

Organische Chemie

**Ringschlußreaktionen von 2-Aza- und
2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen**

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

vorgelegt von
Nils Habersaat
aus Münster

Dekan:	Prof. Dr. J. Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. E.-U. Würthwein
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. S. Grimme
Tag der mündlichen Prüfungen:	09., 13. und 21.10.2003
Tag der Promotion:	21.10.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis April 2003 am Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter Anleitung von Prof. Dr. E.-U. Würthwein angefertigt.

Herrn Prof. Dr. E.-U. Würthwein danke ich sehr herzlich für seine uneingeschränkte Unterstützung und die engagierte Betreuung dieser Arbeit.

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
B	Literaturübersicht	4
B.1	1,5-Elektrocyclisierung von 2-Aza- und 2,4-Diazapentadienyl-Systemen	4
B.2	Auxiliargesteuerte asymmetrische Synthese	8
C	Quantenchemische Berechnungen	11
C.1	2-Azapentadienyl-Verbindungen	11
C.1.1	Strukturen des Grundkörpers.....	11
C.1.2	1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Anionen	12
C.1.3	(<i>S</i>)-5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-methoxymethylpyrrolidin-2-azapentadienyl-Lithium	13
C.1.4	(<i>S</i>)-1- <i>tert.</i> -Butyl-5-methyl-1-methoxymethylpyrrolidin-2-azapentadienyl-Lithium	20
C.1.5	2-Azapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung.....	26
C.2	2,4-Diazapentadienyl-Verbindungen	27
C.2.1	2,4-Diazapentadienyl-Anion.....	29
C.2.2	2,4-Diazapentadienyl-Lithium.....	32
C.2.3	3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion.....	35
C.2.4	1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion	37
C.2.5	1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Lithium	39
C.2.6	1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion	41
C.2.7	1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion	43
C.2.8	1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienyl-Anion	47
C.2.9	1-Cyano-2,4-diazapentadienyl-Anion.....	50
C.2.10	<i>N</i> -Fluoren-9-yliden- <i>N'</i> -methylen-diaminomethyl-Anion.....	53
C.2.11	Protonenaffinitäten der 2,4-Diazapentadienyl-Anionen an verschiedenen Positionen	55
C.2.12	2,4-Diazapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung.....	61
C.3	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen	62
C.3.1	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion	66
C.3.2	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium	68
C.3.3	1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Anion	70
C.3.4	1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Lithium	72

C.3.5	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen: Zusammenfassung	74
D	Allgemeiner Teil.....	75
D.1	2-Azapentadienyl-Systeme.....	75
D.1.1	Darstellung der Amide 120	76
D.1.2	Spektroskopie der Amide 120	77
D.1.3	Darstellung der Allylamine 121	77
D.1.4	Spektroskopie der Allylamine 121	78
D.1.5	Darstellung der 2-Azapenta-1,4-diene 119	79
D.1.5.1	Spektroskopie der Oxoniumsalze 128	80
D.1.5.2	Deprotonierung der 2-Azapenta-1,4-diene 119	82
D.1.5.3	Spektroskopie von 131	83
D.1.6	2-Azapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung.....	84
D.2	2,4-Diazapentadienyl-Systeme	85
D.2.1	Darstellung der Amidine 139	85
D.2.2	Spektroskopie der Amidine 139	86
D.2.3	Darstellung der <i>N</i> -Acylamidine 137	86
D.2.4	Spektroskopie der <i>N</i> -Acylamidine 137	87
D.2.5	Darstellung und Spektroskopie der Ammoniumsalze 143	88
D.2.6	2,4-Diazapenta-1,3-diene 136	90
D.2.6.1	Spektroskopie von 146	91
D.2.6.2	2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Arylsubstituenten	93
D.2.6.3	Spektroskopie der arylsubstituierten 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136a-c	95
D.2.6.4	2,4-Diazapenta-1,3-diene mit elektronenziehenden Gruppen	95
D.2.6.4.1	Darstellung	95
D.2.6.4.2	Strukturen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit 143	100
D.2.6.4.3	Strukturen der 4 <i>H</i> -Imidazole 147e-g	101
D.2.6.4.4	Spektroskopie der 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit elektronenziehenden Gruppen.....	102
D.2.6.4.5	Spektroskopie der Imidazole.....	103
D.2.6.5	2,4-Diazapenta-1,3-diene mit chiralen Auxiliaren.....	107
D.2.6.5.1	Darstellung der chiralen 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136h,i	107
D.2.6.5.2	Spektroskopie der chiralen 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136h,i	108
D.2.7	Umsetzung von 2,4-Diazapenta-1,3-dienen mit starken Basen.....	109
D.2.7.1	Elektrocyclisierung von 136b zu 147b	109

D.2.7.2	Elektrocyclisierung von 136f zu 147c	109
D.2.7.3	Spektroskopie der Imidazole 147b und 147c	110
D.2.7.4	Umsetzung von 136d und 136e mit LDA.....	110
D.2.7.5	Spektroskopie von 159	111
D.2.7.6	Umsetzung der 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136a,c,h,i mit starken Basen...	113
D.2.8	2,4-Diazapenta-1,3-diene: Zusammenfassung.....	113
D.2.9	Darstellung der 2,4-Diazapenta-1,4-diene 163	115
D.2.10	Spektroskopie der 2,4-Diazapenta-1,4-diene 163	115
D.2.11	Elektrocyclisierung der 2,4-Diazapenta-1,4-diene 163	116
D.2.12	Spektroskopie der Dihydroimidazole 166	117
D.3	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Systeme	119
D.3.1	Spektroskopie von 170	120
D.3.2	Umsetzung von 169 mit 9-Aminofluoren-hydrochlorid.....	120
D.3.3	Deprotonierung von 170 mit KO ^t Bu/ <i>n</i> -BuLi.....	121
D.3.4	2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen: Zusammenfassung	122
E	Zusammenfassung	123
F	Experimenteller Teil.....	129
F.1	Allgemeines	129
F.1.1	Geräte und Methoden	129
F.1.2	Abkürzungen.....	131
F.2	2-Azapentadiene	132
F.2.1	Amide 120	132
F.2.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Acylpyrrolidinen ...	132
F.2.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Acyl-2-methoxy- methyl-pyrrolidinen	132
F.2.1.3	<i>N</i> -Benzoylpyrrolidin (120a).....	133
F.2.1.4	<i>N</i> -(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (120b)	133
F.2.1.5	<i>N</i> -Pivaloylpyrrolidin (120c).....	134
F.2.1.6	(<i>S</i>)- <i>N</i> -Benzoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120d)	135
F.2.1.7	(<i>S</i>)- <i>N</i> -(4-Methylbenzoyl)-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120e).....	136
F.2.1.8	(<i>S</i>)- <i>N</i> -Pivaloyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120f)	137
F.2.2	Allylamine 121	138
F.2.2.1	4-Amino-2-phenyl-2-butanol (125)	138
F.2.2.2	3-Phenyl-2-butenyl-amin (121a)	139

F.2.2.3	<i>E</i> -3-Phenyl-2-propenyl-azid (126).....	140
F.2.2.4	<i>E</i> -3-Phenyl-2-propenyl-amin (121b).....	141
F.2.2.5	<i>N</i> -But-2-enyl-phthalimid (127).....	142
F.2.2.6	2-Butenyl-amin (121c).....	143
F.2.3	2-Azapentadiene (119).....	143
F.2.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Azapentadienen (119).....	143
F.2.3.2	Triethyloxonium-tetrafluoroborat-aktivierte Amidine (128).....	144
F.2.3.2.1	Ethyl-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-oxonium-tetrafluoroborat (128a).....	144
F.2.3.2.2	Ethyl-[(4-methylphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-oxonium- tetrafluoroborat (128b).....	145
F.2.3.2.3	Ethyl-(<i>tert.</i> -butyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-oxonium-tetrafluoroborat (128c).....	145
F.2.4	1-(4-Methylphenyl)-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119a).....	146
F.2.5	1- <i>tert.</i> -Butyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119b).....	147
F.2.6	5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119c).....	147
F.2.7	1- <i>tert.</i> -Butyl-5-methyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119d).....	148
F.2.8	1,5-Diphenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119e).....	148
F.2.9	1-(4-Methylphenyl)-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119f).....	149
F.2.10	1- <i>tert.</i> -Butyl-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119g).....	149
F.2.11	5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119h).....	150
F.2.12	(<i>S</i>)-1- <i>tert.</i> -Butyl-1-(2-methoxymethyl-pyrrolidino)-5-methyl-2-azapenta- 1,4-dien (119i).....	150
F.2.13	(<i>S</i>)-1-(2-Methoxymethyl-pyrrolidino)-1,5-diphenyl-2-azapenta-1,4-dien (119j).....	151
F.2.14	(<i>S</i>)-1-(2-Methoxymethyl-pyrrolidino)-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-2- azapenta-1,4-dien (119k).....	151
F.2.15	(<i>S</i>)-1- <i>tert.</i> -Butyl-1-(2-methoxymethyl-pyrrolidino)-5-methyl-5-phenyl-2- azapenta-1,4-dien (119l).....	152
F.3	2,4-Diazapentadiene	153
F.3.1	Amidine 139	153
F.3.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Amidinen 139	153

F.3.1.2	1-Benzimidoyl-pyrrolidin (139a).....	153
F.3.1.3	1-(4-Methylbenzimidoyl)-pyrrolidin (139b)	154
F.3.1.4	1-(4-Methoxybenzimidoyl)-pyrrolidin (139c).....	155
F.3.1.5	(<i>R</i>)-1-Benzimidoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (139d)	156
F.3.2	<i>N</i> -Acylamide 137	157
F.3.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>N</i> -Acylamiden 137 .	157
F.3.2.2	<i>N</i> -(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (137a)	157
F.3.2.3	4-Methyl- <i>N</i> -[(4-methylphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]- benzamid (137b)	158
F.3.2.4	4-Methoxy- <i>N</i> -[(4-methoxyphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]- benzamid (137c).....	159
F.3.2.5	(<i>R</i>)- <i>N</i> -(Phenyl-2-methoxymethylpyrrolidin-1-yl-methylen)- benzamid (137d)	160
F.3.2.6	(<i>R</i>)- <i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> '-methyl- <i>N</i> '-(1-phenylethyl)-benzamidin (137e).....	161
F.3.3	Ammoniumsalze mit elektronenziehenden Substituenten 143	162
F.3.3.1	Phenylglycinethylester-hydro- <i>p</i> -toluolsulfonat (143a).....	162
F.3.3.2	2,2,2-Trifluorethyl-amin-hydrochlorid (143b)	163
F.3.3.3	2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethyl-amin-hydrochlorid (143c).....	163
F.3.4	2,4-Diazapentadiene 136	165
F.3.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,4-Diaza- pentadienen (136).....	165
F.3.4.2	Trifluormethansulfonyl-{phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)- amino]-methylen}-oxonium (146).....	165
F.3.4.3	<i>N</i> -(1-Phenyl-ethyl)- <i>N</i> '-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin- hydrotrifluormethansulfonat (136a).....	166
F.3.4.4	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> '-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136b).....	167
F.3.4.5	<i>N</i> -(Diphenyl-methyl)- <i>N</i> '-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136c)	168
F.3.4.6	<i>N</i> -(2,2,2-Trifluorethyl)- <i>N</i> '-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136d).....	169
F.3.4.7	<i>N</i> -(2,2,2-Trifluor-1-phenylethyl)- <i>N</i> '-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)- benzamidin (136e)	171
F.3.4.8	(<i>S</i>)-2-({Phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}- amino)-propionsäureethylester (136f)	172

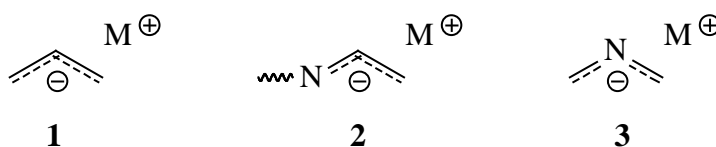
F.3.4.9	(<i>S</i>)-3-Methyl-2-({phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-amino)-butansäureethylester (136g)	173
F.3.4.10	5-Ethoxycarbonyl-2,4-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol (147a).....	174
F.3.4.11	2,4,5-Triphenyl-1 <i>H</i> -imidazol (147b).....	175
F.3.4.12	2,5-Diphenyl-4,4-bis-ethoxycarbonyl-imidazol (147d).....	176
F.3.4.13	2,5-Diphenyl-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147e).....	177
F.3.4.14	2,5-Bis-(4-methylphenyl)-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147f).....	178
F.3.4.15	2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147g).....	179
F.3.4.16	(<i>R,R</i>)- <i>N</i> -(1-Phenyl-ethyl)- <i>N'</i> -(phenyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136h)	180
F.3.4.17	(<i>R,R</i>)- <i>N</i> -(1-Phenyl-ethyl)- <i>N'</i> -methyl- <i>N'</i> -(1-phenyl-ethyl)-benzamidin (136i).....	181
F.3.4.18	1,3,5-Triaryl-2,4-diazapenta-1,4-diene 163	182
F.3.4.18.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Darstellung von 1,3,5-Triaryl-2,4-diazapenta-1,4-dienen 163	182
F.3.4.18.2	1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapenta-1,4-dien (163a).....	182
F.3.4.18.3	1,3,5-Tris-(4-methylphenyl)-2,4-diazapenta-1,4-dien (163b).....	183
F.4	2,4,6-Triazaheptatriene.....	184
F.4.1	2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (167).....	184
F.4.2	1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-triphenyl-6-pyrrolidino-hexa-1,3,5-trien (168).....	184
F.4.3	<i>N</i> -(1-Phenylethyl)-benzamidin (169).....	186
F.4.4	<i>N</i> -(1-Phenyl-ethyl)- <i>N'</i> -{phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-benzamidin-hydrotrifluormethansulfonat (170)	187
F.4.4.1	2,5-Diphenyl-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147e).....	188
F.5	Darstellung der Polyenyllithium-Verbindungen.....	189
F.5.1	Deprotonierung von 2-Azapentadienen.....	189
F.5.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit <i>tert.</i> -Butyllithium in TBME.....	189
F.5.1.2	2-(4-Methylphenyl)-pyrrol (131).....	189
F.5.2	Deprotonierung von 2,4-Diazapentadienen.....	190
F.5.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit LDA in Tetrahydrofuran	190

F.5.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit KO ^t Bu/ <i>n</i> -Butyllithium in Tetrahydrofuran	190
F.5.2.3	2,4,5-Triphenyl-3-pivaloyl-4,5-dihydroimidazol (166a).....	191
F.5.2.4	4,5-Dihydro- <i>N</i> -methoxycarbonyl-2,5-diphenyl-imidazol (166b).....	192
F.5.2.5	3-Benzyl-2,4,5-triphenyl-4,5-dihydroimidazol (166c)	193
F.5.2.6	2,4,5-Tris-(4-methylphenyl)-3-pivaloyl-4,5-dihydroimidazol (166d).....	194
F.5.2.7	4,5-Dihydro- <i>N</i> -methoxycarbonyl-2,4,5-tris-(4-methylphenyl)- imidazol (166e)	195
F.5.2.8	3-Benzyl-2,4,5-tris-(4-methylphenyl)-4,5-dihydroimidazol (166f).....	196
F.5.2.9	2,4,5-Triphenyl-1 <i>H</i> -imidazol (147b).....	197
F.5.2.10	4-Methyl-2,5-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol (147c)	198
F.5.2.11	<i>N</i> -(2,2-Difluoro-vinyl)- <i>N'</i> -(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)- benzamidin (159)	199
F.5.3	Deprotonierung von 2,4,6-Triazapentadienen: 2,4,6-Triphenyltriazin (174). 200	
G	Anhang	202
G.1	<i>N</i> -(1-Phenyl-ethyl)- <i>N'</i> -(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin- hydrotrifluormethansulfonat (136a)	202
G.2	<i>N</i> -(Diphenyl-methyl)- <i>N'</i> -(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136c)	204
G.3	<i>N</i> -(2,2,2-Trifluorethyl)- <i>N'</i> -(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin- hydrotrifluormethansulfonat (136d*HOTf).....	206
G.4	<i>N</i> -(2,2,2-Trifluor-1-phenylethyl)- <i>N'</i> -(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)- benzamidin (136e)	208
G.5	(<i>S</i>)-2-({Phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-amino)- propionsäureethylester (136f).....	210
G.6	2,5-Diphenyl-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147e)	212
G.7	2,5-Bis-(4-methylphenyl)-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147f)	214
G.8	2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-spiro[9 <i>H</i> -fluoren-9,4'-4 <i>H</i> -imidazol] (147g).....	216
H	Literaturverzeichnis	218

A Einleitung

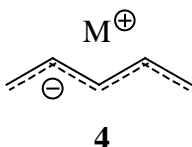
Allyl-Metall-Verbindungen **1** besitzen große Bedeutung für Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen. Sie sind daher eingehend untersucht und ausführlich beschrieben worden^[1].

Ersetzt man eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Einheit durch ein isoelektronisches Stickstoffatom, so erhält man 1-Aza- bzw. 2-Azaallyl-Metall-Verbindungen **2**, **3**^[2].

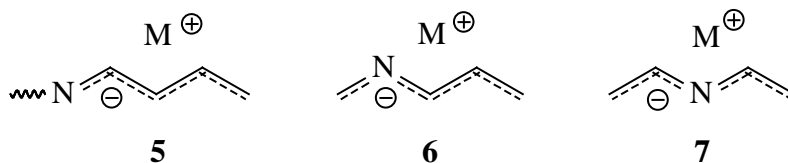


Besonders die 2-Azaallyl-Metall-Verbindungen **3** wurden von *T. Kauffmann et al.*^[3] ausführlich untersucht und erfolgreich in [3+2]-Cycloadditionen zum Aufbau von *N*-Heterocyclen eingesetzt. *G. Wittig*^[4] hingegen nutzte 1-Azaallyl-Metall-Verbindungen **2** in gezielten Aldolkondensationen.

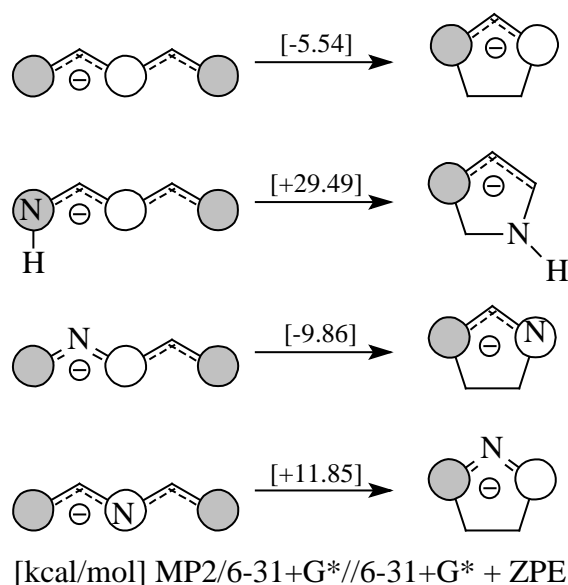
Erweitert man Allyl-Metall-Verbindungen um eine vinyloge Einheit, so erhält man Pentadienyl-Metall-Verbindungen **4**^[5].



Ersetzt man auch hier eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Einheit durch das isoelektronische Stickstoffatom, so erhält man 1-Aza^[6], 2-Aza^[7,8] bzw. 3-Azapentadienyl-Metall-Verbindungen^[9] **5-7**. Gemäß der Störungstheorie^[10] erwartet man aufgrund des elektronegativeren Stickstoffatoms eine veränderte Reaktivität der verschiedenen Azapentadienyl-Metall-Verbindungen.

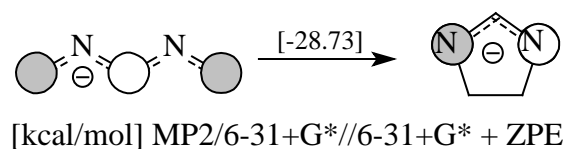


Diese unterschiedliche Reaktivität zeigt sich unter anderem in 1,5-Elektrocyclisierungsreaktionen. Deren Bedeutung für die organische Synthese wird unter anderem in den Übersichtsartikeln von *R. Huisgen*^[11] und *E. C. Taylor*^[12] beschrieben.



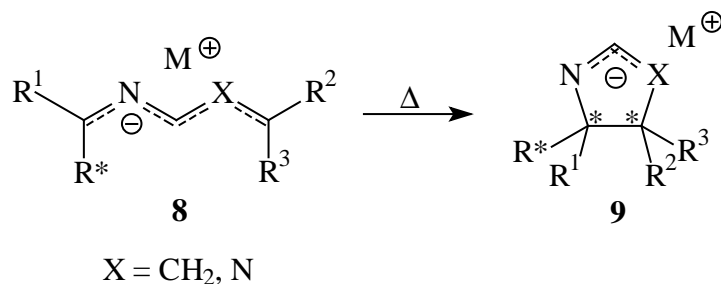
2-Azapentadienyl-Anionen mit dem elektronegativen Stickstoffatom an gerader, elektronenarmer Position im Polyenyl-System sollten daher Ringschlußreaktionen zu Pyrrolinyl-Anionen eingehen, bei denen sich das Stickstoffatom nun an einer Position hoher Elektronendichte befindet. Dagegen sollten 1-Aza- und 3-Azapentadienyl-Anionen aufgrund des stabilisierenden Effektes des Stickstoffatoms an einer elektronenreichen Position keine Elektrocyclisierungen eingehen. Bei deren cyclischen Isomeren sollten umgekehrt Ringöffnungsreaktionen beobachtbar sein.

Ersetzt man in 2-Azapentadienyl-Metall-Verbindungen eine zweite Kohlenstoff-Wasserstoff-Einheit durch das isoelektronische Stickstoffatom, so erhält man neben der 2,4-Diazapentadienyl-Metall-Verbindung mit zwei Stickstoffatomen an elektronenarmen, destabilisierenden Positionen verschiedene Diazapentadienyl-Metall-Verbindung mit zwei Stickstoffatomen an gerader und ungerader Position. Diese Verbindungen zeigen aufgrund des gegenläufigen Effektes der beiden Stickstoffatome unterschiedliches, substituentenabhängiges Verhalten und sind eingehend untersucht worden^[13].



2,4-Diazapentadienyl-Metall-Verbindungen sollten dagegen aufgrund der größeren Destabilisierung eine erhöhte Cyclisierungstendenz besitzen.

Durch Ringschlußreaktionen von 2-Aza- bzw. 2,4-Diazapentadienyl-Metall-Verbindungen **8** werden bis zu zwei stereogene Zentren generiert. Da die 1,5-Elektrocyclisierung gemäß den *Woodward-Hoffmann-Regeln*^[14] verläuft, sollte sich die Konfiguration dieser Stereozentren durch ein chirales Auxiliär R^* kontrollieren lassen.

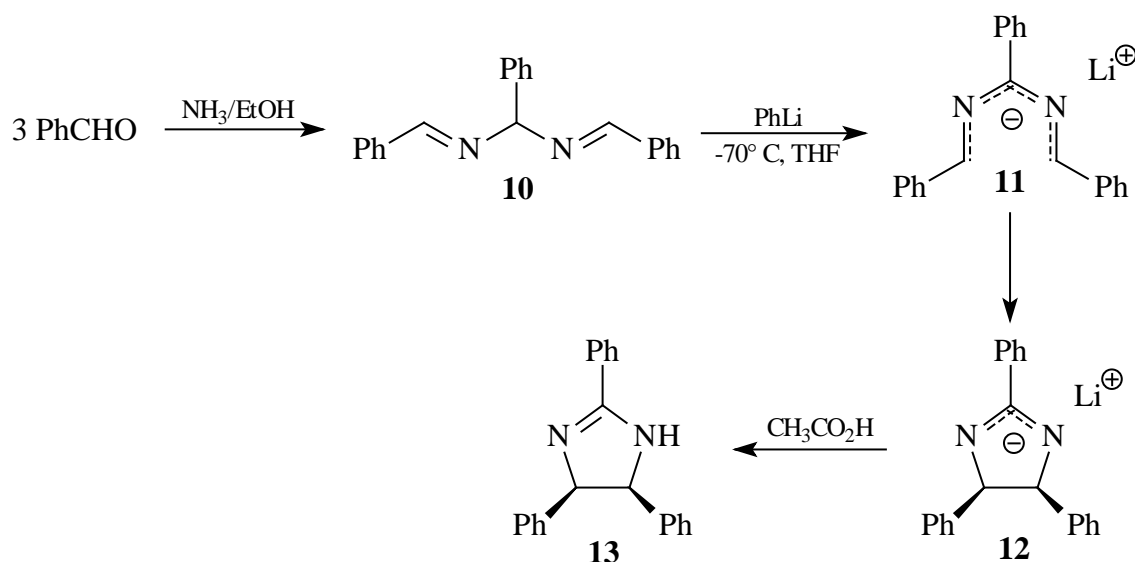


Synthesen chiraler Verbindungen und Reaktionen, die mit hoher Enantio- bzw. Diastereoselektivität ablaufen, gewinnen immer mehr an Bedeutung. Dies liegt daran, daß viele Substanzen, die als Wirkstoff verwendet werden, nur in einer Konfiguration die gewünschte Wirkung haben und in der anderen Konfiguration sogar erhebliche Nebenwirkungen haben können.

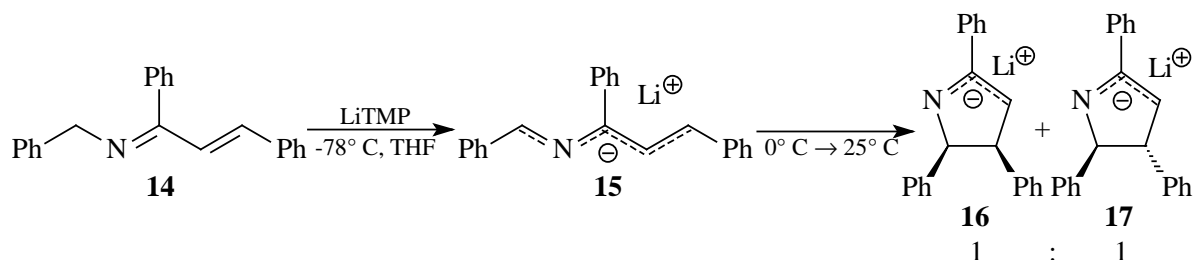
B Literaturübersicht

B.1 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Aza- und 2,4-Diazapentadienyl-Systemen

D. H. Hunter et al.^[15,16] beschreiben 1969 erstmals die 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diazapentadienyl-Anionen. Dazu werden zunächst die 2,4-Diazapenta-1,4-diene **10** durch Kondensation von Benzaldehyd und Ammoniak dargestellt. Nach Deprotonierung mit Phenyllithium in THF bei -70°C wird das offenkettige Anion **11** erhalten, welches gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln disrotatorisch ausschließlich zum *cis*-Produkt **12** cyclisiert. Nach Zugabe von Essigsäure wird das Amarin (**13**) erhalten.

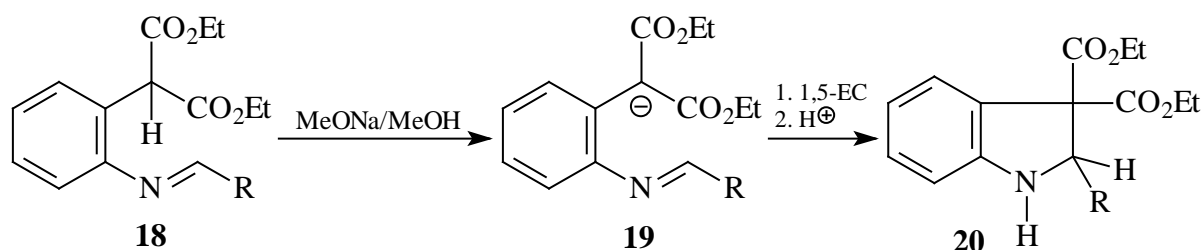


D. H. Hunter et al.^[17] führten 1975 ebenfalls intensive Untersuchungen zur 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Anionen durch. Dabei tritt oberhalb einer Temperatur von 0°C eine Cyclisierung von **15** ein. Die *cis*- und *trans*-Pyrrolinyl-Lithium-Verbindungen **16**, **17** werden im Verhältnis von 1:1 erhalten.

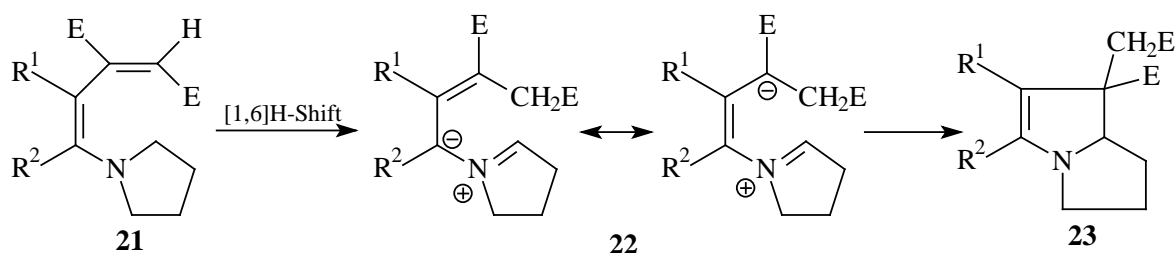


Gemäß den *Woodward-Hoffmann*-Regeln sollte die Elektrocyclisierung disrotatorisch verlaufen und dementsprechend nur das *cis*-Produkt **16** liefern werden. Eigene NMR-spektroskopische Untersuchungen an ähnlichen Systemen während der Diplomarbeit^[18] haben gezeigt, daß tatsächlich zuerst das *cis*-Produkt gebildet wird. Dieses isomerisiert dann basenkatalysiert zum thermodynamisch günstigeren *trans*-Produkt.

W. N. Speckamp et al.^[19] berichten 1981 über 2-Azapentadienyl-Anionen **19** als Intermediate der 1,5-Elektrocyclisierung zu 2,3-Dihydroindolen **20**. Dabei wird die erhöhte CH-Acidität in der Nachbarschaft der Ester-Funktionen ausgenutzt, um das anionische System zu erzeugen.

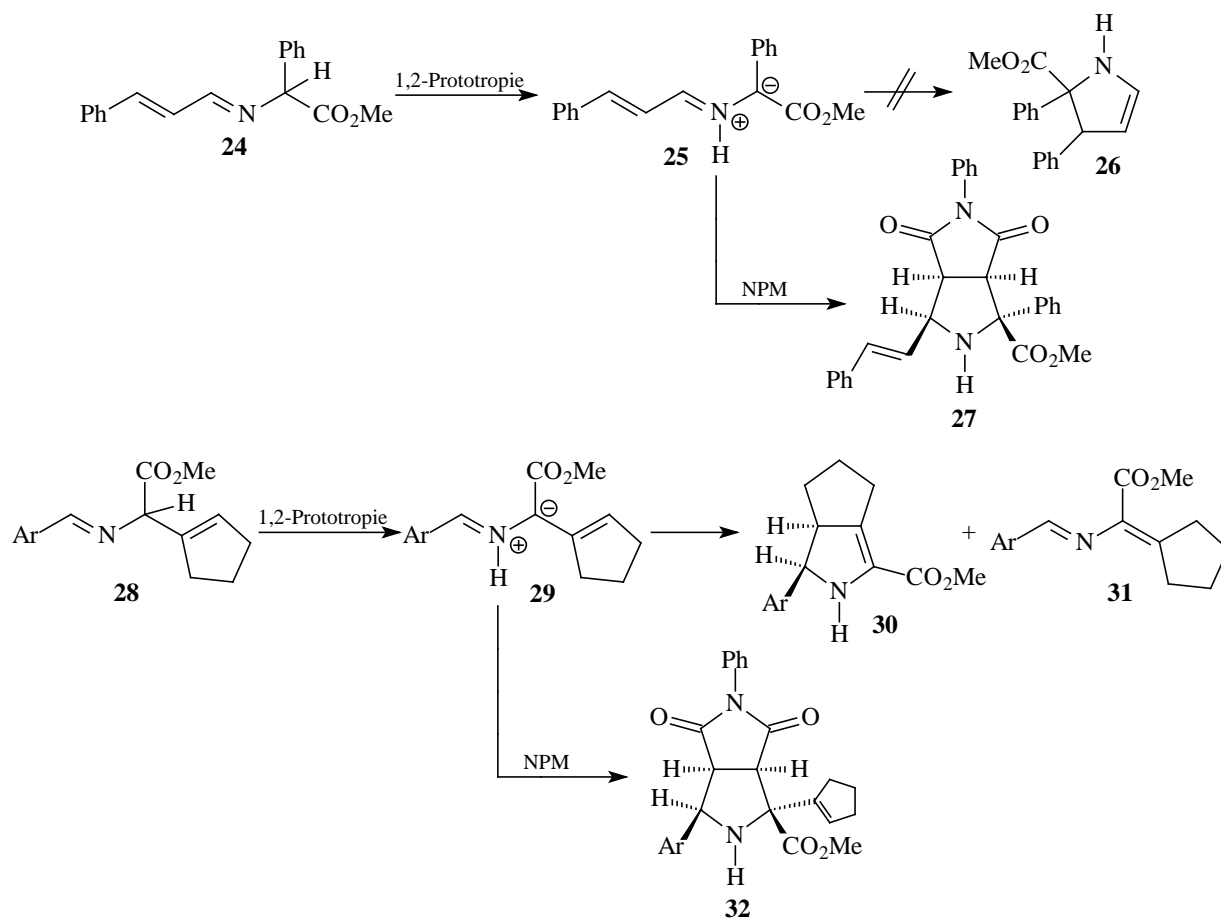


D. N. Reinhoudt et al.^[20] berichten 1982 über die Synthese von Pyrrolizinen durch 1,5-Elektrocyclisierung. Erster Schritt ist dabei ein thermischer [1,6]H-Shift, wobei aus **21** der 1,5-Dipol **22** entsteht, welcher abschließend zum Pyrrolizin **23** cyclisiert.

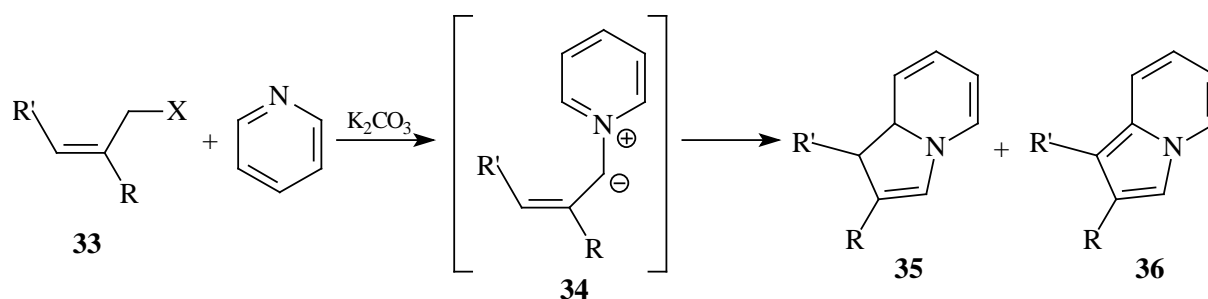


R. Grigg et al.^[21] stellen 1983 2-Azapenta-2,4-diene **24** bzw. -1,4-diene **28** als potentielle Systeme für 1,5-Elektrocyclisierungen vor. Durch 1,2-Prototropie entstehen die Azomethinylide **25**, **29**. Während **25** keine Ringschlußreaktion eingeht, können für **29** Lösungsmittelabhängig das cyclische Dihydropyrrol **30** und das isomerisierte 2-Azapenta-1,3-dien **31**

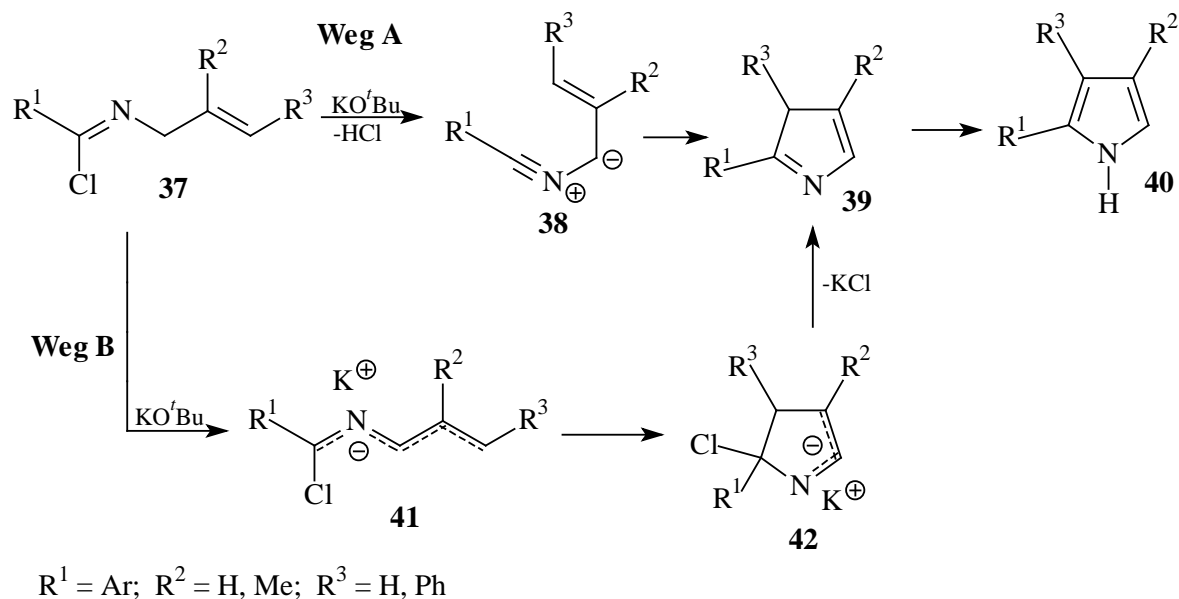
erhalten werden. In beiden Fällen kann das intermediär gebildete Azomethinylid **25**, **29** durch Cycloaddition mit *N*-Phenylmaleinimid (NPM) nachgewiesen werden.



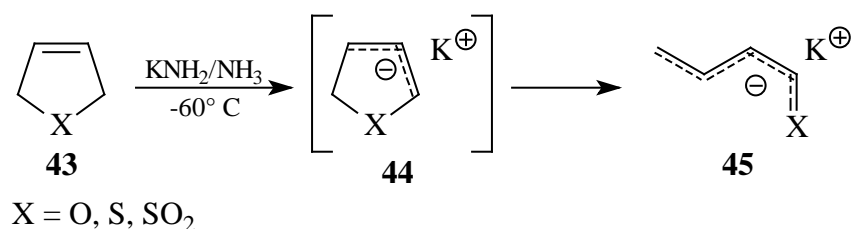
E. Pohjala^[22] berichtet dagegen 1972 über die erfolgreiche 1,5-Elektrocyclisierung der Azomethinylide **34**. Diese werden intermediär beim Erhitzen von Allylhalogeniden mit Kaliumcarbonat in Pyridin gebildet. Dabei werden substituentenabhängig die primär gebildeten Dihydroindolizine **35** bzw. die weiter oxidierten Indolizine **36** erhalten.



W. Steglich und N. Engel^[23] beschreiben 1978 eine einfache Synthese von 2-Aryl- und 2-Heteroarylpyrrolen **40**, die als Vorstufen für Chemotherapeutika von großem Interesse sind. Dabei ist zum einen der von den Autoren postulierte Weg A denkbar. Danach eliminiert das Imidoylchlorid **37** zunächst HCl zum Nitrilylid **38**, welches cyclisiert und anschließend zum Pyrrol **40** isomerisiert. Zum anderen (Weg B) ist auch denkbar, daß zuerst die Deprotonierung, dann die Cyclisierung stattfindet und anschließend das Chlorid abgespalten wird.



H. Kloosterziel *et al.*^[24] beschreiben 1969 die elektrocyclische Ringöffnung von Dihydrofuranen, Dihydrothiophenen und Dihydrothiophen-1,1-dioxiden (**43**). Die Behandlung der heterocyclischen Verbindungen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak liefert die entsprechenden offenkettigen Kalium-Verbindungen **45**. Dies entspricht den Erwartungen der Theorie, wonach bei Polyenyl-Systemen Ringöffnungsreaktionen ablaufen, wenn dabei das Heteroatom in eine ungerade, elektronenreiche Position gelangt.

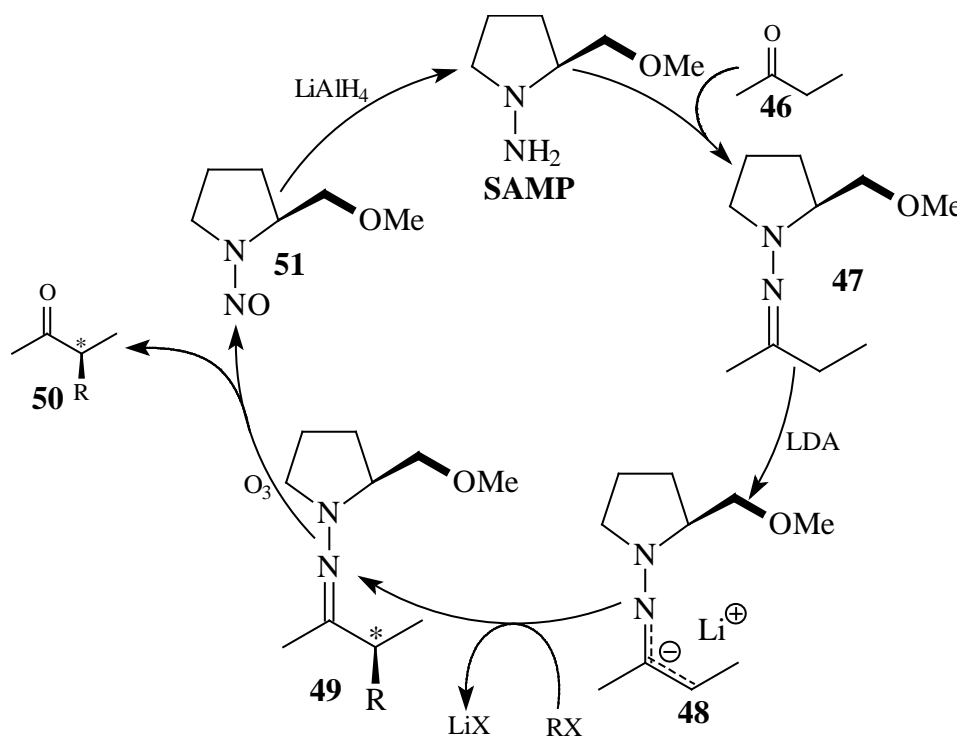


B.2 Auxiliargesteuerte asymmetrische Synthese

Für die enantiomerenreine Darstellung von Substanzen sind verschiedene Verfahren denkbar. Durch moderne Varianten der von *L. Pasteur*^[25] erstmals beschriebenen Racematspaltung lassen sich beide Enantiomere isolieren. Außerdem können chirale Auxiliare^[26] oder chirale Katalysatoren^[27] eingesetzt werden, um stereoselektiv nur ein Enantiomer aufzubauen. Ein weiterer Weg ist die Verwendung enantiomerenreiner Ausgangsverbindungen aus dem „chiral pool“^[28].

