederwinkel C2-N3-C4-N5 in $^\circ$.

$\Theta 3$ = Diederwinkel C4-N5-H_c-H_t der Amin- (**a - d**) bzw. C2-N3-H7-C4 der Amidfunktion ((**Z**)-**e** - (**E**)-**h**) in $^\circ$.

$\Theta 4$ = Diederwinkel N3-C4-N5-H6 der Iminfunktion ((**Z**)-**e** - (**E**)-**h**) in $^\circ$.

Die folgenden Berechnungen sind alle mit Berücksichtigung der *molecular mechanics* - Korrektur (mmok) durchgeführt. Als Startgeometrien finden die jeweiligen planaren Konformere Verwendung. Als Endgeometrien werden nur Minimastrukturen in die Tabellen aufgenommen (NIMAG = 0). Einige Startgeometrien ergeben optimierte Strukturen, die identisch mit denen aus anderen Startgeometrien sind (siehe Fußnoten der einzelnen Tabellen).

Zunächst seien die Ergebnisse der AM1-Berechnungen besprochen, zur besseren Übersicht werden die tabellarischen Zusammenfassungen in zwei Teile (**a - d** und (**Z**)-**e** - (**E**)-**h**) getrennt.

Bei der Analyse der Minimastrukturen ergeben sich, wie aus Tabelle 5 ersichtlich, z.T. Abstände, die kürzer als die Summen der *van der Waals*-Radien (nach *Pauling*) sind, bei denen also eine Wasserstoffbrücke ausgebildet wird. Die Kombination der an der Brücke beteiligten Atome und der energetischer Einfluß ist unterschiedlich: der größte Energiegewinn findet sich bei der Wechselwirkung zwischen der Carbonyl- und der Aminogruppe

(**21a**). Der O···H-Abstand liegt zwischen 2.20 und 2.29 Å und die Strukturen nehmen eine planare Geometrie ein, mit einem sechsgliedrigem Ring der zentralen Kette.

Tabelle 5. AM1-Berechnungen an **21a** bis **d**^{a)}.

R		E	ΔE	X···H	n	X···H-Y	Θ1	Θ2	Θ3
	b)								
CF₃	21a	-175.62	0.00	2.290 (C=O···HN)	6	117 [COHN 0]	0	0	180
	21b	-168.98	6.64	—	—	—	0	180	180
	21c	-170.89	4.73	2.190 (CF ₃ ···HN)	7	143 [CFHN -14]	-142	5	174
	21d	-165.36	10.26	2.410 (CF ₃ ···HC)	6	116 [CFHC -53]	-170	-179	179
CH₃	21a	-28.35	0.00	2.244 (C=O···HN)	6	117 [COHN 0]	0	0	180
	21b	-21.79	6.56	—	—	—	0	180	180
NH₂	21a	-25.39	0.00	2.203 (C=O···HN)	6	118 [COHN 0]	0	0	180 / 180
	21b	-18.48	6.91	2.416 (C=O···HC)	5	93 [COHC 1]	1	178	170 / 180

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CH₃** und **NH₂** gehen die Startgeometrien für **21c** in die Geometrien **21a** und die für **21d** in **21b** über.

Desweiteren finden sich auch bei anderen Kombinationen ‘kurze’ Abstände: CF₃···HN, CF₃···HC und C=O···HC. In den beiden letzten Fällen ist eine Wasserstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkung involviert, deren energetischer Einfluß eher eine untergeordnete Rolle spielen dürfte, zumal der Abstand von ca. 2.41 Å sehr ‘groß’ ist. Dagegen ist bei (**CF₃**)**21c** eine Wasserstoffbrückenbindung wahrscheinlich. Für eine stabilisierende Wechselwirkung spricht einerseits die Ausbildung eines fast planaren Rings (siehe Abbildung 2) und andererseits die Existenz einer Minimastruktur (bei R = CH₃ findet sich kein Minimum bei der Berechnung der analogen Startgeometrie). Auch ist der Abstand

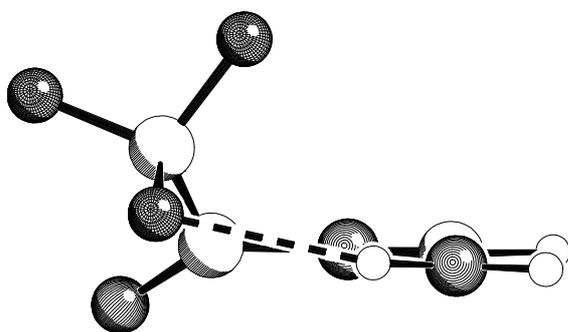


Abbildung 2. (**CF₃**)**21c** (AM1).

zwischen Fluor und Wasserstoff mit 2.190 Å deutlich kleiner als die Summe der *van der Waals*-Radien.

In den anderen Minima der AM1-Optimierungen wird, wie auch bei den unsubstituierten Systemen, eine planare Geometrie bevorzugt.

Die Verschiebung eines Protons führt von den azavinylogenen Amiden **21a-d** zu den *N*-Iminoamiden **21(Z)-e - (E)-h**. Analog zu **20(Z)-e - (E)-h** findet sich auch hier eine energetische Bevorzugung der *Z*-Konfiguration der Imineinheit (die *Z*-Variante ist um 4.2 - 5.7 kcal/mol energieärmer (siehe Tabelle 6)).

Dieser Sachverhalt zeigt Parallelen zu einer Carbonsäuregruppe, bei der die *s-cis* Stellung der C-O-Bindung energetisch bevorzugt wird^[36] (die Werte für Essigsäure liegen, je nach Methode, insgesamt zwischen 2.6 und 8.4 kcal/mol; bei den *ab initio*-Berechnungen zwischen 6.1 und 7.2 kcal/mol).

Tabelle 6. AM1-Berechnungen von **21(Z)-e - (E)-h**.^{a)}

R		E	ΔE	X··H	n	X··H-Y [Diederw.]	Θ1	Θ2	Θ3	Θ4
	^{b)}									
CF₃	21(Z)-e	-173.04	0.00	2.326 (C=O··HN)	6	118 [1]	0	0	180	0
	21(E)-e	-163.36	9.68	—		—	0	2	180	180
	21(Z)-f	-169.55	3.49	—		—	180	180	180	0
	21(E)-f	-164.65	8.39	—		—	180	180	180	180
	21(Z)-g	-169.20	3.84	2.277 (CF ₃ ··HN)	7	127 [86]	180	1	180	0
	21(E)-g	-162.93	10.11	—		—	-175	7	176	180
CH₃	21(Z)-h	-171.59	1.45	—		—	0	180	180	0
	21(E)-h	-166.87	6.17	—		—	0	180	180	180
	21(Z)-e	-27.57	0.00	2.282 (C=O··HN)	6	118 [0]	0	0	180	0
	21(E)-e	-16.32	11.25	—		—	0	0	180	180
	21(Z)-f	-26.20	1.37	2.310 (H··H)(CH ₃ ··HC)	6	86 / 114 [70]	180	180	180	0
	21(E)-f	-20.78	6.79	2.293 (H··H)(CH ₃ ··HC)	6	85 / 115 [71]	180	180	180	180
NH₂	21(Z)-g	-25.37	2.20	2.173 (H··H)(CH ₃ ··Himin)	7	92 / 127 [87]	180	0	180	0
	21(E)-g	-21.13	6.44	—		—	180	0	180	180
	21(Z)-h	-26.52	1.05	2.385 (C=O··HC)	5	99 [0]	0	180	180	0
	21(E)-h	-22.31	5.26	2.356 (C=O··HC)	5	100 [0]	0	180	180	180
	21(Z)-e	-21.30	0.00	2.244 (C=O··HN)	6	119 [0]	0	0	180	0
	21(E)-e	-8.89	12.41	—		—	-18	-27	-162	177
NH₂	21(Z)-f	-20.11	1.19	2.057 (H··H)(HNH··HC)	6	115 / 117 [NHHC 0]	180	180	180	0
	21(E)-f	-14.38	6.92	2.037 (H··H)(HNH··HC)	6	115 / 119 [NHHC 0]	180	180	180	180
	21(E)-g	-17.86	3.44	2.308 (HNH··Himin)	6	120 [NHNC 0]	180	0	180	180
	21(Z)-h	-20.12	1.18	2.336 (C=O··HC)	5	101 [COHC 0]	0	180	180	0
	21(E)-h	-15.69	5.61	—		—	0	180	180	180

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Startgeometrie (**NH₂**)**21(Z)-g** geht bei der Optimierung in eine Struktur über, die kein Minimum ist (NIMAG = 1).

Bezüglich den intramolekularen Wechselwirkungen ergeben sich keine neuen Aspekte; Konformere mit einer C=O··HN-Brücke bilden die günstigsten Geometrien, gefolgt von Strukturen mit CF₃··HN- oder NH··NH-Brücken. Wechselwirkungen zwischen Schweratomen und Protonen einer CH-Bindung sind energetisch ebenso zu vernachlässigen wie solche zwischen zwei Protonen.

Insgesamt ist das Grundgerüst der Minimastrukturen eben oder weicht nur wenig von der Planarität ab.

Der Energiegewinn durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist bei den C=O \cdots HN-Brücken am stärksten ausgeprägt. **21(Z)-h** und **21(E)-h** unterscheiden sich um 10-12 kcal/mol. Berücksichtigt man den E/Z-Effekt, so ergibt sich eine Wechselwirkungsenergie von 5-7 kcal/mol. Die anderen möglichen Kombinationen (F \cdots H und N \cdots H) lassen sich aufgrund der wenigen Beispiele nicht abschätzen, der energetische Einfluss ist vermutlich geringer (etwa 1-3 kcal/mol).

Die Ergebnisse der PM3-Berechnungen zeigen ein anderes Bild. Die Strukturen mit der niedrigsten Energie sind solche ohne Wasserstoffbrücken (Tabellen 7 und 8). Zwar wird bei **21a** ebenfalls ein 6-gliedriger Ring ausgebildet, aber dieser Ring ist nicht planar (die C=O-Einheit ist dabei stärker verdrillt, 33 - 57°, als die Imineinheit, 10 - 13°) und die Sauerstoff-Wasserstoff-Distanz ist sehr groß, 2.43 - 2.63 Å. Der energetische Unterschied zu den anderen Minima ist auffallend gering, er beträgt lediglich 1 - 2 kcal/mol. Neben der Verdrillung der Systeme ist auch die Geometrie der Amingruppen anders als bei den Berechnungen mit AM1. Die terminale Gruppe weicht etwa um 45° von der Planarität ab. Die Aminfunktionen an der Carbonylgruppe in (NH₂)**21a** und **b** sind fast planar (dies spiegelt den partiellen Doppelbindungscharakter von Amiden wieder). Auffällig ist wieder das Fehlen einer Korrelation von Energie und Dipolmoment. Als Beispiel seien die Werte für die Verbindungen in Tabelle 7 angegeben: CF₃: 5.85, 5.18, CH₃: 2.39, 2.40, NH₂: 2.78 und 1.97 Debye. Die energetisch besseren Verbindungen besitzen also z.T. das höhere Dipolmoment.

Tabelle 7. PM3-Berechnungen von **21a** und **d**.^{a)}

R		E	ΔE	X \cdots H	n	X \cdots H-Y [Diederw.]	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$
	^{b)}								
CF ₃	21a	-175.34	1.58	2.588 (C=O \cdots HN)	6	117 [30]	44	13	-138
	21b	-176.92	0.00	—		—	0	-174	145
CH ₃	21a	-30.22	0.84	2.632 (C=O \cdots HN)	6	118 [-39]	-57	-10	131
	21b	-31.06	0.00	—		—	30	176	138
NH ₂	21a	-26.50	0.85	2.426 (C=O \cdots HN)	6	120 [-23]	-33	-11	134 / 175
	21b	-27.35	0.00	—		—	8	174	134 / 180

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Die Startgeometrien für **21c** gehen in die Geometrien **21a** und für **21d** in **21b** über.

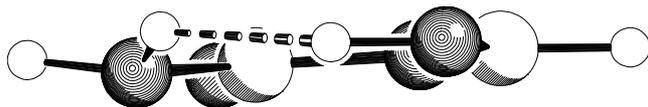
Die Konformere **21(Z)-e** - **(E)-h** haben eine zu den AM1-Ergebnissen analoge Struktur. Die Verbindungen sind überwiegend planar und die O···H-Abstände sind ähnlich lang. Einfluss auf die Energie scheinen die Abstände aber nicht zu haben, da die günstigsten Geometrien keine Brücken ausbilden (Tabelle 8).

Tabelle 8. PM3-Berechnungen von **21(Z)-e** bis **21(E)-h**.^{a)}

		E	ΔE	X···H	n	X···H-Y	Θ1	Θ2	Θ3	Θ4
	^{b)}									
CF₃	21(Z)-e	-171.26	2.64	2.402 (C=O···HN)	6	117 [2]	0	1	180	0
	21(E)-e	-168.59	5.31	—		—	3	11	177	-179
	21(Z)-f	-170.91	2.99	—		—	180	180	180	0
	21(E)-f	-172.28	1.62	—		—	180	180	180	180
	21(Z)-g	-167.32	6.58	—		—	-179	43	178	-4
	21(E)-g	-168.97	4.93	—		—	-177	5	176	180
CH₃	21(Z)-h	-172.09	1.81	—		—	0	180	180	0
	21(E)-h	-173.90	0.00	—		—	0	180	180	180
	21(Z)-e	-26.54	2.82	2.361 (C=O···HN)	6	117 [1]	0	0	180	0
	21(Z)-f	-28.42	0.94	—		—	180	180	180	0
	21(E)-f	-28.65	0.71	—		—	180	180	180	180
	21(Z)-g	-26.13	3.23	1.779 (H···H)(CH ₃ ···HImin)	7	115 / 143 [44]	177	-13	179	1
NH₂	21(E)-g	-26.41	2.95	—		—	180	0	180	180
	21(Z)-h	-27.71	1.65	—		—	0	180	180	0
	21(E)-h	-29.36	0.00	—		—	0	180	180	180
	21(Z)-e	-19.14	2.85	2.354 (C=O···HN)	6	119 [0]	0	0	180	0
	21(Z)-f	-20.86	1.13	1.896 (H···H)(HNH···HC)	6	121 / 117 [NHHC 0]	180	180	180	0
	21(E)-f	-20.94	1.05	1.889 (H···H)(HNH···HC)	6	121 / 118 [NHHC 0]	180	180	180	180
(NH₂)21(Z)-g	21(Z)-g	-18.73	3.26	1.759 (H···H)(HNH···HN)	7	131 / 136 [NHHN 35]	-177	-4	174	1
	21(E)-g	-21.39	0.60	1.908 (HNH···NH)	6	128 [NHNC 0]	180	0	180	180
	21(Z)-h	-20.13	1.86	—		—	0	180	180	0
	21(E)-h	-21.99	0.00	—		—	0	180	180	180

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Startgeometrie **(CH₃)**21(E)-e**** geht in Geometrie **(CH₃)**21(E)-h**** und **(NH₂)**21(E)-e**** in **(NH₂)**21(E)-h**** über.

Die kleine interatomare Distanz in **(NH₂)**21(E)-g**** (N···H: 1.91 Å) deutet auf eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amin- und der Imingruppe hin. Bei einigen Derivaten sind sehr kleine Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände zu erkennen. Abbildung 3 zeigt **(NH₂)**21(Z)-g**** in der Seitenansicht. Die beiden Wasserstoffatome sind lediglich 1.76 Å

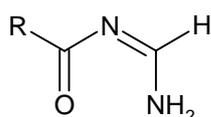
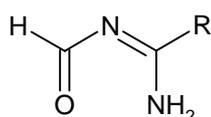
Abbildung 3. Seitenansicht von **(NH₂)**21(Z)-g**** (PM3).

voneinander entfernt. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist allerdings eine bekannte Schwäche der PM3-Methode.^[34] Energetisch ist diese Konformation die ungünstigste.

Im Unterschied zu AM1 ist bei PM3 der „E/Z-Effekt“ genau umgekehrt, die *E*-Variante ist meist etwas günstiger (1-2 kcal/mol).

Die beiden semiempirischen Methoden zeigen ein unterschiedliches Verhalten bei der Berücksichtigung von möglichen Wechselwirkungen. Bei den Berechnungen mit AM1 werden Werte erhalten, bei denen die Geometrien und Energien gut mit Wasserstoffbrücken in Einklang zu bringen sind. Für die O··H-Abstände von **21a** ergibt sich folgende Reihenfolge: CF₃ > CH₃ > NH₂. Sie entspricht damit der erwarteten Abfolge zunehmender Elektronendonoreigenschaften.

Bei den Ergebnissen, die mit PM3 erhalten wurden, spiegelt sich die Ausbildung von Wasserstoffbrücken nur zum Teil wieder. Die geometrische Anordnung der Atome spricht zwar bei den meisten Derivaten dafür, aber schlägt sich das nicht in den Energien nieder. Moleküle vom Typ **21a** lassen sich auch als Oligonitrile auffassen, von denen die Verdrillung des Grundsystems aus Röntgenstrukturanalysen und *ab initio*-Berechnungen bekannt ist.^[37] Bei PM3 scheint der energetische Effekt dieser Verdrillung gegenüber dem der H-Brücken zu dominieren.

**21****22**

Durch Verschiebung des Substituenten von der Carbonyl- zur Imineinheit ergeben sich Verbindungen vom Typ **22**. Die Auswirkung des Restes auf mögliche Wasserstoffbrückenbindungen

kann damit nur noch über die Amingruppe erfolgen. Da sich die Wirkung hierbei über eine Bindung mehr „entfalten“ muss, dürften die Effekte kleiner sein als bei **21**.

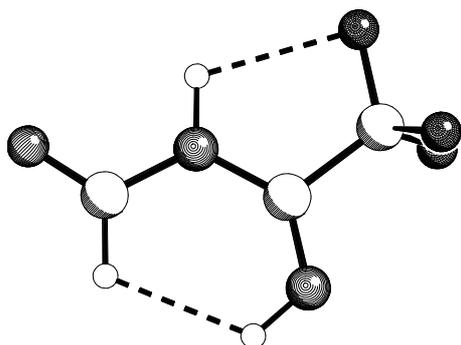
Zunächst wieder die Ergebnisse für die Berechnungen mit AM1 (Tabellen 9 und 10). Auffällig ist zunächst einmal, dass der Prozentsatz der nicht planaren Minimastrukturen zunimmt, besonders bei den Aminderivaten. Bemerkenswert ist auch die Änderung des maximalen Energieunterschiedes: er beträgt nur noch 8.4 kcal/mol (bei **21** 12.4 kcal/mol). Auch hier ist die Veränderung bei den Verbindungen mit Aminrest am größten (2.3 bei **22** und 12.4 kcal/mol bei **21**).

Tabelle 9. AM1-Berechnungen von **3a - d.**^{a)}

R		E	ΔE	X \cdots H	n	X \cdots H-Y	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$
	b)								
CF₃	22a	-173.68	0.00	2.239 (C=O \cdots HN)	6	119 [0]	0	0	180
	22b	-165.89	7.79	2.386 (CF ₃ \cdots HN)	5	104 [13]	-37	168	154
CH₃	22a	-27.18	0.00	2.202 (C=O \cdots HN)	6	120 [0]	0	0	180
	22b	-21.91	5.27	2.264 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots HN)	5	93 / 97 [0]	0	180	180
NH₂	22ab	-18.14	0.00	2.142 (C=O \cdots HN)	6	124 [1]	1	11	151 / 139

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CF₃** und **CH₃** gehen die Startgeometrien für **22c** in die Geometrien **22a** und die für **22d** in **22b** über. Bei **NH₂** ergeben sich nur noch 2 mögliche Startgeometrien, dabei geht **22cd** in **22ab** über.

Die Ausbildung einer C=O \cdots H-N-Brücke führt wiederum zu den energetisch besten Strukturen (**22a** bzw. **22(Z)-e**). Wechselwirkungen zwischen anderen Atomkombinationen lassen sich aufgrund des relativ geringen Abstandes bei einigen Derivaten vermuten. So wird bei (**CF₃**)**22(Z)-g** das Abstandskriterium gleich in zwei Fällen unterschritten: eine Fluor-Wasserstoff-Distanz von 2.28 Å (oben) und eine Wasserstoff-Wasserstoff-Distanz von 2.17 Å (siehe Abbildung 4).



Ein deutlicher Effekt auf die Energie ist allerdings, wie bei den anderen möglichen Kandidaten auch, nicht festzustellen.

Kurze Proton-Proton-Abstände werden nur dann gefunden, wenn mindestens eine der beteiligten Gruppen eine CH- oder CH₃-Einheit ist.

Abbildung 4. (**CF₃**)**22(Z)-g** (AM1).

Bei der Betrachtung der Energien in Tabelle 10 fällt auf, dass ein *E/Z*-Effekt nicht mehr festzustellen ist.

Tabelle 10. AM1-Berechnungen von **22(Z)-e** - **22(E)-h**.^{a)}

R		E	ΔE	X \cdots H	n	X \cdots H-Y	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$	$\Theta 4$
	b)									
CF₃	22(Z)-e	-173.67	0.00	2.251 (C=O \cdots HN) 2.276 (AminH \cdots F ₃ C)	6 5	120 [0] 108 [0]	0	0	180	0
	22(E)-e	-168.07	5.60	—		—	6	24	177	-178
	22(Z)-f	-168.91	4.76	2.344 (CH \cdots F ₃ C)	6	119 [-60]	178	-168	178	0
	22(E)-f	-168.61	5.06	2.341 (CH \cdots F ₃ C)	6	120 [-60]	176	-166	173	-178
	22(Z)-g	-170.97	2.70	2.284 (AminH \cdots F ₃ C) 2.171 (H \cdots H)(CH \cdots HN)	5 6	107 [1]	180	-1	180	0
	22(E)-g	-172.33	1.34	2.429 (IminH \cdots F ₃ C)	5	104 [-1]	180	0	180	180
	22(Z)-h	-165.48	8.19	—		—	2	-130	176	1
	22(E)-h	-166.17	7.50	—		—	-4	-155	168	-177
CH₃	22(Z)-e	-25.56	0.00	2.234 (C=O \cdots HN)	6	123 [0]	0	0	180	0
	22(E)-e	-17.13	8.43	2.318 (H \cdots H)(IminH \cdots H ₃ C)	5	99 / 91 [0]	3	14	179	179
	22(Z)-f	-23.72	1.84	2.259 (H \cdots H)(CH \cdots H ₃ C)	6	112 / 87 [71]	180	180	180	0
	22(E)-f	-20.88	4.68	2.255 (H \cdots H)(CH \cdots H ₃ C)	6	112 / 87 [70]	180	180	180	180
	22(Z)-g	-24.56	1.00	2.122 (H \cdots H)(CH \cdots HImin)	6	113 / 118 [-1]	180	0	180	0
	22(E)-g	-23.42	2.14	2.329 (H \cdots H)(IminH \cdots H ₃ C)	5	98 / 91 [0]	180	0	180	180
	22(Z)-h	-22.35	3.21	—		—	0	180	180	0
	22(E)-h	-20.81	4.75	2.326 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots HImin)	5	91 / 98 [0]	0	180	180	180
NH₂	22(Z)-e	-13.58	0.16	2.201 (C=O \cdots HN)	6	124 [-13]	-4	-2	172	-3
	22(Z)-f	-12.96	0.78	—		—	-178	151	173	-5
	22(E)-f	-11.47	2.27	—		—	-169	133	155	176
	22(Z)-g	-12.42	1.32	—		—	178	-27	179	-5
	22(E)-g	-12.59	1.15	—		—	173	-3	168	179
	22(Z)-h	-13.69	0.05	2.157 (C=O \cdots HNH)	6	126 [-15]	-2	150	177	3
	22(E)-h	-13.74	0.00	2.150 (C=O \cdots HNH)	6	125 [-35]	3	154	172	177

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **NH₂** geht die Startgeometrie für **22(E)-e** in die Geometrie **22(E)-h** über.

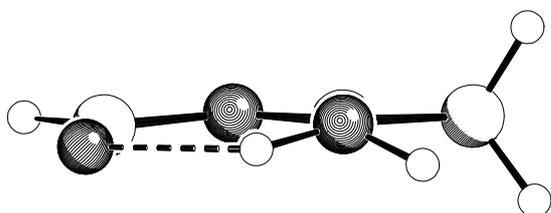
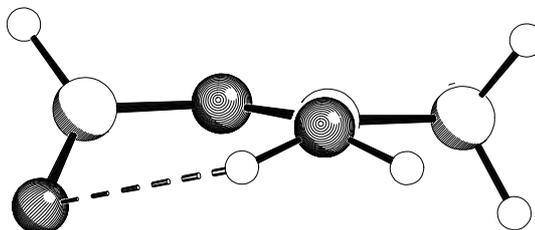
Bei den Berechnungen von **22a-d** mit PM3 ergeben sich Minimastrukturen mit verdrilltem Grundgerüst, deren relative Energien sich nicht stark voneinander unterscheiden (Tabellen 11 und 12).

Tabelle 11. PM3-Berechnungen von **22a - d**.^{a)}

R		E	ΔE	X \cdots H	n	X \cdots H-Y	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$
	b)								
CF₃	22a	-176.23	0.00	2.673 (C=O \cdots HN)	6	117 [31]	56	10	132
	22b	-175.12	1.11	—		—	-67	-176	132
CH₃	22a	-29.81	1.52	1.910 (C=O \cdots HN)	6	128 [9]	-1	-9	137
	22a2	-30.62	0.71	2.594 (C=O \cdots HN)	6	118 [-31]	-55	-11	131
	22b	-31.33	0.00	—		—	49	176	132
NH₂	22ad	-26.29	0.00	1.897 (C=O \cdots HN)	6	131 [6]	2	-12	131 / 133

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CF₃** gehen die Startgeometrien für **22c** in die Geometrien **22a** und die für **22d** in **22b** über. Bei **CH₃** resultiert **22a2** aus der Startgeometrie **22c**, und Startgeometrie **22d** geht in **22b** über. Bei **NH₂** geht **22cd** in **22ab** über.

Zur Verdeutlichung der energetischen und geometrischen Unterschiede seien **(CH₃)**22a**** und **(CH₃)**22a2**** näher besprochen: während **a** nahezu planar ist, ist bei **a2** die Carbonylgruppe um 55° geneigt, der Rest des Moleküles ist praktisch identisch (Abbildung 5 und 6).

Abbildung 5. **(CH₃)**22a**** (PM3).Abbildung 6. **(CH₃)**22a2**** (PM3).

Die Amingruppen in beiden Strukturen sind zum Sauerstoff geneigt, dies spricht für eine bindende Wechselwirkung. Der kurze Wasserstoff-Sauerstoff-Abstand von 1.910 Å in **(CH₃)**22a**** hat aber keine Auswirkung auf die Energie. Bei **(CH₃)**22a2**** sinkt sie sogar um 0.81 kcal/mol ab, obwohl der O-H-Abstand um 0.6 Å zunimmt.

Die energetische Bevorzugung der verdrillten Systeme zeigt sich auch bei **22(Z)-e** bis **(E)-h**, nur noch ein Derivat ist planar (Tabelle 12). Die anderen Parameter entsprechen den Ergebnissen der PM3-Berechnungen von **21(Z)-e** bis **21(E)-h**. So bilden die energetisch besten Strukturen keine Wasserstoffbrücken und die zum Teil sehr kurzen Abstände, welche Wechselwirkungen wahrscheinlich machen, tragen offenbar nicht zur Energieerniedrigung bei.

Ein *E/Z*-Effekt ist bei den Optimierungen von **22(Z)-e** - **22(E)-h** mit PM3 vorhanden, der Energieunterschied ist aber vom Substituenten und von der Konformation abhängig. Während bei **CF₃** und **CH₃** die *E*-Konformation um 2-3 kcal/mol günstiger ist, beträgt die energetische Bevorzugung bei **NH₂** etwa 1 kcal/mol weniger.

Tabelle 12. PM3-Berechnungen von **22(Z)-a** - **22(E)-h**.^{a)}

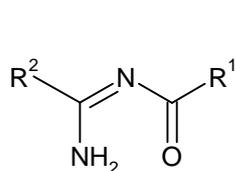
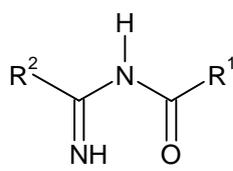
		E	ΔE	X...H	n	X...H-Y	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$	$\Theta 4$	
	b)										
CF₃	22(Z)-e	-174.45	2.37	2.472 (C=O ...HN)	6	110 [COHN 39]	-13	38	-148	-5	
	22(Z)-f	-172.52	4.30	1.834 (CH ...F)	6	130 [CHFC 9]	163	-157	-154	4	
	22(E)-f	-173.78	3.04	1.865 (CH ...F)	6	129 [CHFC 10]	-162	144	149	175	
	22(Z)-g	-174.33	2.49	—		—	-164	-41	150	4	
	22(E)-g	-176.82	0.00	—		—	-169	-8	162	-178	
	22(Z)-h	-170.72	6.10	—		—	-7	-129	-146	3	
	22(E)-h	-173.51	3.31	—		—	-10	-132	-144	-175	
CH₃	22(Z)-e	-27.07	4.20	2.511 (C=O ...HN)	6	109 [50]	-15	46	144	-4	
	22(Z)-f	-28.45	2.82	1.798 (H ...H)(CH ...H ₃ C)	6	120 / 121 [25]	170	-178	163	2	
	22(E)-f	-30.61	0.66	1.798 (H ...H)(CH ...H ₃ C)	6	120 / 133 [9]	-166	154	153	177	
	22(Z)-g	-28.55	2.72	2.041 (H ...H)(CH ...H _l min)	6	111 / 121 [-17]	-165	-23	153	3	
	22(E)-g	-31.27	0.00	—		—	180	0	180	180	
	22(Z)-h	-25.01	6.26	2.324 (H ...H)(AminH ...H _l min)	5	92 / 92 [-8]	10	143	149	-3	
	22(E)-h	-27.43	3.84	1.946 (C=O ...HC)	6	128 [3]	14	150	150	177	
	NH₂	22(Z)-e	-20.88	2.28	2.467 (C=O ...HN)	6	112 [COHN -40]	16	-41	144	6
		22(Z)-f	-22.60	0.56	—		—	161	-143	-148	5
22(E)-f		-22.58	0.58	—		—	161	-128	-143	-176	
22(Z)-g		-22.00	1.16	1.987 (H ...H)(CH ...H _l min)	6	113 / 123 [CHHN 1]	-176	-5	173	3	
22(E)-g		-23.16	0.00	—		—	-163	-6	151	-177	
22(Z)-h		-19.82	3.34	1.948 (C=O ...H _l NH)	6	130 [COHN -6]	12	149	152	0	
	22(E)-h	-21.48	1.68	2.442 (C=O ...H _l NH)	6	115 [COHN -57]	10	133	157	177	
	22(E)h2^{b)}	-22.56	0.60	2.538 (C=O ...H _l NH)	6	110 [COHN 64]	-16	-122	-141	-177	

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CF₃** und **CH₃** gehen die Startgeometrien für **22(E)-e** in die Geometrien **22(E)-h** und bei **NH₂** **22(E)-e** in **22(E)-h2** über.

Wie energetisch unterschiedlich zwei ähnliche Konformere sein können, wird am Beispiel (**NH₂**)**22(E)-h** bzw. (**NH₂**)**22(E)-h2** deutlich. Obwohl die Diederwinkel $\Theta 1$, $\Theta 2$ und $\Theta 3$ nur wenig differieren (6, 11 und 16°), nimmt die Energie um ca. 1 kcal/mol ab und der Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand um fast 0.1 Å zu.

Bezüglich des O...H-Abstandes bei den Strukturen mit Wasserstoffbrücken **22a** und **22(Z)-e** zeigen die beiden semiempirischen Methoden das gleiche Verhalten wie bei **21a** und **(Z)-e**. Für AM1 findet sich die Reihenfolge **CF₃** > **CH₃** > **NH₂** und bei PM3 ist keine Gesetzmässigkeit zu erkennen, die Verdrillung ist hier bestimmend für die Struktur und Energie.

Verbindungen vom Typ **23** tragen an beiden Kohlenstoffatomen des Grundgerüsts

**23a-d****23(Z)-e - (E)-h**

Substituenten. Daraus ergeben sich interessante Fragenstellungen: Addieren sich die Effekte und ergeben Strukturen mit besonders starken Wechselwirkungen? Ist die energetische Bevorzugung der verdrillten Systeme abhängig von der Anzahl der Reste?

Die Minimastrukturen der AM1-Berechnungen (Tabellen 13 und 14) weichen mit zunehmendem Substitutionsgrad immer mehr von der Planarität ab: während bei **21a - d** noch 75% der Strukturen planar sind, sinkt der Wert kontinuierlich von 60% bei **22a - d** auf 50% bei **23a - d** ab. Bei den Derivaten **(Z)-e - (E)-h** ist der Effekt noch stärker ausgeprägt: 91% (**21**), 43% (**22**) und 25% (**23**). Der Hauptgrund für die Zunahmen nichtplanarer Minima dürften sterische Wechselwirkungen sein.

Hinsichtlich der Energien sind die Ergebnisse bei den AM1-Berechnungen von **23** analog zu denen von **21** und **22**. Verbindungen vom Typ **a** sind deutlich bevorzugt und zeigen eine relativ starke Wasserstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung (Tabelle 13). Bei **23(Z)-e - (E)-h** ist für R = CF₃ und CH₃ Isomer **23(Z)-e** die günstigste Struktur, ebenfalls mit relativ starken H-Brücken. Für R = NH₂ ergeben sich eine Vielzahl von bindenden Wechselwirkungen und die Isomere liegen energetisch sehr eng beieinander (Tabelle 14), in diesem Fall ist **23(Z)-f** die energieärmste Form.

Tabelle 13. AM1-Berechnungen von **23a - d**.^{a)}

R		E	ΔE	X···H	n	X···H-Y	Θ1	Θ2	Θ3
	b)								
CF ₃	23a	-324.15	0.00	2.245 (C=O···HN) 2.354 (HNH···F ₃ C)	6 5	119 [1] 103 [CFHN 1]	0	0	180
	23b	-316.47	7.68	2.395 (CF ₃ ···HNH)	5	104 [CFHN 18]	-36	168	161
	23c	-318.86	5.29	2.178 (CF ₃ ···HNH) 2.343 (HNH···F ₃ C)	7 5	145 [CFHN 6] 104 [NHFC 4]	138	-6	173
	23a	-32.58	0.00	2.172 (C=O···HN)	6	120 [0]	0	0	180
CH ₃	23b	-27.09	5.49	2.257 (H···H)(CH ₃ ···HN)	5	94 / 97 [0]	0	180	180
	23ab	-19.17	0.00	2.097 (C=O···HN)	6	125 [-10]	-8	-13	143 / 134 / 177 (C=O)

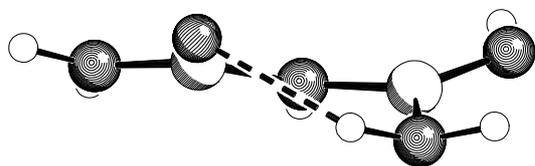
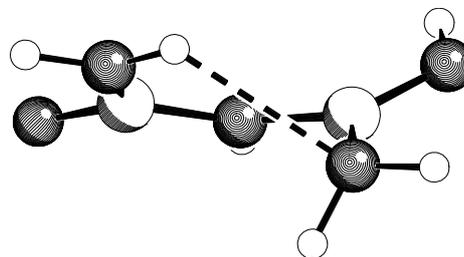
a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei CF₃ geht die Startgeometrie **23d** in die Geometrie **23b**, bei CH₃ geht **23c** in **23a** und **23d** in **23b** und bei NH₂ **23cd** in **23ab** über.

Tabelle 14. AM1-Berechnungen von **23(Z)-e** - **23(E)-h**.^{a)}

R		Energie	ΔE	X \cdots H	n	X \cdots H-Y	$\Theta 1$	$\Theta 2$	$\Theta 3$	$\Theta 4$	
	b)										
CF₃	23(Z)-e	-322.99	0.00	2.264 (C=O \cdots HN) 2.283 (AminH \cdots F ₃ C)	6 5	120 [1] 107 [-2]	0	0	180	0	
	23(E)-e	-318.01	4.98	2.446 (IminH \cdots F ₃ C) 2.517 (AminH \cdots F ₃ C)	5 5	104 [5] 102 [-31]	4	19	177	-179	
	23(Z)-g	-317.95	5.04	2.160 (CF ₃ \cdots HImin) 2.280 (AminH \cdots F ₃ C)	7 5	142 [38] 106 [-15]	-179	-26	176	2	
	23(E)-g	-316.96	6.03	2.448 (IminH \cdots F ₃ C) 2.492 (AminH \cdots F ₃ C)	5 5	104 [26] 103 [-6]	172	-21	-173	179	
	23(E)-h	-315.11	7.88	2.432 (IminH \cdots F ₃ C)	5	103 [14]	4	152	169	177	
CH₃	23(Z)-e	-31.50	0.00	2.209 (C=O \cdots HN)	6	122 [0]	0	0	180	0	
	23(E)-e	-22.43	9.07	2.323 (H \cdots H)(IminH \cdots H ₃ C)	5	99 / 91 [1]	7	26	177	-178	
	23(Z)-f	-26.09	5.41	2.211 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots H ₃ C)	7	113 / 100 [-46]	179	141	177	-1	
	23(E)-f	-23.17	8.33	2.215 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots H ₃ C)	7	113 / 102 [-42]	-175	134	164	176	
	23(Z)-g	-28.85	2.65	2.201 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots HImin)	7	94 / 142 [49]	179	-19	178	0	
	23(E)-g	-27.29	4.21	2.308 (H \cdots H)(IminH \cdots H ₃ C)	5	99 / 92 [-1]	180	0	180	180	
	23(Z)-h	-28.09	3.41	—		—	0	180	180	0	
	23(E)-h	-26.38	5.12	2.320 (H \cdots H)(CH ₃ \cdots HImin)	5	92 / 98 [0]	0	180	180	180	
	NH₂	23(Z)-e	-12.46	0.52	2.151 (C=O \cdots HN)	6	123 [-16]	-5	-3	-172	-3
		23(Z)-f	-12.98	0.00	2.442 (HNH \cdots NH ₂)	6	113 [58]	-175	-138	180	5
23(E)-f		-11.53	1.45	2.488 (HNH \cdots NH ₂)	6	115 [55]	169	-115	-148	-175	
23(Z)-g		-12.03	0.95	—		—	-173	44	-176	5	
23(E)-g		-12.64	0.34	2.237 (HNH \cdots IminH) 2.289 (H \cdots H)(AminH \cdots HNH)	6 5	120 [-9] 92 / 92 [-25]	173	2	168	179	
23(Z)-h		-12.90	0.08	2.135 (C=O \cdots HNH)	6	126 [30]	4	-145	174	-2	
23(E)-h		-12.77	0.21	2.190 (C=O \cdots HNH)	6	118 [57]	-11	-141	-159	-175	

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CF₃** geht die Startgeometrie für **23(Z)-f** in die Geometrien **23(Z)-g**, die für **23(E)-f** in **23(E)-g** und die für **23(Z)-h** in **23(Z)-e** über. Für **NH₂** geht **23(E)-e** in **23(E)-h** über.

In den beiden NH₂-Isomere **23(Z)-h** und **23(Z)-f** bilden sich unterschiedliche H-Brücken aus; während bei (**NH₂**)**23(Z)-h** sich die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Carbonyl- und der Amineinheit ausbildet, beobachtet man sie bei (**NH₂**)**23(Z)-f** zwischen den beiden Amingruppen (siehe Abbildung 7 und 8).

Abbildung 7. (**NH₂**)**23(Z)-h** (AM1).Abbildung 8. (**NH₂**)**23(Z)-f** (AM1).

Die Energien der beiden Isomere **23(Z)-h** und **23(Z)-f** sind fast gleich, obwohl die H-Brücke bei **23(Z)-f** um fast 0.3 Å länger ist. Das Dipolmoment von **23(Z)-f** ist allerdings um 1.6 Debye niedriger als das von **23(Z)-h** (2.51 bzw. 4.12 Debye).

Erstaunlich ist die Vielzahl der formal bindenden Wechselwirkungen. Für die CF₃- und NH₂-Derivate finden sich für fast jede Minimastruktur kurze Abstände. Hinsichtlich des E/Z-Effektes steht **23** zwischen **21** und **22**. Es ist zwar eine Präferenz für die Z-Struktur zu erkennen, die Energieunterschiede sind aber nicht so groß wie bei **21** (1-3 kcal/mol bei **23** und 4 - 6 kcal/mol bei **21**).

Die PM3-Resultate von **23a - d** verhalten sich analog zu den Ergebnissen an **21** und **22**. Die Systeme sind mehr oder weniger stark verdrillt und kurze Proton-Heteroatom-Abstände führen nicht zwangsläufig zu den energetisch besten Strukturen (Tabelle 15).

Tabelle 15. PM3-Resultate an **23a - d**.^{a)}

R		E	ΔE	X···H	X···H-Y	Θ1	Θ2	Θ3
	^{b)}							
CF ₃	23a	-327.98	0.00	2.596 (C=O···Hlmin) 6	118 [-30]	-45	-13	137
	23b	-327.41	0.57	—	—	-50	168	140
	23c	-325.60	2.38	1.834 (CF ₃ ···HNH) 7 2.420 (HNH···F ₃ C) 5	149 [-34] 104 [0]	121	-6	132
	23d	-327.63	0.35	—	—	119	-173	137
CH ₃	23a	-38.83	1.36	1.892 (C=O···Hlmin) 6	128 [-8]	2	10	136
	23a2	-39.58	0.61	2.588 (C=O···Hlmin) 6	118 [35]	58	10	130
	23b	-40.19	0.00	—	—	58	176	131
NH ₂	23ab	-31.94	0.00	1.868 (C=O···Hlmin) 6	133 [2]	0	-12	130 / 131 / 179 (C=O)

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei CH₃ geht die Startgeometrie für **23c** in die Geometrie **23a2** und **23d** in **23b** über. Bei NH₂ geht **23cd** in **23ab** über.

Bei (CH₃)**23a** ergeben sich wieder 2 Varianten, bei denen mit zunehmender O-H-Abstand die Energie abnimmt.

Der maximale Unterschied der relativen Energie der Strukturen **23(Z)-e - 23(E)-h** (Tabelle 16) beträgt nur 4.5 kcal und ist somit erstaunlich gering (das sind etwa 2 kcal weniger als bei **21** und **22**). Möglicherweise sind die z.T. sehr kurzen Abständen Ausdruck von bindenden Wechselwirkungen, die sonst nicht als solche zu erkennen sind. Die kürzesten Abstände sind: 1.873 Å für O···H, 1.882 Å für N···H, 1.826 Å für F···H und 1.730 Å für H···H. Im Hinblick

auf die *van der Waals*-Radien nach *Pauling* erscheinen die PM3-Radien um etwa 30 % kleiner.

Hinsichtlich des *E/Z*-Effektes ergeben sich analoge Befunde: PM3 bevorzugt das *E*-Derivat (im Gegensatz zu AM1) mit 1.2 - 3.7 kcal/mol; mit Ausnahme von **(CF₃)23e**: hier ist das *Z*-Isomer um 1.42 kcal/mol besser, da sich wahrscheinlich eine H-Brücke ausbildet.

Tabelle 16. PM3-Resultate an **23(Z)-e** - **23(E)-h**.^{a)}

		E	ΔE	X···H	n	X···H-Y	Θ1	Θ2	Θ3	Θ4	
	b)										
CF₃	23(Z)-e	-325.80	0.00	2.375 (C=O···HImIn)	6	116 [-1]	0	-1	180	0	
	23(E)-e	-324.38	1.42	2.563 (CF ₃ ···HImIn)	6	98 [3]	7	36	171	-178	
	23(Z)-f	-322.57	3.23	—	—	—	-171	-109	161	1	
	23(E)-f	-325.00	0.80	—	—	—	168	-110	-157	-176	
	23(Z)-g	-321.72	4.08	1.826 (CF ₃ ···HImIn)	7	146 [-12]	178	32	-173	-4	
	23(E)-g	-323.90	1.90	2.551 (CF ₃ ···HImIn)	5	98 [2]	173	-18	-172	179	
	23(E)-h	-324.76	1.04	2.592 (CF ₃ ···HImIn)	5	96 [24]	8	141	161	176	
	CH₃	23(Z)-e	-35.44	1.52	2.295 (C=O···HImIn)	6	120 [2]	0	1	180	0
23(Z)-f		-34.69	2.27	1.742 (H···H)(CH ₃ ···H ₃ C)	7	136 / 133 [7]	169	-123	162	0	
23(E)-f		-35.89	1.07	1.730 (H···H)(CH ₃ ···H ₃ C)	7	126 / 138 [-31]	170	-120	156	-176	
23(Z)-g		-35.21	1.75	1.779 (H···H)(CH ₃ ···HImIn)	7	114 / 145 [-21]	179	25	175	-2	
23(E)-g		-36.96	0.00	2.386 (H···H)(ImInH···H ₃ C)	5	96 / 90 [-1]	180	0	180	180	
23(Z)-h			-32.44	4.52	1.901 (C=O···HC)	6	131 [-7]	-2	-170	176	0
					2.331 (H···H)(AminH···HImIn)	5	90 / 93 [6]				
23(E)-h		-36.13	0.83	1.888 (C=O···HC)	6	131 [0]	0	-179	179	180	
23(E)-h2		-36.91	0.05	—	—	—	0	180	180	180	
NH₂		23(Z)-e	-21.71	2.12	2.310 (C=O···HImIn)	6	120 [7]	-11	16	-158	-5
	2.385 (H···H)(HNH···HAmin)				5	89 / 93 [12]					
	23(Z)-f	-19.87	3.96		1.803 (H···H)(HNH···HNH)	7	136 / 115 [-51] 90	-169	-176	165	-3
					2.378 (H···H)(AminH···HImIn)	5	/ 91 [15]				
	23(E)-f	-21.35	2.48		2.588 (HNH···NH ₂)	6	119 [NHNC -49]	-163	104	143	176
					2.467 (H···H)(ImInH···HNH)	5	88 / 88 [22]				
	23(Z)-g	-20.68	3.15	1.767 (H···H)(HNH···HImIn)	7	129 / 132 [-59]	174	-8	-171	-3	
	23(E)-g	-23.83	0.00		1.882 (HNH···ImInH)	6	129 [-2]	174	6	-168	178
					2.357 (H···H)(AminH···HNH)	5	90 / 91 [-31]				
					2.410 (H···H)(ImInH···HNH)	5	90 / 91 [20]				
23(Z)-h	-21.34	2.49	1.893 (C=O···HNH)	6	133 [3]	5	-163	170	-3		
23(E)-h	-23.75	0.08	1.873 (C=O···HNH)	6	134 [14]	-9	-158	-162	-177		
23(E)-h2	-23.50	0.33	2.447 (C=OHNH)	6	113 [61]	-15	-129	149	-176		

a) Erläuterungen zur Tabelle siehe Seite 18. b) Bei **CF₃** geht die Startgeometrie **23(Z)-h** in die Geometrie **23(Z)-e** über. Bei **CH₃** und **NH₂** resultiert die Geometrien **23(E)-h2** aus den Startgeometrien für **23(E)-e**.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen:

- Die beiden semiempirischen Methoden AM1 und PM3 zeigen bei den Optimierungen ein unterschiedliches Verhalten.
- Bei den *N*-Acylamidinen **21-23 a-d** erzeugt AM1 überwiegend Strukturen mit planarem Grundgerüst, während PM3 die für Oligonitrile typische Verdrillung bevorzugt.
- Die Ausbildung von Brücken kann bei beiden Methoden durch eine Vielzahl von möglichen Kombinationen erfolgen (dabei ergeben sich teilweise sehr kurze Abstände).
- Bei AM1 spiegeln sich mögliche bindende Wechselwirkungen sowohl in den Strukturen als auch in den Energien wieder (zumindest bei C=O···H-N-Brücken).
- Bei PM3 ergeben sich zwar Strukturen mit relativ kurzen interatomaren Abständen, die aber energetisch meist höher liegen als Strukturen ohne mögliche Brückenbindungen.
- Für den Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand bei C=O···H-N-Brücken ergibt sich bei AM1 die Reihenfolge CF₃ > CH₃ > NH₂. Bei PM3 ist kein Trend zu erkennen.
- AM1 bevorzugt die *Z*- und PM3 die *E*-Konfiguration der Imineinheit.

C.3.3 Bewertung der Ergebnisse

Die quantenmechanische Erfassung von Wasserstoffbrückenbindungen mit semiempirischen Methoden wurde in der Literatur mehrfach beschrieben.^[38] Allen gemeinsam ist die prinzipielle Befähigung zur Reproduzierbarkeit von H-Brücken mittels AM1 und PM3. In den einzelnen Untersuchungen ergeben sich allerdings Unterschiede bezüglich der Aussagekraft der Ergebnisse, bei einigen Systemen liefert AM1 die besseren Ergebnisse, bei anderen PM3 und wieder bei anderen liefern beide Methoden unbefriedigende bzw. sehr gute Ergebnisse.

Als Vergleich werden oft experimentelle Daten (z.B. Gasphasenspektroskopie), Röntgenstrukturen, ab initio- und DFT-Berechnungen herangezogen. Die Vergleichsdaten wiederum beinhalten "spezielle" Bedingungen. Die experimentellen Daten sind häufig nur schwer zu erhalten und daher ist ihre Zahl eher gering. Bei Festkörperstrukturen sind Packungseffekte zu berücksichtigen. Daher sind Strukturen, die im Kristall vorliegen, nicht

notwendiger Weise Minima auf der Hyperpotenzialfläche von Gasphasenberechnungen. Beim Vergleich mit ab initio- und DFT-Berechnungen ist deren "Genauigkeit" stark von der verwendeten Methode und vom Basissatz abhängig (z.B. sind Hartree-Fock-Methoden prinzipiell ungeeignet, um H-Brücken korrekt zu reproduzieren^[39]). Die Vergleichbarkeit und Güte der Ergebnisse ist also von Fall zu Fall unterschiedlich.

Obwohl PM3 im Allgemeinen als Verbesserung von AM1 angesehen wird, beinhaltet diese Methode bekannte systematische "Schwächen". u.a..^[34]

- Die Geometrie von sp^3 -hybridisierten Stickstoffatomen ist immer pyramidal, im Gegensatz zu experimentellen und quantenmechanische Daten.
- Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände von nicht direkt gebundenen Protonen (Kontakt über den Raum) sind zu kurz ($\sim 1.7 \text{ \AA}$), sie sollten mehr als $\sim 2.0 \text{ \AA}$ betragen.

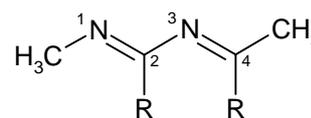
Die "Schwächen" der PM3-Methode spiegeln sich auch in den Berechnungen der *N*-Acylamide **a-d** bzw. der *N*-Iminoamiden (**Z**)-**e** - (**E**)-**h** wieder. Die Amineinheiten sind pyramidal und es ergeben sich z.T. sehr kurze H-H-Abstände.

In diesen speziellen Fällen scheint die Verwendung von AM1 "realistischere" Ergebnisse zu liefern als die Verwendung von PM3.

C.4 2,4-disubstituierte 1,3-Diazabutadiene

Flüssigkristalline Verbindungen beinhalten neben polaren Einheiten mehrere langkettige Alkylreste. Verbindungen im flüssigkristallinen Zustand haben ein gemeinsames Ordnungsprinzip: die polaren und die unpolaren Molekülteile lagern sich zusammen und sorgen so für eine kristallartige Nahordnung. Dabei entstehen häufig Schichten, die gegeneinander verschiebbar bzw. drehbar sind und deren gegenseitige Orientierung die große Zahl an flüssigkristallinen Phasen bewirkt (nematisch, smektisch A, smektisch C, ...).^[18] Die intermolekularen Kräfte, die für einen Zusammenhalt der Moleküle sorgen, sind vielfältiger Natur: elektrostatische Anziehungen, Wechselwirkungen zwischen permanenten und induzierten Dipolen, *charge-transfer*-Komplexe, etc. Bei den unpolaren Alkylketten können nur die Dispersionswechselwirkungen wirksam werden.

Als Modelverbindungen dienen dimethylsubstituierte 1,3-Diazabutadiene **24-29**, welche an Position 2 und 4 Alkylreste unterschiedlicher Länge tragen. Diese Systeme wurde aus folgenden Gründen gewählt:

**24-29**

- Der Abstand C2-C4 hat die passende Größe, um etwaige Wechselwirkungen der Ketten zu ermöglichen (2.3-2.4 Å).
- Durch die terminalen Methylgruppen werden unerwünschter Wasserstoffbrücken unterdrückt.