Im folgenden Abschnitt werden die beiden chiralen Auxiliare (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (SAMP) und (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (SMP) und deren Einsatz in der auxiliargesteuerten asymmetrischen Synthese vorgestellt.

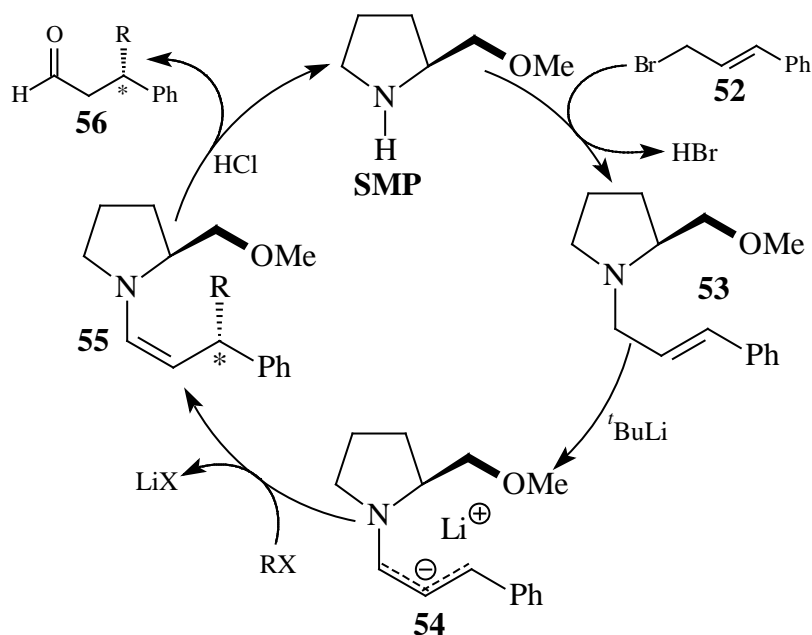
D. Enders et al.^[29] entwickelten eine effektive Methode zur stereoselektiven Synthese von α -Alkylcarbonylverbindungen **50**. Als chirales Auxiliar dient hierbei das (*S*)-1-Amino-2-methoxymethylpyrrolidin (SAMP), welches aus der Aminosäure (*S*)-Prolin in einer mehrstufigen Synthese erhalten werden kann^[30].



Carbonylverbindungen werden mit SAMP zu Hydrazonen **47** kondensiert, welche dann mit Lithiumdiisopropylamid deprotoniert und anschließend mit Alkylhalogeniden stereoselektiv

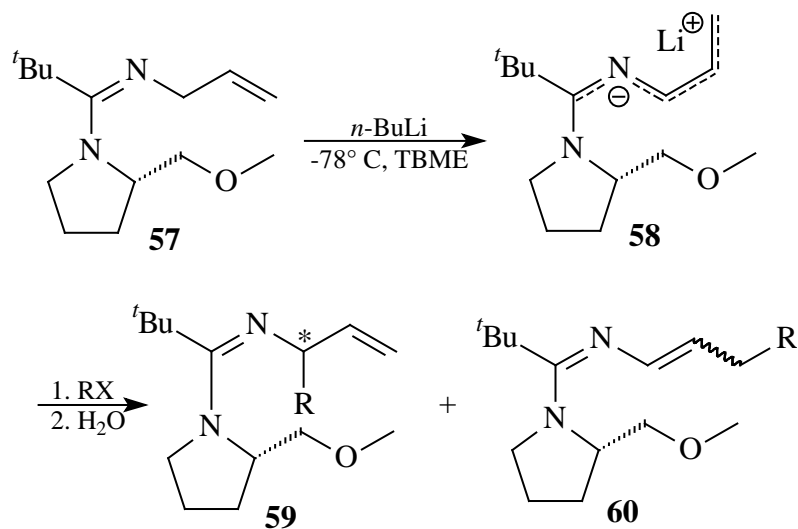
in α -Position alkyliert werden. Eine ozonolytische Spaltung liefert die chiralen α -Alkylcarbonylverbindungen **50** und das *N*-Nitrosamin **51** des SAMP, welches durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wieder zurückgewonnen werden kann.

H. Ahlbrecht et al.^[31] berichten über die stereoselektive Darstellung von β -Alkylcarbonylverbindungen **56**. Als chirales Auxiliar dient hierbei das (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin (SMP), welches in einer vierstufigen Synthese ebenfalls aus der Aminosäure (*S*)-Prolin erhalten werden kann^[30]. Cinnamylbromid (**52**) wird mit SMP zu **53** umgesetzt und anschließend mit *tert.*-Butyllithium deprotoniert. Stereoselektive Alkylierung liefert das chirale Enamin **55**, welches schließlich zur chiralen β -Alkylcarbonylverbindung **56** und SMP, das erneut eingesetzt werden kann, hydrolysiert wird.

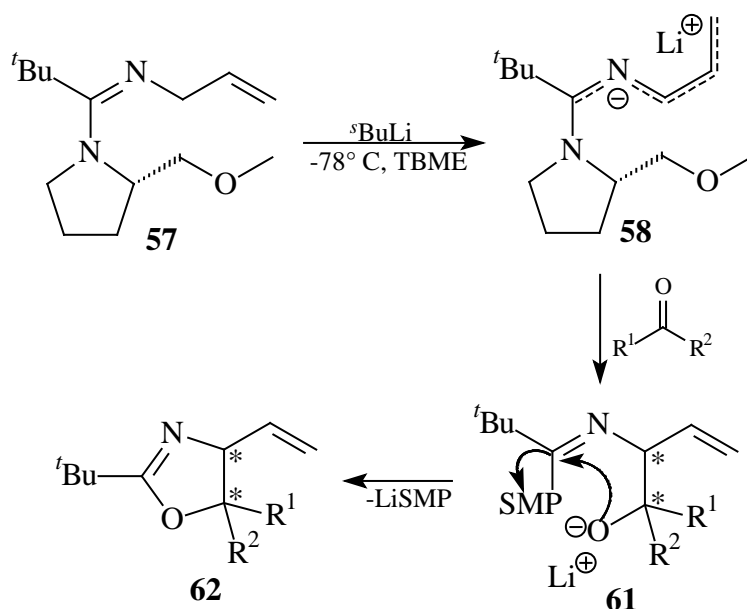


K. Hornig^[32] und *H. Stakemeier*^[8,33] nutzen ebenfalls SMP als chirales Auxiliar für die stereoselektive Alkylierung der 2-Azapentadienyl-Metall-Verbindung **58** mit unterschiedlichen Alkylhalogeniden. Während Alkyljodide bevorzugt in 5-Position addieren und so zu **60** (*E/Z* \approx 50:50) führen, erhält man bei Alkylbromiden und -chloriden hauptsächlich die 3-Angriffs-Produkte **59** mit guten Diastereomenüberschüssen. Interessanterweise ergeben

Bromide (und auch Iodide) bevorzugt das eine und Chloride bevorzugt das andere Diastereomer.



P. Vossman^[34] berichtet 2001 über die diastereoselektive Synthese 4-Vinyl-4,5-dihydrooxazolen **62**. Dabei werden die chiralen 2-Azapentadiene **57** nach Deprotonierung mit Aldehyden bzw. Ketonen umgesetzt. Anschließende Cyclisierung und Abspaltung des chiralen Auxiliars SMP liefert die chiralen Dihydrooxazole **62**.



C Quantenchemische Berechnungen

Neben spektroskopischen Methoden sind quantenchemische Berechnungen ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung von Struktur, Energie und Reaktivität von Molekülen. Dies gilt um so mehr, da durch den raschen Fortschritt der Computertechnologie und die damit ständig steigenden Rechnerkapazitäten immer genauere Vorhersagen möglich werden. Dieser Bedeutung wird auch durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 1998 an *J. A. Pople*^[35] und *W. Kohn* Rechnung getragen.

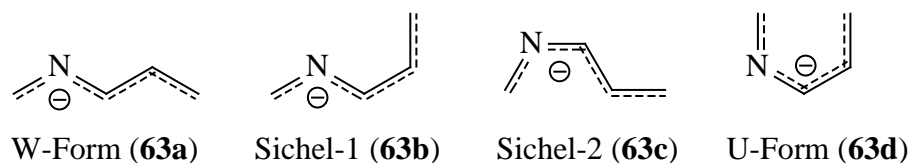
Allerdings ist zu beachten, daß die Berechnungen meist nur für die Gasphase durchgeführt werden und somit Lösungsmittelleffekte sowie intermolekulare Wechselwirkungen unberücksichtigt bleiben. Um dennoch Lösungsmittelleffekte miteinbeziehen zu können, werden entweder diskrete Lösungsmittelmoleküle mitberechnet oder *L. Onsagers*^[36] Kontinuummodell sowie darauf basierende Kontinuummodelle (PCM^[37], IPCM^[38], CPCM^[39]) angewendet.

Die semiempirischen Berechnungen (PM3^[40] und AM1^[41]) in dieser Arbeit wurden mit dem Programm MOPAC93^[42] durchgeführt. Die *Hartree-Fock*-^[43], *Møller-Plesset*-^[44] sowie DFT-Berechnungen (B3LYP – *Beckes* 3 Parameter-Hybrid-Methode^[45], unter Verwendung der Korrelationsfunktionen von *Lee, Yang* und *Parr*^[46]) wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN98^[47] durchgeführt. Standardmäßig wurde der Basissatz 6-31G*^[48] verwendet, wobei große Moleküle mit 3-21G^[49] voroptimiert wurden. Kleinere Modell-Moleküle wurden auch mit den größeren Basissätzen 6-31+G* und 6-311++G** untersucht. Alle stationären Punkte wurden durch Frequenzanalysen untersucht, Grundzustände sind durch NIMAG=0, Übergangszustände durch NIMAG=1 charakterisiert. Die relativen Energien der *ab initio* und DFT-Rechnungen werden unter Einbeziehung der Nullpunktsenergie (ZPE) angegeben.

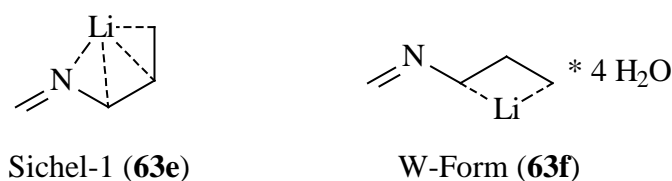
C.1 2-Azapentadienyl-Verbindungen

C.1.1 Strukturen des Grundkörpers

2-Azapentadienylanionen können prinzipiell in den folgenden vier verschiedenen Konformationen vorliegen:



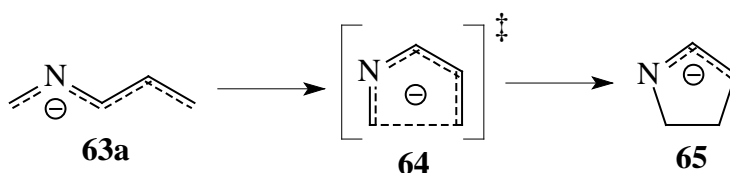
K. Hornig^[32] erhält nach semiempirischen sowie *ab initio*-Berechnungen übereinstimmend die W-Form als günstigstes Konformer für das 2-Azapentadienylanion. Dagegen ergibt sich für das lithiierte 2-Azapentadienylanion nach semiempirischen sowie *ab initio*-Berechnungen durch *H. Stakemeier*^[33] die Sichel-1-Form mit η^4 -koordiniertem Lithium über der Ebene (**63e**) als günstigstes Konformer.



Für den Fall einer Solvatisierung durch vier Wassermoleküle erhält *K. Hornig* nach MNDO die W-Form (**63f**) als günstigstes Konformer. *H. Stakemeier* dagegen erhält nach PM3 weiterhin die Sichel-1-Form als günstigstes Konformer.

C.1.2 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Anionen

Um einen Eindruck über die Genauigkeit verschiedener quantenchemischer Methoden bei der Berechnung der 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Anionen zu gewinnen, wurde die Ringschlußreaktion von **63a** über den Übergangszustand (**64**) zum Pyrrolinyl-Anion (**65**) auf unterschiedlichen Niveaus berechnet und mit den Ergebnissen der Gaussian-3 Theorie (G3) verglichen (Tabelle 1)^[50]. In Ermangelung experimenteller Werte werden die G3-Ergebnisse als Referenzwerte herangezogen, da für diese nur eine Standardfehlerabweichung von 1.01 kcal/mol angegeben wird^[51].



Dabei stellt man fest, daß die recht einfachen Methoden PM3 und RHF die Aktivierungsbarriere deutlich zu hoch berechnen und daß die Ringschlußreaktion von RHF etwas zu wenig und von PM3 etwas zu stark exotherm berechnet wird. Auch B3LYP überschätzt die Aktivierungsbarriere stark und berechnet die Reaktion als deutlich zu endotherm. Dabei liefern auch größere Basissätze keine besseren Ergebnisse. MP2 unterschätzt die Aktivierungsbarriere nur leicht und berechnet die Reaktion als etwas zu exotherm. Verbessert werden die MP2-Berechnungen noch durch das Spin-Component-Scaling (SCS-MP2) nach *S. Grimme*^[52], auf diese Weise werden die Ergebnisse bei relativ geringem Rechenaufwand sehr gut wiedergegeben. Da G3 zu aufwendig für die Berechnung größerer Moleküle ist, wird im folgenden MP2 verwendet.

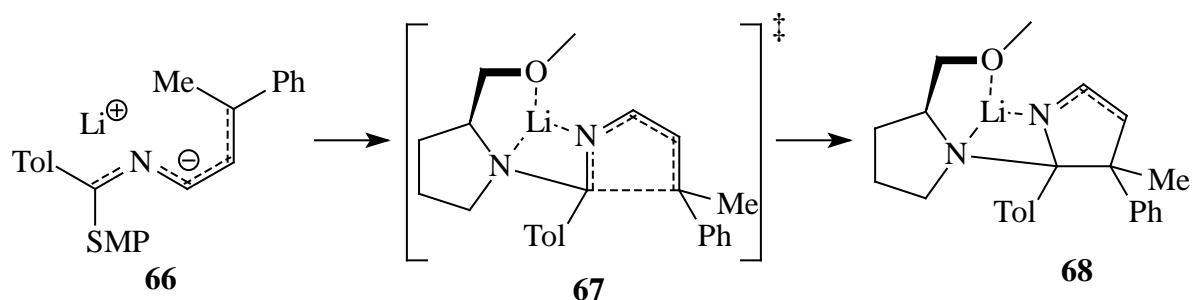
Tabelle 1: 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Anionen^a

	63a (W-Form)	64 (TS)	65 (Ring)
PM3	[0.00]	[32.96]	[-11.80]
RHF/6-31+G*	[0.00]	[36.32]	[-5.21]
MP2/6-31+G*	[0.00]	[19.94]	[-9.84]
SCS-MP2/6-31+G*	[0.00]	[22.71]	[-8.90]
G3	[0.00]	[22.86]	[-6.67]
B3LYP/6-31G*	[0.00]	[29.13]	[1.21]
B3LYP/6-31+G*	[0.00]	[29.06]	[1.29]
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	[0.00]	[29.67]	[3.27]

^a relative Energien (inkl. ZPE) in kcal/mol

C.1.3 (S)-5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-methoxymethylpyrrolidin-2-azapentadienyl-Lithium

Durch immer leistungsstärkere Computer ist es möglich geworden, nicht nur kleine Modell-Moleküle, sondern komplette Systeme mit allen Substituenten zu berechnen. In diesem Abschnitt soll der Einfluß des chiralen Auxiliars (*S*)-Methoxymethylpyrrolidin (SMP) auf die stereoselektive 1,5-Elektrocyclisierung von 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium untersucht werden.



Nach den *Woodward-Hoffmann*-Regeln sollte die Electrocyclisierung des Grundsystems disrotatorisch verlaufen, so daß die beiden sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten *cis* zueinander stehen, wie dies für einfachere 1,5-Diaryl-2,4-diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen in der Diplomarbeit^[18] gefunden wurde. Um den Verlauf der Electrocyclisierung mit Hilfe von quantenchemischen Methoden vorherzusagen, wurden alle vier möglichen diastereomeren Übergangszustände und die daraus resultierenden vier Pyrrolinyl-Lithium-Verbindungen berechnet. Hierbei zeigt sich allerdings, daß es aufgrund der vielen Substituenten schwierig ist, eindeutig einen Reaktionsweg zu bestimmen. Als günstigstes offenkettiges Konformer wurde mit PM3 die Sichel-1-Form (66) gefunden und mit *ab initio* und DFT-Methoden weiter optimiert (Abbildung 1).

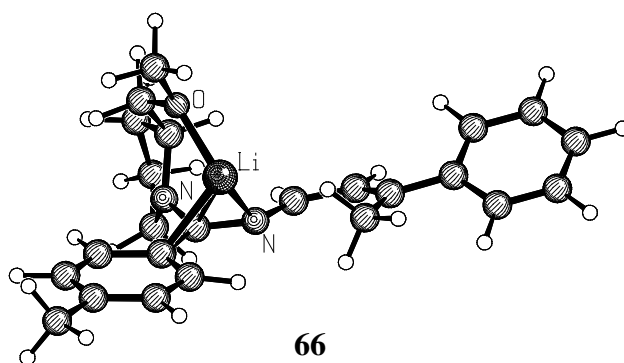


Abbildung 1: Sichel-1-Konformation des 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithiums (B3LYP/6-31G*)

Vergleicht man die beiden diastereomeren Übergangszustände **67a,b** (kinetische Kontrolle), die zu den *cis*-Produkten führen, so berechnet MP2 eine eindeutige Selektivität zu Gunsten von **67b** (7.7 kcal/mol) gegenüber **67a** (20.1 kcal/mol). Die anderen Methoden berechnen die Übergangszustände mit 30.6 kcal/mol und 38.4 kcal/mol deutlich höher, wobei B3LYP die richtige Selektivität angibt, während PM3 und RHF/6-31G* **67a** niedriger berechnen als **67b**. Vergleicht man die Produkte miteinander (thermodynamische Kontrolle), so berechnet MP2

68a (-11.0 kcal/mol) günstiger als **68b** (-6.2 kcal/mol) und die Ringschlußreaktion damit exotherm. Auch nach allen anderen Methoden wird **68a** um vier bis fünf kcal/mol günstiger berechnet als **68b**, wobei B3LYP wie schon bei den Modellrechnungen die Cyclisierung deutlich zu endotherm berechnet.

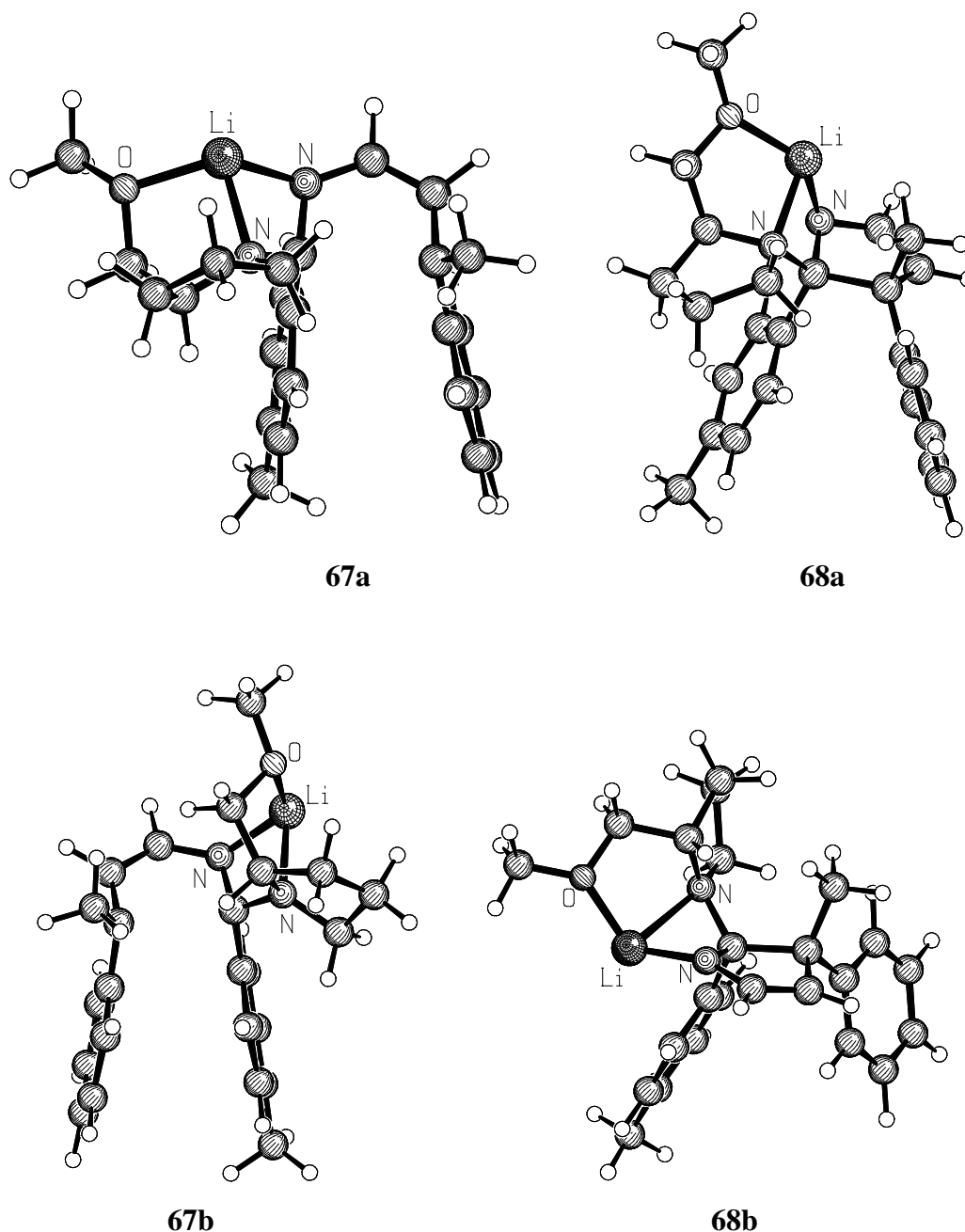


Abbildung 2: *cis*-Übergangszustände **67a,b** und Produkte **68a,b** (B3LYP/6-31G*) der 1,5-Elektrocyclisierung von 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

Der Abstand zwischen C1 und C5 beträgt für alle vier berechneten diastereomeren Übergangszustände **67a-d** 2.555 bis 2.598 Å (Tabelle 2). Auch die Bindungslängen des Lithiums zu den drei koordinierenden Heteroatomen N2 (1.881-1.888 Å), N_{py} (2.028-

2.053 Å) und O (1.933-1.939 Å) sind für alle vier Übergangszustände relativ ähnlich. Die Reaktionsenthalpien schwanken methodenabhängig zwischen leicht exotherm und leicht endotherm.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen der Übergangszustände **67a-d** (B3LYP/6-31G*) in Å

	C1-C5	N2-Li	N _{py.} -Li	O-Li
67a	2.598	1.881	2.031	1.939
67b	2.582	1.882	2.053	1.937
67c	2.555	1.883	2.028	1.935
67d	2.559	1.888	2.049	1.933

Die zu den *trans*-Produkten führenden Übergangszustände sind um etwa drei bis vier kcal/mol günstiger als die der *cis*-Produkte. MP2 berechnet eine eindeutige Selektivität zu Gunsten von **67c** (9.5 kcal/mol) gegenüber **67d** (17.2 kcal/mol). Wiederum berechnen die anderen Methoden deutlich höhere Aktivierungsbarrieren, wobei B3LYP als einzige andere Methode die richtige Selektivität angibt. MP2 berechnet **68c** (-14.8 kcal/mol) günstiger als **68d** (-8.5 kcal/mol) und die Ringschlußreaktion damit exotherm. Alle anderen Methoden berechnen ebenfalls **68c** um vier bis sieben kcal/mol günstiger als **68d**, wobei B3LYP erneut die Cyclisierung deutlich zu endotherm berechnet.

Da die Arylsubstituenten in 1- und 5-Position die offenkettige Lithium-Verbindung stabilisieren und so einer Elektrocyclisierung entgegenwirken, soll im nächsten Abschnitt ein ausschließlich alkylsubstituiertes 2-Azapentadienyl-System untersucht werden. Allerdings ist zu beachten, daß B3LYP/6-31G* auch für einfache 1,5-Diaryl-2,4-diazapentadienyl-Anionen und Lithium-Verbindungen endotherme Reaktionsenthalpien berechnet^[18], solche Systeme aber unter experimentellen Bedingungen sehr wohl Ringschlußreaktionen eingehen^[17,18].

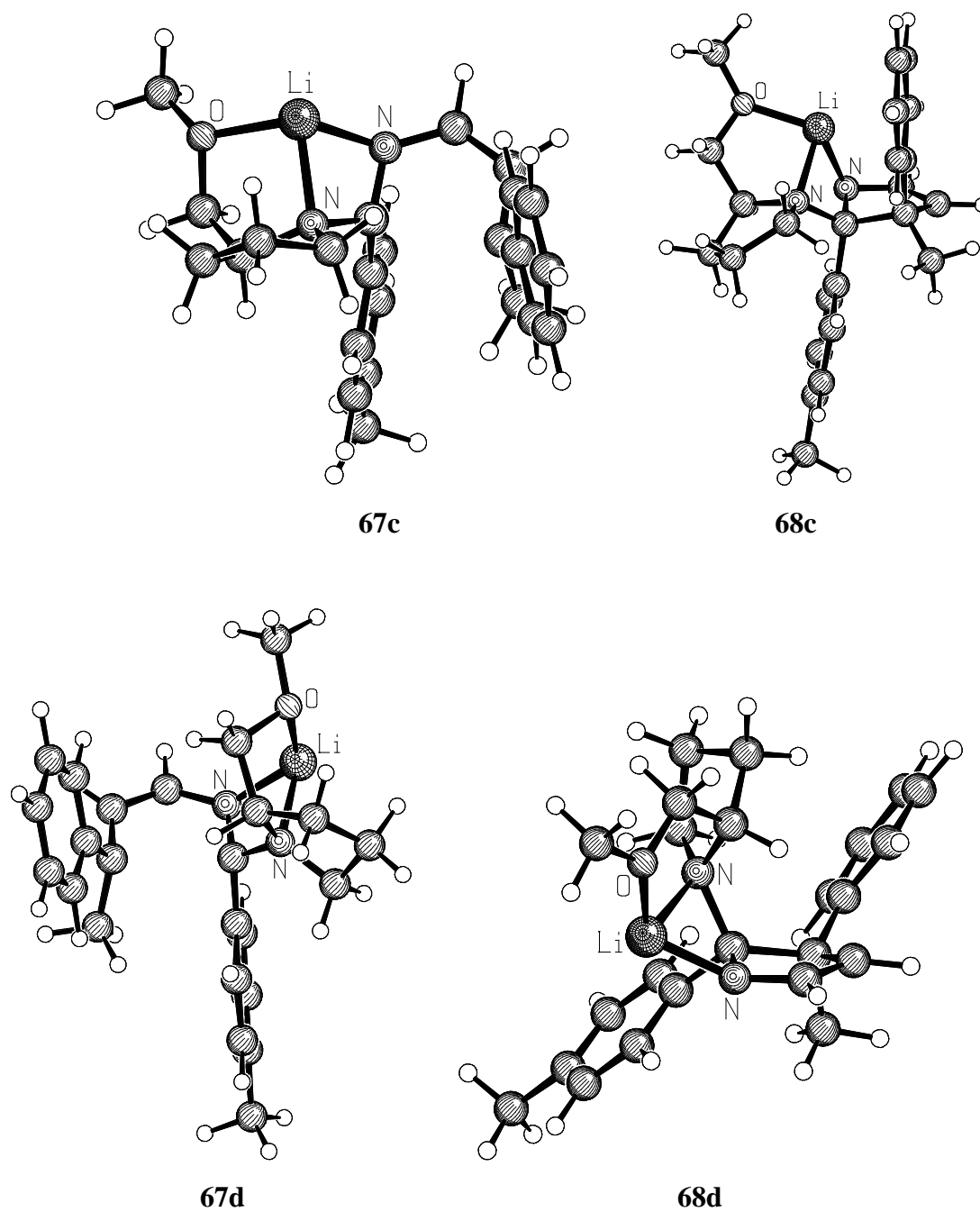


Abbildung 3: *trans*-Übergangszustände **67c,d** und Produkte **68c,d** (B3LYP/6-31G*) der 1,5-Elektrocyclisierung von 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

Tabelle 3: 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	66	39.13	-1110.71006	-1116.89096	-1120.51134	-1124.27027
ZPE ^c	(offen)		324.64	323.96	323.96	302.54
E _{rel.} ^d		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	67a	76.90	-1110.65706	-1116.82908	-1120.49834	-1124.22448
ZPE ^c	(TS)		324.39	323.53	323.53	302.19
E _{rel.} ^d		[37.77]	[33.01]	[38.40]	[7.73]	[28.38]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	68a	39.43	-1110.73311	-1116.89681	-1120.53280	-1124.25253
ZPE ^c	(Ring)		327.04	326.40	326.40	304.17
E _{rel.} ^d		[0.30]	[-12.06]	[-1.23]	[-11.03]	[9.50]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	67b	75.71	-1110.65615	-1116.83011	-1120.47906	-1124.22162
ZPE ^c	(TS)		324.36	323.84	323.84	302.60
E _{rel.} ^d		[36.58]	[33.55]	[38.06]	[20.14]	[30.59]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	68b	43.31	-1110.72536	-1116.89006	-1120.52484	-1124.24812
ZPE ^c	(Ring)		326.90	326.24	326.24	303.98
E _{rel.} ^d		[4.18]	[-7.34]	[2.84]	[-6.19]	[15.34]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 3 (Fortsetzung): 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	67c	72.52	-1110.66398	-1116.83445	-1120.49620	-1124.23038
ZPE ^c	(TS)		325.12	324.21	324.21	302.95
$E_{rel.}^d$		[33.39]	[29.40]	[35.71]	[9.50]	[25.44]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	68c	39.19	-1110.73737	-1116.90004	-1120.53898	-1124.25669
ZPE ^c	(Ring)		327.02	326.52	326.52	304.21
$E_{rel.}^d$		[0.06]	[-16.68]	[-3.14]	[-14.78]	[6.85]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	67d	71.74	-1110.66494	-1116.83530	-1120.48446	-1124.22695
ZPE ^c	(TS)		325.08	324.30	324.30	302.98
$E_{rel.}^d$		[32.61]	[28.75]	[35.27]	[17.21]	[27.63]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	68d	43.16	-1110.72694	-1116.89197	-1120.52910	-1124.25203
ZPE ^c	(Ring)		327.37	326.62	326.62	304.38
$E_{rel.}^d$		[4.03]	[-9.64]	[2.03]	[-8.48]	[13.29]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

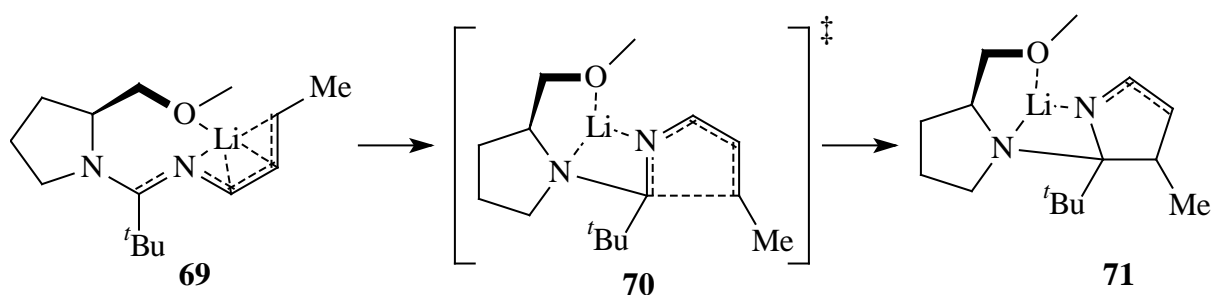
^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.1.4 (S)-1-*tert*-Butyl-5-methyl-1-methoxymethylpyrrolidin-2-azapentadienyl-Lithium

Als Alkylrest in 1-Position, der nicht die offenkettigen Konformationen durch Konjugation stabilisieren sollte, wird die *tert*-Butylgruppe gewählt. Diese hat sich schon bei der stereoselektiven Umsetzung von 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen mit Alkylhalogeniden^[32,33] sowie mit Carbonylverbindungen^[34] bewährt. In 5-Position wird eine Methylgruppe eingeführt, da diese mit einem möglichst geringen Rechenaufwand verbunden ist.



Als günstigstes, offenkettiges Konformer wurde mit PM3 die Sichel-1-Form mit η^4 -koordiniertem Lithium (**69**) über der Ebene sowie einer weiteren Koordination über den Methoxy-Sauerstoff des SMP-Restes gefunden. Diese Struktur wurde dann mit höheren Methoden weiter optimiert (Abbildung 4).

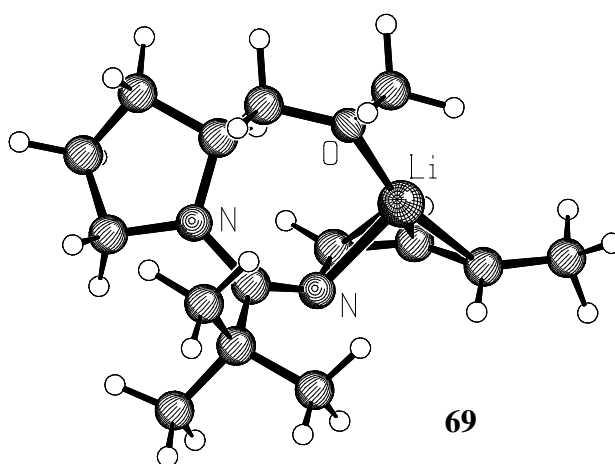


Abbildung 4: Sichel-1-Konformation des 1-*tert*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithiums (B3LYP/6-31G*)

In der U-Konformation des 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithiums, die bei der Elektrocyclisierung durchlaufen werden muß, sollten die Methylgruppe sowie die sperrige *tert.*-Butylgruppe nach außen stehen. Somit sollten diese beiden Gruppen nach einem disrotatorischen Ringschluß *cis* zueinander stehen. MP2 berechnet zwar Übergangszustand **70b** (44.8 kcal/mol) deutlich günstiger als **70a** (50.3 kcal/mol), allerdings ist diese Aktivierungsbarriere sehr hoch. Auch die anderen Methoden berechnen sehr hohe Übergangszustände im Bereich zwischen 45 und 70 kcal/mol, bei nur sehr geringen Selektivitäten. MP2 berechnet Produkt **71b** (-11.3 kcal/mol) günstiger als **71a** (-0.4 kcal/mol) und die Ringschlußreaktion damit exotherm. Alle anderen Methoden berechnen ebenfalls **71b** um vier bis sieben kcal/mol günstiger als **71a**, wobei B3LYP wiederum die Cyclisierung deutlich zu endotherm berechnet.

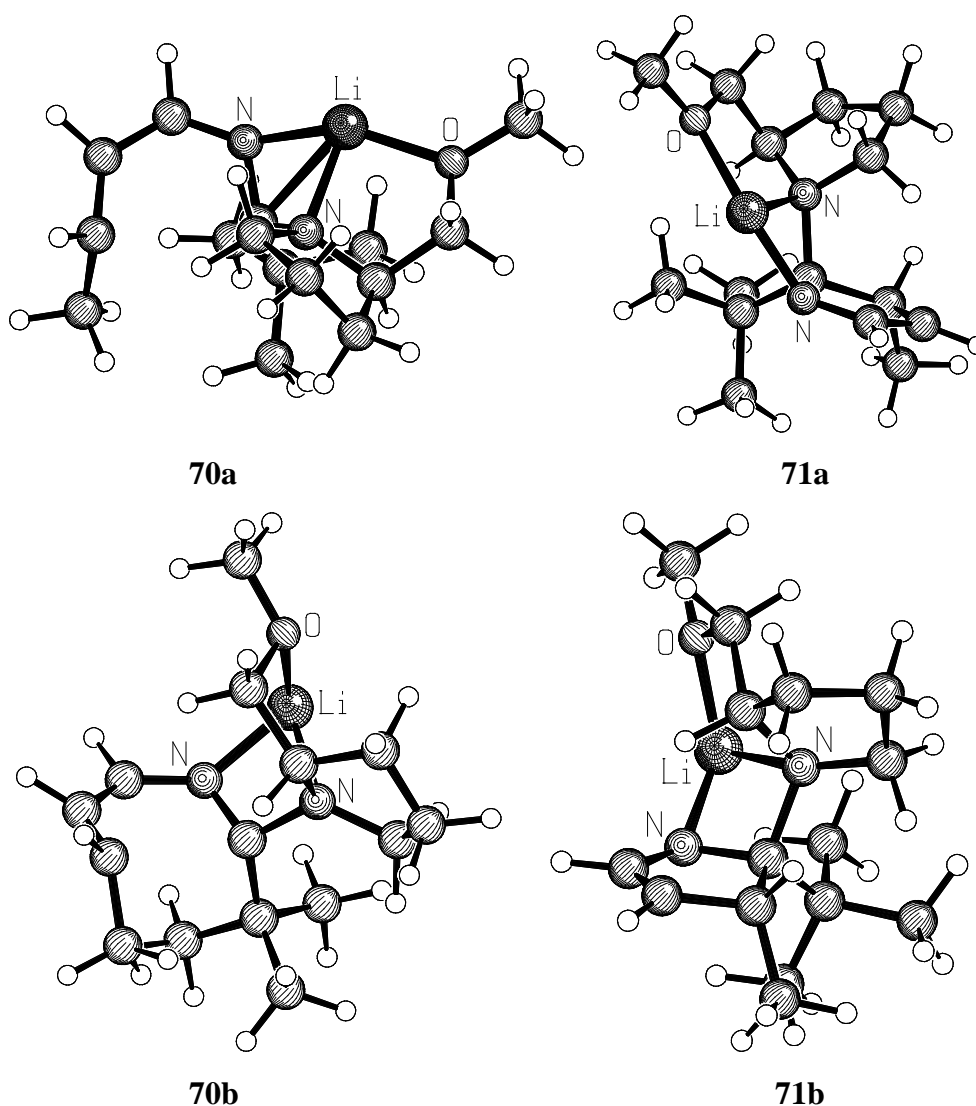


Abbildung 5: *cis*-Übergangszustände **70a,b** und Produkte **71a,b** der 1,5-Elektrocyclisierung von 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium (B3LYP/6-31G*)

Der Abstand zwischen C1 und C5 (Tabelle 4) beträgt für den Übergangszustand **70a** 2.806 Å, und ist damit deutlich länger als für **70b-d** (2.475-2.526 Å) und **67a-d**. Die Bindungslängen des Lithiums zu den drei koordinierenden Heteroatomen N2 (1.870-1.890 Å), N_{py.} (2.018-2.031 Å) und O (1.906-1.936 Å) sind für die Übergangszustände **70a,c,d** relativ ähnlich und für **70b** jeweils etwas länger.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen der Übergangszustände **70a-d** (B3LYP/6-31G*) in Å

	C1-C5	N2-Li	N _{py.} -Li	O-Li
70a	2.806	1.870	2.018	1.935
70b	2.475	2.022	2.206	2.067
70c	2.526	1.870	2.026	1.906
70d	2.518	1.890	2.031	1.936

Darüber hinaus wurden die Übergangszustände **70c,d** sowie Pyrrolinyl-Lithium-Verbindungen **71c,d** berechnet, bei denen die *tert.*-Butylgruppe und die Methylgruppe *trans* zueinander angeordnet sind.

Dabei berechnet MP2 **70d** (17.8 kcal/mol) deutlich günstiger als **70c** (25.8 kcal/mol). Auch von den anderen Methoden wird **70d** durchgehend um 5 kcal/mol bis 7 kcal/mol niedriger berechnet als **70c** (Ausnahme: PM3). Dies entspricht bei Raumtemperatur einer Selektivität von größer 98:2. Betrachtet man die Pyrrolinyl-Lithium-Verbindungen (thermodynamische Kontrolle), so ist auch hier **71d**, welches über den Übergangszustand **70d** entsteht, um 5 kcal/mol bis 7 kcal/mol günstiger als **71c**.

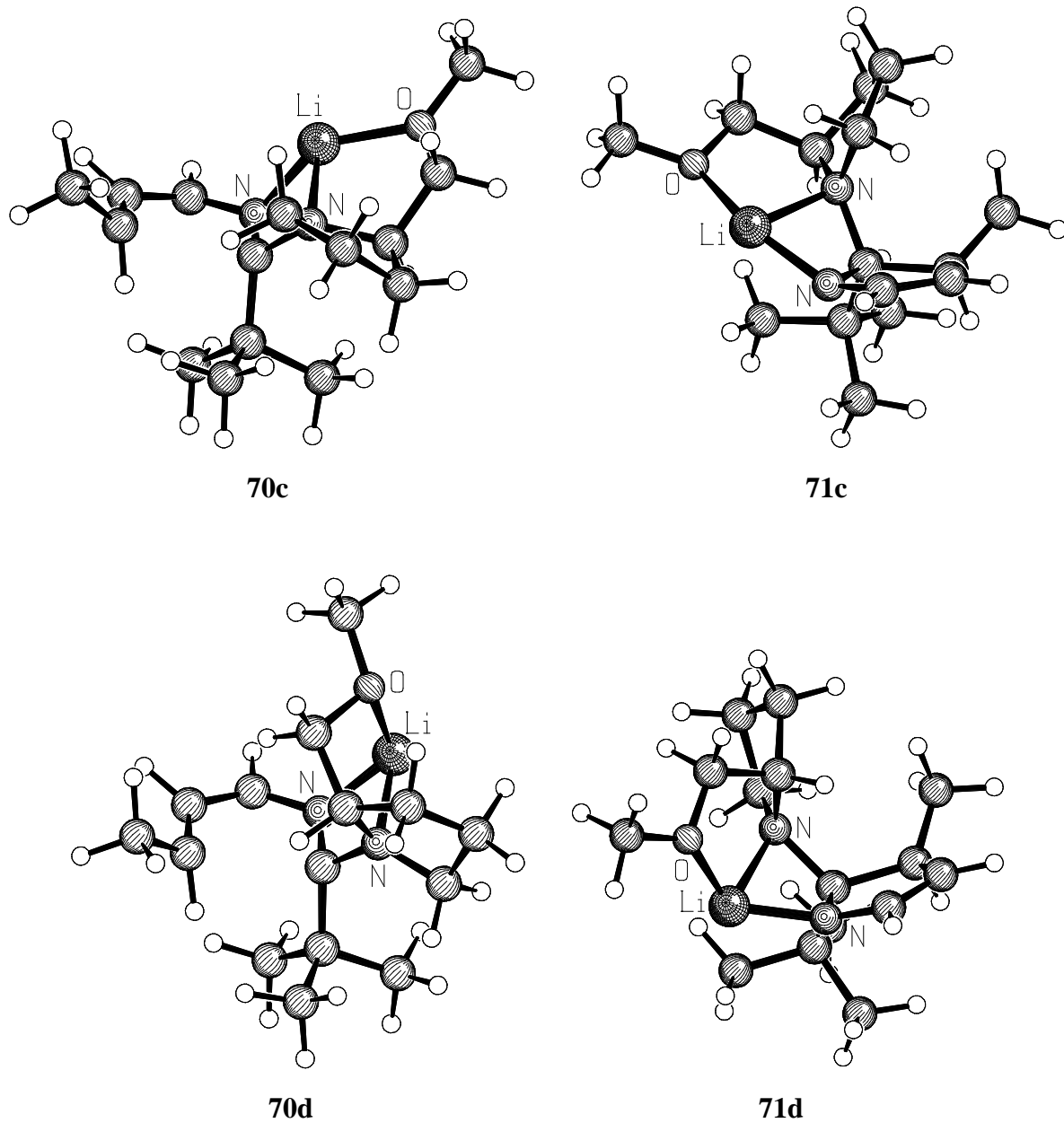


Abbildung 6: *trans*-Übergangszustände **70c,d** und Produkte **71c,d** der 1,5-Electrocyclisierung von 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 5: 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	69	-22.45	-770.62529	-774.89161	-777.38648	-780.08787
ZPE ^c	(offen)		271.85	272.04	272.04	254.19
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	70a	22.98	-770.52976	-774.77932	-777.30631	-780.00621
ZPE ^c	(TS)		272.02	272.00	272.00	254.05
$E_{rel.}^d$		[45.43]	[60.12]	[70.42]	[50.27]	[51.10]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	71a	-26.75	-770.63374	-774.88460	-777.39183	-780.06940
ZPE ^c	(Ring)		274.79	275.00	275.00	256.25
$E_{rel.}^d$		[-4.30]	[2.36]	[7.36]	[-0.40]	[13.65]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	70b	23.41	-770.52822	-774.78112	-777.31601	-780.00991
ZPE ^c	(TS)		272.23	272.63	272.63	254.53
$E_{rel.}^d$		[45.86]	[61.29]	[69.92]	[44.81]	[49.26]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	71b	-31.54	-770.65031	-774.90131	-777.40930	-780.08659
ZPE ^c	(Ring)		274.84	275.10	275.10	256.62
$E_{rel.}^d$		[-9.09]	[-12.71]	[-3.03]	[-11.26]	[3.23]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 5 (Fortsetzung): 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	70c	6.05	-770.56058	-774.81147	-777.34568	-780.02778
ZPE ^c	(TS)		272.18	272.22	272.22	253.92
$E_{rel.}^d$		[28.50]	[40.94]	[50.47]	[25.78]	[37.44]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	71c	-28.77	-770.64179	-774.89139	-777.39980	-780.07616
ZPE ^c	(Ring)		274.60	274.78	274.78	256.03
$E_{rel.}^d$		[-6.32]	[-7.60]	[2.87]	[-5.62]	[9.19]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	70d	7.41	-770.56970	-774.82150	-777.35924	-780.03700
ZPE ^c	(TS)		272.58	272.72	272.72	254.69
$E_{rel.}^d$		[29.86]	[35.61]	[44.67]	[17.77]	[32.42]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	71d	-27.31	-770.65179	-774.90278	-777.40903	-780.08718
ZPE ^c	(Ring)		274.87	275.18	275.18	256.31
$E_{rel.}^d$		[-4.86]	[-13.61]	[-3.87]	[-11.01]	[1.69]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.1.5 2-Azapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung

Für das chirale Auxiliar (*S*)-Methoxymethylpyrrolidin (SMP) werden nach MP2 gute Selektivitäten bei der 1,5-Elektrocyclisierung von 2-Azapentadienyl-Lithiumverbindungen, bei zum Teil recht hohen Aktivierungsbarrieren, berechnet. Alle anderen Methoden berechnen dagegen nur sehr geringe Selektivitäten.

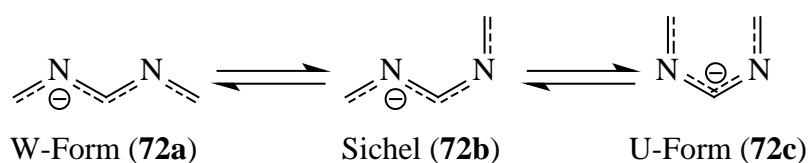
Für die Elektrocyclisierung des 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium (**66**) wird nach allen Methoden übereinstimmend **68c** als günstigstes Produkt berechnet. Bei der Berechnung der Übergangszustände weichen die verschiedenen Methoden jedoch stark voneinander ab, so daß sich keine eindeutige Aussage über die Selektivität treffen läßt. Für die Ringschlußreaktion des 1-*tert.*-Butyl-5-methyl-1-SMP-2-azapentadienyl-Lithium (**69**) wird mit allen Methoden übereinstimmend Übergangszustand **70d** sowie das dazugehörige Produkt **71d** am günstigsten berechnet. Allerdings sind die Aktivierungsbarrieren sehr hoch, so daß recht hohe Temperaturen für die Cyclisierung notwendig sein dürften.

MP2 gibt die Reaktionsenthalpie für die Bildung der jeweils vier isomeren Produkte durch Ringschlußreaktion von **66** mit -6.2 bis -14.8 kcal/mol und durch Ringschlußreaktion von **69** mit -0.4 bis -11.3 kcal/mol exotherm an. Die Übergangszustände werden deutlich niedriger berechnet als mit anderen Methoden, so daß die experimentelle Darstellung von *N*-Heterocyclen durch Cyclisierung von 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen möglich erscheint.

Nach B3LYP wird die Elektrocyclisierung sowohl von **66** mit 6.9 bis 15.3 kcal/mol als auch von **69** mit 1.7 bis 13.7 kcal/mol als endotherm berechnet. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit G3-Berechnungen an unsubstituierten 2-Azapentadienyl-Anionen (vgl. C.1.2) sowie mit Berechnungen^[53] zu verschiedenen Ringschluß-, Ringöffnungs- und Cycloadditionsreaktionen, bei denen B3LYP das cyclische Produkt ebenfalls zu ungünstig bewertet.

C.2 2,4-Diazapentadienyl-Verbindungen

2,4-Diazapentadienyl-Anionen sind aufgrund des zusätzlichen Stickstoffatoms gegenüber den 2-Azapentadienyl-Anionen stärker destabilisiert. Sie sollten daher eher Ringschlußreaktionen eingehen. 2,4-Diazapentadienyl-Anionen können in drei Konformationen vorliegen. Für alle Berechnungen der 2,4-Diazapentadienyl-Systeme wird aus Gründen der Vergleichbarkeit immer die W-Konformation als Referenzpunkt (0.00 kcal/mol) genommen. DFT- und *ab initio* Methoden berechnen die W-Form für fast alle Systeme als günstigste Konformation.



Durch Rotation um die inneren Bindungen können die verschiedenen Konformationen ineinander übergehen (Abbildung 7). Die Rotationsbarrieren betragen mit semiempirischen Methoden etwa 12 kcal/mol. Mit *ab initio* bzw. DFT-Methoden werden etwa doppelt so hohe Werte zwischen 20 und 25 kcal/mol berechnet.

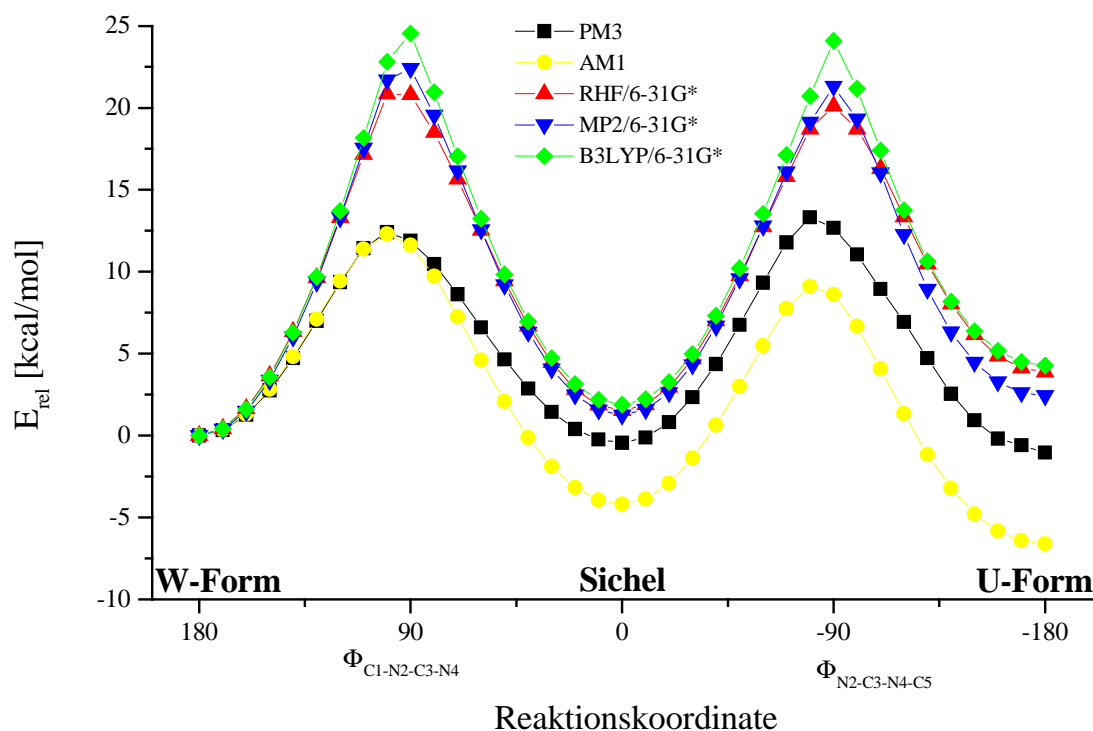
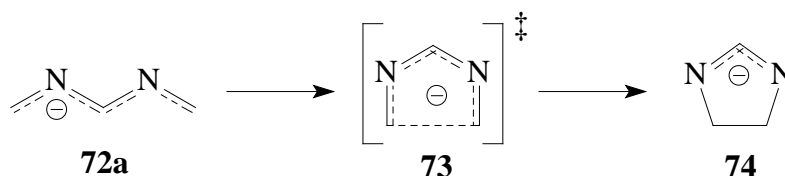


Abbildung 7: Rotationsbarrieren für das 2,4-Diazapentadienyl-Anion

Wie bei den 2-Azapentadienyl-Anionen (C.1.2) wird auch hier zunächst die 1,5-Elektrocyclisierung des 2,4-Diazapentadienyl-Anions (**72a**) über den Übergangszustand (**73**) zum Dihydroimidazolyl-Anion (**74**) auf unterschiedlichen Niveaus berechnet und mit den Ergebnissen der entsprechenden G3-Rechnungen^[50] verglichen (Tabelle 6).



Dabei berechnen einfachen Methoden PM3 und RHF wiederum die Aktivierungsbarriere deutlich zu hoch, während die Ringschlußreaktion von PM3 etwas zu wenig und von RHF etwas zu stark exotherm berechnet wird. Auch B3LYP überschätzt erneut die Aktivierungsbarriere und berechnet die Reaktion als deutlich zu endotherm. Dabei führen größere Basissätze wiederum zu keiner Verbesserung der Ergebnisse. MP2 unterschätzt die Aktivierungsbarriere nur leicht und berechnet die Reaktion als etwas zu exotherm. Erneut liefert das Spin-Component-Scaling (SCS-MP2) nach *S. Grimme*^[52] die besten Ergebnisse bei relativ geringem Rechenaufwand.

Tabelle 6: 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diazapentadienyl-Anionen^a

	72a (W-Form)	73 (TS)	74 (Ring)
PM3	[0.00]	[28.69]	[-23.28]
RHF/6-31+G*	[0.00]	[23.59]	[-30.36]
MP2/6-31+G*	[0.00]	[8.02]	[-29.00]
SCS-MP2/6-31+G*	[0.00]	[10.60]	[-29.03]
G3	[0.00]	[11.14]	[-25.34]
B3LYP/6-31G*	[0.00]	[19.41]	[-17.81]
B3LYP/6-31+G*	[0.00]	[18.51]	[-17.02]
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	[0.00]	[18.95]	[-14.49]

^a relative Energien (inkl. ZPE) in kcal/mol

C.2.1 2,4-Diazapentadienyl-Anion

Nach allen Methoden liegen die drei offenkettigen Konformationen nur einige kcal/mol auseinander (Tabelle 7). Bei den semiempirischen Methoden ist die U-Form (**72c**) am günstigsten, gefolgt von der Sichel (**72b**) und der W-Form (**72a**). Bei den *ab initio* und DFT-Berechnungen kehrt sich diese Reihenfolge um. Hier ist die W-Form (**72a**) am stabilsten.

Die Energien des Übergangszustands (**73**) werden mit MP2 zwischen 6.9 kcal/mol bis 9.5 kcal/mol berechnet und damit um etwa zwei bis drei kcal/mol niedriger als mit G3 oder SCS-MP2. Verschiedene DFT-Rechnungen liefern mit Aktivierungsbarrieren zwischen 17.7 kcal/mol und 19.4 kcal/mol deutlich höhere Werte. Die Energien der semiempirischen Methoden PM3 (27.9 kcal/mol) und AM1 (25.9 kcal/mol) sowie der RHF/6-31G* Rechnung (25.5 kcal/mol) liegen nochmals deutlich höher. Der Abstand zwischen C1 und C5 beträgt im Übergangszustand 2.458 Å (B3LYP/6-31G*).

MP2 berechnet eine um -28.5 kcal/mol bis -30.1 kcal/mol exotherme Reaktionsenthalpie. PM3 und RHF/6-31G* liegen etwa im gleichen Bereich, während die verschiedenen DFT-Rechnungen – wie schon bei den 2-Azapentadienyl-Systemen – mit -15.1 kcal/mol bis -22.2 kcal/mol eine deutlich weniger exotherme Elektrocyclisierung berechnen. AM1 weicht mit einem Wert von -7.3 kcal/mol deutlich von den anderen Rechnungen ab. Zieht man außerdem die hier günstigste U-Konformation als Vergleichspunkt heran, so erniedrigt sich dieser Wert sogar auf -0.6 kcal/mol. AM1 scheint also nicht so gut geeignet zu sein, um die 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diazapentadienyl-Systemen zu beschreiben.

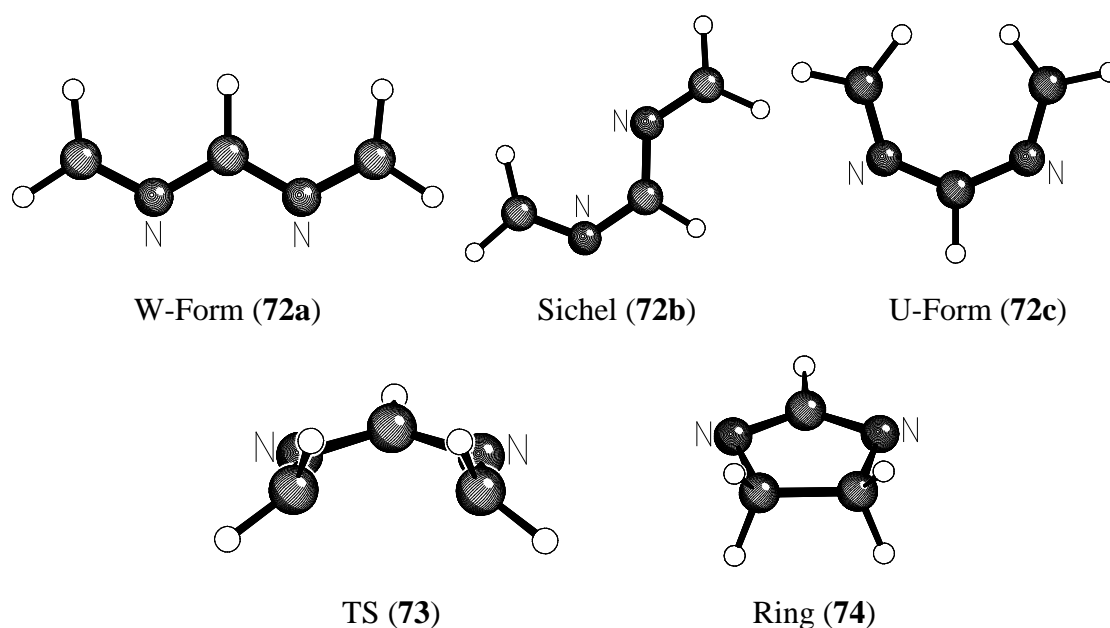


Abbildung 8: 2,4-Diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 7: 2,4-Diazapentadienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	MP2/6-311++G**// RHF/6-31G* ^a
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	72a	27.56	36.91	-225.29469	-226.01274	-226.16937
ZPE ^c	(W-Form)			50.22	50.22	50.22
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	72b	27.11	32.71	-225.29227	-226.01076	-226.16818
ZPE ^c	(Sichel)			50.38	50.38	50.38
$E_{rel.}^d$		[-0.45]	[-4.20]	[1.68]	[1.40]	[0.91]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	72c	26.51	30.29	-225.28852	-226.00888	-226.16893
ZPE ^c	(U-Form)			50.83	50.83	50.83
$E_{rel.}^d$		[-1.05]	[-6.62]	[4.48]	[2.85]	[0.89]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	73	55.42	62.80	-225.25595	-225.99952	-226.16029
ZPE ^c	(TS)			51.43	51.43	51.43
$E_{rel.}^d$		[27.86]	[25.89]	[25.52]	[9.51]	[6.91]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	74	1.61	29.65	-225.35264	-226.06678	-226.22071
ZPE ^c	(Ring)			53.99	53.99	53.99
$E_{rel.}^d$		[-25.95]	[-7.26]	[-32.59]	[-30.14]	[-28.45]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 7 (Fortsetzung): 2,4-Diazapentadienyl-Anion

		B3P86/6-31G*	B3PW91/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31+G**/ B3LYP/6-31G* ^a	B3LYP/6-311++G**// B3LYP/6-31G* ^a
$E_{tot.}^b$	72a	-227.44890	-226.67746	-226.76618	-226.79932	-226.85575
ZPE ^c	(W-Form)	46.88	46.79	46.63	46.63	46.63
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$E_{tot.}^b$	72b	-227.44590	-226.67447	-226.76319	-226.79681	-226.85327
ZPE ^c	(Sichel)	47.08	46.99	46.83	46.83	46.83
$E_{rel.}^d$		[2.08]	[2.08]	[2.08]	[1.78]	[1.76]
$E_{tot.}^b$	72c	-227.44246	-226.67064	-226.75937	-226.79498	-226.85151
ZPE ^c	(U-Form)	47.35	47.27	47.13	47.13	47.13
$E_{rel.}^d$		[4.51]	[4.76]	[4.77]	[3.22]	[3.16]
$E_{tot.}^b$	73	-227.42238	-226.65035	-226.73690	-226.77175	-226.82812
ZPE ^c	(TS)	47.91	47.82	47.67	47.67	47.67
$E_{rel.}^d$		[17.67]	[18.04]	[19.41]	[18.34]	[18.38]
$E_{tot.}^b$	74	-227.48941	-226.71717	-226.79963	-226.83138	-226.88485
ZPE ^c	(Ring)	50.08	50.02	49.81	49.81	49.81
$E_{rel.}^d$		[-22.22]	[-21.69]	[-17.81]	[-16.94]	[-15.08]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der B3LYP/6-31G* Rechnungen^b Totalenergien $E_{tot.}$ in au^c Nullpunktsenergien ZPE in kcal/mol^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in kcal/mol

C.2.2 2,4-Diazapentadienyl-Lithium

Für die 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen wurden für jede Konformation verschiedene Positionen des Lithiumkations als Startgeometrie für PM3-Optimierungen gewählt. Die jeweils günstigste Konformation wurde dann mit anderen Methoden weiter optimiert. Die W-Form (**75a**) ist aufgrund der guten Koordination des Lithiums durch beide Stickstoffatome deutlich die stabilste Konformation. Die Sichel-Konformation (**75b**) ist um 6.4 kcal/mol bis 13.2 kcal/mol und die U-Form (**75c**) um weitere 2.6 kcal/mol bis 9.1 kcal/mol ungünstiger.

Der Übergangszustand (**76**) wird mit MP2 zwischen 12.5 kcal/mol und 13.7 kcal/mol berechnet. Für RHF/6-31G* und die verschiedenen DFT-Methoden liegen die Werte zwischen 18.4 kcal/mol und 24.2 kcal/mol und damit etwas höher. PM3 (38.6 kcal/mol) und RHF/3-21G (35.2 kcal/mol) liegen noch deutlich darüber. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.333 Å (B3LYP/6-31G*) etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Die 1,5-Elektrocyclisierung wird mit MP2 zwischen -15.7 kcal/mol bis -15.9 kcal/mol exotherm berechnet. RHF/6-31G* (-24.3 kcal/mol) gibt die Ringschlußreaktion als deutlich exothermer an, während die DFT-Rechnungen mit -4.9 kcal/mol bis -11.2 kcal/mol wiederum eine zu endotherme Reaktionsenthalpie berechnen.

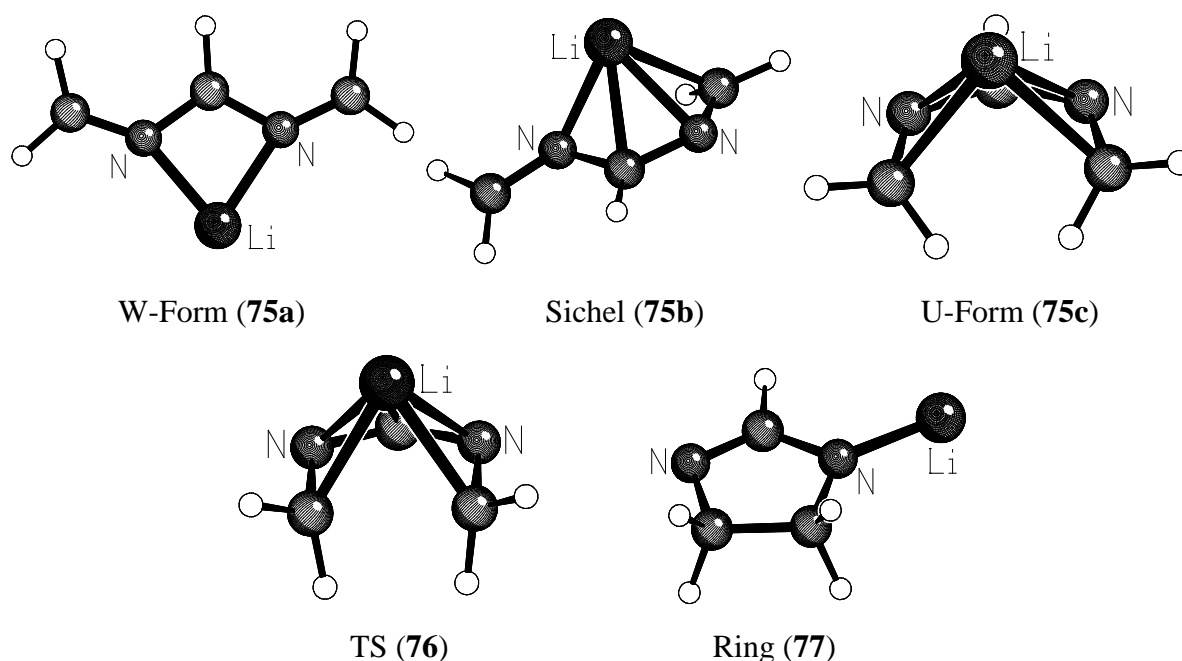


Abbildung 9: 2,4-Diazapentadienyl-Lithium (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 8: 2,4-Diazapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	MP2/6-311++G**// RHF/6-31G* ^a
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	75a	41.88	-231.51135	-232.80308	-233.53443	-233.66955
ZPE ^c	(W-Form)		53.40	53.19	53.19	53.19
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	75b	53.96	-231.49000	-232.79332	-233.52017	-233.65336
ZPE ^c	(Sichel)		53.32	53.45	53.45	53.45
$E_{rel.}^d$		[12.08]	[13.32]	[6.38]	[9.21]	[10.42]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	75c	62.74	-231.47636	-232.78343	-233.51691	-233.64947
ZPE ^c	(U-Form)		53.89	53.99	53.99	53.99
$E_{rel.}^d$		[20.86]	[22.45]	[13.13]	[11.79]	[13.40]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	76	80.47	-231.45682	-232.76813	-233.51691	-233.65020
ZPE ^c	(TS)		54.35	54.74	54.74	54.74
$E_{rel.}^d$		[38.59]	[35.18]	[23.48]	[12.54]	[13.69]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	77	29.36	-231.53504	-232.84685	-233.56485	-233.69962
ZPE ^c	(Ring)		56.02	56.40	56.40	56.40
$E_{rel.}^d$		[-12.52]	[-12.25]	[-24.26]	[-15.88]	[-15.66]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 8 (Fortsetzung): 2,4-Diazapentadienyl-Lithium

		B3P86/6-31G*	B3PW91/6-31G*	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31+G**/ B3LYP/6-31G* ^a	B3LYP/6-311++G**// B3LYP/6-31G* ^a
$E_{tot.}^b$	75a	-235.04255	-234.23431	-234.33424	-234.34749	-234.40622
ZPE ^c	(W-Form)	49.95	49.87	49.70	49.70	49.70
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$E_{tot.}^b$	75b	-235.02836	-234.22010	-234.32034	-234.32967	-234.38872
ZPE ^c	(Sichel)	50.18	50.10	49.96	49.96	49.96
$E_{rel.}^d$		[9.13]	[9.15]	[8.98]	[11.50]	[11.24]
$E_{tot.}^b$	75c	-235.02130	-234.21274	-234.31226	-234.32030	-234.37924
ZPE ^c	(U-Form)	50.58	50.49	50.37	50.37	50.37
$E_{rel.}^d$		[13.96]	[14.16]	[14.46]	[17.73]	[17.60]
$E_{tot.}^b$	76	-235.01518	-234.20651	-234.30333	-234.31102	-234.36967
ZPE ^c	(TS)	51.14	51.06	50.97	50.97	50.97
$E_{rel.}^d$		[18.36]	[18.63]	[20.67]	[24.15]	[24.21]
$E_{tot.}^b$	77	-235.06427	-234.25529	-234.34945	-234.36194	-234.41831
ZPE ^c	(Ring)	52.58	52.52	52.35	52.35	52.35
$E_{rel.}^d$		[-11.19]	[-10.51]	[-6.89]	[-6.42]	[-4.94]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der B3LYP/6-31G* Rechnungen

^b Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.3 3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

Ein zusätzlicher Phenylsubstituent in 3-Position führt zu einer Destabilisierung der W-Konformation (**78a**) um etwa 10 kcal/mol. Durch sterische Wechselwirkungen ist der Phenylrest um etwa 40° aus der Ebene gedreht und führt wegen der geringeren Überlappung mit den π -Orbitalen des 2,4-Diazapentadienyl-Anions zu dieser Destabilisierung. In der Sichel-Konformation (**78b**) ist dieser Effekt kleiner und in der U-Form (**78c**) tritt er nicht mehr auf, so daß diese die günstigste Konformation wird. Die semiempirischen Methoden zeigen diesen Effekt nicht, denn hier ist auch für das unsubstituierte 2,4-Diazapentadienyl-Anion die U-Form am günstigsten.

Der Übergangszustand (**79**) ist mit 1.0 kcal/mol (MP2), 8.5 kcal/mol (B3LYP) und 15.1 kcal/mol (RHF) bezogen auf die W-Form ebenfalls um etwa 10 kcal/mol niedriger als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion. Die semiempirischen Methoden PM3 (31.0 kcal/mol) und AM1 (29.1 kcal/mol) geben diesen Effekt nicht wieder und liegen im gleichen Bereich wie beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.375 Å (B3LYP/6-31G*) etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Auch das cyclisierte Anion ist bezogen auf die W-Form mit *ab initio* und DFT-Methoden um etwa 10 kcal/mol günstiger. Die semiempirischen Methoden ergeben wiederum ähnliche Werte wie für das 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

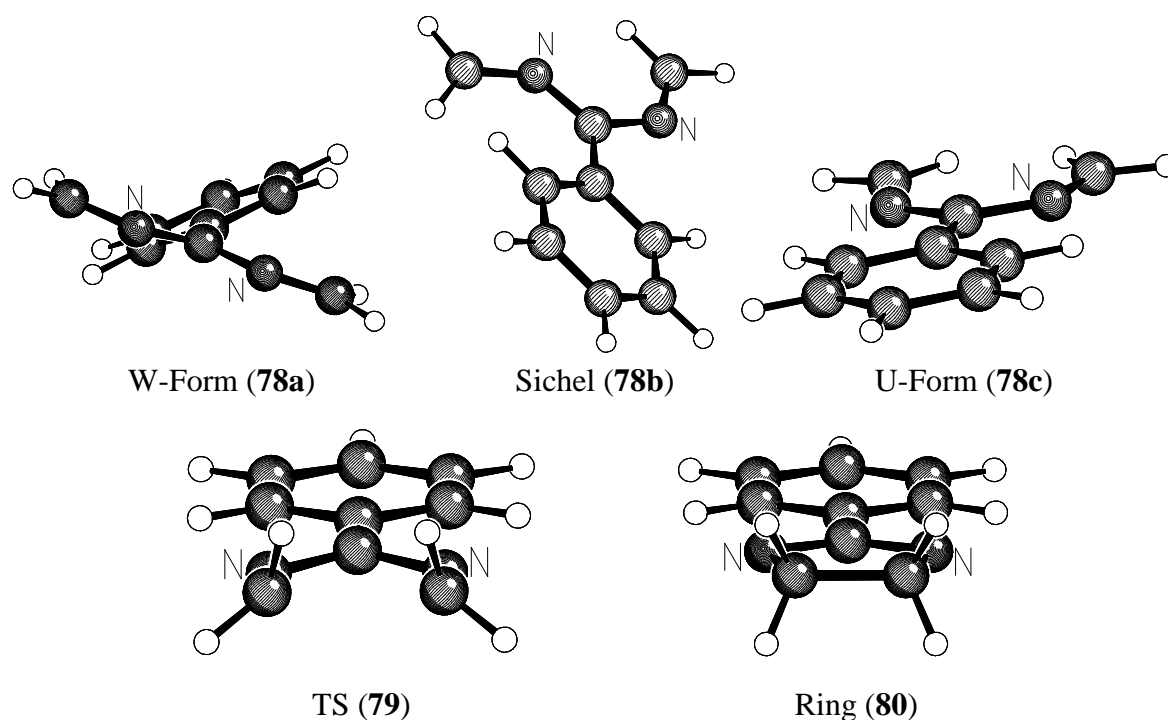


Abbildung 10: 3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 9: 3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G** RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	78a	42.46	56.57	-454.84959	-456.32977	-457.82889
ZPE ^c	(W-Form)			105.41	105.41	98.17
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	78b	40.97	51.80	-454.86085	-456.33921	-457.83987
ZPE ^c	(Sichel)			105.63	105.63	98.65
$E_{rel.}^d$		[-1.49]	[-4.77]	[-6.85]	[-5.70]	[-6.71]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	78c	40.79	50.78	-454.86565	-456.34323	-457.84398
ZPE ^c	(U-Form)			105.45	105.45	98.03
$E_{rel.}^d$		[-1.67]	[-5.79]	[-10.04]	[-8.41]	[-9.61]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	79	73.43	85.64	-454.82640	-456.32900	-457.81601
ZPE ^c	(TS)			105.95	105.95	98.58
$E_{rel.}^d$		[30.97]	[29.07]	[15.09]	[1.02]	[8.49]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	80	23.26	52.97	-454.92110	-456.39185	-457.87557
ZPE ^c	(Ring)			108.47	108.47	100.75
$E_{rel.}^d$		[-19.20]	[-3.60]	[-41.81]	[-35.90]	[-26.71]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.4 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

Die Phenylsubstituenten in 1- und 5-Position führen, wie schon bei den 1,5-Diaryl-2-azapentadienyl-Anionen zu beobachten, zu einer Stabilisierung der offenkettigen Konformationen um 22 bis 30 kcal/mol. Dieser Effekt ist auf die ausgeweitete Delokalisierung der negativen Ladung bis in die Phenylringe zurückzuführen, die im cyclisierten Pyrrolinyl-Anion nicht mehr möglich ist. Diese Delokalisierung lässt sich auch in NMR-Experimenten beobachten^[18].

Nach *ab initio* und DFT-Berechnungen ist die W-Form (**81a**) die günstigste Konformation, gefolgt von der Sichel (**81b**) und der U-Form (**81c**). Semiempirische Methoden ergeben die umgekehrte Reihenfolge.

Der Übergangszustand (**82**) wird mit MP2 auf 11.8 kcal/mol berechnet. Die Energien der übrigen Methoden liegen zwischen 24.7 kcal/mol und 28.3 kcal/mol und damit erneut deutlich zu hoch. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.330 Å (B3LYP/6-31G*) etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

MP2 (-6.5 kcal/mol), RHF (-8.1 kcal/mol) und PM3 (-2.4 kcal/mol) berechnen eine exotherme 1,5-Elektrocyclisierung. AM1 (14.3 kcal/mol) und B3LYP (12.1 kcal/mol) weichen stark davon ab und berechnen sogar endotherme Reaktionsenthalpien.

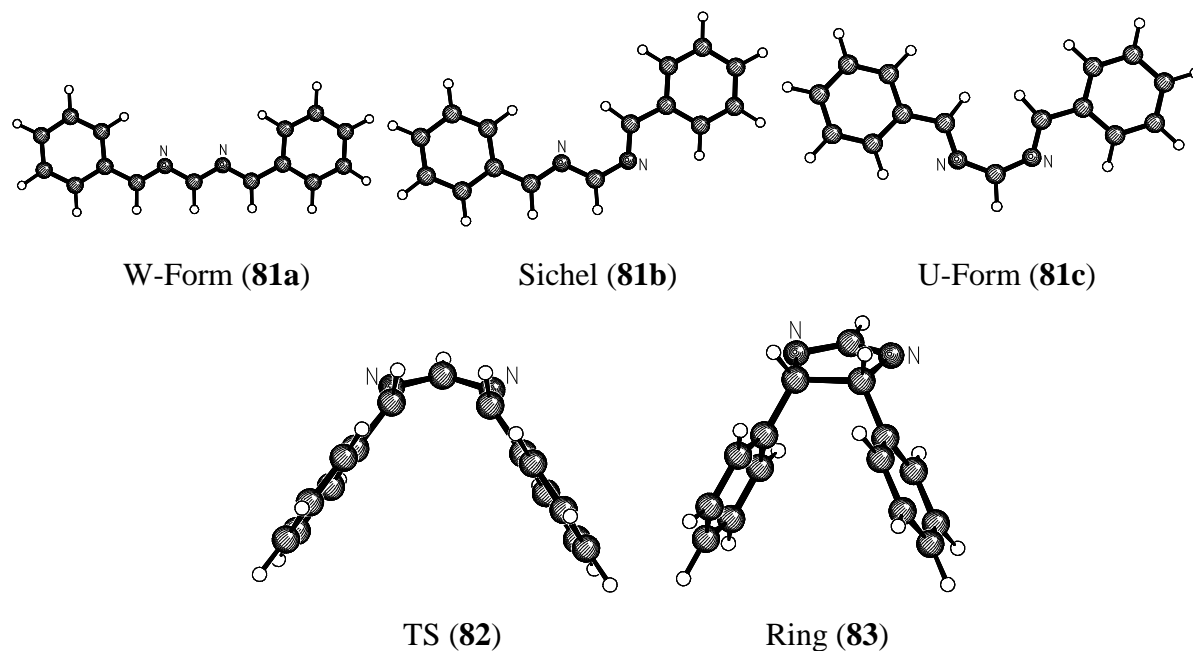


Abbildung 11: 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 10: 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	81a	55.50	67.94	-684.44502	-686.68437	-688.93991
ZPE ^c	(W-Form)			159.95	159.95	149.56
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	81b	54.68	63.06	-684.44292	-686.68343	-688.93764
ZPE ^c	(Sichel)			160.06	160.06	149.77
$E_{rel.}^d$		[-0.82]	[-4.88]	[1.43]	[0.70]	[1.63]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	81c	54.64	61.34	-684.43605	-686.67661	-688.92929
ZPE ^c	(U-Form)			160.32	160.32	149.80
$E_{rel.}^d$		[-0.86]	[-6.60]	[6.00]	[5.24]	[6.90]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	82	83.77	93.77	-684.40158	-686.66701	-688.90128
ZPE ^c	(TS)			160.81	160.81	150.04
$E_{rel.}^d$		[28.27]	[25.83]	[28.12]	[11.75]	[24.72]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	83	53.06	82.19	-684.46290	-686.69976	-688.92370
ZPE ^c	(Ring)			163.07	163.07	151.52
$E_{rel.}^d$		[-2.44]	[14.25]	[-8.10]	[-6.54]	[12.13]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.5 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Lithium

Durch die günstige Koordination des Lithiums an beide Stickstoffatome ist die W-Form (**84a**) wie bei der 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung deutlich die stabilste offenkettige Konformation, gefolgt von der Sichel (**84b**) und der sehr ungünstigen U-Form (**84c**).

Der Übergangszustand (**85**) für die Elektrocyclisierung liegt für MP2/6-31G* (13.2 kcal/mol), RHF/6-31G* (26.0 kcal/mol) und B3LYP/6-31G* (23.4 kcal/mol) im Bereich der 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung und des 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anions. Lediglich PM3 gibt mit 43.5 kcal/mol einen deutlich erhöhten Wert gegenüber den Vergleichsverbindungen an. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.491 Å (B3LYP/6-31G*) etwas größer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Lithium.

MP2/6-31G* (-7.2 kcal/mol), RHF/6-31G* (-12.4 kcal/mol) und B3LYP/6-31G* (9.3 kcal/mol) geben ähnlich Reaktionsenthalpien für die 1,5-Elektrocyclisierung an wie für das 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion. Durch die Stabilisierung der offenkettigen Konformationen durch die Phenylsubstituenten ist die Elektrocyclisierung um 6.7 kcal/mol (RHF/3-21G) bis 25.0 kcal/mol (B3LYP) weniger exotherm als bei der 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung. B3LYP zeigt dabei den mit Abstand größten Effekt.

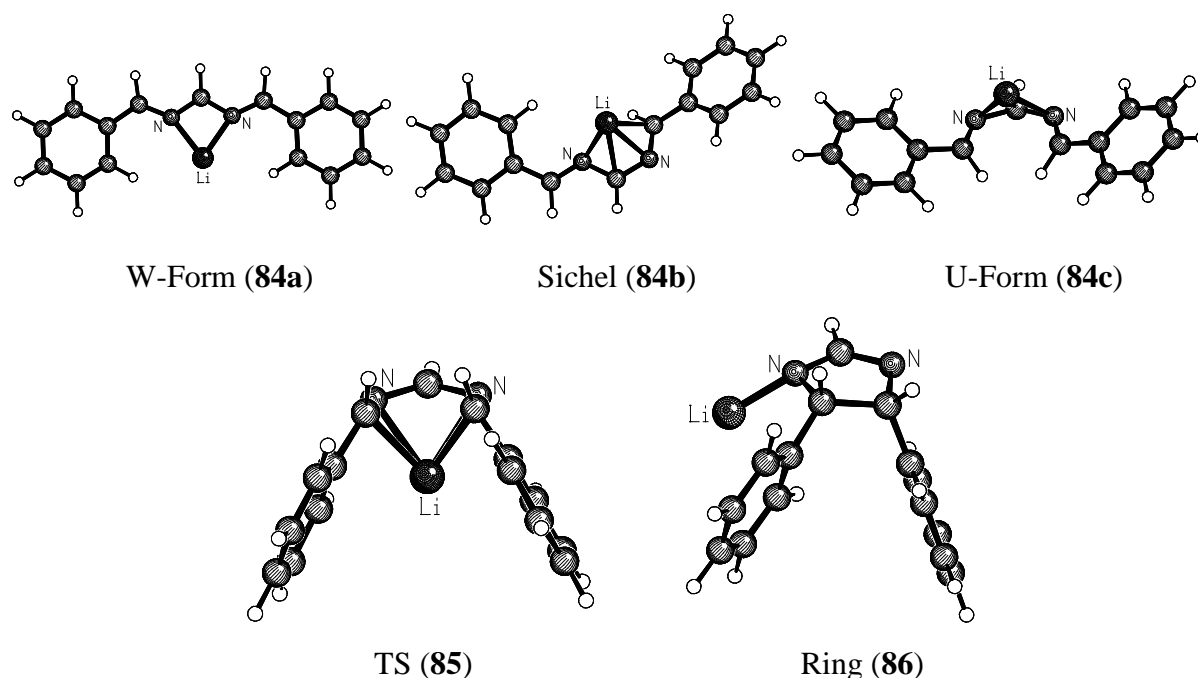


Abbildung 12: 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Lithium (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 11: 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	84a	84.60	-688.07257	-691.92515	-694.17556	-696.47572
ZPE ^c	(W-Form)		163.85	162.35	162.35	151.97
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	84b	102.06	-688.04922	-691.91242	-694.15427	-696.45616
ZPE ^c	(Sichel)		163.89	162.86	162.86	152.17
$E_{rel.}^d$		[17.46]	[14.69]	[8.50]	[13.87]	[12.47]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	84c	114.75	-688.03572	-691.90105	-694.14957	-696.44473
ZPE ^c	(U-Form)		164.29	163.19	163.19	152.52
$E_{rel.}^d$		[30.15]	[23.56]	[15.96]	[17.15]	[20.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	85	128.14	-688.01650	-691.88586	-694.15674	-696.43889
ZPE ^c	(TS)		164.19	163.69	163.69	152.30
$E_{rel.}^d$		[43.54]	[35.52]	[25.99]	[13.15]	[23.44]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	86	89.18	-688.08538	-691.95034	-694.19253	-696.46469
ZPE ^c	(Ring)		166.37	165.77	165.77	154.37
$E_{rel.}^d$		[4.58]	[-5.52]	[-12.39]	[-7.23]	[9.32]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.6 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

Im 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion addieren sich die beiden zuvor beschriebenen gegenläufigen Effekte. Zum stabilisierenden Effekt der Phenylsubstituenten in 1- und 5-Position für die offenkettigen Konformationen kommt der destabilisierende Effekt durch den Phenylsubstituenten in 3-Position für die W-Form. So ist für alle Methoden die U-Form (**87c**) die günstigste offenkettige Konformation, gefolgt von der Sichel (**87b**) und der W-Form (**87a**).

Alle Methoden ergeben für den Übergangszustand (**88**) ähnliche Werte wie im 3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.302 Å (B3LYP/6-31G*) kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Durch die Phenylsubstituenten in 1- und 5-Position ist die 1,5-Elektrocyclisierung um etwa 20 kcal/mol weniger exotherm als beim 3-Phenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion.