Hierbei interessiert vor allem die Vorzugskonformation, die durch Drehung um die C2-N3-Bindung erhalten wird. Bei den Berechnungen erfolgt die Rotation um C2-N3 in 10°-Schritten, ohne sonstige Einschränkungen der Bewegungsfreiheit der Moleküle.

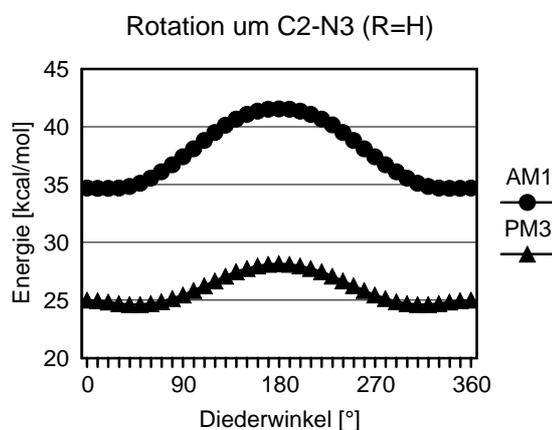
Als Reste werden sowohl aliphatische als auch p-alkoxyaromatische Gruppen verwendet (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17. Substitutionsmuster **24-29**.

Verbindung	R
24	H
25	Hexyl
26	Dodecyl
27	Tetraeicosyl
28	p-Hexyloxy-phenyl
29	p-Dodecyloxy-phenyl

Die Berechnungen werden wieder mit den beiden semiempirischen Methoden AM1 und PM3 durchgeführt.

Zunächst das Grundsystem **24**. In den Abbildungen 9 bis 11 sind die Energien und die Dipolmomente in Abhängigkeit vom Diederwinkel aufgetragen. Sowohl die Energien als auch die Dipolmomente haben bei 180° ihre Maxima. Die Barriere für die Rotation beträgt bei AM1 6.9 und bei PM3 3.5 kcal/mol. Die energetische Bevorzugung von verdrillten Strukturen ist bei beiden Methoden nur schwach ausgeprägt, die besten

Abbildung 9. Rotationsprofil von **24**.

Geometrien haben Diederwinkel von 20 und 340 (AM1) bzw 45 und 315° (PM3). Die Kurven im Bereich der Minima sind sehr flach.

Bei den Dipolmomenten verhalten sich beide Methoden analog, bei PM3 sind die Werte etwas kleiner (Abbildungen 10 und 11).

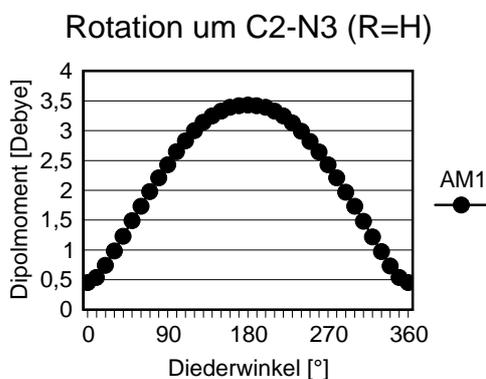


Abbildung 10. Dipolmomente bei Rotation von **24** um C2-N3.

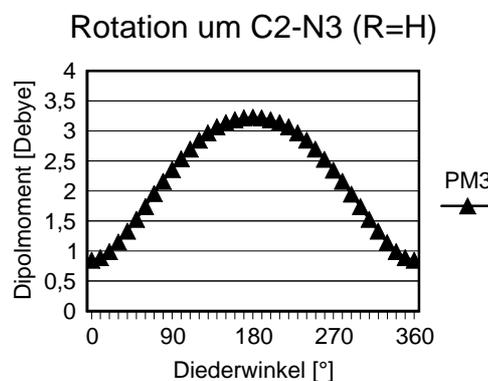


Abbildung 11. Dipolmomente bei Rotation von **24** um C2-N3.

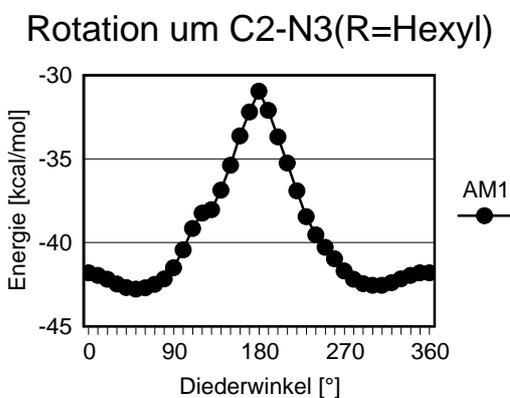
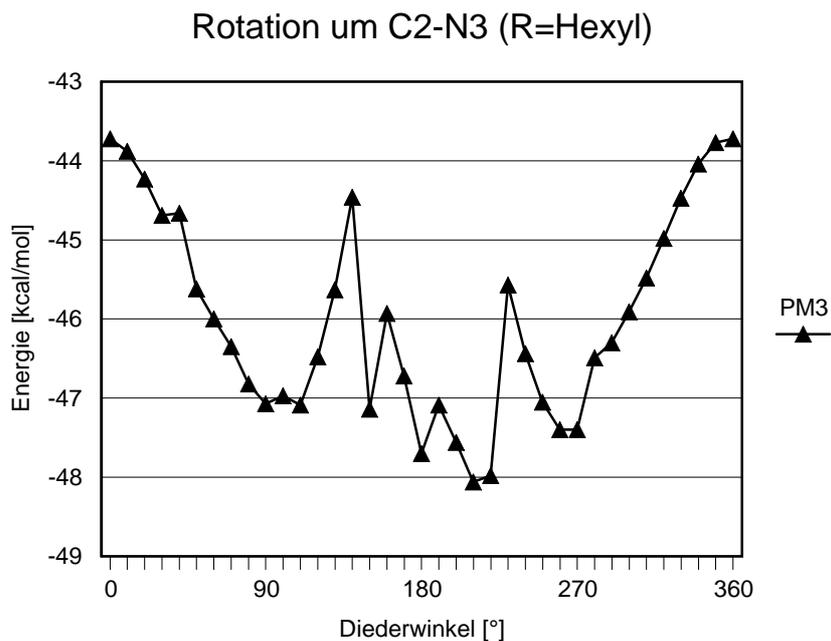


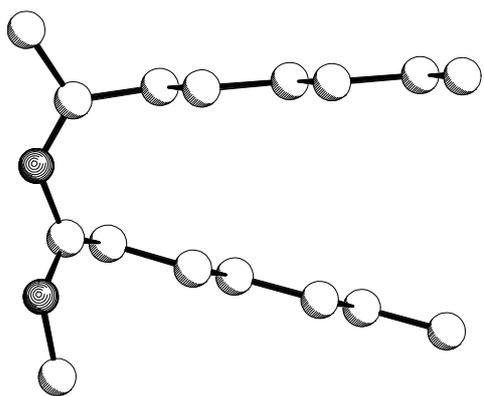
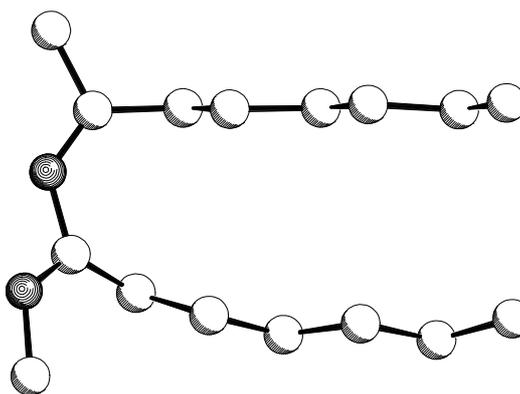
Abbildung 12. Rotationsprofil **25** (AM1).

Werden die Protonen an C2 und C4 durch *n*-Hexylreste ersetzt, so erhält man ein ganz anderes Bild. Berechnungen mit AM1 (Abbildung 12) zeigen bei 50 bzw. 300° ein für Oligonitrile typisches Minimum und bei 180° ein Maximum der Energie. Die Rotationsbarriere beträgt 11.8 kcal/mol und die Kurve ist relativ symmetrisch.

Bei den Optimierungen mit PM3 ist ein erstaunlicher Effekt festzustellen (Abbildung 13). Zunächst sinken die Energien und haben bei etwa 90° ein Minimum. Danach steigen sie wieder bis 150° stetig an. Im Bereich zwischen 160 und 230° ist der Kurvenverlauf sehr unregelmäßig und erreicht bei 210° das globale Minimum von -48.1 kcal/mol. Ab 240° ist der Verlauf wieder „normal“, um bei 360° den gleichen Wert wie bei 0° zu erreichen. Ein Blick auf die Strukturen liefert Hinweise für der Grund zu diesem merkwürdigen Verhalten.

Abbildung 13. Rotationskurve von **25** (PM3).

Strukturell passiert folgendes: die Alkylkette an C2 neigt sich in Richtung der Alkylkette an C4, wie in den Abbildungen 14 und 15 dargestellt (zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome weggelassen).

Abbildung 14. **25** bei einem Diederwinkel von 140° (PM3).Abbildung 15. **25** bei einem Diederwinkel von 150° (PM3).

In Tabelle 18 sind die Diederwinkel der beiden aliphatischen Substituenten zusammengefasst, die Kette an C2 beinhaltet die Kohlenstoffatome C5-C10 und die an C4 die Atome C11-C16.

Tabelle 18. Diederwinkel der Alkylketten von **6** bei den Diederwinkeln von 140 und 150° (PM3).

Alkylkette an	Atome	25 bei 140°	25 bei 150°
C2	2-5-6-7	178	-166
"	5-6-7-8	179	157
"	6-7-8-9	180	-178
"	7-8-9-10	180	173
C4	4-11-12-13	176	179
"	11-12-13-14	180	177
"	12-13-14-15	180	176
"	13-14-15-16	180	178

Während in der Kette an C4 alle C-Atome nahezu s-trans zueinander stehen, weichen in der Kette an C2 die ersten beiden Diederwinkel um 14 bzw. 23° vom Idealwinkel von 180° ab. Dadurch kommen sich die Ketten näher und können so stärker miteinander wechselwirken. Auch bei den anderen Konformeren im

Bereich von 150 - 220° findet sich der gleiche Sachverhalt, die Kohlenstoffketten sind so verdrillt, dass ihr Abstand verkleinert wird (die Proton-Proton-Abstände schwanken dabei zwischen 1.70 und 1.76 Å). Bei 230° wird die Wechselwirkungsenergie geringer und die Ketten liegen wieder unverdrillt nebeneinander vor. Ein Grund für das sprunghafte Verhalten der Energie ist jedoch aus den Strukturen nicht abzuleiten.

Die Gasphasenberechnungen von Systemen, deren Ketten um je 6 Kohlenstoffatome verlängert sind, ergeben ein ähnliches Bild (Abbildungen 16 und 17).

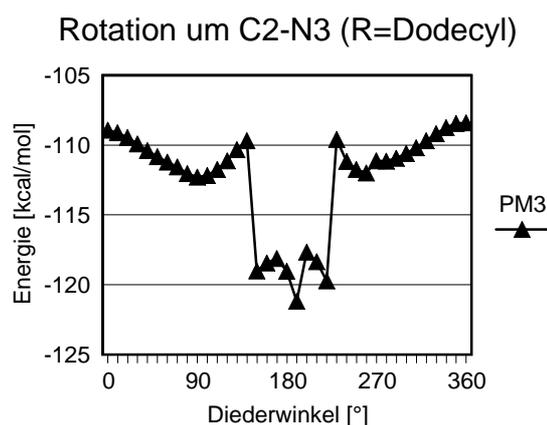
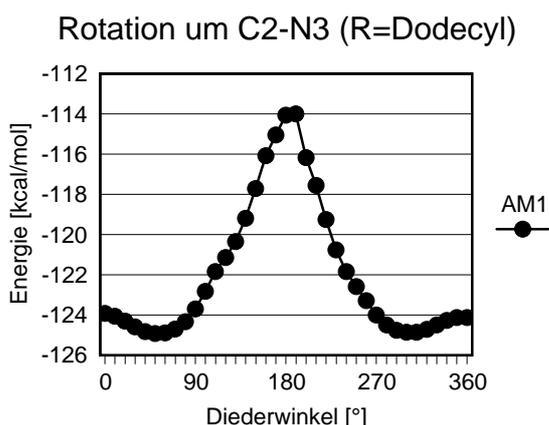


Abbildung 16. Rotationskurve von **26** (AM1). Abbildung 17. Rotationskurve von **26** (PM3).

Die Kurve der mit AM1 berechneten Energien hat Minima bei 50 und 300° und ein Maximum bei 190°, die Rotationsbarriere beträgt 10,9 kcal/mol. Berechnungen mit PM3 zeigen zunächst ein Minimum bei 90° und dann wieder den starken Energieabfall bei 150°

um 10 kcal/mol, der bis 220° anhält. Das strukturelle Charakteristikum ist wieder die Verdrillung der Alkylkette (Abbildungen 18 und 19).

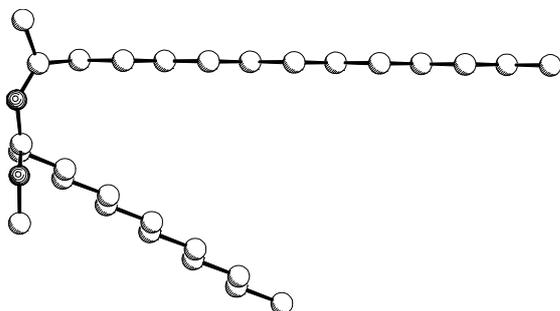


Abbildung 18. **26** bei einem Diederwinkel von 140° (PM3).

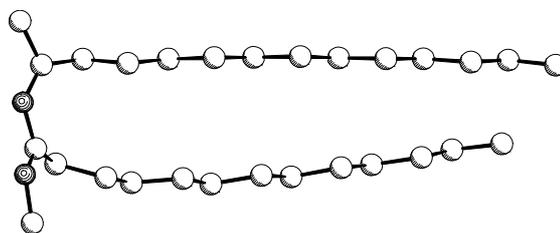


Abbildung 19. **26** bei einem Diederwinkel von 150° (PM3).

Die Optimierungsalgorithmen des MOPAC93-Programmpaketes an **25** und **26** ergeben Dipolmomente, die sich analog zum Grundsystem **24** verhalten. Die Größe der Dipolmomente wird hauptsächlich von der Diazabutadieneinheit bestimmt.

Verdoppelt man die Länge der aliphatischen Reste ($R = C_{24}H_{49}$), so sind auch bei den Optimierungen mit AM1 Anzeichen von bindenden Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten zu beobachten, wie aus Abbildungen 20 ersichtlich wird. Beim Übergang der

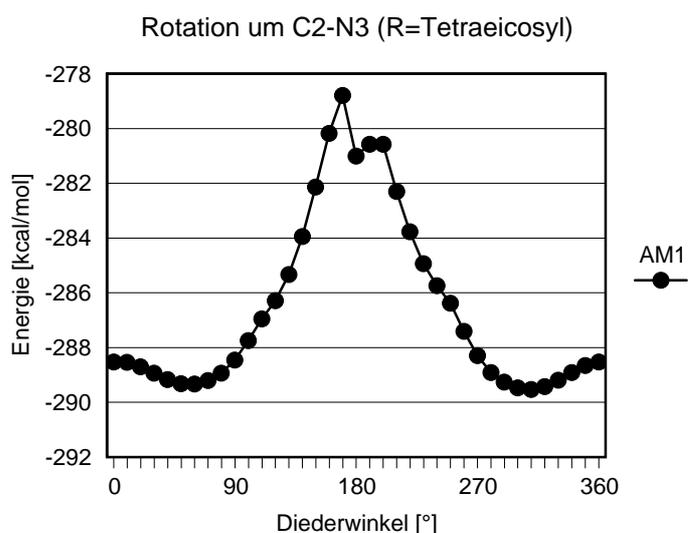
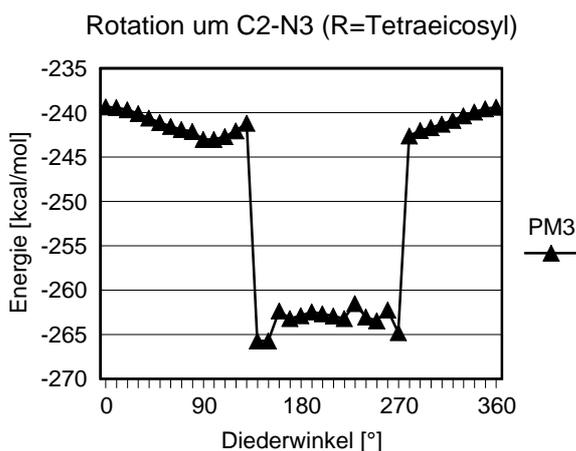


Abbildung 20. Rotationsprofil **27** (AM1).

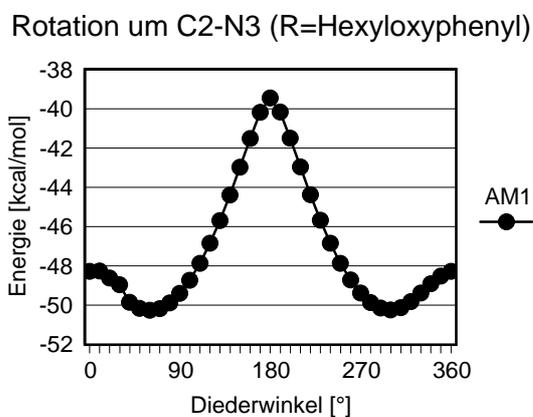
Diederwinkel von 170 auf 180° fällt die Energie um ca. 2 kcal/mol ab. Auch der Wert bei 190° ist etwas niedriger als derjenige bei 170°. Strukturell passiert das gleiche wie bei Berechnungen mit PM3: die Alkylketten verdrillen sich. Allerdings ist der Proton-Proton-Abstand größer als bei PM3, er steigt von 2.14 Å, nahe der zentralen Diazabutadienkette, auf 2.48 Å, am Ende der Alkylketten.

Abbildung 21. Rotationsprofil **27** (PM3).

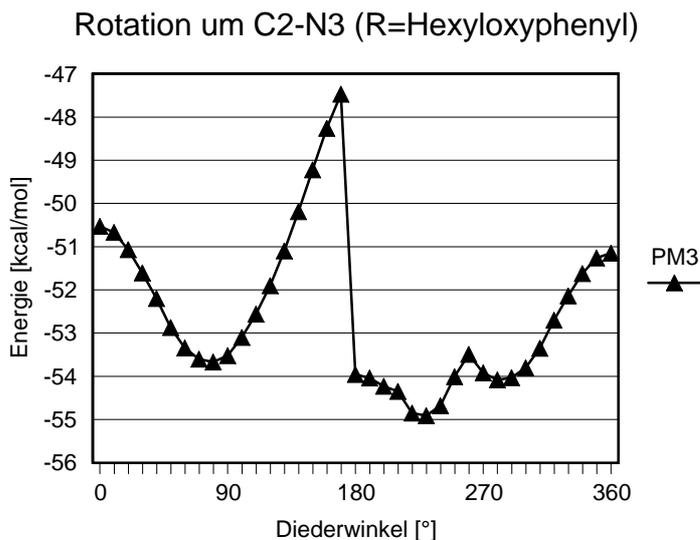
Optimierungen mit PM3 (Abbildung 21) zeigen wieder das gewohnte Bild: bei 140° fällt die Energie stark ab (um 24.6 kcal/mol). Das niedrige Energieniveau erstreckt sich über einen Bereich von 140°, erst bei 270° kann die bindende Wechselwirkung der Alkylketten die immer stärker werdenden Verdrillung der Kohlenstoffketten nicht mehr kompensieren.

Die beiden semiempirischen Methoden AM1 und PM3 scheinen prinzipiell in der Lage zu sein, bindende Kräfte zwischen länger-kettigen aliphatischen Reste anzudeuten. Die Berechnungen mit PM3 zeigen einen deutlichen Effekt schon bei kurzen Ketten. Der Abfall der Energie nimmt mit steigender Kettenlänge zu. Es ergeben sich sehr kurze H-H-Abstände von $\sim 1.7 \text{ \AA}$. AM1 zeigt einen entsprechenden Effekt erst bei sehr langen Ketten und das auch nur relativ schwach.

Die beiden folgenden Verbindungen, **28** (R = PhOC₆H₁₃) und **29** (R = PhOC₁₂H₂₃), beinhalten ein Sauerstoffatom zwischen zentralem Oligonitril- und peripherem Alkylteil. Dadurch sollte es für die aliphatischen Reste einfacher sein eine passende, bindende Orientierung einzunehmen; der Sauerstoff dient sozusagen als „Sollknickstelle“.

Abbildung 22. Rotationskurve von **28** (AM1).

Zunächst die Ergebnisse für **28**. Bei AM1 ergeben sich Ergebnisse, die analog zu denen für **25** - **27** sind. Die Energien, die mit AM1 berechnet wurden, haben bei 60 und 300° Minima und bei 180° das Maximum (der Kurvenverlauf ist nahezu symmetrisch (Abbildung 22)).



Auch die PM3-Ergebnisse (Abbildung 23) zeigen einen für diese Methode typischen Verlauf. Der Energieabfall tritt aber erst bei 180° auf. Dies liegt am Einbau der Phenylringe, denn die Alkylketten kommen sich erst bei 180° so nahe, dass sich die bindenden Wechselwirkungen "entfalten" können.

Abbildung 23. Rotationskurve von **28** (PM3).

Die Verlängerung der Alkylketten um weitere 6 Kohlenstoffatome führt zu analogen Ergebnissen: AM1 zeigt zwei Minima bei 60 bzw. 300° und ein Maximum bei 180° (der Unterschied beträgt 10.8 kcal/mol), der Kurvenverlauf ist symmetrisch.

Bei PM3 liegen die entsprechenden Minima bei 80 und 280°, der starke Energieabfall ist bei 180° zu beobachten (Abbildung 24). Auffällig ist der Kurvenverlauf zwischen 230 und 360°.

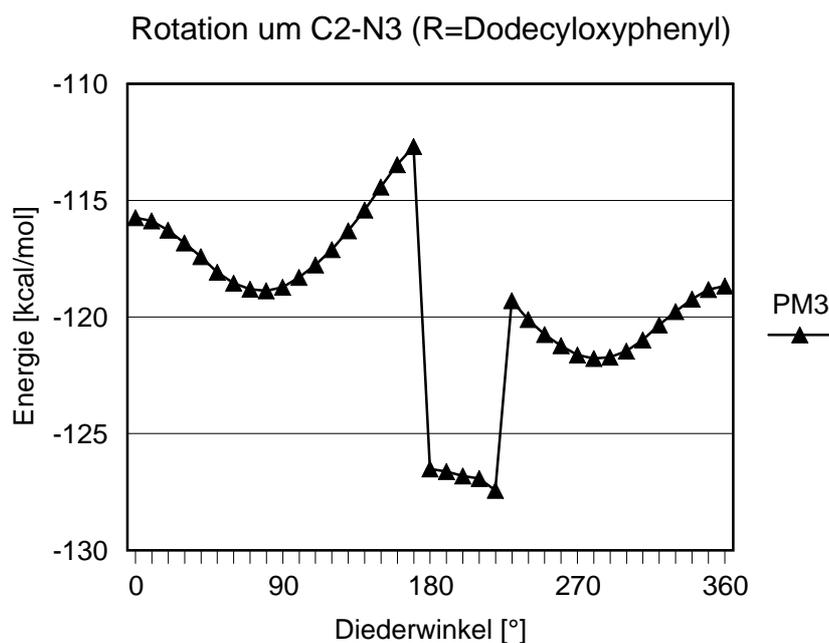


Abbildung 24. Rotationskurve von **29** (PM3).

Im Vergleich zu den Energien zwischen 0 und 170° ist eine Absenkung um ca. 3 kcal/mol feststellbar. Die drei Bereiche (0 - 170 , 180 - 220 und 230 - 360°) lassen sich in 3 Strukturtypen unterteilen, die sich hauptsächlich durch die Orientierungen der Alkylketten unterscheiden:

- Typ A: In den Strukturen liegen die Alkyleinheiten in einer Ebene mit den Phenylringen (Abbildung 25).
- Typ B: Die Wechselwirkungen der aliphatischen Reste führen zu einer Drehung aus den Phenylebenen. Die Ketten liegen (möglichst) parallel nebeneinander und der H-H-Abstand schwankt zwischen 1.70 und 1.79 Å (Abbildung 26).
- Typ C: Die Ketten sind um 75 bzw. 85° aus der Phenylebene herausgedreht und wechselwirken nicht mehr miteinander (Abbildung 27).

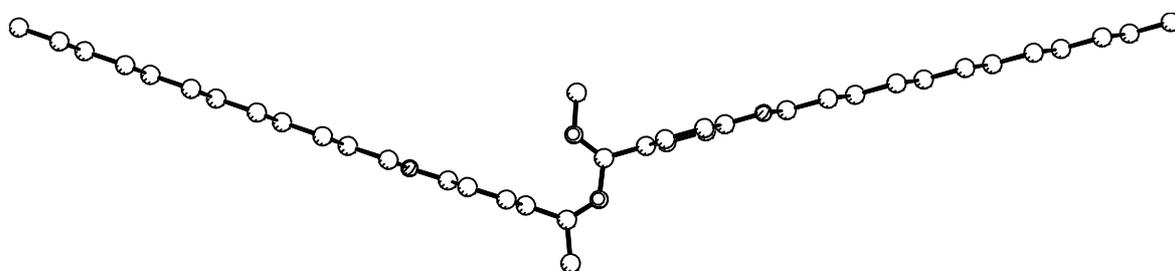


Abbildung 25. Strukturtyp A (PM3-Optimierung von **29** bei einem Diederwinkel von 0°).

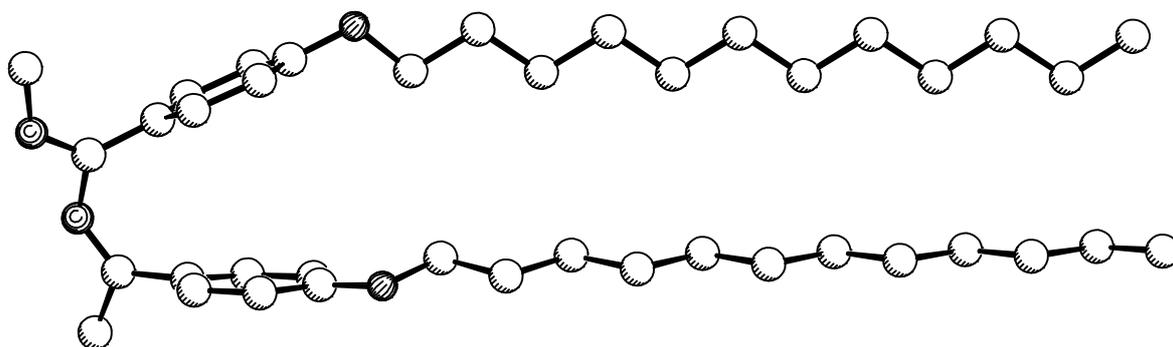


Abbildung 26. Strukturtyp B (PM3-Optimierung von **29** bei einem Diederwinkel von 220°).

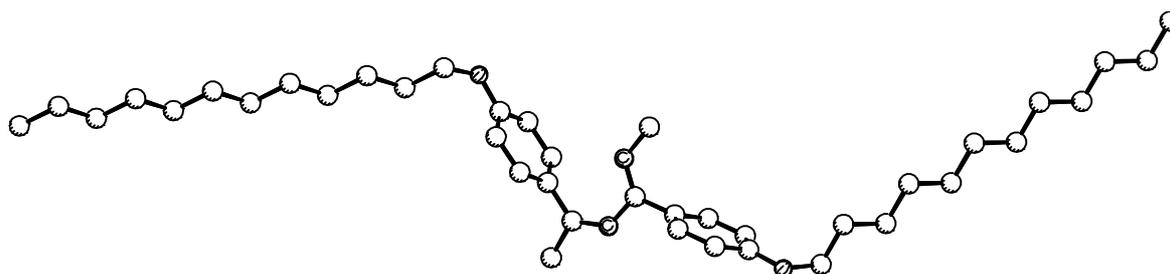


Abbildung 27. Strukturtyp C (PM3-Optimierung von **29** bei einem Diederwinkel von 360°).

Die niedrigere Energie der Strukturen vom Typ C resultiert vermutlich aus der Verminderung des Dipolmomentes. Die Werte liegen um etwa 0.5 - 0.7 Debye niedriger als die der Strukturen vom Typ A.

C.4.1 Beurteilung der Ergebnisse

Die Dispersionswechselwirkung ist eine attraktive intermolekulare Kraft und hat ihren Ursprung in der molekularen Polarisierbarkeit und der Elektronenkorrelation.^[40] Sie ist die maßgebliche Kraft, die für den Zusammenhalt von Edelgasatomen sorgt.^[41] Auch bei der Sublimation von Kohlenwasserstoffen, bei der Kristallpackung von organischen Molekülen^[42], bei der Stapelung der Aminosäuren in der DNA^[43] und anderen physikalisch-chemischen Prozessen ist sie von fundamentaler Bedeutung.

Die Abschätzung dieser schwachen, aber bedeutenden Kraft mittels quantenmechanischen Methoden ist keine leichte Aufgabe.^[44] Die beiden am häufigsten angewendeten Methoden, Hartree-Fock und DFT, sind hierzu prinzipiell nicht geeignet.^[45] Um Dispersionswechselwirkungen abzuschätzen kommen nur Verfahren in Betracht, die Elektronenkorrelationen berücksichtigen können (*Møller-Plesset*^[46] und *coupled-cluster*^[47]). Der Einsatz dieser sehr rechenintensiven Methoden führt dazu, dass die Anzahl der Schweratome (Li - F) in den zu untersuchenden Systemen relativ gering ist (~ 20).^[48]

Die Ergebnisse der hier untersuchten 2,4-dialkyl- und 2,4-di-(alkoxyphenyl)-substituierten 1,4-Dimethyl-1,3-diazabutadiene **24** - **29** mittels den semiempirischen Methoden AM1 und PM3 sind widersprüchlich.

AM1 zeigt erst bei sehr langen Alkylketten (Tetraeicosylresten) geringe attraktive Wechselwirkungen. Die Barriere bei Rotation um die zentrale Einfachbindung ist nahezu unabhängig von der Länge des aliphatischen Restes (~11 kcal/mol).

In den Berechnungen mit PM3 ist schon bei relativ kurzen Ketten (Hexyl) ein deutlicher Effekt festzustellen und die Wechselwirkungsenergie nimmt mit steigender Kettenlänge zu. In den energetisch tief liegenden (stark wechselwirkenden) Strukturen sind die Wasserstoffatome der beiden Ketten nur etwa 1.7 - 1.8 Å von einander entfernt.

Dies deutet auf eine bekannte "Schwäche" von PM3 hin, der H-H-Abstand sollte größer als 2.0 Å sein.^[34] Ebenfalls bekannt ist, dass Berechnungen mit semiempirischen Methoden nur dann erfolgversprechend sind, wenn die interessierende Eigenschaft bei der entsprechenden Parametrisierung berücksichtigt wurde.^[34]

Die "Wahrheit" liegt wahrscheinlich zwischen den beiden "Extremen" AM1 und PM3 (und vermutlich näher an den AM1-Ergebnissen). Insgesamt steht allerdings zu wenig Datenmaterial zur Verfügung, um diese Fragestellung befriedigend zu klären.

D. Alkoxyphenyl- und 4-phenylazophenylsubstituierte Oligonitrile

D.1 Vorbemerkungen

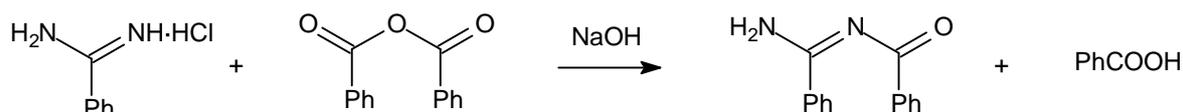
Die ersten Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Oligonitrilen stammen von *Wöhrl*.^[2] Die Umsetzung von Benzonitril mit Zinkchlorid ergibt dunkle, polymere Rückstände, welche Halbleitereigenschaften zeigen; eine weitere Charakterisierung gelang aber nicht. Zum Aufbau von Oligonitrilen mit definierter Kettenlänge eignet sich der polymerchemische Ansatz daher nicht. Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen bauen die Systeme schrittweise auf und basieren auf den Arbeiten von *Buhmann*^[49], *Kupfer*^[6] und *Fuks*^[7]. Allen Reaktionen gemeinsam ist die Umsetzung von Stickstoffnukleophilen mit aktivierten Verbindungen. Je nach Kettenlänge bzw. Substitutionsmuster werden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

- *N*-Acylamidine: Kondensation von Amidin-Hydrochloriden mit Carbonsäurechloriden
- 1-Oxa-3-azabutadiene: Kondensation von Iminen mit Carbonsäurechloriden
- 1-Oxa-3,5-diazahexatriene: Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen mit sek. Aminen
- 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraene: Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen mit Iminen

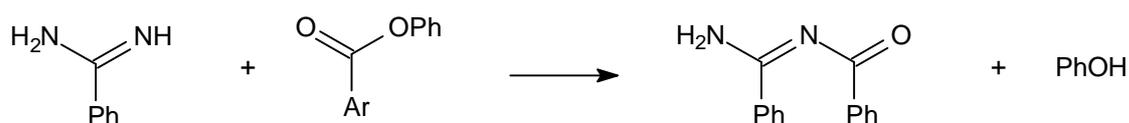
Die dargestellten Oligonitrile tragen aromatische Reste, die mit einer oder mehreren langkettigen Alkyloxygruppe(n) substituiert sind. Dieses Substitutionsmuster sollte zu Verbindungen mit flüssigkristallinen Eigenschaften führen, deren Verhalten mittels der üblichen Methoden (mikroskopische Beobachtung des Schmelzverhaltens, DSC, etc.) untersucht wird.

D.2 N-Acylamidine

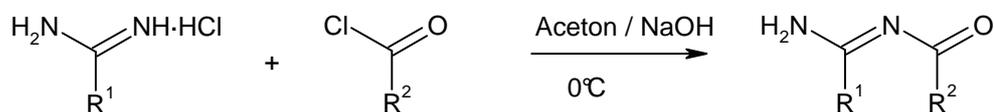
Die *N*-Acylamidine sind eine lange bekannte, aber wenig beschriebene Substanzklasse. 1889 beschrieb *Pinner*^[50] deren Darstellung durch die Umsetzung von Benzamidin-Hydrochlorid mit Benzoesäureanhydrid in Natronlauge.



Eine analoge Reaktion beschrieben *Thitherley* und *Hughes* 22 Jahre später^[51]. Die Systeme wurden durch Kondensation von Benzamidin mit aromatischen Phenylestern erhalten.

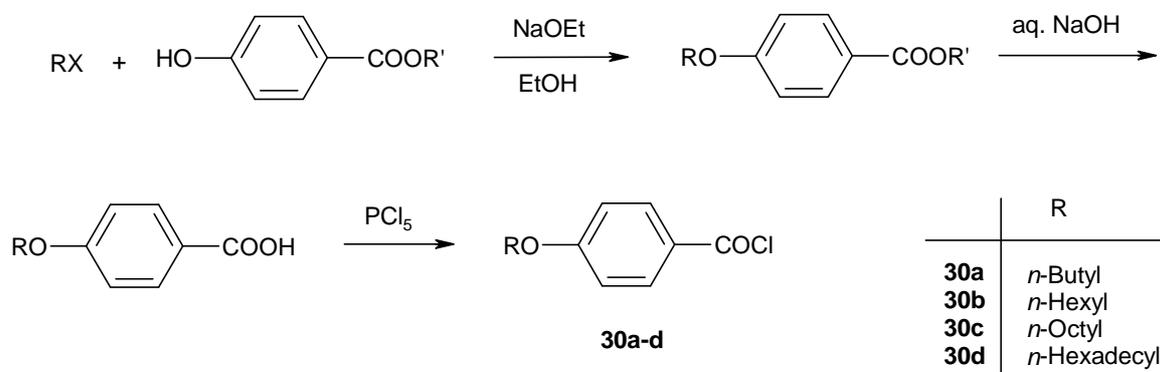


Andere Synthesewege wurden von *Palazzo*^[52], *Mikhailov*^[53] und *Katritzky*^[54] entwickelt, wobei letztere Methode experimentell sehr einfach ist. Die Kondensation erfolgt im Zweiphasensystem Aceton-Natronlauge. Das Verhältnis Amidinhydrochlorid, Säurechlorid und NaOH beträgt 1:1:2.5. Die Reaktion wird bei 0°C durchgeführt, um die Hydrolyse der Reaktionspartner zu unterdrücken. Das in Aceton gelöste Säurechlorid wird langsam zu einer Mischung aus Amidinhydrochlorid und Aceton/NaOH getropft.



Dieses Verfahren findet auch in dieser Arbeit zum Aufbau alkoxyphenylsubstituierter *N*-Acylamidine Anwendung.

Die benötigten Säurechloride werden durch Veretherung von Hydroxybenzoesäureestern mit Alkylhalogeniden, anschließender Verseifung des Esters und Chlorierung der Carbonsäuren dargestellt^[55].



Als Alkylhalogenide werden Butyl-, Hexyl-, Octyl- und Hexadecylbromid und als Ester der 4-Hydroxy-benzoesäureethylester eingesetzt. Nach der Umsetzung mit Benz-, Pival- und Acetamidin-Hydrochlorid werden die Amidine als farblose Feststoffe erhalten. In Tabelle 19 sind Substitutionsmuster und Ausbeuten von **32** - **34** zusammengefasst.

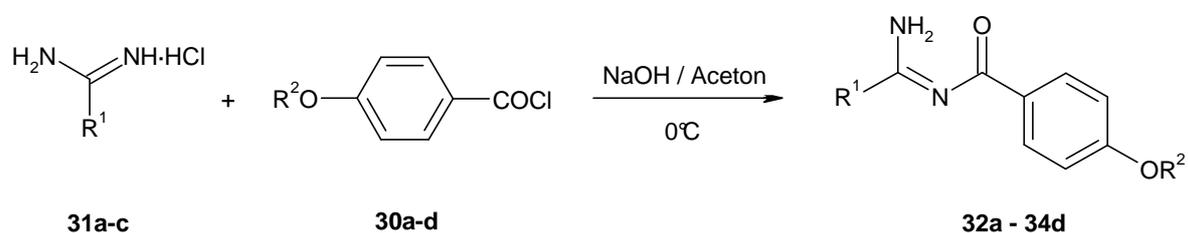


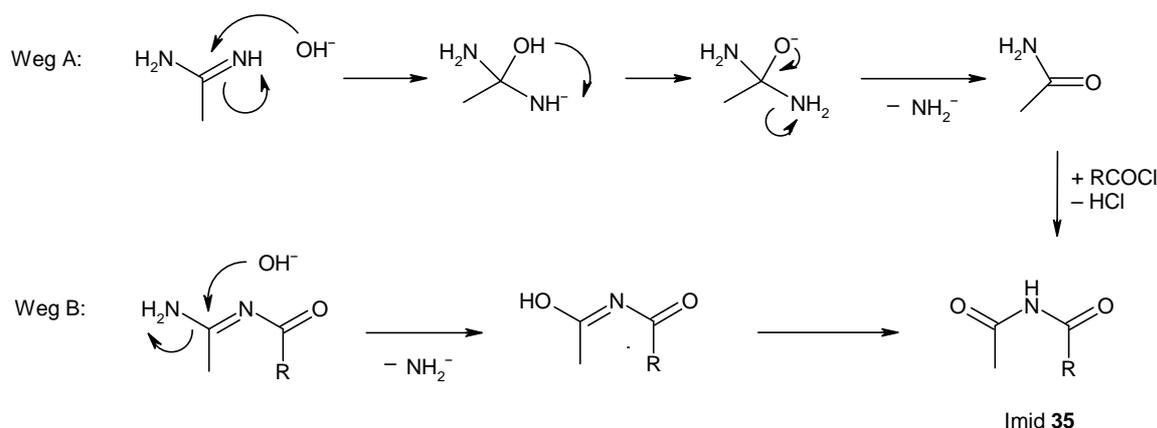
Tabelle 19. Substitutionsmuster und Ausbeute von **32a** - **34d**.

Verbindung	R ¹	R ²	Ausbeute [%]
32a	Ph	<i>n</i> -Butyl	78
32b	Ph	<i>n</i> -Hexyl	72
32c	Ph	<i>n</i> -Octyl	83
32d	Ph	<i>n</i> -Hexadecyl	12
33a	tBu	<i>n</i> -Butyl	59
33b	tBu	<i>n</i> -Hexyl	86
33c	tBu	<i>n</i> -Octyl	66
34a	Me	<i>n</i> -Butyl	52
34b	Me	<i>n</i> -Hexyl	21
34c	Me	<i>n</i> -Octyl	26*
34d	Me	<i>n</i> -Hexadecyl	54

* Produktreinheit etwa 90%

Die Umsetzungen mit Benz- bzw. Pivalamidin-Hydrochlorid verlaufen mit guten bis moderaten Ausbeuten. Bei den Darstellungen von **34a - d** muss die Menge an NaOH von 2.5 auf genau 2.0 Äquivalente herabgesetzt werden, da die Acetamide bzw. das freie Acetamidin sehr hydrolyseempfindlich sind und die entstehenden Gemische aus dem Acetamidin und einer zweiten Verbindung nur äußerst schwer zu trennen sind. Die Identifizierung des Nebenproduktes gelang durch den Versuch einen Ansatz von **34a** säulenchromatographisch zu reinigen. Als einzige Verbindung konnte ein Imid, das *N*-Acetyl-(4-butoxy)-benzamid **35a**, isoliert werden, das Acetamidin **34a** war also vollständig hydrolysiert worden.

Die Hydrolyse kann prinzipiell an zwei Stellen stattfinden. Zum einen kann das freie Acetamidin durch den Angriff der Hydroxidionen zum Amid zersetzt werden (Weg A) und zum anderen kann das *N*-Acylamidin angegriffen werden (Weg B). In beiden Fällen kommt es zu einer formalen Abspaltung von NH_2^- -Ionen, welche mit Wasser wieder Hydroxidionen freisetzen, die die Moleküle weiter zersetzen.



Wahrscheinlich findet die Zersetzung auf der Stufe des Acylamidines statt, da in den Rohspektren keine Hinweise auf Acetamid gefunden werden konnten.

Die Reinigung der Acetamide **34** durch Umkristallisieren gelang ebenfalls nur unter Schwierigkeiten, da die *N*-Acylamide und die *N*-Acetyl-(4-alkoxyphenyl)-benzamide einander sehr ähnlich sind und mit zunehmender Kettenlänge die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln stark zunimmt.

Die Benz- und Pivalamide hingegen sind deutlich weniger hydrolyseempfindlich und lassen sich problemlos säulenchromatographisch reinigen.

D.2.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren der alkoxyphenylsubstituierten *N*-Acylamide (KBr-Pressling) werden durch die charakteristischen Absorptionen der Amin-, Alkyl-, Carbonyl- und Imingruppen geprägt. Die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der Alkylketten liegen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} , und die Banden werden mit zunehmender Kettenlänge intensiver. Im Bereich von 3100 und 3500 cm^{-1} finden sich die Absorptionen der NH-Streckschwingungen. Die Banden sind breit und von mittlerer Intensität. Die Lagen geben Aufschluss über die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen und sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Die *N*-Acylamide existieren demnach in mindestens zwei Kristallformen, eine häufigere Form 1 und eine Form 2, die nur bei **32d** beobachtet werden kann. Bei Form 1 finden sich die Absorptionen bei etwa 3330 und 3190 cm^{-1} während Form 2 bei 3450 und 3250 cm^{-1} absorbiert. In beiden Formen sind Wasserstoffbrückenbindungen für die Verschiebung der Wellenzahlen für die NH-Valenzschwingungen hin zu kleineren Werten verantwortlich. Die Schwingung bei etwa 3190 cm^{-1} deutet dabei auf eine starke Brücke hin^[49].

Tabelle 20. NH-Infrarotabsorptionen **32-34**.

Verbindung	Wellenzahlen [cm^{-1}]
32a	3321, 3184
32b	3325, 3186
32c	3337, 3252, 3198
32d*	3458, 3252 / 3454, 3350, 3250, 3200
33a	3361
33b	3335, 3184
33c	3335, 3186
34a	3329, 3198
34b	3315, 3182
34c	3325, 3180
34d	3323, 3196

* Form 2 / Form 2 und Form 1

Aus den Röntgenstrukturen der *N*-Acylamide wird die unterschiedliche intermolekulare Verknüpfung der Verbindungen deutlich (siehe Röntgenstrukturen, Kapitel E). In allen Fällen ist ein zentraler Sechsring mit einer intramolekularen H-Brücke zu sehen. In den Strukturen

33b, **34a** und **33b** ist das zweite Aminproton über das Sauerstoffatom eines zweiten Moleküls an einer weiteren, intermolekularen Wasserstoffbrücke beteiligt. Insgesamt bilden sich Strukturen mit polymeren Brücken. Im Gegensatz dazu lagern sich die Moleküle von **32d** zu Dimeren zusammen, es liegt also ein freies Aminproton vor (Abbildung 28). Dieser Umstand könnte eine Erklärung für die ungewöhnlich hohe Lage der NH-Schwingung sein.

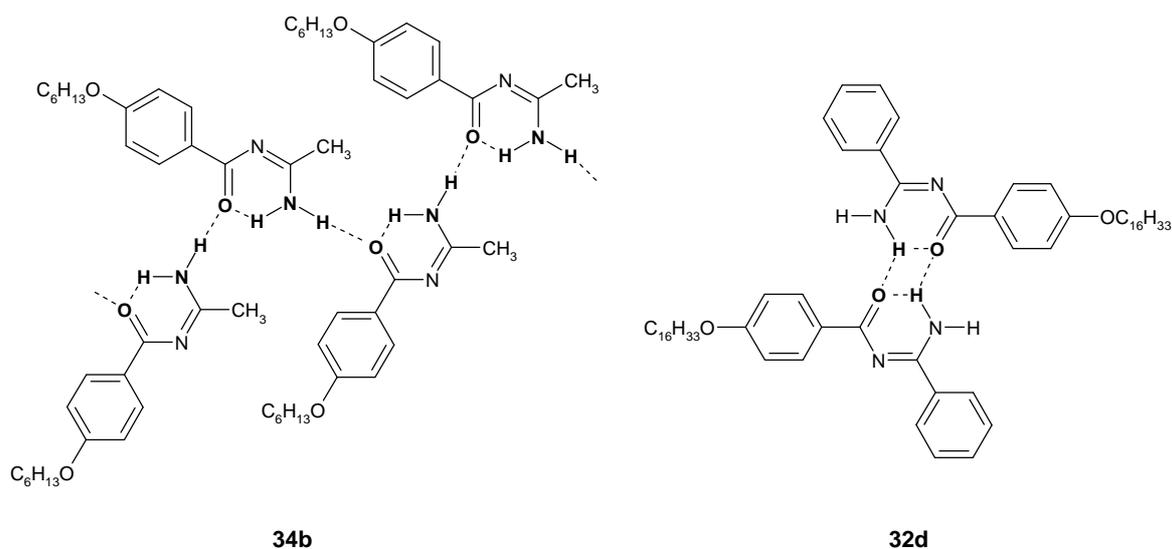
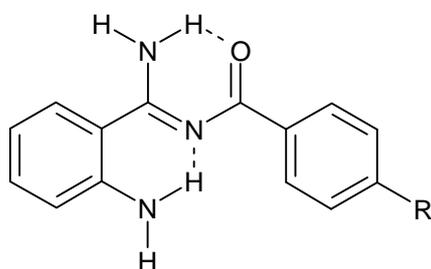


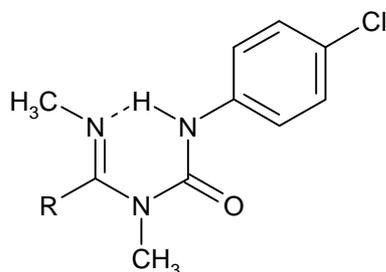
Abbildung 28. Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken von **34b** und **32d**.

Auch die Bandenform legt die Existenz einer anderen Kristallform nahe: während bei **32d** die Signale scharf und von gleicher Intensität sind, sind bei den anderen Derivaten breite, strukturierte Banden zu sehen, bei denen das Signal bei 3190 cm^{-1} etwa halb so intensiv ist wie das Signal bei 3350 cm^{-1} .



Bei strukturell ähnlichen Verbindungen finden sich NH-Absorptionen an analogen Lagen. Die Arbeitsgruppe um *D. Korbonits*^[56] untersuchte u.a. 2-Amino-*N*-aroyl-benzimidine und deren IR-Spektren (KBr). Für $R = H$ und $R = OMe$ werden Signallagen bei 3500 , 3350 und 3200 und für $R = Me$ mit 3500 , 3440 und 3350 cm^{-1} angegeben. Aus einer Röntgenstruktur von ($R = H$) werden zwei intramolekulare und vier weitere, intermolekulare Wasserstoffbrücken ersichtlich. Die Elementarzelle beinhaltet 2 unabhängige Moleküle, deren Verknüpfung den

alkoxyphenylsubstituierten *N*-Acylamidinen analog ist (polymere Brücken der Grundgerüste). Die zweite Amineinheit ist nur an einer H-Brücke beteiligt. Somit entspricht die Adsorption bei 3500 cm^{-1} dem freien Aminproton.



In der Arbeit von *Kolb* und *Schwenker*^[57] wurden außergewöhnliche NH...N-Brücken bei Carbamoylamidinen gefunden. In den IR-Spektren (CCl_4) ist bei kleinen oder planaren Resten R (H, Me, Et, Ph) die Brücke relativ stark und die Wellenzahl der NH-Schwingung ist zwischen 2775 und 3145 cm^{-1} zu finden. Bei sterisch anspruchsvolleren Resten (ⁱPr, ^tBu) ist die Wasserstoffbrücke nicht mehr nachweisbar und die NH-Absorption liegt bei 3440 cm^{-1} .

Die Delokalisierung der π -Elektronen wird auch aus der ungewöhnlich tiefen Lage der Carbonyl-Streckschwingung deutlich, welche bei zwischen 1589 und 1605 cm^{-1} zu finden ist. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen von *M. Buhmann*^[49].

D.2.2 ¹H NMR-Spektroskopie

Die alkoxyphenylsubstituierten *N*-Acylamide liefern einfach auszuwertende Spektren, da die funktionellen Gruppen Signale über den gesamten Bereich erzeugen (siehe Tabelle 21).

Tabelle 21. ¹H NMR-Verschiebungen der funktionellen Gruppen von **32-34**.

Gruppe	Verschiebung [ppm]
-CH ₃	0.88 - 0.97
-CH ₂ -	1.20 - 1.78
-OCH ₂ -	3.99 - 4.02
<i>o</i> -OR	6.88 - 6.93
<i>m</i> -OR	8.13 - 8.33
-NH	6.06 - 6.67
-NH (Brücke)	10.10 - 10.60

Vor allem die Ethergruppe mit ihrer starken Hochfeldverschiebung der *ortho*-Position erleichtert die Zuordnung im aromatischen Bereich. Ungewöhnlich hoch ist die Verschiebung des aromatischen Protons in *ortho*-Stellung zur Acylgruppe von ~ 8.2 ppm; der Inkrementwert für die *ortho*-Position würde somit etwa 1.0 ppm betragen (zum Vergleich: CONH₂ 0.61, COCl 0.84, CHO 0.56, NO₂ 0.95 ppm^[58]). Die Ausbildung der Wasserstoffbrücke ist sicherlich mitverantwortlich für diesen hohen Wert, da deren Bindung das elektronische System der Carbonylgruppe beeinflusst. Die Alkoxyfunktion scheint hingegen keinen Einfluss auszuüben, da bei analogen Verbindungen ähnlich hohe Werte gefunden werden; so ergibt sich für *N*-Benzoyl-acetamidin 8.21 ppm bzw. ein Inkrementwert von 0.95 ppm für das Proton in *ortho*-Position zur Carbonylgruppe.^[49]

Die Ausbildung der Wasserstoffbrücke führt auch zu einer Aufspaltung der Signale der Aminprotonen. Die sehr breiten, häufig schwer erkennbaren Signale finden sich bei ~ 6.3 und ~ 10.2 ppm, wobei das stark tieffeldverschobene Signal dem Proton der Wasserstoffbrücke zuzuordnen ist^[49].

In Abbildung 29 ist exemplarisch das Spektrum von **34a** zu sehen.

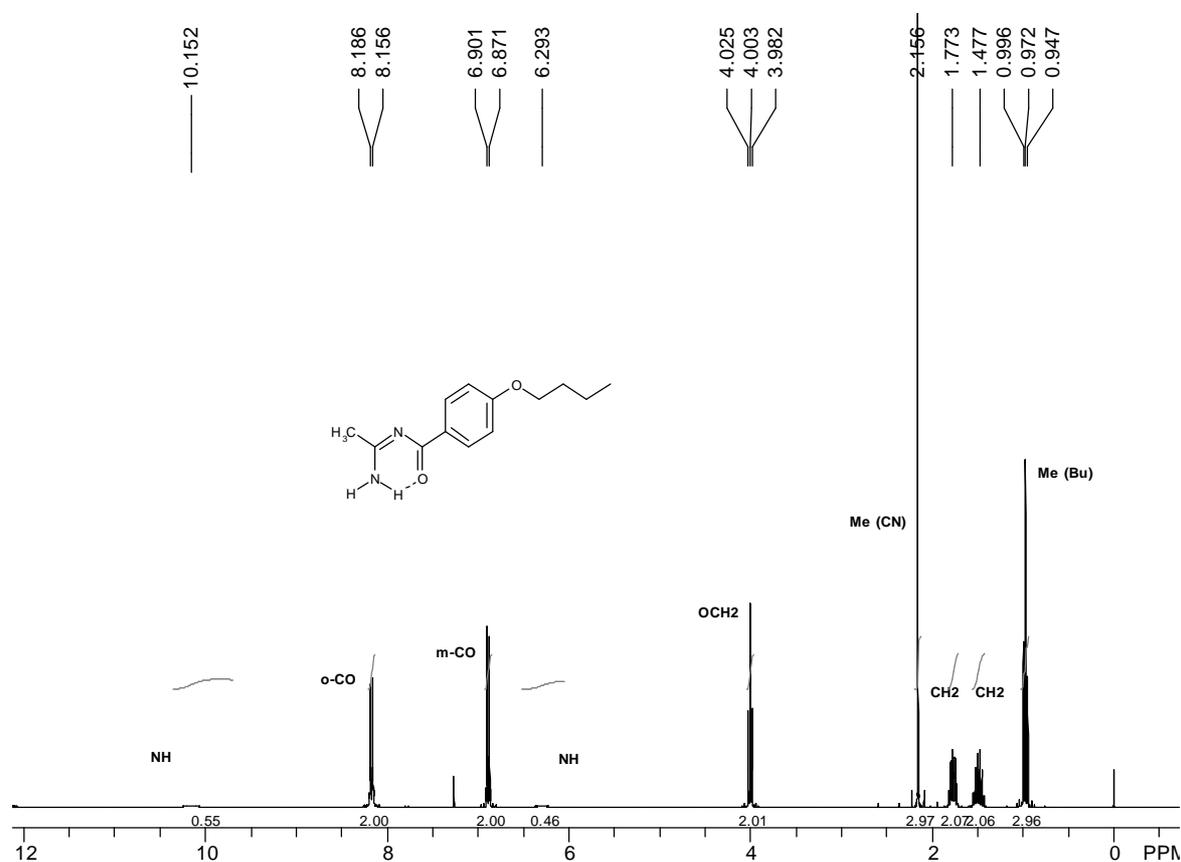


Abbildung 29. ¹H NMR-Spektrum von **34a** in CDCl₃.

D.2.3 ^{13}C NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C NMR-Spektren der alkoxyphenylsubstituierten *N*-Acylamidine zeigen gut auswertbare Signale, die sich ähnlich den ^1H -Spektren über einen großen Bereich erstrecken. Die charakteristischen Verschiebungen der einzelnen funktionellen Gruppen finden sich im erwarteten Bereich. Die Alkoxygruppe erleichtert die Zuordnung der aromatischen Signale stark, da der Sauerstoff einerseits sehr elektronegativer ist und andererseits freie Elektronenpaare besitzt, die die Protonen in *ortho*-Stellung stark beeinflussen (der Unterschied der *ipso/ortho*-Inkrementwerte für eine Methoxygruppe beträgt ~ 46 ppm^[58]).

Die Signale der Kohlenstoffatome in den Acylhälften sind erwartungsgemäß vom Substitutionsmuster der Amidinhälften relativ unabhängig. In Tabelle 22 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 22. ^{13}C NMR-Verschiebungen **32a** - **34d**.

Kohlenstoffatom	Verschiebung [ppm]
-OCH ₂ -	67.8 - 68.1
<i>i</i> OR	162.2 - 162.5
<i>o</i> OR	113.6 - 113.8
<i>m</i> OR	131.4 - 131.7
<i>p</i> OR	129.8 - 130.7
C=O	179.5 - 180.0

Die Verschiebungen der Iminkohlenstoffatome variieren mit dem Rest des Amidines und liegen im typischen Bereich^[49]:

Benzamidine 166.0 - 166.1, Pivalamidine 178.8 und Acetamidine 169.3 - 169.5 ppm.

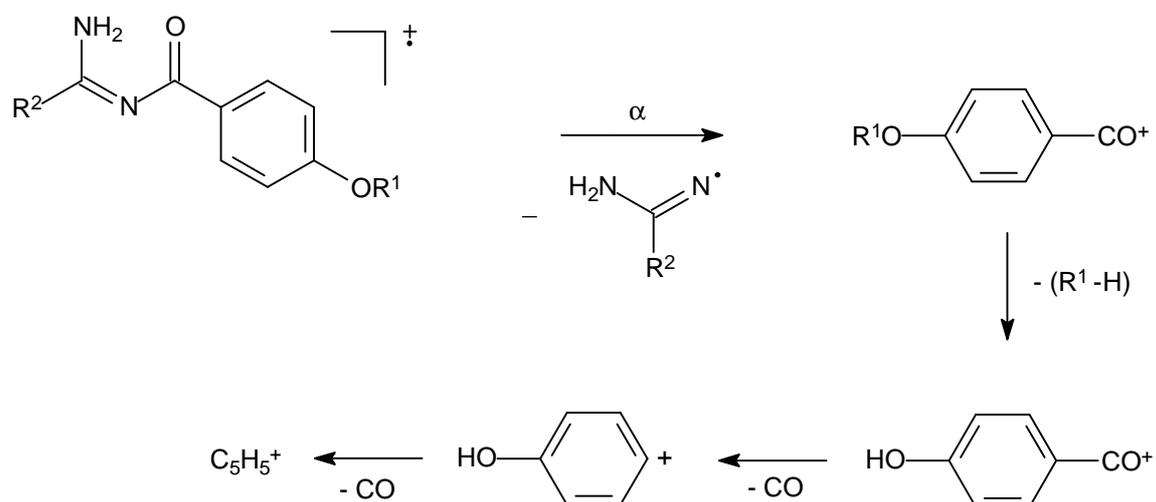
Der Inkrementwert für die *ipso*- bzw. *ortho*-Position einer *N*-Acylamidinogruppe kann zu ~ 10 bzw. ~ 3 ppm abgeschätzt werden (zum Vergleich:^[58] CONH₂ 5.0 / -1.2, COCl 4.6 / 2.9, CHO 7.5 / 0.7 ppm). Auch hier ergibt sich, dass die *N*-Acylamidinogruppe insgesamt elektronenziehend ist. Allerdings fällt der Effekt geringer aus, als aus den ^1H -Spektren zu erwarten wäre. Die Wechselwirkung scheint also eher durch den Raum als über die Bindungen zu erfolgen. Auch hier könnte die Wasserstoffbrücke, analog den ^1H NMR-Spektren, einen nicht unwesentlichen Beitrag liefern.

Inwieweit andere elektronische Effekte hierbei eine Rolle spielen, kann aufgrund des geringen Datenmaterials nicht entschieden werden.

D.2.4 Massenspektrometrie von 32-34

Charakteristisch für die Massenspektren der *N*-Acylamide **32-34** ist die relativ hohe Stabilität des $[M^+]$ -Ions, welches eine Intensität von etwa 40 % besitzt. Etwas weniger intensiv ist der $[M^+-1]$ -Peak der Benz- und Acetamide, während bei den Pivalamiden dieser deutlich schwächer ist (~ 8 %).

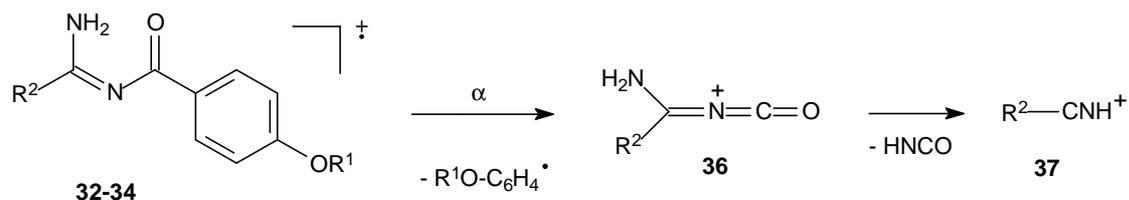
Die Hauptabbaureaktion ist die Spaltung der C-N-Einfachbindung (siehe Schema 1).



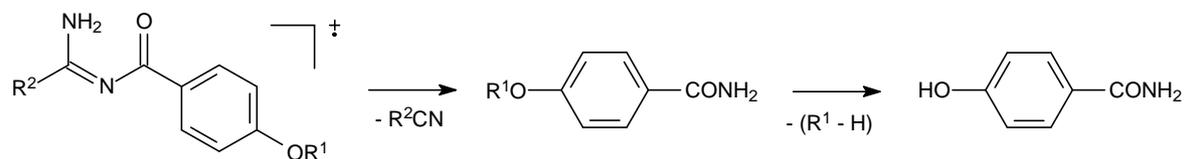
Schema 1. Massenspektrometrisches Zerfallsmuster von **32-34**.

Diese Reaktion wird durch die hohe Stabilität der Carbonylkationen stark begünstigt. In allen Fällen ist das 4-Hydroxy-benzoylkation der Basispeak und die Intensität des 4-Alkoxy-benzoylkations liegt zwischen 47 und 98 %. Ein Amidiniumion ist nur bei einigen der aliphatischen *N*-Acylamide in nennenswerten Intensitäten zu sehen (10 - 36 %).

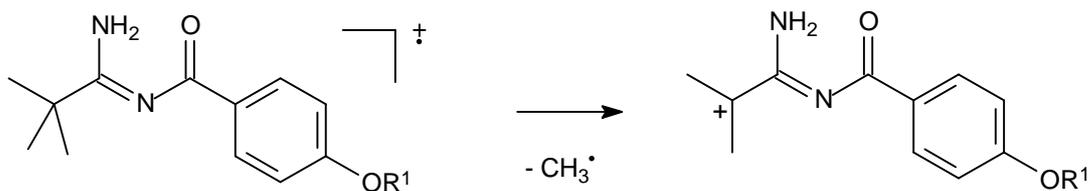
Die Spaltung der C-C-Einfachbindung zwischen Carbonyl- und Phenylgruppe ist ebenfalls in den Spektren zu finden, wenn auch nur in einem geringeren Umfang (Schema 2). Die Intensitäten der beiden Kationen betragen 4-14 (1-Oxa-3-aza-butatrieniumion **36**) bzw. 4-19% (protoniertes Nitril **37**)


 Schema 2. Mögliches Zerfallsmuster der *N*-Acylamidine **32-34**.

Eine weitere Reaktion ist die Abspaltung eines Nitrils aus den Systemen unter Bildung des entsprechenden Amides (Schema 3).


 Schema 3. Mögliches Zerfallsmuster der *N*-Acylamidine **32-34**.

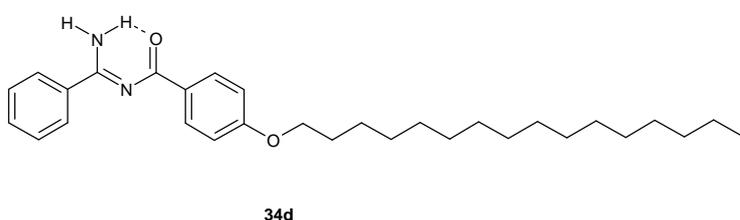
Neben den allgemeinen Zerfallsmustern zeigen die verschiedenen Amidine noch spezifische Ionen. So findet man bei den Pivalamidinen **2** eine leichte Abspaltung eines Methylradikals (Schema 5). Das entstehende Kation hat eine ähnliche Intensität wie das M^+ -Ion (~40%).


 Schema 5. Mögliches Zerfallsmuster der *N*-Acylamidine **32-34**.

D.2.5 Untersuchungen zum Schmelzverhalten und zur Selbstorganisation

Die Beobachtung des Schmelzverhaltens der Verbindungen unter dem Mikroskop mit Polarisationsfilter ergibt keinen Hinweis auf flüssigkristalline Eigenschaften, weder beim Schmelzen noch beim Erstarren.

Die Befähigung zur Selbstorganisation der Moleküle wird allerdings durch eine Raster-Tunnel-Mikroskopieuntersuchung (STM) belegt. Dazu wird *N*-(4-*n*-Hexadecyloxybenzoyl)-



benzamidin **34d** in Phenyltolan gelöst und ein kleiner Teil der Lösung auf eine Graphitoberfläche aufgetragen. Die Analyse der anschließenden STM-Untersuchung zeigt eine

regelmäßige Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche (Abbildung 30, "Blickrichtung" von oben auf die Oberfläche). Ein Querschnitt parallel zur Oberfläche zeigt ein

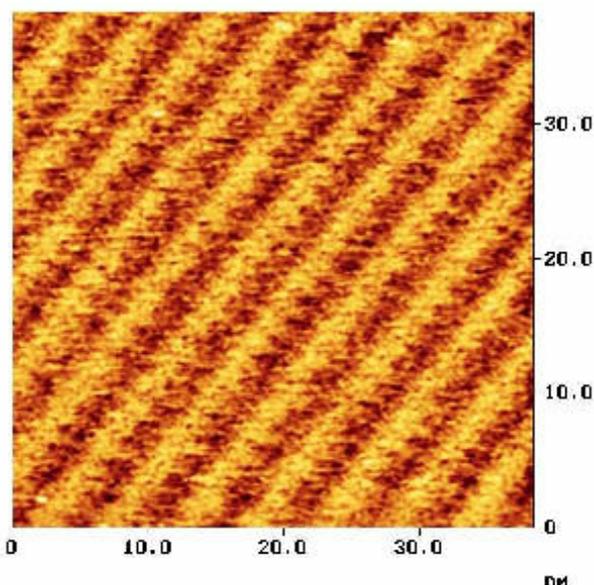


Abbildung 30. STM-Aufnahme von **34d**.

gleichförmiges Wellenmuster. Die Wellenberge haben einen Abstand von etwa 41 Å. Die Auflösung der Messung reicht aber nicht aus, um die genauen Lagen der Moleküle zu bestimmen. Das Packungsmuster folgt keinem einfachen Schema, da einerseits die Gesamtlänge der Einzelmoleküle von etwa 30 Å nicht in Einklang mit einer simplen Kopf-Kopf- bzw. Schwanz- Schwanz- Packung zu bringen ist und andererseits die intermolekularen Wasserstoffbrücken sowohl zu Dimeren als auch zu Polymeren führen können (siehe Kapitel E, Röntgenstrukturen).

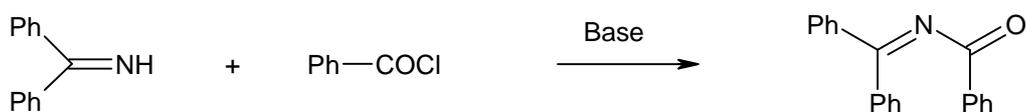
D.3 1-Oxa-3-azabutadiene

D.3.1 Vorbemerkungen

Der Ersatz der Aminogruppe von *N*-Acylamidinen durch einen aromatischen oder aliphatischen Rest führt zu 1-Oxa-3-azabutadienen. Das hat weitreichende Konsequenzen auf die strukturellen Verhältnisse des Systems, da die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung nicht mehr möglich ist. Das Fehlen dieser starken Wechselwirkung führt zu einer Verdrillung der zentralen 1-Oxa-3-azabutadienkette, da zwei andere Interaktionen die Struktur bestimmen: die Konjugation der π -Systeme der Imin- und der Carbonylfunktion würde zu planaren Strukturen analog Butadien führen, während die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem π -System der Carbonylgruppe bevorzugt zu einer orthogonalen Stellung der beiden Gruppen führen würde. Aus der Röntgenstrukturanalysen und quantenmechanischen Berechnungen von 4,4-Diphenyl-2-methyl-1-oxa-3-azabutadien ist die Verdrillung bekannt, es ergeben sich Werte von 73° (x-ray), 77° (MNDO) und 25° (3-21G).^[37] Die errechneten Strukturen bzw. kristallographisch vermessenen Verbindung zeigt also einen Kompromiss aus beiden Wechselwirkungen. Dieser Effekt findet sich auch bei *N*-Acylimidsäureestern^[59] und Verbindungen mit mehreren Imineinheiten^[60], es ist eine typische Eigenschaft von Oligonitrilen. Die $n\pi$ -Wechselwirkung ist allerdings nicht sehr stark und gerade die längeren Systeme zeichnen sich durch eine hohe Strukturflexibilität aus. Die Rotationsbarrieren sind meist nur gering (wenige kcal/mol).^[3] Bei Systemen mit mehreren Imineinheiten führt die Verdrillung zu einer helicalen Anordnung der zentralen Kette, ein in Röntgenstrukturen von Oligonitrilen häufig zu findender Strukturtyp. Ein weiteres Charakteristikum dieser Substanzklasse ist die Bindungslängenalternanz entlang der Kette, also die Abfolge Doppelbindung, Einfachbindung, Doppelbindung, usw.

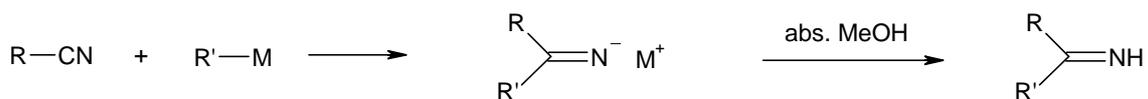
D.3.2 Literaturübersicht

Das Stammsystem der 1-Oxa-3-azabutadiene, das *N*-Methylenformamid, ist eine sehr reaktionsfreudige Verbindung, die schon bei -196°C polymerisiert.^[61] Die Substitution eines oder mehrerer Protonen am Iminkohlenstoffatom führt zu wesentlich stabileren Produkten. Schon 1921 wurde das *N*-(Diphenylmethylene)-benzamid von *G. Reddelien und H. Danilof* durch Kondensation von Diphenylketimin mit Benzoylchlorid beschrieben.^[62]



Banfield et al. optimierten die Reaktion und weiteten sie auf weitere Diphenylmethylene-derivate aus.^[63]

Der limitierende Faktor bei dieser Methode ist die oft nur geringe Stabilität der Ketimine, die gewöhnlich durch Reaktion von Nitrilen mit *Grignard*-Reagenzien^[64] oder anderen metallorganischen Verbindungen^[65] und nachfolgender Freisetzung mit abs. Methanol hergestellt werden. Die so gewonnenen Ketimine tragen aromatische oder tert. aliphatische Substituenten, d.h. keine Protonen in α -Stellung zur C=N-Einheit.

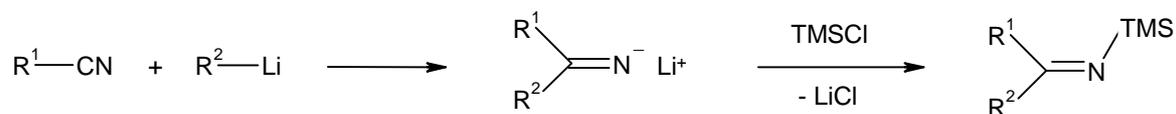


R, R' = Ar, 'Alk

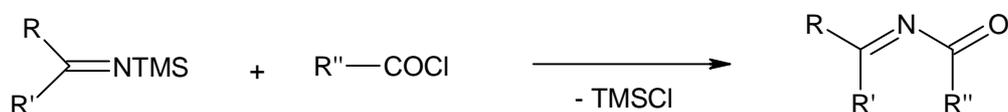
M = MgX, Li

Ein eleganter Zugang zu Ketiminen mit Protonen oder primären Alkylgruppen ist die Einführung von Schutzgruppen an das Stickstoffatom. Zum Aufbau der 1-Oxa-3-azabutadiene mittels Kondensationsreaktionen hat sich die Trimethylsilylgruppe (TMS) bewährt.^[6a] Einerseits stabilisiert die Stickstoff-Silicium-Bindung die Imine, sodass sie isolierbar werden, andererseits ist die Nucleophilie des Stickstoffatoms nur unwesentlich herabgesetzt und die Bindung kann leicht wieder gespalten werden.

Die Synthese der N-Silylimine gelingt relativ einfach, statt mit abs. Methanol wird das Anion mit Trimethylsilylchlorid abgefangen.^[6a]

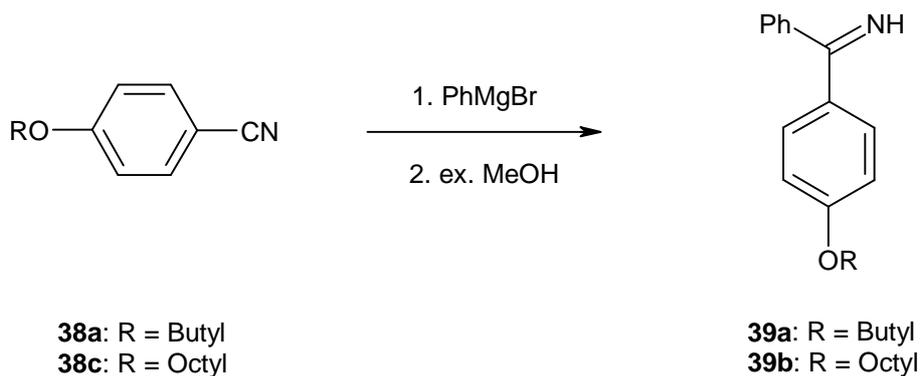


Ein weiterer Vorteil der TMS-Gruppe in der Reaktion mit Säurechloriden ist, dass keine Hilfsbase mehr zugesetzt werden muss, das entstehende TMSCl besitzt einen niedrigen Siedepunkt und kann somit leicht mit dem Lösungsmittel entfernt werden.



D.3.3 4-Alkoxyphenyl-phenyl-ketimine

Die Darstellung der aromatischen Ketimine **39** mit einem Alkoxyrest gelingt mit der Methode nach *Grignard* mit 90 bzw. 73 %-iger Ausbeute. Die Ketimine werden durch Kugelrohrdestillation gereinigt und fallen als leicht gelbliche oder grünliche Öle an (Ofentemperatur 220°C bei 0.02 mbar).

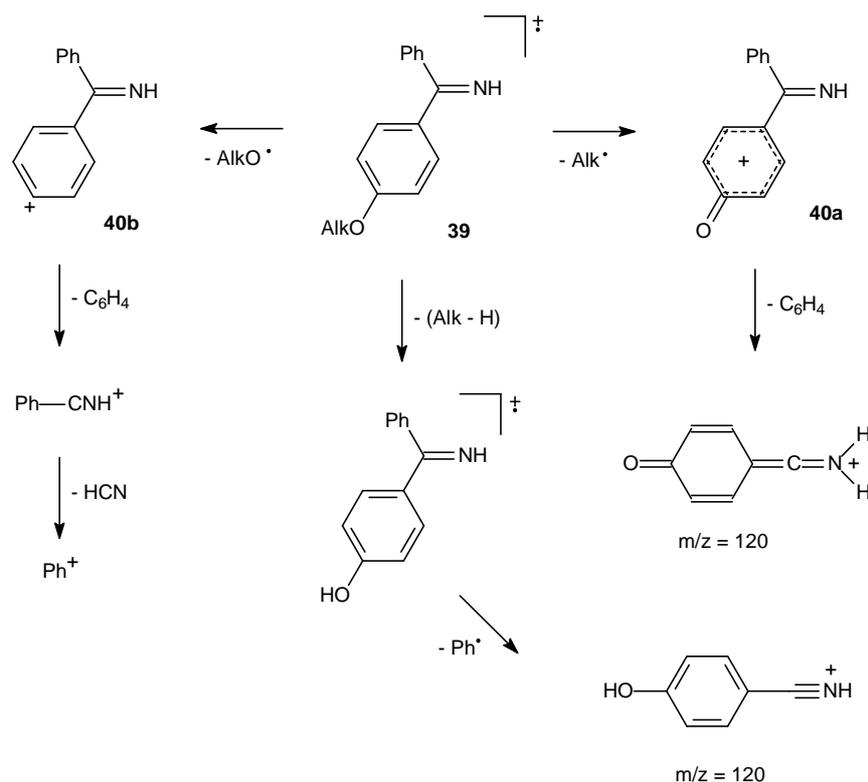


In den **Infrarotspektren** finden sich die C=N-Absorptionen bei 1607 cm^{-1} und liegen damit im typischen Bereich von NH-Iminen.^[65] Die NH-Schwingung bei $\sim 3260 \text{ cm}^{-1}$ ist breit und von geringer Intensität.

Die charakteristische **¹H NMR**-Verschiebung des Iminprotons liegt bei $\sim 9.40 \text{ ppm}$. Im Gegensatz zu *N*-Acylamidinen sind die Peaks relativ scharf, Wasserstoffbrückenbindungen spielen also nur eine untergeordnete Rolle (zumindest bei einer Konzentration von ca. 0.6 mol/L). Die Signale der Alkylreste finden sich im erwarteten Bereich zwischen 0.9 und 2.0 (Alkyl) bzw. $\sim 4 \text{ ppm}$ (Ethergruppe). Die aromatischen Protonen *ortho* zur Alkoxyfunktion sind stark hochfeldverschoben und erscheinen bei $\sim 6.9 \text{ ppm}$, während die restlichen aromatischen Protonen als zwei schlecht aufgelöste Multipletts zwischen 7.3 und 7.6 ppm zu finden sind.

Auch die **¹³C NMR**-Spektren entsprechen den Erwartungen. Die Imineinheit erscheint bei ca. 177 ppm und ist im Vergleich zu aromatischen Ketonen um $\sim 20 \text{ ppm}$ hochfeldverschoben.^[58] Wiederum führt die Etherfunktion mit den starken *ipso/ortho*-Effekten^[58] zu einer leichteren Auswertung der Spektren.

Massenspektrometrisch gesehen sind die alkoxysubstituierten Ketimine relativ stabile Moleküle. Die $[\text{M}^+]$ -Peaks besitzen Intensitäten von 56 bzw. 42% . Der Basispeak ist in beiden Fällen ein Kation **40a** (Schema 6), welches durch Abspaltung des Alkylradikals entsteht. Die Spaltung der anderen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung führt zu **40b**, das eine ähnliche Intensität wie die $[\text{M}^+]$ -Ionen besitzt (46 und 42%).


 Schema 6. Massenspektrometrisches Zerfallsmuster von **39**.

D.3.4 1-Oxa-3-azabutadiene

Die 1-Oxa-3-azabutadiene in dieser Arbeit werden durch Kondensation von Säurechloriden mit Ketiminen dargestellt. Je nach Substitutionsmuster fallen sie als farblose Feststoffe oder farblose Öle an, die z.T. nur schwer zu reinigen sind (siehe Tabelle 23).

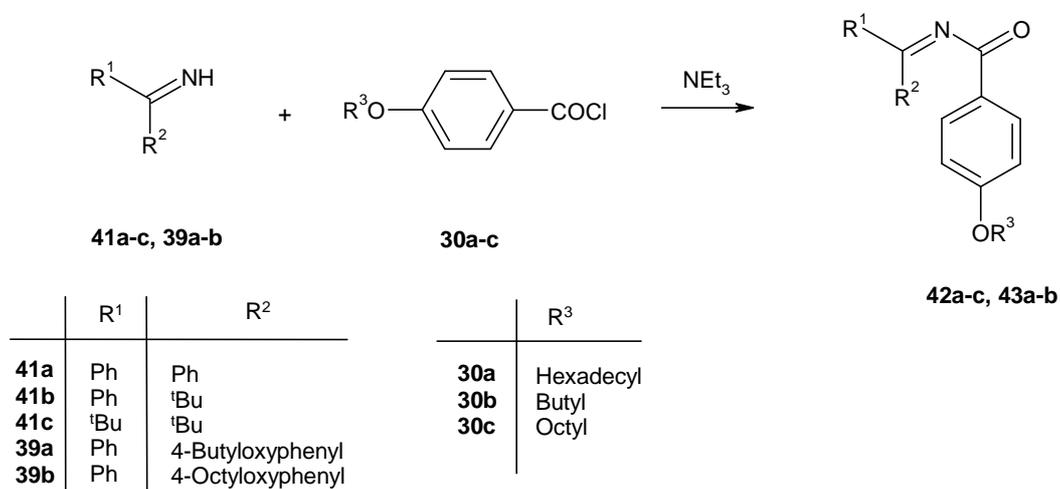


Tabelle 23. Substitutionsmuster und ausgewählte Daten der 1-Oxa-3-azabutadiene **42-43**.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute	Fp. [°C]
42a	Ph	Ph	Hexadecyl	19	88
42b	Ph	^t Bu	"	77	72-73
42c	^t Bu	^t Bu	"	21	47
43a	Ph	4-Butyloxy-phenyl	Butyl	7	(Öl)
43b	Ph	4-Octyloxy-phenyl	Octyl	32*	(Öl)

* 60 %-ige Reinheit

D.3.4.1 NMR-Spektroskopie

Die Einführung von Alkoxyresten hat nur wenig Einfluss auf die ¹H NMR-Signallagen von 1-Oxa-3-azabutadienen. Die gefundenen Verschiebungen lassen sich gut zuordnen, da die Etherfunktion starke Substituenteneffekte besitzt.^[58] Die Signale der Protonen *meta* zur CO-Gruppe finden sich zwischen 6.83 und 6.89 und die *ortho* zur CO-Einheit zwischen 7.70 und 7.84 ppm. Bei **43a** bzw. **b** haben die Phenylprotonen *ortho* zur Imineinheit einen Wert von 7.57 ppm. Die Verschiebungen der unsubstituierten Phenylringe und der ^tButylgruppen entsprechen denen der Literatur.^[6a]

Tabelle 23. Ausgewählte ¹³C NMR-Verschiebungen von **42-43**.

Verbindung	C=N [ppm]	C=O [ppm]
42a	167.4	178.9
42b*	179.1	179.7
42c	171.9	179.0
43a	166.2	178.5
43b	166.9	178.9

Die charakteristischen ¹³C NMR-Verschiebungen der 1-Oxa-3-azabutadiene sind die der Carbonyl- und der Imineinheit. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse für **42-43** zusammengefasst.

* Eine Zuordnung ist nicht möglich, da die Werte zu dicht beieinander liegen.

In der Literatur werden für 2,4,4-Triphenyl- bzw. 2,4-Diphenyl-4-^tbutyl-1-oxa-3-azabutadien 167.7 und 179.1 bzw. 179.5 und 180.0 ppm für die ¹³C NMR-Verschiebungen der CN- und der CO-Einheit angegeben.^[6a] Die ¹³C NMR-Signale der anderen Kohlenstoffatome sind analog den Literaturwerten, d.h. ein Effekt der Ethergruppe im Sinne eines Push-Pull-Systems ist also nicht zu erkennen. Die elektronischen Effekte der OR-Gruppe verhalten sich additiv, und die Zuordnung der Signale ist mit Hilfe eines Inkrementsystems leicht möglich.

D.3.4.2 Massenspektrometrie

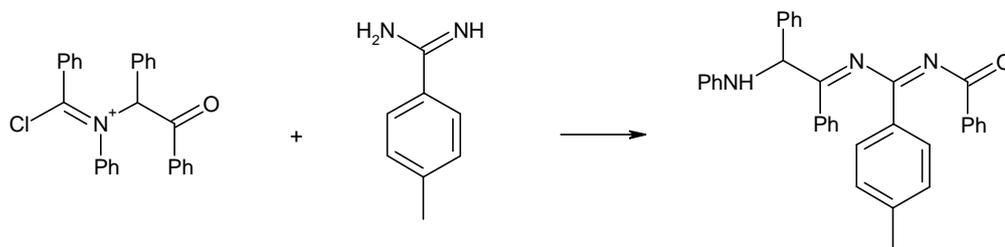
Die Massenspektren der 1-Oxa-3-azabutadiene werden von 2 Peaks dominiert: zum einen der Basispeak $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$, der durch α -Spaltung an der Carbonylgruppe entsteht, und zum anderen das 4-Hydroxy-benzoylkation (40 - 60 % Intensität), welches typisch ist für p-Alkoxy-benzoylderivate. Die Intensitäten der Molekülonen betragen zwischen 1 und 24 % und spiegeln das Substitutionsmuster wieder. Während die aromatischen Verbindungen relativ stabil sind, führt die Substitution durch 'Butylreste zu einer deutlichen Abnahme der Stabilität.

Der Großteil der anderen Peak stammt aus den Abbaureaktionen der Alkylketten (Butyl, Pentyl, usw.).

D.4 1-Oxa-3,5-diazahexatriene

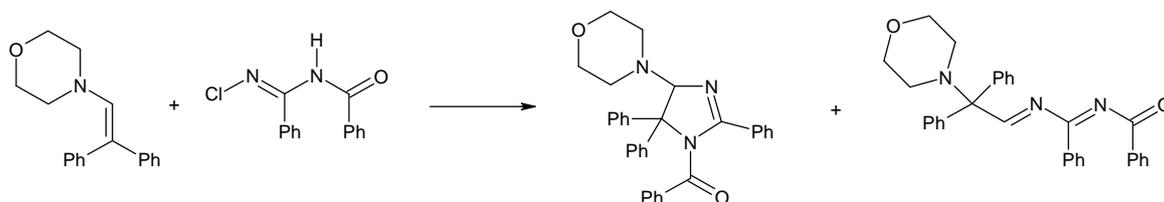
D.4.1 Vorbemerkungen und Literaturübersicht

Der Aufbau von Oligonitrilen mit 6 π -Elektronen im Grundgerüst gelang erstmalig *Stiwe et al.* bei der Umsetzung eines *Vilsmeier*-Komplexes mit p-Tolylamidin^[66].



Statt des erwarteten Triazepinderivates konnten sie ein 1-Oxa-3,5-diazahexatrien isolieren.

Einige 1-Oxa-3,5-diazahexatriene wurden bei Untersuchungen zum Aufbau von Heterocyclen von der Arbeitsgruppe um *Stradi* beschrieben.^[67] Die Umsetzung eines Enamines mit N-Chloro-N'-benzoyl-benzamidin führte z.B. zu einem Produktgemisch aus einem Imidazol und einem offenkettigen 1-Oxa-3,5-diazahexatrien.^[67a]

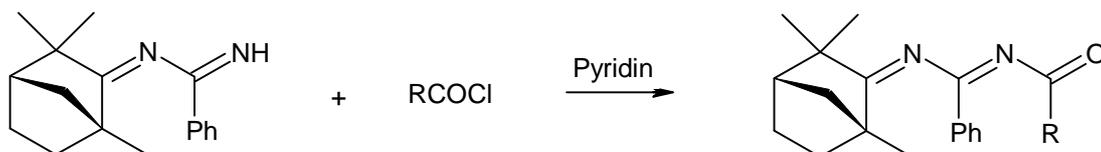


Die Pyrolyse von Imidazolderivaten ergab ebenfalls offenkettige Verbindungen.^[67c]

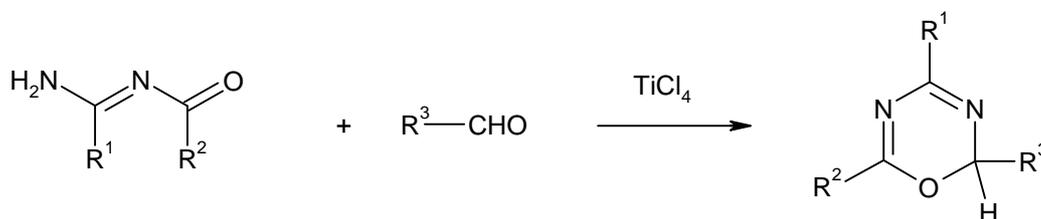
Einen Zugang zum gezielten Aufbau der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene fanden *Fuks, Strebelle* und *Wenders* 1970 durch die Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen mit Stickstoffnucleophilen.^[7]



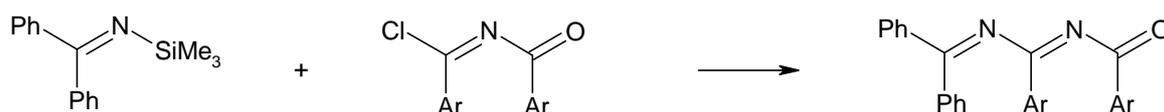
Bondavalli et al. veröffentlichten einen Syntheseweg, der Zugang zu 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen ohne zusätzliche funktionelle Gruppen ermöglicht.^[68] Sie setzten *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin mit Acylchloriden in Pyridin um, wobei die Zielmoleküle in guten Ausbeuten anfielen.



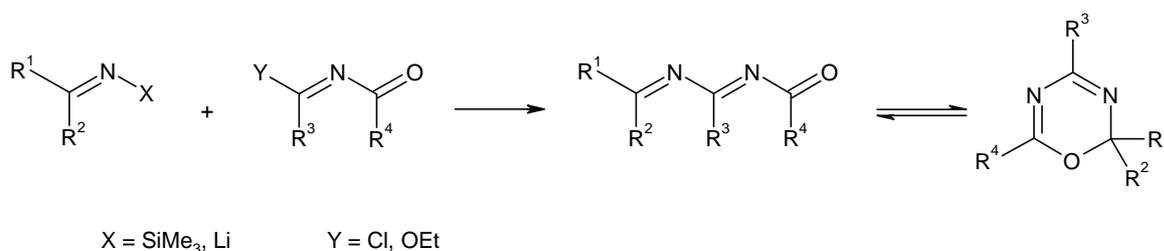
Umfangreiche Studien zur Synthese und zum chemischen Verhalten der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene fertigte *M. Buhmann* im Rahmen seiner Diplom- und Doktorarbeit an.^[3,49] Die Kondensation von *N*-Acylamidinen mit Aldehyden unter TiCl_4 -Katalyse führte zu cyclischen Isomeren, den Oxadiazinen.



Einen Zugang zu den offenkettigen Isomeren fand er in der Umsetzung von *N*-Silyliminen mit *N*-Acylimidoylchloriden.^[3]



Das Synthesekonzept konnte auch erfolgreich auf andere Imin- und *N*-Acyliminderivate ausgedehnt werden. Statt des geschützten Imines reagiert auch die lithiierte Verbindung in der gewünschten Weise. Besonders bei sterisch anspruchsvollen Iminen hat sich die Methode bewährt, da die Reaktivität im Vergleich zu den *N*-Silylverbindungen stark erhöht ist. Auch *N*-Acylimidsäureester können in der Reaktion eingesetzt werden. Dies ermöglicht das Substitutionsmuster auf aliphatische Reste auszudehnen, während die NH-Imine nur mit aromatischen Resten zugänglich sind.

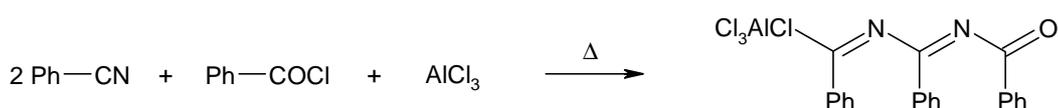


Aus der Vielzahl der dargestellten Verbindungen konnte *M. Buhmann* auch Aussagen zur Struktur in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster machen. Strukturbestimmend sind die Reste der Imineinheit. Die offenkettige Variante wird von Verbindungen mit aromatischen Resten bevorzugt, der Cyclyus von Verbindungen mit aliphatischen Gruppen. Konjugativ wirkende Reste stabilisieren demnach die offenkettige Form.

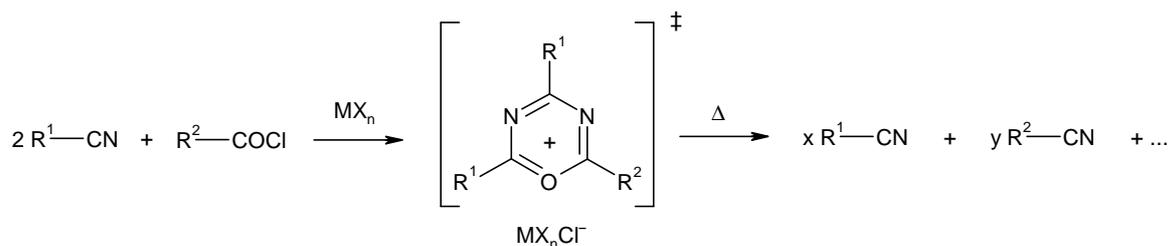
O. Maier konnte zeigen, dass bei 1-Oxa-3,5-diazahexatriene mit OR-Gruppen an der zentralen Kette ebenfalls die offenkettige Struktur favorisiert wird.^[69]

D.4.2 Synthese der 1,3,5-Oxadiaziniumsalze

Die Reaktion, die zu der Verbindungsklasse der 1,3,5-Oxadiaziniumsalze führt, wurde erstmalig 1892 von *Eitner* und *Kraft* beschrieben.^[70] Sie schrieben aber dem Produkt, das sie durch Erhitzen eines Gemisches aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid (im Verhältnis 2:1:1) erhielten, eine lineare Struktur zu.

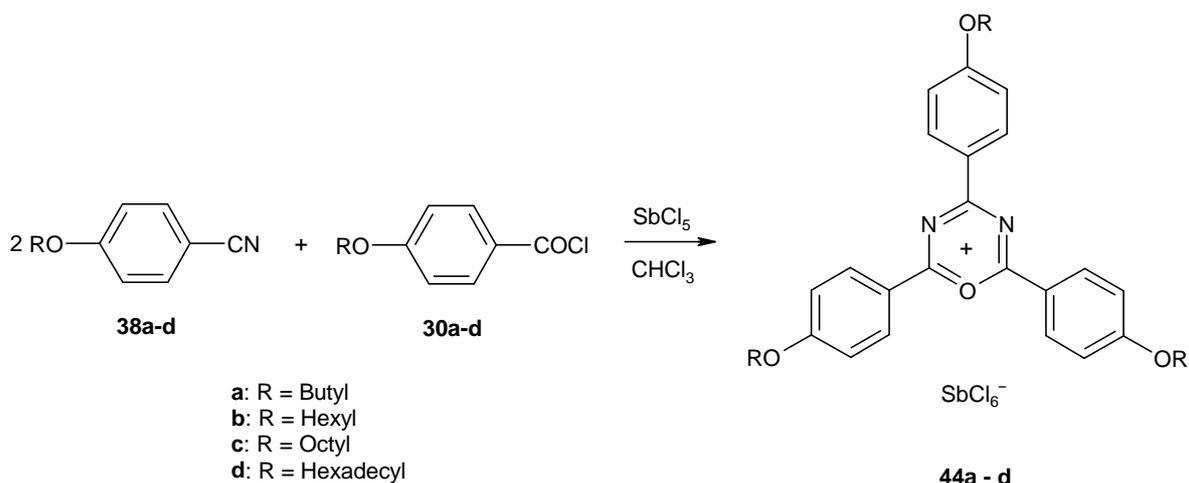


Meerwein, *Laasch*, *Mersch* und *Spille* haben diese Reaktion allgemein auf Nitrile, Säurechloride und elektrophile Metallchloride ausgedehnt.^[71] In den Fällen, in denen die Komplexe aus Nitril und Säurechlorid im Verhältnis 2:1 entstanden, fanden sie bei der Thermolyse Nitrile, die den Rest des eingesetzten Säurechlorides enthielten. Um diesen Sachverhalt zu erklären, formulierten sie für das Oxadiaziniumgerüst erstmals einen cyclischen Übergangszustand.



Die Aktivierung von Halogencarbonylverbindungen mit Lewis-Säuren wurde auch von *Schmidt* untersucht.^[72] Er konnte einige 1,3,5-Oxadiazinium-Pentachlorostannate in guten Ausbeuten isolieren und erkannte als erster den aromatischen Charakter dieser Heterocyklen. Bei der vorsichtigen Hydrolyse entstanden Produkte, bei denen ein teilweiser Austausch der Substituenten von Nitril und Säurechlorid erkennbar war.

Die Synthese der alkoxyphenylsubstituierten 1,3,5-Oxadiaziniumsalze geht auf eine Methode von *Al-Talib*, *Jochims*, *Zsolnai* und *Huttner* zurück.^[73] Zu einer eisgekühlten Lösung aus 1 Äquivalent Säurechlorid und 2 Äquivalenten Nitril in abs. Chloroform wird langsam eine Lösung von Antimonpentachlorid in abs. Chloroform getropft.



Anschließend wird die Lösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Isolierung der Salze wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit abs. Pentan aufgenommen, abfiltriert und gut mit abs. Pentan gewaschen. Dabei zeigte es sich, dass mit zunehmender Kettenlänge die Konsistenz der Substanzen immer wachsähnlicher wird. Deshalb werden nur für R = Butyl und Hexyl die Salze als schwarz-rote Kristalle isoliert, bei den länger-kettigen

Derivaten werden die blutroten Lösungen als in situ-Ansatz in den weiteren Reaktionen eingesetzt. **44a** bzw. **b** konnten in 95- bzw. 90-%iger Ausbeute isoliert werden.

Die Einführung der Alkoxyreste bewirkt eine erhöhte Löslichkeit, so dass sich die Verbindungen gut in Chloroform lösen, im Gegensatz zu den unsubstituierten Salzen, die sich nur in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Nitromethan auflösen lassen.

D.4.3 NMR-Spektroskopie der Oxadiaziniumsalze **44**

In den ^1H NMR-Spektren ist ein starker Tieffeldshift zu erkennen, der mit zunehmendem Abstand vom Oxadiaziniumring abnimmt. Die höchsten Werte der Verschiebungen erfahren hierbei die *ortho*-Protonen des Phenylringes, der sich zwischen den beiden Stickstoffatomen des Oxadiaziniumringes befindet. In den Tabellen 25 und 26 sind ausgewählte Verschiebungen von **44c** und einige Signallagen von Vergleichsverbindungen (Säurechlorid **30c**, Nitril **38c**, p-Alkoxy-Acetamidin **34c** und 1-Oxa-3-azabutadien **43b**) jeweils für das Octylderivat angegeben.

Tabelle 25. ^1H NMR-Daten von **44c**

Proton an	Verschiebung [ppm]
C-2A	8.46
C-3A	7.16
C-2B	8.70
C-3B	7.09
CH ₂ O A	4.16
CH ₂ O B	4.13

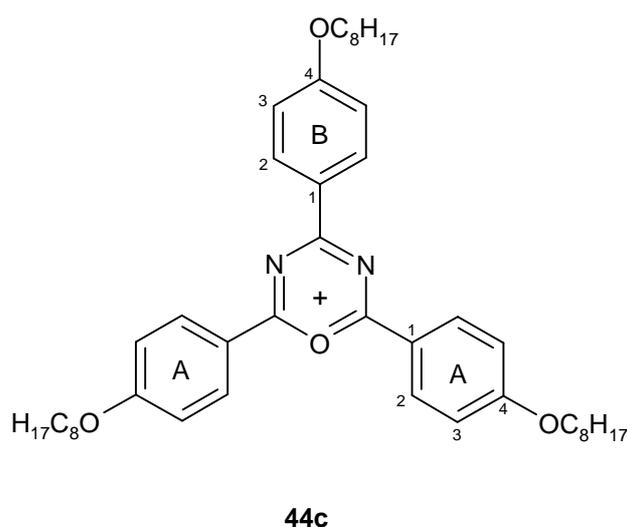


Tabelle 26. ^1H NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen.

Stellung des Protons	30c / 38c [ppm]	Acetamidin 34c [ppm]	1-Oxa-3-azabutadien 43b [ppm]
<i>o</i> C=O	8.05	8.33	7.84
<i>m</i> C=O	6.94	6.92	6.84
<i>o</i> C=N	7.56	8.02	7.57
<i>m</i> C=N	6.93	7.38 - 7.66	6.84
CH ₂ O	4.04 / 3.99	4.01	3.99

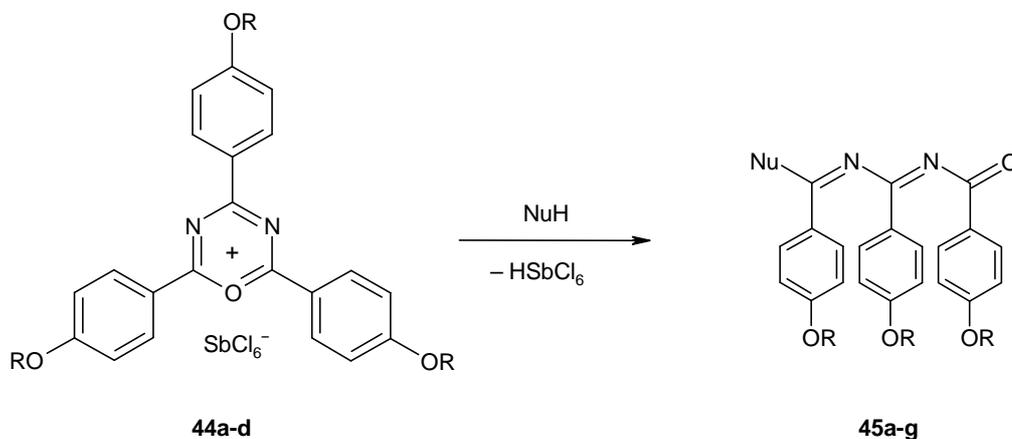
Die Wirkung des positiv geladenen heteroaromatischen Ringes erstreckt sich bis in die Alkoxyreste hinein. Bemerkenswert ist, im Vergleich zum Acetamidin **34c**, der relativ geringe Shift des Protons an C-2A von + 0.13 ppm. Die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst die ^1H NMR-Verschiebungen fast ebenso stark wie der Oxadiaziniumring. Die Verschiebungen der Protonen an C-2B (8.70 ppm) liegen im typischen Bereich der aromatischen 1,3,5-Triazinderivate (z.B. Triphenyl-1,3,5-triazin: 8.77 ppm).

Bei der Analyse der ^1H -Spektren ist weiterhin eine Abhängigkeit der Signallagen von der Kettenlänge des Alkylrestes festzustellen. Bei der Butylverbindung liegen die Verschiebungen zwischen 0.11 und 0.03 ppm tiefer als bei den übrigen Derivaten.

Auch in den ^{13}C NMR-Spektren ist ein Tieffeldshift zu erkennen. Die Auswertung der Spektren gestaltet sich aber schwierig, da die Signale relativ dicht beieinander liegen.

D.4.4 1-Oxa-3,5-diazahexatriene

Die 1-Oxa-3,5-diazahexatriene in dieser Arbeit werden durch nucleophile Ringöffnung von 1,3,5-Oxadiazinium-Hexachloroantimonaten dargestellt.



Als Nucleophile werden sekundäre Amine oder primäre Alkohole eingesetzt. Als Hilfsbase dient entweder das Amin selbst (d.h. es werden 2.1 Äquivalente eingesetzt) oder Triethylamin (bei der Reaktion mit Alkoholen).

Dazu werden die Oxadiazinium-Hexachloroantimonate in abs. Chloroform gelöst bzw. der in situ-Ansatz auf 0°C abgekühlt und langsam mit dem in Chloroform gelösten Nucleophil versetzt. Nach Rühren bei 0°C und Raumtemperatur (je 2h) und Hydrolyse mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung werden die Rohprodukte säulenchromatographisch gereinigt. Die Zielmoleküle fallen als farblose Öle an, die z.T. mit der Zeit fest werden (45d). In Tabelle 27 sind die Substitutionsmuster und die isolierten Ausbeuten zusammengefasst.

Tabelle 27. Substitutionsmuster und isolierte Ausbeuten **45a-g**.

Verbindung	R	Nu	isolierte Ausbeute [%]
45a	Butyl	Morpholino	35
45b	Hexyl	Morpholino	58
45c	Octyl	Morpholino	28
45d	Hexadecyl	Morpholino	61
45e	Octyl	Piperidino	47
45f	Butyl	Butoxy	6
45g	Octyl	Octoxy	60

Einige Derivate lassen sich nur schwer reinigen und dies erklärt die teilweise geringe Ausbeute.