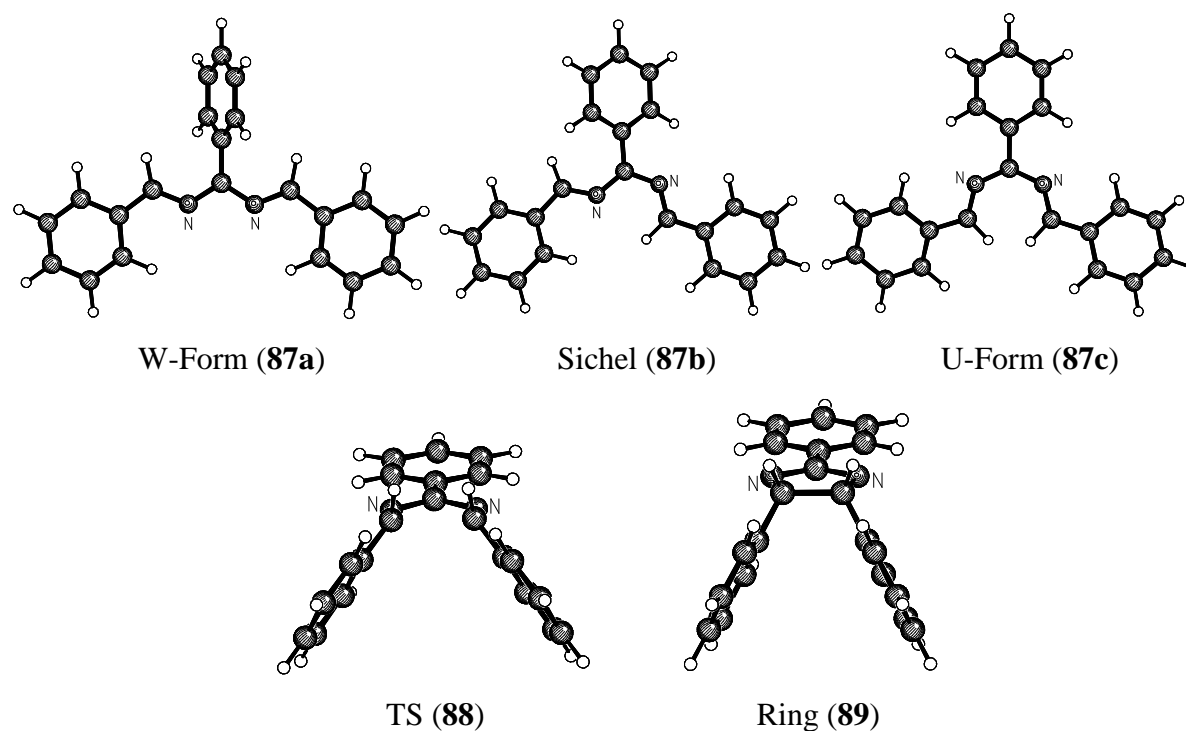


Abbildung 13: 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 12: 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	87a	77.13	92.94	-913.99335	-916.99465	-919.99208
ZPE ^c	(W-Form)			214.55	214.55	200.46
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	87b	74.78	88.41	-913.99956	-917.00051	-919.99881
ZPE ^c	(Sichel)			214.82	214.82	200.70
$E_{rel.}^d$		[-2.35]	[-4.53]	[-3.63]	[-3.41]	[-3.98]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	87c	74.77	88.37	-914.00183	-917.00117	-919.99981
ZPE ^c	(U-Form)			214.80	214.80	200.67
$E_{rel.}^d$		[-2.36]	[-4.57]	[-5.07]	[-3.84]	[-4.64]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	88	106.25	120.09	-913.96692	-916.99147	-919.97200
ZPE ^c	(TS)			215.05	215.05	200.68
$E_{rel.}^d$		[29.12]	[27.17]	[17.08]	[2.50]	[12.82]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	89	76.10	107.07	-914.02871	-917.02256	-919.99538
ZPE ^c	(Ring)			217.38	217.38	202.27
$E_{rel.}^d$		[-1.03]	[14.13]	[-19.36]	[-14.68]	[-0.26]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.7 1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

Die Einführung eines Estersubstituenten an das 2,4-Diazapentadien soll zu einer erhöhten CH-Acidität in α -Position zur Estergruppe und damit zu einer leichteren Deprotonierung des 2,4-Diazapentadiens führen. Die Berechnungen von Protonenaffinitäten der verschiedenen 2,4-Diazapentadienyl-Anionen werden im Abschnitt C.2.11 diskutiert. Der Effekt der Estergruppe auf die 1,5-Elektrocyclisierung soll im folgenden diskutiert werden.

Für das 1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion ergeben sich aufgrund der verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Estergruppe und die dadurch aufgehobene Symmetrie insgesamt acht verschiedene offenkettige Konformationen (**90a-h**), zwei Übergangszustände (**91a,b**) und zwei cyclisierte Anionen (**92a,b**) (Tabelle 13, Abbildung 14). Für AM1 sind – wie schon beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion beobachtet – die beiden U-Konformationen (**90g,h**) am günstigsten. Für PM3 liegen alle offenkettigen Konformationen energetisch sehr dicht beieinander, am günstigsten ist die Sichel-Konformation (**90c**). Für RHF und MP2 ist die Sichel-Konformation (**90c**) die zweitbeste, am günstigsten ist jedoch wie auch für B3LYP die W-Konformation (**90a**). Wie beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion werden also mit *ab initio* und DFT-Methoden W-Konformationen bevorzugt.

Die Übergangszustände (**91a,b**) liegen mit MP2 bei 15.1 bzw. 15.3 kcal/mol und damit etwas höher als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion. Die anderen Methoden liefern erneut höhere Energien zwischen 22.6 kcal/mol und 29.6 kcal/mol und damit im Bereich des 2,4-Diazapentadienyl-Anions. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.372 Å (**91a**) bzw. 2.378 Å (**91b**) nach B3LYP/6-31G* etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Die 1,5-Elektrocyclisierung ist nach MP2 mit -14.5 kcal/mol (RHF und PM3 berechnen ähnliche Energien) deutlich weniger exotherm als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion. B3LYP (jeweils ca. -0.4 kcal/mol) und AM1 (2.2 bzw. 2.5 kcal/mol) weichen erneut deutlich davon ab und berechnen viel zu endotherme Reaktionsenthalpien.

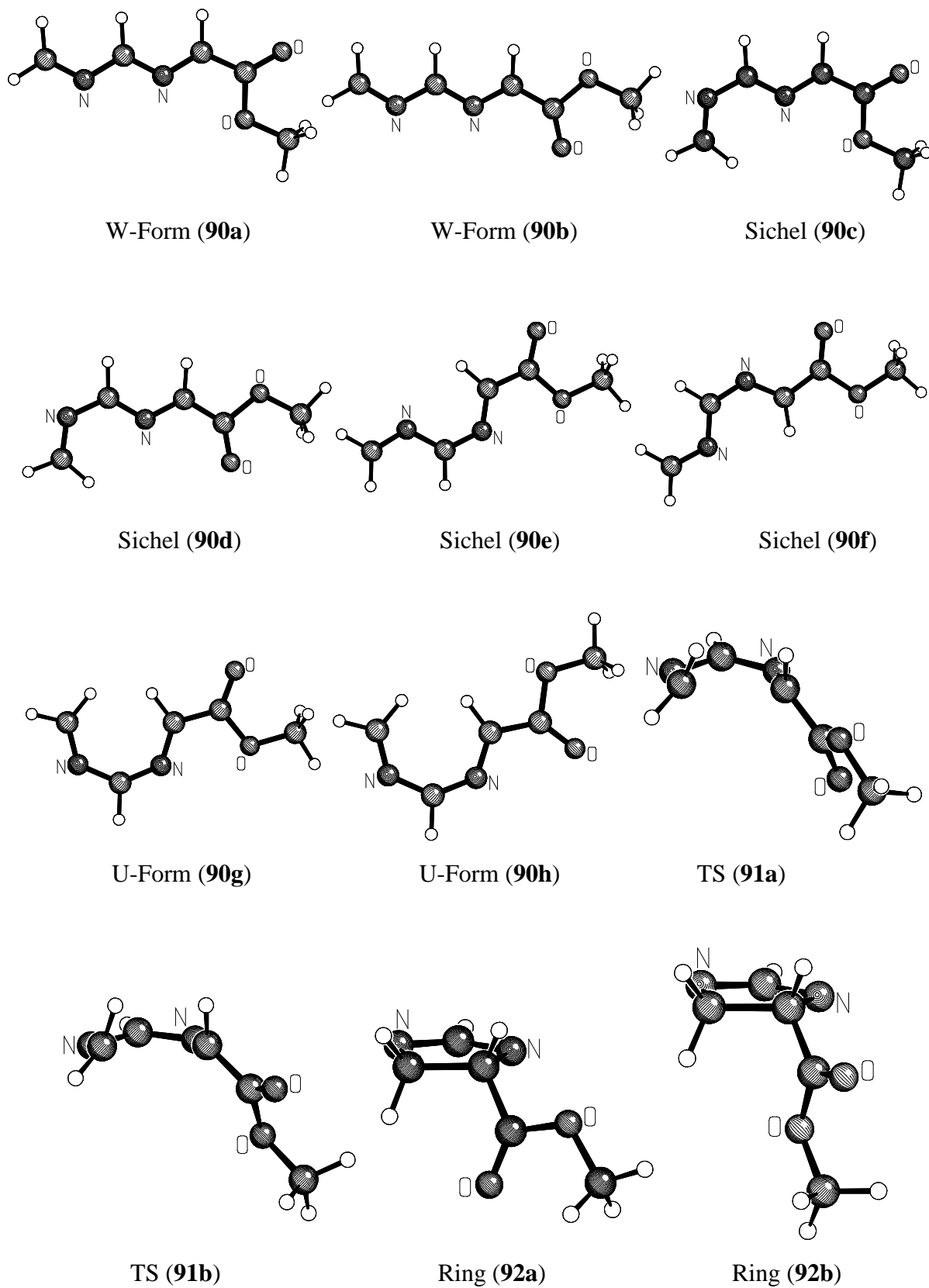


Abbildung 14: 1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 13: 1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-73.71	-65.08	-451.98279	-453.29677	-454.68281
90a					
ZPE ^c			80.85	80.85	74.72
(W-Form)					
$E_{rel.}^d$	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-73.42	-64.67	-451.98182	-453.29601	-454.68196
90b					
ZPE ^c			80.76	80.76	74.59
(W-Form)					
$E_{rel.}^d$	[0.29]	[0.41]	[0.52]	[0.39]	[0.40]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-75.38	-70.49	-451.98231	-453.29685	-454.68074
90c					
ZPE ^c			81.00	81.00	74.90
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[-1.67]	[-5.41]	[0.45]	[0.10]	[1.48]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-75.28	-70.20	-451.98194	-453.29631	-454.68005
90d					
ZPE ^c			80.93	80.93	74.80
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[-1.57]	[-5.12]	[0.61]	[0.37]	[1.81]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-73.80	-69.59	-451.98033	-453.29451	-454.67999
90e					
ZPE ^c			80.98	80.98	74.85
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[-0.09]	[-4.51]	[1.67]	[1.55]	[1.90]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-73.93	-69.42	-451.98007	-453.29424	-454.67960
90f					
ZPE ^c			80.93	80.93	74.78
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[-0.22]	[-4.34]	[1.79]	[1.67]	[2.07]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 13 (Fortsetzung): 1-Methoxycarbonyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-75.01	-72.34	-451.97386	-453.28988	-454.67342
90g					
ZPE ^c			81.11	81.11	75.02
(U-Form)					
$E_{rel.}^d$	[-1.30]	[-7.26]	[5.86]	[4.58]	[6.19]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-74.97	-72.11	-451.97315	-453.28943	-454.67283
90h					
ZPE ^c			81.01	81.01	74.85
(U-Form)					
$E_{rel.}^d$	[-1.26]	[-7.03]	[6.21]	[4.77]	[6.39]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-47.09	-40.98	-451.93708	-453.27348	-454.64721
91a					
ZPE ^c			81.53	81.53	75.19
(TS)					
$E_{rel.}^d$	[26.62]	[24.10]	[29.36]	[15.29]	[22.81]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-47.39	-41.22	-451.93765	-453.27398	-454.64770
91b					
ZPE ^c			81.60	81.60	75.32
(TS)					
$E_{rel.}^d$	[26.32]	[23.86]	[29.08]	[15.05]	[22.63]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-87.06	-62.86	-452.00990	-453.32450	-454.68729
92a					
ZPE ^c			83.86	83.86	77.16
(Ring)					
$E_{rel.}^d$	[-13.35]	[2.22]	[-14.00]	[-14.39]	[-0.37]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-87.11	-62.60	-452.01099	-453.32477	-454.68741
92b					
ZPE ^c			83.88	83.88	77.19
(Ring)					
$E_{rel.}^d$	[-13.40]	[2.48]	[-14.67]	[-14.54]	[-0.42]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.8 1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

Neben der Estergruppe soll hier als zweite elektronenziehende Gruppe die Trifluormethylgruppe und deren Einfluß auf die 1,5-Elektrocyclisierung untersucht werden (Tabelle 15).

Durch die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der CF₃-Gruppe ergeben sich insgesamt sieben offenkettige Konformationen (Abbildung 15). Dabei bevorzugen die semiempirischen Methoden – wie schon beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion – die U-Konformation (**93g**), während *ab initio* und DFT-Methoden erneut eine Präferenz für die W-Form (**93a**) aufweisen. Der Übergangszustand (**94**) liegt für MP2 bei 11.4 kcal/mol, für die anderen Methoden zwischen 18.8 kcal/mol und 26.2 kcal/mol und damit im Bereich des 2,4-Diazapentadienyl-Anions. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.433 Å (B3LYP/6-31G*) etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Die 1,5-Elektrocyclisierung ist mit -28.1 kcal/mol (MP2), -29.8 kcal/mol (RHF), -14.4 kcal/mol (B3LYP), -18.4 kcal/mol (PM3) und -5.4 kcal/mol (AM1) ähnlich exotherm wie beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

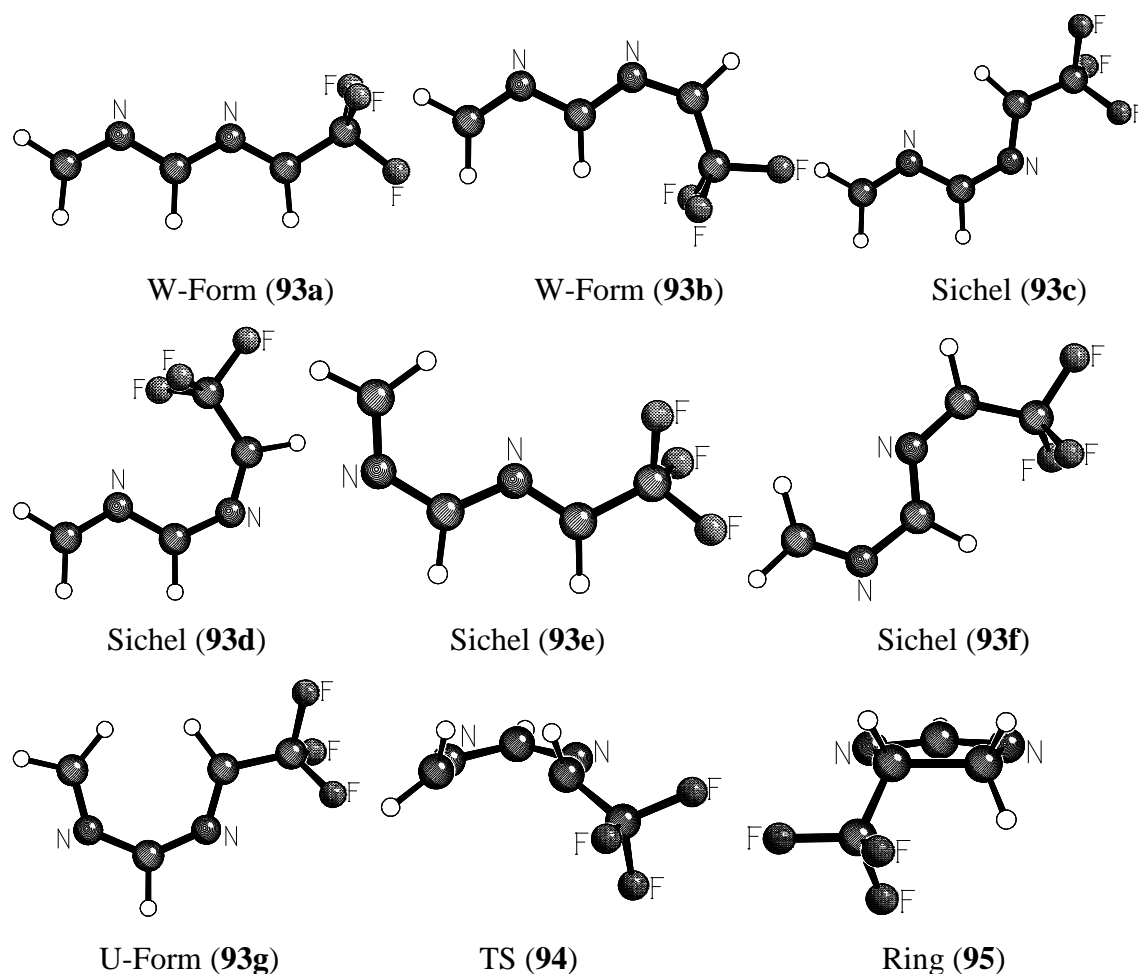


Abbildung 15: 1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienyl-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 14: 1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienal-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93a	-152.59	-140.76	-560.94927	-562.29649	-563.83209
ZPE ^c	(W-Form)			54.53	54.53	50.12
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93b	-151.57	-142.32	-560.94600	-562.29395	-563.82932
ZPE ^c	(W-Form)			54.79	54.79	50.45
$E_{rel.}^d$		[1.02]	[-3.08]	[2.31]	[1.85]	[2.07]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93c	-153.08	-145.62	-560.94826	-562.29590	-563.83081
ZPE ^c	(Sichel)			54.70	54.70	50.44
$E_{rel.}^d$		[-0.49]	[-6.38]	[0.80]	[0.54]	[1.12]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93d	-148.80	-144.68	-560.93925	-562.28761	-563.82259
ZPE ^c	(Sichel)			54.87	54.87	50.51
$E_{rel.}^d$		[3.79]	[-5.44]	[6.63]	[5.91]	[6.35]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93e	-153.82	-145.81	-560.94747	-562.29586	-563.82971
ZPE ^c	(Sichel)			54.68	54.68	50.48
$E_{rel.}^d$		[-1.23]	[-6.57]	[1.28]	[0.55]	[1.85]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 14 (Fortsetzung): 1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93f	-152.39	-146.90	-560.94308	-562.29268	-563.82537
ZPE ^c	(Sichel)			54.98	54.98	50.72
$E_{rel.}^d$		[0.20]	[-7.66]	[4.33]	[2.84]	[4.82]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	93g	-154.13	-148.37	-560.94376	-562.29289	-563.82648
ZPE ^c	(U-Form)			54.82	54.82	50.55
$E_{rel.}^d$		[-1.54]	[-9.13]	[3.75]	[2.55]	[3.95]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	94	-126.40	-117.49	-560.91393	-562.28038	-563.80384
ZPE ^c	(TS)			55.86	55.86	51.23
$E_{rel.}^d$		[26.19]	[23.27]	[23.51]	[11.44]	[18.84]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	95	-170.98	-144.63	-561.00297	-562.34748	-563.86040
ZPE ^c	(Ring)			58.41	58.41	53.46
$E_{rel.}^d$		[-18.39]	[-5.39]	[-29.82]	[-28.12]	[-14.42]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.9 1-Cyano-2,4-diazapentadienal-Anion

Als dritte elektronenziehende Gruppe soll hier die Cyanogruppe und deren Einfluß auf die 1,5-Elektrocyclisierung untersucht werden (Tabelle 15).

Durch die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Cyanogruppe ergeben sich wie bei der CF_3 -Gruppe sieben offenkettige Konformationen (Abbildung 16). Dabei bevorzugen die semiempirischen Methoden – wie schon beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion – die U-Konformation (**96g**), während *ab initio* und DFT-Methoden erneut eine Präferenz für die W-Form (**96a**) aufweisen.

Der Übergangszustand (**97**) liegt für MP2 bei 13.7 kcal/mol, für die übrigen Methoden zwischen 21.1 kcal/mol und 26.4 kcal/mol und damit im Bereich des 2,4-Diaza- sowie des 1-Trifluormethyl-2,4-diazapentadienyl-Anions. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.396 Å (B3LYP/6-31G*) etwas kürzer als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

Die 1,5-Elektrocyclisierung ist mit -18.8 kcal/mol (MP2), -19.9 kcal/mol (RHF), -4.9 kcal/mol (B3LYP), -16.9 kcal/mol (PM3) und -0.6 kcal/mol (AM1) um etwa 10 kcal/mol weniger exotherm als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

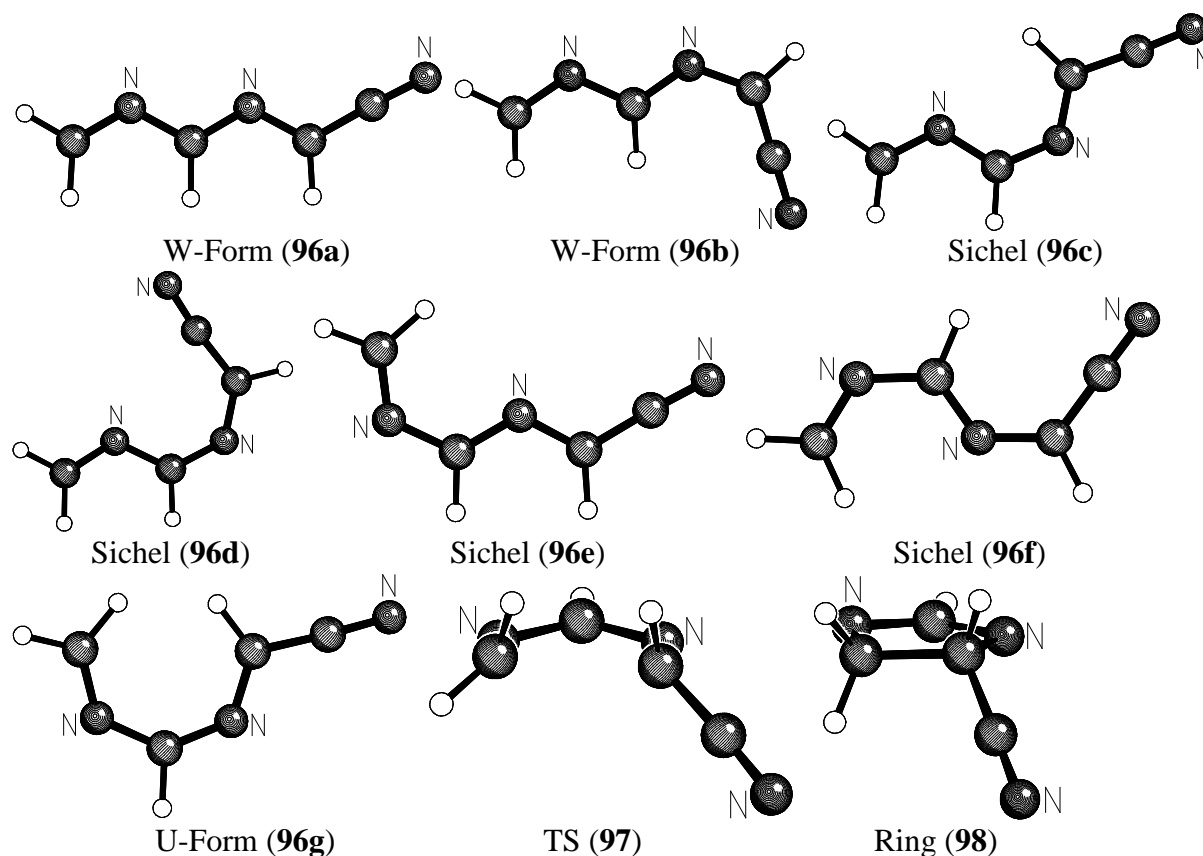


Abbildung 16: 1-Cyano-2,4-diazapentadienal-Anion (B3LYP/6-31G*)

Tabelle 15: 1-Cyano-2,4-diazapentadienal-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96a	42.01	51.39	-317.07797	-318.06489	-319.05405
ZPE ^c	(W-Form)			50.71	50.71	46.90
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96b	41.83	49.24	-317.07645	-318.06397	-319.05212
ZPE ^c	(W-Form)			50.94	50.94	47.16
$E_{rel.}^d$		[-0.18]	[-2.15]	[1.18]	[0.81]	[1.47]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96c	41.42	46.65	-317.07683	-318.06400	-319.05241
ZPE ^c	(Sichel)			50.90	50.90	47.11
$E_{rel.}^d$		[-0.59]	[-4.74]	[0.91]	[0.75]	[1.24]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96d	44.41	46.76	-317.06845	-318.05701	-319.04495
ZPE ^c	(Sichel)			50.90	50.90	47.14
$E_{rel.}^d$		[2.40]	[-4.63]	[6.16]	[5.13]	[5.95]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96e	40.61	46.31	-317.07682	-318.06428	-319.05168
ZPE ^c	(Sichel)			50.88	50.88	47.14
$E_{rel.}^d$		[-1.40]	[-5.08]	[0.89]	[0.55]	[1.73]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 15 (Fortsetzung): 1-Cyano-2,4-diazapentadienal-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96f	40.88	44.60	-317.07421	-318.06243	-319.04921
ZPE ^c	(Sichel)			50.96	50.96	47.26
$E_{rel.}^d$		[-1.13]	[-6.79]	[2.61]	[1.79]	[3.40]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	96g	40.52	44.17	-317.07003	-318.05926	-319.04551
ZPE ^c	(U-			50.90	50.90	47.15
$E_{rel.}^d$	Form)	[-1.49]	[-7.22]	[5.17]	[3.72]	[5.61]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	97	67.77	74.85	-317.03734	-318.04450	-319.02147
ZPE ^c	(TS)			51.64	51.64	47.58
$E_{rel.}^d$		[25.76]	[23.46]	[26.43]	[13.72]	[21.12]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	98	25.11	50.81	-317.11455	-318.09972	-319.06568
ZPE ^c	(Ring)			53.74	53.74	49.30
$E_{rel.}^d$		[-16.90]	[-0.58]	[-19.92]	[-18.83]	[-4.90]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.10 N-Fluoren-9-yliden-N'-methylen-diaminomethyl-Anion

Schließlich soll die Fluorenylgruppe und deren Einfluß auf die 1,5-Elektrocyclisierung untersucht werden (Tabelle 16).

Durch die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Polyenylkette ergeben sich vier offenkettige Konformationen (Abbildung 17). Dabei bevorzugen die semiempirischen Methoden die Sichel-Konformation (**99b**), während *ab initio* und DFT-Methoden erneut eine Präferenz für die W-Form (**99a**) aufweisen, die Sichel-Konformation (**99b**) wird allerdings nur unwesentlich schlechter beurteilt.

Der Übergangszustand (**100**) für die Cyclisierung liegt für MP2 bei 11.6 kcal/mol sowie für die übrigen Methoden zwischen 21.2 kcal/mol und 29.4 kcal/mol und damit im Bereich des 2,4-Diazapentadienyl-Anions. Der Abstand zwischen C1 und C5 ist im Übergangszustand mit 2.297 Å (B3LYP/6-31G*) der kürzeste aller berechneten 2,4-Diazapentadienyl-Systeme.

Die 1,5-Elektrocyclisierung ist mit -5.8 kcal/mol (MP2) um etwa 25 kcal/mol weniger exotherm als beim 2,4-Diazapentadienyl-Anion.

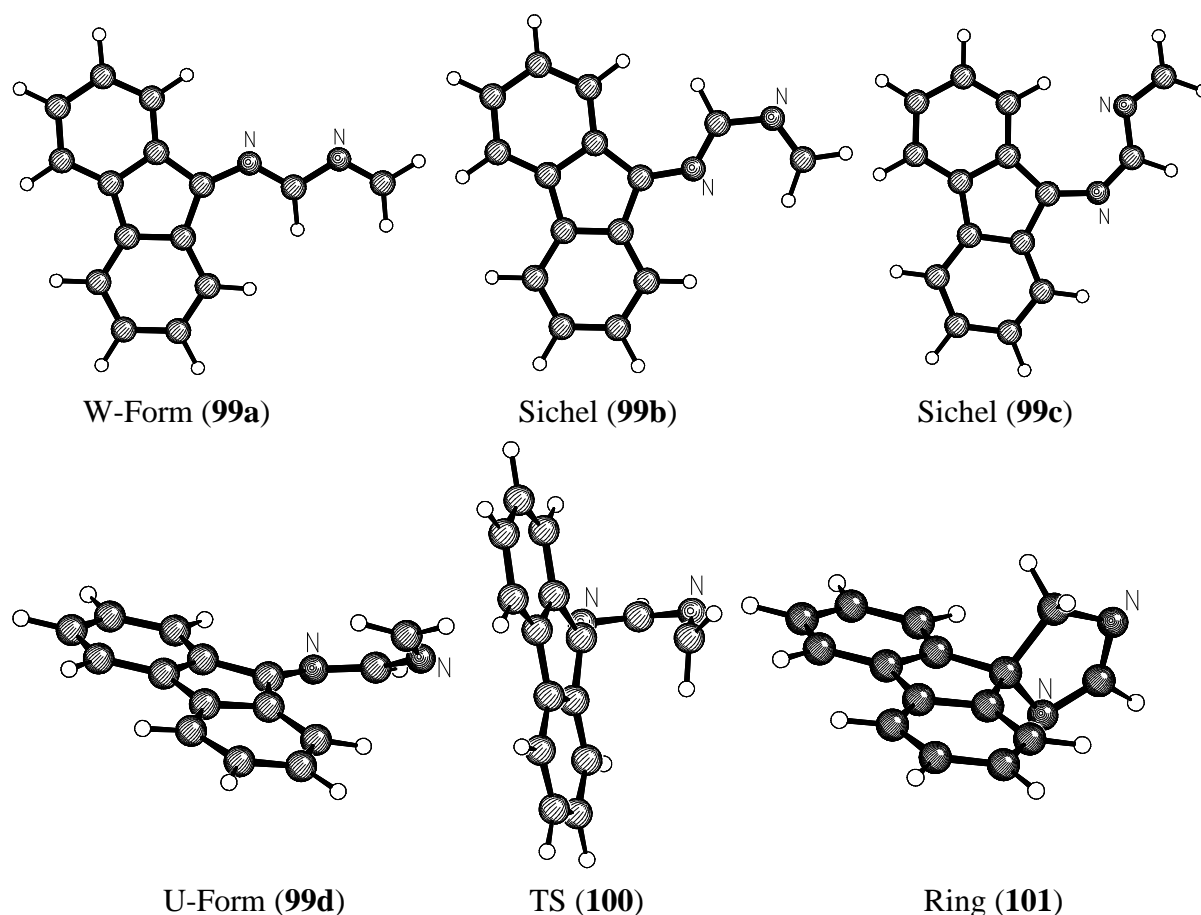


Abbildung 17: N-Fluoren-9-yliden-N'-methylen-diaminomethyl-Anion

Tabelle 16: *N*-Fluoren-9-yliden-*N'*-methylen-diaminomethyl-Anion

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	57.26	78.54	-683.29733	-685.53270	-687.74075
99a					
ZPE ^c			145.89	145.89	135.79
(W-Form)					
$E_{rel.}^d$	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	55.25	72.66	-683.29713	-685.53316	-687.73923
99b					
ZPE ^c			145.92	145.92	135.93
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[-2.01]	[-5.88]	[0.16]	[-0.26]	[1.09]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	62.13	77.52	-683.29102	-685.52916	-687.73734
99c					
ZPE ^c			146.05	146.05	136.08
(Sichel)					
$E_{rel.}^d$	[4.87]	[-1.02]	[4.12]	[2.38]	[2.43]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	63.85	74.87	-683.28309	-685.52275	-687.72618
99d					
ZPE ^c			146.34	146.34	136.30
(U-Form)					
$E_{rel.}^d$	[6.59]	[-3.67]	[9.39]	[6.69]	[9.65]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	86.64	106.44	-683.25420	-685.51475	-687.70733
100					
ZPE ^c			146.19	146.19	136.03
(TS)					
$E_{rel.}^d$	[29.38]	[27.90]	[27.36]	[11.56]	[21.21]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	55.57	92.59	-683.31164	-685.54561	-687.73041
101					
ZPE ^c			148.15	148.15	137.56
(Ring)					
$E_{rel.}^d$	[-1.69]	[14.05]	[-6.72]	[-5.84]	[8.26]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

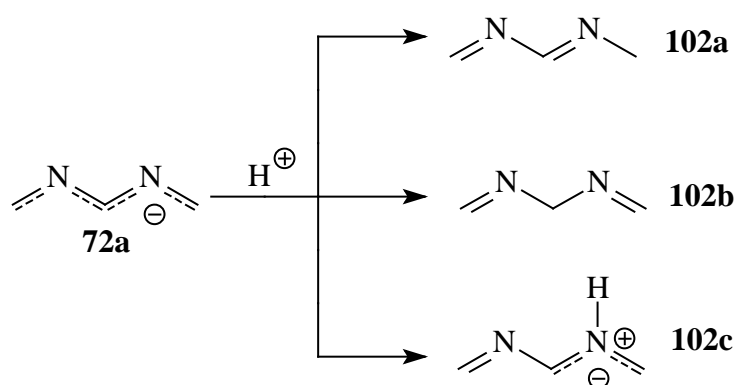
C.2.11 Protonenaffinitäten der 2,4-Diazapentadienyl-Anionen an verschiedenen Positionen

Um die Aciditäten verschiedener 2,4-Diazapentadiene vergleichen zu können, werden die Protonenaffinitäten der resultierenden Anionen entsprechend der folgenden Gleichung berechnet.

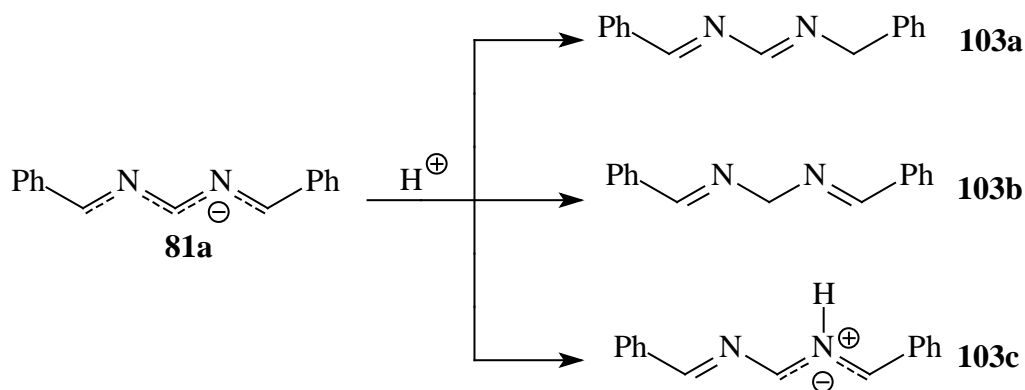
$$\Delta_R H = \Delta_f H (2,4\text{-Diazapentadienyl-Anion}) + \Delta_f H (H^+) - \Delta_f H (2,4\text{-Diazapentadien})$$

Für die semiempirischen Methoden PM3 und AM1 wird die Bildungsenthalpie des Protons $\Delta_f H (H^+) = 367.19 \text{ kcal/mol}$ den JANAF-Tables^[54] entnommen. Bei den *ab initio* und DFT-Berechnungen ist $\Delta_f H (H^+) = 0 \text{ au}$, so daß sich die Protonenaffinität direkt aus dem Vergleich der Bildungsenthalpien von Anion und Neutralverbindung ergibt. Als anionische Referenzverbindungen wurden jeweils die mit *ab initio* und DFT-Methoden als am günstigsten berechneten W-Konformationen gewählt.

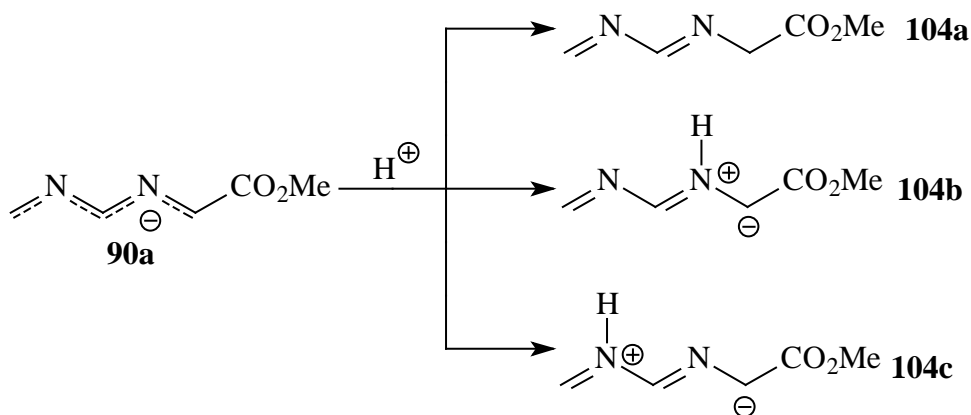
Bei den 2,4-Diazapentadienen weist der Dipol **102c** die größte Acidität auf, was auf die Ladungstrennung zurückzuführen ist, wodurch **102c** als Zwitterion vorliegt. Das 2,4-Diazapenta-1,4-dien **102b** ist etwas acider als das durch Konjugation stabilisierte 2,4-Diazapenta-1,3-dien **102a**.



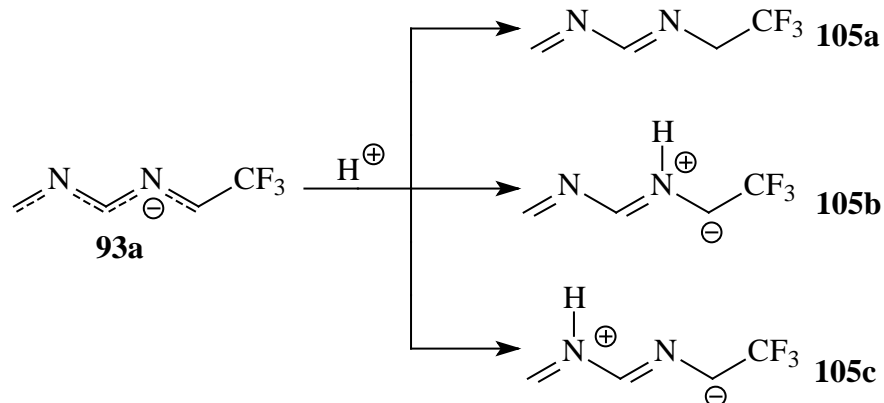
Beim 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadien ist ebenfalls der Dipol **103c** deutlich acider als **103a** und **103b**, die sich in ihrer Acidität kaum unterscheiden. Dies liegt daran, daß hier zusätzliche Konjugation mit den Phenylringen möglich ist, so daß die Konjugation im Dien keine Rolle mehr spielt. Insgesamt sind die 1,5-Diphenyl-2,4-diazapentadiene **103a-c** deutlich acider als die 2,4-Diazapentadiene **102a-c**.



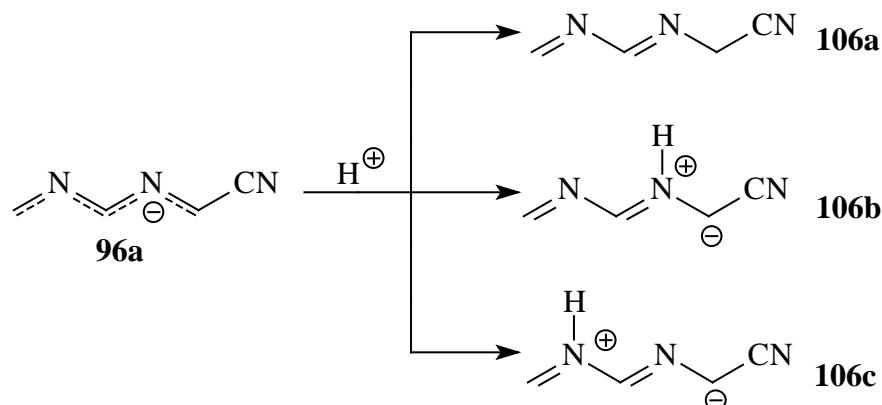
Die Estergruppe führt – wie die Phenylsubstituenten – zu einer erhöhten Acidität. Dabei ist der Dipol **104c** deutlich acider als der Dipol **104b**, welcher andererseits deutlich acider ist als **104a**. Der Effekt der Estergruppe ist etwa so groß wie der Effekt zweier Phenylreste bei **81a**.



Die Trifluormethylgruppe führt ebenfalls zu einer Steigerung der Acidität, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei der Estergruppe oder wie durch die beiden Phenylsubstituenten. Hier ist der Dipol **105c** nur unwesentlich acider als Dipol **105b**, während **105a** deutlich weniger acide ist.



Die Cyanogruppe führt wie die im Vorangegangenen beschriebenen Substituenten zu einer erhöhten Acidität des der 2,4-Diazapentadiene **106a-c**. Wiederum sind die Dipole **106b,c** deutlich acider als **106a**. Wie bei den 2,4-Diazapentadienen **104a-c** mit Esterfunktionalität ist dabei Dipol **106c** acider als **106b**.



Die Fluorenylgruppe in den 2,4-Diazapentadienen **107a-c** führt zur stärksten Acidität aller berechneten Systeme. Dies liegt daran, daß hier zum einen eine erhöhte CH-Acidität an 9-Position des Fluorenylsystems vorliegt und zum anderen die negative Ladung – wie für die Phenylsubstituenten beschrieben – über das aromatische System delokalisiert werden kann. Auch hier ist zu beobachten, daß die Dipole **107b,c** deutlich acider sind als **107a**, wobei **107c** wiederum acider ist als **107b**.