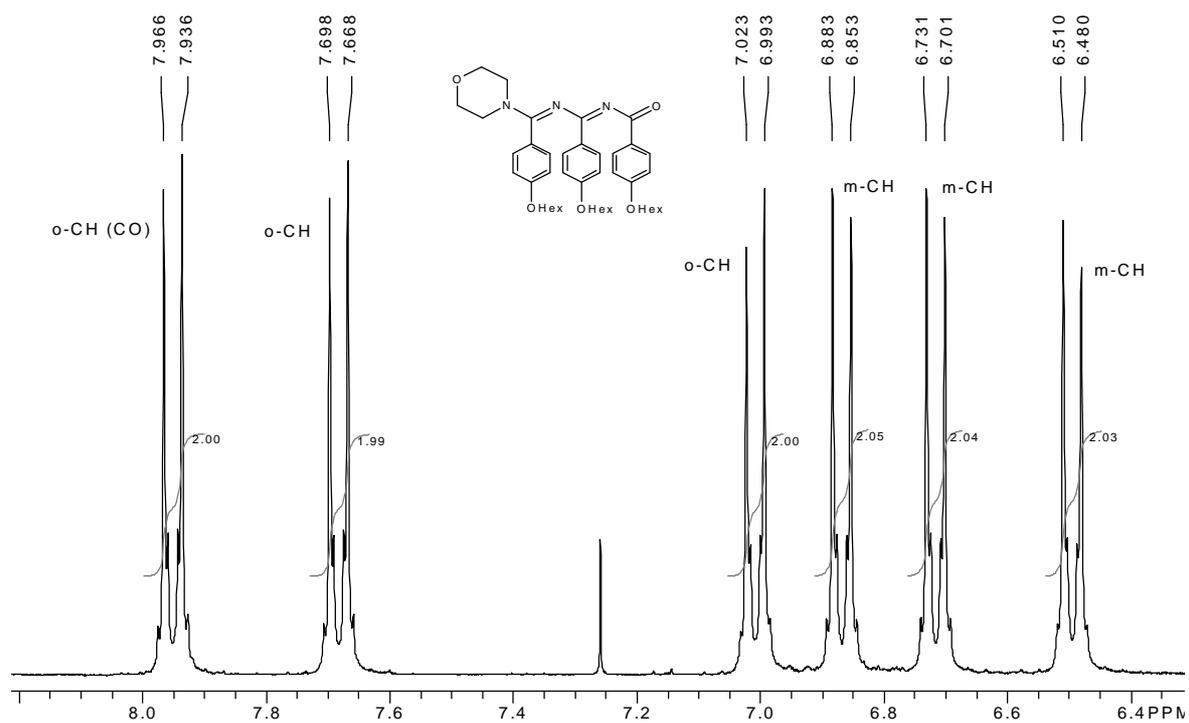
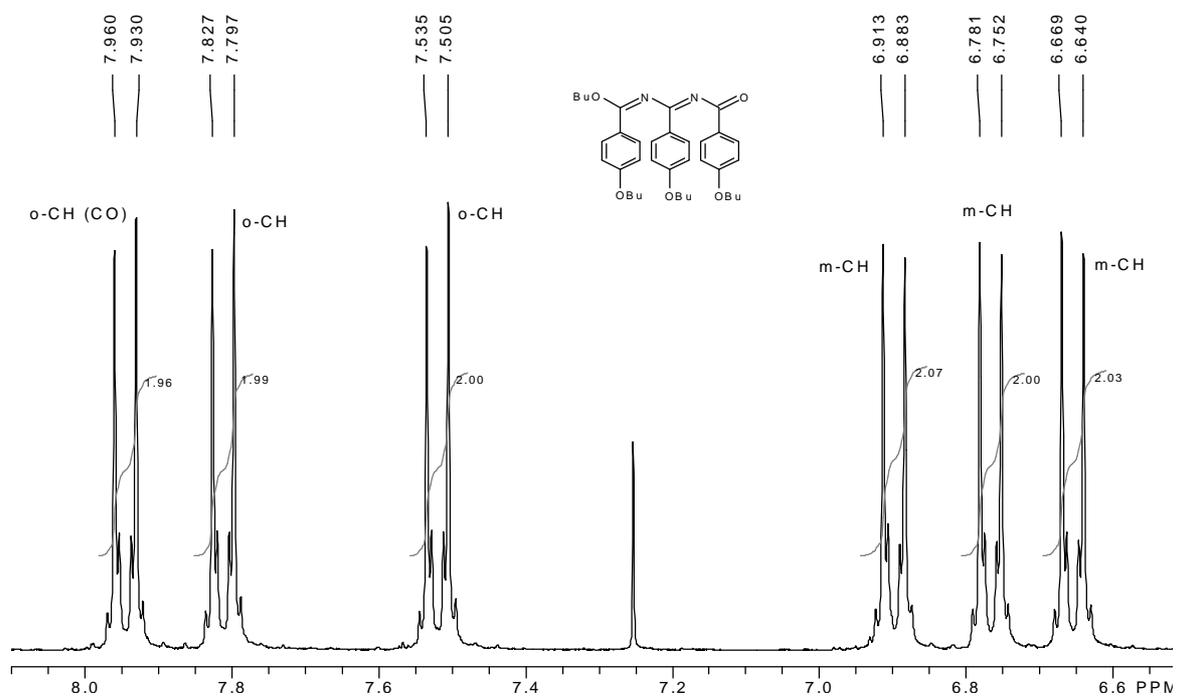
D.4.4.1 IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene **45** sind wenig aussagekräftig, da es kaum gut definierte Peaks gibt. Die CH-Valenzschwingungen der Alkylketten sind an der starken Absorption zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} zu erkennen, während die Schwingungen der aromatischen Protonen kaum erkennbar sind. In dem Bereich, der typisch ist für CO- und CN-Absorptionen, ist für die Morpholinderivate nur eine sehr breite, strukturierte Bande mit einem Maximum bei $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. Bei den Verbindungen mit Butoxy- bzw. Octoxyrest befinden sich neben der starken Bande bei $\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$ noch 2 weitere Signale von mittlerer Intensität. Ein Signal bei 1714 cm^{-1} und ein breites Signal zwischen 1650 und 1680 cm^{-1} , welche der Carbonyl- bzw. den Imineinheiten zuzuordnen sind.

D.4.4.2 ^1H NMR-Spektroskopie

Die ^1H NMR-Spektren zeigen Signale, die sich über einen Bereich von etwa 7.5 ppm erstrecken. Die ermittelten Verschiebungen sind für die einzelnen Gruppen charakteristisch. Die Protonen der Methylgruppen finden sich bei etwa 0.9, die CH_2 -Gruppen zwischen 1.2 und 1.9 und die OCH_2 -Gruppen zwischen 3.7 und 4.1 ppm. Die Verschiebungen der aromatischen Protonen zwischen 6.4 und 8.0 ppm lassen sich aufgrund der starken elektronischen Effekte der Alkoxyreste und der Parasubstitution gut unterscheiden.

Bei der Analyse der Spektren zeigt es sich, dass das Nucleophil einen starken Einfluß auf die Signallagen ausübt. In den Abbildungen 30 und 31 sind die Ausschnitte der aromatischen Regionen am Beispiel **45b** und **45f** gezeigt.

Abbildung 30. Aromatisches Teilspektrum von **45b** in CDCl_3 .Abbildung 31. Aromatisches Teilspektrum von **45f** in CDCl_3 .

Die Änderung der chemischen Verschiebungen von etwa 0.5 ppm für die *ortho*-Protonen an C-6 wird verständlich, wenn man die Verbindungen näher betrachtet. Wird als Nucleophil ein Amin eingesetzt, so ergibt sich ein substituiertes Amidin als Teilstruktur, während ein Alkoxyrest zu Imidsäureestern führt.

Eine genaue Zuordnung ist nur bedingt möglich. Die Protonen *ortho* zur Oligonitrilkette erscheinen bei den höheren ppm-Werten, wie sehr schön am Dacheffekt zu erkennen ist. Das Signal bei 7.95 ppm wird analog früheren Untersuchungen dem Aromat an der CO-Einheit zugeordnet, da die Carbonylgruppe eine höhere Elektronegativität besitzt als eine Imingruppe. Die Signale für die meta-Protonen können nicht weiter zugeordnet werden, da sie zu nahe beieinander liegen.

Weiterhin ist zu erkennen, dass der konjugative Einfluß der Amidin- bzw. Imidsäureestereinheit sich nahezu über das ganze System erstreckt. Somit ist, zumindest in Lösung, eine Wechselwirkung der Elektronen der Oligonitrilkette wahrscheinlich.

D.4.4.3 ¹³C NMR-Spektroskopie

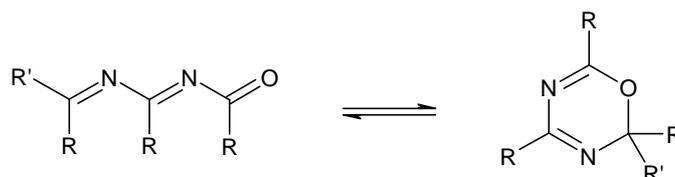
Auch die Signale in den ¹³C NMR-Spektren sind aufgrund funktionellen Gruppen über einen weiten Bereich verteilt und die einzelnen Atomgruppen sind meist gut von einander abgegrenzt. Die Lagen entsprechen den typischen Werten. Analog den ¹H-Spektren reicht der Einfluß des Nucleophils bis hin zur Carbonylgruppe. In Tabelle 28 sind die Verschiebungen für die *ipso* Kohlenstoffatome und für die quartären Kohlenstoffatome der Oligonitrilkette aufgeführt. Die Verschiebungen der anderen aromatische C-Atome sind nahezu unabhängig vom Nucleophil und betragen 113.6 - 114.6 (*meta* CO) und 130.0 - 131.3 ppm (*ortho* CO). Auch die Signale der Alkoxyketten unterscheiden sich nur wenig voneinander und die Lagen sind mehr von der Kettenlänge als von der Wahl des Nucleophils abhängig.

Tabelle 28. Ausgewählte ¹³C NMR-Verschiebungen von **45**.

Nucleophil	<i>ipso</i> CO bzw CN [ppm]	<i>ipso</i> OR und C-4 bzw. C-6 [ppm]	C-2 [ppm]
Morpholin	123.3 / 128.4 / 129.4	160.5 / 160.7 / 161.6 / 161.9 / 162.3	178.3
Piperidin	123.8 / 128.1 / 129.2	161.2 / 162.3 / 162.5 / 162.6 / 163.1	175.9
Alkohol	122.8 / 126.8 / 127.0	157.8 / 158.5 / 161.5 / 162.0 / 162.3	179.6

Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe erscheint bei ~ 180 ppm, während die C-Atome der Imineinheit bei ~160 ppm absorbieren. Auch die aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatome der OR-Gruppen finden sich in diesem Bereich.

In keinem der Spektren ist ein Hinweis auf ein cyclisches Isomer, wie es bei analogen Verbindungen gefunden wurde^[3], zu sehen. Das Gleichgewicht 1-Oxa-3,5-diazahexatriene / 6*H*-1,3,5-Oxadiazine liegt in den hier untersuchten Fällen ganz auf der Seite der offenkettigen Systeme.



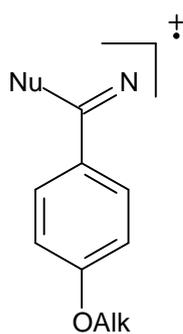
Dieses steht im Einklang mit dem Befund, dass bei Systemen mit $R' = OR, NR_2$ die 1-Oxa-3,5-diazahexatrienstruktur überwiegt, während bei Derivaten mit $R' = CR_3$ die cyclischen Isomere vermehrt zu beobachten sind.^[3,7,69] Die gute Lokalisierbarkeit der Signale, gerade die der quartären Atome, spricht ebenfalls für die deutliche energetische Bevorzugung eines Isomeren, da dynamische Prozesse im Allgemeinen zu einer Verbreiterung der Signale bzw. zur Nichtauffindbarkeit der quartären Kohlenstoffatome führen.

D.4.4.4 Massenspektrometrie von 45

Die Massenspektren der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene **45** ähneln denen kürzerer Derivaten. Die Molekülionenpeaks sind von geringer Intensität (2-14 %) und die Spektren werden von zwei Peaks dominiert: das 4-Alkoxy-benzoyl- und das 4-Hydroxy-benzoylkation. In Tabelle 29 sind einige Ionen und ihre relativen Intensitäten aufgeführt.

Tabelle 29. Ausgewählte Ionen und ihre relativen Intensitäten der Massenspektren von **45**.

	M^+	$ROPhCO^+$	$HOPhCO^+$	Oxadiaziniumion	46	Nu^+
45a	3	100	82	21	1	6
45b	4	100	56	44	6	14
45c	3	100	50	32	21	13
45d	14	100	44	61	3	10
45e	2	90	100	16	37	80
45f	10	100	85	3	6	2
45g	5	100	93	5	7	–

**46**

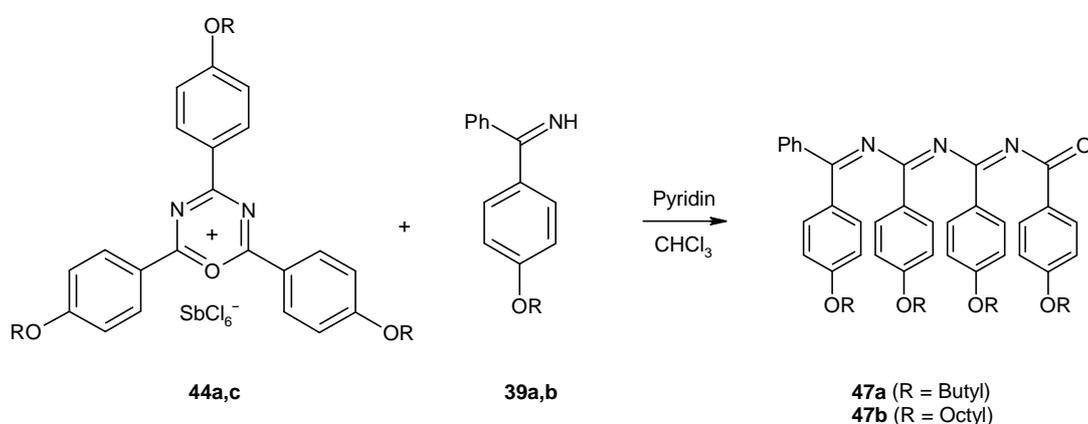
Das Ion **46** entsteht durch den sukzessiven Abbau der Oligonitrilkette nach Abspaltung eines Acyl- und eines Nitrilradikals.

Ein weiterer möglicher Zerfallsweg führt unter Abspaltung des Nucleophils zu den stabilen Oxadiaziniumionen. Aus den relativen Intensitäten wird ersichtlich, dass Stickstoffnucleophile leichter abgespalten werden können als ihre Sauerstoffanaloge. Eine Abspaltung eines Alkoxyphenylrestes kann zwar auch beobachtet werden, aber die Peaks sind sehr intensitätsschwach (1-4 %).

Neben den Fragmenten aus der 1-Oxa-3,5-diazahexatrienkette finden sich in den Spektren noch die Abbauprodukte der Alkylreste. Dabei ist das Butylkation das intensivste Kation (15- 96%), da es am Ende der Spaltungsreaktionen steht. Die Intensität nimmt mit steigender Kettenlänge erwartungsgemäß zu (bei **45a-d** von 15 auf 60 %).

D.5 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraene

Werden in den Ringöffnungsreaktionen der Oxadiaziniumsalze an Stelle der Amine bzw. Alkohole Imine eingesetzt, so gelangt man zu den 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraenen^[3]. Um Systeme zu erhalten mit möglichst vielen, aber gleichlangen Alkoxyketten, werden die Imine **39a** und **39b** zur Öffnung von **44a** und **44c** eingesetzt.

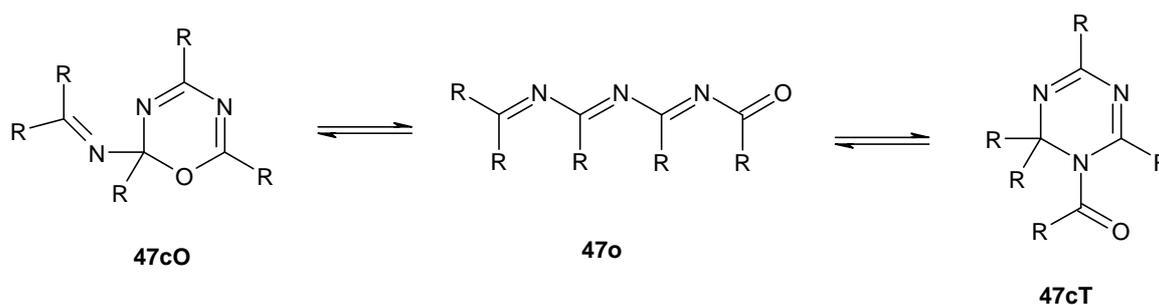


Die tetraalkoxy-substituierten Systeme konnten in 11 bzw. 28 % Ausbeute isoliert werden und fallen als harzartige, gelbliche Masse (**47a**) oder als weißer, amorpher Feststoff an (**47b**).

D.5.1 NMR-Spektroskopie

Im aromatischen Bereich der ^1H NMR-Spektren der 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraene **47** sind nur noch 6 Dubletts gut definiert, die anderen Signale sind stark verbreitert bzw. nicht erkennbar. Auch bei ~ 4.00 ppm zeigen nur 3 von 4 OCH_2 -Triplets die erwartete Gestalt ($^3J = 6.6$ Hz). Im Allgemeinen treten diese Signalverbreiterungen immer dann auf, wenn dynamische Prozesse zu einem Gleichgewicht verschiedener Isomere führen. Auch bei kürzeren Systemen kann dieser Effekt auftreten. Er wurde von *M. Buhmann* am Beispiel der 1-Oxa-3,5-diazahexatriene ausführlich untersucht.^[3]

Insgesamt können drei verschiedene Isomere vorliegen, die durch Ringschluß und Ringöffnung in einander übergehen. Neben dem offenkettigen Isomer **47o** sind noch zwei cyclische Formen denkbar: ein Oxadiazin (**47cO**) und ein Dihydrotriazin (**47cT**).



Ein charakteristisches Merkmal der cyclischen Isomere ist die ^{13}C -Verschiebung des quartären Ringkohlenstoffatoms zwischen 80 und 100 ppm. Bei **47b** erscheint ein solches Signal bei 83.3 ppm und ist **47cT** zuzuordnen, da bei **47cO** das analoge Signal um mehr als 10 ppm tieffeldverschoben ist.^[3] Ein weiteres Indiz für **47cT** ist das scharfe Carbonylsignal bei 173.2 ppm. In den ^1H NMR-Spektren deutet ein Dublett bei 8.40 ppm ebenfalls auf **47cT** hin, da dieser Wert typisch für 1,3,5-Triazine ist.

Insgesamt sprechen die NMR-Daten für eine Dominanz der Strukturen **47o** und **47cT**.

D.5.2 Massenspektrometrie 47

Das Vorliegen der verschiedenen Isomere lässt sich massenspektrometrisch nur bedingt nachweisen. Während das Kation, welches durch Abspaltung des Carbonylrestes aus **47cT** oder **47o** entsteht, mit 61 bzw. 16 % relativ intensiv ist, kann das Oxadiaziniumion (Abspaltung des Imins aus **47cO**) nicht bzw. nur zu 2 % nachgewiesen werden. Eine weitere Aussage über das Gleichgewicht kann nicht gemacht werden, da die registrierten Ionen aus allen drei Systemen stammen können. Die gefundenen Fragmente sprechen für einen schrittweisen Abbau der Oligonitrilkette (siehe Tabelle 30).

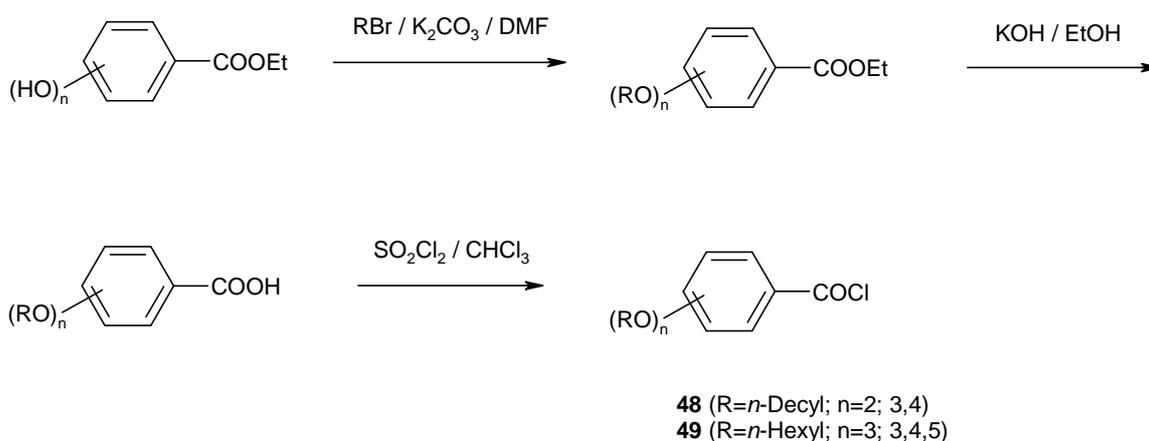
Tabelle 30. Ausgewählte Ionen und deren Intensitäten aus Massenspektren von **47**.

	M ⁺	M ⁺ -RCO	M ⁺ -RCO -RCN	M ⁺ -RCO - 2 RCN	RCO ⁺	RCN ⁺	HOPhCO ⁺	Ph ⁺
47a	34	61	19	74	100	5	78	7
47b	5	16	8	67	100	11	89	7

Die beiden intensivsten Peaks können wieder dem 4-Alkoxybenzoyl- und 4-Hydroxy-benzoylkation zugeordnet werden. Auch die typischen Spaltprodukte der Alkylketten finden sich in den Spektren wieder.

D.6 Di- und trialkoxyphenylsubstituierte Oligonitrile

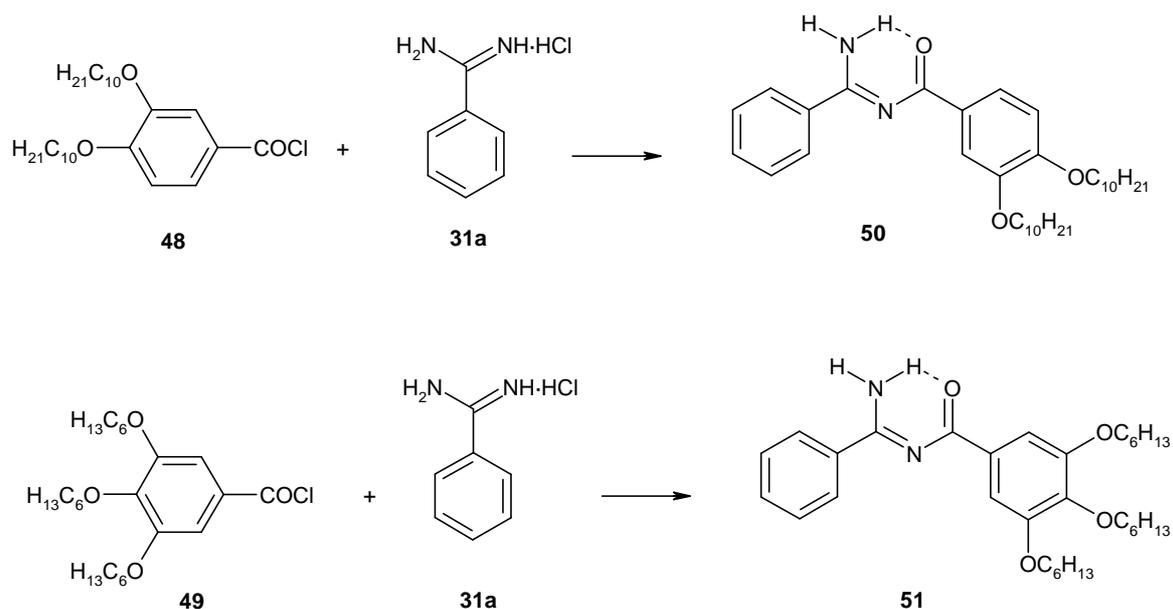
Die nachfolgenden Verbindungen werden durch Kondensation substituierter Benzoylchloride mit Amidinen und Iminen dargestellt. Die Synthesen der dazu benötigten Säurechloride erfolgt nach Literaturvorschrift aus den Di- bzw. Trihydroxy-benzoesäureestern.^[21] Die Ester werden verseift und anschließend chloriert.



Die isolierten Säurechloride **48** und **49** sind farblose bzw. gelbliche Öle, die Ausbeuten betragen 81 bzw. 84%, ausgehend von den Hydroxybenzoesäureestern.

D.6.1 Di- und trialkoxyphenylsubstituierte *N*-Acylamidine

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese der Monoalkoxyverbindungen durch Kondensation der Säurechloride **48** und **49** mit Benzamidin-Hydrochlorid im Aceton/Natronlauge-Gemisch. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch gereinigt. Die Zielverbindungen *N*-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyl)-benzamidin **50** und *N*-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyl)-benzamidin **51** können in 33% als farblose Blättchen bzw. in 55% als farbloses Öl isoliert werden.



D.6.1.1 Spektroskopie 50 und 51

Die zusätzlichen Alkoxygruppen haben keinen Einfluß auf die **IR-Spektren** von **50** und **51**. So finden sich die Absorptionen der NH-Valenzschwingungen bei 3391 und 3275 cm⁻¹ (**50**) bzw. 3380 und 3193 cm⁻¹ (**51**) in Form von breiten, strukturierten Banden. Die intensiven Peaks der Carbonylgruppe bei 1603 und 1607 cm⁻¹ liegen ebenfalls im typischen Bereich und weisen zusammen mit den NH-Absorptionen auf das Vorhandensein einer relativ starken intramolekularen und schwächeren intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen hin.^[50]

Ein weiteres Indiz dafür findet sich in den **¹H NMR-Spektren**. Die Verschiebungen der Aminprotonen bei ~ 10.6 und ~ 6.7 ppm stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen, wobei das Signal bei höheren ppm-Werten der intramolekularen O···H-N-Bindung zugeordnet wird.^[49]

Die zusätzlichen Alkoxygruppen verhalten sich im Hinblick auf die Verschiebungen der aromatischen Protonen weitestgehend additiv, die maximale Abweichung beträgt nur etwa 0.2 ppm. In Tabelle 31 sind die berechneten und die gefundenen Werte zusammengefasst.

Tabelle 31. Berechnete und gemessene ^1H Verschiebungen von **50** und **51**.

	H-C2		H-C5		H-C6	
	berechnet*	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
50	7.87	7.88	6.83	6.89	7.90	8.03
51	7.44	7.64	—	—	—	—

* Als Grundlage dient das monoalkoxysubstituierte *N*-Acylamidin **32b**, Inkrementwerte aus Hesse, Meier, Zeeh.^[58]

Die Signale in den ^{13}C NMR-Spektren liegen ebenfalls in den erwarteten Bereichen, so erscheinen die Signale der Carbonylgruppe bei 180.1 ppm und die der Imineinheit bei 166.0 bzw. 166.3 ppm. Sie weichen damit nur wenig von anderen Derivaten ab (zum Vergleich: *N*-Benzoyl-benzamidin 166.5 und 180.7 ppm). Die Vorhersagbarkeit der anderen Verschiebungen ist allerdings nur begrenzt möglich. Die berechneten Werte weichen z.T. erheblich von den gemessenen ab, insbesondere die der *ipso* und *ortho* Kohlenstoffatome der Alkoxygruppen zeigen größere Abweichungen (bis ~ 8 ppm). In Tabelle 32 sind die Werte zusammengestellt.

Tabelle 32. Vergleich berechneter und gemessener ^{13}C -Verschiebungen von **50** und **51**.

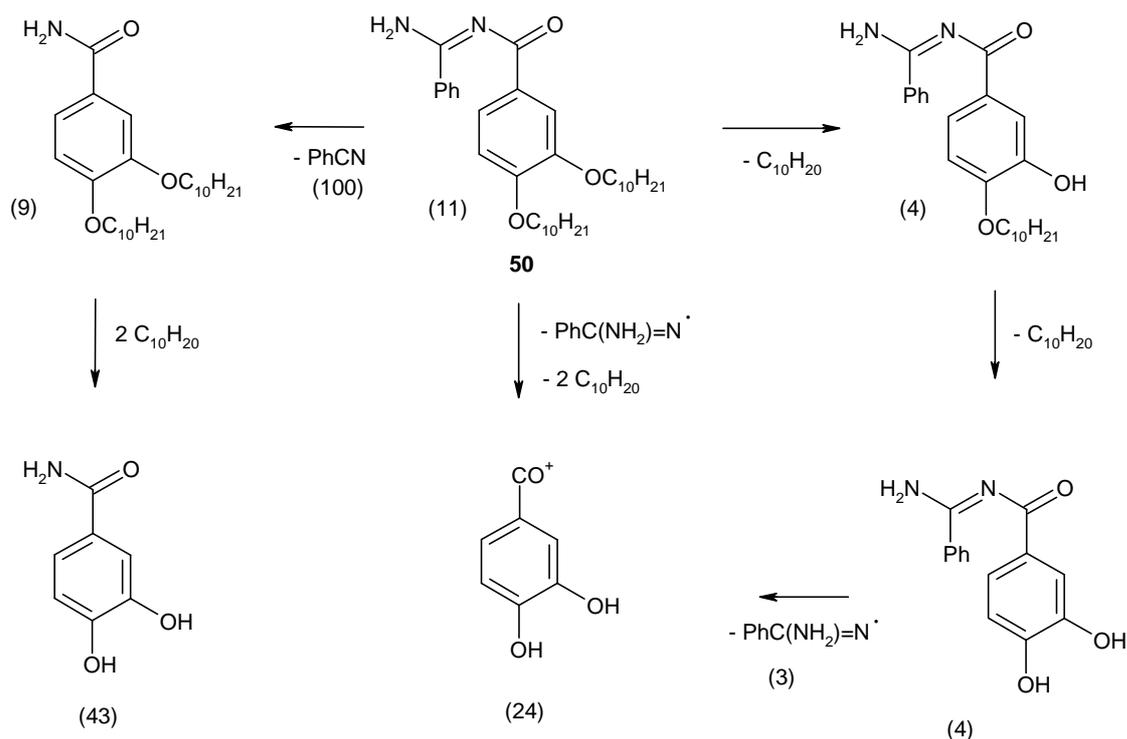
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
		50	berechnet*	131.0	117.7	144.9	148.5
	gemessen	130.7	114.8	148.5	152.8	112.1	124.0
51	berechnet*	131.7	109.8	145.4	134.5	—	—
	gemessen	132.7	108.5	152.6	142.1	—	—

* Als Grundlage dient das monoalkoxysubstituierte *N*-Acylamidin **32b**, Inkrementwerte aus Hesse, Meier, Zeeh.^[58]

Die Zuordnung der gemessenen Signale von **50** erfolgt durch Vergleich mit den Vorstufen (Ethylester und Säurechloride, siehe experimenteller Teil).

D.6.1.2 Massenspektrometrie von **50**

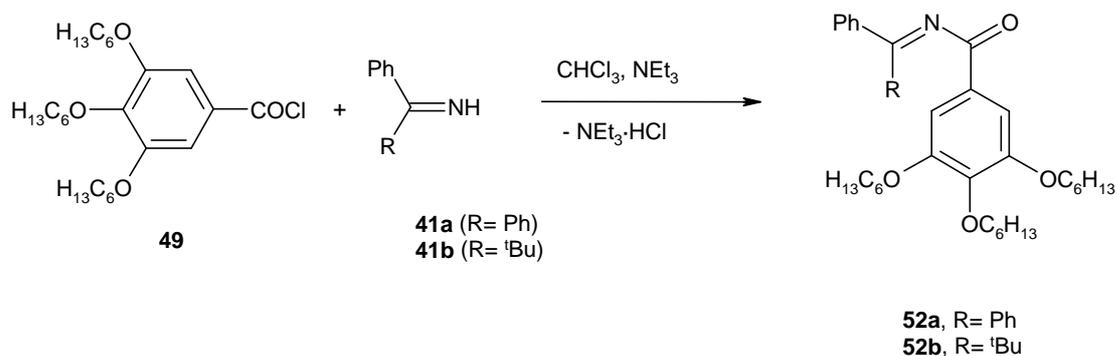
Das Fragmentierungsmuster von **50** ähnelt dem der monoalkoxysubstituierte Derivate **32a-d**. Der Molekülionenpeak ist mit 11 % von vergleichbarer Intensität und die Schlüsselionen der Abbaureaktionen sind analog (Schema 6).

Schema 6. Fragmentierungsmuster von **50** mit relativen Intensitäten in Klammern.

Der Basispeak bei Zerfall von **50** ist das Benzonitriliumion. Das 3,4-Dihydroxybenzoylkation ist mit 24 % weit weniger stabil als erwartet, das analoge 4-Hydroxy-benzoylkation bildet in den Spektren von **32a-d** jeweils den Basispeak.

D.6.2 Trialkoxyphenylsubstituierte 1-Oxa-3-azabutadiene

Die 1-Oxa-3-azabutadiene mit einem Trialkoxyphenylrest werden durch Kondensation des Säurechlorides mit Ketiminen in Chloroform und Triethylamin als Hilfsbase erhalten.



Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnten die 1-Oxa-3-azabutadiene **52a** und **52b** in 47 bzw. 42 %-iger Ausbeute als farblose Öle isoliert werden. Die NMR-Spektren zeigen jedoch nur eine Reinheit von etwa 90 % an.

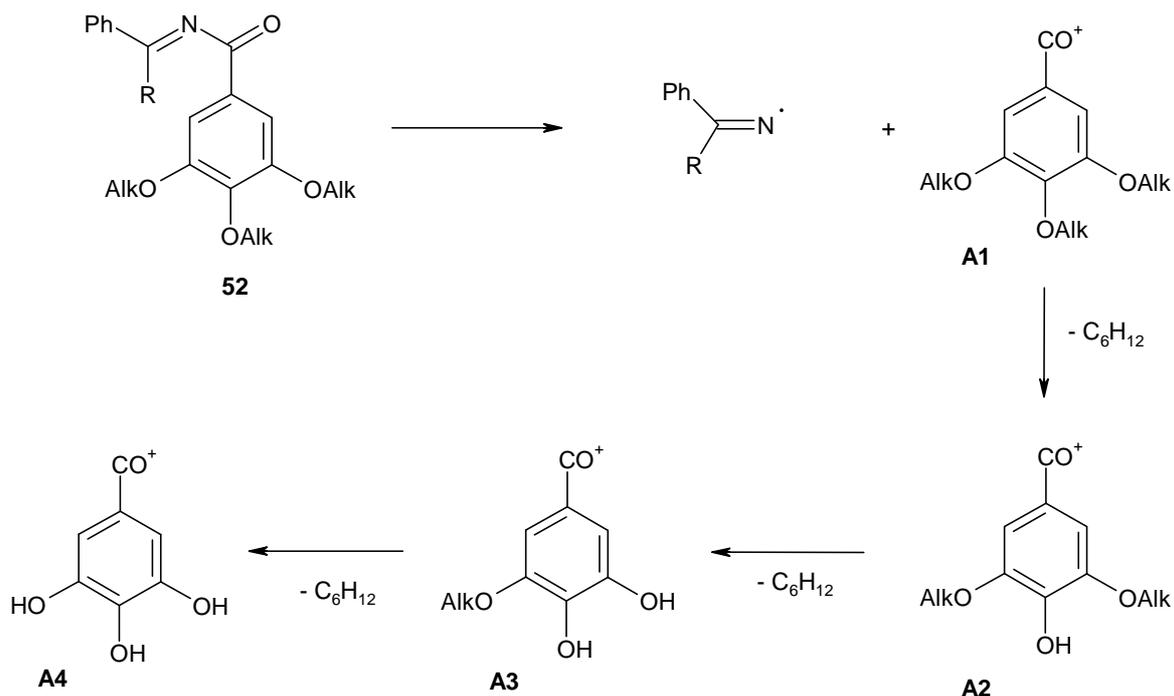
D.6.2.1 NMR-Spektroskopie von 52a und 52b

Die chemischen Verschiebungen der einzelnen funktionellen Gruppen in den ^1H NMR-Spektren erscheinen im für sie typischen Bereich. Das Signal für die CH-Gruppen des trialkoxy-substituierten Phenylrings findet sich als Singulett bei 7.11 (**52a**) bzw. 6.99 ppm (**52b**) wieder.

Auch die Signallagen in den ^{13}C NMR-Spektren erscheinen bei Werten, die typisch für diese Verbindungsklasse sind. Bei **52a** liegen die Signale der quartären Carbonyl- und Iminkohlenstoffatome gut getrennt bei 167.8 und 179.0 ppm, bei **52b** dicht zusammen bei 179.3 und 179.9 ppm. Die CH-Gruppen der Alkoxyaromaten absorbieren bei 108.0 bzw. 107.7 ppm.

D.6.2.2 Massenspektrometrie von 52a und 52b

Die Massenspektren der Oxazabutadiene **52a** und **52b** sind erstaunlich linienarm. Im Spektrum von **52b** sind es nur 8 Peaks, deren relative Intensität größer als 4 % ist. Das Zerfallsmuster lässt sich aus den wenigen Linien daher leicht ableiten und ist in Schema 7 dargestellt.


 Schema 7. Zerfallsmuster **52a** und **52b**.

In Tabelle 33 sind die entsprechenden Peaks und ihre relativen Intensitäten aufgeführt.

 Tabelle 33. Ausgewählte Peaks und Intensitäten der Massenspektren von **52a** und **52b**.

	M^+	A1	A2	A3	A4
52a	88	100	60	9	28
52b	42	100	31	5	18

Als weitere Bruchstücke ($\geq 4\%$) finden sich nur noch: $C_6H_{13}^+$ (je 4%), $C_4H_9^+$ (6 bzw. 8%) und $C_4H_7^+$ (je 5% rel. Intensität). Der Peak für die Ketiminiumionen ist sehr klein (1.5% bei **52a**) oder gar nicht vorhanden (bei **52b**).

D.7 Oligonitrile mit einer Azogruppe

D.7.1 Vorbemerkungen und Literaturübersicht

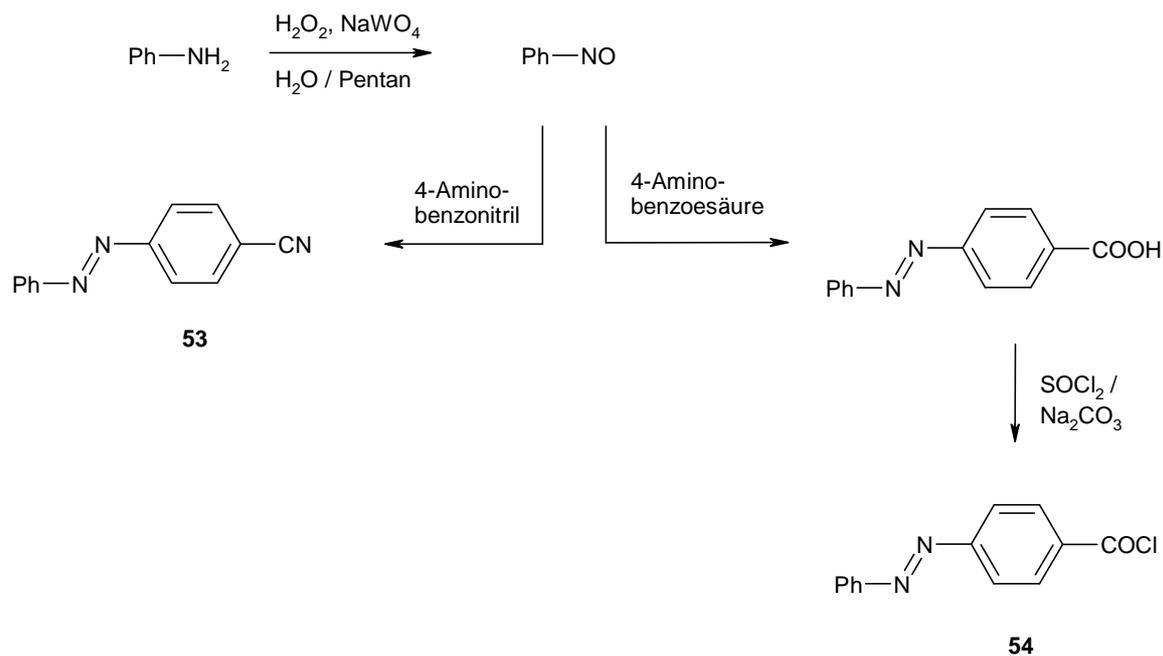
Verbindungen mit Azogruppen sind lange bekannt und haben vielfältige Verwendungen in Laboratorium und Industrie gefunden. Die aromatischen Azoderivate werden kommerziell vor allem als Farbstoffe für pflanzliche oder tierische Fasern verwendet, da durch Funktionalisierung die Verbindungen leicht an die verschiedenen Bedürfnisse angepasst werden können.^[74] Die Farbe oder Farbtiefe der Azoverbindungen wird durch Lösungsmittel (Solvatochromie^[75]), pH-Wert der Lösung (Säure-Base-Indikatoren) und anderen Faktoren (z.B. Metallionen) stark beeinflusst. Diese Eigenschaften machen die Azofarbstoffe u.a. für analytische Zwecke unentbehrlich.

Die Darstellung der aromatischen Azoverbindungen erfolgt meist nach zwei Methoden: Kupplung von Benzoldiazoniumsalzen mit aktivierten Aromaten (Aniline oder Phenolate, aber auch Grignardverbindungen^[76]) oder Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Anilinderivaten. Das zweite Verfahren ist universeller einsetzbar, da die Aminoverbindungen in großer Zahl verfügbar sind.

Die im Folgendem beschriebenen Systeme werden nach Konzepten dargestellt, die schon bei der Synthese von Verbindungen mit Alkoxyphenylresten erfolgreich sind:

- 1.) Kondensation von 4-Phenylazo-benzoylchlorid mit Amidinen und Iminen
- 2.) Ringöffnung von entsprechend substituierten Oxadiaziniumsalzen mit Nucleophilen.

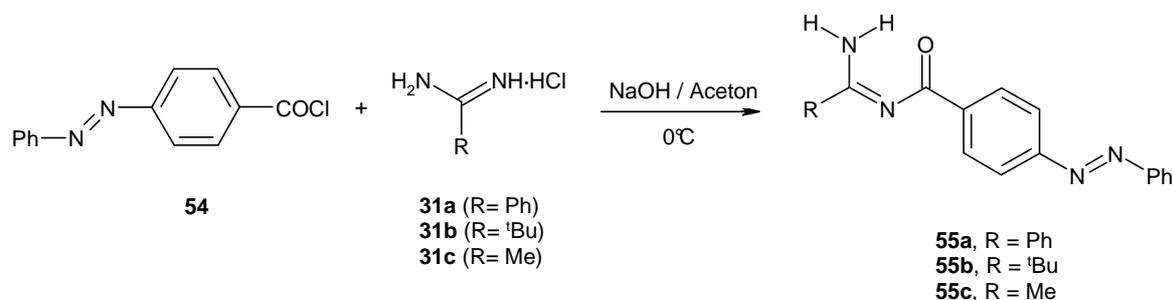
Die benötigten Edukte, 4-Phenylazo-benzoesäurechlorid **54** und 4-Phenylazo-benzonitril **53**, werden durch Kondensation von Nitrosobenzol mit 4-Amino-benzoesäure bzw. -benzonitril synthetisiert.^[77] Die Säure wird anschließend mit Thionylchlorid unter Zusatz von Natriumcarbonat chloriert.^[78] Nitrosobenzol wird durch Oxidation von Anilin mit Wasserstoffperoxid unter Natriumwolframat-Katalyse im Zweiphasensystem Pentan-Wasser erhalten.^[79]



Das Nitril **53** wird als braun-rote Nadeln (Ausbeute 49 %) und das Säurechlorid **54** als glänzende, kupferfarbene Plättchen (Ausbeute 62 %) isoliert.

D.7.2 N-Acyamidine mit einem Azobenzolrest

Durch Umsetzung von **54** mit Amidin-Hydrochloriden im Aceton/ NaOH -Gemisch bei 0°C erhält man die *N*-(4-Phenylazobenzoyl)-Amidine **55**. Die isolierten *N*-Acyamidine sind rote kristalline Feststoffe.



In Tabelle 34 sind die isolierten Ausbeuten und Schmelzpunkte zusammengefasst. Die Reinigung per Säulenchromatographie von **55a** und **55b** ist verhältnismäßig einfach, da die Zielmoleküle an der roten Farbe gut zu erkennen sind. **55c** ist analog den Alkoxyphenylderivaten sehr hydrolyseempfindlich und kann nicht säulenchromatographisch gereinigt werden, sondern nur durch Umkristallisation.

Tabelle 34. Substitutionsmuster, Ausbeuten und Schmelzpunkte *N*-Acylamidine **55**.

Verbindung	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]
55a	Ph	NH ₂	91	160 - 161
55b	tBu	NH ₂	52	128 - 129
55c	Me	NH ₂	45	126.5

D.7.2.1 Spektroskopie und -metrie der *N*-(4-Phenylazobenzoyl)-amidine

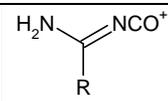
Die Azogruppe gehört zu den stark elektronenziehenden Substituenten, deren Stärke allerdings nicht an die *N*-Acylamidingruppe heranreicht. Dementsprechend finden sich in den ¹H NMR-Spektren die Signale der aromatischen Protonen *ortho* zur N₂-Einheit bei ~ 7.95 und die Signale *ortho* zur CO-Einheit bei ~ 8.4 - 8.5 ppm (das entspricht einem Inkrementwert von + 0.9 - 1.0 ppm) wieder. Der ungewöhnlich starke Effekt der *N*-Acylamidingruppe (zum Vergleich: NO₂ + 0.95, CONH₂ + 0.61 ppm), der auch bei den Alkoxyphenylderivaten auftritt, lässt auf eine erhebliche Störung des elektronischen Systems durch die Wasserstoffbrückenbindung schließen. Die Ausbildung einer H-Brücke wird durch die breiten ¹H NMR-Signale bei ~ 10.5 und ~ 6.4 ppm bzw. durch die NH-Absorptionen bei ~ 3330 und 3180 cm⁻¹ in den IR-Spektren belegt.

Die ¹³C NMR-Signale für die quartären Kohlenstoffatome der CO-Gruppe bzw. deren *ipso*-Kohlenstoffatome erscheinen bei etwa 180 und 140 ppm und sind damit mit den Signallagen des phenylsubstituierten Systems, dem *N*-Benzoyl-benzamidin identisch^[49] (bei Berücksichtigung der Azophenyleinheit). Ein zusätzlicher konjugativer Effekt der Azogruppe ist also nicht zu erkennen. Die Peaks für die Kohlenstoffatome der Imineinheiten liegen je

nach Rest zwischen 167 und 180 ppm und sind analog den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen.^[49] Auch die Verschiebungen der anderen Kohlenstoffatome liegen im typischen Bereich.

Die große Anzahl der Fragmente in den **Massenspektren** von **55** spiegelt die Zahl der funktionellen Gruppen in den Verbindungen wieder. Für fast jede mögliche α -Spaltung lässt sich ein passendes Bruchstück finden. Der Basispeak entspricht in allen Fällen dem Ph^+ -Ion. Tabelle 35 zeigt eine Auswahl von Fragmenten und deren relativen Intensitäten.

Tabelle 35. Ausgewählte Ionen der Massenspektren von **55**.

	M^+	$\text{M}^+ - \text{PhN}_2$	$\text{Ph-N}_2\text{-Ph-CO}^+$		PhN_2^+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$
55a	79	91	18	12	28	54
55b	20	27	26	5	22	45
55c	74	86	16	16	27	26

Ein weiterer Peak in den Spektren ist ein Kation der Masse $m/z = 152$ mit einer relativen Intensität von jeweils 10 %. Dies entspricht der Summenformel C_{12}H_8 bzw. $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$. Der Zerfallsprozeß, der zu diesem Ion führt, ist ein Charakteristikum der Massenspektren von Verbindungen vom allgemeinen Typ A-B-A', in denen A ein ungesättigtes System (Alkenyl, Alkynyl oder Aromat) und B ein kleines verbrückendes Molekül ist, z.B. N_2 , CO , S , CH_2 .^[80] Dem primären Schritt (Austritt der Brücke) schließt sich häufig als zweiter Schritt die Abspaltung von Protonen aus den ungesättigten Gruppen an, teilweise unter Umlagerung des Gerüsts. In den untersuchten Massenspektren fanden die Autoren Fragmente, die aus der Abspaltung von $\text{N}_2\text{H} / \text{N}_2\text{H}_2$, $\text{CH}_3 / \text{CH}_4$, etc. resultieren.^[80]

Die chromophore Azogruppe reagiert sehr empfindlich auf konjugative Einflüsse. Die Möglichkeit zur Konjugation ist in den *N*-(4-Phenylazo)-amidinen gegeben, da die Verbindungen nur aus ungesättigten Gruppen bestehen. Die Ausbildung eines Push-Pull-Systems ist eher unwahrscheinlich, da die Carbonylfunktion zwar elektronenziehend ist, sich aber auf der "Gegenseite" kein Elektronendonator befindet.

Die **UV-VIS-Spektren** (gemessen in Acetonitril) zeigen schwache Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 447$ nm, die dem $n\pi^*$ -Übergang der Azogruppe entsprechen. Verglichen mit dem Grundkörper und

anderen einfachen Azobenzolderivaten ist nur ein sehr kleiner Shift zu erkennen. Auch die Absorptionsmaxima der $\pi\pi^*$ -Übergänge bei 330 und 230 nm weichen nur wenig von den Werten der Vergleichsverbindungen^[81] ab. In Tabelle 36 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 36. UV-Absorptionen von **55** und Vergleichsverbindungen.

Verbindung	λ [nm] (ϵ)	λ [nm] (ϵ)	λ_{\max} [nm] (ϵ)
55a	225 (12992)	331 (31947)	447 (394)
55b	230 (10489)	329 (27164)	447 (342)
55c	229 (10233)	330 (29512)	446 (269)
trans-Azobenzol	230 (12900)	317 (17750)	440 (675)
4-Phenylazo-benzamid	230 (13000)	327 (22000)	445 (735)
4-Nitro-azobenzol	—	332 (24800)	455 (670)

D.7.3 1-Oxa-3-azabutadiene mit einem 4-Phenylazophenylrest

Die durch Kondensation von 4-Phenylazo-benzoylchlorid **54** mit Ketiminen erhaltenen 1-Oxa-3-azabutadiene **56a-c** sind wie die analogen *N*-Acylamidine rote Feststoffe. Substitutionsmuster, isolierte Ausbeuten und Schmelzpunkte sind in Tabelle 37 zusammengefasst.

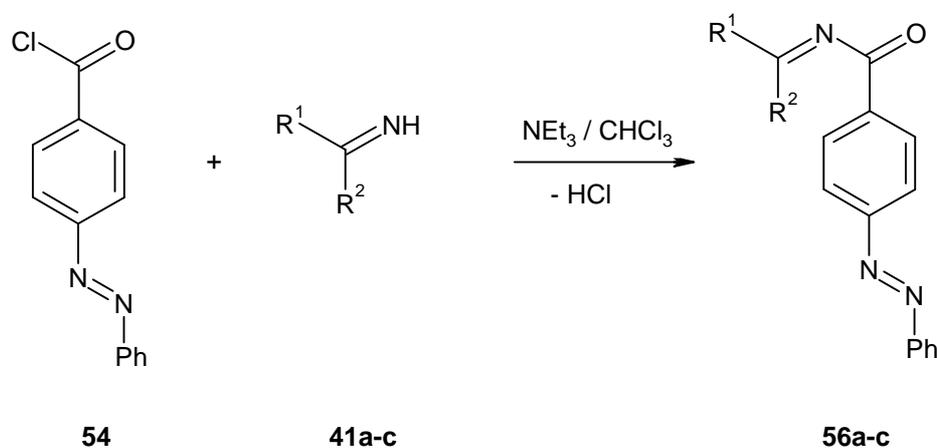


Tabelle 37. Substitutionsmuster **56**.

	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	Schmelzpunkt [°C]
56a	Ph	Ph	46	145.5
56b	Ph	^t Bu	87	155.5
56c	^t Bu	^t Bu	9	162.0

D.7.3.1 Spektroskopie und -metrie von **56**

Die ¹H NMR-Spektren von **56** weichen nur wenig von denen der Verbindungen ohne Azogruppe ab.^[6a] Auch die ¹³C NMR-Spektren zeigen keine Anomalien. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Verschiebung des Iminkohlenstoffatoms. Bei gleichen Resten findet sie sich bei ~170 ppm, bei unterschiedlichen Resten jedoch bei 179 ppm wieder. Bei den analogen Alkoxyphenylderivaten **43-c** ergeben sich ähnliche Werte. Der Unterschied von etwa 9 ppm ist genau so groß, wie der Unterschied der Inkrementwerte einer Phenyl- bzw. ^tButylgruppe für die ipso-Position an Aromaten.^[58]

Im Gegensatz zu den *N*-Acylamidinen **55** ist in den Massenspektren der 1-Oxa-3-azabutadiene **56** der Basispeak nicht mehr das Phenylkation, sondern das 4-Phenylazobenzoylfragment. Die Wasserstoffbrücke, die sich bei **55** nicht mehr ausbilden kann, führt also zu einer Änderung des massenspektrometrischen Zerfallsmuster. Insgesamt sind die Spektren von **56** linienärmer als die von **55**. Tabelle 38 zeigt eine Auswahl wichtiger Fragmente und deren relative Intensitäten.

Tabelle 38. Hauptionen und Intensitäten der Massenspektren von **56**.

	M ⁺	PhN ₂ PhCO ⁺	PhN ₂ ⁺	C ₆ H ₄ CO ⁺	Ph ⁺	C ₆ H ₄ C ₆ H ₄ ⁺
56a	30	100	12	19	25	5
56b	17	100	34	26	40	5
56c	3	100	6	12	15	3

Die **UV-Absorptionen** haben ähnliche Werte wie die *N*-Acylamidine **56**. Der schwache $n\pi^*$ -Übergang der Azogruppe findet sich bei etwa 450 nm und ein starker $\pi\pi^*$ -Übergang bei 327 nm. Die Werte für einen weiteren starken Übergang sind vom Substitutionsmuster abhängig. Während bei **56a** das Maximum bei 255 nm ist, liegt es bei **56b** und **c** bei etwa 230 nm. Der Ersatz einer oder beider Phenylgruppe(n) des Diphenylketimines durch ^tButylreste führt also zu einem Shift von +25 nm. Ein analoges Verhalten zeigen die entsprechenden Ketone. Während bei Benzophenon der starke $\pi\pi^*$ -Übergang bei 252 nm zu finden ist^[82], verschiebt sich die Bande im Spektrum von Pivalophenon nach 239 nm.^[83] Die Ursache liegt an den unterschiedlich starken sterischen Ansprüchen. Die Phenylringe im Benzophenon können sich so orientieren, dass eine Konjugation mit der Carbonylgruppe möglich ist. Im Pivalophenon drängt der ^tButylrest den Aromaten in eine fast perpendikuläre Stellung, so dass die Konjugation der π -Systeme des Phenylringes und der Carbonylgruppe mehr oder weniger unterdrückt wird.

Semiempirischen Berechnungen mit dem MOPAC93-Programmpaket bestätigen diese Vermutung (Tabelle 39). In den mit AM1 und PM3 optimierten Strukturen ist die Orientierung des Phenylringes in Verbindungen mit ^tButylrest deutlich verschieden zu den Derivaten mit zwei Aromaten am Iminkohlenstoff.

Bei den berechneten Strukturen von **56a** ist die Orientierung der beiden Phenylringe unterschiedlich, ein Aromat steht fast senkrecht zur C=N-Gruppe (AM1: 86°, PM3: 87°), während der andere Ring um etwa 45° geneigt ist (40 bzw. 49°).

Tabelle 39. Ausgewählte Diederwinkel von **56** und Vergleichsverbindungen.

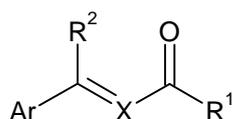
Verbindung*	Methode	Diederwinkel Ph-C=N [°]**	ΔH_f [kcal/mol]
Benzophenon	AM1	31 / 31	—
Pivalophenon	"	63	—
Benzophenon	PM3	45 / 45	—
Pivalophenon	"	82	—
56a	AM1	40 / 86	—
56a	PM3	49 / 87	—
56b-(Z)	AM1	69	105.9
56b-(E)	"	83	106.6
56b-(Z)	PM3	89	80.3
56b-(E)	"	84	81.4

* Index (Z) und (E) bei **56b** beziehen sich auf die Stereochemie der Imingruppe.

** Die Diederwinkel zwischen Phenyl und Imineinheit sind ohne Vorzeichen angegeben.

Ein Charakteristikum der 1-Oxa-3-azabutadiene und der längeren Derivate ist die Verdrillung der zentralen Oligonitrilkette. In Röntgenstrukturanalysen wurde für die Verdrillungswinkel Werte zwischen 60 und 90° gefunden. Eine Konsequenz dieser Verdrillung ist die praktisch nicht vorhandene Konjugation der π -Elektronen der Imin- und Carbonyleinheiten.

Die Arbeitsgruppe um *S. I. Stoyanov* untersuchte die UV-VIS-Spektren von einfachen *N*-Acyliminen, Azomethinen und Styrolen ($X = \text{CH}, \text{N}$; $\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}, \text{OEt}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}, \text{Me}$; $\text{Ar} =$



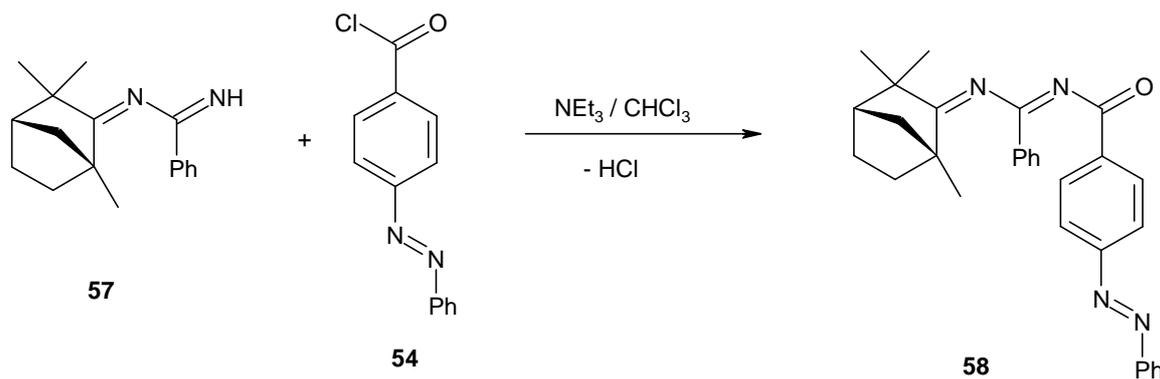
$\text{Ph}, \text{p-MeO-Ph}$).^[84] Dabei fanden die Autoren, dass das Gesamtsystem für $X = \text{CH}$ in zwei Teile ($\text{R}_1\text{C}=\text{O}$ und $\text{Ar}(\text{R}_2)\text{C}=\text{X}-\text{C}=\text{O}$) aufteilbar ist (die CO-Gruppe rechnet zu beiden Teilen), die nahezu unabhängig voneinander absorbieren. Die schwache Wechselwirkung zwischen den Fragmenten wird durch

den Ersatz CH durch N noch weiter abgeschwächt, vor allem auf Grund der Verdrillung.

Die UV-VIS-Spektren von **56a - c** bestätigen diese Theorie. So lassen sich die Spektren auch durch Überlagerung der Spektren von 4-Phenylazo-benzamid und 2,4,4-Triphenyl-1-oxa-3-azabutadien qualitativ reproduzieren.

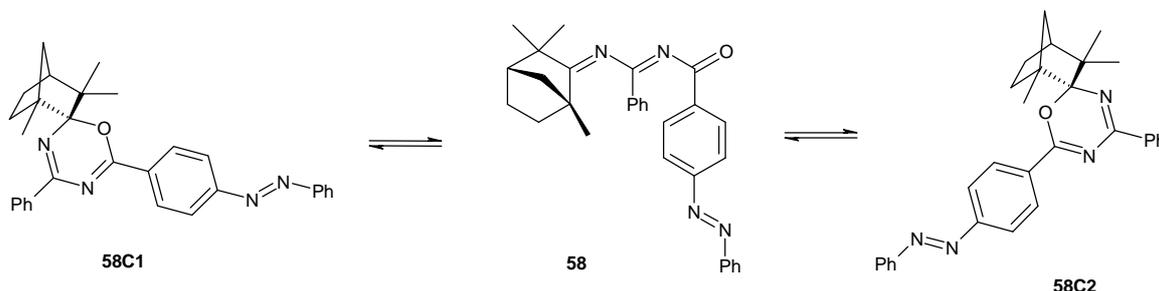
D.7.4 1-Oxa-3,5-diazahexatriene mit 4-Phenylazophenylresten

Zum Aufbau von 1-Oxa-3,5-diazahexatriene können mehrere Methoden in Betracht gezogen werden. Die Umsetzung von Oxadiaziniumsalzen mit Nucleophilen nach der Methode von *Fuks, Strebelle* und *Wenders*^[7] führt ebenso zu den Zielmolekülen, wie die Kondensation von azavinylogenen Iminen mit Säurechloriden. *Bondavalli, Bruno* und *Schenone* veröffentlichten einen Syntheseweg, der einen Zugang zu *N,N*-1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]-hept-2-yliden)-benzamidin **57** ermöglicht.^[68] Durch Reaktion mit Säurechloriden in Pyridin gelangten sie zu 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen.^[68] Analog dazu wird **57** mit **54** zu **58** umgesetzt.



58 kann mit 26% Ausbeute als roter Feststoff isoliert werden.

Bei der Analyse der ^1H NMR-Spektren zeigt es sich, dass **58** nicht als einheitliche Verbindung vorliegt. Im Raumtemperaturspektrum ist nur ein Teil der Signale gut ausgeprägt, der andere Teil ist als breite Bande zu erkennen. Der Grund dafür liegt in der Ring-Ketten-Isomerie, die bei 1-Oxa-3,5-diazaheptatrienen häufig anzutreffen ist.^[3]



Charakteristisch für eine cyclische Struktur sind bei Raumtemperatur breite aromatische *ortho*-Protonen-Signale mit einer Verschiebung größer als 8 ppm. Diese Verbreiterung deutet auf eine schnelle Isomerisierung hin. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Geschwindigkeit der Ringöffnungs- bzw. Ringschlußreaktion, sodass die Signale schärfer werden und ab einer bestimmten Temperatur die einzelnen Isomere unabhängig voneinander beobachtet werden können.^[3]

Aus Tieftemperatur-Messungen an **58** kann diese Temperatur zu -20°C abgeschätzt werden.

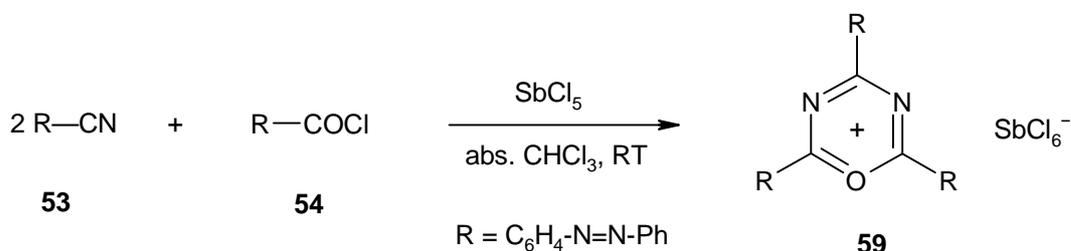
Im **Massenspektrum** von **58** findet sich das Molekülion bei $m/z = 462$ mit einer relativen Intensität von 14 %. Der Basispeak ist das 4-Phenylazobenzoylion mit einer Masse von $m/z = 209$. Das Vorhandensein einer Azobenzolgruppe wird durch die charakteristischen Ionen bei $m/z = 152$ ($C_6H_4-C_6H_4$, 7 %) und $m/z = 105$ (PhN_2 , 18 %) deutlich. Das Massenspektrum gibt auch Hinweise auf die Lage des Gleichgewichtes zwischen cyclischer und offenkettiger Struktur. *M. Buhmann* untersuchte im Rahmen seiner Dissertation strukturell analoge Verbindungen und fand bei den Zerfallsmustern u.a. das Fenchyliminiumion [$C_{10}H_{16}N^+$] ($m/z = 150$) mit einer Intensität von 8-14 %.^[3] Dieses Ion wird durch eine einfache α -Spaltung gebildet und ist charakteristisch für das offenkettige Tautomer, wie *O. Maier* in seiner Dissertation feststellte.^[69] Im Spektrum von **58** ist dieses Ion mit einer Intensität von nur 1.5 % vertreten. Das andere Fragment [$M^+ - C_{10}H_{16}N$] ist dagegen nicht zu erkennen. Dies deutet auf einen höheren Anteil des cyclischen Isomeres hin. In einer Röntgenstruktur ist ebenfalls nur das cyclische Isomer zu sehen (Kapitel E).

Insgesamt besitzt das 1-Oxa-3,5-diazahexatrien **58** eine relativ große Anzahl an funktionellen Gruppen und dementsprechend ist das Massenspektrum durch die Bruchstücke dieser Gruppen geprägt. Für fast jede denkbare α -Spaltung ist ein passendes Fragment bzw. dessen Folgeprodukt zu erkennen.

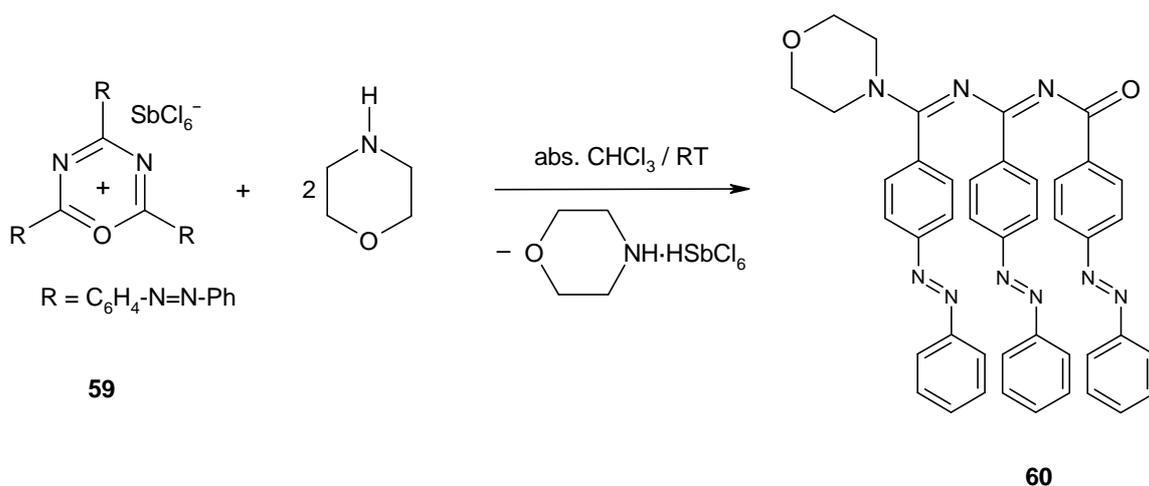
Die langwelligste Absorption im **UV-Spektrum** von **58** hat ein Maximum bei 448 nm ($\epsilon = 832$) und rührt vom $n\pi^*$ -Übergang der Azogruppe her. Die $\pi\pi^*$ -Übergänge der Azo- und Phenylfunktion finden sich als starke Banden bei 330 ($\epsilon = 30900$) und 235 nm ($\epsilon = 20420$) im Spektrum wieder. Verglichen mit den kürzeren Derivaten **56a - c** ergibt sich ein nur sehr geringer Einfluß der Oligonitrilkette auf das UV-Absorptionsverhalten einer Azobenzoleinheit.

Die **Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen** mit Nucleophilen führt ebenfalls zu 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen.^[7] Das benötigte heteroaromatische Salz wird aus 2 Äquivalenten Nitril und je 1 Äquivalent Säurechlorid und Lewisäure (z.B. $SnCl_4$, $SbCl_5$) hergestellt. Die Reaktion mit $SnCl_4$ wird üblicherweise ohne Lösungsmittel bei etwa 140°C durchgeführt.^[72] Da Antimonpentachlorid reaktiver ist, und als Nebenreaktion Chlorierung der Aromaten stattfinden kann, werden die Umsetzungen damit in einem inerten Lösungsmittel bei -40 bis +20°C unter Schutzgas vorgenommen.^[73]

Analog dazu wird 4-Phenylazo-benzonitril **53** mit 4-Phenylazo-benzoylchlorid **54** und SbCl_5 in abs. Chloroform bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Salz wird als schwarz-rote Kristallmasse isoliert.



In einer Folgereaktion wird **59** mit Morpholin in abs. Chloroform zum 1-Oxa-3,5-diazahexatrien **60** umgesetzt. Nach säulenchromatischer Reinigung kann **60** als roter Feststoff in 10 %-iger Ausbeute (Reinheit ~ 90 %) isoliert werden.



Das ^1H NMR-Spektrum des 1-Oxa-3,5-diazahexatriens **60** ist nur wenig aussagekräftig, da die insgesamt 27 aromatischen Protonen der drei Azobenzolgruppen häufig ähnliche räumliche Umgebungen haben und somit meist in Form überlagerter Multipletts zu finden sind. Einzig das Signal der Protonen in *ortho*-Stellung zur Carbonylfunktion bei 8.24 ppm ist relativ isoliert. Die Lagen der restlichen aromatischen Protonen zwischen 7.2 und 8.0 ppm weichen nur wenig von den typischen Werten der Azobenzolgruppe bzw. eines 1-Oxa-3,5-diazahexatriens ab. Die Protonen der Morpholingruppe erscheinen als breites Signal zwischen 3.3 und 3.9 ppm. Dies deutet auf eine schnelle Rotation hin, gemessen an der NMR-Zeitskala.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **60** finden sich die Signale der quartären Kohlenstoffatome der CO- bzw. CN-Gruppen bei 177.5 bzw. 162.2 und 160.4 ppm und sind damit fast identisch mit den Werten des phenylsubstituierten Derivates (CO: 179.0, CN: 162.8, 160.6 ppm).^[85] Die Verschiebungen der *ipso*-Kohlenstoffatome der Azogruppe liegen 152.3 und 154.3 ppm und weichen nur wenig von dem Wert für Azobenzol (152.5 ppm) ab. Für die restlichen Kohlenstoffatome finden sich Signale in dem für die jeweilige funktionelle Gruppe typischen Bereich. Einen Hinweis auf eine cyclische Struktur findet sich in den NMR-Spektren nicht.

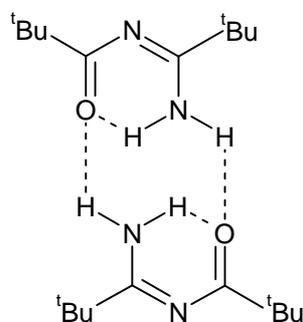
Das Massenspektrum von **60** zeigt eindeutig, dass es sich um ein 1-Oxa-3,5-diazahexatrien mit drei Azobenzolresten handelt. Der Molekülionenpeak bei $m/z = 709$ hat eine relative Intensität von 2 %. Die Fragmentierung von **60** verläuft über den sukzessiven Abbau der Oligonitrilkette und Spaltungen der Azobenzolfunktionen. Interessant sind die geringen Intensitäten der Spaltprodukte. Im Spektrum sind nur zwei Peaks zu sehen, deren Intensität 35% übersteigt: das Phenylkation als Basispeak und das 4-Phenylazo-benzoylkation (71 %). Das charakteristische Ion monosubstituierter Azobenzolderivate ist das Biphenylenkation $\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$ mit einer Masse von $m/z = 152$. Dieses Ion finden sich auch im Massenspektrum von **33** mit einer Intensität von 6 %. Der Schlüsselschritt bei der Bildung dieses Fragmentes ist die N_2 -Eliminierung.^[80]

E. Röntgenstrukturanalysen

E.1 Allgemeines und Literaturbeispiele

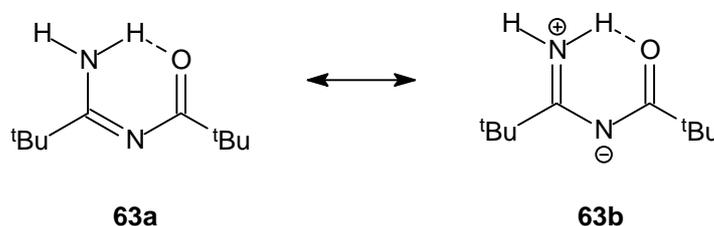
Die Röntgenstrukturanalyse bietet einen guten Einblick in die Strukturen kristalliner Festkörper, da die Koordinaten der Atome sehr genau bestimmbar sind und dynamische Prozesse, wie sie in Lösungen oder Gasphasen vorkommen können, nur eine untergeordnete Rolle spielen.

In einer Arbeit aus dem Jahre 1986 untersuchte die Gruppe um J. Hvoslef^[86] u.a. N-Pivaloyl-pivalamidin röntgenographisch. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen



System in der Raumgruppe $P2_1/a$ [$a = 11.603(6)$, $b = 17.277(11)$, $c = 12.103(8)$ Å, $\beta = 106.35(5)^\circ$]; die Elementarzelle enthält 2 unabhängige Moleküle, bei denen der $O=C-N=C-NH_2$ -Teil eine planare Geometrie einnimmt. Durch starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich eine Packung mit kettenförmiger Struktur aus. Bei der Betrachtung der Bindungslängen stellten die Autoren eine nicht erwartete Anomalie fest: die

CN-Bindungen des Amidinteils sind annähernd gleich lang und entsprechen einer 1.5-fach Bindung, während die Carbonylbindung mit 1.238 Å um etwa 0.03 Å verlängert ist und die CN-Einfachbindung mit 1.374 Å dem erwarteten Wert von 1.38 Å entspricht. Daraus folgerten die Autoren, dass sich die elektronischen Verhältnisse durch zwei mesomere Grenzstrukturen, eine neutrale **63a** und eine zwitterionische **63b**, beschreiben lassen:



Der Ersatz der primären Aminfunktion durch einen aromatischen oder aliphatischen Iminrest hat weitreichende Folgen auf die geometrischen Verhältnisse der Oligonitrile.^[37] Da die Systeme nicht mehr zur Ausbildung von H-Brücken in der Lage sind, werden die Wechselwirkungen der n - und π -Orbitale strukturbestimmend. Sie führen zu einer Verdrillung der Oligonitrilkette um etwa 70 bis 80°, die $\pi\pi$ -Wechselwirkungen spielen

dagegen nur eine untergeordnete Rolle. Die fehlende Konjugation der π -Elektronen führt außerdem zu einer Bindungslängenalternanz, d.h. die abwechselnde Folge von Einfach- und Doppelbindungen. Insgesamt ergibt sich für die längeren Derivate eine Helixstruktur.^[4a,b]

E.2 Mono- und dialkoxysubstituierte *N*-Acylamidine

Im Folgenden werden die Röntgenstrukturen von einigen *N*-Acylamidinen diskutiert. In Tabelle 40 sind die Verbindungen und deren Substitutionsmuster aufgeführt.

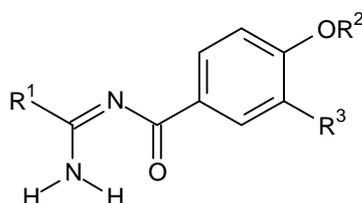


Tabelle 40. Verbindungsnummern und Substitutionsmuster der behandelten *N*-Acylamidine.

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
34b	Methyl	<i>n</i> -Hexyl	H
34c	Methyl	<i>n</i> -Octyl	H
33c	Butyl	<i>n</i> -Octyl	H
32d	Phenyl	<i>n</i> -Hexadecyl	H
50	Phenyl	<i>n</i> -Decyl	<i>n</i> -Decyloxy

Verbindung **34b** kristallisiert im orthorhombischen und die anderen im monoklinen Kristallsystem (Tabelle 41). Die Werte der β -Winkel weichen allerdings nur wenig von 90° ab, bis auf **32d**.

Tabelle 41. Kristallsystem und einige physikalische Daten der Elementarzellen.

Verbindung	Kristallsystem	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
34b	orthorhombisch	14.228(1)	22.277(1)	9.411(1)	—
34c	monoklin	8.170(1)	9.160(1)	22.462(1)	93.74(1)
33c	monoklin	10.159(2)	8.570(1)	23.878(5)	90.67(2)
32d	monoklin	44.009(3)	5.483(1)	23.630(2)	107.72(1)
50	monoklin	34.504(5)	9.707(1)	9.777(2)	93.08(1)

Zunächst soll auf die strukturellen Eigenschaften der einzelnen Moleküle eingegangen werden. Dabei ist Struktur der $\text{O}=\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{NH}_2$ -Einheit von besonderem Interesse, da sich mehrere Grenzstrukturen formulieren lassen. In Abbildung 32 sind einige denkbare Strukturen mit Wasserstoffbrückenbindungen gezeigt. Durch den Vergleich der erwarteten mit den röntgenographischen gefundenen Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel sollte eine entsprechende Zuordnung möglich sein.

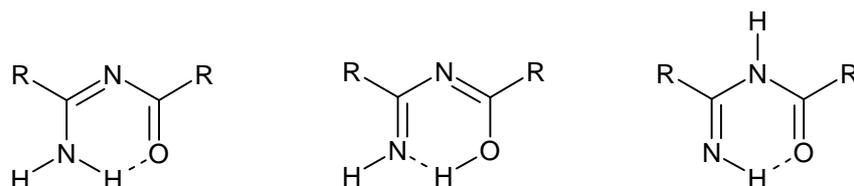
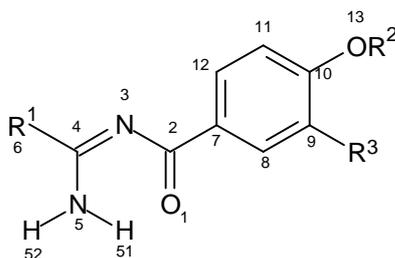


Abbildung 32. Einige denkbare Strukturen von *N*-Acylamidinen.

Bei der Diskussion der Röntgenstrukturen wird folgende Nummerierung verwendet.



In Tabelle 42 sind die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen aufgeführt. Für die typischen Längen werden folgende Werte [Å] verwendet:^[87] $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{O}$ 1.21, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{N}$ 1.38, $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{N}$ 1.28, $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}$ 1.43, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}$ 1.34, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ 1.48, $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 1.51, $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 1.53.

Tabelle 42. Ausgewählte Bindungslängen aus den Kristallstrukturen der *N*-Acylamidine [Å].

Verbindung	O1-C2	C2-N3	N3-C4	C4-N5
34b	1.242(2)	1.364(2)	1.323(2)	1.318(3)
34c	1.246(2)	1.366(2)	1.328(2)	1.316(2)
33c	1.251(2)	1.360(2)	1.317(2)	1.318(2)
32d	1.231(2)	1.384(2)	1.317(2)	1.323(2)
50	1.248(3)	1.359(3)	1.317(3)	1.331(3)

Die Werte für O1-C2 und C2-N3 entsprechen denen der typischen Längen, d.h. es handelt sich dabei um eine leicht verlängerte Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung bzw. eine Kohlenstoff-Stickstoff-Einfachbindung. Die Längen der N3-C4- und C4-N5-Bindungen hingegen weichen von den erwarteten Werten stark ab, sie liegen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung und sind annähernd gleich. Dieser Befund ist ein starkes Indiz für eine Delokalisierung der π -Elektronen. Allerdings findet diese Delokalisierung nur über die Atome N3-C4-N5 statt, die Carbonylgruppe ist daran nicht beteiligt. Die leichte Aufweitung der C=O-Bindung um 0.03-0.04 Å (entspricht ~ 20 % Einfachbindungscharakter) ist vermutlich auf die Ausbildung der H-Brücken zurückzuführen.

Die Werte der gefundenen Bindungswinkel liegen dagegen erwartungsgemäß bei 120°, es ist nur eine leichte Aufweitung des Amidgrundgerüsts zu erkennen (Tabelle 43).

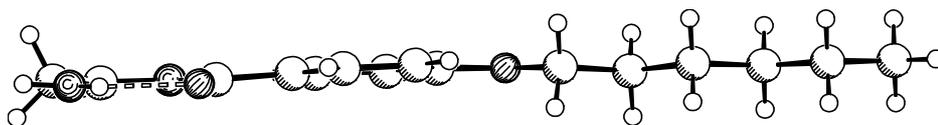
Tabelle 43. Ausgewählte Bindungswinkel aus den Kristallstrukturen der *N*-Acylamide [°].

Verbindung	O1-C2-N3	C2-N3-C4	N3-C4-N5	O1-C2-C7	N3-C4-C6
34b	125.9(2)	119.8(2)	126.0(2)	119.0(2)	117.4(2)
34c	125.9(1)	120.0(1)	126.5(2)	119.4(1)	117.2(1)
33c	126.0(2)	120.6(1)	125.0(2)	118.8(2)	117.4(1)
32d	125.5(1)	119.3(1)	126.0(1)	119.4(1)	116.8(1)
50	124.6(2)	120.5(2)	124.8(2)	119.6(2)	118.2(2)

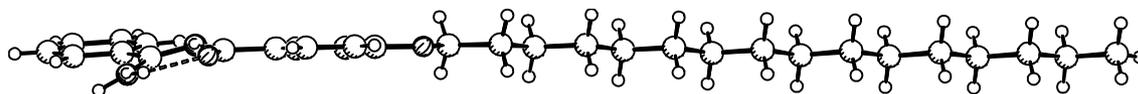
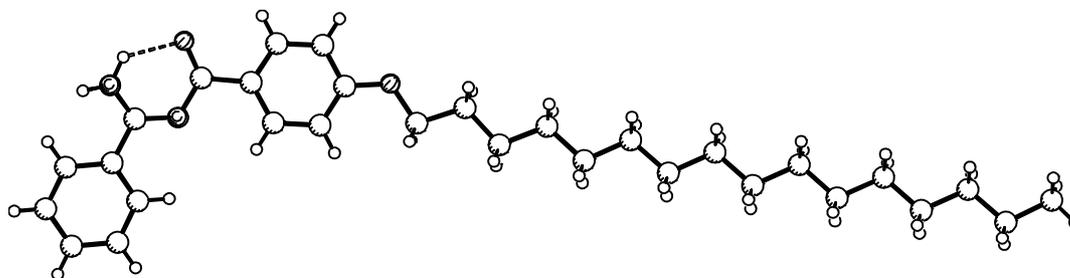
Bei Betrachtung der Diederwinkel (Tabelle 44.) ist die Abhängigkeit vom Substitutionsmuster sehr auffällig. Während die aliphatischen Amide eine planare Konformation des O=C-N=C-NH₂-Gerüsts bevorzugen, ist die Struktur bei den aromatischen Derivate leicht verzerrt. Die C2-N3-C4-N5-Einheit ist planar und die Carbonyl- bzw. Amingruppe um etwa 20 bzw. 10° aus der Ebene heraus gedreht.

Tabelle 44. Ausgewählte Diederwinkel aus den Kristallstrukturen der *N*-Acylamide [°].

Verbindung	O1-C2-N3-C4	C2-N3-C4-N5	N3-C4-N5-H51	C2-O1-H51-N5
34b	2.5(3)	-0.9(3)	-0.7	0.4
34c	-2.7(3)	-2.7(3)	1.8	-6.8
33c	-0.1(3)	3.2(3)	-1.7	4.4
32d	-17.3(2)	-1.3(2)	11.0	-3.0
50	-25.2(4)	-4.7(4)	7.8	-31.3

Abbildung 34. Seitenansicht von **34b**.

Die Phenylringe der Amidineinheiten bei **32d** und **50** sind um $13.4(2)$ bzw. $20.6(4)^\circ$ geneigt (Abbildung 35 und 36), dies dürfte auf sterische Effekte zurückzuführen sein (das Amin- und das ortho Proton haben so einen Abstand von 2.050 bzw. 2.094 \AA).

Abbildung 35. Seitenansicht von **32d**.Abbildung 36. **32d** von oben betrachtet.

Der zweite Substituent in **50** zeigt dagegen ein abweichendes Verhalten, hier ist die Alkylkette gewinkelt und um etwa 70° aus der Molekülebene herausgedreht. Abbildung 37 zeigt das Molekül von oben und Abbildung 38 von der Seite, wobei die Protonen zur besseren Lesbarkeit weggelassen wurde.

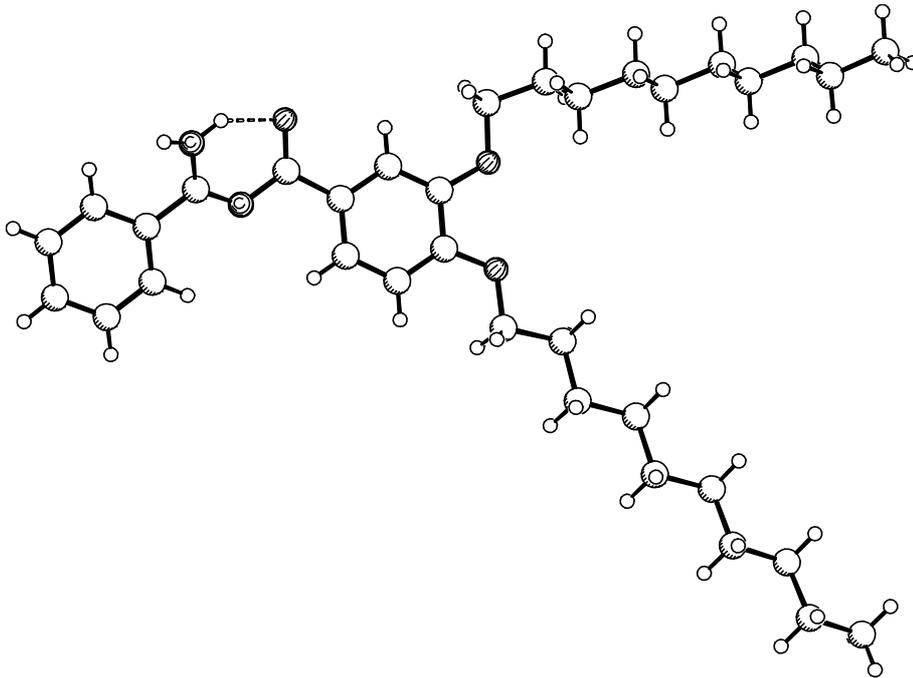


Abbildung 37. **50** von oben betrachtet.

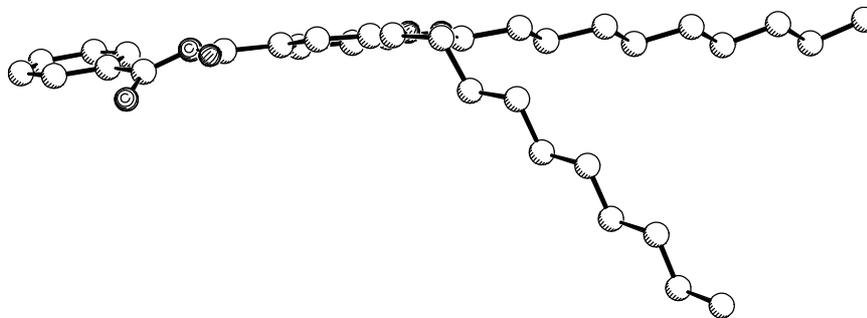
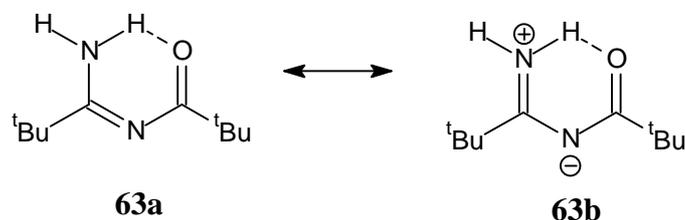


Abbildung 38. Seitenansicht von **50**.

Zusammenfassend kann über die Strukturen der Einzelmoleküle folgendes gesagt werden:

- die zentrale *N*-Acyl-amidineinheit bildet einen flachen sechsgliedrigen Ring
- es bildet sich eine starke Wasserstoffbrückenbindung aus
- es ergibt sich insgesamt eine ebene Molekülgestalt.

Die gefundenen strukturellen Parameter sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hvoslef.^[86] Die elektronische Struktur lässt sich am besten mit den beiden mesomeren Grenzstrukturen beschreiben, das Verhältnis liegt bei ~ 50:50.



Neben der Untersuchung der Bindungsverhältnisse und Strukturen der einzelnen Moleküle ist die räumliche Verknüpfung von Interesse, besonders im Hinblick auf weitere H-Brücken. Vergleicht man die Raumstruktur der Verbindungen, so lassen sie sich in 2 Typen unterteilen:

Typ I: Es findet nur Dimerbildung statt.

Typ II: Die Moleküle sind über polymere Wasserstoffbrücken verknüpft.

Zu Typ I gehört nur Verbindung **32d**. Das Wasserstoffatom H51 bildet sowohl mit dem Sauerstoffatom O1 des selben Moleküls als auch mit dem Sauerstoffatom O1' eines weiteren Moleküls eine Bindung (Längen: 1.918 und 2.220 Å). Das andere Aminproton ist nicht an weiteren Wasserstoffbrücken beteiligt, ist aber vom ortho-Proton des Phenylringes nur 2.050 Å entfernt (der Abstand ist deutlich geringer als der zweifache van der Waals-Radius).

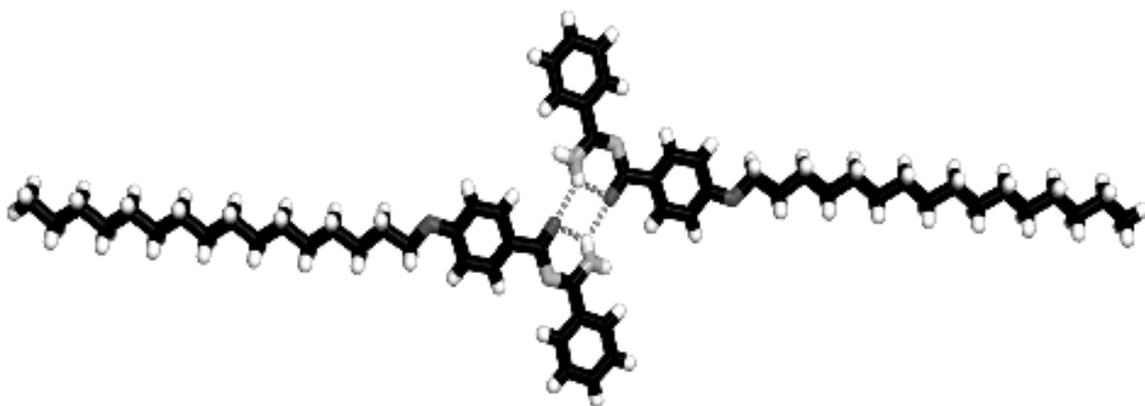
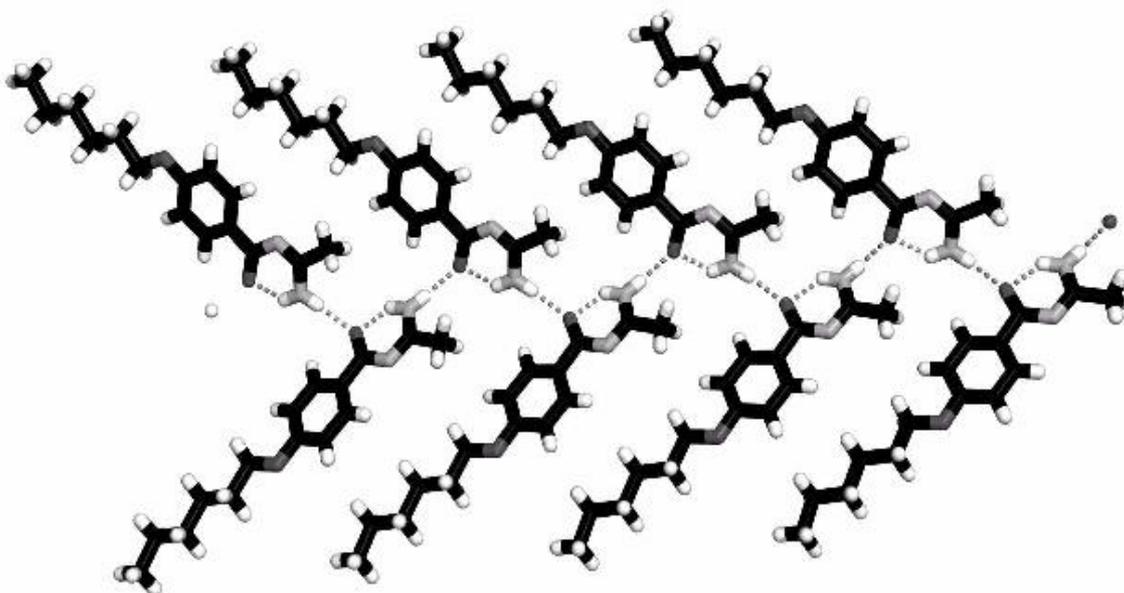


Abbildung 39. Verbindung **32d** von oben betrachtet.

Abbildung 40. Verbindung **32d** seitlich betrachtet.

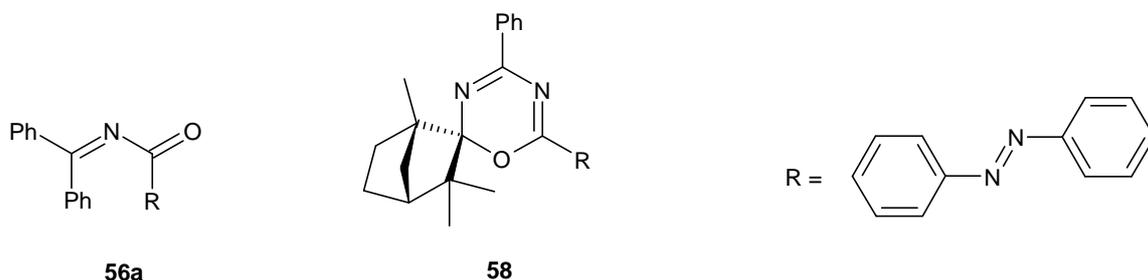
Verbindungen des Typs II sind dadurch gekennzeichnet, dass beide Wasserstoffatome der Aminfunktion H-Brücken ausbilden; eine inter- und eine intramolekulare. Dadurch ergibt sich eine Kettenstruktur der Moleküle, wie sie in Abbildung 41 und 42 am Beispiel von **34b** zu sehen ist.

Abbildung 41. Verbindung **34b** von oben betrachtet.Abbildung 42. Verbindung **34b** von der Seite betrachtet.

Bei der Betrachtung der weiteren Packung fällt auf, dass sich die polaren (Amidin-) und die unpolaren (Alkyl/Phenyl) Molekülteile zusammenlagern und dass sich eine Schicht- bzw. Zickzackstruktur ausbildet, je nach Blickrichtung. Die Packung ist allerdings von Substituent zu Substituent unterschiedlich, selbst bei den beiden Acetamidinverbindungen **34b** und **34c** ergeben sich abweichende Muster, obwohl sie sich nur durch die Länge der Alkylkette voneinander unterscheiden.

E.3 4-Phenylazophenylsubstituierte Oligonitrile

Von den 4-phenylazophenylsubstituierten Oligonitrilen konnte in zwei Fällen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.



Beide Verbindungen sind rot und kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit den Raumgruppen $P\bar{1}$ bzw. $P1$, wobei die Elementarzelle von **58** vier unabhängige, nahezu identische Moleküle enthält. Die röntgenographisch bestimmten Abmessungen der Elementarzellen sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46. Abmessungen der Elementarzellen von **56a** und **58**.

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
56a	8.942(1)	9.082(1)	14.783(1)	74.96(1)	82.97(1)	61.85(1)
58	11.829(2)	14.281(3)	16.451(3)	96.36(2)	109.60(2)	102.19(2)

Zunächst sei **56a** besprochen. Von besonderem Interesse sind hierbei die strukturellen Parameter der Oligonitrilkette O1-C2-N3-C4 und der Azogruppe, siehe Tabelle 47.

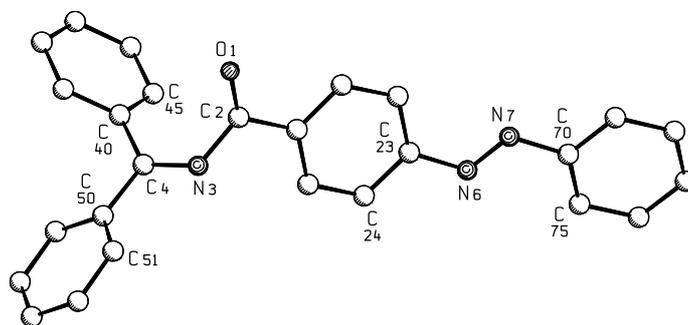
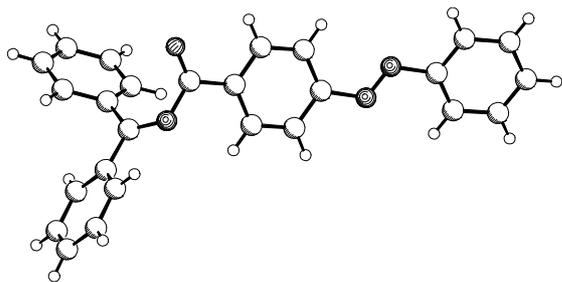
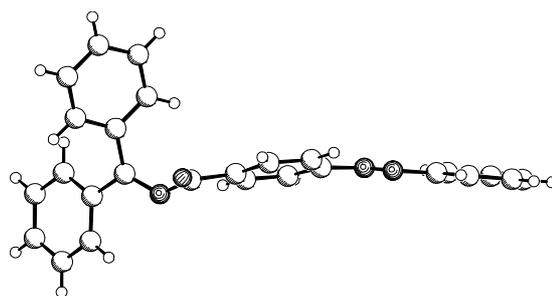


Tabelle 47. Ausgewählte Daten aus der Röntgenstruktur von **56a**.

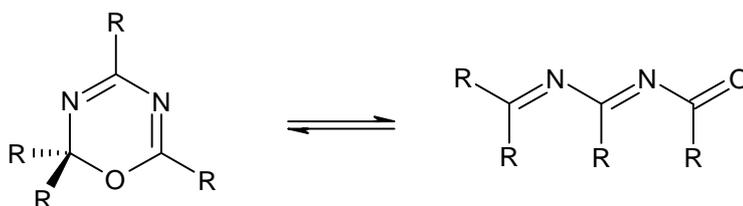
Abstand [Å]		Winkel [°]		Diederwinkel [°]	
O1-C2	1.214(2)	O1-C2-N3	121.97(18)	O1-C2-N3-C4	66.12
C2-N3	1.395(2)	C2-N3-C4	124.53(16)	C2-N3-C4-C40	11.27
N3-C4	1.285(2)	N3-C4-C40	123.07(17)	C2-N3-C4-C50	-170.41
C4-C40	1.496(2)	N3-C4-C50	118.01(16)	N3-C4-C40-C45	46.01
C4-C50	1.478(3)	O1-C2-C7	122.17(17)	N3-C4-C50-C51	24.40
C2-C20	1.492(3)	C23-N6-N7	113.14(19)	C24-C23-N6-N7	-163.40
C23-N6	1.438(3)	N6-N7-C70	114.68(19)	C23-N6-N7-C70	177.58
N6-N7	1.238(3)			N6-N7-C70-C75	-0.45
N7-C70	1.431(3)				

Beim Blick auf die Bindungslängen fällt sofort deren Alternanz auf, es liegen getrennte Einfach- und Doppelbindungen vor, deren Längen im typischen Bereich liegen. Ein weiteres typisches Kennzeichen für Oligonitrile^[3] findet sich auch hier wieder: die O1-C2-N3-C4-Kette ist verdrillt, bei **56a** um 66°. Die Bindungslängenalternanz und die Verdrillung sind starke Hinweise auf eine Dominanz der $n\pi$ -Wechselwirkungen gegenüber der $\pi\pi$ -Wechselwirkungen des elektronischen Systems.

Der Azoteil des Moleküls weist ebenfalls eine typische Struktur auf, die beide Phenylringe und die N₂-Gruppe sind fast planar angeordnet (die beide aromatischen Ringe sind um ~20° gegeneinander geneigt). Die Abbildungen 43 und 44 zeigen **56a** von oben und von der Seite gesehen.

Abbildung 43. **56a** von oben betrachtet.Abbildung 44. Seitenansicht von **56a**.

Bei **58** handelt es sich um ein Fenchylderivat eines 1-Oxa-3,5-diazahexatriens. Die Verbindung liegt hier in der tautomeren Ringform vor, einer häufigen Form bei 1-Oxa-3,5-diaza-hexatrienen^[3].



Für die Diskussion von **58** wird folgende Nummerierung verwendet:

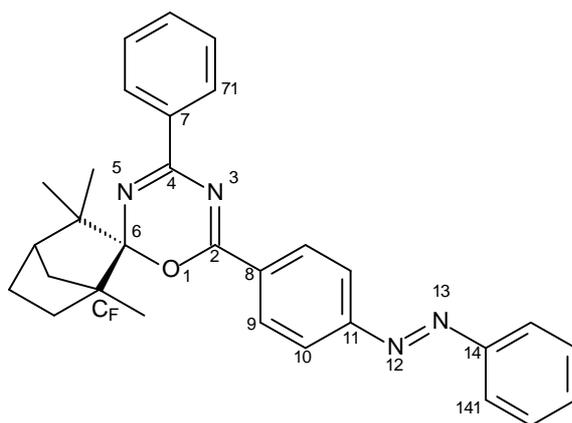
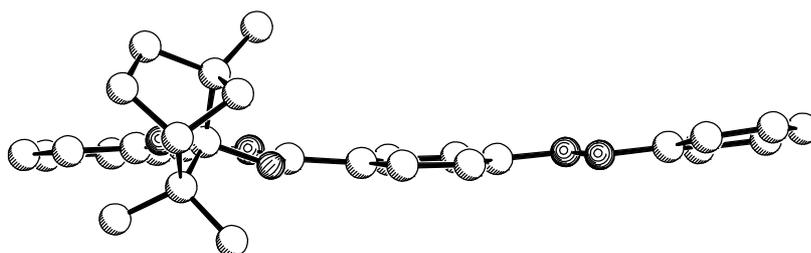
**58**

Tabelle 48. Ausgewählte Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel von **58**.

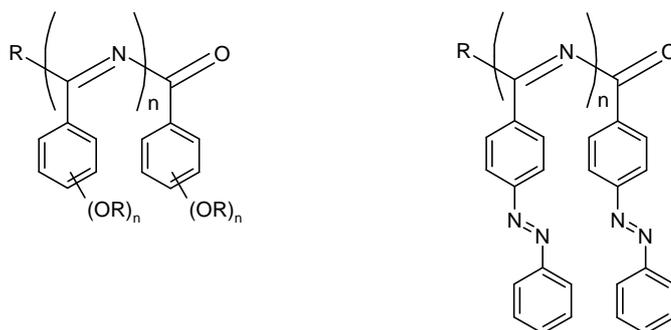
Abstand [Å]		Winkel [°]		Diederwinkel [°]	
O1-C2	1.332(4)	O1-C2-N3	126.2(4)	O1-C2-N3-C4	1.51
C2-N3	1.279(5)	C2-N3-C4	113.9(3)	C2-N3-C4-N5	11.43
N3-C4	1.396(5)	N3-C4-N5	126.4(4)	N3-C4-N5-C6	-4.10
C4-N5	1.275(5)	C4-N5-C6	119.8(3)	C4-N5-C6-O1	-13.33
N5-C6	1.436(5)	N3-C4-C7	118.3(4)	N5-C6-O1-C2	24.18
C6-O1	1.486(5)	O1-C2-C8	112.0(3)	O1-C2-C8-C9	-7.27
C4-C7	1.493(5)	C10-C11-N12	116.1(3)	N3-C4-C7-C71	-3.53
C2-C8	1.489(5)	C11-N12-N13	113.7(3)	C10-C11-N12-N13	3.38
C11-N12	1.423(5)	N12-N13-C14	114.7(4)	C11-N12-N13-C14	-178.72
N12-N13	1.234(5)	N13-C14-C141	125.1(4)	N12-N13-C14-C141	-12.18
N13-C14	1.422(6)			C4-C5-C6-CF	106.70

Der zentrale Oxadiazinring von **58** liegt wie das offenkettige Oligonitril **56a** in nichtkonjugierter Form vor, d.h. die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen entsprechen Doppel- und Einfachbindungen. Abbildung 45 zeigt **58**, bis auf die Fenchylgruppe ist das Molekül relativ eben. Die Abweichungen betragen nur 1 bis 11°. Für den zentralen Oxadiazinring ergibt sich eine leicht gewellte Struktur. Die Azobenzoleinheit ist ebenfalls nahezu planar, die beiden Phenylringe sind um ca. 8° gegeneinander geneigt. Die Fenchylgruppe schließlich ist fast senkrecht zum Oxadiazinring angeordnet, der Diederwinkel beträgt 107°.

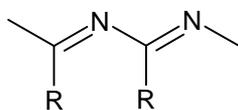
Abbildung 45. Röntgenstruktur von **58**.

F. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Untersuchungen zur Synthese und Struktur funktionalisierter Oligonitrile. Die Synthesekonzepte aus früheren Arbeiten^[3,6,7,49] können erfolgreich auf die Darstellung von Verbindungen mit Alkoxyphenyl- und Azobenzolresten übertragen werden. Diese Substitutionsmuster tragen das Potenzial neuartiger flüssigkristalliner Materialien bzw. ungewöhnlicher Farbstoffe in sich.