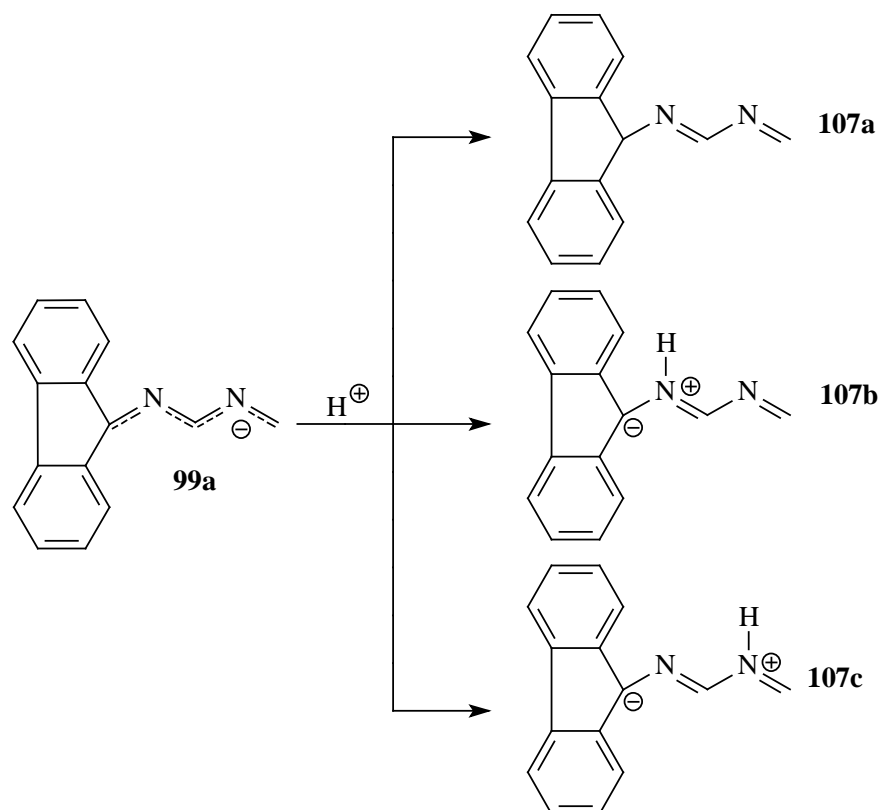


Tabelle 17: Protonenaffinitäten der 2,4-Diazapentadienyl-Anionen an verschiedenen Positionen

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	34.66	43.20	-225.94589	-226.64271	-227.38565
ZPE ^c			61.41	61.41	56.90
PA ^d	[360.09]	[360.90]	[397.44]	[384.12]	[378.45]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	41.43	46.06	-225.93148	-226.62761	-227.36930
ZPE ^c			61.56	61.56	56.86
PA ^d	[353.32]	[358.04]	[388.25]	[374.49]	[368.23]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	51.73	64.32	-225.86820	-226.59250	-227.34334
ZPE ^c			60.90	60.90	56.44
PA ^d	[343.02]	[339.78]	[349.20]	[353.12]	[352.36]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	85.96	95.13	-685.05534	-687.26034	-689.50541
ZPE ^c			171.25	171.25	159.52
PA ^d	[336.73]	[340.00]	[371.68]	[350.12]	[344.89]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	87.49	96.29	-685.05511	-687.25935	-689.50594
ZPE ^c			171.35	171.35	159.58
PA ^d	[335.20]	[338.84]	[371.43]	[349.40]	[345.16]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	94.50	108.21	-684.9868	-587.23015	-689.48363
ZPE ^c			170.51	170.51	159.10
PA ^d	[328.19]	[326.92]	[331.21]	[331.92]	[331.64]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d Protonenaffinität PA (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 17 (Fortsetzung): Protonenaffinitäten der 2,4-Diazapentadienyl-Anionen an verschiedenen Positionen

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-45.04	-41.29	-452.58768	-453.88232	-455.25604
ZPE ^c			91.22	91.22	84.22
PA ^d	[338.52]	[343.40]	[369.20]	[357.09]	[350.20]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-38.85	-26.97	-452.54114	-453.85853	-455.24342
ZPE ^c			91.17	91.17	84.34
PA ^d	[332.33]	[329.08]	[340.04]	[342.22]	[342.16]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-32.28	-19.48	-452.52078	-453.84402	-455.22862
ZPE ^c			90.79	90.79	84.07
PA ^d	[325.76]	[321.59]	[327.65]	[333.49]	[333.15]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-122.76	-116.24	-561.57060	-562.89579	-564.42190
ZPE ^c			65.86	65.86	60.53
PA ^d	[337.36]	[342.65]	[378.64]	[364.73]	[359.70]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-112.58	-97.96	-561.49661	-562.85087	-564.38539
ZPE ^c			65.10	65.10	59.93
PA ^d	[327.18]	[324.37]	[332.97]	[337.30]	[337.39]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	-110.24	-96.30	-561.49553	-562.84869	-564.38431
ZPE ^c			65.03	65.03	59.86
PA ^d	[324.84]	[322.71]	[332.36]	[336.01]	[336.78]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d Protonenaffinität PA (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 17 (Fortsetzung): Protonenaffinitäten der 2,4-Diazapentadienyl-Anionen an verschiedenen Positionen

	PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	77.64	86.29	-317.67153	-318.63873	-319.61636
ZPE ^c			60.98	60.98	56.05
PA ^d	[331.56]	[332.29]	[362.19]	[349.81]	[343.70]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	83.12	92.47	-317.61646	-318.60946	-319.59761
ZPE ^c			60.83	60.83	56.24
PA ^d	[326.08]	[326.11]	[327.78]	[331.60]	[331.74]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	84.81	95.96	-317.61012	-318.60687	-319.59435
ZPE ^c			60.66	60.66	56.12
PA ^d	[324.39]	[322.62]	[323.97]	[330.14]	[329.82]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	97.02	118.35	-683.88322	-686.09256	-688.29123
ZPE ^c			156.31	156.31	145.40
PA ^d	[327.43]	[327.38]	[357.23]	[340.89]	[335.82]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	101.07	124.26	-683.83515	-686.07693	-688.28486
ZPE ^c			156.08	156.08	145.35
PA ^d	[323.38]	[321.47]	[327.29]	[331.31]	[331.87]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	106.01	128.94	-683.82633	-686.06783	-688.27790
ZPE ^c			155.85	155.85	145.23
PA ^d	[318.44]	[316.79]	[321.99]	[325.83]	[327.62]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d Protonenaffinität PA (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

C.2.12 2,4-Diazapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung

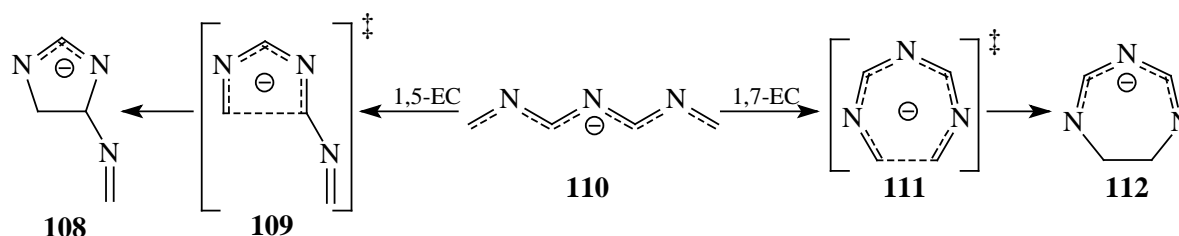
2,4-Diazapentadienyl-Anionen sind aufgrund des zweiten Stickstoffatoms besser für Ringschlußreaktionen geeignet als 2-Azapentadienyl-Systeme. Man berechnet generell stärker exothermere Ringschlußreaktionen und niedrigere Aktivierungsbarrieren. Arylsubstituenten in 1- und 5-Position stabilisieren durch Konjugation die offenkettigen Anionen. Arylsubstituenten in 3-Position destabilisieren besonders die W-Konformation und teilweise auch die Sichel-Konformation. Auch Ester-, Trifluormethyl-, Cyano und Fluorenylgruppen in 1-Position stabilisieren die offenkettigen Anionen und führen so zu einer weniger exothermen Cyclisierungsenthalpie. Auf die Übergangszustände haben die zusätzlichen Substituenten nur einen geringen Einfluß.

Wie schon bei den 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen beobachtet, stellt man auch hier eine starke Methodenabhängigkeit fest. Modellrechnungen (G3) haben gezeigt, daß MP2 (besser noch SCS-MP2) am besten geeignet ist, um die 1,5-Elektrocyclisierung von 2,4-Diazapentadienyl-Anionen zu beschreiben. Bei der Berechnung der Übergangszustände liefern RHF-, DFT- sowie semiempirische Rechnungen deutlich höhere Barrieren als die MP2-Rechnungen. B3LYP fällt besonders dadurch auf, daß es im Vergleich zu MP2 (und den anderen Methoden) eine viel zu endotherme Reaktionsenthalpie für die Ringschlußreaktion berechnet. Wie schon unter C.1.5 beschrieben, wird dies bei einer Reihe von B3LYP-Berechnungen zu verschiedenen Ringschluß-, Ringöffnungs- und Cycloadditionsreaktionen beobachtet^[53].

Desweiteren wurden Berechnungen zur Acidität verschieden substituierter 2,4-Diazapentadiene durchgeführt. Ester-, Cyano- und Aryl-Substituenten sowie die etwas weniger wirksame Trifluormethylgruppe führen zu einer deutlichen Steigerung der Acidität. Die Fluorenylgruppe erhöht von allen untersuchten Substituenten die Acidität am stärksten. Durch den Einbau dieser Gruppen sollten Systeme zugänglich sein, die sich experimentell einfacher deprotonieren lassen. Tatsächlich hat sich gezeigt, daß diese Substituenten aufgrund der erhöhten CH-Acidität teilweise auch durch 1,5-dipolare Elektrocyclisierung einen Zugang zu den entsprechenden Heterocyclen ermöglichen (D.2.6.4).

C.3 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen

2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen (**110**) bzw. deren Lithium-Verbindungen (**110-Li**) können neben 1,5-Elektrocyclisierungen auch 1,7-Elektrocyclisierungen eingehen.



Um zu entscheiden, ob für solche Systeme 1,5- oder 1,7-Elektrocyclisierungen ablaufen sollten, kann man zum einen die Übergangszustände (**109** vs. **111**) vergleichen (kinetische Kontrolle). Zum anderen kann man auch die cyclischen Anionen (**108** vs. **112**) vergleichen (thermodynamische Kontrolle).

Die offenkettigen 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen bzw. Lithium-Verbindungen können hinsichtlich der inneren vier Bindungen als *E*- und *Z*-Isomere vorliegen. Daraus ergeben sich insgesamt zehn verschiedene Konformationen (Abbildung 18, Tabelle 18).

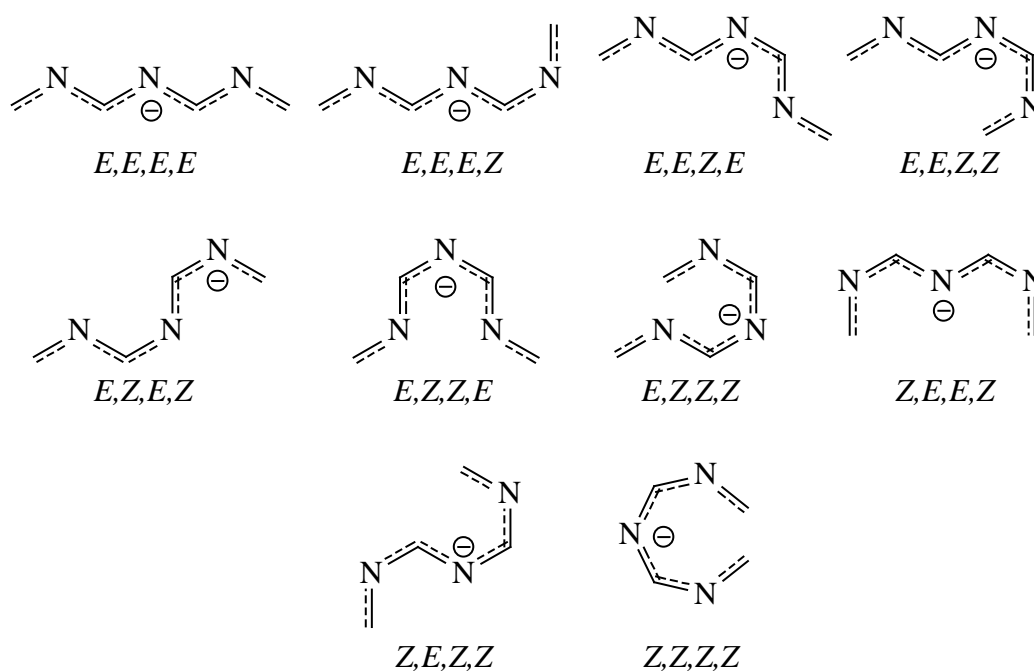


Abbildung 18: Konformationen der 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen **110**

Für das Anion ist nach AM1 die *Z,E,Z,Z*-Konfiguration (Sichel-U-Form) die günstigste. Diese Konfiguration ist auch nach PM3 nur unwesentlich schlechter als die *Z,E,E,Z*-Konfiguration. Nach RHF/6-31G* ist dagegen die *E,E,E,E*-Konfiguration am günstigsten. Wie schon bei den 2,4-Diazapentadienyl-Anionen wird also eine all-*trans*-Anordnung als energetisch günstigste Konformation berechnet.

Für die 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen wurden für die zehn verschiedenen Konformationen (Abbildung 19) jeweils verschiedene Positionen des Lithiums als Startgeometrie für PM3-Optimierungen gewählt. Die für jede Konformation günstigste Struktur ist in Tabelle 18 aufgeführt und wurde anschließend mit RHF/6-31G* berechnet. Nach PM3 ist die *E,Z,Z,E*-Konfiguration mit einem sechsgliedrigem Chelatring am günstigsten. Nach RHF/6-31G* ist dies die zweitgünstigste Struktur, während erneut die *E,E,E,E*-Konfiguration als am stabilsten beurteilt wird.

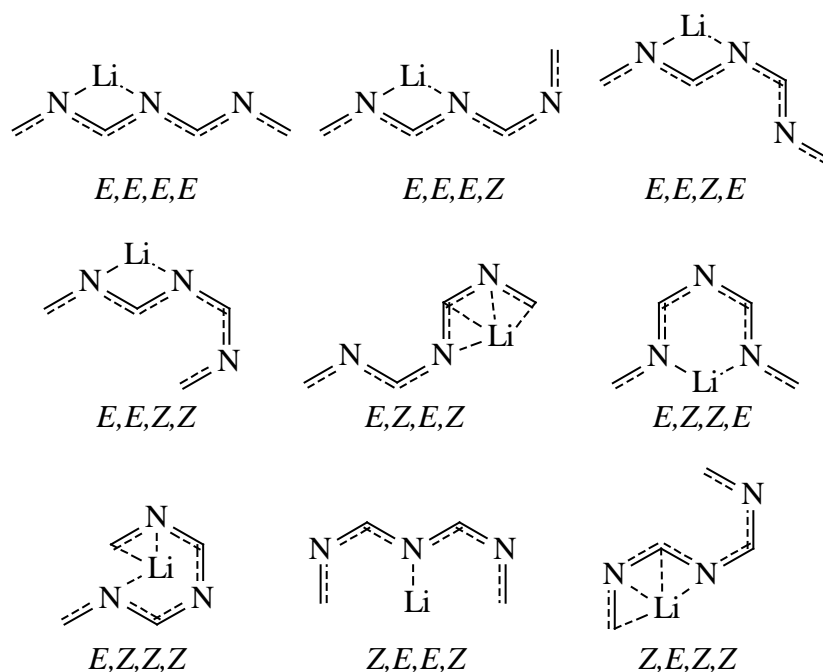


Abbildung 19: Konformationen der 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen **110-Li**

Tabelle 18: Konformationen des 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen (**110**) und Lithium-Verbindungen (**110-Li**)

Konformation	Anion (110)			Lithium-Verbindungen (110-Li)	
	PM3	AM1	RHF/6-31G*	PM3	RHF/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	38.87	59.99	-318.19240	59.75	-325.69498
ZPE ^b <i>E,E,E,E</i>			65.20		68.08
E _{rel.} ^c	[2.88]	[11.97]	[0.00]	[2.37]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	37.31	51.78	-318.19104	61.19	-325.68390
ZPE ^b <i>E,E,E,Z</i>			65.40		67.72
E _{rel.} ^c	[1.32]	[6.76]	[1.05]	[3.81]	[6.59]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	38.28	52.40	-318.19068	61.68	-325.69025
ZPE ^b <i>E,E,Z,E</i>			65.40		68.29
E _{rel.} ^c	[2.29]	[7.38]	[1.27]	[4.30]	[3.18]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	37.32	50.02	-318.18508	62.14	-325.68053
ZPE ^b <i>E,E,Z,Z</i>			65.67		68.24
E _{rel.} ^c	[1.33]	[5.00]	[5.06]	[4.76]	[9.23]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	37.14	47.58	-318.18848	75.33	-325.67755
ZPE ^b <i>E,Z,E,Z</i>			65.47		68.55
E _{rel.} ^c	[1.15]	[2.56]	[2.73]	[17.95]	[11.41]

^a Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^b Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

^c relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

Tabelle 18 (Fortsetzung): Konformationen des 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen (**110**) und Lithium-Verbindungen (**110-Li**)

Konfor- mation	Anion (110)			Lithium-Verbindungen (110-Li)	
	PM3	AM1	RHF/6-31G*	PM3	RHF/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	42.30	51.18	-318.18003	57.38	-325.69224
ZPE ^b <i>E,Z,Z,E</i>			65.27		68.26
E _{rel.} ^c	[6.31]	[6.16]	[7.83]	[0.00]	[1.90]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	40.88	48.52	-318.17811	74.15	-325.68010
ZPE ^b <i>E,Z,Z,Z</i>			65.89		69.06
E _{rel.} ^c	[4.89]	[3.50]	[9.66]	[16.77]	[10.32]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	35.99	46.69	-318.18940	74.07	-325.67575
ZPE ^b <i>Z,E,E,Z</i>			65.53		68.47
E _{rel.} ^c	[0.00]	[1.67]	[2.21]	[16.69]	[12.46]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	36.07	45.02	-318.18419	75.77	-325.67464
ZPE ^b <i>Z,E,Z,Z</i>			65.82		68.62
E _{rel.} ^c	[0.08]	[0.00]	[5.77]	[18.39]	[13.30]
$\Delta_f H/E_{tot.}^a$	45.58	46.84	_{-d}	_{-d}	_{-d}
ZPE ^b <i>Z,Z,Z,Z</i>					
E _{rel.} ^c	[9.59]	[1.82]			

^a Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^b Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

^c relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

^d geht in den 7-Ring über.

C.3.1 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion

Für das 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion (Tabelle 19) wird der Übergangszustand **111**, der zum 7-Ring **112** führt, mit allen Methoden um 3.4 kcal/mol (B3LYP) bis 15.2 kcal/mol (PM3) günstiger berechnet als der zum 5-Ring **108** führende Übergangszustand **109**. Ausnahme ist MP2, wonach der Übergangszustand **109** um 3.7 kcal/mol günstiger ist als **111**. Vergleicht man die cyclischen Anionen, so beschreiben alle Methoden in guter Übereinstimmung den 7-Ring mit 16.7 kcal/mol bis 18.8 kcal/mol günstiger als den 5-Ring. AM1 weicht von den anderen Methoden deutlich ab und scheint erneut nicht gut geeignet, um diese Systeme zu beschreiben. Außerdem zeigt sich hier erneut eine starke Methodenabhängigkeit, so liefert B3LYP/6-31G* wiederum deutlich weniger exotherme Reaktionsenthalpien für die Elektrocyclisierung.

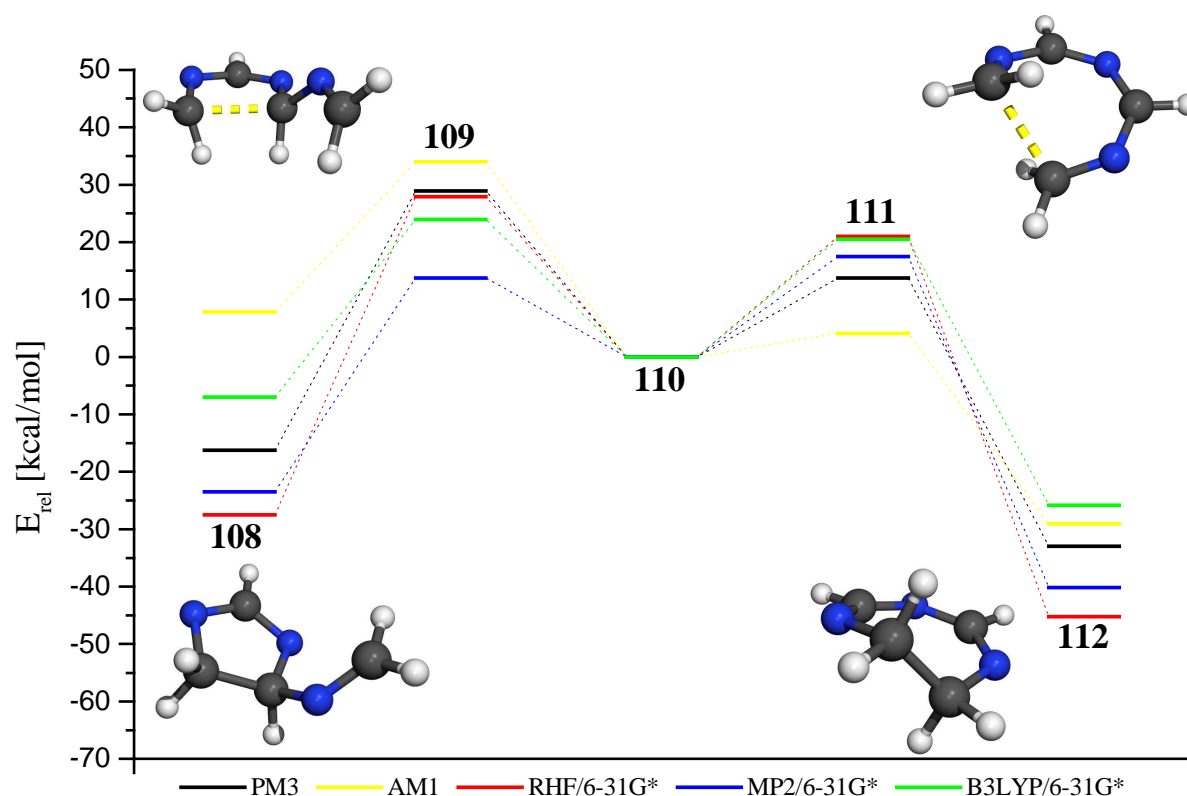


Abbildung 20: 1,5- und 1,7-Elektrocyclisierung des 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anions (**110**)

Tabelle 19: 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	110	35.99	45.02	-318.19240	-319.19895	-320.23340
ZPE ^c	(offenkettig ^e)			65.20	65.20	60.46
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	109	64.87	78.99	-318.14950	-319.17857	-320.19627
ZPE ^c	(TS ₅ -Ring)			66.16	66.16	61.08
$E_{rel.}^d$		[28.88]	[33.97]	[27.88]	[13.75]	[23.92]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	108	19.47	52.87	-318.24261	-319.24277	-320.24974
ZPE ^c	(5-Ring)			69.22	69.22	63.69
$E_{rel.}^d$		[-16.25]	[7.85]	[-27.49]	[-23.48]	[-7.02]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	111	49.72	49.14	-318.15890	-319.17103	-320.20088
ZPE ^c	(TS ₇ -Ring)			65.14	65.14	60.54
$E_{rel.}^d$		[13.73]	[4.12]	[20.96]	[17.46]	[20.49]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	112	3.02	15.92	-318.27271	-319.27117	-320.28189
ZPE ^c	(7-Ring)			70.36	70.36	65.04
$E_{rel.}^d$		[-32.97]	[-29.10]	[-45.23]	[-40.16]	[-25.85]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

^e Nur für PM3 und AM1 wurde die günstigste offenkettige Konformation gewählt. Ansonsten wurde die all-*trans*-Konformation berechnet.

C.3.2 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium

Beim Übergang vom 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion zur 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindung (Tabelle 20) kehren sich die energetischen Verhältnisse um. Für alle Methoden wird Übergangszustand **109-Li** um 7.3 kcal/mol (PM3) bis 16.3 kcal/mol (RHF/3-21G) günstiger berechnet als **111-Li**. Auch der 5-Ring **108-Li** ist um 2.1 kcal/mol bis 4.7 kcal/mol günstiger als der 7-Ring **112-Li** (Ausnahme: PM3).

Dieses Verhalten wurde von *K. Gerdes*^[55] auch an dem sehr ähnlichen 2,4-Diazaheptatrienyl-System beobachtet. Tatsächlich wurden von *K. Gerdes* im Experiment Dihydroimidazole als Produkte der 1,5-Elektrocyclisierung erhalten. Dagegen konnte *S. Klötgen* sowohl bei der Cyclisierung von 2-Aza^[56] als auch von 4-Azaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen^[57] Dihydroazepinderivate als Produkte einer 1,7-Elektrocyclisierung isolieren.

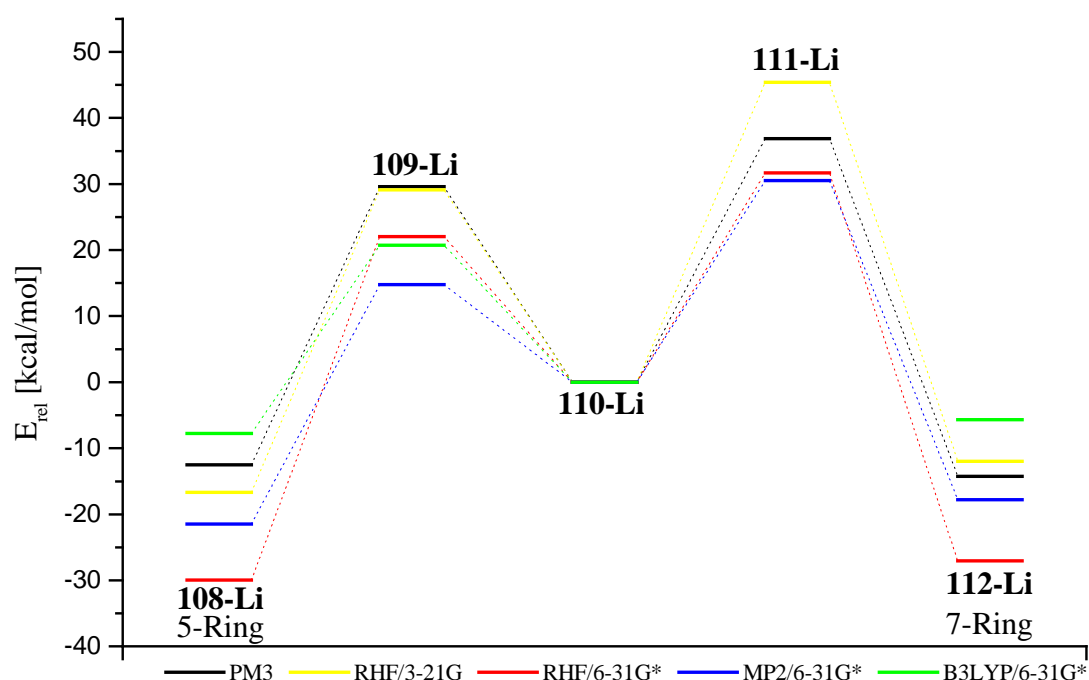


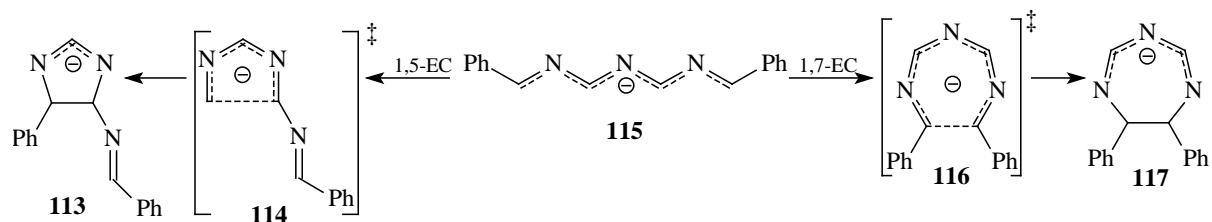
Abbildung 21: 1,5- und 1,7-Elektrocyclisierung des 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithiums (**110-Li**)

Tabelle 20: 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	110-Li	57.38	-323.88269	-325.69224	-326.70932	-327.79152
ZPE ^c	(offenkettig ^e)	[0.00]	68.45	68.26	68.26	63.66
$E_{rel.}^d$			[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	109-Li	86.96	-323.83682	-325.65821	-326.68689	-327.75893
ZPE ^c	(TS ₅ -Ring)	[29.58]	68.70	68.94	68.94	63.95
$E_{rel.}^d$			[29.12]	[22.03]	[14.75]	[20.74]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	108-Li	44.87	-323.91299	-325.74510	-326.74869	-327.80771
ZPE ^c	(5-Ring)	[-12.51]	70.79	71.49	71.49	66.05
$E_{rel.}^d$			[-16.67]	[-29.94]	[-21.47]	[-7.77]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	111-Li	94.29	-323.81021	-325.64302	-326.66195	
ZPE ^c	(TS ₇ -Ring)	[36.91]	68.36	69.06	69.06	–
$E_{rel.}^d$			[45.39]	[31.69]	[30.52]	
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	112-Li	43.13	-323.90702	-325.74166	-326.74394	-327.80552
ZPE ^c	(7-Ring)	[-14.25]	71.75	72.21	72.21	66.76
$E_{rel.}^d$			[-11.97]	[-27.06]	[-17.77]	[-5.69]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*^e Z,E,E,Z-Konformation

C.3.3 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Anion



Für das 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Anion (Tabelle 21) konnten die Übergangszustände **116** für die 1,7-Elektrocyclisierung nur mit den semiempirischen Methoden PM3 und AM1 lokalisiert werden. Allerdings sind alle Übergangszustände denen der 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anionen energetisch sehr ähnlich, so daß die zusätzlichen Phenylsubstituenten auf die kinetische Bevorzugung des 1,7-Elektrocyclisierung nur einen geringen Einfluß haben. Die Phenylreste stabilisieren jedoch wie schon bei den 2,4-Diazapentadienyl-Anionen die offenkettigen Anionen aufgrund der ausgedehnten Delokalisierung der negativen Ladung bis in die Phenylringe. Auch die Bevorzugung des 7-Ringes **117** gegenüber dem 5-Ring **113** ist mit 8.8 kcal/mol bis 13.5 kcal/mol nur noch etwa halb so groß wie beim 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion.

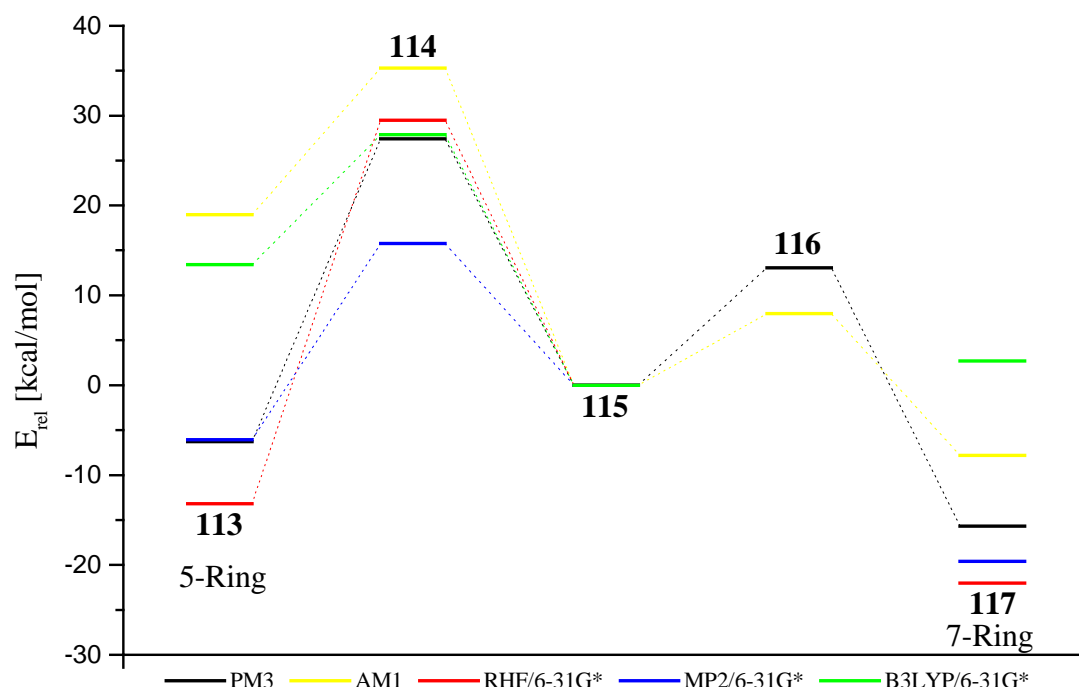


Abbildung 22: 1,5- und 1,7-Elektrocycl. des 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Anions (**115**)

Tabelle 21: 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Anion

		PM3	AM1	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	115	74.20	83.46	-777.33142	-779.85942	-782.39571
ZPE ^c	(offenkettig ^e)			174.61	174.61	163.13
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	114	101.64	118.76	-777.28583	-779.83573	-782.35185
ZPE ^c	(TS ₅ -Ring)			175.49	175.49	163.48
$E_{rel.}^d$		[27.44]	[35.30]	[29.49]	[15.75]	[27.87]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	113	67.93	102.42	-777.35836	-779.87498	-782.37809
ZPE ^c	(5-Ring)			178.32	178.32	165.483
$E_{rel.}^d$		[-6.27]	[18.96]	[-13.19]	[-6.05]	[13.41]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	116	87.27	91.42			
ZPE ^c	(TS ₇ -Ring)			–	–	–
$E_{rel.}^d$		[13.07]	[7.96]			
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	117	58.51	75.65	-777.37336	-779.89749	-782.39633
ZPE ^c	(7-Ring)			178.91	178.91	166.23
$E_{rel.}^d$		[-15.69]	[-7.81]	[-22.02]	[-19.59]	[2.71]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3, AM1) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktsenergien ZPE in *kcal/mol*

^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

^e Nur für PM3 und AM1 wurde die dem günstigsten 2,4,6-Triazapentadienyl-Anion entsprechende Konformation gewählt. Ansonsten wurde die all-*trans*-Konformation berechnet.

C.3.4 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Lithium

Für die 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindung (Tabelle 22) wird wiederum sowohl kinetisch als auch thermodynamisch eine Bevorzugung der 1,5- gegenüber der 1,7-Elektrocyclisierung berechnet. Der Übergangszustand **114-Li** ist um 2.1 kcal/mol (B3LYP/6-31G*) bis 8.6 kcal/mol (RHF/3-21G) günstiger als **116-Li** (Ausnahme: MP2). 5-Ring **113-Li** wird um 10.4 kcal/mol (MP2) bis 13.4 kcal/mol (RHF/6-31G*) günstiger berechnet als 7-Ring **117-Li**. PM3 weicht mit einer Energiedifferenz von lediglich 4.6 kcal/mol etwas von den anderen Methoden ab.

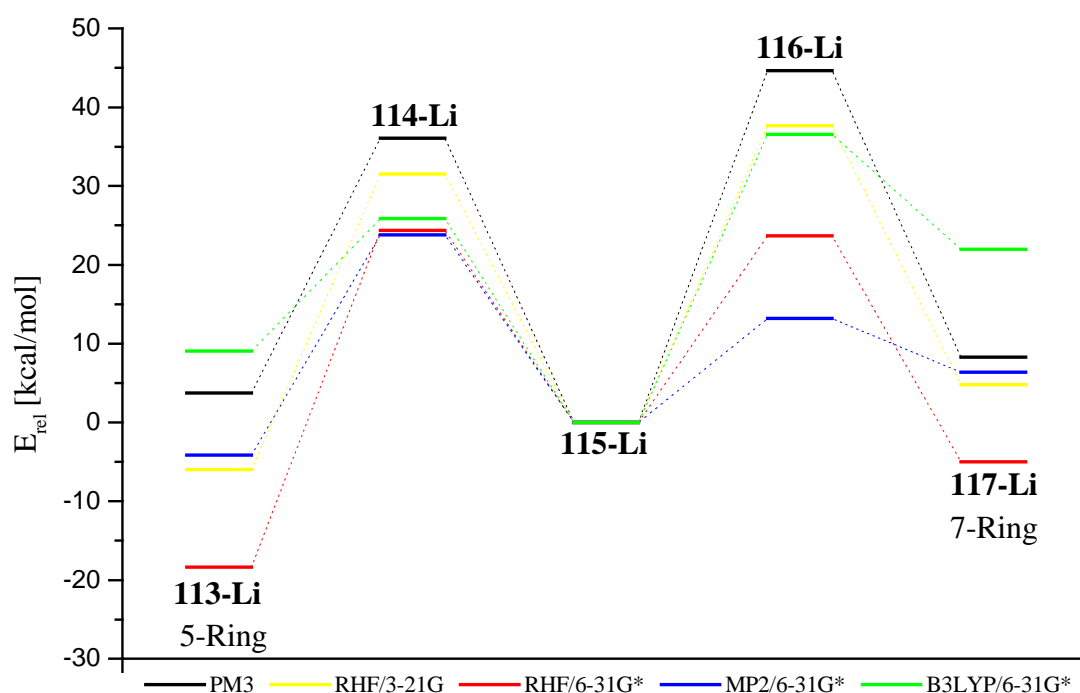


Abbildung 23: 1,5- und 1,7-Elektrocycl. des 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Lithiums (**115-Li**)

Tabelle 22: 1,7-Diphenyl-2,4,6-triazaheptatrienyl-Lithium

		PM3	RHF/3-21G	RHF/6-31G*	MP2/6-31G*// RHF/6-31G* ^a	B3LYP/6-31G*
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	115-Li	96.37	-780.44700	-784.81717	-787.36187	-789.93760
ZPE ^c	(offenkettig ^e)		178.85	177.47	177.47	166.15
$E_{rel.}^d$		[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]	[0.00]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	114-Li	132.46	-780.39721	-784.77948	-787.32506	-789.89645
ZPE ^c	(TS ₅ -Ring)		179.13	178.19	178.19	166.19
$E_{rel.}^d$		[36.09]	[31.52]	[24.37]	[23.82]	[25.86]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	113-Li	100.08	-780.46048	-784.85168	-787.37378	-789.92636
ZPE ^c	(5-Ring)		181.34	180.78	180.78	168.14
$E_{rel.}^d$		[3.71]	[-5.97]	[-18.35]	[-4.16]	[9.04]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	116-Li	141.02	-780.38749	-784.77539	-787.34275	-789.89348
ZPE ^c	(TS ₇ -Ring)		179.17	178.66	178.66	166.38
$E_{rel.}^d$		[44.65]	[37.66]	[27.41]	[13.19]	[27.92]
$\Delta_f H/E_{tot.}^b$	117-Li	104.66	-780.44345	-784.83028	-787.35690	-789.90553
ZPE ^c	(7-Ring)		181.41	180.72	180.72	168.00
$E_{rel.}^d$		[8.29]	[4.79]	[-4.98]	[6.37]	[21.97]

^a Single Point Rechnungen auf Basis der RHF/6-31G* Rechnungen

^b Bildungswärmen $\Delta_f H$ (PM3) in *kcal/mol* bzw. Totalenergien $E_{tot.}$ in *au*

^c Nullpunktenergien ZPE in *kcal/mol*

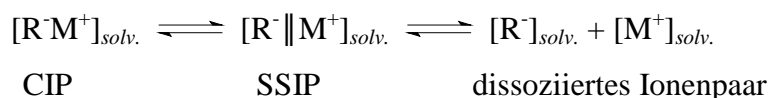
^d relative Energien $E_{rel.}$ (inkl. ZPE) in *kcal/mol*

^e Z,E,E,Z-Konformation

C.3.5 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen: Zusammenfassung

2,4,6-Triazaheptatrienyl-Systeme können sowohl 1,5- als auch 1,7-Elektrocyclisierungen eingehen. Quantenchemische Berechnungen mit verschiedenen Methoden sagen für die entsprechenden Anionen übereinstimmend sowohl kinetisch als auch thermodynamisch eine Bevorzugung der 1,7-Elektrocyclisierung voraus.

Um die Verhältnisse in Lösung richtig zu beschreiben, kann es notwendig sein, das Lithiumkation als Gegenion bei den Berechnungen mit zu berücksichtigen. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann sich das Gleichgewicht zwischen Kontaktionenpaar (CIP), solvenssepariertem Ionenpaar (SSIP) und vollständig dissoziiertem Ionenpaar einstellen^[58]. Schwach solvatisierende Lösungsmittel begünstigen dabei die Ausbildung von Kontaktionenpaaren, während gut solvatisierende Donorlösungsmittel zu solvensseparierten bzw. vollständig dissoziierten Ionenpaaren führen.

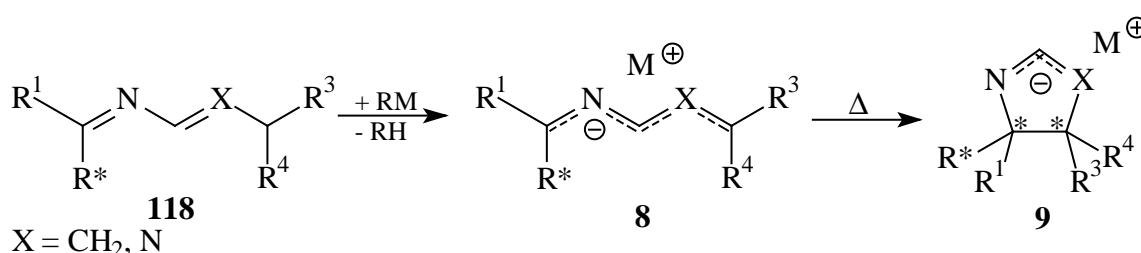


Quantenchemische Berechnungen an den entsprechenden Lithium-Verbindungen führen zu einer Umkehr der Selektivität. Hier wird sowohl kinetisch als auch thermodynamisch eine 1,5-Elektrocyclisierung favorisiert. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Beobachtungen von *K. Gerdes*^[55] überein, der bei den sehr ähnlichen 2,4-Diazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen die durch 1,5-Elektrocyclisierung entstandenen Dihydroimidazole isolieren konnte.

Insgesamt ist trotz der übereinstimmenden Tendenzen wiederum eine starke Methodenabhängigkeit erkennbar (vgl. C.1.5 und C.2.12). MP2 berechnet erneut recht niedrige Aktivierungsbarrieren, und B3LYP berechnet wiederum zu endotherme Reaktionsenthalpien.

D Allgemeiner Teil

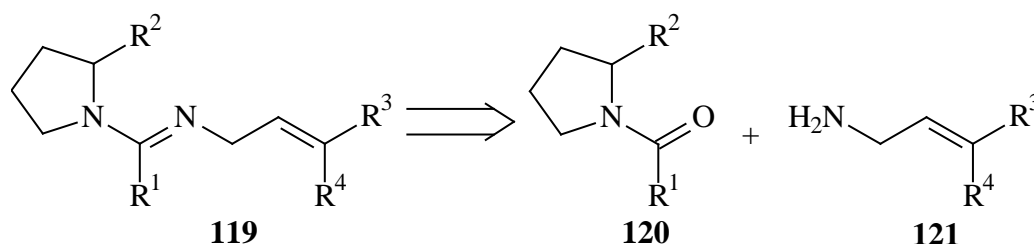
2-Aza- bzw. 2,4-Diazapentadienyl-Metall-Verbindungen **8** sollten sich durch Umsetzung der entsprechenden 2-Aza- bzw. 2,4-Diazapentadiene **118** mit starken Basen erhalten lassen. Aufgrund des elektronegativen Stickstoffatoms an einer elektronenarmen Position des Polyenyl-Systems sollten diese dann, wie in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich beschrieben, oberhalb einer bestimmten Temperatur Ringschlußreaktionen zu den cyclischen Verbindungen **9** eingehen können.



Diese Sequenz könnte einen präparativen Zugang zu verschieden substituierten *N*-Heterocyclen mit Dihydropyrrol- bzw. Dihydroimidazol- sowie Pyrrol- bzw. Imidazol-Grundgerüsten eröffnen.

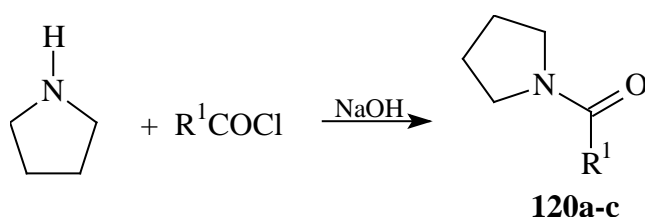
D.1 2-Azapentadienyl-Systeme

2-Azapenta-1,4-diene **119**, bei denen R* für (*S*)-Methoxymethylpyrrolidin (SMP) als chirales Auxiliar bzw. Pyrrolidin als achirale heterocyclische Modellverbindung steht, sollten sich – retrosynthetisch gesehen – durch Kondensation von Amiden **120** und Allylaminen **121** darstellen lassen.

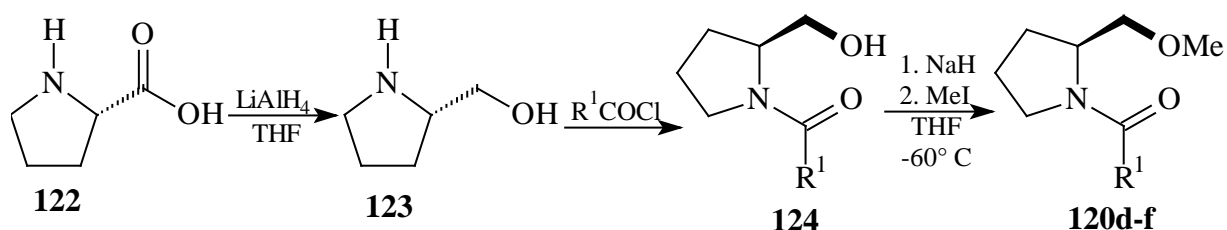


D.1.1 Darstellung der Amide 120

Die Darstellung der Pyrrolidino-substituierten Amide **120a-c** erfolgt entsprechend einer Vorschrift von *D. J. Hart et al.*^[59] durch Umsetzung von Pyrrolidin mit den entsprechenden Säurechloriden in wäßriger 2 N Natronlauge.



Die SMP-substituierten Amide **120d-f** werden in Anlehnung an eine Vorschrift von *K. Tomioka et al.*^[60] in einer dreistufigen Synthese ausgehend von (*S*)-Prolin dargestellt. Im ersten Schritt wird (*S*)-Prolin mit Lithiumaluminiumhydrid in THF zu (*S*)-Prolinol reduziert.



Anschließend wird (*S*)-Prolinol mit verschiedenen Säurechloriden zu (*S*)-*N*-Acyl-prolinolen **124** umgesetzt. Diese werden dann mit Natriumhydrid in THF bei -60°C deprotoniert und mit Methyljodid zu den Amiden **120d-f** alkyliert.

Tabelle 23: Darstellung der Amide **120**

	R ¹	R ²	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\delta(\text{C}=\text{O})$ [ppm]	Sdp./Smp.	Ausb.
120a	Ph	H	1630	169.3	77° C/0.2 mbar	91%
120b	Tol	H	1610	169.5	79° C	94%
120c	^t Bu	H	1622	176.3	63° C	77%
120d	Ph	CH ₂ OCH ₃	1630	179.9	150° C/0.018 mbar	29%
120e	Tol	CH ₂ OCH ₃	1630	170.0	160° C/0.018 mbar	35%
120e	^t Bu	CH ₂ OCH ₃	1624	176.1	78-83° C/0.3 mbar	39%

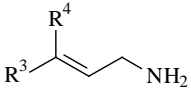
D.1.2 Spektroskopie der Amide 120

Für die Amide **120** charakteristisch ist die C=O-Valenzschwingung im IR-Spektrum. Diese liegt für alle sechs dargestellten Amide zwischen 1610 und 1630 cm^{-1} (vgl. Tabelle 23) und damit im typischen Bereich für *N,N*-Dialkylamide. Charakteristisch ist zum anderen auch die ^{13}C NMR-Verschiebung des Carbonyl-Kohlenstoffatoms, welche für alle Amide zwischen 169 und 180 ppm (vgl. Tabelle 23) liegt.

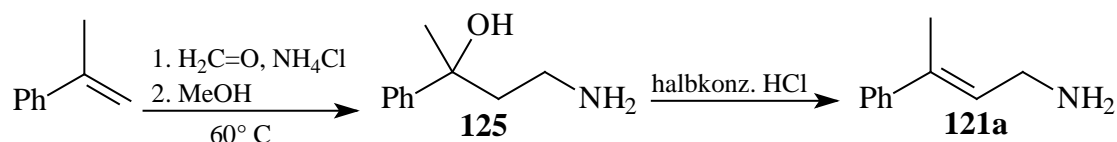
D.1.3 Darstellung der Allylamine 121

Die Darstellung der Allylamine **121** erfolgt auf verschiedenen Routen nach Literaturvorschriften. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengefaßt.

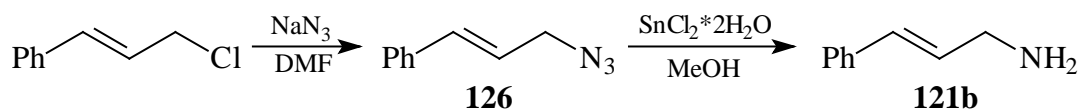
Tabelle 24: Darstellung der Allylamine **121**

	R ³	R ⁴	Sdp.	Ausbeute
121a	Ph	Me	59-63° C/1.0 mbar	21% (<i>E</i>)
			70-75° C/1.0 mbar	8% (<i>Z</i>)
121b	Ph	H	52-54° C/0.5 mbar	88%
121c	Me	H	81° C	41%

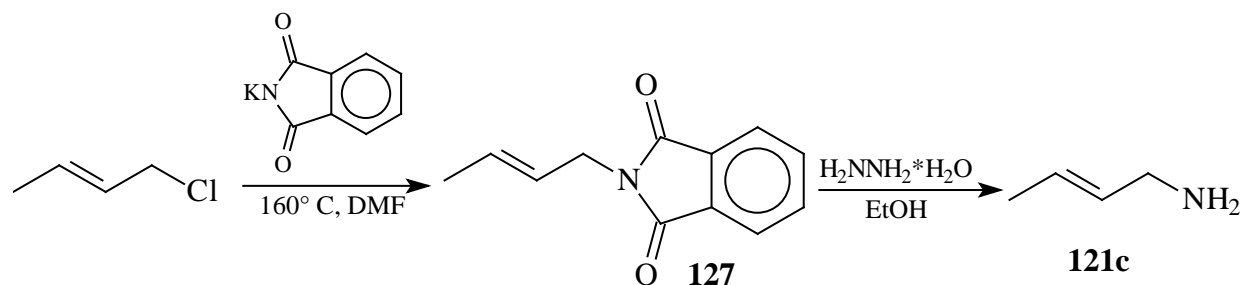
Die Darstellung von 3-Phenyl-2-butenyl-amin (**121a**) erfolgt in einer zweistufigen Synthese nach einer Vorschrift von *R. C. Mansfield* und *C. J. Schmidle*^[61]. Dazu wird zunächst α -Methylstyrol mit Formaldehyd und Ammoniumchlorid in einer *Mannich*-Reaktion zum 4-Amino-2-phenyl-2-butanol (**125**) umgesetzt. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan wird **125** in Form farbloser Nadeln in 47% Ausbeute erhalten. Anschließende Behandlung mit halbkonzentrierter Salzsäure führt zur Eliminierung von Wasser, wobei **121a** in einem Verhältnis *E/Z* = 3:1 erhalten wird. Nach Reinigung durch Destillation werden *E*-**121a** in 21% Ausbeute und *Z*-**121a** in 8% Ausbeute als farblose Öle erhalten.



3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) wird in einer zweistufigen Synthese dargestellt. Dazu wird zunächst 3-Phenyl-2-propenyl-chlorid mit Natriumazid in *N,N*-Dimethylformamid zum 3-Phenyl-2-propenyl-azid (**126**) umgesetzt^[62], welches nach Destillation in 77% Ausbeute als farbloses Öl erhalten wird. Anschließend erfolgt eine Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in Methanol^[63]. Nach Reinigung durch Destillation wird **121b** in 88% Ausbeute als farbloses Öl erhalten.



Die Darstellung von 2-Butenyl-amin (**121c**) erfolgt in einer *Gabriel*-Synthese nach einer Literaturvorschrift von *J. D. Roberts* und *R. H. Mazur*^[64]. Dazu wird zunächst 2-Butenyl-chlorid mit Kaliumphthalimid in *N,N*-Dimethylformamid zum *N*-But-2-enyl-phthalimid (**127**) umgesetzt, welches nach Umkristallisation aus Ethanol in 93% Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten wird. Anschließende Hydrazinolyse führt zum 2-Butenyl-amin (**121c**), welches nach Destillation in 41% Ausbeute als farbloses Öl erhalten wird.



D.1.4 Spektroskopie der Allylamine 121

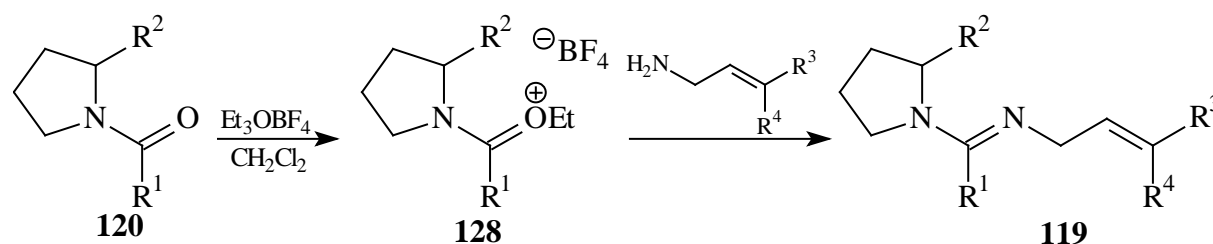
Für Allylamine charakteristische IR-Banden sind zum einen die N–H-Valenzschwingung, welche für die drei Allylamine jeweils zwei scharfe Banden bei ca. 3400 und 3300 cm^{-1} ergibt (vgl. Tabelle 25), und zum anderen die C=C-Valenzschwingung, welche eine Bande bei ca. 1600 cm^{-1} liefert. Charakteristische ^1H NMR-Verschiebungen sind das scharfe Signal der NH_2 -Gruppe bei sehr hohem Feld (1.20-1.41 ppm) sowie die Signale der Olefinprotonen zwischen 5.48 und 6.38 ppm. Die ^{13}C NMR-Verschiebungen der Olefinkohlenstoffatome liegen substituentenabhängig zwischen 124.6 und 143.3 ppm.

Tabelle 25: Ausgewählte IR-Banden, ^1H und ^{13}C NMR-Verschiebungen der Allylamine **121**

	R^3	R^4	$\tilde{\nu}(\text{NH}_2)$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ [cm^{-1}]	$^1\text{H} \delta(\text{NH}_2)$ [ppm]	$^1\text{H} \delta(\text{C}=\text{CH})$ [ppm]	$^{13}\text{C} \delta(\text{C}=\text{C})$ [ppm]
121a	Ph	Me	3386, 3294	1605	1.41	5.84	129.3, 143.3
121b	Ph	H	3386, 3307	1606	1.24	6.18, 6.38	129.8, 131.7
121c	Me	H	3346, 3260	1599	1.20	5.48 (2H)	124.6, 132.3

D.1.5 Darstellung der 2-Azapenta-1,4-diene **119**

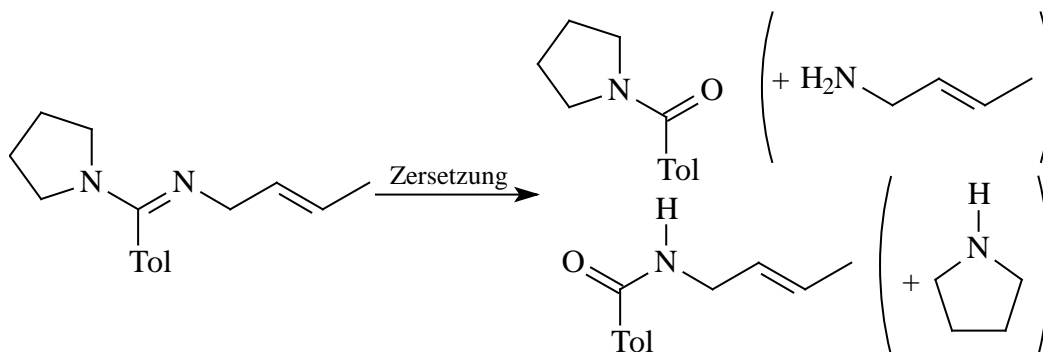
Die 2-Azapenta-1,4-diene **119** werden in Anlehnung an die Literaturvorschriften von *L. Weintraub et al.*^[65] und *C. D. Hubbard et al.*^[66] durch Kondensation der Amide **120** und der Allylamine **121** nach Aktivierung mit Triäthylloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan bei Raumtemperatur dargestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

**Tabelle 26:** Darstellung der 2-Azapenta-1,4-diene **119**

	R^1	R^2	R^3	R^4	Ausbeute
119a	Tol	H	H	H	70%
119b	$t\text{Bu}$	H	H	H	92%
119c	Tol	H	Me	H	94% ^a
119d	$t\text{Bu}$	H	Me	H	74% ^a
119e	Ph	H	Ph	H	95% ^a
119f	Tol	H	Ph	H	94% ^a
119g	$t\text{Bu}$	H	Ph	H	80% ^a
119h	Tol	H	Ph	Me	88% ^a
119i	$t\text{Bu}$	CH_2OCH_3	Me	H	84% ^a
119j	Ph	CH_2OCH_3	Ph	H	87% ^a
119k	Tol	CH_2OCH_3	Ph	H	88% ^a
119l	$t\text{Bu}$	CH_2OCH_3	Ph	Me	81% ^a

^a Rohausbeute

Die beiden 2-Azapenta-1,4-diene **119a** (98-100° C/0.3 mbar, 70%) und **119b** (78-80° C/3.5 mbar, 92%) wurden nach Reinigung durch Destillation als farblose Öle erhalten. Die 2-Azapenta-1,4-diene **119c-I** wurden ohne weitere Reinigung direkt umgesetzt, da sie sich sowohl bei der Destillation (zu hoher Siedepunkt) als auch bei säulenchromatographischer Reinigung zersetzen.



D.1.5.1 Spektroskopie der Oxoniumsalze **128**

Die bei der Synthese der 2-Azapenta-1,4-diene **119a** intermediär gebildeten Oxoniumsalze **128** konnten isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Dazu wurde eine kleine Probe aus der Reaktionslösung entnommen, im Vakuum eingengt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Aufgrund der positiven Ladung sind die Protonen des Pyrrolidinringes in Relation zu den Amiden **120** um etwa 0.5 ppm tieffeldverschoben. Außerdem sind die Signale aufgrund der Beteiligung des Pyrrolidin-Stickstoffatoms an der Delokalisierung der positiven Ladung und der damit verbundenen eingeschränkten Rotation um die CN-Bindung wesentlich schärfer als bei den Amiden. Abbildung 24 zeigt das ^1H NMR-Spektrum der Oxonium-Verbindung **128b**. Auch die Signale der Carbonylkohlenstoffatome sind im Vergleich zu den Amiden **120** um zwei bis sechs ppm tieffeldverschoben. Abbildung 25 zeigt das ^{13}C NMR-Spektrum der Oxonium-Verbindung **128b**.

Außerdem wurden die chemischen Verschiebungen mit B3LYP/6-31G* und der GIAO-Methode (Gauge-Independent Atomic Orbital)^[67] berechnet (Tabelle 27). Die ^{13}C NMR-Verschiebungen werden dabei im Grunde gut wiedergegeben. Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms wird bei etwas zu hohem Feld, alle anderen Signale werden bei etwas zu tiefem Feld berechnet, was u.a. auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt werden kann.

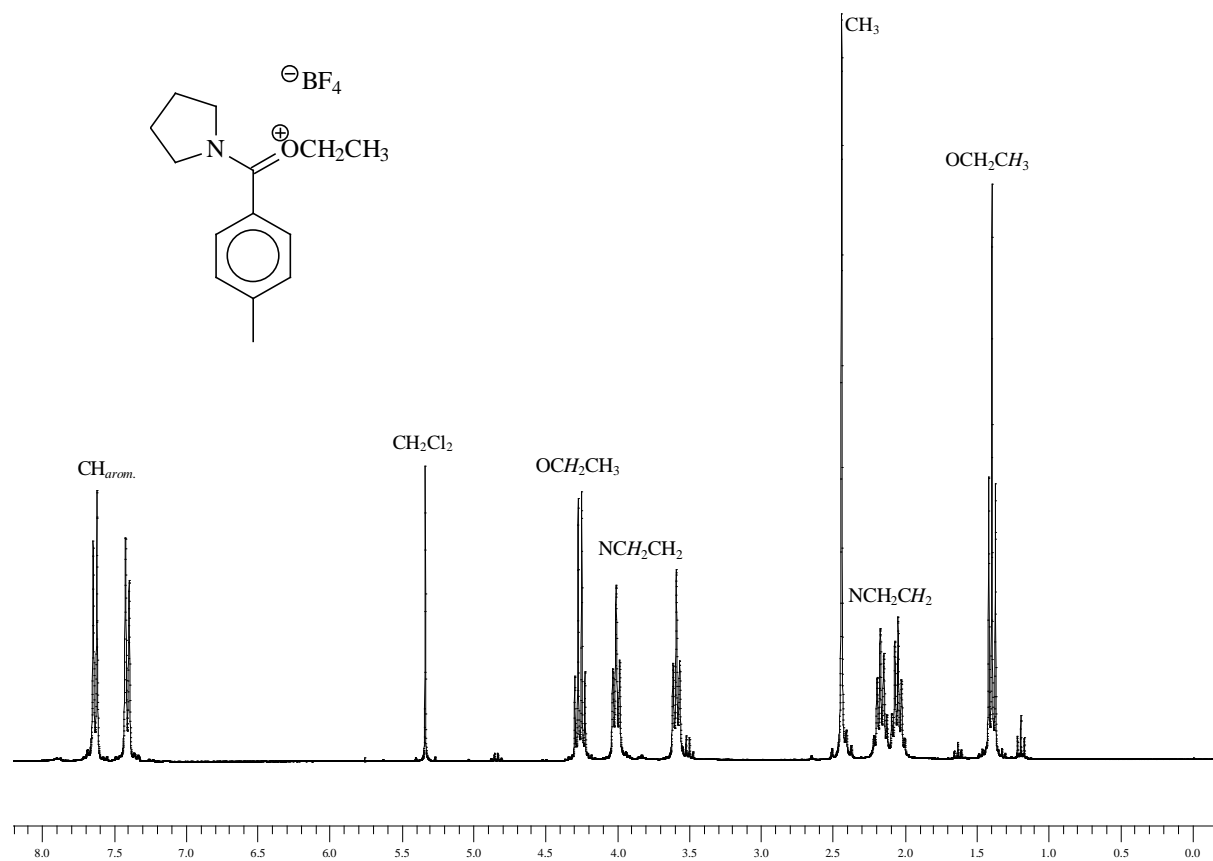
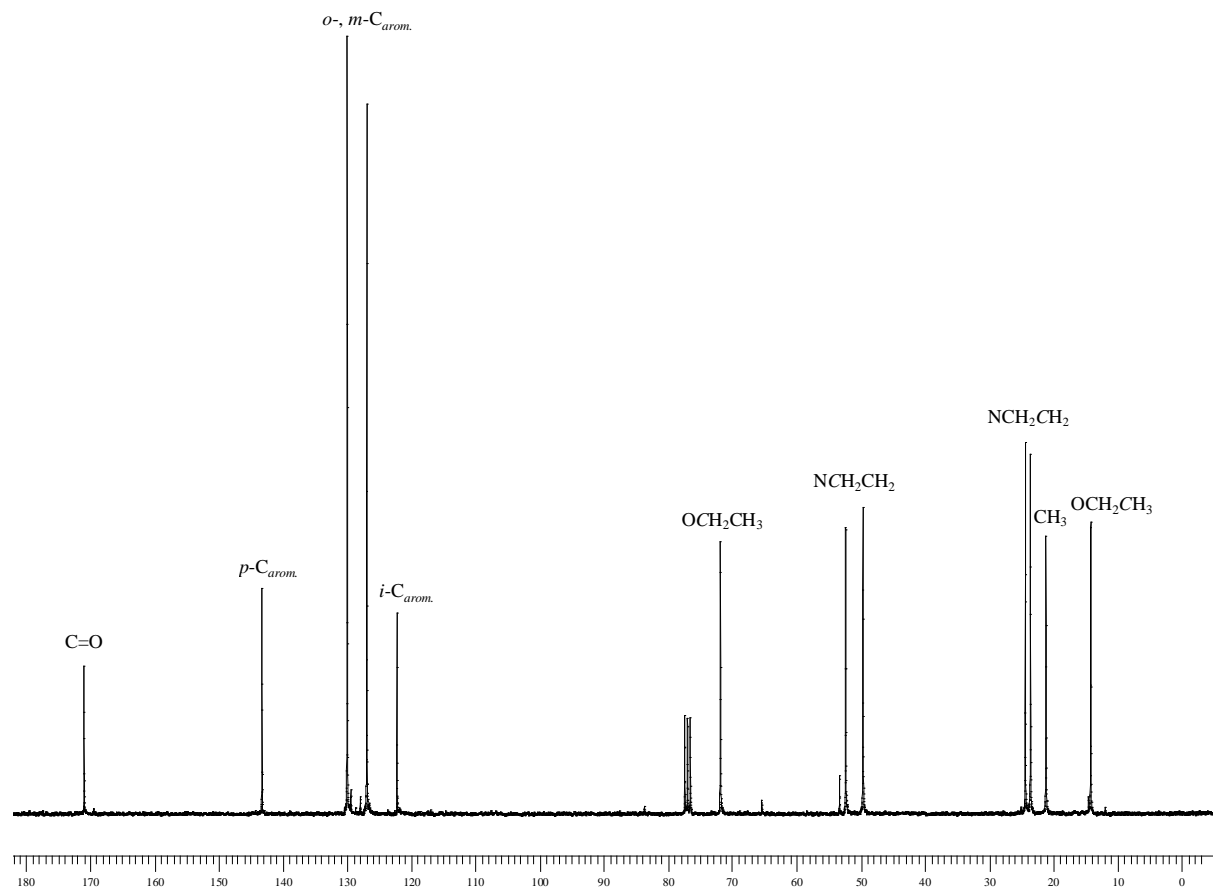
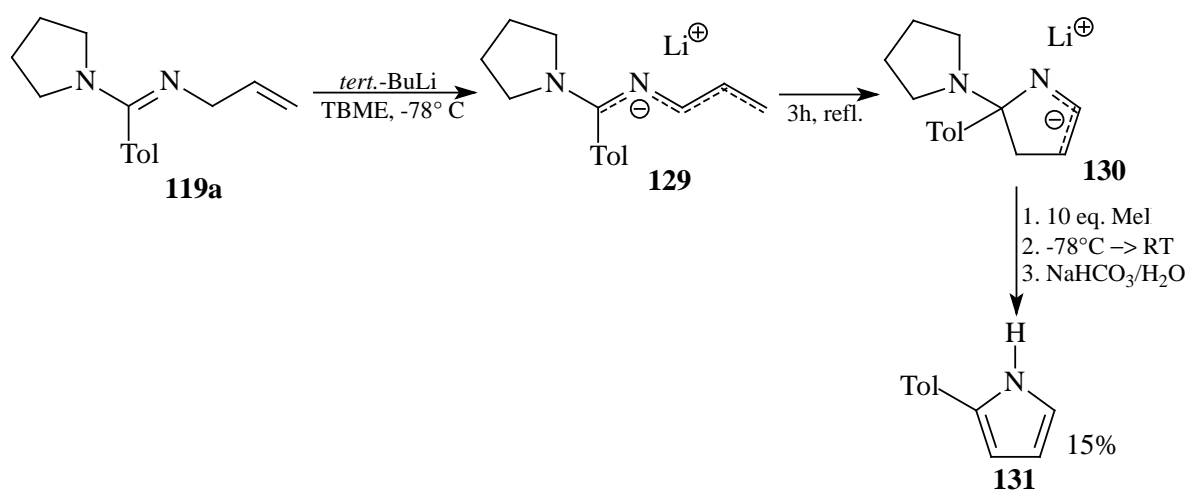
Abbildung 24: ¹H NMR-Spektrum von 128bAbbildung 25: ¹³C NMR-Spektrum von 128b

Tabelle 27: Ausgewählte experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G*) ^{13}C NMR-Verschiebungen der Oxoniumsalze **128** in ppm

	R^1	R^2	$\delta(\text{C}=\text{O})$		$\delta(\text{NCH}_2)$		$\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2)$		$\delta(\text{OCH}_2)$		$\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	
			exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
128a	Ph	H	171.0	166.9	50.1, 52.7	51.8, 54.5	23.9, 24.7	25.8, 26.9	72.3	75.1	14.4	15.1
128b	Tol	H	171.0	166.9	49.7, 52.4	51.8, 54.5	23.6, 24.3	25.6, 27.1	71.9	75.0	14.2	15.0
128c	$t\text{Bu}$	H	182.4	176.4	53.2, 55.2	54.1, 55.8	23.6, 25.1	23.9, 28.0	74.7	76.9	15.4	16.8

D.1.5.2 Deprotonierung der 2-Azapenta-1,4-diene **119**

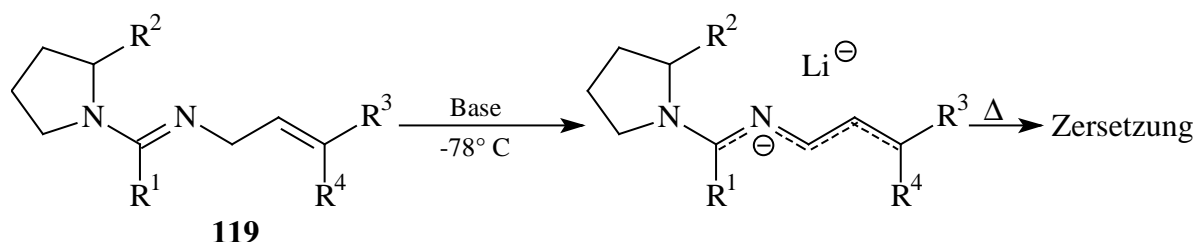
Für die Cyclisierung von 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen wurden, wie unter C.1 beschrieben, sehr hohe Aktivierungsbarrieren berechnet. Sie sollten daher erst bei höheren Temperaturen cyclisieren. Als Lösungsmittel wurde daher TBME gewählt, da Tetrahydrofuran unter diesen Reaktionsbedingungen gegenüber starken Basen nicht stabil ist.



Bei der Umsetzung des 2-Azapenta-1,4-diens **119a** mit *tert.*-Butyllithium in TBME bei -78°C wird zunächst die tiefrot gefärbte 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindung **129** erhalten. Diese cyclisiert dann beim Erhitzen unter Rückfluß zu **130**. Nach Umsetzung mit Methyljodid, wäßriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Pyrrol **131** in

15% Ausbeute als violettes Öl erhalten werden. Das Methyljodid reagiert offensichtlich trotz des großen Überschusses nicht als Elektrophil mit dem cyclisierten Anion. Statt dessen wird durch Pyrrolidinyl-Abspaltung das aromatische Pyrrol gebildet. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß bei den hohen Temperaturen, die für die Cyclisierung notwendig sind, zu einem Großteil Zersetzung auftritt.

Bei der Umsetzung der übrigen 2-Azapenta-1,4-diene **119b-I** mit verschiedenen starken Basen (LDA, LiTMP, *n*-, *sec*- und *tert*-BuLi in 1.0-2.0 Äquivalenten) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, TBME, Toluol) konnten beim Erwärmen (RT bis 55° C) keine cyclischen Produkte nachgewiesen oder isoliert werden. Stattdessen traten eine Vielzahl von Zersetzungsprodukten auf.



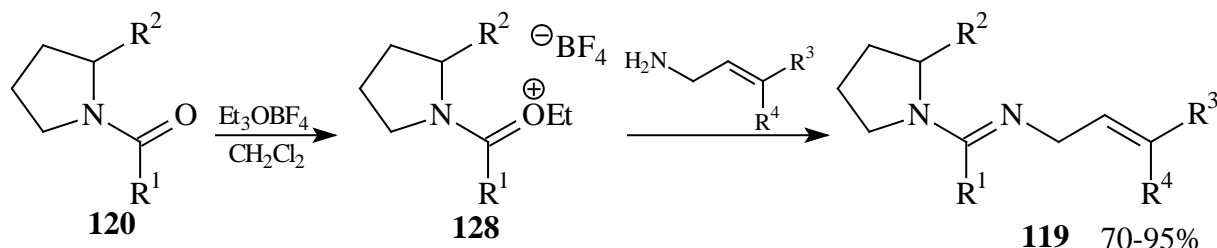
Wie auch bei **119a** beobachtet, scheinen die anionischen Systeme nicht stabil genug zu sein, um die hohen Temperaturen, die für eine Ringschlußreaktion nötig sind, zu überstehen.

D.1.5.3 Spektroskopie von 131

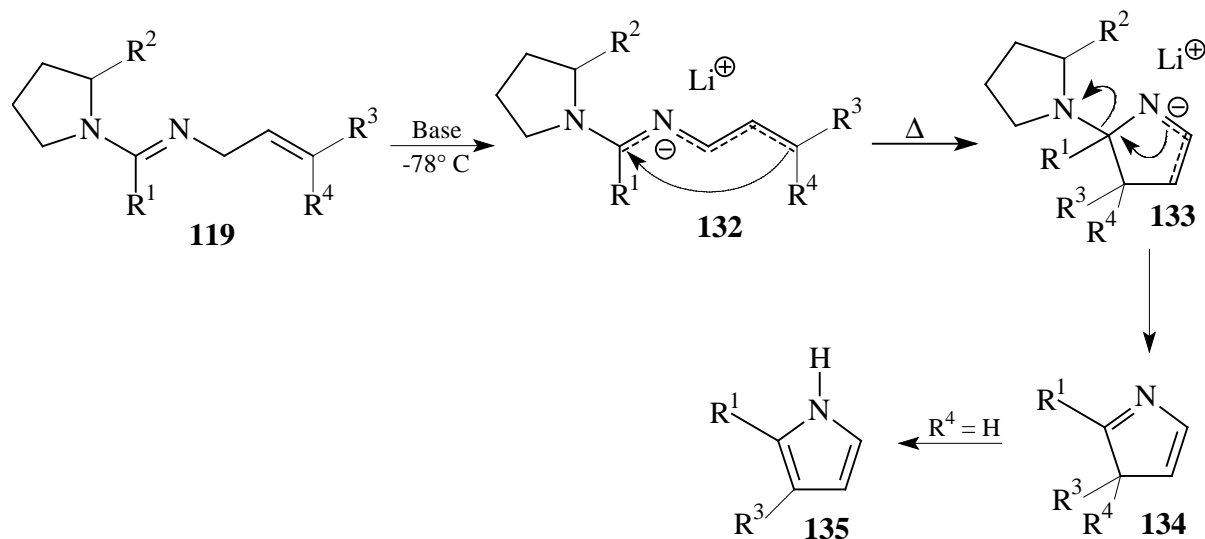
Das Pyrrol **131** zeigt im IR-Spektrum eine charakteristische Bande für die N–H-Valenzschwingung bei 3441 cm⁻¹. Außerdem sind die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen um 3000 cm⁻¹ sowie die C=C-Valenzschwingungen um 1500 cm⁻¹ zu erkennen. Im ¹H NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Protonen zwischen 7.2 und 7.4 ppm die Pyrrol-Protonen zwischen 6.3 und 6.8 ppm sowie das NH-Proton bei 8.37 ppm zu sehen. Im ¹³C NMR-Spektrum liegen die Signale für die Pyrrol-Kohlenstoffatome bei 105.4, 110.0, 118.4 und 130.1 ppm.

D.1.6 2-Azapentadienyl-Verbindungen: Zusammenfassung

Die als Ausgangssubstanzen für Deprotonierungsreaktionen dienenden 2-Azapenta-1,4-diene **119** konnten durch Kondensation der Amide **120** und der Allylamine **121** nach Aktivierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat in guten bis sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.



Quantenchemische Berechnungen (C.1) sagen für die Electrocyclisierung der entsprechenden 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen hohe Aktivierungsbarrieren voraus. Bei der Umsetzung der 2-Azapenta-1,4-diene **119** mit verschiedenen starken Basen (LDA, LiTMP, *n*-, *sec*- und *tert*-BuLi in 1.0-2.0 Äquivalenten) entstehen zunächst die tiefroten 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen. Bei deren Erwärmen konnte allerdings nur im Fall von **119a** in geringen Ausmaß die erwünschte Ringschlußreaktion beobachtet werden.



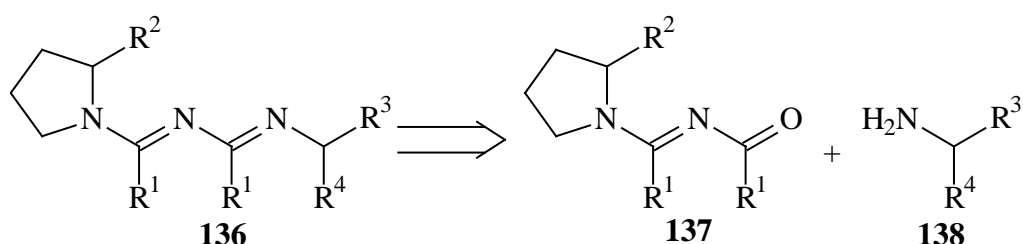
Bei der Umsetzung der übrigen 2-Azapenta-1,4-diene **119b-l** konnten dagegen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen keine Cyclisierungsprodukte nachgewiesen werden.

Die anionischen Systeme scheinen nicht stabil genug zu sein, um die hohen Temperaturen, die für eine Ringschlußreaktion nötig sind, zu überstehen. Daher werden im folgenden Abschnitt D.2 2,4-Diazapentadienyl-Systeme untersucht, die aufgrund des zweiten Stickstoffatoms, wie quantenchemische Berechnungen gezeigt haben (vgl. C.2), bei deutlich niedrigeren Temperaturen cyclisieren sollten.

D.2 2,4-Diazapentadienyl-Systeme

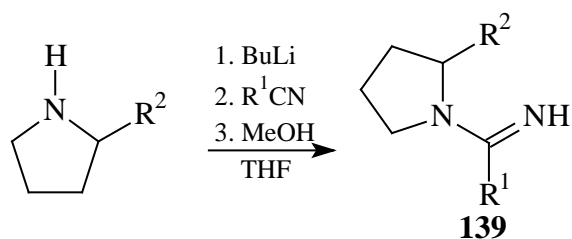
2,4-Diazapentadienyl-Systeme besitzen aufgrund des zweiten, elektronegativen Stickstoffatoms eine deutlich ausgeprägtere Tendenz zu cyclisieren als die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen 2-Azapentadienyl-Systeme. Quantenchemische Berechnungen zur Elektrocyclisierung der 2,4-Diazapentadienyl-Systeme (vgl. C.2) bestätigen dies. Hier werden deutlich niedrigere Aktivierungsbarrieren und deutlich exothermere Reaktionsenthalpien als für die 2-Azapentadienyl-Systeme (C.1) berechnet. Es sollten daher schon weitaus niedrigere Reaktionstemperaturen für eine Ringschlußreaktion ausreichen, so daß die Gefahr einer möglichen Zersetzung – wie im Fall der 2-Azapentadienyl-Lithium-Verbindungen – reduziert werden kann.

2,4-Diazapenta-1,3-diene **136**, bei denen R* für (*R*)-Methoxymethylpyrrolidin (RMP) als chirales Auxiliar bzw. Pyrrolidin als achirale Modellverbindung steht, sollten sich durch Kondensation von *N*-Acylamiden **137** und Aminen **138** darstellen lassen.



D.2.1 Darstellung der Amidine **139**

Die Darstellung der Amidine **139** erfolgt nach einer Literaturvorschrift von *T. Konakahara et al.*^[68]. Dazu wird zunächst Pyrrolidin bzw. (*R*)-Methoxymethylpyrrolidin (RMP) mit *n*-Butyllithium bei -78° C in THF deprotoniert, anschließend wird bei -78° C ein Äquivalent Nitril zugegeben und die Reaktionslösung langsam aufgetaut. Das Lithiumamidin wird schließlich durch Zugabe von Methanol hydrolysiert. Nach destillativer Reinigung werden die Amidine **139** als farblose Öle in 57% bis 82% Ausbeute erhalten.

Tabelle 28: Darstellung der Amidine **139**

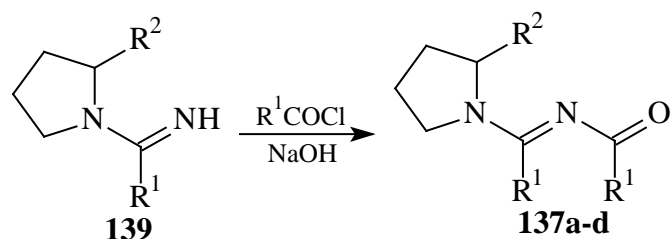
	R ¹	R ²	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹]	$\delta(\text{C}=\text{N})$ [ppm]	Sdp.	Ausb.
139a	Ph	H	1585, 1564	167.0	100° C/1 mbar	80%
139b	Tol	H	1583, 1560	167.1	105° C/1 mbar	57%
139c	C ₆ H ₄ OMe	H	1585, 1562	166.8	115° C/1 mbar	82%
139d	Ph	CH ₂ OCH ₃	1585, 1566	167.1	104° C/1 mbar	64%

D.2.2 Spektroskopie der Amidine **139**

Für die Amidine **139** charakteristisch sind zum einen die C=N-Valenzschwingung im IR-Spektrum. Diese findet man für alle vier dargestellten Amidine zwei Banden bei ca. 1585 und 1560 cm⁻¹ (vgl. Tabelle 28) und damit im typischen Bereich für Amidine. Charakteristisch ist zum anderen auch die ¹³C NMR-Verschiebung des Amidin-Kohlenstoffatoms, welche für alle Amidine bei ca. 167 ppm liegt.

D.2.3 Darstellung der *N*-Acylamidine **137**

Die Darstellung der *N*-Acylamidine **137a-d** erfolgt in Anlehnung an eine Methode von A. R. Katritzky *et al.*^[69] durch Umsetzung der Amidine mit den entsprechenden Säurechloriden in wäßriger 2 N Natronlauge.



Die Darstellung von **137e** erfolgt in einer dreistufigen Eintopfreaktion. Dazu wird zunächst (*R*)-Phenylethylamin mit *n*-Butyllithium bei -78°C in THF deprotoniert und mit Methyljodid umgesetzt. Das Amin **141** wird erneut mit *n*-Butyllithium deprotoniert und mit Benzotrifluorid umgesetzt. Anschließend wird das Lithiumamidin **142** mit Benzoylchlorid umgesetzt. **137e** kann nach säulenchromatographischer Reinigung in 37% Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden.

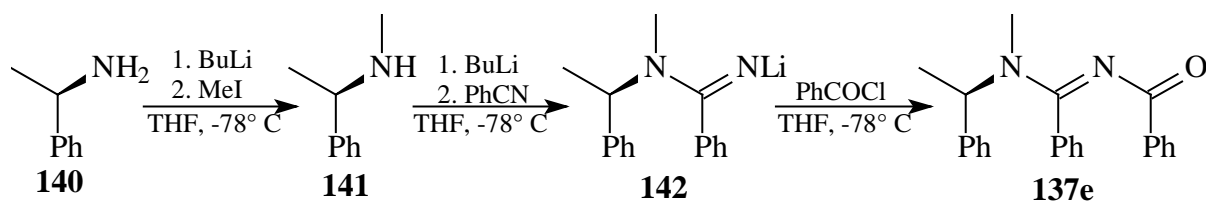


Tabelle 29: Darstellung der *N*-Acylamidine **137**

	Amin	R ¹	Smp.	Ausbeute
137a	Pyrrolidin	Ph	119° C	85%
137b	Pyrrolidin	Tol	142° C	90%
137c	Pyrrolidin	C ₆ H ₄ OMe	110° C	57%
137d	RMP	Ph	– ^a	71%
137e	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -phenylethylamin	Ph	92° C	37%

^a farbloses Öl, R_f (TBME/PE 1:1) = 0.11

D.2.4 Spektroskopie der *N*-Acylamidine **137**

Charakteristisch für die *N*-Acylamidine **137** sind die C=O- und C=N-Banden im IR-Spektrum (Tabelle 30). Diese liegen für alle fünf dargestellten *N*-Acylamidine zwischen 1606 und 1678 cm⁻¹, wobei die sehr starke C=O-Bande meist die C=N-Bande verdeckt. Charakteristisch sind auch die ¹³C NMR-Verschiebungen der C=O/C=N-Kohlenstoffatome der Kette. Das Signal des C=N-Kohlenstoffatoms liegt zwischen 162.7 und 164.5 ppm, das des C=O-Kohlenstoffatoms liegt bei etwas tieferem Feld zwischen 176.0 und 176.6 ppm.

Tabelle 30: Ausgewählte IR-Banden und ^{13}C NMR-Verschiebungen der *N*-Acylamidine **137**

	$\tilde{\nu}$ (C=O/C=N) [cm $^{-1}$]	δ (C=N) [ppm]	δ (C=O) [ppm]
137a	1616	163.0	176.0
137b	1634, 1606	163.0	176.1
137c	1607	162.7	176.0
137d	1678, 1632	163.2	176.2
137e	1609	164.5	176.6

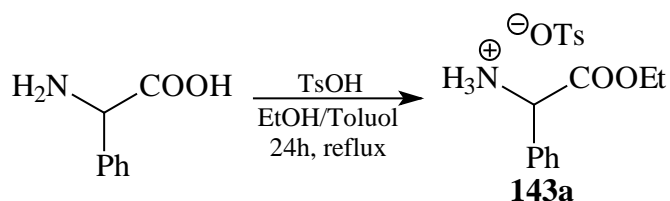
D.2.5 Darstellung und Spektroskopie der Ammoniumsalze **143**

Die Darstellung der Ammoniumsalze **143a-c** erfolgt auf verschiedenen Routen nach Literaturvorschriften. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 zusammengefaßt.

Tabelle 31: Darstellung der Ammoniumsalze **143**

	R 3	R 4	X	Ausbeute
143a	Ph	COOEt	OTs	75%
143b	H	CF $_3$	Cl	64%
143c	Ph	CF $_3$	Cl	53%

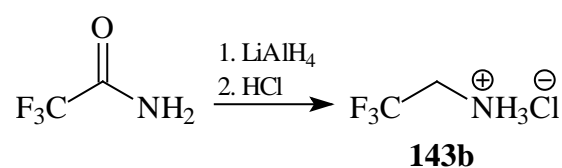
Phenylglycinethylester-hydro-*p*-toluolsulfonat (**143a**) wird nach einer Literaturvorschrift von *L. Duhamel* und *J.-C. Plaquevent*^[70] dargestellt. Dazu wird DL-Phenylglycin in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure für 24 Stunden in einem Gemisch aus Ethanol und Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach Reinigung durch Umkristallisation wird **143a** in 75% Ausbeute erhalten.