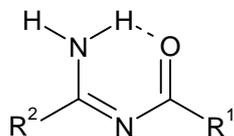


Die intramolekularen Wechselwirkungen in mesogenen Phasen sind vielfältiger Natur: *van der Waals*-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatischen Interaktionen, Dispersionskräfte, usw. Eine zufriedenstellende quantenmechanische Beschreibung von Systemen, in denen die Moleküle hauptsächlich durch schwache Dispersionswechselwirkungen (z.B. Methan, Ethylen) zusammengehalten werden, erfordert auf *ab initio*-Niveau den Einsatz von MP2-Methoden und damit sehr viel Rechenzeit.^[46] Die Berechnungen mit semiempirischen Methoden lassen sich an größeren Systemen in kurzer Zeit durchführen. Das Potenzial dieser Methoden bezüglich Dispersionskräfte wird anhand eines Modellsystems untersucht. Zu diesem Zweck werden die energetischen Verhältnisse bei der Rotation von 2,4-disubstituierten 1,3-Diazabutadienen um die zentrale CN-Einfachbindung untersucht. Als Rest R werden Alkylketten und Alkoxyphenylgruppen mit Kettenlängen von 6 bis 24 CH₂-Gruppen eingesetzt. Die Berechnungen mit AM1^[9] und PM3^[10] zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse. Während bei AM1 keine Wechselwirkungen der Alkylketten



festzustellen sind, bricht die Energie bei den PM3-Kalkulationen bei einem Diederwinkel von etwa 140° ein. Der Abfall der Energie ist abhängig von Kettenlänge und ist um so größer, je länger die Alkylkette ist.

Die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen unterscheiden sich beträchtlich voneinander. Die einzelnen Moleküle der *N*-Acylamide bilden starke intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus, sodass die zentrale Kette als sechsgliedriger Ring vorliegt. Dies wird durch die ^1H NMR- und IR-Spektren eindeutig belegt. In Röntgenstrukturanalysen findet sich dieser Ring ebenfalls wieder, darüber hinaus ist darin die räumliche Verknüpfung der Moleküle zu erkennen. In den meisten Fällen sind die Moleküle über H-Brücken zwischen Aminprotonen und Sauerstoffatome zu langen, planaren Strukturen verknüpft, unabhängig von der Anzahl der Alkoxyreste (Abbildung 46).



H-Brücken zwischen Aminprotonen und Sauerstoffatome zu langen, planaren Strukturen verknüpft, unabhängig von der Anzahl der Alkoxyreste (Abbildung 46).

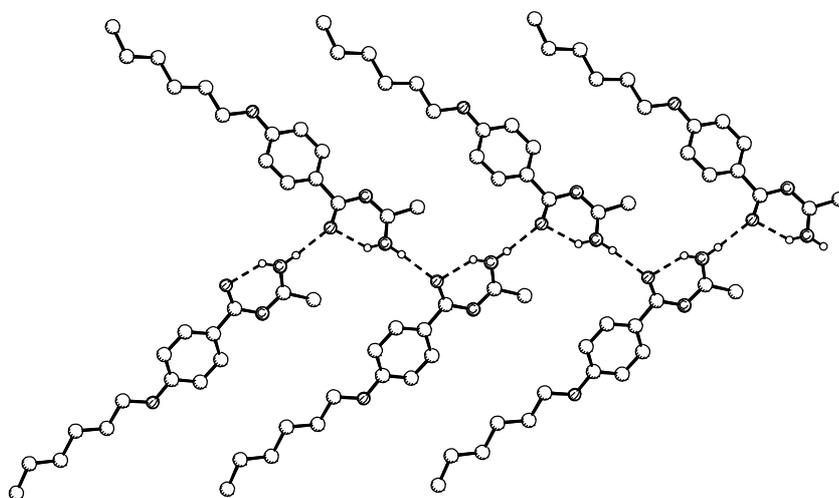


Abbildung 46. Ausschnitt aus der Röntgenstruktur des *N*-Acylamidins **34b**.

In einem Fall (**32d**) bilden sich "nur" Dimere (Abbildung 47). Da freie Aminprotonen vorliegen, unterscheiden sich die Frequenzen der NH-Valenzschwingungen von **32d** von den Verbindungen mit polymeren Wasserstoffbrücken stark voneinander, was in den IR-Spektren deutlich wird.

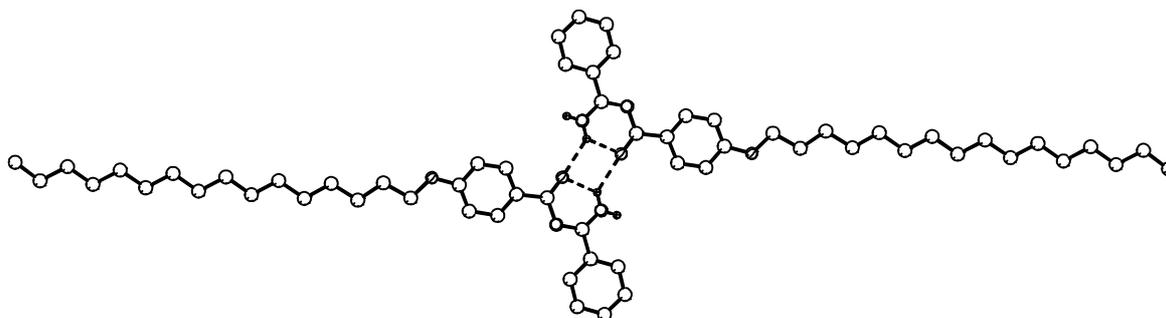
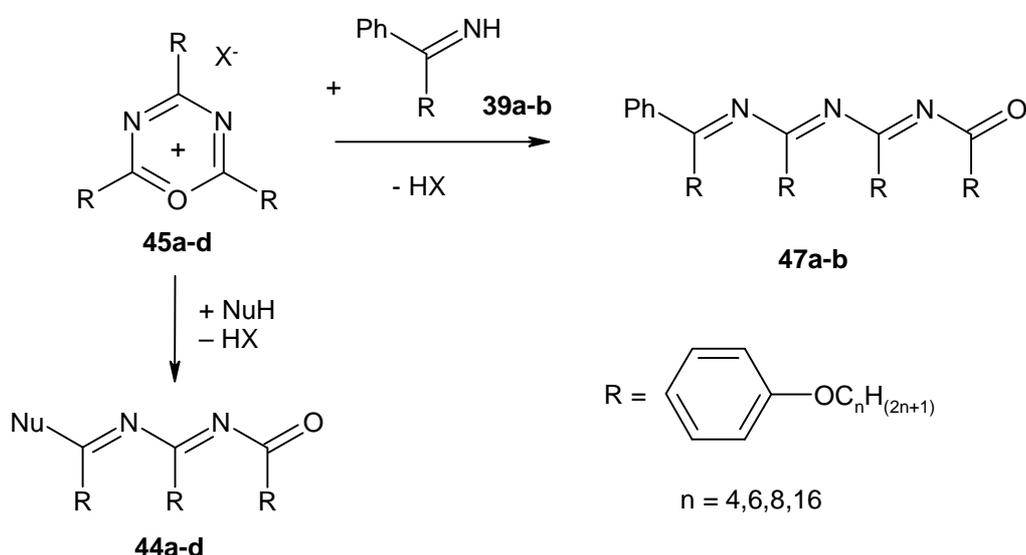


Abbildung 47. Ausschnitt aus der Röntgenstruktur des *N*-Acylamidins **32d**.

Im Gegensatz zu den *N*-Acylamidinen können die 1-Oxa-3-azabutadiene **43** keine H-Brücken ausbilden. Die NMR-Spektren unterscheiden sich nur wenig von denen aus früheren Untersuchungen. Die Zuordnung der Signale bereitet aufgrund der besonderen elektronischen Eigenschaften der Alkoxyfunktion (einerseits hohe Elektronegativität und andererseits freie Elektronenpaare) kaum Schwierigkeiten, die NMR-Shifts lassen sich mit Hilfe eines Inkrementsystems relativ genau berechnen. Die Ausbildung eines push-pull-Systems (Alkoxyreste als Donor und Imin- bzw. Carbonyleinheiten als Akzeptor) ist nicht zu erkennen; vielmehr verhalten sich die Substituenten bezüglich der NMR-Verschiebungen additiv.

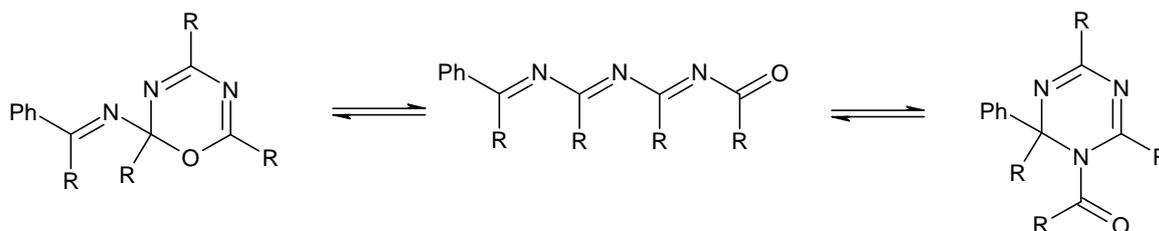
Die spektroskopischen Untersuchungen deuten auf eine verdrehte Struktur hin, ein Charakteristikum der Oligonitrile. Die Verdrehung resultiert aus der Überlagerung der $\pi\pi$ - und der $n\pi$ -Wechselwirkungen und ist ein Kompromis aus beiden (mit Dominanz der $n\pi$ -Interaktionen).

Die Synthese längerer Oligonitrile gelingt durch Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen mit Nucleophilen. Als Nucleophile werden sek. Amine, Alkohole und Imine eingesetzt.



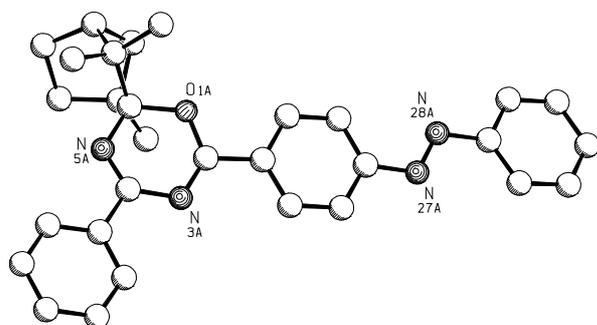
Die Spektren der Verbindungen **44** und **47** ähneln denen aus früheren Untersuchungen.^[3] Auch hier hat die Einführung von Alkoxyresten keinen erkennbaren Einfluß auf die strukturellen Verhältnisse.

Bei den 1-Oxa-3,5,7-triazaoctatetraenen **47** ist eine Ring-Ketten-Tautomerie der zentralen Oligonitrilktte zu erkennen.



Leider zeigen die untersuchten Verbindungen keine flüssigkristalline Eigenschaften, obwohl das Potenzial vorhanden ist.

In einem zweiten Teil werden Oligonitrile untersucht, die Azobenzolreste tragen. Die Synthesen verlaufen analog zu den Verbindungen mit Alkoxyphenylsubstituenten durch Kondensation von 4-Phenylazo-benzoesäurechlorid mit Amidinen und Iminen bzw. durch Ringöffnung eines dreifach azobenzolsubstituierten Oxadiaziniumsalzes mit Morpholin. Die dargestellten Systeme (*N*-Acylamidine **55**, 1-Oxa-3-azabutadiene **56** und 1-Oxa-3,5-diazahexatriene **58,60**) fallen als rote Feststoffe an. Die spektroskopischen Befunde stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen, d.h. die Azogruppe übt nur wenig Einfluß auf die Struktur aus. Die UV-VIS-Spektren dieser neuartigen, farbigen Moleküle ähneln dem von 4-Azophenyl-benzamid und die interessanten Absorptionen sind nahezu unabhängig vom Verbindungstyp. Im Falle von **60** ist in den NMR-Spektren die typische



Ring-Ketten-Tautomerie zu erkennen. Im Festkörper liegt bevorzugt ein ringförmiges Isomer vor.

Abbildung 48. Ausschnitt aus der Röntgenstruktur von **60**.

G. Experimenteller Teil

G.1 Allgemeine Verfahren

Infrarotspektroskopie (IR)

Spektrometer PE 298 der Firma Perkin Elmer. Die Vermessung der Proben erfolgt in Form von Kaliumbromidpreßlingen oder als Film zwischen Natriumchloridplatten. Die IR-Absorptionsbanden werden durch ungefähre Intensitätsangaben gekennzeichnet (s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, sh = Schulter).

^1H NMR-Spektroskopie (^1H NMR)

Spektrometer WM 300 (300 MHz) und AMX 400 (400 MHz) der Firma Bruker sowie Varian Unity Plus (600 MHz) der Firma Varian. Als interner Standard dient Tetramethylsilan oder das jeweilige Lösungsmittel.

^{13}C NMR-Spektroskopie (^{13}C NMR)

Spektrometer WM 300 (75 MHz) und AMX 400 (100 MHz) der Firma Bruker sowie Varian Unity Plus (150 MHz) der Firma Varian. Als interner Standard dient das jeweilige Lösungsmittel. Die Multiplizitäten der ^{13}C NMR-Signale wurden mit Hilfe des DEPT-Verfahrens ermittelt.

Massenspektrometrie (MS)

- Elektrische Ionisation (MS-IE): Spektrometer MAT C 312 der Firma Finnigan (Ionisationsspannung 70 eV).
- Elektrospray-Ionisation (MS-ESI): Quadropolmassenspektrometer Quattro LC-Z der Firma Micromass.

Elementaranalysen (CHN)

Analysenautomat: CHN-Rapid der Firma Heraeus, VarioEL III der Firma Elementar Analysensysteme.

Ultraviolett-spektroskopie (UV)

UV/VIS-Spektrometer: Cary 1 Bio der Firma Varian (Quarzküvetten, Schichtdicke 1 cm).

Schmelzpunkte (Fp.)

Die Schmelzpunkte werden an einem Thermopan-Heiztisch-Mikroskop der Firma Reichert gemessen. Die Werte sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatografie (DC)

Für die Dünnschichtchromatografie werden die Fertigfolien der Firma Merck verwendet (Kieselgel 60, Schichtdicke 0.2 mm). Die Detektion der Substanzen erfolgt mit einer UV-Lampe (Wellenlänge 254 bzw. 366 nm).

Säulenchromatografie

Zum Einsatz kommt Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063-0.200 mm).

Röntgenstrukturanalysen (X-Ray)

Die Einkristalle werden auf einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius vermessen. Die Strukturen werden mit den Programmen SHELXS-86^[88], SHELXL-93^[89] und SHELX-97^[90] gelöst.

Quantenmechanische Berechnungen

Semiempirische AM1^[9] und PM3^[10]-Berechnungen werden mit MOPAC-93^[28] durchgeführt.

Lösungsmittel werden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet.

Die **Trocknung der Lösungsmittel** nach Extraktion von wässrigen Phasen erfolgt über wasserfreiem Magnesiumsulfat. Es wird ausschließlich vollentmineralisiertes Wasser verwendet.

Die **Umsetzungen luftempfindlicher Substanzen** werden unter Argon in Schlenkkolben durchgeführt.

Aus Gründen der **Übersichtlichkeit** werden einigen Verbindungen abweichend von der IUPAC-Nomenklatur benannt bzw. eine abweichende Nummerierung verwendet.

G.2 4-Alkoxyphenyl-substituierte Oligonitrile

G.2.1 4-Alkoxybenzoesäureethylester

Allgemeine Arbeitsvorschrift:^[55]

4-Hydroxybenzoesäureethylester (0.10 mol) wird in einer frisch hergestellten Natriumethanolat-Lösung (0.10 mol Na und 150 mL abs. EtOH) gelöst (10-20 min). Anschließend wird das Alkylbromid (0.10 mol) zugegeben und die Lösung 14-16 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Ethanol am Rotationsverdampfer möglichst vollständig entfernt, der Rückstand mit 100 mL 1N Natronlauge aufgenommen und 3 mal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum (10^{-2} - 10^{-3} mbar) fraktioniert.

G.2.1.1 4-*n*-Butyloxybenzoesäureethylester

Ansatz: 2.03 g (88.5 mmol) Natrium, 14.70 g (88.5 mmol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester, 12.1 g (88.5 mmol, 9.50 mL) *n*-Butylbromid.

Siedepunkt: 120-125 °C/ 0.016 mbar (Lit.^[55]: 196-197.5 °C/ 31 mm).

Ausbeute: 13.4 g (68 %, Lit.^[55]: 77 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 ppm (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.37 (t, ³J = 7.2 Hz, 3 H, OCH₂-CH₃), 1.42-1.56 (m, 2 H, CH₂), 1.71-1.83 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, Ar-OCH₂), 4.33 (q, ³J = 7.2 Hz, 2 H, CO-OCH₂), 6.89 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.98 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 ppm, 14.3 (CH₃), 19.1, 31.1 (CH₂), 60.5 (Ar-OCH₂), 67.8 (CO-OCH₂), 114.0 (*m*-CH_{arom}), 122.7 (C_{ipso}), 131.4 (*o*-CH_{arom}), 162.9 (*p*-C_{arom}), 166.3, C_{quart}, C=O).

G.2.1.2 4-n-Hexyloxybenzoesäureethylester

Ansatz: 3.23 g (0.141 mol) Natrium, 23.43 g (0.141 mol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester, 23.28 g (0.141 mol, 19.8 mL) *n*-Hexylbromid.

Siedepunkt: 122-128 °C/ 0.014 mbar (Lit.^[55]: 217-218 °C/ 30 mm).

Ausbeute: 29.57 g (84 %, Lit.^[55]: 79 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.28-1.52 (m, 9 H, CH₂, CH₃), 1.72-1.85 (m, 2 H, CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, Ar-OCH₂), 4.34 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CO-OCH₂), 6.85-6.94 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.94-8.03 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm, 14.3 (CH₃), 22.5, 25.6, 29.0, 31.5 (CH₂), 60.5 (CO-OCH₂), 68.1 (Ar-OCH₂), 113.9 (*m*-CH_{arom}), 122.7 (C_{ipso}), 131.4 (*o*-CH_{arom}), 162.9 (*p*-C_{arom}), 166.3 (C_{quart}, C=O).

G.2.1.3 4-n-Octyloxybenzoesäureethylester

Ansatz: 2.76 g (0.120 mol) Natrium, 19.94 g (0.120 mol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester, 23.18 g (0.120 mol, 20.7 mL) *n*-Octylbromid.

Siedepunkt: 135 °C / 0.017 mbar.

Ausbeute: 24.52 g (73 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.24-1.53 (m, 13 H, CH₂, CH₃), 1.70-1.85 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, Ar-OCH₂), 4.33 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CO-OCH₂), 6.88 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.98 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 ppm, 14.3 (CH₃), 22.6, 26.0, 29.2, 29.3, 31.7 (CH₂), 60.5 (CO-OCH₂), 68.2 (Ar-OCH₂), 114.0 (*m*-CH_{arom}), 122.7 (C_{ipso}), 131.5 (*o*-CH_{arom}), 162.9 (*p*-C_{arom}), 166.3 (C_{quart}, C=O).

G.2.1.4 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäureethylester

Analog zur obigen Vorschrift wird der 4-Hydroxy-benzoesäureethylester in der Ethanolat-lösung aufgelöst, das *n*-Hexadecylbromid zugegeben und 14 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der 4-*n*-Hexadecyloxy-benzoesäureethylester abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand und der abfiltrierte Ester werden in 200 ml 1N Natronlauge aufgenommen und mit Chloroform (1 x 200 mL, 2 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer möglichst vollständig entfernt. Der Rückstand wird 1 h bei 200°C und 0.02 mbar getrocknet.

Ansatz: 2.23 g (97.0 mmol) Natrium, 16.12 g (97.0 mmol) 4-Hydroxybenzoesäureethylester, 29.62 g (97.0 mmol, 29.6 mL) *n*-Hexadecylbromid.

Ausbeute: 33.60 g (89 %), weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 47 °C (Lit.^[91]: 48-49°C).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.20-1.51 (m, 29 H, CH₂, CH₃), 1.73-1.84 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, Ar-OCH₂), 4.34 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CO-OCH₂), 6.88 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.98 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 14.4 (CH₃), 22.7, 26.0, 29.1, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (CH₂), 60.5 (CO-OCH₂), 68.2 (Ar-OCH₂), 114.0 (*m*-CH_{arom}), 122.7 (C_{ipso}), 131.5 (*o*-CH_{arom}), 162.9 (*p*-C_{arom}, OR), 166.3 (C_{quart}, C=O).

G.2.2 4-Alkoxybenzoesäuren

Allgemeine Vorschrift:

Der Ester wird mit der dreifachen molaren Menge 2N Natronlauge versetzt und 16-20 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit verd. Salzsäure angesäuert (pH = 2), der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

G.2.2.1 4-*n*-Butyloxybenzoesäure

Ansatz: 13.00 g (58.5 mmol) 4-*n*-Butyloxy-benzoesäureethylester, 90 mL 2N Natronlauge.

Ausbeute: 11.11 g (98 %, Lit.^[55]: 99 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 146 / 158 °C (Lit.^[92]: 147 / 160 °C).

G.2.2.2 4-*n*-Hexyloxybenzoesäure

Ansatz: 29.57 g (0.118 mol) 4-*n*-Hexyloxybenzoesäureethylester, 180 mL 2N Natronlauge.

Ausbeute: 23.73 g (90 %, Lit.^[55]: 98 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 105 / 152 °C (Lit.^[92]: 105 / 153 °C).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (m, 3 H, CH₃), 1.27-1.54 (m, 6 H, CH₂), 1.74-1.86 (m, 2 H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 8.05 (m, 2H, *o*-CH_{arom}).

G.2.2.3 4-*n*-Octyloxybenzoesäure

Ansatz: 24.00 g (86.2 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoesäureethylester, 130 mL 2N Natronlauge

Ausbeute: 19.85 g (90 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 101-102 / 146 °C (Lit.^[92]: 101 / 108 / 147 °C).

G.2.2.4 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäure

Zur Verseifung werden 14.5 g (0.258 mol) Kaliumhydroxid in einer Mischung aus 100 mL Wasser und 50 mL Ethanol gelöst. Nach Zugabe des Esters wird das Gemisch 5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Kaliumsalz der 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäure abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Da das Salz äußerst hydrophob ist, wird die Überführung in die Säure in einem Aceton/Wassergemisch vorgenommen. Dazu wird das Salz in einem 500 mL-Kolben in einem Gemisch aus 200 mL

Aceton und 50 mL Wasser suspendiert. Anschließend werden 20 mL konzentrierter Salzsäure zugetropft und die Suspension 7 h gelinde refluxiert (dabei wird häufig mit etwas Aceton nachgespült, um die am Kolben anhaftenden Partikel wieder in die Reaktionslösung zu spülen). Nach dem Abkühlen wird die Säure abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ansatz: 33.60 g (86.0 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäureethylester.

Ausbeute: 23.39 g (75 %, Lit.: 80 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 100 / 131 °C (Lit.^[92]: 85 / 132.5 °C).

G.2.3 4-Alkoxybenzoylchloride

Allgemeine Vorschrift:^[55]

Die trockene, substituierte Benzoesäure wird mit 1.05 Äquivalenten Phosphorpentachlorid versetzt und die Mischung 1.5 h bei 120 °C gehalten. Anschließend werden die entstandenen Phosphoroxychloride unter Normaldruck bis 140 °C abdestilliert. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum fraktioniert.

G.2.3.1 4-*n*-Butyloxybenzoylchlorid (30a)

Ansatz: 11.00 g (56.6 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzoesäure, 12.37 g (59.4 mmol) Phosphorpentachlorid.

Siedepunkt: 125-127 °C/ 0.015 mbar (Lit.^[55]: 191-193 °C/ 33 mm).

Ausbeute: 9.27 g (77 %, Lit.^[55]: 75 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.98 ppm (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.43-1.57 (m, 2 H, CH₂), 1.74-1.85 (m, 2 H, CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 8.03 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.7 ppm (CH_3), 19.1, 31.0 (CH_2), 68.3 (OCH_2), 114.6 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 125.1 (C_{ipso}), 133.9 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 165.0, 166.9 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, C_{quart} , COCl).

G.2.3.2 4-*n*-Hexyloxybenzoylchlorid (30b)

Ansatz: 16.13 g (72.7 mmol) 4-*n*-Hexyloxybenzoesäure, 16.65 g (80.0 mmol) Phosphorpentachlorid.

Siedepunkt: 132-140 °C/ 0.15 mbar (Lit.^[55]: 213-214 °C/ 30 mm).

Ausbeute: 13.97 g (80 %, Lit.^[55]: 87 %), farbloses Öl.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.23-1.54 (m, 6 H, CH_2), 1.74-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.04 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, OCH_2), 6.94 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.05 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 ppm (CH_3), 22.5, 25.6, 28.9, 31.5 (CH_2), 68.9 (OCH_2), 114.6 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 125.2 (C_{ipso}), 134.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 165.1, 166.0 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, C_{quart} , COCl).

G.2.3.3 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid (30c)

Ansatz: 19.80 g (77.5 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoesäure, 16.95 g (81.4 mmol) Phosphorpentachlorid.

Siedepunkt: 130 °C/ 0.02 mbar (Lit.^[93]: 148-149 °C / 0.5 mm).

Ausbeute: 18.33 g (88 %, Lit.^[93]: 95 %), farbloses Öl.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.91 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.21-1.54 (m, 10 H, CH_2), 1.75-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.04 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, OCH_2), 6.94 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.05 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 ppm (CH_3), 22.6, 25.9, 29.0, 29.2, 29.3, 31.7 (CH_2), 68.6 (OCH_2), 114.6 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 125.2 (C_{ipso}), 134.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 165.1, 167.0 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, C_{quart} , COCl).

G.2.3.4 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid (30d)

Das Säurechlorid wird durch Umsetzung mit Oxalylchlorid erhalten. Die Säure wird unter Schutzgas in einem Schlenkkolben mit Rückflußkühler und Gärröhrchen in 20 mL Chloroform gelöst und das Oxalylchlorid zugegeben. Nachdem die anfänglich starke Gasentwicklung nachgelassen hat, wird die Lösung langsam erwärmt und 3 Stunden refluxiert. Danach wird das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum 2h bei 150°C getrocknet. Das so erhaltene Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Ansatz: 5.00 g (13.8 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoesäure, 2.6 g (1.8 mL, 21 mmol) Oxalylchlorid.

Ausbeute: 4.83 g (92 %), farbloser Feststoff.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.18-1.55 (m, 26 H, CH_2), 1.75-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.04 (t, 3J = 6.5 Hz, 2 H, OCH_2), 6.94 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.05 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 ppm (CH_3), 22.7, 25.9, 29.00, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (CH_2), 68.7 (OCH_2), 114.7 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 125.3 (C_{ipso}), 134.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 165.1, 167.0 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, C_{quart} , COCl).

G.2.4 4-Alkoxybenzonnitrile

Allgemeine Vorschrift:^[55]

Etwa 0.10 mol Natrium werden in 120 mL abs. Ethanol gelöst. Danach wird eine äquimolare Menge an 4-Hydroxybenzonnitril hinzugegeben. Nachdem sich das Nitril vollständig gelöst hat, wird das Alkylbromid (1 Äquivalent) hinzugegeben und die Lösung 16-20 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Ethanol am Rotationsverdampfer möglichst vollständig entfernt, der Rückstand mit 1N Natronlauge aufgenommen und 3 mal mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum (10^{-2} - 10^{-3} mbar) fraktioniert.

G.2.4.1 4-*n*-Butyloxybenzonnitril (38a)

Ansatz: 2.34 g (0.102 mol) Natrium, 12.15 g (0.102 mol) 4-Hydroxybenzonnitril, 13.98 g (0.102 mol, 11.0 mL) *n*-Butylbromid.

Siedepunkt: 96-104 °C/ 0.03 mbar (Lit.^[94]: 146-148 °C/ 3 mm).

Ausbeute: 13.22 g (74 %, Lit.^[94]: 80 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 ppm (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.43-1.55 (m, 2 H, CH₂), 1.73-1.83 (m, 2 H, CH₂), 4.00 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.56 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.6 ppm (CH₃), 19.0, 30.9 (CH₂), 68.0 (OCH₂), 103.5 (*p*-C_{ipso}), 115.1 (*m*-CH_{arom}), 119.2 (C_{quart}, CN), 133.8 (*o*-CH_{arom}), 162.4 (*p*-C_{arom}).

G.2.4.2 4-*n*-Hexyloxybenzonnitril (38b)

Ansatz: 2.14 g (0.093 mol) Natrium, 11.08 g (0.093 mol) 4-Hydroxybenzonnitril, 15.35 g (0.093 mol, 13.1 mL) *n*-Hexylbromid.

Siedepunkt: 104-109 °C/ 0.03 mbar (Lit.^[94]: 155-157 °C/ 3 mm).

Ausbeute: 12.48 g (66 %, Lit.^[94]: 71 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.27-1.53 (m, 6 H, CH₂), 1.73-1.86 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.56 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm (CH₃), 22.4, 25.5, 28.9, 31.4 (CH₂), 68.4 (OCH₂), 103.6 (C_{ipso}), 115.2 (*m*-CH_{arom}), 119.2 (C_{quart}, CN), 133.8 (*o*-CH_{arom}), 162.4 (*p*-C_{arom}).

G.2.4.3 4-*n*-Octyloxybenzotrifluorid (38c)

Ansatz: 1.54 g (0.067 mol) Natrium, 7.98 g (0.067 mol) 4-Hydroxybenzotrifluorid, 12.94 g (0.067 mol, 11.6 mL) *n*-Octylbromid.

Siedepunkt: 104-107 °C/ 0.01 mbar (Lit.^[94]: 171-173 °C/ 2 mm).

Ausbeute: 12.52 g (81 %, Lit.^[94]: 70 %), farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.82-0.95 ppm (3 H, CH₃), 1.21-1.53 (10 H, CH₂), 1.72-1.87 (2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂), 6.92 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.54 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm (CH₃), 22.5, 25.8, 28.9, 29.1, 29.2, 31.6 (CH₂), 68.3 (OCH₂), 103.6 (C_{ipso}), 115.1 (*m*-CH_{arom}), 119.1 (C_{quart}, CN), 133.8 (*o*-CH_{arom}), 162.4 (*p*-C_{arom}).

G.2.4.4 4-*n*-Hexadecyloxybenzotrifluorid (38d)

Ansatz: 366 mg (15.9 mmol) Natrium, 30 mL Ethanol, 1.89 g (15.9 mmol) 4-Hydroxybenzotrifluorid, 4.85 g (15.9 mmol, 4.85 mL) *n*-Hexadecylbromid.
Kugelrohrdestillation: Ofentemperatur 200-225 °C/ 0.02 mbar

Schmelzpunkt: 52 °C (Lit.^[95]: 52-53 °C).

Ausbeute: 3.16 g (58 %, Lit.: 82 %), farbloser Feststoff.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.21-1.55 (m, 26 H, CH₂), 1.73-1.87 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.93 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.55 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 ppm (CH₃), 22.7, 25.9, 29.0, 29.3, 29.3, 29.5, 29.6, 31.9 (CH₂), 68.4 (OCH₂), 103.7 (C_{ipso}), 115.2 (*m*-CH_{arom}), 119.2 (C_{quart}, CN), 133.9 (*o*-CH_{arom}), 162.5 (*p*-C_{arom}).

G.2.5 N-(4-Alkoxybenzoyl)-amidine

Allgemeine Vorschrift:^[49]

Das Amidin-Hydrochlorid wird bei 0°C in 20 mL Aceton suspendiert und mit 2.5 Äquivalenten 2N Natronlauge versetzt. Nach 5 min rühren wird das 4-Alkoxy-benzoylchlorid, gelöst 10 mL Aceton, langsam zugetropft. Nach 1.5 Stunden rühren bei 0°C wird das Aceton im Vakuum weitestgehend entfernt. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und 3 mal mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer vollständig eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet.

G.2.5.1 N-(4-Alkoxybenzoyl)-benzamidine

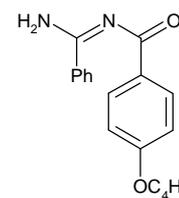
G.2.5.1.1 N-(4-*n*-Butyloxybenzoyl)-benzamidin (32a)

Ansatz: 328 mg (1.54 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzoylchlorid, 291 mg (1.54 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, 1.93 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 355 mg (78 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.58$

(Essigester/Petrolether :1/1).

Schmelzpunkt: 86-87 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3321 \text{ cm}^{-1}$ (m, br, NH), 3184 (m, br, NH), 3070 (w), 3031 (w, CH_{arom}), 2959 (m), 2934 (m), 2872 (m), 2841 (sh, CH_{alk}), 1622 (sh), 1595 (s), 1580 (m), 1560 (m), 1553 (sh), 1508 (s), 1475 (s), 1468 (sh), 1443 (s), 1389 (m), 1331 (s), 1292 (m), 1252 (s), 1227 (sh), 1173 (m), 1159 (sh), 1148 (m), 1103 (m), 1069 (m), 1028 (m), 1007 (m), 1001 (m), 970 (m), 957 (sh), 854 (m), 820 (sh), 810 (m), 783 (s), 770 (m), 704 (sh), 698 (m), 669 (m), 658 (m), 633 (m), 579 (m), 546 (m), 509 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ ppm (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.41-1.57 (m, 2 H, CH_2), 1.68-1.83 (m, 2 H, CH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.91 (m, 2 H, *m*- CH_{arom} , CO), 7.43 (m, 2 H, *m*- CH_{arom}), 7.52 (m, 1 H, *p*- CH_{arom}), 7.98 (m, 2 H, *o*- CH_{arom}), 8.32 (m, 2 H, *o*- CH_{arom} , CO), 10.4 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ ppm (CH_3), 19.1, 31.2 (CH_2), 67.8 (OCH_2), 113.7 (*m*- CH_{arom} , CO), 127.3, 128.6 (CH_{arom}), 130.3 (*p*- C_{ipso} , CO), 131.6, 132.0 (CH_{arom}), 135.3 (C_{ipso}), 162.4 (*p*- C_{ipso} , CO), 166.1 (C_{quart} , C=N), 179.9 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 296 (42) [M^+], 295 (25) [M^+-1], 239 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$], 177 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 147 (7) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NCO}^+$], 121 (99) [$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 104 (16) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (6) [PhCN^+], 93 (18) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 92 (5), 77 (9) [C_6H_5^+], 65 (15), 57 (6) [C_4H_9^+].

CHN-Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (296.37 g/mol)

ber.: C 72.95, H 6.80, N 9.45

gef.: C 73.10, H 6.82, N 9.46

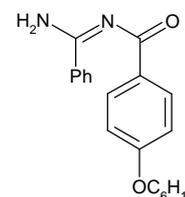
G.2.5.1.2 N-(4-n-Hexyloxybenzoyl)-benzamidin (32b)

Ansatz: 481 mg (2.00 mmol) 4-Hexyloxybenzoylchlorid, 378 mg (2.00 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, 2.50 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 467 mg (72 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.61$

(Essigester/Petrolether: 1/1).

Schmelzpunkt: 89-90 °C



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3325$ (m, br, NH), 3186 (m, br, NH), 3070 (w), 3032 (w, CH_{arom}), 2955 (s), 2930 (s), 2872 (m), 2858 (m, CH_{alk}), 1622 (sh), 1597 (s), 1582 (m), 1560 (s), 1508 (s), 1475 (s), 1443 (s), 1333 (s), 1319 (sh), 1292 (m), 1252 (s), 1229 (sh), 1175 (m), 1159 (m), 1150 (s), 1126 (m), 1001 (m), 938 (m), 928 (sh), 891 (m), 851 (m), 843 (sh), 812 (m), 783 (s), 702 (m), 696 (m), 675 (m), 669 (m), 660 (m), 635 (m), 579 (m), 542 (m).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ -0.96 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.27-1.55 (m, 6 H, CH_2), 1.74-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.50 (s, br, 1 H, NH), 6.93 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 7.49 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.57 (m, 1 H, $p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.03 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.33 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 10.60 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ ppm (CH_3), 22.5, 25.7, 29.1, 31.5 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 127.3, 128.7 (CH_{arom}), 130.3 (C_{ipso} , $\text{C}=\text{O}$), 131.7, 132.1 (CH_{arom}), 135.4 (C_{ipso}), 162.5 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, CO), 166.1 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 180.1 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 324 (39) [M^+], 323 (27) [M^+-1], 239 (6) [$\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$], 205 (73) [$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 147 (7) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NCO}^+$], 138 (5), 137 (7), 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (6), 104 (9) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (9) [PhCN^+], 99 (12), 97 (6), 93 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 85 (6) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 83 (9), 77 (4) [C_6H_5^+], 71 (9) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 70 (7), 69 (10), 65 (7), 58 (6), 57 (18) [C_4H_9^+], 56 (7), 55 (13).

CHN-Analyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (324.42 g/mol)

ber.: C 74.05, H 7.46, N 8.63

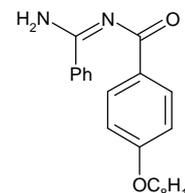
gef.: C 73.89, H 7.57, N 8.53

G.2.5.1.3 N-(4-n-Octyloxybenzoyl)-benzamidin (32c)

Ansatz: 537 mg (2.00 mmol) 4-Octyloxybenzoylchlorid, 378 mg (2.00 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, 2.50 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 584 mg (83 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.66$
(Essigester/Petrolether: 1/1).

Schmelzpunkt: 76 °C



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3337$ (m, br, NH), 3198 (m, br, NH), 3080 (w), 3053 (w, CH_{arom}), 2955 (s), 2937 (s), 2924 (m), 2872 (m), 2854 (m, CH_{alk}), 1609 (sh), 1591 (s), 1562 (m), 1514 (s), 1501 (s), 1473 (m), 1359 (m), 1333 (sh), 1321 (s), 1294 (m), 1285 (m), 1259 (sh), 1252 (s), 1175 (m), 1151 (m), 1040 (m), 1030 (m), 997 (m), 865 (m), 852 (m), 725 (m), 698 (m), 653 (m), 634 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85\text{-}0.93$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.22-1.54 (m, 10 H, CH_2), 1.74-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.7 (s, br, 1 H, NH), 6.92 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 7.45-7.60 (m, 3 H, $m\text{-}/p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.02 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.33 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 10.56 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ ppm (CH_3), 22.6, 26.0, 29.2, 29.3, 31.7 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 127.4, 128.7 (CH_{arom}), 130.3 (C_{ipso} , C=O), 131.7, 132.1 (CH_{arom}), 135.3 (C_{ipso}), 162.5 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, CO), 166.1 (C_{quart} , C=N), 180.0 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 352 (48) [M^+], 351 (34) [M^+-1], 324 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$], 239 (6), 233 (85) [$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 147 (9) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NCO}^+$], 138 (5), 137 (7) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2^+$], 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (5), 104 (12) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (12) [PhCN^+], 93 (11) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 77 (6) [C_6H_5^+], 76 (5), 71 (6) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 69 (6), 65 (7), 57 (14) [C_4H_9^+], 55 (10).

CHN-Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (352.48 g/mol)

ber.: C 74.97, H 8.01, N 7.95

gef.: C 74.76, H 8.17, N 7.93

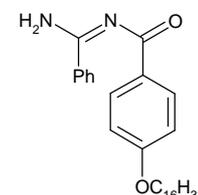
G.2.5.1.4 N-(4-n-Hexadecyloxybenzoyl)-benzamidin (32d)

Ansatz: 552 mg (1.45 mmol) 4-n-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 274 mg (1.45 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, 1.80 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 10/1.

Ausbeute: 80 mg (12 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.70$

(Essigester/Petrolether: 1/1).

Schmelzpunkt: 78-79 °C



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3458 \text{ cm}^{-1}$ (m, br, NH), 3252 (m, br, NH), 3069 (w), 3059 (w), 3030 (w, CH_{arom}), 2955 (m), 2939 (s), 2916 (s), 2860 (sh), 2851 (s, CH_{alk}), 2766 (w), 1630 (s), 1603 (s), 1566 (s), 1508 (s), 1472 (s), 1445 (s), 1416 (s), 1391 (m), 1313 (s), 1298 (s), 1290 (sh), 1246 (s), 1180 (sh), 1171 (s), 1161 (sh), 1146 (s), 1099 (m), 1026 (m), 999 (m), 881 (m), 847 (m), 820 (m), 800 (m), 783 (s), 770 (m), 719 (m), 700 (m), 694 (m), 675 (m), 662 (m), 575 (m), 548 (m), 530 (m), 511 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.81\text{-}0.95$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.17-1.55 (m, 26 H, CH_2), 1.73-1.87 (m, 2 H, CH_2), 4.01 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.67 (s, br, 1 H, NH), 6.94 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 7.47 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.55 (m, 1 H, $p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.02 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 8.33 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 10.51 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ ppm (CH_3), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$, CO), 127.3, 128.7 (CH_{arom}), 130.3 (C_{ipso} , CO), 131.7, 132.1 (CH_{arom}), 135.4 (C_{ipso}), 162.5 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$, CO), 166.0 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 180.0 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 464 (40) [M^+], 463 (16) [M^+-1], 435 (4) [$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$], 421 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$], 407 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$], 365 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$], 361 (7), 346 (14), 345 (47) [$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 253 (20) [$\text{M}^+-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$], 241 (6), 240 (29) [$\text{M}^+-\text{C}_{16}\text{H}_{32}$], 147 (13) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{Ph})\text{NCO}^+$], 138 (13), 137 (19) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2^+$], 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (10), 104 (19) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (75) [PhCN^+], 99 (22) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 97 (7), 93 (7), 85 (10) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 83 (13), 81 (7), 77 (12) [C_6H_5^+], 76 (25), 75 (9), 71 (21) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 70 (9), 69 (20), 57 (52) [C_4H_9^+], 56 (13), 55 (33), 51 (9), 50 (11).

CHN-Analyse: C₃₀H₄₄N₂O₂ (464.69 g/mol)

ber.: C 77.54, H 9.54, N 6.03

gef.: C 77.33, H 9.58, N 6.03

G.2.5.2 N-4-Alkoxybenzoyl-pivalamidine

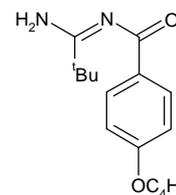
G.2.5.2.1 N-(4-n-Butyloxybenzoyl)-pivalamidin (33a)

Ansatz: 393 mg (1.85 mmol) 4-n-Butyloxybenzoylchlorid, 252 mg (1.85 mmol) Pivalamidin-Hydrochlorid, 2.30 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 300 mg (59 %) in 93 %-iger Reinheit, farbloser Feststoff,

R_f = 0.62 (Essigester/Petrolether: 1/1).

Schmelzpunkt: 95 °C



IR (KBr): = 3362 cm⁻¹ (m, NH), 3238 (w, NH), 3074 (w, CH_{arom}), 2961 (m), 2932 (m), 2872 (m, CH_{alk}), 1622 (sh), 1603 (s), 1591 (s), 1560 (m), 1508 (s), 1475 (s), 1466 (s), 1366 (m), 1333 (sh), 1319 (s), 1290 (s), 1250 (s), 1229 (sh), 1165 (s), 1146 (m), 1132 (m), 1117 (m), 1067 (m), 1029 (m), 1004 (m), 972 (m), 874 (m), 856 (s), 851 (s), 821 (m), 806 (m), 744 (m), 696 (m), 638 (s), 540 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.32 (s, 9 H, ^tBu), 1.50 (m, 2 H, CH₂), 1.77 (m, 2 H, CH₂), 4.01 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.27 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 8.23 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 10.52 (s, br, 1 H, NH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm (-CH₂-CH₃), 22.5, 25.6 (CH₂), 28.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (CH₂), 38.5 (C(CH₃)₃), 68.0 (OCH₂), 113.6 (*m*-CH_{arom}), 130.6 (C_{ipso}, C=O), 131.6 (*o*-CH_{arom}), 162.2 (*p*-C_{arom}), 178.8, 179.9 (C_{quart}, C=O, C=N).

MS (70 eV): m/z (%) = 276 (38) [M⁺], 275 (5) [M⁺-1], 262 (8), 261 (42) [M⁺-CH₃], 234 (5) [M⁺-C₃H₆], 206 (6), 177 (100) [H₉C₄OC₆H₄CO⁺], 121 (96) [HOC₆H₄CO⁺], 99 (17)

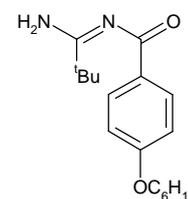
[H₂NC(tBu)N⁺], 97 (6), 93 (17) [C₆H₄OH⁺], 92 (7), 85 (5), 84 (5), 71 (8), 69 (10), 65 (17), 57 (36) [C₄H₉⁺], 56 (6), 55 (16).

G.2.5.2.2 N-(4-n-Hexyloxybenzoyl)-pivalamidin (33b)

Ansatz: 303 mg (1.26 mmol) 4-n-Hexyloxybenzoylchlorid, 172 mg (1.26 mmol) Pivalamidin-Hydrochlorid, 1.6 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 330 mg (86 %), farbloser Feststoff, R_f = 0.65
(Essigester/Petrolether: 1/1).

Schmelzpunkt: 97-99 °C



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3335 cm⁻¹ (s, br, NH), 3184 (m, br, NH), 3057 (w, CH_{arom}), 2991 (sh), 2976 (m), 2953 (s), 2937 (s), 2912 (sh), 2868 (m), 2856 (sh, CH_{alk}), 1622 (sh), 1605 (s), 1587 (s), 1558 (s), 1510 (s), 1493 (s), 1475 (s), 1466 (m), 1443 (m), 1396 (m), 1369 (m), 1358 (m), 1317 (s), 1290 (s), 1277 (sh), 1272 (s), 1227 (m), 1173 (s), 1128 (m), 1107 (m), 1061 (m), 1030 (s), 1007 (m), 989 (m), 895 (m), 860 (s), 827 (m), 820 (sh), 806 (m), 773 (m), 727 (m), 687 (m), 669 (sh), 640 (s), 633 (m), 546 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.24-1.53 (m, 15 H, CH₂, C(CH₃)₃), 1.78 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.7 Hz, 2 H, OCH₂), 6.31 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 8.23 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 10.50 (s, br, 1 H, NH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm (CH₃), 22.5, 25.6 (CH₂), 28.0 (C(CH₃)₃), 29.1, 31.5 (CH₂), 38.5 (C(CH₃)₃), 68.0 (OCH₂), 113.6 (*m*-CH_{arom}), 130.6 (C_{ipso}), 131.6 (*o*-CH_{arom}), 162.2 (*p*-C_{arom}), 178.8, 179.9 (C_{quart}, C=N, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 304 (33) [M⁺], 303 (8) [M⁺-1], 290 (9), 289 (45) [M⁺-CH₃], 262 (7), 234 (6), 206 (12), 205 (79) [H₁₃C₆OC₆H₄CO⁺], 137 (7) [HOC₆H₄CONH₂⁺], 127 (3) [H₂NC(tBu)NCO⁺], 121 (100) [HOC₆H₄CO⁺], 120 (7), 99 (18) [H₂NC(tBu)N⁺], 93 (13) [C₆H₄OH⁺], 92 (6), 85 (5), 84 (5), 69 (6), 65 (9), 57 (17) [C₄H₉⁺], 56 (4), 55 (12).

CHN-Analyse: C₁₈H₂₈N₂O₂ (304.43 g/mol)

ber.: C 71.01, H 9.27, N 9.20

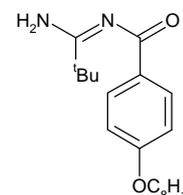
gef.: C 71.04, H 9.25, N 9.31

G.2.5.2.3 *N*-(4-*n*-Octyloxybenzoyl)-pivalamidin (33c)

Ansatz: 331 mg (1.23 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 168 mg (1.23 mmol) Pivalamidin-Hydrochlorid, 1.5 mL 2N NaOH, Essigester/Petrolether: 5/1.

Ausbeute: 270 mg (66 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.66$ (Essigester/Petrolether:1/1).

Schmelzpunkt: 66-67 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3335$ cm⁻¹ (s, br, NH), 3186 (m, br, NH), 3072 (w, CH_{arom}), 2988 (sh), 2974 (m), 2953 (s), 2937 (s), 2922 (s), 2905 (sh), 2868 (m), 2853 (m), 1623 (sh), 1603 (s), 1589 (s), 1560 (s), 1508 (s), 1493 (s), 1474 (m), 1466 (sh), 1443 (sh), 1418 (w), 1394 (m), 1371 (m), 1329 (sh), 1317 (s), 1286 (s), 1254 (s), 1227 (m), 1207 (sh), 1167 (s), 1042 (m), 1036 (m), 1005 (sh), 999 (m), 860 (m), 854 (m), 822 (m), 814 (sh), 804 (sh), 723 (m), 689 (m), 669 (sh), 640 (m), 635 (m), 546 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.89$ ppm (m, 3 H, CH₃), 1.21-1.53 (m, 19 H, CH₂, C(CH₃)₃), 1.78 (m, 2 H, CH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.26 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 8.23 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 10.47 (s, br, 1 H, NH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0$ ppm (CH₃), 22.58, 26.0 (CH₂), 28.0 (C(CH₃)₃), 29.2, 29.3, 31.7 (CH₂), 38.5 (C(CH₃)₃), 68.1 (OCH₂), 113.6 (*m*-CH_{arom}), 130.7 (C_{ipso}), 131.6 (*o*-CH_{arom}), 162.2 (*p*-C_{arom}), 178.8, 179.9 (C_{quart}, C=N, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 332 (42) [M⁺], 331 (8) [M⁺-1], 318 (7), 317 (41) [M⁺-CH₃], 290 (4), 262 (3), 234 (11), 233 (63) [H₁₇C₈OC₆H₄CO⁺], 191 (4), 138 (4), 137 (6) [HOC₆H₄CONH₂⁺], 127 (5) [H₂NC(^tBu)NCO⁺], 121 (100) [HOC₆H₄CO⁺], 120 (8), 104 (3), 99 (3) [H₂NC(^tBu)N⁺],

97 (3), 93 (10) [C₆H₄OH⁺], 92 (4), 84 (4), 71 (6), 65 (7) [C₅H₅⁺], 57 (17) [C₄H₉⁺], 55 (8).

CHN-Analyse: C₂₀H₃₂N₂O₂ (332.49 g/mol)

ber.: C 72.25, H 9.70, N 8.43

gef.: C 72.27, H 9.67, N 8.54

G.2.5.3 *N*-(4-Alkoxybenzoyl)-acetamide

Allgemeine Darstellungsmethode:

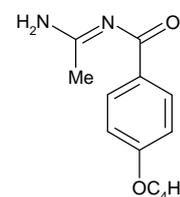
Bei 0 °C werden 2 mmol Acetamidin-Hydrochlorid in 30 ml Aceton suspendiert. Zu der Suspension werden genau 4 mmol (2 mL) 2 N Natriumhydroxidlösung gegeben und 1 min bei 0 °C gerührt. Anschließend werden 2 mmol Säurechlorid, in 5 mL Aceton gelöst, langsam zugetropft. Nach 1.5 h rühren bei 0 °C wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer möglichst vollständig entfernt, der Rückstand mit 100 mL Wasser aufgenommen und mit Chloroform (3 x 50 mL) extrahiert. Nach Entfernung des Chloroforms im Vakuum wird der Rückstand aus Chloroform/Petrolether (Diffusionsmethode) umkristallisiert.

G.2.5.3.1 *N*-(4-*n*-Butyloxybenzoyl)-acetamidin (34a)

Ansatz: 419 mg (1.97 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzoylchlorid, 186 mg (1.97 mmol) Acetamidin-Hydrochlorid, 0.98 mL 2N NaOH.

Ausbeute: 240 mg (52 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 103°C.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3331 cm⁻¹ (m, br, NH), 3197 (m, br, NH), 3080 (w), 3062 (w, CH_{arom}), 2956 (m), 2940 (m), 2928 (sh), 2920 (sh), 2873 (m), 2854 (w, CH_{alk}), 1617 (sh), 1603 (s), 1590 (s), 1559 (m), 1512 (s), 1497 (s), 1476 (m), 1462 (m), 1455 (sh), 1361 (m), 1328 (s), 1296 (m), 1270 (m), 1257 (s), 1179 (s), 1038 (m), 1004 (m), 868 (m), 855 (m), 654 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98$ ppm (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.49 (m, 2 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, CH_2), 2.18 (s, 3 H, CH_3 , Acetamidin), 4.00 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.11 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.18 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 10.16 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ ppm (CH_3), 19.2 (CH_2), 24.7 (CH_3 , Acetamidin), 31.2 (CH_2), 67.8 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 129.9 (C_{ipso}), 131.5 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 162.4 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 169.3 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 179.6 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

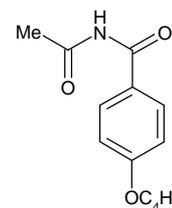
MS (70 eV): m/z (%) = 234 (37) [M^+], 233 (12) [M^+-1], 193 (5), 178 (8), 177 (75) [$\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 137 (5) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2^+$], 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 108 (7), 103 (3), 93 (16) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 92 (8), 85 (6), 76 (5) [C_6H_4^+], 65 (15) [C_5H_5^+], 57 (10) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$, C_4H_9^+], 55 (4).

CHN-Analyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (234.39 g/mol)

ber.: C 66.64, H 7.74, N 11.96

gef.: C 66.65, H 7.43, N 12.06

Bei einem Überschuß NaOH oder bei säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte nur das Hydrolyseprodukt *N*-Acetyl-(4-*n*-Butyloxy)-benzamid **35a** isoliert werden.



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ ppm (t, $^3J = 7.5$ Hz, 3 H, CH_3), 1.42-1.57 (m, 2 H), 1.72-1.84 (m, 2 H, CH_2), 2.59 (s, 3 H, CH_3 , Acetyl), 4.02 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.94 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.87 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 9.23 (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7$ ppm (CH_3), 19.1 (CH_2), 25.4 (CH_3 , Acetyl), 31.0, 68.0 (OCH_2), 114.5 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 124.4 (C_{ipso}), 130.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 163.2 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 165.2, 174.0 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

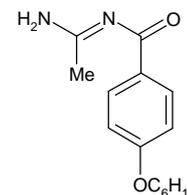
MS (70 eV): m/z (%) = 235 (34) [M^+], 179 (15) [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_8$], 177 (12) [$\text{M}^+-\text{HNCOCH}_3$], 137 (11), 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (9), 93 (15), 65 (21), 57 (15).

G.2.5.3.2 N-(4-n-Hexyloxybenzoyl)-acetamidin (34b)

Ansatz: 722 mg (3.00 mmol) 4-n-Hexyloxybenzoylchlorid, 284 mg (3.00 mmol) Acetamidin-Hydrochlorid, 3.00 mL 2 N NaOH.

Ausbeute: 165 mg (21 %), farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 109 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3315 \text{ cm}^{-1}$ (s, br, NH), 3182 (m, br, NH), 3084 (w, CH_{arom}), 2957 (m), 2941 (m), 2932 (m), 2912 (m), 2872 (m), 2856 (m, CH_{alk}), 1620 (sh), 1603 (s), 1589 (s), 1560 (s), 1512 (s), 1493 (s), 1474 (s), 1396 (m), 1360 (m), 1321 (s), 1292 (s), 1275 (s), 1256 (s), 1173 (s), 1148 (m), 1107 (m), 1024 (m), 1011 (sh), 995 (m), 866 (m), 858 (m), 814 (m), 806 (m), 781 (m), 702 (m), 667 (sh), 653 (m), 635 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.28-1.52 (m, 6 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, CH_2), 2.13 (s, 3H, CH_3 , Acetamidin), 3.99 (t, $^3J = 6.7$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.54 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.13 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 10.10 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ ppm (CH_3), 22.4 (CH_2), 24.5 (CH_3 , Acetamidin), 25.5, 29.0, 31.4 (CH_2), 68.0 (OCH_2), 113.7 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 129.8 (C_{ipso}), 131.4 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 162.3 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 169.5 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 179.5 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 262 (36) [M^+], 261 (14) [M^+-1], 221 (3), 206 (11), 205 (79) [$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 177 (6), 149 (3), 138 (3), 137 (7), 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (6), 108 (9), 103 (3), 93 (12) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 92 (8), 85 (8), 65 (9) [C_5H_5^+], 57 (3) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$, C_4H_9^+], 55 (6).

CHN-Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.35 g/mol)

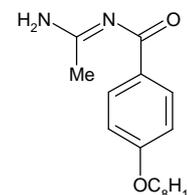
ber.: C 68.67, H 8.45, N 10.68

gef.: C 68.77, H 8.51, N 10.75

G.2.5.3.3 N-(4-n-Octyloxybenzoyl)-acetamidin (34c)

Ansatz: 895 mg (3.33 mmol) 4-n-Octyloxybenzoylchlorid, 315 mg (3.33 mmol) Acetamidin-Hydrochlorid, 3.33 mL 2N NaOH.

Ausbeute: 251 mg (26 %) in 92 %iger Reinheit, farbloser Feststoff.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3325 cm^{-1} (s, br, NH), 3180 (m, br, NH), 3084 (w, CH_{arom}), 2957 (m), 2941 (s), 2936 (m), 2918 (s), 2890 (sh), 2856 (m, CH_{alk}), 1604 (s), 1592 (s), 1560 (s), 1512 (m), 1493 (s), 1474 (s), 1393 (m), 1367 (m), 1321 (s), 1292 (s), 1275 (s), 1255 (s), 1173 (m), 1148 (m), 1107 (m), 1022 (m), 998 (m), 866 (m), 814 (m), 806 (m), 784 (m), 704 (m), 667 (m), 653 (m).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.20-1.52 (m, 10 H, CH_2), 1.78 (m, 2 H, CH_2), 2.14 (s, 3 H, CH_3 , Acetamidin), 3.99 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, OCH_2), 6.37 (s, br, 1 H, NH), 6.88 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.16 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 10.14 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 ppm (CH_3), 22.5 (CH_2), 24.6 (CH_3 , Acetamidin), 25.9, 29.1, 29.2, 31.7 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 129.9 (C_{ipso}), 131.5 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 162.4 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 169.4 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 179.6 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

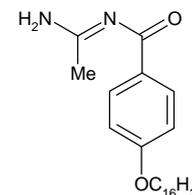
MS (70 eV): m/z (%) = 290 (41) [M^+], 289 (18) [$\text{M}^+ - 1$], 249 (3), 234 (14), 233 (74) [$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 177 (9), 161 (3), 149 (3), 138 (4), 137 (7), 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (6), 104 (4), 93 (11) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 92 (7), 85 (11) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 71 (3) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 69 (6), 65 (8) [C_5H_5^+], 57 (9) [$\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{N}^+$, C_4H_9^+], 55 (12).

G.2.5.3.4 N-(4-n-Hexadecyloxybenzoyl)-acetamidin (34d)

Ansatz: 1.33 g (3.48 mmol) 4-n-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 329 mg (3.48 mmol) Acetamidin-Hydrochlorid, 3.48 mL 2 N NaOH.

Ausbeute: 751 mg (54 %), farblose Nadeln.

Schmelzpunkt: 83°C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3323 \text{ cm}^{-1}$ (s, br, NH), 3196 (m, br, NH), 3076 (w, CH_{arom}), 2955 (m), 2935 (m), 2920 (m), 2872 (m), 2853 (m, CH_{alk}), 1622 (sh), 1599 (s), 1560 (m), 1510 (s), 1491 (s), 1473 (s), 1358 (m), 1327 (s), 1292 (s), 1256 (s), 1175 (s), 1153 (m), 1105 (m), 1041 (m), 1022 (m), 1001 (m), 976 (m), 868 (m), 853 (m), 802 (m), 783 (m), 771 (m), 720 (m), 700 (m), 667 (sh), 654 (m), 635 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.18-1.54 (m, 26 H, CH_2), 1.73-1.84 (m, 2 H, CH_2), 2.18 (s, 3 H, CH_3 , Acetamidin), 4.00 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.06 (s, br, 1 H, NH), 6.89 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 8.18 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 10.13 (s, br, 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ ppm (CH_3), 22.6 (CH_2), 24.7 (CH_3 , Acetamidin), 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 113.8 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 129.8 (C_{ipso}), 131.5 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 162.4 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 169.3 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 179.5 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 402 (61) [M^+], 401 (24) [M^+-1], 362 (11), 361 (39) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CN}$], 346 (20), 345 (76) [$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 191 (9), 178 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{32}$], 177 (7), 150 (10), 138 (38), 137 (54) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2^+$], 127 (7) [$\text{C}_9\text{H}_{19}^+$], 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (7), 113 (11) [$\text{C}_8\text{H}_{17}^+$], 85 (14) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{NCO}^+$], 83 (9), 71 (14) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 69 (14), 57 (36), 55 (22).

CHN-Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ (402.62 g/mol)

ber.: C 74.58, H 10.51, N 6.96

gef.: C 74.49, H 10.20, N 6.86

G.2.6 2-(4-*n*-Hexadecyloxyphenyl)-1-oxa-3-aza-butadiene

Allgemeine Vorschrift:

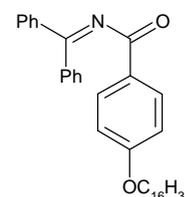
Eine Lösung äquimolarer Mengen 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid und Ketimin (etwa je 2 mmol) in 30 mL abs. Chloroform werden mit der 1.2-fachen Menge Triethylamin versetzt und 26 h bei RT gerührt. Danach wird ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch zweimal mit Chloroform extrahiert und die organische Phase im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel, Laufmittel: Petrolether/Essigester: 20/1.

G.2.6.1 2-(4-*n*-Hexadecyloxyphenyl)-4,4-diphenyl-1-oxa-3-azabutadien (42a)

Ansatz: 500 mg (1.31 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 237 mg (1.31 mmol) Diphenylketimin, 0.22 mL (159 mg, 1.57 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 130 mg (19 %), weißer Feststoff, $R_f = 0.65$
(Petrolether/Essigester: 5/1).

Schmelzpunkt: 88 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH_{arom}), 2958 (m), 2924 (s), 2872 (m), 2849 (s, CH_{alk}), 1653 (s), 1628 (s), 1601 (s), 1574 (m), 1508 (m), 1477 (m), 1464 (m), 1445 (m), 1420 (m), 1396 (m), 1319 (m), 1310 (m), 1300 (m), 1285 (m), 1252 (s), 1171 (m), 1159 (s), 1051 (m), 1018 (m), 999 (m), 955 (m), 947 (m), 922 (m), 849 (m), 797 (m), 785 (m), 777 (m), 762 (m), 721 (m), 704 (m), 694 (s), 673 (m), 650 (m), 609 (s), 586 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.20-1.52 (m, 26 H, CH_2), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 3.97 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.85 (m, 2 H, *m*- CH_{arom}), 7.32-7.39 (m, 4 H, *m*- CH_{arom} , Ph), 7.39-7.45 (m, 2 H, *p*- CH_{arom} , Ph), 7.51-7.58 (m, 4 H, *o*- CH_{arom} , Ph), 7.83 (m, 2 H, *o*- CH_{arom})

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ ppm (CH_3), 22.6, 26.0, 29.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (CH_2), 68.2 (OCH_2), 114.2 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 126.0 (C_{ipso}), 128.2, 129.2, 130.8, 131.3 (CH_{arom}), 136.7 (C_{ipso} , Ph), 162.9 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 167.4 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 178.9 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 525 (24) [M^+], 345 (100) [$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 182 (2), 180 (5) [Ph_2CN^+], 121 (62) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (3), 105 (3), 99 (4) [$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$], 93 (4) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 85 (3) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 83 (5), 77 (7) [Ph^+], 71 (5) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 69 (6), 57 (16) [C_4H_9^+], 56 (2), 55 (8).

CHN-Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{NO}_2$ (525.77 g/mol)

ber.: C 82.24, H 9.01, N 2.66

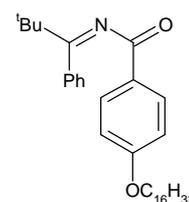
gef.: C 81.41, H 9.40, N 2.55.

G.2.6.2 2-(4-*n*-Hexadecyloxyphenyl)-4-^tbutyl-4-phenyl-1-oxa-3-azabutadien (42b)

Ansatz: 1.01 g (2.66 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 428 mg (2.66 mmol) ^tButyl-phenyl-ketimin, 0.50 mL (363 mg, 3.59 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 1.03 g (77 %), farbloser Feststoff, $R_f = 0.63$ (Petrolether/Essigester: 5/1).

Schmelzpunkt: 72-73 °C



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3079$ cm^{-1} (w), 3063 (w, CH_{arom}), 2959 (m), 2920 (s), 2870 (m), 2851 (s, CH_{alk}), 1670 (s), 1655 (s), 1605 (s), 1578 (m), 1562 (m), 1508 (m), 1474 (m), 1262 (sh), 1250 (s), 1173 (s), 1065 (m), 1022 (m), 980 (m), 849 (m), 787 (m), 714 (m), 702 (m), 648 (m).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.18-1.52 (m, 35 H, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.70-1.83 (m, 2 H, CH_2), 3.96 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.83 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.01 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$, Ph), 7.19 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.70 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 14.1 (CH_3), 22.6, 26.0, 28.2, 29.1, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9 (CH_2), 40.6 (C_{quart} , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.2 (OCH_2), 114.0 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 126.2 (C_{ipso}), 126.5, 127.5, 128.1, 131.0 (CH_{arom}), 136.8 (C_{ipso}), 162.8 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 179.1, 179.7 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 505 (5) [M^+], 347 (3), 346 (25), 345 (100) [$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 121 (43) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (4), 105 (2), 104 (5) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 93 (2) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 91 (2), 83 (2), 71 (2) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 69 (3), 57 (9) [C_4H_9^+], 55 (4).

CHN-Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{51}\text{NO}_2$ (505.78 g/mol)

ber.: C 80.74, H 10.16, N 2.77

gef.: C 80.46, H 10.36, N 2.65.

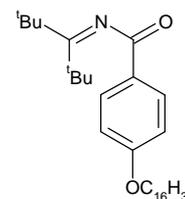
G.2.6.3 2-(4-*n*-Hexadecyloxyphenyl)-4,4-di-*t*-butyl-1-oxa-3-aza-butadien (42c)

Ansatz: 610 mg (1.60 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 230 mg (1.60 mmol) Di-*t*-butyl-ketimin, 0.27 mL (194 mg, 1.92 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 163 mg (21 %) in 90 %-iger Reinheit, weißer Feststoff,

R_f = 0.78 (Petrolether/Essigester: 5/1).

Schmelzpunkt: 47 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3076 cm^{-1} (w), 3061 (w, CH_{arom}), 2986 (m), 2959 (m), 2939 (s), 2918 (s), 2849 (s, CH_{alk}), 1715 (s), 1609 (s), 1510 (s), 1472 (m), 1393 (m), 1366 (m), 1315 (s), 1285 (s), 1252 (s), 1171 (s), 1128 (m), 1107 (s), 1026 (s), 851 (m), 770 (s), 720 (m), 698 (m), 646 (m).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 ppm (m, 3 H, CH_3), 1.21-1.53 (m, 42 H, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.81 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (t, 3J = 6.6 Hz, 2 H, OCH_2), 6.89 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.73 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 (CH_3), 22.6, 26.0, 29.1, 29.3, 29.6, 30.2, 31.9 (CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 68.2 (OCH_2), 114.1 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 126.8 (C_{ipso}), 130.1 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 162.2 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 171.9 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 179.0 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 485 (1) [M^+], 345 (100) [$\text{H}_{33}\text{C}_{16}\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 215 (14), 155 (10), 149 (3), 121 (37) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (4), 112 (3), 99 (52) [$\text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 98 (23), 97 (5), 95 (3), 93 (3) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 85 (5) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 84 (9), 83 (5), 81 (6), 77 (3), 71 (10), 69 (12), 68 (2), 67 (3), 58 (3), 57 (48) [C_4H_9^+], 56 (9), 55 (24).

G.2.7 4-Alkoxyphenyl-phenyl-ketimine

Allgemeine Vorschrift:^[64]

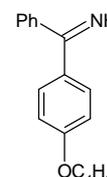
Zu einer frisch hergestellten Grignardlösung wird eine äquimolare Menge Alkyloxybenzonnitril, gelöst in Diethylether, so zugetropft, dass die Lösung gelinde siedet. Nach der Zugabe wird noch weitere 45 min refluxiert und auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird ein dreifacher Überschuss abs. Methanol möglichst schnell zugefügt und die Lösung noch 30 min nachgerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat erst eingeeengt und anschließend destilliert.

G.2.7.1 4-*n*-Butyloxyphenyl-phenyl-ketimin (39a)

Ansatz: 1.09 g (6.22 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzonnitril, 0.66 mL (977 mg, 6.22 mmol) Brombenzol, 151 mg (6.22 mmol) Magnesium, 0.76 mL (598 mg, 18.7 mmol) Methanol.

Kugelrohrdestillation: 220 °C / 0.03 mbar.

Ausbeute: 1.42 g (90 %) in 90 %-iger Reinheit, schwach gelbliches Öl.



IR (Film): $\tilde{\nu} = 3260 \text{ cm}^{-1}$ (w, NH), 3059, 3033 (sh, CH_{arom}), 2959 (s), 2934 (s), 2872 (s, CH_{alk}), 1607 (s), 1597 (sh), 1576 (m), 1564 (m), 1510 (m), 1491 (m), 1474 (m), 1468 (m), 1447 (m), 1420 (m), 1391 (sh), 1364 (s), 1306 (s), 1294 (sh), 1254 (s), 1227 (m), 1196 (m), 1175 (s), 1150 (m), 1113 (m), 1069 (m), 1028 (m), 1009 (m), 972 (m), 891 (s), 835 (s), 775 (m), 736 (m), 702 (s), 669 (m), 633 (m), 613 (s).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.97$ ppm (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3), 1.49 (m, 2 H), 1.77 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.4$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.89 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.33-7.47 (m, 3 H, $m\text{-}/p\text{-Ph}$), 7.48-7.59 (m, 4 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 9.40 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.6$ ppm (CH_3), 19.1, 31.1 (CH_2), 67.7 (OCH_2), 114.0 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 128.1, 129.7, 130.0 (CH_{arom}), 131.2 (C_{ipso}), 140.0 (C_{ipso} , Ph), 160.9 ($p\text{-C}_{\text{arom}}$), 177.5 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$).

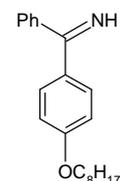
MS (70 eV): m/z (%) = 253 (56) [M^+], 252 (17) [$\text{M}^+ - 1$], 196 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 181 (9), 180 (46) [$\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$], 169 (5), 168 (5), 167 (6), 152 (3), 141 (5), 121 (4), 120 (23) [$\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CNH}^+$], 119 (4), 115 (4), 104 (13) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}^+$], 91 (3), 78 (4), 77 (13) [C_6H_5^+], 65 (8) [C_5H_5^+], 57 (8) [C_4H_9^+], 55 (3), 51 (4).

G.2.7.2 4-*n*-Octyloxyphenyl-phenyl-ketimin (39b)

Ansatz: 1.64 g (7.10 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzonnitril, 176 mg (7.10 mmol) Magnesium, 1.11 g (0.75 mL, 7.10 mmol) Brombenzol, 0.86 mL (682 mg, 21.3 mmol) Methanol.

Kugelrohrdestillation: 225 °C / 0.02 mbar

Ausbeute: 1.61 g (73 %) in 92 %-iger Reinheit, hellgrünes Öl.



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.89$ ppm (m, 3 H, CH_3), 1.20-1.55 (m, 10 H, CH_2), 1.79 (m, 2 H, CH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.89 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.35-7.45 (m, 3 H, $m\text{-}/p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.54 (m, 4 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 9.46 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 14.0 ppm (CH_3), 22.7, 26.1, 29.2, 29.4, 31.8 (CH_2), 68.1 (OCH_2), 114.1 (*m*- CH_{arom}), 128.3, 129.9, 130.2, 131.4 (C_{ipso}), 140.2 (C_{ipso} , Ph), 161.1 (*p*- C_{arom}), 177.7 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 309 (42) [M^+], 308 (12) [M^+-1], 266 (4) [$\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$], 210 (10) [$\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$], 198 (14), 197 (45), 196 (100) [$\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$], 181 (9), 180 (42) [$\text{M}^+-\text{OC}_8\text{H}_{17}$], 169 (8), 167 (6), 121 (5), 120 (18) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CNH}^+$], 104 (12) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CNH}^+$], 99 (5) [$\text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 97 (5), 85 (4) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 83 (6), 77 (10) [C_6H_5^+], 71 (16) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$], 70 (6), 69 (13), 65 (4) [C_5H_5^+], 57 (31) [C_4H_9^+], 56 (8), 55 (21).

G.2.8 2,4-Di-alkoxyphenyl-4-phenyl-1-oxa-3-azabutadiene

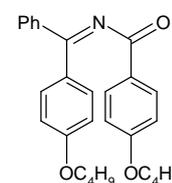
Allgemeine Vorschrift:

1.00 mmol 4-Alkoxy-benzoylchlorid, 1.00 mmol 4-Alkoxyphenyl-phenyl-ketimin und 1.00 mmol Triethylamin werden in 10 ml Diethylether 3 h gerührt. Danach werden 50 mL ges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird noch 2 mal mit 50 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet.

G.2.8.1 2,4-Bis-(4-*n*-butyloxyphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (43a)

Ansatz: 213 mg (1.00 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzoylchlorid, 253 mg (1.00 mmol) 4-*n*-Butyloxyphenyl-phenyl-ketimin, 0.14 mL (101 mg, 1.00 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 30/1 – 7.5/1.

Ausbeute: 30 mg (7 %) in 90 %-iger Reinheit, R_f = 0.35
Petrolether/Essigester: 5/1), farbloses Öl.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), ppm, 0.97 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃), 1.49 (m, 4 H), 1.77 (m, 4 H, CH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.85 (m, 4 H, *m*-CH_{arom}), 7.29-7.43 (m, 3 H, *m*-/*p*-CH_{arom}), 7.47 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 7.57 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 7.84 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

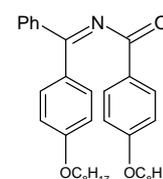
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 ppm (CH₃), 19.4, 20.9, 31.3, 31.7 (CH₂), 65.7, 67.8 (OCH₂), 115.8, 116.4 (*m*-CH_{arom}), 126.5, 128.7, 129.1, 130.2, 131.5, 131.1, 133.1, 136.9, 162.6, 162.8 (*p*-C_{arom}), 166.2 (C_{quart}, C=N), 178.5 (C_{quart}, C=O).

MS (70 eV): *m/z* (%) = 429 (21) [M⁺], 196 (3), 178 (14), 177 (100) [H₉C₄OC₆H₄CO⁺], 121 (51) [HOC₆H₄CO⁺], 99 (20), 93 (7), 85 (6), 83 (7), 81 (4), 77 (4) [C₆H₅⁺], 73 (3) [OC₄H₉⁺], 71 (8), 69 (9), 65 (7), 58 (6), 57 (24) [C₄H₉⁺], 56 (7), 55 (14).

G.2.8.2 2,4-Bis-(4-*n*-octyloxyphenyl)-4-phenyl-1-oxa-3-aza-butadien (43b)

Ansatz: 220 mg (0.82 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 254 mg (0.82 mmol) 4-*n*-Octyloxyphenyl-phenyl-ketimin, 0.12 mL (87 mg, 0.86 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 30/1 – 7.5/1.

Ausbeute: 140 mg (32 %) in 60 %-iger Reinheit, *R_f* = 0.56 (Petrolether/Essigester: 5/1), farbloses Öl.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 ppm (m, 6 H, CH₃), 1.24-1.52 (m, 20 H), 1.78 (m, 4 H, CH₂), 3.97 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 3.98 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.86 (m, 4 H, *m*-CH_{arom}), 7.29-7.43 (m, 3 H, *m*-/*p*-CH_{arom}), 7.44-7.50 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 7.57 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}), 7.84 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 ppm (CH₃), 22.6, 26.0, 29.1, 29.3, 31.7 (CH₂), 68.2 (OCH₂), 114.1 (*m*-CH_{arom}), 126.3, 128.1, 129.1, 130.2, 131.3, 131.4, 133.9, 136.9, 161.6, 162.8 (*p*-C_{arom}), 166.9 (C_{quart}, C=N), 178.9 (C_{quart}, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 541 (10) $[M^+]$, 233 (100) $[H_{17}C_8OC_6H_4CO^+]$, 198 (4) $[PhCOC_6H_4OH^+]$, 137 (5), 122 (5), 121 (58) $[HOC_6H_4CO^+]$, 93 (4), 77 (2) $[C_6H_5^+]$, 71 (4) $[C_5H_{11}^+]$, 69 (3), 65 (3) $[C_5H_5^+]$, 57 (9) $[C_4H_9^+]$, 55 (5).

G.2.9 2,4,6-Tris-(4-alkyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diaza-hexatriene

G.2.9.1 2,4,6-Tris-(4-*n*-alkyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloro-antimonate

Allgemeine Vorschrift:^[73]

2 mmol Nitril und 1 mmol Säurechlorid werden in 5 ml abs. Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird langsam 1 mmol Antimonpentachlorid zugetropft und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die blutrot gefärbte Lösung des Oxadiazinium-Hexachloroantimonats wird, je nach Alkylrest, unterschiedlich aufgearbeitet.

Variante A (Butyl- bzw. Hexylderivat):

Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 20 mL abs. *n*-Hexan versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Salz wird unter Schutzgas abgesaugt, dreimal mit je 20 mL abs. Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Variante B (Octyl- bzw. Hexadecylderivat):

Die Lösung wird ohne Reinigung in die weiteren Umsetzungen eingesetzt, da das Salz eine sirupöse oder ölige Konsistenz besitzt.

G.2.9.1.1 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat (44a)

Ansatz: 774 mg (4.42 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzonnitril, 470 mg (2.21 mmol) 4-*n*-Butyloxybenzoylchlorid und 661 mg (2.21 mmol, 0.28 mL) Antimonpentachlorid.

Ausbeute: 1.88 g (2.18 mmol, 98 %), dunkelrote Kristalle

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 ppm (t, ³J= 7.2 Hz, 6 H, CH₃), 1.02 (t, ³J= 7.2 Hz, 3 H, CH₃), 1.44-1.58 (m, 6 H), 1.75-1.87 (m, 6 H, CH₂), 4.06-4.15 (m, 6 H, OCH₂), 7.03 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.11 (m, 4 H, *m*-CH_{arom}), 8.36 (m, 4 H, *o*-CH_{arom}), 8.60 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 ppm (CH₃), 19.1, 30.9 (CH₂), 69.5, 69.7 (OCH₂), 116.5, 116.8 (*m*-CH_{arom}), 123.2, 134.6, 137.2 (*o*-CH_{arom}), 167.5, 168.9, 170.4, 170.6, 176.1.

G.2.9.1.2 2,4,6-Tris-(4-*n*-hexyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat (44b)

Ansatz: 610 mg (3.00 mmol) 4-*n*-Hexyloxybenzonnitril, 360 mg (1.50 mmol) 4-*n*-Hexyloxybenzoylchlorid, 449 mg (1.50 mmol) Antimonpentachlorid.

Ausbeute: 1.31 g (92 %), dunkelrote Kristalle.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90-1.00 ppm (m, 9 H, CH₃), 1.30-1.58 (m, 18 H), 1.78-1.94 (m, 6 H, CH₂), 4.10-4.23 (m, 6 H, OCH₂), 7.12 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.20 (m, 4 H, *m*-CH_{arom}), 8.48 (m, 4 H, *o*-CH_{arom}), 8.72 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 ppm (CH₃), 22.5, 25.5, 28.8, 31.5 (CH₂), 69.9, 70.1 (OCH₂), 117.0 (*m*-CH_{arom}), 122.9, 134.9, 137.4, 167.4, 169.2, 169.3, 170.6.

G.2.9.2 Umsetzung von 2,4,6-Tris-(4-alkyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonate mit Nucleophilen

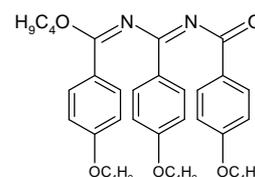
Allgemeine Vorschrift:

Je nach Konsistenz des Oxadiaziniumsalzes wird entweder das Salz (Butyl- bzw. Hexylderivat) in 25 mL abs. Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt, oder der in situ-Ansatz (Octyl- bzw. Hexadecylderivat) wird auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur werden je nach Nucleophil entweder 2.1 Äquivalente sek. Amin oder 1 Äquivalent Alkohol bzw. Imin und 1.1 Äquivalent Triethylamin, gelöst in 5 mL abs. Chloroform, langsam zugetropft. Danach wird 2 h bei 0°C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird unter Schutzgas filtriert und der Rückstand 2 mal mit je 25 mL abs. Chloroform gewaschen. Das Filtrat wird mit 100 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase noch 2 mal mit jeweils 100 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

G.2.9.2.1 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-6-*n*-butyloxy-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45f)

Ansatz: 1.67 g (1.94 mmol) 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat, 144 mg (1.94 mmol) *n*-Butanol, 218 mg (0.30 mL, 2.15 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 70 mg (6 %) in 90 %-iger Reinheit, farbloses Öl,
R_f = 0.75 (Petrolether/Essigester: 5/1).



IR (Film): $\tilde{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3045 (w, CH_{arom}), 2959 (s), 2935 (m), 2874 (m, CH_{alk}), 1713 (m), 1670 (m), 1653 (m), 1605 (s), 1566 (m), 1510 (m), 1466 (m), 1420 (m), 1310 (m), 1281 (sh), 1252 (s), 1167 (m), 1155 (m), 1096 (m), 1038 (m), 1007 (m), 972 (m), 843 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ ppm (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 0.94 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 0.97 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 0.98 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 1.30-1.57 (m, 8 H, CH_2), 1.59-1.84 (m, 8 H, CH_2), 3.85 (t, $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.96 (t, $^3J = 7$ Hz, 3 H, OCH_2), 4.00 (t, $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.13 (t, $^3J = 7$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.66, 6.77, 6.90 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.52, 7.81, 7.95 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

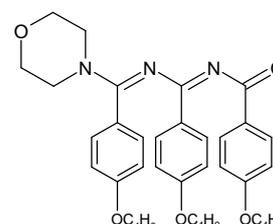
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.8$ ppm (CH_3), 19.1, 19.2, 20.9, 30.5, 31.1, 31.2 (CH_2), 67.4, 67.6, 67.7, 67.8 (OCH_2), 113.6, 114.1, 114.2 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 122.8, 126.8, 127.0 (C_{ipso}), 130.2, 130.4, 131.3 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 157.8, 158.5, 161.5, 162.0, 162.3, 179.6 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 600 (10) [M^+], 599 (14) [M^+-1], 543 (3) [$\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$], 528 (6), 527 (3) [$\text{M}^+-\text{OC}_4\text{H}_9$], 423 (36) [$\text{M}^+-\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 367 (5), 353 (5), 248 (6) [$\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{N}^+$], 177 (100) [$\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 176 (17), 121 (85) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (7), 105 (3) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 93 (8) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$], 83 (5), 77 (3) [C_6H_5^+], 71 (7), 69 (6), 57 (19), 56 (6), 55 (11).

G.2.9.2.2 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45a)

Ansatz: 1.72 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat, 366 mg (4.20 mmol) Morpholin, Petrolether/Essigester: 3/1.

Ausbeute: 435 mg (35 %) in 92 %-iger Reinheit, gelbes Öl,
 $R_f = 0.22$ (Petrolether/Essigester: 1/1).



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3049 (w, CH_{arom}), 2959 (m), 2934 (m), 2872 (m, CH_{alk}), 1635 (sh), 1605 (s), 1576 (sh), 1560 (m), 1508 (m), 1466 (m), 1458 (sh), 1417 (m), 1394 (m), 1306 (m), 1248 (s), 1223 (sh), 1171 (sh), 1155 (m), 1115 (m), 1099 (sh), 1067 (m), 1024 (m), 1003 (m), 970 (m), 935 (m), 845 (m), 829 (sh), 804 (m), 779 (m), 625 (m), 602 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95 \text{ ppm}$ (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 0.98 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 0.99 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.37-1.58 (m, 6 H, CH_2), 1.63-1.84 (m, 6 H, CH_2), 3.39-3.52 (m, 4 H, Morpholin), 3.64-3.71 (m, 4 H, Morpholin), 3.75 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H, OCH_2), 3.96 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H, OCH_2), 4.01 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H, OCH_2), 6.49 (m, 2 H), 6.71 (m, 2 H), 6.87 (m, 2 H), 7.00 (m, 2 H), 7.68 (m, 2 H), 7.96 (m, 2 H, CH_{arom}).

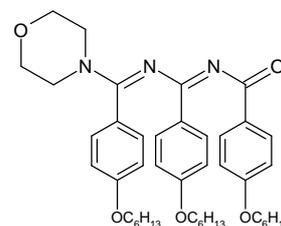
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.7 \text{ ppm}$ (CH_3), 19.1, 19.2, 31.1, 31.2 (CH_2), 47.3 (Morpholin), 66.6, 67.5, 67.7, 67.8 ($\text{OCH}_2/\text{Morpholin}$), 113.2, 113.8, 114.1 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 123.3, 128.4, 129.4 (C_{ipso}), 130.0, 130.4, 131.1 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 160.5, 160.7, 161.6, 161.9, 162.2, 178.3 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 613 (3) [M^+], 572 (4), 571 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$], 528 (11), 527 (22) [$\text{M}^+ - \text{Morpholin}$], 436 (8) [$\text{M}^+ - \text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 396 (6), 395 (20), 353 (4), 324 (4), 177 (100) [$\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 176 (21), 175 (3), 121 (82) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (13), 119 (7), 93 (9), 86 (6) [Morpholin^+], 65 (4), 57 (15) [C_4H_9^+].

G.2.9.2.3 2,4,6-Tris-(4-*n*-hexyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45b)

Ansatz: 620 mg (0.66 mmol) 2,4,6-Tris-(4-*n*-hexyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat, 120 mg (1.38 mmol) Morpholin, Petrolether/Essigester: 5/1.

Ausbeute: 267 mg (58 %) in 90 %-iger Reinheit, gelbes Öl, $R_f = 0.41$ (Petrolether/Essigester: 1/1).



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH_{arom}), 2955 (m), 2930 (m), 2870 (sh), 2857 (m, CH_{alk}), 1636 (sh), 1605 (s), 1578 (sh), 1558 (m), 1508 (m), 1466 (m), 1458 (sh), 1418 (m), 1300 (m), 1248 (s), 1171 (sh), 1155 (m), 1115 (m), 1022 (m), 1005 (m), 935 (m), 840 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85\text{-}1.00$ ppm (m, 9 H, CH_3), 1.29-1.55 (m, 18 H, CH_2), 1.63-1.85 (m, 6 H, CH_2), 3.37-3.53 (m, 4 H, Morpholin), 3.64-3.71 (m, 4 H, Morpholin), 3.75 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.96 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.49 (m, 2 H), 6.72 (m, 2 H), 6.86 (m, 2 H), 7.01 (m, 2 H), 7.68 (m, 2 H), 7.95 (m, 2 H, CH_{arom}).

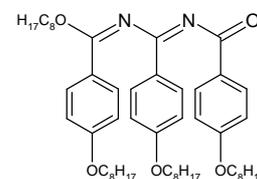
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ ppm (CH_3), 22.5, 25.7, 29.2, 31.5 (CH_2), 47.3 (Morpholin), 66.7, 67.9, 68.1 ($\text{CH}_2/\text{Morpholin}$), 113.3, 113.8, 114.2 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 123.4, 128.4, 129.5 (C_{ipso}), 130.0, 130.5, 131.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 160.5, 160.7, 161.6, 161.9, 162.3, 178.4 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 697 (4) [M^+], 613 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$], 612 (27), 611 (44) [$\text{M}^+ - \text{Morpholin}$], 520 (4) [$\text{M}^+ - \text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4$], 493 (10), 492 (18) [$\text{M}^+ - \text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 409 (6), 289 (6) [$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Morpholin})\text{N}^+$], 206 (18), 205 (100) [$\text{H}_{13}\text{C}_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 204 (21), 122 (6), 121 (56) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (17), 119 (5), 99 (5), 86 (14) [Morpholin^+], 71 (5), 70 (5), 69 (7), 57 (16) [C_4H_9^+], 56 (9), 55 (12).

G.2.9.2.4 2,4,6-Tris-(4-*n*-octyloxyphenyl)-6-*n*-octyloxy-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45g)

Ansatz: Oxadiaziniumsalz *in situ* (aus: 682 mg 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 1.18 g 4-*n*-Octyloxybenzonnitril und 760 mg Antimonpentachlorid), 0.44 mL (365 mg, 2.80 mmol) *n*-Octanol, 0.43 mL (312 mg, 3.08 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 20/1.

Ausbeute: 1.26 g (60 %) in 85 %-iger Reinheit, schwach gelbes Öl, $R_f = 0.88$ (Petrolether/Essigester: 5/1).



IR (Film): $\tilde{\nu} = 3074 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3047 (w, CH_{arom}), 2953 (s), 2926 (s), 2870 (sh), 2854 (s, CH_{alk}), 1713 (m), 1668 (m), 1653 (m), 1605 (s), 1566 (m), 1510 (s), 1468 (s), 1420 (m), 1308 (s), 1275 (sh), 1252 (s), 1169 (s), 1153 (m), 1099 (m), 1040 (m), 1030 (m), 1007 (sh), 843 (m), 771 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.83\text{-}0.95$ ppm (m, 12 H, CH_3), 1.20-1.52 (m, 40H, CH_2), 1.60-1.85 (m, 8 H, CH_2), 3.84 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.99 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.11 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.65, 6.76, 6.89 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.52, 7.81, 7.94 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

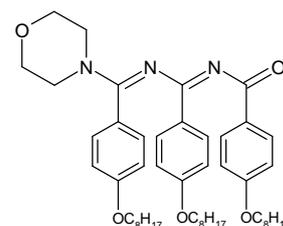
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ ppm (CH_3), 22.6, 26.0, 28.5, 29.2, 29.3, 31.8 (CH_2), 67.7, 68.0, 68.1, 68.2 (OCH_2), 113.6, 114.1, 114.2 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 122.8, 126.8, 127.0 (C_{ipso}), 130.2, 130.3, 131.3 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 157.8, 158.4, 161.5, 162.0, 162.3, 179.6 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 824 (5) [M^+], 823 (6) [M^+-1], 711 (2) [$\text{M}^+-\text{C}_8\text{H}_{17}$], 696 (5) [$\text{M}^+-\text{OC}_8\text{H}_{16}$], 592 (10), 591 (22) [$\text{M}^+-\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 479 (5), 360 (7), 233 (100) [$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 232 (15), 121 (93) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (9), 71 (18), 70 (4), 69 (7), 57 (30) [C_4H_9^+], 56 (4), 55 (10).

G.2.9.2.5 2,4,6-Tris-(4-n-octyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45c)

Ansatz: Oxadiaziniumsalz *in situ* (aus: 138 mg (0.51 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 238 mg (1.02 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzonnitril und 154 mg (0.51 mmol) Antimonpentachlorid), 105 mg (1.20 mmol) Morpholin.

Ausbeute: 114 mg (28 %) in 90 %-iger Reinheit, gelbes Öl,
 $R_f = 0.47$ (Petrolether/Essigester: 1/1).



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3069 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3040 (w, CH_{arom}), 2955 (sh), 2926 (s), 2870 (sh), 2854 (m, CH_{alk}), 1635 (sh), 1607 (s), 1585 (sh), 1558 (m), 1508 (m), 1468 (m), 1321 (sh), 1313 (sh), 1306 (m), 1252 (s), 1169 (sh), 1155 (m), 1115 (m), 1022 (m), 1003 (m), 841 (m), 829 (m), 605 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85\text{-}0.95$ ppm (m, 9 H, CH_3), 1.20-1.54 (m, 30 H, CH_2), 1.63-1.87 (m, 6 H, CH_2), 3.38-3.52 (m, 4 H, Morpholin), 3.64-3.71 (m, 4 H, Morpholin), 3.75 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 4.00 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.50, 6.72, 6.87 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.01, 7.68, 7.95 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$).

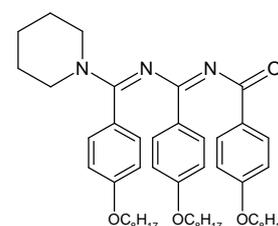
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$ (CH_3), 22.7, 26.1, 29.2, 29.4, 31.8 (CH_2), 47.4 (Morpholin), 66.7, 68.0, 68.1 (OCH_2 / Morpholin), 113.4, 113.9, 114.3 ($m\text{-CH}_{\text{arom}}$), 123.4, 128.5, 129.5 (C_{ipso}), 130.1, 130.5, 131.0 ($o\text{-CH}_{\text{arom}}$), 160.6, 160.7, 161.7, 162.0, 162.3, 178.5 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 781 (3) [M^+], 697 (6), 696 (20), 695 (32) [$\text{M}^+\text{-Morpholin}$], 548 (17) [$\text{M}^+\text{-H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 532 (5), 436 (5), 318 (8), 317 (21) [$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Morpholin})\text{N}^+$], 287 (7), 233 (100) [$\text{H}_{17}\text{C}_8\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 232 (18), 231 (8), 122 (5), 121 (50) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (29), 119 (10), 112 (6) [$\text{C}_8\text{H}_{16}^+$], 111 (4), 99 (3) [$\text{C}_7\text{H}_{15}^+$], 97 (7), 86 (13) [Morpholin^+], 85 (8) [$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$], 84 (7), 83 (12).

G.2.9.2.6 2,4,6-Tris-(4-*n*-octyloxyphenyl)-6-piperidino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45e)

Ansatz: Oxadiaziniumsalz *in situ* (aus: 200 mg (0.74 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 344 mg (1.48 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzonnitril und 222 mg (0.74 mmol) Antimonpentachlorid), 132 mg (1.55 mmol) Piperidin.

Ausbeute: 271 mg (47 %) in 85 %-iger Reinheit, gelbliches Öl.



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 ppm (m, 9 H, CH₃), 1.22-1.52 (m, 30 H, CH₂), 1.57-1.85 (m, 12 H, CH₂), 3.51 (s, br., 4 H, Piperidin), 3.76 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H, OCH₂), 3.94 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H, OCH₂), 3.99 (t, ³J = 6.6 Hz, 3 H, OCH₂), 6.51, 6.72, 6.87 (m, 2H, *m*-CH_{arom}), 7.02, 7.64, 7.97 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.0 ppm (CH₃), 22.6, 24.3, 26.0, 29.1, 29.2, 29.3, 31.7, 49 (CH₂), 68.4, 68.5, 68.6 (OCH₂), 113.9, 114.5, 114.6 (*m*-CH_{arom}), 123.8, 128.1, 129.2 (C_{ipso}), 130.5, 131.2, 131.3 (*o*-CH_{arom}), 161.2, 162.3, 162.5, 162.6, 163.1, 175.9 (C_{quart}, CO).

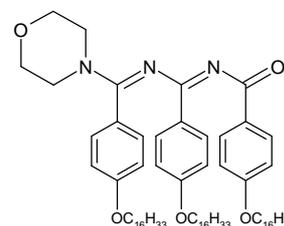
MS (70 eV): *m/z* (%) = 779 (2) [M⁺], 695 (16) [M⁺-Piperidin], 546 (21) [M⁺-H₁₇C₈OC₆H₄CO], 357 (12), 317 (19), 316 (51), 315 (37) [H₁₇C₈OC₆H₄C(Piperidin)N⁺], 233 (90) [H₁₇H₈OC₆H₄CO⁺], 232 (27), 231 (12), 171 (13), 138 (22), 121 (100) [HOC₆H₄CO⁺], 120 (55), 119 (24), 112 (18) [C₈H₁₆⁺], 102 (5), 97 (7), 93 (7), 84 (80) [Piperidin⁺], 83 (24), 71 (53) [C₅H₁₁⁺], 70 (31), 69 (30), 65 (7), 57 (96) [C₄H₉⁺], 56 (31), 55 (50).

G.2.9.2.7 2,4,6-tris-(4-*n*-Hexadecyloxyphenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (45d)

Ansatz: Oxadiaziniumsalz *in situ* (aus: 251 mg (0.66 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzoylchlorid, 453 mg (1.32 mmol) 4-*n*-Hexadecyloxybenzonnitril, und 197 mg (0.66 mmol) Antimonpentachlorid), 121 mg (1.39 mmol) Morpholin.

Ausbeute: 450 mg (61 %) weißer Feststoff.

Schmelzpunkt: 39-42 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3069 cm⁻¹ (w), 3043 (w, CH_{arom}), 2955 (sh), 2918 (s), 2870 (sh), 2851 (s, CH_{alk}), 1636 (sh), 1604 (s), 1587 (sh), 1558 (m), 1508 (m), 1468 (m), 1317 (sh), 1306 (m), 1252 (s), 1175 (sh), 1155 (m), 1112 (m), 1022 (m), 1004 (m), 839 (m), 829 (sh), 721 (m), 606 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84-0.92 ppm (m, 3 H, CH₃), 1.21-1.53 (m, 78 H, CH₂), 1.63-1.86 (m, 6 H, CH₂), 3.37-3.53 (m, 4 H, Morpholin), 3.63-3.71 (m, 4 H, Morpholin), 3.74 (t, ³J=6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 3.95 (t, ³J=6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 4.00 (t, ³J=6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 6.48, 6.71, 6.87 (m, 2 H, *m*-CH_{arom}), 7.00, 7.67, 7.95 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.7, 31.9 (CH₂), 47.3 (Morpholin), 66.7, 67.9, 68.1 (OCH₂/Morpholin), 113.3, 113.8, 114.2 (*m*-CH_{arom}), 123.4, 128.4, 129.5 (C_{ipso}), 130.5, 131.2, 131.3 (*o*-CH_{arom}), 160.6, 160.7, 161.6, 161.9, 162.2, 178.4 (C_{quart}, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 1117 (14) [M⁺], 1032 (61) [M⁺-C₆H₁₃], 906 (4), 893 (4), 892 (7) [M⁺-C₁₆H₃₃], 773 (13), 772 (19) [M⁺-H₃₃C₁₆OC₆H₄CO], 757 (9), 756 (17), 345 (100) [H₃₃C₁₆OC₆H₄CO⁺], 344 (12), 343 (8), 121 (44) [HOC₆H₄CO⁺], 120 (20), 119 (12), 113 (3) [C₈H₁₇⁺], 99 (4) [C₇H₁₅⁺], 97 (10), 86 (10), 85 (19) [C₆H₁₃⁺], 84 (6), 83 (15), 82 (4), 71 (29) [C₅H₁₁⁺], 70 (9), 69 (24), 60 (7), 57 (60) [C₄H₉⁺], 56 (14), 55 (37).

CHN-Analyse: C₇₃H₁₁₉N₃O₅ (1118.78 g/mol)

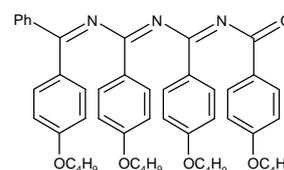
ber.: C 78.37, H 10.72, N 3.76

gef.: C 78.55, H 11.07, N 3.55

G.2.9.2.8 2,4,6,8-Tetrakis-(4-*n*-butyloxyphenyl)-8-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-octatetraen (47a)

Ansatz: 1.73 g (2.00 mmol) 2,4,6-Tris-(4-*n*-butyloxyphenyl)-1-oxa-3,5-diazinium-Hexachloroantimonat, 506 mg (2.00 mmol) 4-*n*-Butyloxyphenyl-phenyl-ketimin, 223 mg (0.31 mL, 2.20 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 170 mg (11 %) in 93 %-iger Reinheit, hellgelbe harzartige Masse, R_f = 0.70 (Petrolether/Essigester: 5/1).



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3042 (w, CH_{arom}), 2957 (m), 2932 (m), 2872 (m, CH_{alk}), 1603 (s), 1578 (m), 1566 (m), 1531 (m), 1508 (s), 1468 (m), 1420 (m), 1348 (sh), 1333 (m), 1308 (m), 1250 (s), 1225 (sh), 1167 (m), 1157 (m), 1121 (m), 1069 (m), 1024 (m), 1003 (m), 970 (m), 839 (m), 827 (sh), 761(m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ ppm (m, 12 H, CH_3), 1.34-1.59 (m, 8 H, CH_2), 1.62-1.87 (m, 8 H, CH_2), 3.87 (m, 6 H, CH_2), 4.05 (m, 2 H, OCH_2), 6.58 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.66 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.78 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.98 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.25 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.39 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.64 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.44 (2 H, CH_{arom}).

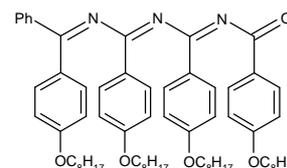
MS (70 eV): m/z (%) = 779 (0.4) [M^+], 602 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}$], 528 (4), 527 (2) [$\text{M}^+ - \text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{Ph})=\text{N}$], 515 (3), 423 (4), 380 (3), 379 (4), 353 (4), 324 (3), 178 (20), 177 (98) [$\text{H}_9\text{C}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 176 (18), 121 (100) [$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 120 (9), 119 (5), 93 (11) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$], 65 (5) [C_5H_5^+], 57 (8) [C_4H_9^+].

G.2.9.2.9 2,4,6,8-Tetrakis-(4-*n*-octyloxyphenyl)-8-phenyl-1-oxa-3,5,7-triazaoctatetraen (47b)

Ansatz: Oxadiaziniumsalz *in situ* (aus: 201 mg (0.75 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzoylchlorid, 347 mg (1.50 mmol) 4-*n*-Octyloxybenzonnitril und 224 mg (0.75 mmol) Antimonpentachlorid), 232 mg (0.75 mmol) 4-*n*-Octyloxyphenyl-phenyl-ketimin, 84 mL (0.83 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 20/1.

Ausbeute: 210 mg (28 %), weißer amorpher Feststoff,

$R_f = 0.72$ (Petrolether/Essigester: 5/1).



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH_{arom}), 2955 (sh), 2926 (m), 2870 (sh), 2855 (m, CH_{alk}), 1603 (s), 1576 (w), 1566 (w), 1531 (m), 1510 (s), 1468 (m), 1420 (w), 1325 (sh), 1308 (m), 1296 (sh), 1252 (s), 1169 (sh), 1157 (m), 1026 (w), 901 (w), 843 (m), 829 (m), 762 (w), 706 (w).

¹H NMR (600 MHz, Aceton-d₆, -10 °C): δ = 0.85 ppm (m, 12 H, CH₃), 1.16-1.50 (m, 40 H, CH₂), 1.53-1.80 (m, 8 H, CH₂), 3.64-4.02 (m, 8 H, OCH₂), 6.60 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.72 (m, 2 H, CH_{arom}), 6.87 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.02 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.14 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.38 (m, 5 H, CH_{arom}), 7.68-8.10 (m, 4 H, CH_{arom}), 8.42 (m, 2 H, CH_{arom}).

¹³C NMR (150 MHz, Aceton-d₆, - 10 °C): δ = 14.2 ppm (CH₃), 23.2, 23.1, 26.3, 26.4, 26.5, 29.3, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 32.3, 32.4 (CH₂), 67.8, 68.2, 68.3, 68.5 (OCH₂), 95.2 (C_{quart}), 114.0, 114.4, 114.7 (*m*-CH_{arom}), 127.7, 128.4, 129.2, 129.4, 129.7, 130.4, 131.4, 132.0, 160.5, 162.1, 162.6, 163.2.

MS (70 eV): *m/z* (%) = 1004 (5) [M⁺], 772 (9), 771 (16) [M⁺ - H₁₇C₈OC₆H₄CO], 539 (8), 525 (7), 436 (15), 310 (6), 309 (24), 308 (67) [PhC(C₆H₄OC₈H₁₇)N⁺], 234 (16), 233 (100) [H₁₇C₈OC₆H₄CO⁺], 231 (11) [H₁₇C₈OC₆H₄CN⁺], 198 (7), 197 (15), 196 (41) [PhC(C₆H₄OH)N⁺], 182 (5), 181 (8), 180 (13) [Ph₂CN⁺], 138 (7), 137 (9), 122 (7), 121 (89) [HOC₆H₄CO⁺], 120 (26), 119 (16), 112 (6) [C₈H₁₆⁺], 104 (7) [C₆H₄CO⁺], 84 (7), 83 (10) [C₆H₁₁⁺], 77 (7) [Ph⁺], 71 (31) [C₅H₁₁⁺], 70 (17), 69 (19), 57 (53) [C₄H₉⁺], 56 (15), 55 (31).