Im IR-Spektrum erkennt man die Banden für die N–H-Valenzschwingung bei 3385 cm $^{-1}$ sowie die C=O-Valenzschwingung bei 1749 cm $^{-1}$. Im ^1H NMR-Spektrum ergibt die

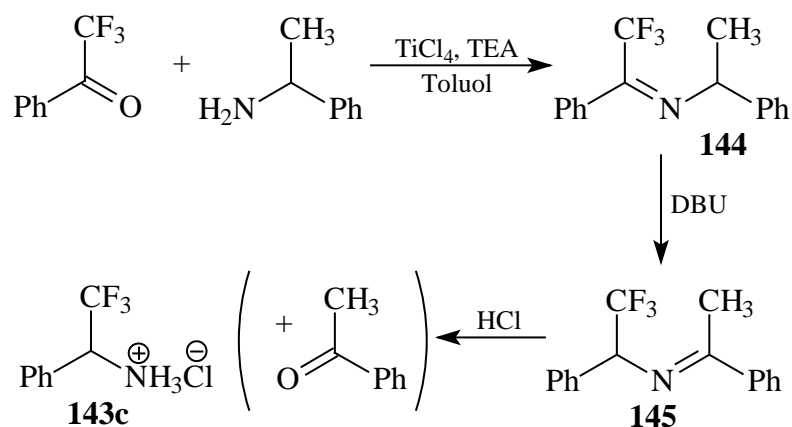
NH_3^+ -Gruppe ein breites Singulett bei 4.79 ppm. Die CH-Gruppe liefert ein Singulett bei 5.35 ppm. Im ^{13}C NMR-Spektrum erhält man charakteristische Signale für das Methinkohlenstoffatom bei 57.2 ppm und für das Carbonylkohlenstoffatom bei 169.7 ppm.

2,2,2-Trifluorethylamin-hydrochlorid (**143b**) wird in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *J. C. Tatlow et al.*^[71] durch Reduktion von Trifluoracetamid mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran dargestellt. Nach Umsetzung mit 10 N Salzsäure und Reinigung durch Sublimation wird das Hydrochlorid in 64% Ausbeute erhalten.



Charakteristische IR-Banden sind die N–H-Valenzschwingung bei 3404 cm^{-1} sowie die C–F-Valenzschwingung bei 1205 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum ergibt die NH_3^+ -Gruppe ein breites Singulett bei 4.97 ppm. Die Methylengruppe liefert ein Quartett bei 3.88 ppm mit einer H–F-Kopplungskonstante von 9.1 Hz. Im ^{13}C NMR-Spektrum erkennt man jeweils ein Quartett für die CH_2 -Gruppe bei 39.4 ppm ($^2J(\text{C},\text{F}) = 35.6 \text{ Hz}$) sowie für die CF_3 -Gruppe bei 122.2 ppm ($^1J(\text{C},\text{F}) = 275.9 \text{ Hz}$). Im ^{19}F NMR-Spektrum erhält man bei -70.2 ppm ein Triplett mit einer F–H-Kopplungskonstante von 9.5 Hz.

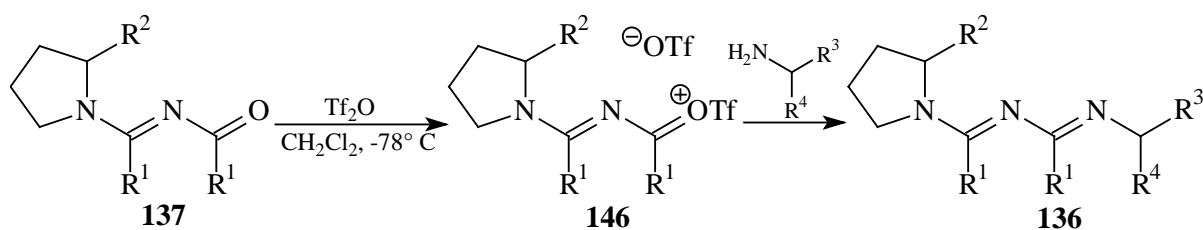
2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethylamin-hydrochlorid (**143c**) wird in Anlehnung an eine Methode von *V. A. Soloshonok et al.*^[72] dargestellt. Dazu wird zunächst Trifluoracetophenon mit Phenylethylamin unter Titan-tetrachlorid-Aktivierung zum Imin **144** kondensiert. Anschließend erfolgt eine basenkatalysierte Isomerisierung mit DBU zum Imin **145**, welches dann mit 2 N Salzsäure zu Acetophenon und zum 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethylamin-hydrochlorid (**143c**) hydrolysiert wird. Nach Reinigung durch Sublimation wird **143c** als farbloser Feststoff in 53% Ausbeute erhalten.



Charakteristische IR-Banden sind die N–H-Valenzschwingung bei 3414 cm^{-1} sowie die C–F-Valenzschwingung bei 1198 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum ergibt die NH_3^+ -Gruppe ein breites Singulett bei 4.86 ppm . Die CH-Gruppe ergibt ein Quartett mit einer H–F-Kopplungskonstante von 7.6 Hz . Im ^{13}C NMR-Spektrum erkennt man jeweils ein Quartett für die CH-Gruppe bei 56.9 ppm ($^2J(\text{C},\text{F}) = 32.9 \text{ Hz}$) sowie für die CF_3 -Gruppe bei 124.8 ppm ($^1J(\text{C},\text{F}) = 280.3 \text{ Hz}$). Im ^{19}F NMR-Spektrum erhält man ein Dublett bei -73.8 ppm mit einer F–H-Kopplungskonstante von 7.6 Hz .

D.2.6 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136

Die 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136** werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *A. B. Charette et al.*^[73] durch Kondensation der *N*-Acylamidine **137** mit Aminen bzw. Ammoniumsalzen nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen dargestellt.



D.2.6.1 Spektroskopie von 146

Zur spektroskopischen Untersuchung des aktivierten *N*-Acylamidins **146** wird in einem NMR-Versuch *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) mit einem Äquivalent Trifluormethansulfonsäureanhydrid in CD_2Cl_2 bei -40°C umgesetzt und NMR-spektroskopisch vermessen.

Im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 26) sind die Pyrrolidin-Protonen in Relation zum *N*-Acylamidin **137a** leicht tieffeldverschoben. Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abbildung 27) sind, aufgrund der positiven Ladung, die *para*-Kohlenstoffatome der Phenylreste stark tieffeldverschoben, während die *ipso*-Kohlenstoffatome um etwa 10 ppm hochfeldverschoben sind. Auch das Signal des C=O-Kohlenstoffatoms ist um etwa 20 ppm stark hochfeldverschoben, wohingegen die positive Ladung auf die chemische Verschiebung des C=N-Kohlenstoffatoms kaum einen Einfluß hat. Das führt dazu, daß sich die Reihenfolge im Vergleich zu **137a** vertauscht hat.

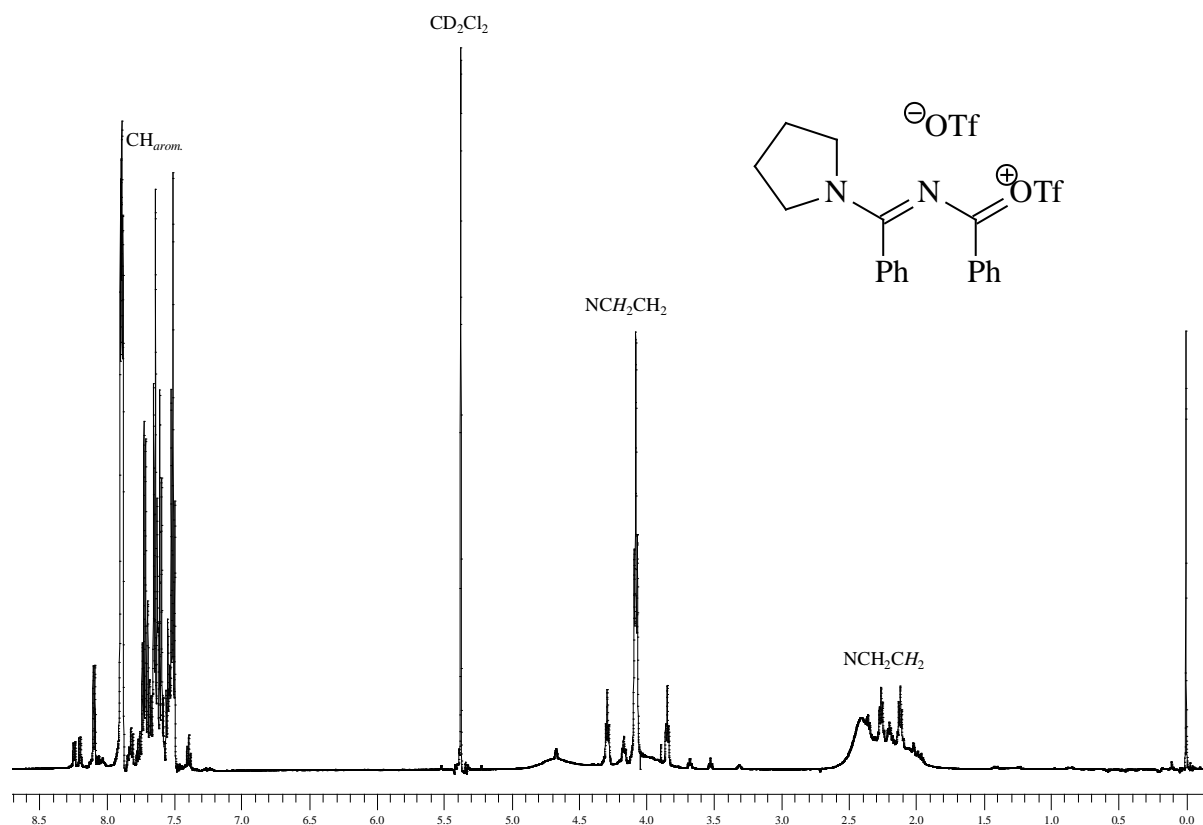


Abbildung 26: ^1H NMR-Spektrum von **146**

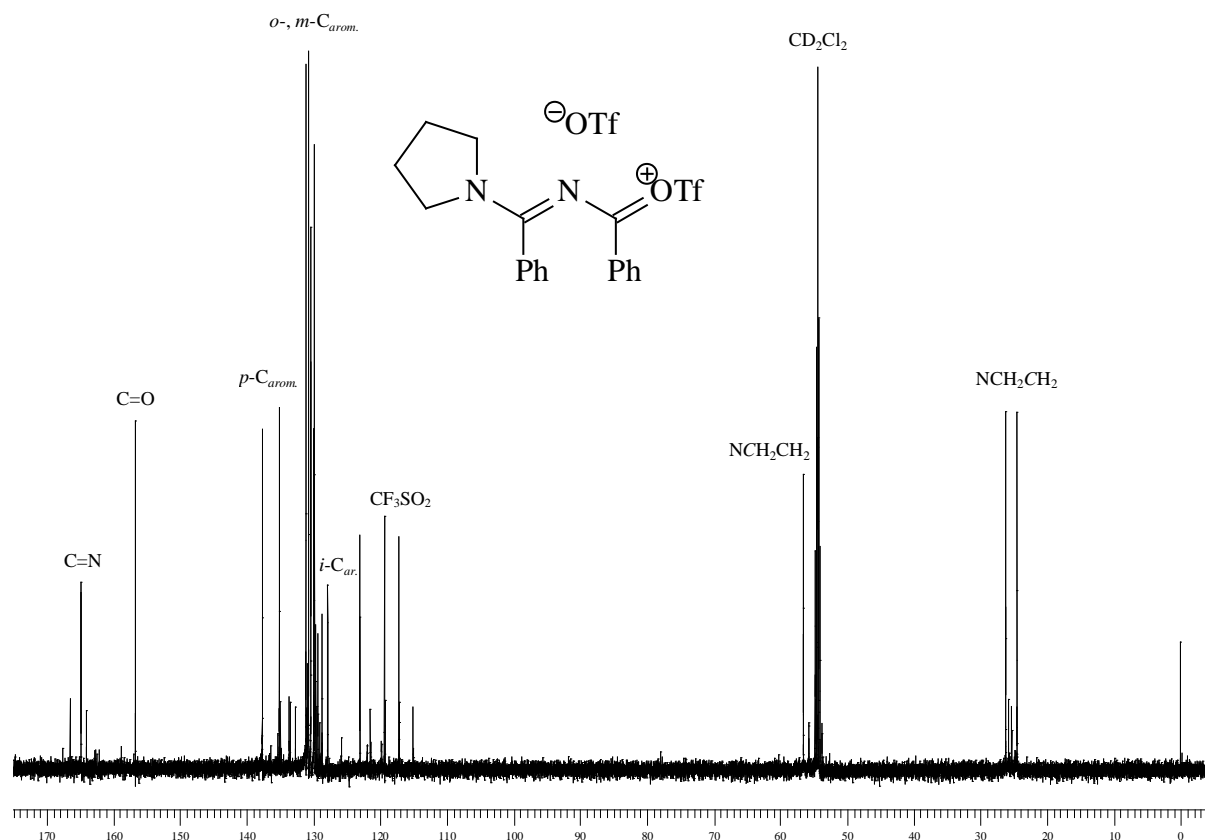


Abbildung 27: ^{13}C NMR-Spektrum von **146**

Außerdem wurden die chemischen Verschiebungen mit B3LYP/6-31G* und der GIAO-Methode^[67] berechnet (Tabelle 32). Im wesentlichen werden die Werte gut wiedergegeben. Obwohl sie teilweise um einige ppm von den experimentellen Werten abweichen, sind die oben beschriebenen Tendenzen gut zu erkennen. Der Tausch der C=N- und C=O-Verschiebungen im Vergleich zu **137a** wird eindeutig bestätigt.

Tabelle 32: Ausgewählte experimentelle und berechnete (B3LYP/6-31G*) ^{13}C NMR-Verschiebungen von **146** in ppm

	NCH ₂ CH ₂	NCH ₂	CF ₃	<i>i</i> -C	<i>p</i> -C	C=O	C=N
Exp.	23.9, 25.6	54.1, 55.9	117.7	122.4, 127.3	134.5, 137.1	156.1	164.2
B3LYP/ 6-31G*	25.5, 27.4	52.0, 56.2	123.5	119.2, 121.8	132.4, 134.1	147.9	163.1

D.2.6.2 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Arylsubstituenten

N-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) wurde mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktiviert und mit verschiedenen Aminen **138** umgesetzt. **136a** wurde durch Kristallisation des Rohproduktes gereinigt und als farbloses Hydrotrifluormethansulfonat in einer Ausbeute von 54% erhalten. **136b** und **136c** wurden durch Säulenchromatographie gereinigt und in der unprotonierten Form in Ausbeuten von etwa 50% isoliert.

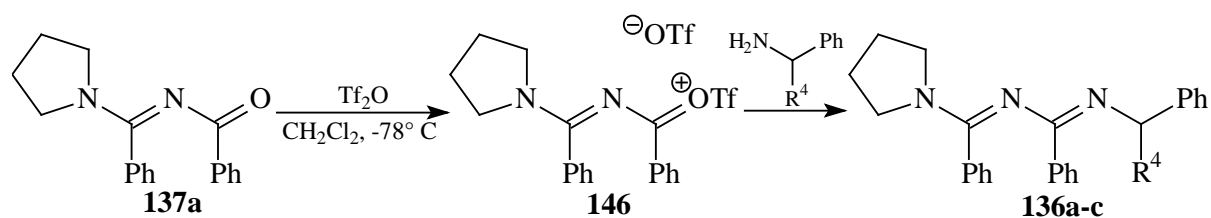


Tabelle 33: Darstellung von 2,4-Diazapenta-1,3-dienen mit Arylsubstituenten

	R ⁴	Smp.	Ausbeute
136a^a	Me	194° C	54%
136b	H	–	47%
136c	Ph	137° C	50%

^a Hydrotrifluormethansulfonat

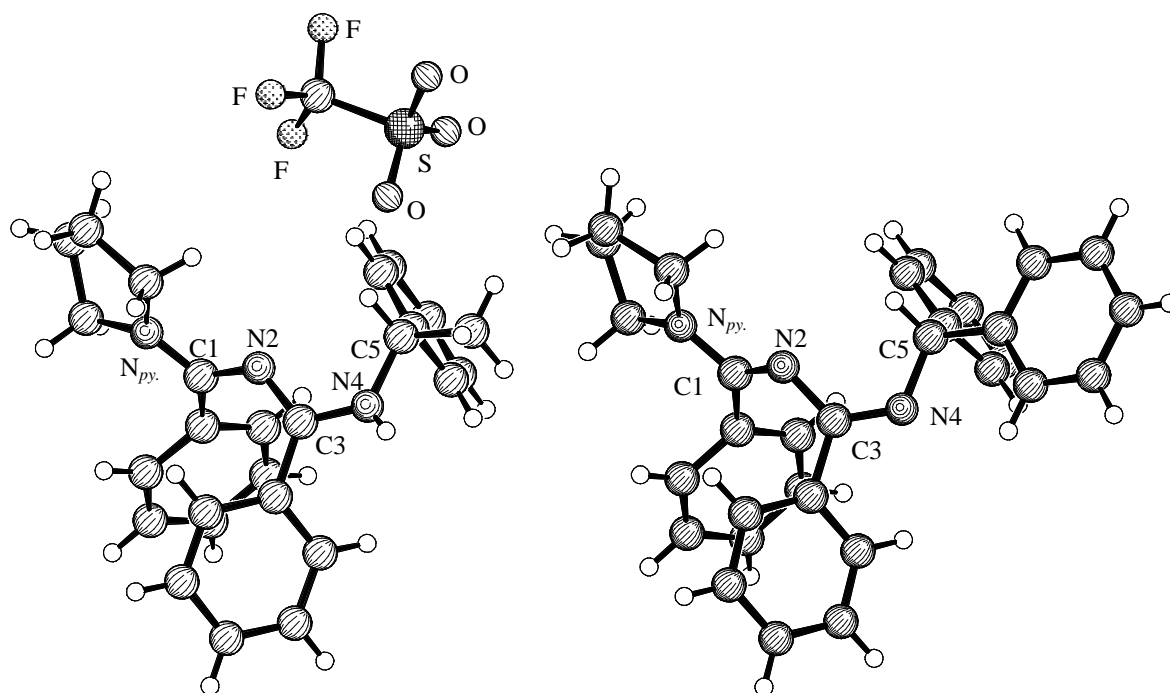


Abbildung 28: Kristallstrukturen von **136a** (links) und **136c** (rechts)

Die Kristallstrukturen (Abbildung 28) der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a** und **136c** sind ähnlich (vgl. Abbildung 29), obwohl es sich bei **136a** um eine protonierte Verbindung mit Gegenion handelt. Allerdings wird beim Vergleich (Tabelle 34) der Bindungslängen deutlich, daß **136a** als Kation mit delokalisierte Ladung vorliegt. Während bei **136c** kurze Iminbindungen zwischen C1 und N2 sowie zwischen C3 und N4 und längere Bindungen zwischen N_{py.} und C1 sowie zwischen N2 und C3 vorliegen, ist es bei **136a** genau umgekehrt. Die Pyrrolidingruppe nimmt an der Delokalisierung der Ladung teil und es ergeben sich verkürzte Bindungen zwischen N_{py.} und C1 sowie zwischen N2 und C3. Weder **136a** noch **136c** weisen eine planare Anordnung der Polyenylkette auf. Die Diederwinkel entlang der Kette betragen bei **136a** $\Phi(\text{N}_{py.}\text{-C1-N2-C3}) = 146.3^\circ$ sowie $\Phi(\text{C1-N2-C3-N4}) = 156.2^\circ$ und bei **136c** $\Phi(\text{N}_{py.}\text{-C1-N2-C3}) = 170.4^\circ$ sowie $\Phi(\text{C1-N2-C3-N4}) = 132.9^\circ$.

Tabelle 34: Bindungslängen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a** und **136c** in Å

	N _{py.} -C1	C1-N2	N2-C3	C3-N4	N4-C5
136a	1.311	1.348	1.322	1.327	1.467
136c	1.346	1.303	1.393	1.287	1.462

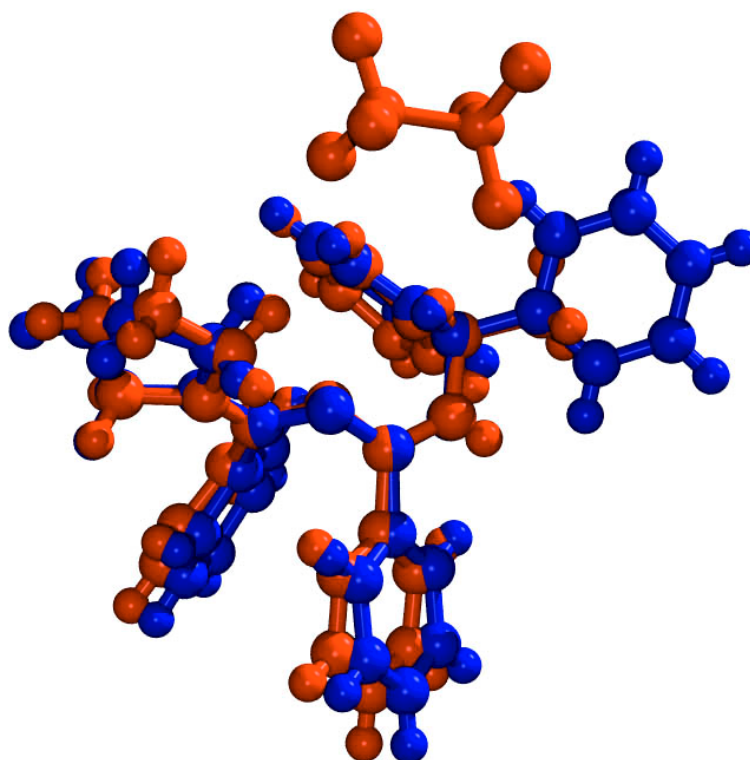


Abbildung 29: Vergleich der Kristallstrukturen von **136a** (rot) und **136c** (blau)

D.2.6.3 Spektroskopie der arylsubstituierten 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a-c**

Im IR-Spektrum erhält man charakteristische Banden für die C=N-Valenzschwingung zwischen 1580 und 1620 cm^{-1} . Zudem ist für **136a** bei 3258 cm^{-1} die N–H-Valenzschwingung zu beobachten. Die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen liegen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum liegt die chemische Verschiebung der CH- bzw. CH_2 -Gruppe substituentenabhängig zwischen 5.40 und 6.16 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen liegen zwischen 6.6 und 8.1 ppm und damit im typischen Bereich. Desweiteren ist im ^1H NMR-Spektrum von **136a** das NH-Proton bei 8.30 ppm zu sehen. Im ^{13}C NMR-Spektrum sind die Signale der C=N-Kohlenstoffatome zwischen 158 und 168 ppm zu erkennen, wobei die Signale für **136a** aufgrund der positiven Ladung leicht tieffeldverschoben sind. Die chemische Verschiebungen der CH- bzw. CH_2 -Gruppen liegen substituentenabhängig zwischen 50.4 und 65.4 ppm.

Tabelle 35: Ausgewählte IR-Banden, ^1H und ^{13}C NMR-Verschiebungen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a-c**

	$\tilde{\nu}$ (NH)	$\tilde{\nu}$ (C=N)	^1H δ (NH)	^1H δ (R^4CH)	^{13}H δ (R^4CH)	^{13}C δ (C=N)
	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
136a	3258	1584	8.30	5.40	55.0	168.1, 168.5
136b	–	1622	–	4.62	50.4	162.0, 166.2
136c	–	1610, 1584	–	6.16	65.4	158.1, 162.2

D.2.6.4 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit elektronenziehenden Gruppen

D.2.6.4.1 Darstellung

Die *N*-Acylamide **137** wurden mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktiviert und mit verschiedenen Ammoniumsalzen **143** umgesetzt, die elektronenziehende Gruppen tragen. Dabei wurden als elektronenziehende Substituenten Trifluormethyl-, Ester- und Fluorenyl-Gruppen gewählt. Dabei konnten teilweise die 2,4-Diazapenta-1,3-diene und in anderen Fällen die durch Cyclisierung entstandenen Imidazole isoliert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefaßt.

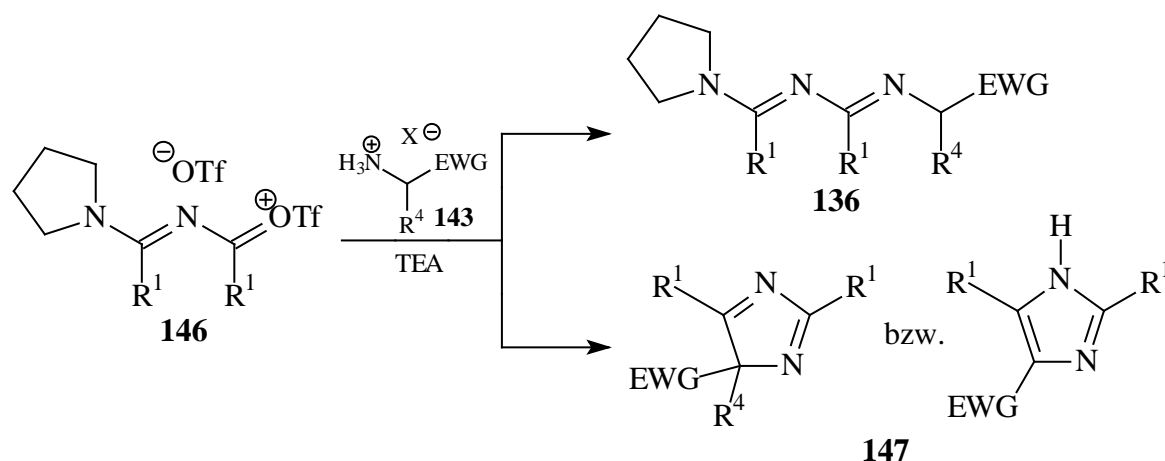
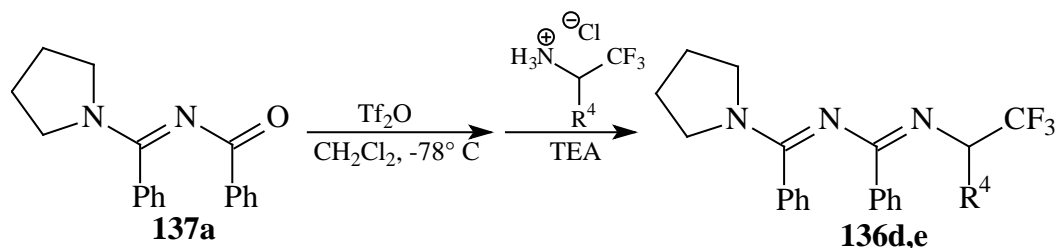


Tabelle 36: Umsetzung von *N*-Acyamidinen **137**, nach Aktivierung (**146**), mit Ammoniumsalzen mit elektronenziehender Gruppe **143**

	R ¹	R ²	EWG	R ⁴	X	Smp.	Ausbeute
136d	Ph	H	CF ₃	H	Cl	134° C	51%
136e	Ph	H	CF ₃	Ph	Cl	152° C	57%
136f	Ph	H	COOEt	Me	Cl	101° C	45%
136g	Ph	H	COOEt	<i>i</i> Pr	Cl	–	57%
147a	Ph	H	COOEt	H	Cl	168° C	72%
147b	Ph	H	COOEt	Ph	OTs	278° C	43%
147d	Ph	H	COOEt	COOEt	Cl	–	15%
147e	Ph	H	Fluorenyl		Cl	187° C	41%
147f	Tol	H	Fluorenyl		Cl	223° C	80%
147g	C ₆ H ₄ OMe	H	Fluorenyl		Cl	191° C	74%

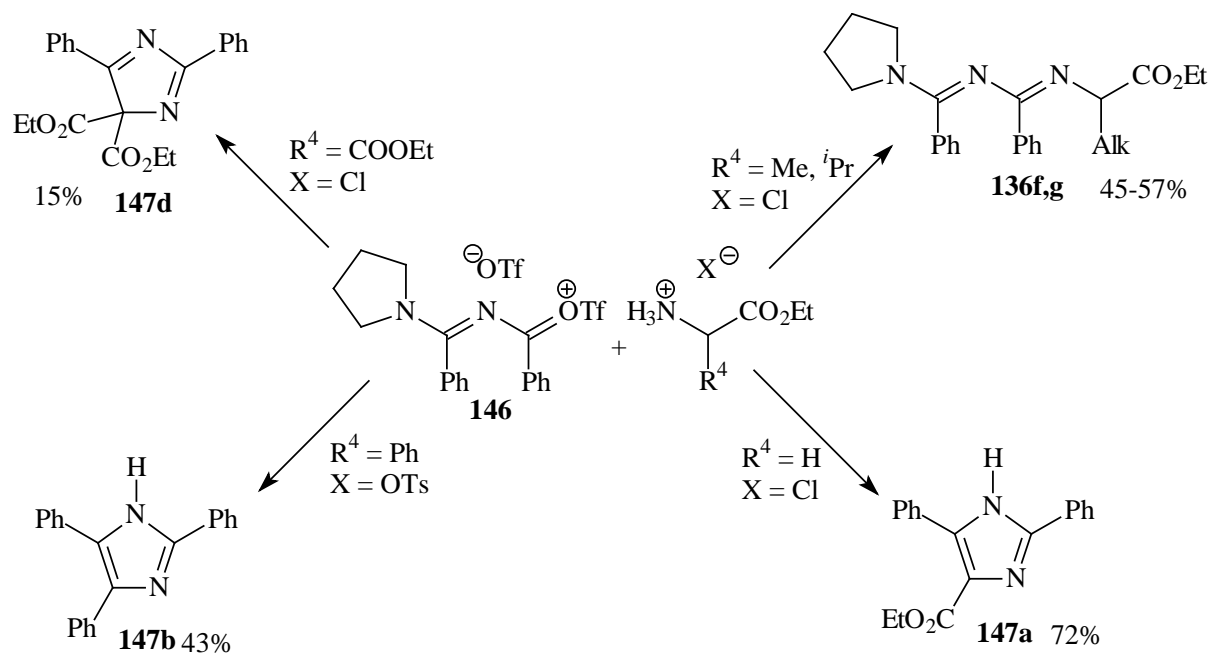
2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Trifluormethylgruppe

N-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) wurde mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktiviert und mit den Ammoniumsalzen **143b** bzw. **143c** zu den 2,4-Diazapentadienen **136d,e** umgesetzt. Diese werden nach säulenchromatographischer Reinigung in Ausbeuten von 51% bzw. 57% erhalten. Außerdem konnte **136d*HOTf** durch Kristallisation des Rohproduktes erhalten und röntgenographisch charakterisiert werden.



2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Estergruppe

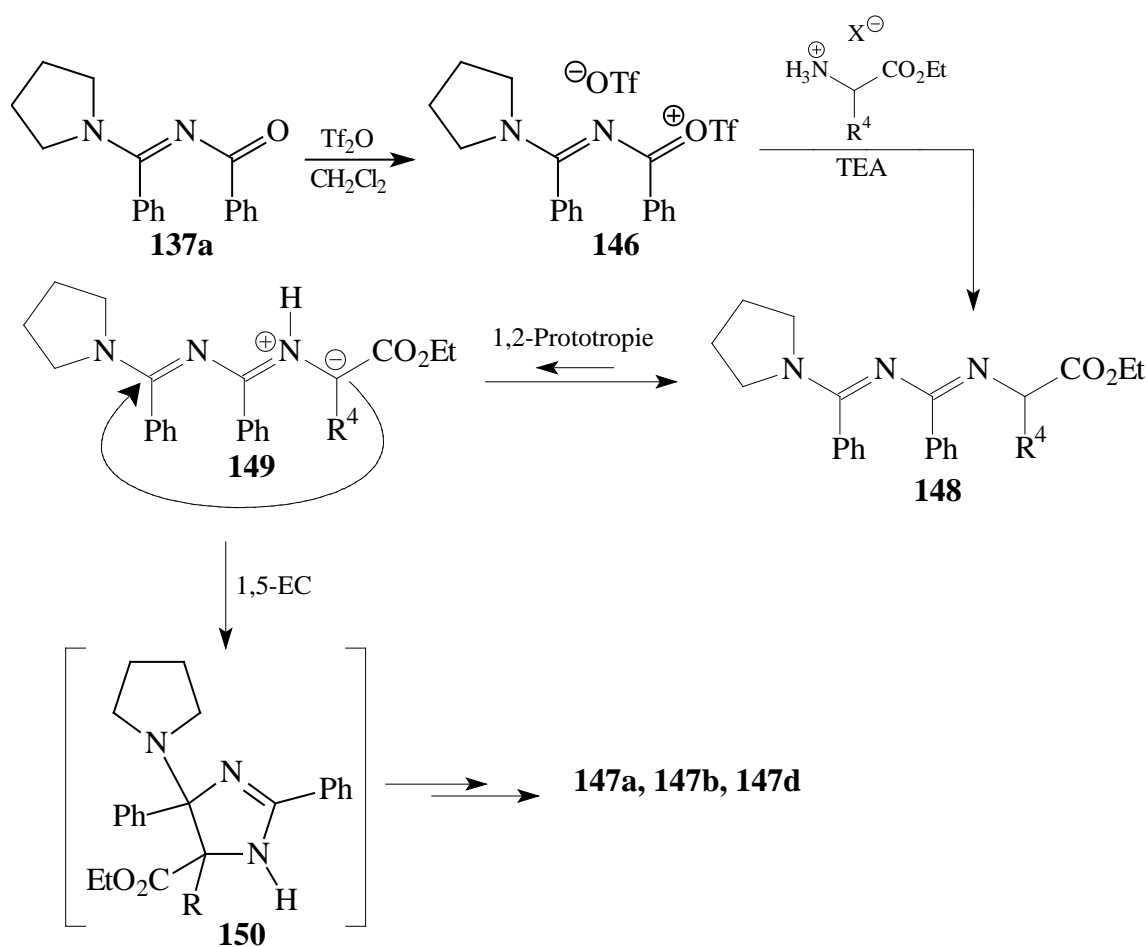
Setzt man **137a** nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit verschiedenen Aminosäureethylestern um, so können nach wäßriger Aufarbeitung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung abhängig vom Substituenten R^4 verschiedene Produkte isoliert werden.



Offenkettige 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136f,g** erhält man nur, wenn alkylsubstituierte Aminosäureethylester eingesetzt werden. Wenn R^4 ein Proton oder ein aromatischer Rest ist, erhält man die aromatischen 1*H*-Imidazole **147a** bzw. **147b**. Wenn zwei Estergruppen vorhanden sind, wird das 4*H*-Imidazol **147d** gebildet. In diesen Fällen fungiert Pyrrolidin als Abgangsgruppe. Für $\text{R}^4 = \text{Ph}$ findet man zudem eine Decarboxylierung, die zu einem günstigen aromatischen Zustand führt.

Nach der Kondensation des *N*-Ayclamidins **137a** mit einem Aminosäureethylesterhydrochlorid zum 2,4-Diazapenta-1,3-dien **148** läßt sich eine 1,2-Prototropie zum 1,5-Dipol **149** formulieren. Dabei wird zum einen die positive Ladung durch die Pyrrolidin-substituierte

2,4-Diazapentadien-Einheit stabilisiert. Wie die beiden protonierten 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a** und **136d***HOTf gezeigt haben, sollte das bei diesen recht basischen Verbindungen gut möglich sein. Zum anderen wird die negative Ladung durch die Estergruppe und den Substituenten R⁴ stabilisiert. Im Falle einer Aryl- oder Estergruppe wird also der 1,5-Dipol **149** gebildet und liefert nach der Cyclisierung die verschiedenen Imidazole. Alkylgruppen sind dagegen nicht in der Lage, die negative Ladung genügend zu stabilisieren, so daß in diesen Fällen die offenkettigen 2,4-Diazapentadiene **136f,g** isoliert werden können.

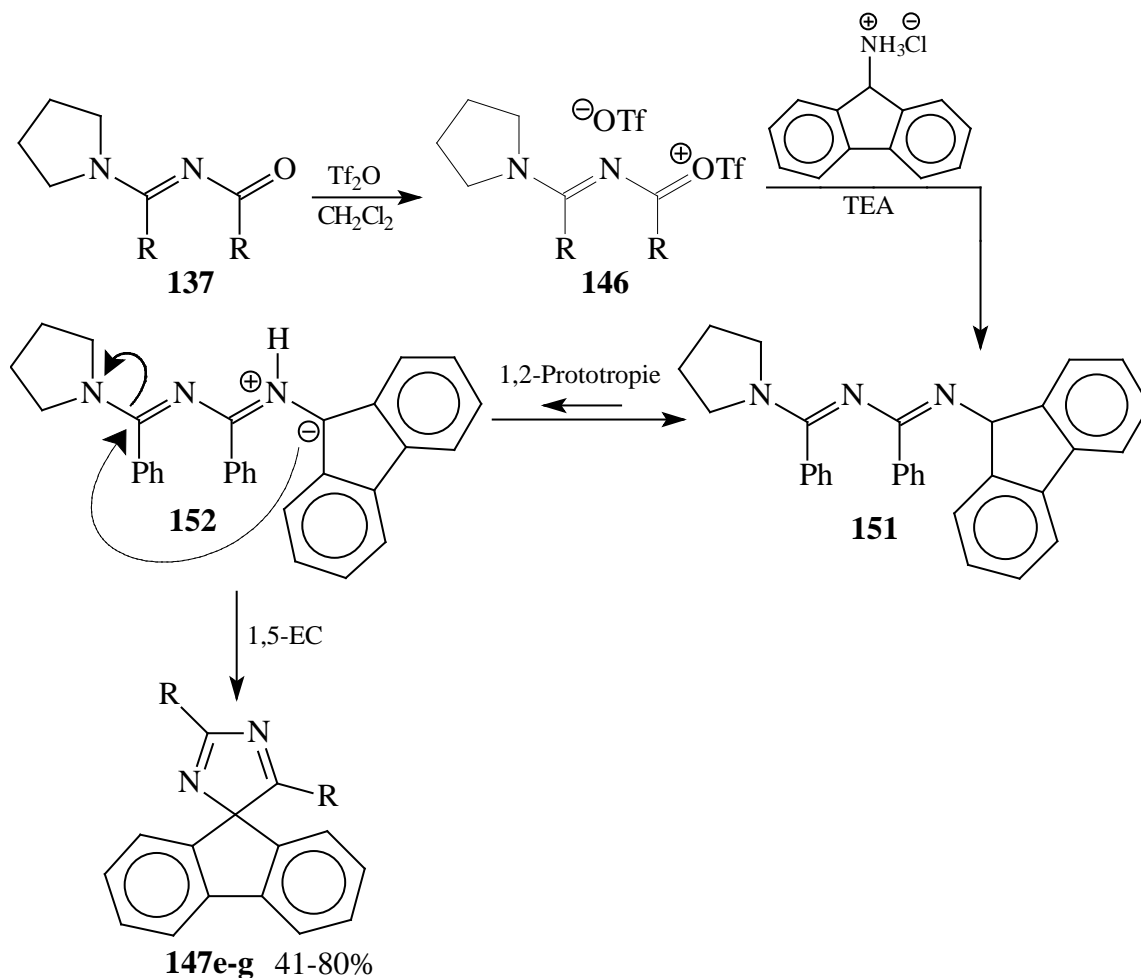


Quantenchemische Berechnungen (vgl. C.2.11) zeigt, daß die Estergruppe zu einer deutlichen Erhöhung der Acidität von 2,4-Diazapentadienen führt. Auch die Trifluormethylgruppe trägt zu einer erhöhten Acidität bei, allerdings in einem geringeren Ausmaß als die Estergruppe. Die steht im Einklang mit der Darstellung der Trifluormethyl-substituierten 2,4-Diazapentadiene **136d,e**, die als offenkettige Produkte isoliert werden konnten.

2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Fluorenylgruppe

Setzt man verschiedene *N*-Acylamidine **137** nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 9-Aminofluorenyl-hydrochlorid um, so erhält man die spiro-4*H*-Imidazole **147e-g**. Diese zeichnen sich wie **147d** und im Gegensatz zu den bereits beschriebenen **147a,b** sowie **131** dadurch aus, daß ihre Cyclisierung nicht durch die Ausbildung aromatischer Pyrrole bzw. Imidazole begünstigt wird. Es werden 4*H*-Imidazole mit fixierter *cis*-1,3-Diazabutadien-Einheit gebildet, die interessante Ausgangssubstanzen für weitere Reaktionen, wie z.B. *Diels-Alder*-Cycloadditionen, darstellen.

Die Fluorenylgruppe ist offensichtlich wie die Estergruppe gut in der Lage, die negative Ladung des durch 1,2-Prototropie gebildeten 1,5-Dipols **152** zu stabilisieren. Anschließend führt die Elektrocyclisierung und die Abspaltung der Abgangsgruppe Pyrrolidin zur Bildung der spiro-4*H*-Imidazole **147e-g**. Dies steht im Einklang mit den quantenchemischen Berechnungen zur Acidität von verschiedenen substituierten 2,4-Diazapentadienen (vgl. C.2.11), wonach sowohl die Fluorenyl- als auch die Estergruppe zu einer deutlichen Erhöhung der Acidität beitragen.



D.2.6.4.2 Strukturen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit 143

Analog zu den Kristallstrukturen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a** und **136c** (Abbildung 28) sind sich auch **136d*HOTf** und **136e** (Abbildung 30) ähnlich. Auch hier wird beim Vergleich der Bindungslängen (Tabelle 37) deutlich, daß **136d*HOTf** als Kation mit delokaliserter Ladung vorliegt. Die Pyrrolidgruppe wird bei der Delokalisierung der Ladung mit einbezogen und es ergeben sich verkürzte Bindungen zwischen $N_{py.}$ und C1 sowie zwischen N2 und C3. **136c** dagegen zeigt kurze Iminbindungen zwischen C1 und N2 sowie zwischen C3 und N4 und längere Bindungen zwischen $N_{py.}$ und C1 wie auch zwischen N2 und C3. Wie **136a** und **136c** weisen auch weder **136d*HOTf** noch **136e** eine planare Anordnung der Polyenylkette auf. Die Diederwinkel entlang der Kette betragen bei **136d*HOTf** $\Phi(N_{py.}-C1-N2-C3) = 139.5^\circ$ sowie $\Phi(C1-N2-C3-N4) = 159.1^\circ$ und bei **136e** $\Phi(N_{py.}-C1-N2-C3) = 167.5^\circ$ sowie $\Phi(C1-N2-C3-N4) = 129.4^\circ$ und sind damit den Diederwinkeln von **136a** und **136c** vergleichbar.

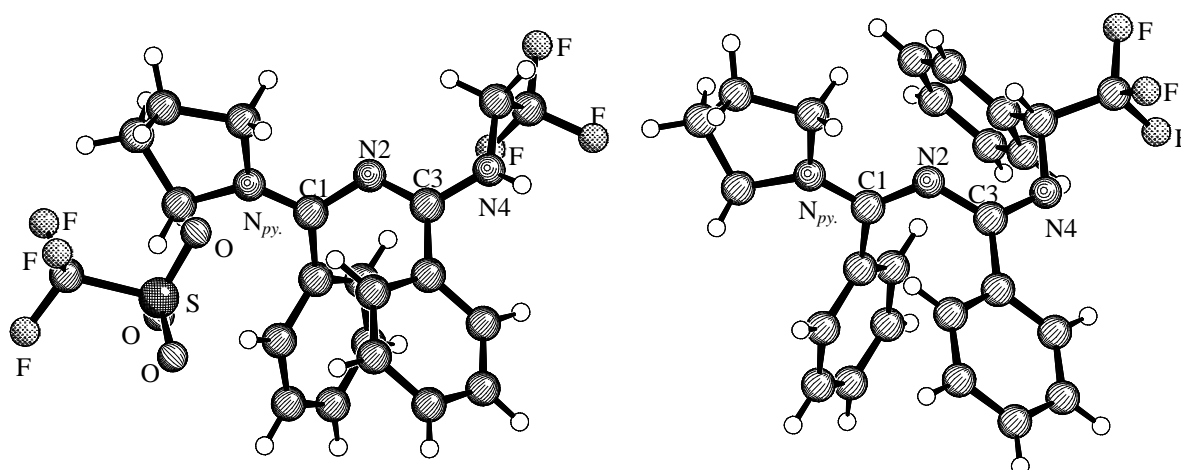


Abbildung 30: Kristallstrukturen von **136d*HOTf** (links) und **136e** (rechts)

Tabelle 37: Bindungslängen der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136d*HOTf** und **136e** in Å

	$N_{py.}-C1$	$C1-N2$	$N2-C3$	$C3-N4$	$N4-C5$
136d*HOTf	1.305	1.350	1.305	1.337	1.444
136e	1.340	1.307	1.383	1.288	1.464
136f	1.351	1.299	1.396	1.277	1.460

Die Festkörperstruktur von **136f** (Abbildung 31) weist ähnliche Bindungsverhältnisse (Tabelle 37) auf wie **136c** und **136e**. Es gibt kurze Iminbindungen zwischen C1 und N2 sowie C3 und N4 und längere Bindungen zwischen N_{py.} und C1 sowie zwischen N2 und C3.

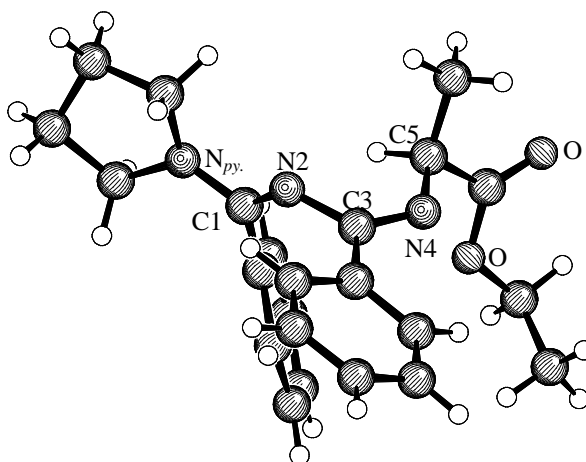


Abbildung 31: Kristallstruktur von **136f**

D.2.6.4.3 Strukturen der 4*H*-Imidazole **147e-g**

Die Kristallstrukturen (Abbildung 32) von **147e-g** zeigen eine senkrechte Anordnung der Imidazol- und der Fluorenyleinheiten. Man erkennt die durch das Imidazolgerüst fixierte *cis*-1,3-Diazabutadieneinheit mit kurzen C=N-Bindungen zwischen C2 und N3 sowie zwischen C5 und N1 im Bereich von 1.276 bis 1.302 Å (vgl. Tabelle 38). Außerdem ist eine etwas kürzere C–N-Bindung zwischen N1 und C2 (1.427-1.432 Å) und eine etwas längere C–N-Bindung zwischen N3 und C4 (1.474-1.487 Å) zu erkennen.

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungslängen der 4*H*-Imidazole **147e-g** in Å

R	N1–C2	C2–N3	N3–C4	C4–C5	C5–N1
Ph	1.432	1.276	1.487	1.524	1.302
Tol	1.432	1.297	1.478	1.524	1.298
C ₆ H ₄ OMe	1.427	1.286	1.474	1.525	1.293

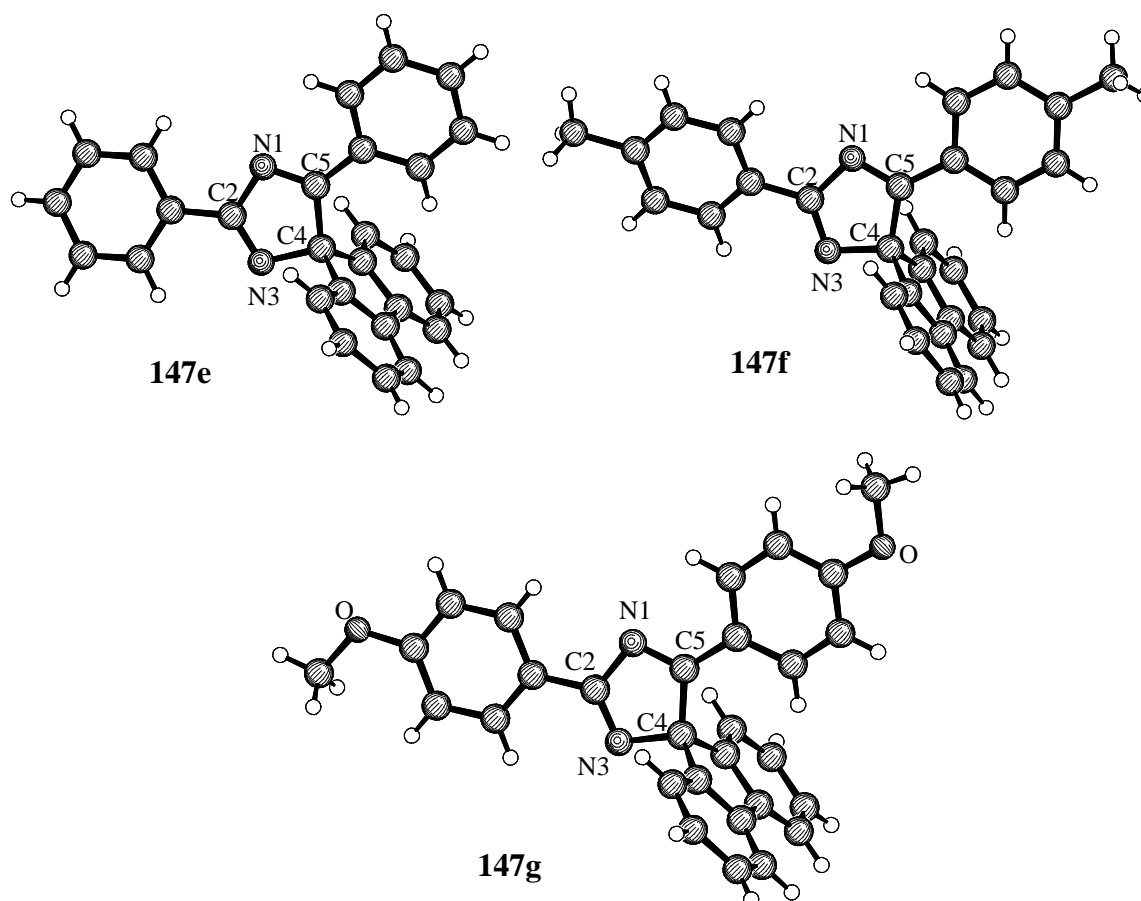


Abbildung 32: Kristallstrukturen der 4*H*-Imidazole 147e-g

D.2.6.4.4 Spektroskopie der 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit elektronenziehenden Gruppen

2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Trifluormethylgruppe 136d,e

Im IR-Spektrum sind die C=N-Valenzschwingung zwischen 1602 und 1616 cm^{-1} und die C-F-Valenzschwingungen zwischen 1250 und 1288 cm^{-1} als charakteristische Banden zu sehen. Außerdem liegen die aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum erhält man Quartetts bei 3.82 bzw. 5.49 ppm für die CH_2 - bzw. die CH-Gruppe in Nachbarschaft zur CF_3 -Gruppe mit H-F-Kopplungskonstanten von 10.2 bzw. 8.3 Hz . Die Signale der aromatischen Protonen liegen zwischen 6.3 und 7.6 ppm . Im ^{13}C NMR-Spektrum sind jeweils Quartetts bei 51.8 ppm (CH_2 -Gruppe) bzw. 64.3 ppm (CH-Gruppe) mit $^2J(\text{C},\text{F})$ -Kopplungskonstanten von ca. 30 Hz sowie für die CF_3 -Gruppe bei ca. 117 ppm mit $^1J(\text{C},\text{F})$ -Kopplungskonstanten von ca. 337 Hz

zu sehen. Im ^{19}F NMR-Spektrum erhält man für **136d** ein Triplett bei -71.3 ppm mit einer mit F–H-Kopplungskonstanten von 9.5 Hz und für **136e** ein Dublett bei -74.1 ppm mit einer mit F–H-Kopplungskonstanten von ebenfalls 9.5 Hz.

2,4-Diazapenta-1,3-diene mit Estergruppe 136f,g

Die offenkettigen 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136f,g** zeigen im IR-Spektrum charakteristische Absorptionen der C=O-Valenzschwingung bei ca. 1730 cm^{-1} sowie der C=N-Valenzschwingung bei ca. 1530 bis 1600 cm^{-1} . Außerdem sind die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingungen um 1500 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum wird das Proton in α -Stellung zur Estergruppe als Quartett bei 4.54 ppm bzw. als Dublett bei 4.06 ppm ($^3J = 7.6\text{ Hz}$) detektiert. Die Signale der Estergruppe sind mit Kopplungskonstanten von 7.2 Hz bei 1.28 und 4.18 ppm, die Signale der aromatischen Protonen zwischen 6.9 und 7.5 ppm zu sehen. Im ^{13}C NMR-Spektrum erkennt man die CH-Gruppe bei 57.2 bzw. 59.8 ppm. Die Estergruppe ergibt Signale bei ca. 14 ppm und bei ca. 60 ppm.

D.2.6.4.5 Spektroskopie der Imidazole

Imidazole mit Estergruppe 147a,b,d

Die 1H-Imidazole **147a,b** zeigen im IR-Spektrum bei 1580 bis 1600 cm^{-1} Banden der C=N-Valenzschwingung. Zusätzlich ist für **147a** die C=O-Valenzschwingung bei 1713 cm^{-1} zu messen. Die aromatischen C–H-Valenzschwingungen sind im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingungen um 1500 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Protonen zwischen 7.2 und 8.2 ppm auch die charakteristischen Signale der NH-Protonen bei 13.08 ppm (**147a**) bzw. 12.73 ppm (**147b**) zu sehen. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen bzw. Imidazol-Kohlenstoffatome zwischen 125 und 137 ppm, und die NCN-Kohlenstoffatome sind bei ca. 145 ppm zu erkennen.

Im IR-Spektrum (Abbildung 33) des 4*H*-Imidazols **147d** sind bei 1738 cm^{-1} die sehr starke C=O-Valenzschwingung und bei 1566 sowie 1605 cm^{-1} die C=N-Valenzschwingung zu sehen. Die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen liegen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 34) sind die Signale der Estergruppen als Tripletts bei 1.19 ppm und als Quartett bei 4.23 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 7.2 Hz und die Signale der aromatischen Protonen zwischen 7.4 und 8.5 ppm zu beobachten. Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abbildung 35) erkennt man die für das 4*H*-Imidazol-Gerüst typischen Signale bei 95.3 , 177.9 und 187.8 ppm . Außerdem erkennt man die Signale der Estergruppen bei 13.7 , 63.0 und 164.1 ppm sowie die der aromatischen Kohlenstoffatome zwischen 128.4 und 132.9 ppm .

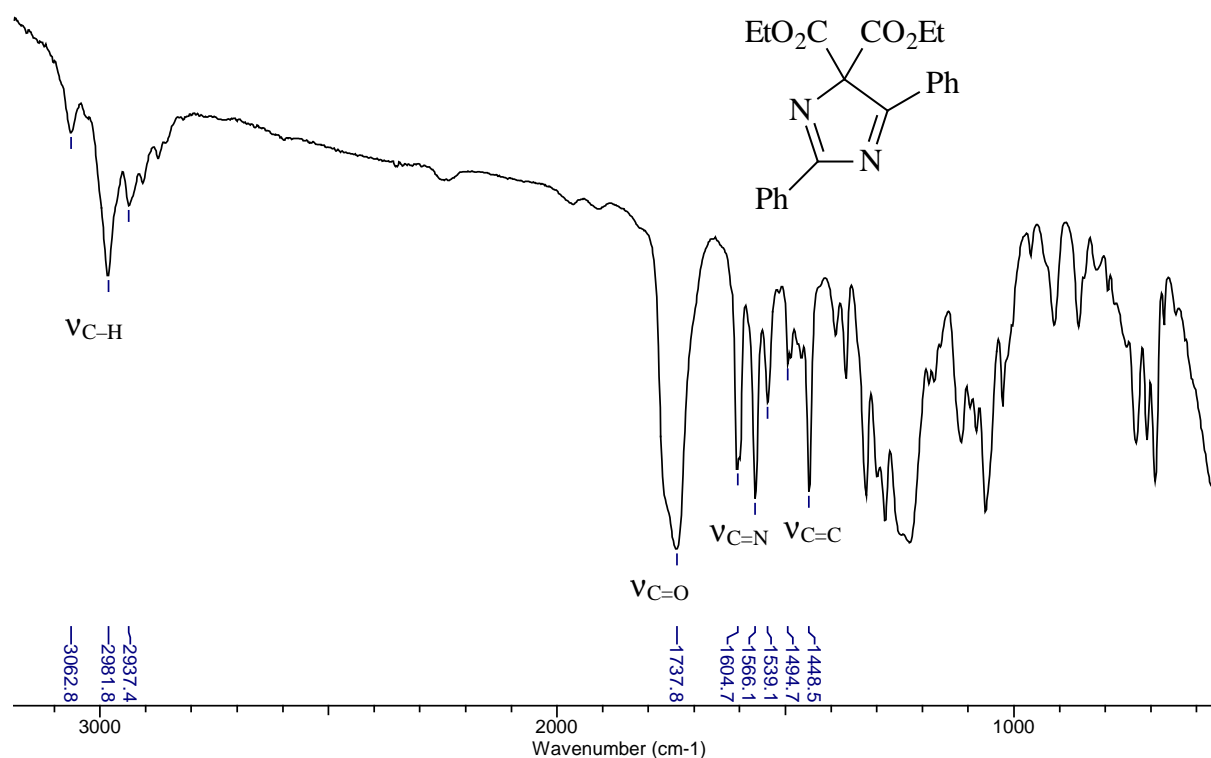
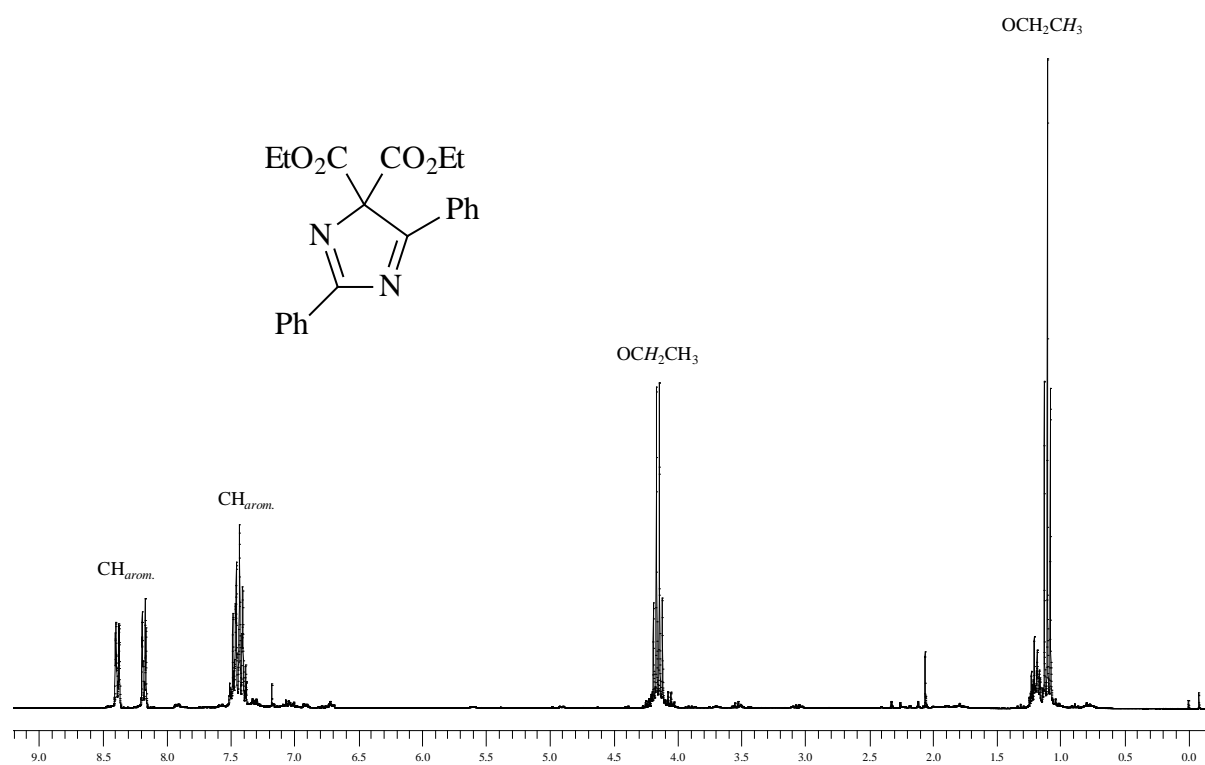
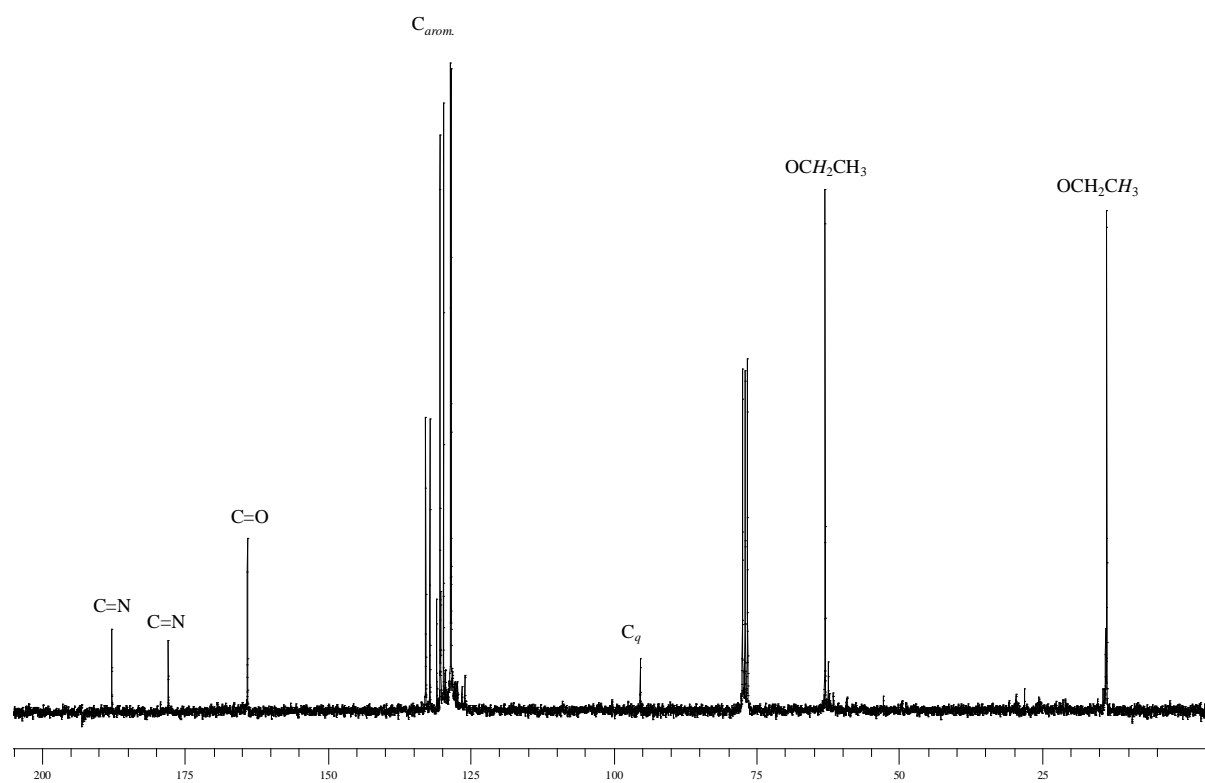


Abbildung 33: IR-Spektrum von **147d**

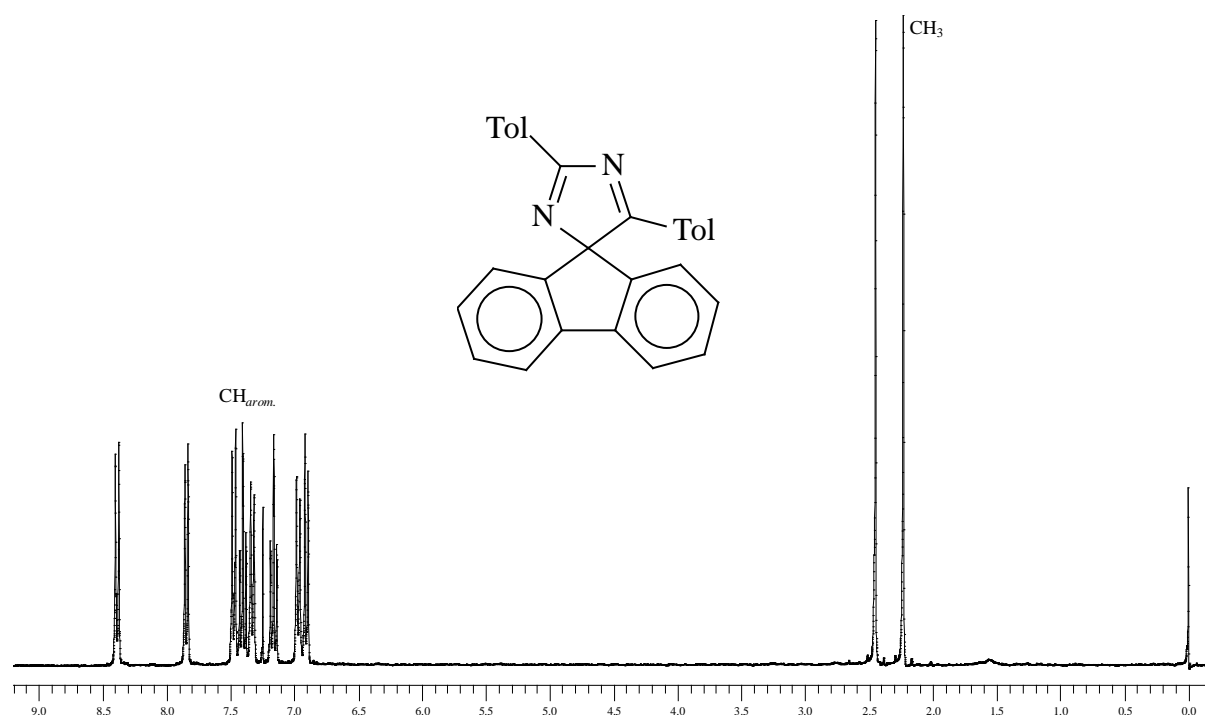
Abbildung 34: ¹H NMR-Spektrum von 147dAbbildung 35: ¹³C NMR-Spektrum von 147d

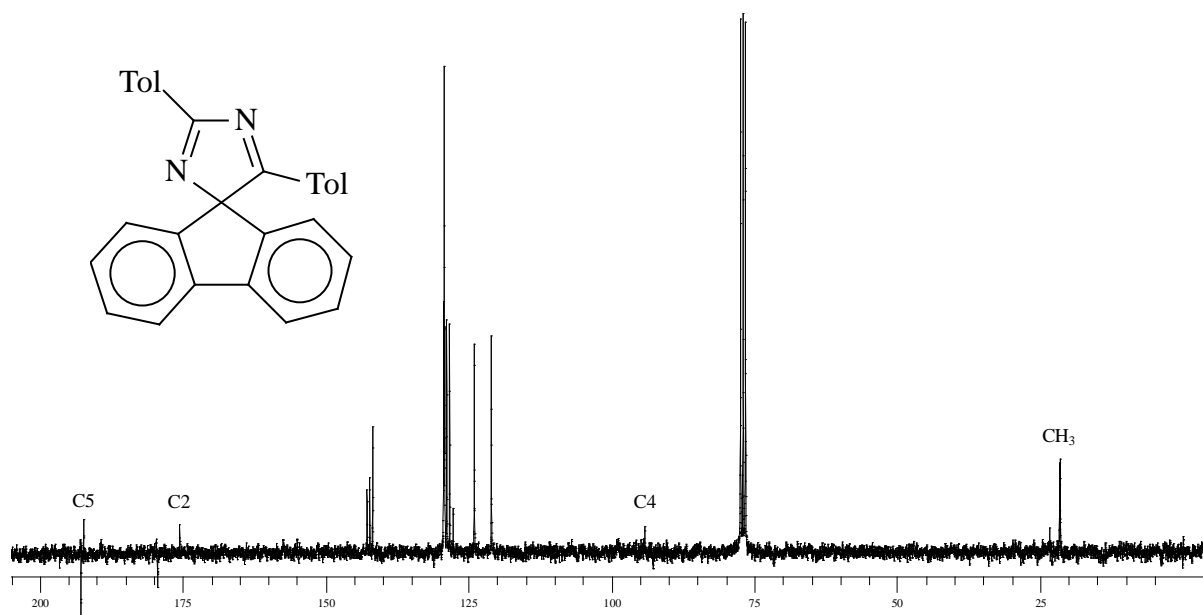
4H-Imidazole mit Fluorenylgruppe 147e-g

Die 4H-Imidazole **147e-g** zeigen jeweils drei charakteristische IR-Banden der C=N-Valenzschwingung zwischen 1550 und 1610 cm^{-1} (Tabelle 39). Außerdem sind die aromatischen C-H-Valenzschwingungen oberhalb von 3000 cm^{-1} sowie die C=C-Valenzschwingungen bei etwa 1500 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 36) sind die aromatischen Protonen zwischen 6.9 und 8.5 ppm zu sehen. Im ^{13}C NMR-Spektrum (Abbildung 37) liegt das Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei ca. 94 ppm, und die beiden C=N-Signale liegen bei ca. 175 ppm sowie bei ca. 192 ppm. Die übrigen Signale finden sich im für aromatische Kohlenstoffatome typischen Bereich von 120 bis 140 ppm.

Tabelle 39: Ausgewählte IR-Banden und ^{13}C NMR-Verschiebungen der 4H-Imidazole **147e-g**

	$\bar{\nu}$ (C=N) [cm^{-1}]	^{13}C δ (C2) [ppm]	^{13}C δ (C4) [ppm]	^{13}C δ (C5) [ppm]
147e	1605, 1595, 1562	175.5	94.4	192.7
147e	1610, 1593, 1558	175.6	94.1	192.3
147g	1607, 1595, 1564	175.2	93.7	191.4

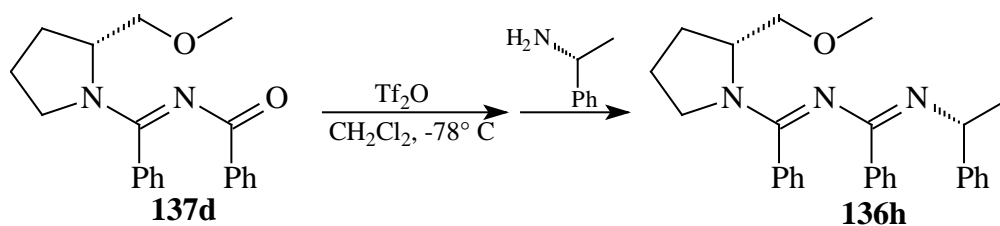
**Abbildung 36:** ^1H NMR-Spektrum von **147f**

Abbildung 37: ^{13}C NMR-Spektrum von **147f**

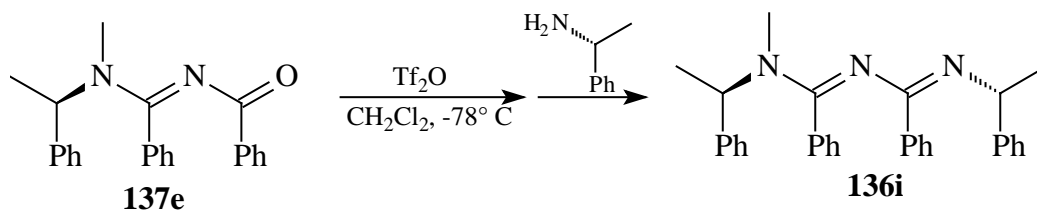
D.2.6.5 2,4-Diazapenta-1,3-diene mit chiralen Auxiliaren

D.2.6.5.1 Darstellung der chiralen 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136h,i**

Das chirale *N*-Acylamidin **137d** wird nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid bei -78°C in Dichlormethan mit (*R*)-1-Phenylethylamin zum chiralen 2,4-Diazapentadien **136h** umgesetzt. **136h** wird nach säulenchromatographischer Reinigung als farbloses Öl in 14% Ausbeute erhalten. Die niedrige Ausbeute lässt sich möglicherweise durch eine konkurrierende Aktivierung am Sauerstoffatom der Etherfunktion erklären.



Analog wird das chirale 2,4-Diazapentadien **136i** durch Aktivierung von **137e** und Umsetzung mit (*R*)-1-Phenylethylamin dargestellt. Nach säulenchromatographischer Reinigung wird **136i** in 61% Ausbeute als farbloses Öl erhalten.



D.2.6.5.2 Spektroskopie der chiralen 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136h,i**

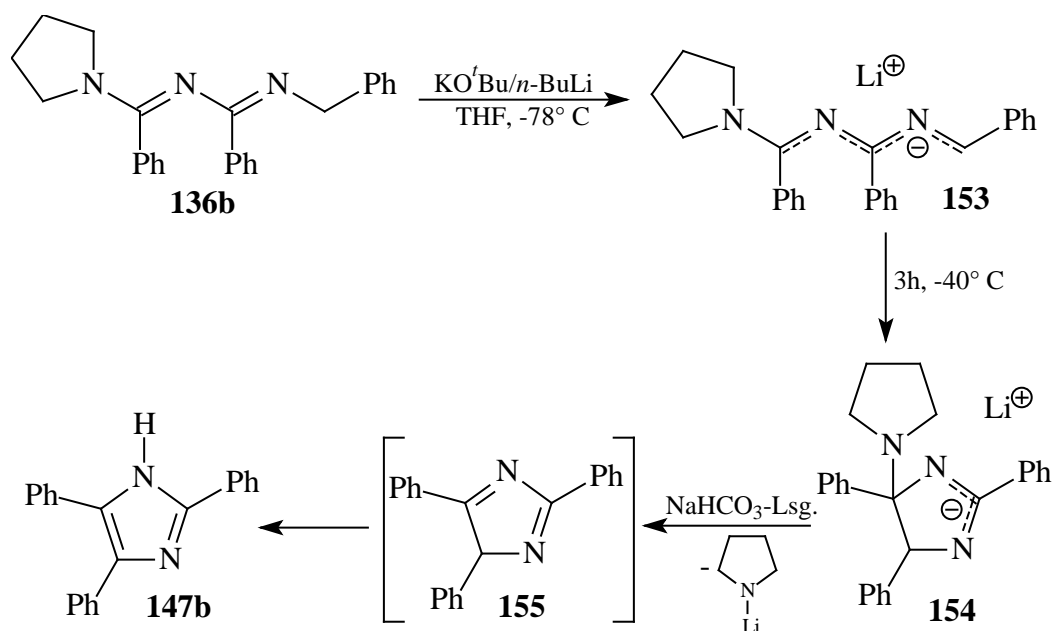
136h zeigt im IR-Spektrum charakteristische C=N-Banden bei 1609, 1591 und 1574 cm^{-1} . Außerdem sind aromatische und aliphatische C–H-Valenzschwingungen um 3000 cm^{-1} und C=C-Valenzschwingungen bei 1493 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum erhält man ein Dublett bei 1.33 ppm der CH_3 -Gruppe und ein Quartett bei 4.92 ppm der CH-Gruppe mit Kopplungskonstanten von jeweils 5.0 Hz. Außerdem sind die Signale der aromatischen Protonen im typischen Bereich von 6.8 bis 7.4 ppm und die Signale des RMP-Restes zwischen 1.7 und 3.7 ppm zu erkennen. Im ^{13}C NMR-Spektrum sind die charakteristischen C=N-Signale bei 158.1 und 161.7 ppm zu messen.

Für **136i** erkennt man im IR-Spektrum die C=N-Valenzschwingung bei 1601 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingungen bei 1493 cm^{-1} . Die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen liegen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum erhält man für die CH_3 -Gruppen Dubletts bei 1.40 und 1.52 ppm mit Kopplungskonstanten von 6.7 und 6.0 Hz sowie ein Singulett bei 2.61 ppm. Für die CH-Gruppen erhält man ein Quartett bei 4.95 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 6.7 Hz sowie ein stark verbreitertes Signal bei 6.36 ppm. Im ^{13}C NMR-Spektrum sind die charakteristischen C=N-Signale bei 160.4 und 161.9 ppm zu erkennen.

D.2.7 Umsetzung von 2,4-Diazapenta-1,3-dienen mit starken Basen

D.2.7.1 Elektrocyclisierung von **136b** zu **147b**

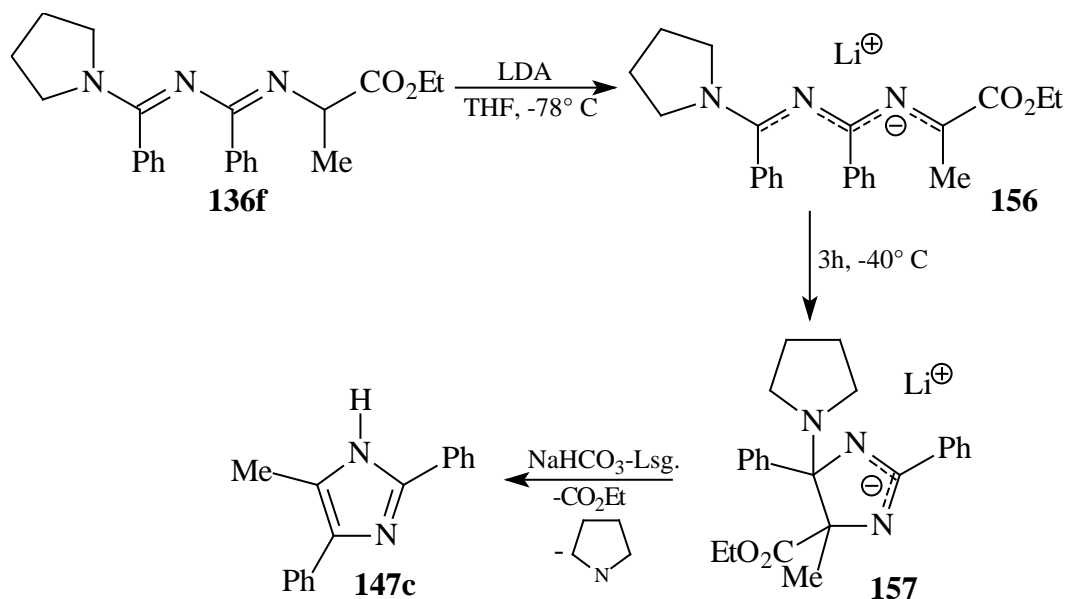
Deprotoniert man das 2,4-Diazapenta-1,3-dien **136b** bei tiefen Temperaturen mit $\text{KO}^t\text{Bu}/n\text{-BuLi}$ (1:1), so lässt sich nach wässriger Aufarbeitung das Imidazol **147b** in 42% Ausbeute als farbloser Feststoff isolieren. Dabei entsteht zunächst die tiefviolett gefärbte 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung **153**, die schon nach kurzer Zeit zu **154** cyclisiert. Durch Eliminierung von Lithiumpyrrolidid wird zunächst das 4*H*-Imidazol **155** gebildet, welches schließlich zum aromatischen 2,4,5-Triphenyl-1*H*-imidazol (**147b**) isomerisiert.



D.2.7.2 Elektrocyclisierung von **136f** zu **147c**

Setzt man **136f** bei tiefen Temperaturen mit LDA in THF um, so entsteht zunächst die tiefviolett gefärbte 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung **156**, welche innerhalb kurzer Zeit zur Dihydroimidazolyl-Lithium-Verbindung **157** cyclisiert. Um eine vollständige Cyclisierung zu gewährleisten, wird drei Stunden bei -40°C gerührt. Nach Umsetzung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Reinigung durch Säulenchromatographie kann das Imidazol **147c** in 63% Ausbeute als gelbes Öl isoliert werden. Dabei sind sowohl der Pyrrolidinrest als auch die Estergruppe abgespalten worden, wie dies auch schon bei der

Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid-aktivierten *N*-Acylamidinen mit Phenylglycinethylester-hydrochlorid beobachtet worden ist (D.2.6.4.1).



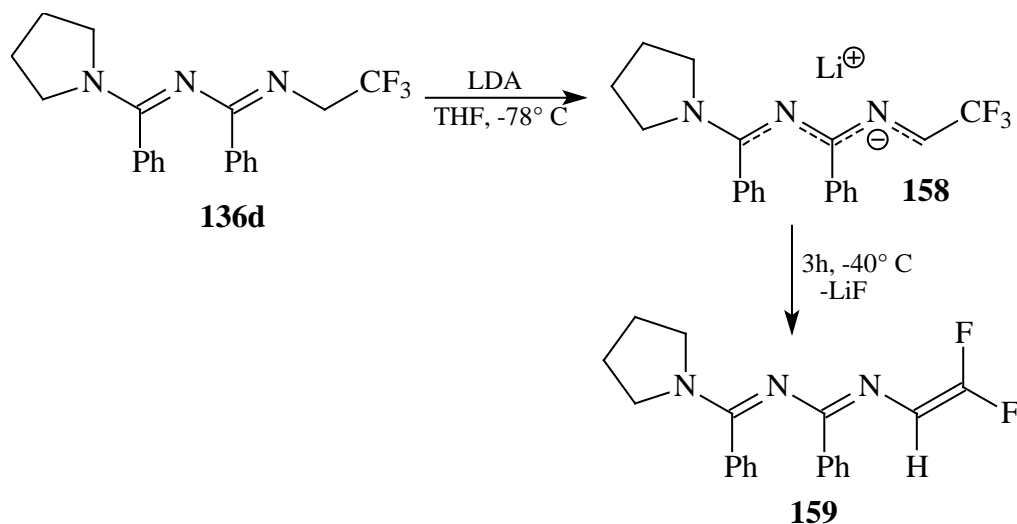
D.2.7.3 Spektroskopie der Imidazole **147b** und **147c**

Die 1*H*-Imidazole **147b,c** zeigen im IR-Spektrum Banden bei 1580 bis 1670 cm^{-1} für die C=N-Valenzschwingung. Die aromatischen C-H-Valenzschwingungen sind im typischen Bereich oberhalb von 3000 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingungen um 1500 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Protonen zwischen 7.2 und 8.1 ppm die charakteristischen Signale der NH-Protonen bei 12.73 ppm (**147b**) bzw. 10.94 ppm (**147c**) zu sehen. Das ^{13}C NMR-Spektrum zeigt die Signale der aromatischen bzw. Imidazol-Kohlenstoffatome im typischen Bereich zwischen 125 und 137 ppm und die Signale der NCN-Kohlenstoffatome bei 145.5 ppm (**147b**) bzw. 155.4 ppm (**147c**).

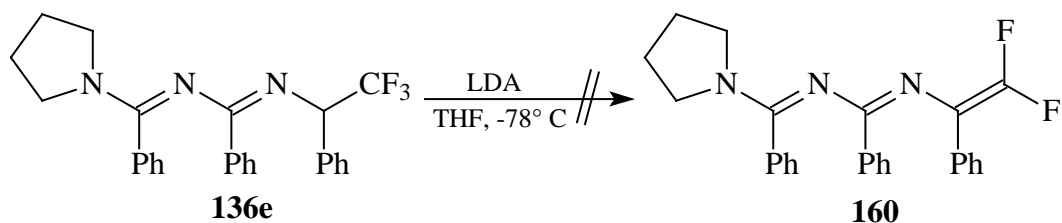
D.2.7.4 Umsetzung von **136d** und **136e** mit LDA

Setzt man das 2,4-Diazapenta-1,3-dien **136d** bei tiefen Temperaturen mit LDA in THF um, so entsteht zunächst die tiefviolett gefärbte 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindung **158**. Nach dreistündigem Rühren bei -40°C , wäßriger Aufarbeitung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Reinigung durch Säulenchromatographie kann das 6,6-Difluor-2,4-diazahexatrien **159** in 69% Ausbeute als farbloser Feststoff isolieren werden.

Triebkraft dieser Reaktion scheint die Bildung von Lithiumfluorid zu sein. Eine ähnliche Fluoridabspaltung beobachten *M. Selva et al.*^[74] auch beim Erhitzen von *N*-2,2,2-Trifluor-ethyl-iminen in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base. Der Einsatz von Neutralbasen sollte aufgrund des fehlenden Alkalimetall-Gegenions eine Fluoridabspaltung verhindern. Allerdings konnte bei der Umsetzung mit Triethylamin oder DBU keine Reaktion beobachtet werden.



Bemerkenswerterweise tritt bei der Umsetzung des sehr ähnlichen 2,4-Diazapenta-1,3-diens **136e** unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit LDA in THF keine Fluoridabspaltung zum 6,6-Difluor-2,4-diazahexatrien **160** auf. Statt dessen konnte ausschließlich das Edukt **136e** zurückgewonnen werden.



D.2.7.5 Spektroskopie von 159

Im IR-Spektrum ergeben die C=N-Valenzschwingungen sehr starke Banden bei 1717 und 1583 cm^{-1} . Die aromatischen und aliphatischen C-H-Valenzschwingungen sind im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} und die C=C-Valenzschwingungen um 1500 cm^{-1} zu erkennen. Im ^1H NMR-Spektrum (Abbildung 38) ist für das olefinische Proton ein Dublett bei 6.38 ppm mit einer *trans*-H-F-Kopplungskonstanten von 19.6 Hz zu sehen. Die Kopplung zum *cis*-

ständigen Fluoratom ist typischerweise nur sehr klein und oft nicht zu sehen. Außerdem erkennt man die aromatischen Protonen im typischen Bereich zwischen 6.9 und 7.7 ppm.