CHN-Analyse: C₆₆H₈₉N₃O₅ (1004.46 g/mol)

ber.: C 78.92, H 8.93, N 4.18

gef.: C 78.90, H 9.29, N 3.83

G.3 *N*-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyl)-benzamidin

G.3.1 3,4-Di-*n*-decyloxy-benzoesäureethylester

Die Darstellung erfolgte an Anlehnung an die Literatur:^[21]

20.00 g (0.11 mol) 3,4-Dihydroxybenzoesäureethylester, 80.00 g (0.58 mol) Kaliumcarbonat, 50.87 g (0.23 mol, 48.0 mL) *n*-Decylbromid und 300 mL Dimethylformamid werden 4 h bei 80 °C und 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 300 mL Wasser wird mit Isohexan (1 x 200, 3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten Isohexanphasen mit 200 mL 1 N Salzsäure und anschließend mit 200 mL ges. NaHCO₃ ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 49.68 g (98 %, Lit.: 85 % Methylester) farbloses Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 ppm (m, 6 H, CH₃), 1.18-1.54 (m, 30 H, CH₂), 1.37 (t, ³J = 7.2 Hz, 3 H, COOCH₂-CH₃), 1.76-1.89 (m, 4 H, CH₂), 4.04 (t, ³J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 4.34 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, COOCH₂-CH₃), 6.85 (d, ³J = 8.4 Hz, CH_{arom}, 1 H, C-5), 7.54 (d, ³J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{arom}, C-2), 7.63 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{arom}, C-6).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 ppm, 14.4 (CH₃), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9 (CH₂), 60.6 (COOCH₂-CH₃), 69.1, 69.4 (OCH₂), 112.2, 114.7 (CH_{arom}, C-2, C-5), 123.0, 123.5, 148.7, 153.3 (C-3, C-4), 166.5 (C_{quart}, C=O).

G.3.2 3,4-Di-*n*-decyloxy-benzoesäure

49.68 g (0.108 mol) 3,4-Di-*n*-decyloxybenzoesäureethylester werden in einer Lösung aus 12.07 g (0.215 mol) Kaliumhydroxid, 200 mL Ethanol und 50 mL Wasser 6 h refluxiert und 16 h bei RT nachgerührt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 2 gebracht, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 39.27 g (84 %, Lit.^[96]: 92 %) farbloser Feststoff.

Schmelzpunkt: 112-113 °C (Lit.^[96]: 113-114 °C).

G.3.3 3,4-Di-*n*-decyloxybenzoylchlorid (48)

4.96 g (11.4 mmol) 3,4-Di-*n*-decyloxybenzoesäure werden in 20 abs. Chloroform gelöst und langsam mit 2.17 g (17.1 mmol, 1.49 mL) Oxalylchlorid versetzt. Danach wird die Lösung langsam erwärmt und 3 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.04 g (98 %), gelbliches Öl.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 ppm (m, 6 H, CH₃), 1.19-1.54 (m, 30 H, CH₂), 1.76-1.89 (m, 4 H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 6.94 (d, ³J = 8.4 Hz, CH_{arom}, 1 H, C-5), 7.67 (d, J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{arom}, C-2), 7.76 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1 H, CH_{arom}, C-6).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.1 ppm, 14.4 (CH₃), 22.7, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 31.9 (CH₂), 69.1, 69.4 (OCH₂), 112.8, 116.7, 125.4 (CH_{arom}), 125.5 (C-1), 149.7, 155.3 (C-3, C-4), 168.5 (C_{quart}, C=O).

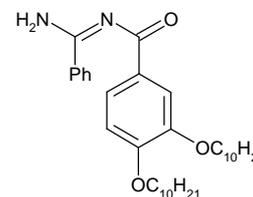
G.3.4 N-(3,4-Di-*n*-decyloxybenzoyl)-benzamidin (50)

122 mg (2.17 mmol) Kaliumhydroxid werden in wenig Wasser gelöst und mit 20 ml Aceton versetzt. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C erfolgt die Zugabe von 412 mg (2.17 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid. Danach tropft man 987 mg (2.17 mmol) 3,4-Di-*n*-decyloxy-benzoylchlorid, gelöst in 10 mL Aceton, langsam zu und rührt 1.5 h bei 0 °C. Das Aceton wird anschließend abdestilliert, der Rückstand mit 50 mL Wasser

aufgenommen und mit Chloroform (1 x 100 mL, 2 x 50 mL) extrahiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknung im Ölpumpenvakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Essigester: 1/1).

Ausbeute: 383 mg (33 %), farblose Blättchen.

Schmelzpunkt: 85 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3391 \text{ cm}^{-1}$ (m, NH), 3275 (m), 3194 (w), 3094 (w), 3075 (w), 3055 (w, CH_{arom}), 2955 (s), 2920 (s), 2870 (s), 2851 (s, CH_{alk}), 1601 (s), 1562 (s), 1512 (s), 1485 (s), 1470 (sh), 1443 (m), 1424 (s), 1385 (m), 1319 (s), 1296 (s), 1278 (s), 1258 (sh), 1223 (s), 1181 (m), 1130 (sh), 1119 (s), 1022 (m), 988 (m), 953 (m), 880 (m), 872 (m), 829 (m), 795 (m), 779 (s), 756 (m), 721 (m), 698 (m), 664 (m), 594 (m), 563 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ ppm (m, 6 H, CH_3), 1.98-1.54 (m, 29 H, CH_2), 1.83 (m, 4 H, CH_2), 4.05, 4.08 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, OCH_2), 6.71 (s, br., 1 H, NH), 6.89 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1 H, C-5), 7.46 (m, 2 H, $m\text{-CH}_{\text{arom}}$, Ph), 7.53 (m, 1 H, $p\text{-CH}_{\text{arom}}$, Ph), 7.88 (d, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H, C-2), 8.03 (m, 3 H, CH_{arom} , $o\text{-Ph}$, C-6), 10.55 (s, br., 1 H, NH).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.0$ ppm (CH_3), 22.6, 26.0, 29.2, 29.3, 29.4, 29.5, 29.6, 31.9 (CH_2), 69.1, 69.3 (OCH_2), 112.1, 114.8 (CH_{arom} , C-2, C-5), 124.0, 127.3, 128.7, 130.7 (C_{ipso}), 132.1, 135.4, 148.5, 152.8 (C-3, C-4), 166.0 (C_{quart} , C=N), 180.1 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 536 (11) [M^+], 433 (9) [$\text{M}^+ - \text{PhCN}$], 293 (4) [$\text{M}^+ - \text{PhCN} - \text{C}_{10}\text{H}_{20}$], 171 (6), 154 (8), 153 (43), 149 (6), 137 (24), 136 (8), 128 (5), 124 (8), 121 (6), 104 (16), 103 (100) [$\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}^+$, PhCN^+], 86 (7), 85 (19), 83 (24), 81 (6), 77 (13) [Ph^+], 76 (49), 75 (16), 74 (9), 73 (8), 71 (17), 70 (10), 69 (17), 67 (9), 63 (7), 62 (4), 60 (8), 57 (38) [C_4H_9^+], 56 (10), 55 (30), 53 (7), 52 (12), 51 (22).

CHN-Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_3$ (536.79 g/mol)

ber.: C 76.08, H 9.76, N 5.22

gef.: C 76.24, H 9.93, N 5.16

G.4 Trialkoxyphenyl-Oligonitrile

G.4.1 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxy-benzoesäureethylester

Die Darstellung erfolgt analog Literatur:^[21]

11.33 g (57.2 mmol) 3,4,5-Trihydroxybenzoesäureethylester, 28.89 g (0.175 mmol, 24.6 mL) *n*-Hexylbromid, 40.00 g (0.290 mmol) Kaliumcarbonat und 200 ml Dimethylformamid werden 6 h bei 90 °C und 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 300 mL Wasser wird die Reaktionslösung mit Cyclohexan extrahiert (1 x 500 mL, 3 x 250 mL). Die vereinten Cyclohexanphasen werden mit verdünnter Salzsäure (1 N, 2 x 200 mL) und ges. NaHCO₃-Lösung (2 x 200 mL) gewaschen und im Vakuum am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

Ausbeute: 24.19 g (94 %, Lit.^[21]: 85 % Methylester).

Kp. 235 °C/0.022 mbar.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87-0.95 ppm (m, 9 H, CH₃), 1.25-1.57 (m, 21 H, CH₂, CH₃), 1.69-1.87 (m, 6 H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.4 Hz, 6 H, OCH₂), 4.35 (q, ³J = 7.2 Hz, 2 H, COOCH₂-CH₃), 7.26 (s, 2 H, CH_{arom}).

G.4.2 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoesäure

Darstellung:

23.94 g (53.20 mmol) 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoesäureethylester und 6.50 g (0.116 mol) Kaliumhydroxid werden in 200 mL Ethanol 8 h refluxiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 300 mL Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert (pH = 2). Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 22.03 g (98 %, Lit.^[21]: 76 %)

Schmelzpunkt: 41 °C (Lit.^[21]: 41-42.5 °C)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): d = 0.91 ppm (m, 9H, CH₃), 1.26-1.41 (m, 12H), 1.43-1.56 (m, 6H), 1.70-1.88 (m, 6H, CH₂), 4.04 (m, 6H, OCH₂), 7.34 (s, 2H, CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): d = 13.9 ppm, 14.0 (CH₃), 22.5, 22.6, 25.6, 25.7, 29.3, 30.3, 31.5, 31.7 (CH₂), 69.3, 73.6 (OCH₂), 108.8 (CH_{arom}), 123.7 (C-1), 143.4 (C-4), 152.9 (C-3), 172.0 (C_{quart}, COOH).

G.4.3 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoylchlorid (49)

6.31 g (14,9 mmol) 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoesäure werden in 10 mL abs. Chloroform gelöst, mit 2.85 g (22.4 mmol, 1.96 mL) Oxalylchlorid versetzt, langsam erwärmt und 3 h refluxiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und überschüssigem Oxalylchlorids unter Vakuum, wird der Rückstand kugelrohrdestilliert, wobei das Säurechlorid bei 230 °C und 0.011 mbar übergeht.

Ausbeute: 5.95 g (91 %, Lit.^[21]: 85 %) gelbliches Öl

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 ppm (m, 9 H, CH₃), 1.30-1.63 (m, 18 H, CH₂), 1.68-1.90 (m, 6 H, CH₂), 4.02 (t, ³J = 6.6 Hz, 4 H, OCH₂), 4.09 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 7.33 (s, 2 H, Ch_{arom}).

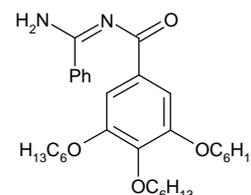
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.9 ppm, 14.0 (CH₃), 22.5, 22.6, 25.6, 25.7, 29.2, 30.7, 31.5, 31.6 (CH₂), 69.4, 73.7 (OCH₂), 110.1 (CH_{arom}), 127.3 (C_{ipso}), 144.9, 152.9 (C-3, C-4), 167.5 (C_{quart}, COCl).

G.4.4 N-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyl)-benzamidin (51)

Arbeitsvorschrift: siehe *N*-4-Alkyloxybenzoyl-amidine (S.121).

Ansatz: 500 mg (1.13 mmol) 3,4,5-Tri-*n*-Hexyloxy-benzoylchlorid, 214 mg (1.13 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, 90.8 mg 50 %-ige Natronlauge, Petrolether/Essigester: 5/1

Ausbeute: 326 mg (55 %) in 90 %-iger Reinheit, farbloses Öl,
 $R_f = 0.21$ (Petrolether/Essigester: 5/1).



IR (Film): $\tilde{\nu} = 3380 \text{ cm}^{-1}$ (m, br, NH), 3193 (w, br, NH), 3067 (w, CH_{arom}), 2955 (s), 2930 (s), 2870 (s), 2858 (s, CH_{alk}), 1618 (sh), 1607 (s), 1568 (s), 1508 (s), 1474 (s), 1445 (s), 1425 (s), 1394 (sh), 1381 (m), 1333 (s), 1269 (m), 1219 (m), 1138 (sh), 1128 (sh), 1111 (s), 1001 (w), 781 (m), 698 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ ppm (m, 9 H, CH_3), 1.28-1.41 (m, 12 H), 1.44-1.54 (m, 6 H), 1.72-1.87 (m, 6 H, CH_2), 4.04 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H), 4.07 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H), 6.70 (s, br, 1 H, NH), 7.44-7.51 (m, 2 H, *m*- CH_{arom}), 7.52-7.58 (m, 1 H, *p*- CH_{arom}), 7.64 (s, 2 H, CH_{arom}), 7.98-8.04 (m, 2 H, *o*- CH_{arom}), 10.66 (s, br, 1 H, NH).

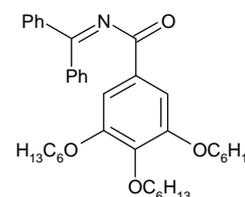
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ ppm, 14.0 (CH_3), 22.5, 22.6, 25.7, 25.8, 29.4, 30.3, 31.6, 31.7 (CH_2), 69.2, 73.5 (OCH_2), 108.5 (CH_{arom} , *o*-CO), 127.3, 128.8 (CH_{arom}), 132.2, 132.7, 135.3, 142.1, 152.6 (C_{ipso} , OR), 166.3 (C_{quart} , C=N), 180.1 (C_{quart} , C=O).

MS (ESI): m/z (%) = 547 (9) [$\text{M}^+ + \text{Na}$], 525 (100) [$\text{M}^+ + 1$].

G.4.5 N-(3,4,5-Tri-*n*-hexyloxybenzoyl)-diphenyl-ketimin (52a)

Ansatz: 445 mg (1.01 mmol) 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxy-benzoylchlorid, 183 mg (1.01 mmol) Diphenyl-ketimin, 0.15 mL (109 mg, 1.08 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 20/1.

Ausbeute: 279 mg (47 %) in 90 %-iger Reinheit, farbloses Öl,
 $R_f = 0.63$ (Petrolether/Essigester: 5/1).



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85\text{-}0.95$ ppm (m, 9 H, CH_3), 1.23-1.54 (m, 18 H, CH_2), 1.68-1.82 (m, 6 H, CH_2), 3.95 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H, OCH_2), 4.02 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, OCH_2), 7.11 (s, 2 H, CH_{arom}), 7.34-7.41 (m, 4 H, *m*- CH_{arom}), 7.42-7.50 (m, 2 H, *p*- CH_{arom}), 7.52-7.58 (m, 4 H, *o*- CH_{arom}).

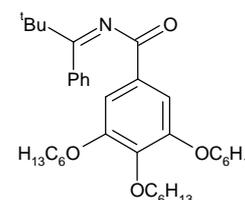
$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ ppm, 14.0 (CH_3), 22.5, 22.6, 25.6, 25.7, 29.3, 30.3, 31.5, 31.7 (CH_2), 69.3, 73.4 (OCH_2), 108.0 (CH_{arom}), 128.3, 129.2 (CH_{arom} , Ph), 130.0 (C_{ipso} , CO), 130.9 (*p*- CH_{arom}), 136.7 (C_{ipso} , CN), 142.7, 152.9 (C_{ipso} , OR), 167.8 (C_{quart} , C=N), 179.0 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 585 (88) [M^+], 406 (27), 405 (100) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2\text{CN}$], 322 (12), 321 (60) [$405 - \text{C}_6\text{H}_{12}$], 304 (7), 237 (9) [$405 - 2\text{C}_6\text{H}_{12}$], 153 (28) [$405 - 3\text{C}_6\text{H}_{12}$], 57 (6) [C_4H_9^+].

G.4.6 N-(3,4,5-Tri-*n*-Hexyloxy-benzoyl)-*t*-butyl-phenyl-ketimin (52b)

Ansatz: 384 mg (0.87 mmol) 3,4,5-Tri-*n*-hexyloxy-benzoylchlorid, 140 mg (0.87 mmol) *t*-Butyl-phenyl-ketimin, 0.13 mL (94 mg, 0.93 mmol) Triethylamin, Petrolether/Essigester: 20/1.

Ausbeute: 210 mg (43 %) in 93 %-iger Reinheit, farbloses Öl,
 $R_f = 0.74$ (Petrolether/Essigester: 5/1).



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 0.90 ppm (m, 9 H, CH_3), 1.30-1.40 (m, 21 H, CH_2), 1.40-1.50 (m, 6 H, CH_2), 1.67-1.84 (m, 6 H, CH_2), 3.95 (t, 3J = 6.6 Hz, OCH_2), 4.01 (t, 3J = 6.6 Hz, OCH_2), 6.97-7.05 (m, 4 H, CH_{arom}), 7.18-7.23 (m, 3 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 13.9 ppm, 14.0 (CH_3), 22.5, 22.6, 25.6, 25.7, 28.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.2, 30.2, 31.5, 31.7 (CH_2), 40.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 69.2, 73.4 (OCH_2), 107.7 (CH_{arom}), 126.4, 127.6 (*o-/m-CH*_{arom}), 128.2 (*p-CH*_{arom}), 128.5, 136.3 (C_{ipso} , CN, CO), 142.4, 152.7 (C_{ipso} , OR), 179.3, 179.9 (C_{quart} , C=N, C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 565 (42) [M^+], 406 (28), 405 (100) [$\text{M}^+ - \text{tBu}(\text{Ph})\text{C}=\text{N}$], 321 (31) [$405 - \text{C}_6\text{H}_{12}$], 237 (5) [$405 - 2\text{C}_6\text{H}_{12}$], 153 (18) [$405 - 3\text{C}_6\text{H}_{12}$], 57 (8) [C_4H_9^+], 55 (5) [C_4H_7^+].

G.5 Azoverbindungen

G.5.1 4-Phenylazo-benzoesäure

Die Synthese von Nitrosobenzol erfolgt nach Literaturvorschrift.^[79]

Zu einem Gemisch aus 20.0 mL (0.22 mol) Anilin, 300 mL Pentan, 3.62 g (11.0 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat und 30 mL Wasser werden 110 mL (0.97 mol) 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung so zugetropft, dass die Temperatur zwischen 20 und 30 °C bleibt. Nachdem die Mischung 3 h bei RT gerührt wurde, werden die Phasen getrennt, die Pentanphase noch zweimal mit je 200 mL Wasser extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 800 mbar entfernt. Rohausbeute: 23.4 g (99 %). Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Die Synthese der 4-Phenylazo-benzoesäure erfolgt nach Literaturvorschrift.^[77]

28.8 g (0.21 mol) 4-Aminobenzoesäure werden unter Erwärmen in 210 mL Eisessig gelöst, die Lösung auf RT abgekühlt und mit 22.9 g (0.21 mol) des rohen Nitrosobenzols versetzt. Nachdem die Lösung 16 h bei RT gerührt wurde, wird die 4-Phenylazo-benzoesäure abgesaugt, mit etwas Eisessig und danach mit Wasser gewaschen (bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers), im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus Ethanol (95 %-ig) umkristallisiert.

Ausbeute: 20.7 g (44%, Lit.^[77]: 61 %).

Schmelzpunkt: 246.5 °C (Lit.^[77]: 248.5-249.5 °C).

MS (70 eV): m/z (%) = 226 (49) [M⁺], 153 (5), 152 (7) [C₆H₄-C₆H₄⁺], 149 (7) [N₂C₆H₄COOH⁺], 121 (34) [C₆H₄COOH⁺], 105 (22) [PhN₂⁺], 104 (7) [C₆H₄CO⁺], 77 (100) [C₆H₅⁺], 76 (15), 75 (9), 71 (7), 69 (7), 65 (31), 64 (5), 57 (11), 55 (9), 51 (39), 50 (14).

G 5.2 4-Phenylazo-benzoylchlorid (54)

Die Darstellung erfolgt nach Literaturvorschrift:^[78]

20.0 g (88.4 mmol) 4-Phenylazo-benzoesäure werden mit 20.0 g (189 mmol) Natriumcarbonat vermischt, mit 100 mL (1.40 mol) Thionylchlorid versetzt und 2 h refluxiert. Anschließend wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wird mit heißem Petrolether ausgezogen (5 x 150 mL). Nach dem Abkühlen wird das 4-Phenylazo-benzoylchlorid unter Schutzgas abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.4 g (62 %, Lit.^[78]: 89%) orange Blättchen.

Schmelzpunkt: 93-94 °C (Lit.^[78]: 94.5-95.5 °C).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.49-7.56 ppm (m, 3 H, *m-/p*-CH_{arom}), 7.90-7.98 (m, 4 H, *o*-CH_{arom}, N=N), 8.19-8.26 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}, COCl).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 123.0, 123.4, 129.2, 132.2, 132.4$ (CH_{arom}), 134.3 (C_{ipso} , COCl), $152.4, 156.2$ (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$), 167.7 (C_{quart} , COCl).

G.5.3 4-Phenylazo-benzonitril (53)

Die Darstellung von 4-Phenylazo-benzonitril erfolgt durch Kondensation von Nitrosobenzol mit 4-Amino-benzonitril (Vorschrift: siehe 163/164).

Ansatz: 20.0 mL (0.22 mol) Anilin, 300 mL Pentan, 3.62 g (11.0 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat, 30 mL Wasser, 110 mL (0.97 mol) 30 %-ige Wasserstoffperoxidlösung. Das rohe Nitrosobenzol (19.3 g, 0.18 mol, 82 %) wird mit 21.2 g (0.18 mol) 4-Amino-benzonitril weiter umgesetzt. Das rohe 4-Phenylazo-benzonitril wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 18.3 g (49%), rote Nadeln.

Schmelzpunkt: 119°C (Lit.^[97]: $120\text{-}121^\circ\text{C}$)

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49\text{-}7.56$ ppm (m, 3 H, $m\text{-}/p\text{-CH}_{\text{arom}}$), 7.77 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, CN), $7.89\text{-}7.98$ (m, 4 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, $\text{N}=\text{N}$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 113.9$ ppm (C_{ipso} , CN), 118.3 (CN), $123.2, 129.2, 132.1, 133.1$ (CH_{arom}), $152.2, 154.4$ (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$).

G.5.4 *N*-(4-Phenylazo-benzoyl)-amidine

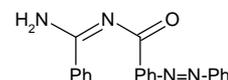
Allgemeine Arbeitsvorschrift:^[49]

1 mmol Amidin-Hydrochlorid werden in einer eiskalten Suspension aus 20 mL Aceton und 1 mL 2 N Natronlauge gelöst. Danach wird 1 mmol 4-Phenylazo-benzoylchlorid, gelöst in 5 mL Aceton, langsam zutropft. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL Wasser aufgenommen und 3 mal mit 50 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknung und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand entweder säulenchromatographisch aufgearbeitet (Benz- bzw. Pivalamidine) oder aus Chloroform/Petrolether (Diffusionsmethode) umkristallisiert (Acetamidin).

G.5.4.1 *N*-(4-Phenylazo-benzoyl)-benzamidin (55a)

Ansatz: 489 mg (2.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 378 mg (2.00 mmol) Benzamidin-Hydrochlorid, Petrolether/Essigester: 5/1.

Ausbeute: 593 mg (91 %), $R_f = 0.61$ (Petrolether/Essigester: 1/1), orange verfilzte Nadeln.



Schmelzpunkt: 160 - 161°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3361 \text{ cm}^{-1}$ (m, br, NH), 3177 (w, br, NH), 3059 (w, CH_{arom}), 1616 (sh), 1601 (s), 1556 (s), 1506 (s), 1474 (s), 1443 (s), 1333 (s), 1300 (sh), 1290 (m), 1221 (w), 1138 (m), 1126 (w), 783 (m), 700 (m), 689 (sh), 542 (w).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.73$ ppm (s, br, 1 H, NH), 7.44-7.61 (m, 6 H, *m*-/*p*- CH_{arom}), 7.92-8.00 (m, 4 H, CH_{arom}), 8.02-8.07 (m, 2 H, CH_{arom}), 8.52 (m, 2 H, *o*- CH_{arom} , CO), 10.75 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 122.4$ ppm, 123.0, 127.4, 128.9, 129.1, 130.7, 131.3, 132.4 (CH_{arom}), 135.0 (C_{ipso} , C=N), 139.7 (C_{ipso} , C=O), 152.8, 154.7 (C_{ipso} , N=N), 166.9 (C_{quart} , C=N), 179.7 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 328 (79) [M^+], 327 (4) [M^+-1], 251 (3) [M^+-Ph], 225 (11), 224 (15), 223 (91) [M^+-PhN_2], 209 (18) [$Ph-N=N-C_6H_4-CO^+$], 181 (5), 180 (8), 152 (10) [$C_6H_4-C_6H_4^+$], 147 (12) [$H_2N-C(Ph)N-CO^+$], 120 (11), 105 (28) [PhN_2^+], 104 (54) [$C_6H_4CO^+$], 103 (51) ($PhCN^+$), 92 (7), 78 (10), 77 (100) [$C_6H_5^+$], 76 (34), 75 (16), 69 (10), 65 (6), 57 (6), 55 (5), 51 (20) [$C_4H_3^+$].

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 447 (2.60), 331 (4.50), 225 (4.11).

CHN-Analyse: $C_{20}H_{16}N_4O$ (328.37 g/mol)

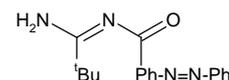
ber.: C 73.15, H 4.91, N 17.06

gef.: C 72.82, H 5.20, N 16.71

G.5.4.2 *N*-(4-Phenylazo-benzoyl)-pivalamidin (55b)

Ansatz: 734 mg (3.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 410 mg (3.00 mmol) Pivalamidin-Hydrochlorid, Petrolether/Essigester: 5/1.

Ausbeute: 480 mg (52 %), R_f = 0.66 (Petrolether/Essigester: 1/1),
roter Feststoff



Schmelzpunkt: 128 -129 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3342 cm^{-1} (m, br), 3190 (m, br, NH), 3072 (w), 3053 (w, CH_{arom}), 2966 (m, CH_{alk}), 1626 (sh), 1616 (sh), 1593 (s), 1564 (s), 1493 (s), 1466 (m), 1458 (sh), 1373 (m), 1367 (m), 1325 (sh), 1313 (s), 1304 (sh), 1225 (w), 1148 (w), 1009 (w), 870 (w), 858 (w), 698 (w), 683 (m).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.34 ppm (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 6.43 (s, br, 1 H, NH), 7.42-7.55 (m, 3 H, *m*-/*p*- CH_{arom}), 7.90-7.98 (m, 4 H, *o*- CH_{arom} , N=N), 8.43 (d, 2 H, *o*- CH_{arom} , CO), 10.68 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.0$ ppm (CH_3), 38.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.3, 123.0, 129.0, 130.5, 131.2 (CH_{arom}), 140.0 (C_{ipso} , $\text{C}=\text{O}$), 152.7, 154.5 (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$), 179.4, 179.9 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 308 (20) [M^+], 293 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 209 (26) [$\text{Ph-N}=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 203 (27) [$\text{M}^+ - \text{PhN}_2$], 188 (9), 152 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$], 146 (8), 127 (5), 105 (22) [PhN_2^+], 104 (45) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (14) [PhCN^+], 92 (7), 84 (9), 78 (9), 77 (100) [Ph^+], 76 (39), 75 (9), 58 (5), 57 (23) [C_4H_9^+], 51 (28), 50 (9).

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 447 (2.53), 329 (4.43), 230 (4.02).

CHN-Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$ (308.38 g/mol)

ber.: C 70.11, H 6.54, N 18.17

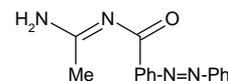
gef.: C 70.00, H 6.67, N 17.91

G.5.4.3 *N*-(4-Phenylazo-benzoyl)-acetamidin (55c)

Ansatz: 734 mg (3.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 284 mg (3.00 mmol) Acetamidin-Hydrochlorid.

Ausbeute: 360 mg (45 %), rote Nadeln.

Schmelzpunkt: 126.5 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3312$ cm^{-1} (m, br, NH), 3182 (m, br, NH), 3061 (w, CH_{arom}), 2947 (m), 2847 (m, CH_{alk}), 1624 (sh), 1603 (s), 1570 (m), 1504 (s), 1491 (sh), 1466 (sh), 1404 (m), 1364 (m), 1325 (sh), 1308 (s), 1288 (sh), 864 (m), 777 (m), 698 (m), 679 (m).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.23$ ppm (s, 3 H, CH_3), 6.22 (s, br, 1 H, NH), 7.47-7.57 (m, 3 H, *m*-/*p*- CH_{arom}), 7.90-7.98 (m, 4 H, *o*- CH_{arom} , $\text{N}=\text{N}$), 8.38 (m, 2 H, *o*- CH_{arom} , CO), 10.37 (s, br, 1 H, NH).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.8$ ppm (CH_3), 122.4, 123.0, 129.1, 130.5, 131.9 (CH_{arom}), 139.4 (C_{ipso} , CO), 152.7, 154.6 (C_{ipso} , N=N), 170.4 (C_{quart} , C=N), 179.3 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 266 (74) [M^+], 209 (16) [$\text{Ph-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 162 (10), 161 (86) [$\text{M}^+\text{-PhN}_2$], 153 (5), 152 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$], 133 (5), 120 (6), 105 (27) [PhN_2^+], 104 (26) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (33) [PhCN^+], 93 (5), 92 (15), 85 (16) [$\text{H}_2\text{N-C(CH}_3\text{)=NCO}^+$], 78 (7), 77 (100) [C_6H_5^+], 76 (33), 75 (15), 71 (6), 69 (7), 65 (6), 57 (12) [$\text{H}_2\text{N-C(CH}_3\text{)=N}^+$], 56 (5), 55 (10), 51 (22).

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 446 (2.43), 330 (4.47), 229 (4.01).

CHN-Analyse: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (266.30 g/mol)

ber.: C 67.65, H 5.30, N 21.04

gef.: C 67.41, H 5.58, N 20.72

G.5.5 2-(4-Phenylazo-benzoyl)-1-oxa-3-azabutadiene

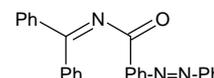
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung äquimolarer Mengen 4-Phenylazo-benzoylchlorid und Ketimin in 25 mL Chloroform wird mit 1.2 Äquivalenten Triethylamin versetzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Lösung ges. Natriumhydrogencarbonatlösung zugesetzt und 3 mal mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknung und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel: Petrolether/Essigester: 7.5/1).

G.5.5.1 2-(4-Phenylazophenyl)-4,4-diphenyl-1-oxa-3-azabutadien (56a)

Ansatz: 245 mg (1.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 181 mg (1.00 mmol) Diphenylketimin, 121 mg (1.20 mmol, 0.17 mL) Triethylamin.

Ausbeute: 180 mg (46 %), $R_f = 0.61$ (Petrolether/Essigester: 5/1),
roter Feststoff.



Schmelzpunkt: 145.5 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3057 (m), 3032 (w), 3024 (sh, CH_{arom}), 1664 (s), 1636 (sh), 1616 (s), 1597 (m), 1576 (m), 1445 (m), 1406 (w), 1321 (m), 1300 (m), 1285 (m), 1254 (sh), 1248 (s), 1217 (m), 1138 (m), 1047 (s), 1009 (m), 999 (m), 951 (m), 868 (m), 798 (m), 779 (m), 766 (m), 721 (m), 702 (s), 696 (sh), 685 (m), 619 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): d = 7.34-7.61 ppm (m, 13 H, CH_{arom}), 7.86-7.95 (m, 4 H, CH_{arom}), 8.04 (m, 2 H, $o\text{-CH}_{\text{arom}}$, C=O).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): d = 122.8 ppm, 123.1, 128.3, 129.1, 129.2, 130.1, 131.1, 131.6 (CH_{arom}), 135.3, 136.5 (C_{ipso} , C=N, C=O), 152.6, 155.0 (C_{ipso} , N=N), 168.3 (C_{quart} , C=N), 178.5 (C_{quart} , C=O).

MS (70 eV): m/z (%) = 389 (30) [M^+], 284 (4) [$\text{M}^+ - \text{PhNN}$], 209 (100) [$\text{Ph-NN-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 152 (5), 127 (6), 105 (12) [PhN_2^+], 104 (19) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 77 (25) [Ph^+], 76 (10), 57 (4), 51 (4).

UV (Acetonitril): I_{max} (lg e) = 452 (2.16), 327 (4.38), 225 (4.21).

CHN-Analyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ (389.46 g/mol)

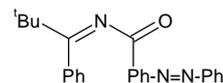
ber.: C 80.19, H 4.92, N 10.79

gef.: C 80.09, H 5.19, N 10.74

G.5.5.2 2-(4-Phenylazophenyl)-4-phenyl-4-^tbutyl-1-oxa-3-aza-butadien (56b)

Ansatz: 245 mg (1.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 161 mg (1.00 mmol) ^tButyl-phenyl-ketimin, 121 mg (1.20 mmol, 0.17 mL) Triethylamin.

Ausbeute: 320 mg (87 %), $R_f = 0.61$ (Petrolether/Essigester: 5/1), roter Feststoff.



Schmelzpunkt: 155.5 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$ (m), 3055 (w, CH_{arom}), 2974 (sh), 2966 (m), 2955 (sh), 2928 (m, CH_{alk}), 1661 (s), 1601 (m), 1578 (w), 1493 (w), 1479 (m), 1462 (w), 1443 (m), 1408 (m), 1366 (w), 1300 (m), 1265 (s), 1248 (sh), 1217 (m), 1205 (m), 1140 (w), 1070 (m), 1009 (w), 976 (m), 866 (m), 787 (m), 756 (m), 710 (m), 700 (m), 685 (m), 561 (w), 542 (w).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.35 \text{ ppm}$ (s, 9 H, ^tBu), 7.00-7.06 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.17-7.24 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.47-7.56 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.85-7.97 (m, 6 H, CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.2 \text{ ppm}$ (CH_3), 40.8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.6, 123.1, 126.3, 127.7, 128.4, 129.1, 129.9, 131.6 (CH_{arom}), 135.5, 136.3 (C_{ipso} , $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$), 152.6, 154.9 (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$), 179.0, 180.7 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 369 (17) [M^+], 209 (100) [$\text{Ph-N}=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 152 (5) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$], 105 (34) [Ph-N_2^+], 104 (26) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (4) [PhCN^+], 83 (4), 78 (4), 77 (40) [C_6H_5^+], 76 (21), 69 (4), 67 (3), 57 (22) [C_4H_9^+], 56 (5), 55 (8), 51 (11).

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 447 (2.86), 327 (4.38), 228 (4.12).

CHN-Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ (369.47 g/mol)

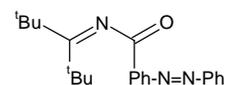
ber.: C 78.02, H 6.27, N 11.37

gef.: C 78.00, H 6.29, N 11.54

G.5.5.3 2-(4-Phenylazophenyl)-4,4-di-^tbutyl-1-oxa-3-aza-butadien (56c)

Ansatz: 245 mg (1.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 141 mg (1.00 mmol) Di-^tbutyl-ketimin, 121 mg (1.20 mmol, 0.17 mL) Triethylamin.

Ausbeute: 30 mg (9 %), $R_f = 0.75$ (Petrolether/Essigester: 5/1), roter Feststoff.



Schmelzpunkt: 162 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3069 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH_{arom}), 2993 (sh), 2966 (m), 2916 (m), 2874 (w, CH_{alk}), 1699 (sh), 1688 (s), 1630 (s), 1578 (m), 1485 (m), 1308 (m), 1269 (s), 1250 (sh), 1217 (m), 1080 (m), 1053 (m), 1009 (m), 982 (m), 864 (m), 849 (m), 775 (s), 696 (s), 687 (s), 548 (m), 540 (sh), 525 (m).

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.36 \text{ ppm}$ (s, 18 H, ^tBu), 7.47-7.56 (m, 3 H, CH_{arom}), 7.91-7.97 (m, 6 H, CH_{arom}).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.2 \text{ ppm}$ (CH_3), 44.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 122.7, 129.1, 129.2, 131.5 (CH_{arom}), 136.3 (C_{ipso} , $\text{C}=\text{O}$), 152.7, 154.6 (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$), 170.9 (C_{quart} , $\text{C}=\text{N}$), 180.1 (C_{quart} , $\text{C}=\text{O}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 349 (3) [M^+], 209 (100) [$\text{Ph-N}=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 152 (3) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$], 105 (6) [PhN_2^+], 104 (12) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 99 (5), 77 (15) [C_6H_5^+], 76 (9), 69 (3), 57 (10) [C_4H_9^+], 55 (4).

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 447 (2.95), 327 (4.44), 230 (4.19).

CHN-Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ (349.47 g/mol)

ber.: C 75.61, H 7.79, N 12.02

gef.: C 75.53, H 7.75, N 12.00

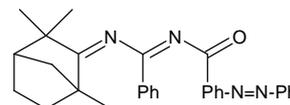
G.5.5.4 4-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)amino-4-phenyl-2-(4-phenylazophenyl)-1-oxa-3-aza-butadien (58)

Ansatz: 488 mg (1.92 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid, 470 mg (1.92 mmol) 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden-benzamidin, 0.32 mL (233 mg, 2.30 mmol) Triethylamin.

Ausbeute: 230 mg (26 %), roter Feststoff, $R_f = 0.63$

(Petrolether/Essigester: 5/1).

Schmelzpunkt: 109 -114 °C.



IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061 \text{ cm}^{-1}$ (w, CH_{arom}), 2964 (m), 2928 (m), 2872 (m, CH_{alk}), 1705 (w), 1663 (sh), 1636 (s), 1618 (sh), 1601 (m), 1582 (m), 1578 (m), 1556 (s), 1485 (m), 1466 (m), 1448 (m), 1325 (s), 1313 (s), 1300 (s), 1290 (s), 1271 (sh), 1097 (m), 1011 (m), 906 (m), 864 (m), 773 (s), 716 (s), 689 (s), 638 (m), 546 (m).

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88\text{-}1.18$ ppm (m, 9 H, CH_3), 1.20-1.43 (m, 2 H, CH_{alk}), 1.50-1.68 (m, 1 H, CH_{alk}), 1.70-2.05 (m, 4 H, CH_{alk}), 7.35-7.58 (m, 6 H, CH_{arom}), 7.85-8.00 (m, 4 H, CH_{arom}), 8.09 (s, br, 2 H, CH_{arom}), 8.26 (s, br, 2 H, CH_{arom}).

$^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.5$ ppm (CH_3), 23.3 (CH_3), 25.3 (CH_2), 26.3 (CH_3), 42.8 (CH_2), 47.0, 47.8, 54.7 (C_{quart}), 122.6, 123.1, 128.0, 128.3, 129.1, 129.9, 131.3, 131.5 (CH_{arom}), 135.2, 152.7, 154.9 (C_{ipso} , $\text{N}=\text{N}$).

MS (70 eV): m/z (%) = 462 (14) [M^+], 382 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_8$], 381 (32) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_9$], 228 (5), 227 (23), 209 (100) [$\text{Ph-N}=\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CO}^+$], 208 (5), 152 (7) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4^+$], 124 (7) [$\text{C}_9\text{H}_{16}^+$], 123 (9) [$\text{C}_9\text{H}_{15}^+$], 105 (18) [PhN_2^+], 104 (30) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$], 103 (6) [PhCN^+], 81 (26) [C_6H_9^+], 80 (7), 77 (27) [C_6H_5^+], 76 (15), 69 (10), 57 (4) [C_4H_9^+], 55 (6).

UV (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 448 (2.92), 330 (4.49), 235 (4.31).

CHN-Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$ (462.59 g/mol)

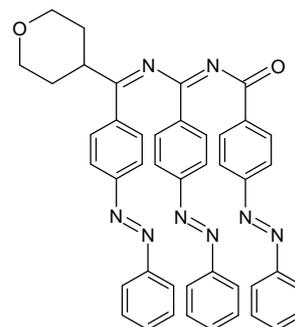
ber.: C 77.89, H 6.54, N 12.11

gef.: C 77.78, H 6.57, N 12.00

G.5.6 2,4,6-Tris-(4-phenylazophenyl)-6-morpholino-1-oxa-3,5-diazahexatrien (60)

Die Synthese erfolgt durch nucleophile Ringöffnung des Oxadiaziniumsalzes mit Morpholin. Dazu werden 245 mg (1.00 mmol) 4-Phenylazo-benzoylchlorid und 414 mg (2.00 mmol) 4-Phenylazo-benzonitril in 50 ml abs. Chloroform gelöst und auf 0°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird dann eine Lösung aus 299 mg (1.00 mmol) Antimonpentachlorid in 5 mL abs. CHCl₃ langsam zugetropft und 16 h bei RT gerührt. Anschließend werden zu diesem Ansatz 0.22 mL (219 mg, 2.52 mmol) Morpholin gegeben und 3 h gerührt. Das entstandene Morpholin-HSbCl₆-Addukt wird über einer Glasfritte (D3) abfiltriert, das Filtrat mit 50 Chloroform verdünnt und mit 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase nochmals mit 50 mL CHCl₃ extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer unter Vakuum eingengt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch an Kieselgel (Petrolether/Essigester 5/1).

Ausbeute: 60 mg (8%) in 90 %-iger Reinheit, roter Feststoff, R_f = 0.64 (Essigester).



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.40-3.90 ppm (m, 8H, Morpholin), 7.22-7.37 (m, 5 H, CH_{arom}), 7.42-7.56 (m, 8 H, CH_{arom}), 7.68-7.80 (m, 6 H, CH_{arom}), 7.89 (m, 2 H, CH_{arom}), 7.96 (m, 4 H, CH_{arom}), 8.24 (m, 2 H, *o*-CH_{arom}, CO).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 47.3 ppm, 66.6 (Morpholin), 122.2, 122.6, 122.9, 123.0, 128.9, 129.1, 129.3, 129.7, 129.8, 131.2, 131.3 (CH_{arom}), 132.9, 137.1, 139.1 (C_{ipso}, CN, CO), 152.3, 152.5, 152.7, 153.6, 154.3 (C_{ipso}, NN), 160.4, 162.2 (C_{ipso}, CN), 177.5 (C_{ipso}, CO).

MS (70 eV): m/z (%) = 709 (2) [M⁺], 623 (4) [M⁺-Morpholin], 500 (6) [M⁺-PhN₂C₆H₄CO], 388 (12), 294 (5), 293 (6), 209 (71) [PhN₂C₆H₄CO⁺], 208 (17), 207 (7), 152 (6) [C₆H₄-C₆H₄⁺], 105 (26) [PhN₂⁺], 104 (20) [C₆H₄CO⁺, C₆H₄N₂⁺], 103 (23) [C₆H₄N₂⁺, C₆H₄CO⁺], 102 (19) [C₆H₄CN⁺], 86 (9) [Morpholin⁺], 77 (100) [Ph⁺], 76 (18), 75 (11), 57 (18), 56 (10), 55 (8), 51 (33), 50 (9).

H. Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Natta, G. Mazzanti, P. Pino, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 685-686; b) M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, S26-S29; c) C. K. Chiang, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem***54**. **1979**, *83*, 407-417; d) C. Kröhnke, G. Wegener, *Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl) 4th ed.* 1987, Vol. E20, S. 1319-1364.
- [2] D. Wöhrle, *Adv. Polym. Sci.* **1972**, *10*, 35-107; siehe auch a) D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1969-1970; b) D. Wöhrle, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 1751-1760.
- [3] M. Buhmann, Dissertation, Universität Münster, **1992**.
- [4] a) M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2386-2389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2337-2339; b) M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2467-2476.
- [5] a) A. Beckmann, Dissertation, Universität Münster, **1996**; b) A. Beckmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5481-5492.
- [6] a) R. Kupfer, S. Meier, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **1984**, 688-689; b) R. Kupfer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1986**.
- [7] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788-789; siehe auch [5a,b].
- [8] a) N. Schulte, R. Fröhlich, J. Hecht, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann.* 1996, 371-380, b) N. C. Aust, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1593-1602; c) N. C. Aust, Dissertation, Universität Münster, **1996**.
- [9] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [10] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209-220; 221-264.
- [11] F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.* **1888**, *9*, 421-441.
- [12] L. Gattermann, A. Ritsche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1738-1750.
- [13] G. Friedel, *Ann. Phys. (Paris)* **1922**, *18*, 273-474.
- [14] D. Vorländer, *Kristallinisch flüssige Substanzen*, Enke, Stuttgart **1908**.
- [15] G. Gray, P. E. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Wiley, New York **1974**.
- [16] G. H. Heilmeyer, L. A. Barton, L. A. Zanoni, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 46-47.
- [17] Liqcryst - *Database of Liquid Crystalline Compounds*, Version 4.4, **2004**.
- [18] R. Eidenschink, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, *18*, 168-176.

- [19] G. M. Bennett, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1939**, 420-425.
- [20] D. J. Price, K. Willis, T. Richardson, G. Ungar, D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 883-891.
- [21] A. R. A. Palmans, J. A. J. M. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 300-307.
- [22] J.-M. Lehn, J. Malthete, A.-M. Levelut, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1794-1796.
- [23] U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, R. Festag, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 572-574.
- [24] U. Stebani, G. Lattermann, R. Festag, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 2247-2251.
- [25] H. Fischer, S. S. Ghosh, P. A. Heiney, N. C. Maliszewskyj, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, M. Seitz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 879-881.
- [26] T. Ishibashi, S. Tanimoto, M. Okano, *Yuki Gosei Kagaku Shi* **1970**, *28*, 420-423.
- [27] D. Goldmann, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1998**, *25*, 711-719.
- [28] MOPAC 93, © Fujitsu, **1993**.
- [29] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 1. Ed., Oxford University Press, London, **1939**.
- [30] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441-451.
- [31] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, *Acta Cryst. Sect. B* **1985**, *B41*, 274-279.
- [32] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, L. Prasad, *Acta Cryst. Sect. B* **1987**, *B43*, 106-110.
- [33] a) M. Orozco, M. Bachs, F. J. Luque, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 446-454; b) M. Orozco, W. L. Jorgensen, F. J. Luque, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1498-1503.
- [34] J. J. P. Stewart, *MOPAC Manual Revision 2*, Fujitsu, **1994**.
- [35] Beyer, Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [36] L. Turi, J. J. Dannenberg, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12197-12204.
- [37] R. Allmann, R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1597-1605.
- [38] z.B. a) J. J. Dannenberg, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *401*, 279-286; b) J. Rodriguez, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 183-189; c) M. W. Jurema, G. C. Shields, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 89-104; d) Y.-J. Zheng, K. M. Merz Jr., *J. Comput. Chem.*

- 1992**, 13, 1151-1169.
- [39] M. J. Frisch, A. C. Schreiner, H. F. Schaefer III, J. S. J. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 4194-4198.
- [40] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, **1996**.
- [41] A. D. Buckingham, P. W. Fowler, M. J. Hutson, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 963-988.
- [42] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, London, **1973**.
- [43] J. Sponer, P. Hobza, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 263-270.
- [44] G. Chalasiński, M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1723-1765.
- [45] Hartree-Fock: E. Clementi, P. Habitz, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2815-2820;
DFT: a) P. Hobza, J. Sponer, T. Reschel, *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 1315-1325; b)
E. J. Meijer, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8684-8689; c) S. Tsuzuki, T.
Uchimaru, K. Tanabe, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 202-208.
- [46] a) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618-622 ; b) R. Krishnan, J. A.
Pople, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 14, 545-560 .
- [47] S. Tsuzuki, T. Uchimaru, K. Matsumura, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Chem. Phys.*
1999, 110, 11906-11910 ; siehe auch [44].
- [48] S. Tsuzuki, H. P. Lüthi, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3949-3957.
- [49] M. Buhmann, *Diplomarbeit*, Universität Münster **1989**; siehe auch [3].
- [50] A. Pinner, *Chem. Ber.* **1890**, 23, 3820-3826.
- [51] A. W. Thitherley, E. C. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1911**, 1493-1510.
- [52] G. Palazzo, G. Strani, M. Tavella, *Gazz. Chim. Ital.* **1961**, 91, 1085-1096
- [53] B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, *Zh. Obshch. Khim.* **1972**, 42,
1553-1558; *J. Gen. Chem. USSR* **1972**, 42, 1545-1549.
- [54] S.-O. Chua, M. J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**,
546-552
- [55] J. S. Pierce, J. M. Salsbury, J. M. Fredericksen, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64,
1691-1694.
- [56] D. Korbonits, P. Kiss, K. Simon, P. Kolonits, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 3183-3193.
- [57] R. Kolb, G. Schwenker, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 105-114.
- [58] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*,
4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.

- [59] R. Kupfer, M. Nagel, E.-U. Würthwein, R. Allmann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3089-3104.
- [60] M. Buhmann, M. H. Möller, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 957-967; siehe auch [4a,b] und [8a].
- [61] C. M. Lasne, J.-L. Ripoll, H. Thuillier, *J. Chem. Res. (S)* **1982**, 214-215 .
- [62] G. Reddelien, H. Danilof, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 3132-3142 .
- [63] J. E. Banfield, G. M. Brown, F. H. Davy, W. Davies, T. H. Ramsay, *Aust. J. Sci. Res.* **1948**, Ser. A1, 330-339.
- [64] P.L. Pickard, T. L. Tolbert, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1964**, *44*, 51-53.
- [65] B. Samuel, R. Snaith, C. Summerford, K. Wade, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2019-2022.
- [66] A. Stüwe, A. Mattheus, J. Heinze, H. Baumgärtel, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 4883-4893.
- [67] a) L. Citerio, D. Pocar, M. L. Sacarello, R. Stradi, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2453-2461;
b) L. Citerio, M. Garufi, R. Stradi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *25*, 2175-2178;
c) L. Citerio, M. L. Sacarello, R. Stradi, B. Gioia, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1979**, 722-727.
- [68] a) F. Bondavalli, O. Bruno, P. Schenone, W. Filipelli, S. Russo, E. Marmo, *Farmaco* **1987**, *42*, 335-340; b) F. Bondavalli, O. Bruno, E. Mariani, P. Schenone, M. Lisa, V. Susanna, S. Maione, E. Marmo, *Farmaco* **1987**, *42*, 941-946.
- [69] O. Maier, *Dissertation*, Universität Münster **1999**.
- [70] P. Eitner, F. Kraft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, *25*, 2263-2267.
- [71] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 209-224.
- [72] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 334-345.
- [73] M. Al-Talib. H. Tashtoush, M. Al-Owari, *J. prakt. Chem.* **1991**, *333*, 303-311.
- [74] Eine Übersicht der Azofarbstoffe findet sich in a.) H. Zollinger, **Color Chemistry**, VCH New York **1987**, 85-148; b.) P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer New York **1983**, 95-162.
- [75] H. Muströph, J. Epperlein, *J. prakt. Chem.* **1980**, *332*, 305-313.
- [76] Y. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1648-1650.
- [77] H. D. Anspön, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1967**, *3*, 711-712.
- [78] G. H. Coleman, G. Nichols, C. M. McCloskey, H. D. Anspön, *Org. Synth. Coll. Vol.* **1976**, *3*, 712-713.
- [79] E. B. Mel'nikov, G. A. Suboch, E. Yu. Belyaev, *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, *31*,

- 1640-1642 (*Zh. Org. Khim.* **1995**, *31*, 1849-1851).
- [80] P. C. Wszolek, F. W. McLafferty, J. H. Brewster, *Org. Mass Spectr.* **1968**, *1*, 127-137.
- [81] L. V. Balabanova, A. V. Belotsveto, *Russ. J. Gen. Chem.* **1971**, *41*, 142-147 (*Zh. Obsh. Khim.* **1971**, *41*, 146-152).
- [82] *DMS UV Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim Butterworths London **1966**.
- [83] F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1211-1218.
- [84] S. I. Stoyanov, A. A. Dobrev, L. M. Antonov, *Monatshefte Chemie* **1994**, *125*, 259-266.
- [85] J. Prigge, *Diplomarbeit*, Universität Münster **1996**.
- [86] J. Hvoslef, M. L. Tracy, C. P. Nash, *Acta Cryst.* **1986**, *C42*, 353-360.
- [87] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Edition, Wiley-Interscience, New York **1992**.
- [88] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, 467-473.
- [89] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1993.
- [90] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997.
- [91] R. A. Parker, *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 781-791.
- [92] G. W. Gray, B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4179-4180.
- [93] J. Malthete, J. Canceill, J. Gabard, J. Jacques, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2815-2821.
- [94] M. W. Partridge, *J. Chem. Soc.* **1949**, 3043-3046.
- [95] S. G. Davies, A. J. Smallridge, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, 181-186.
- [96] R. P. Tuffin, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1271-1282
- [97] P. V. Roling, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2421-2425.

Lebenslauf

Name: Jörg Prigge;

Geburtsdatum/-ort: 8.1.1965 in Datteln;

Familienstand: ledig, 1 Tochter (geb. 18.8.1993);

Eltern: Heinz Prigge,
Helga Prigge, geb. Goldner;

Schulbildung: Grundschule: Wieschhofschule in Olfen von 1971 bis 1975
Gymnasium: St. Antonius-Gymnasium in Lüdinghausen von 1975 bis 1985

Abitur: 17.5.1985

Studium: Oktober 1985 Beginn des Diplom-Physikstudiums an der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster
Oktober 1990 bis März 1996 Diplom-Chemiestudium an der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster

Prüfungen: Diplom im Fach Chemie am 25.3.1996 in Münster

Tätigkeiten: Juli 1995 bis April 1996 Studentische Hilfskraft am Organisch-Chemischen
Institut
Mai 1996 bis September 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Organisch-Chemischen Institut

Beginn der Dissertation: Mai 1996 am Organisch-Chemischen Institut unter Anleitung
von Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein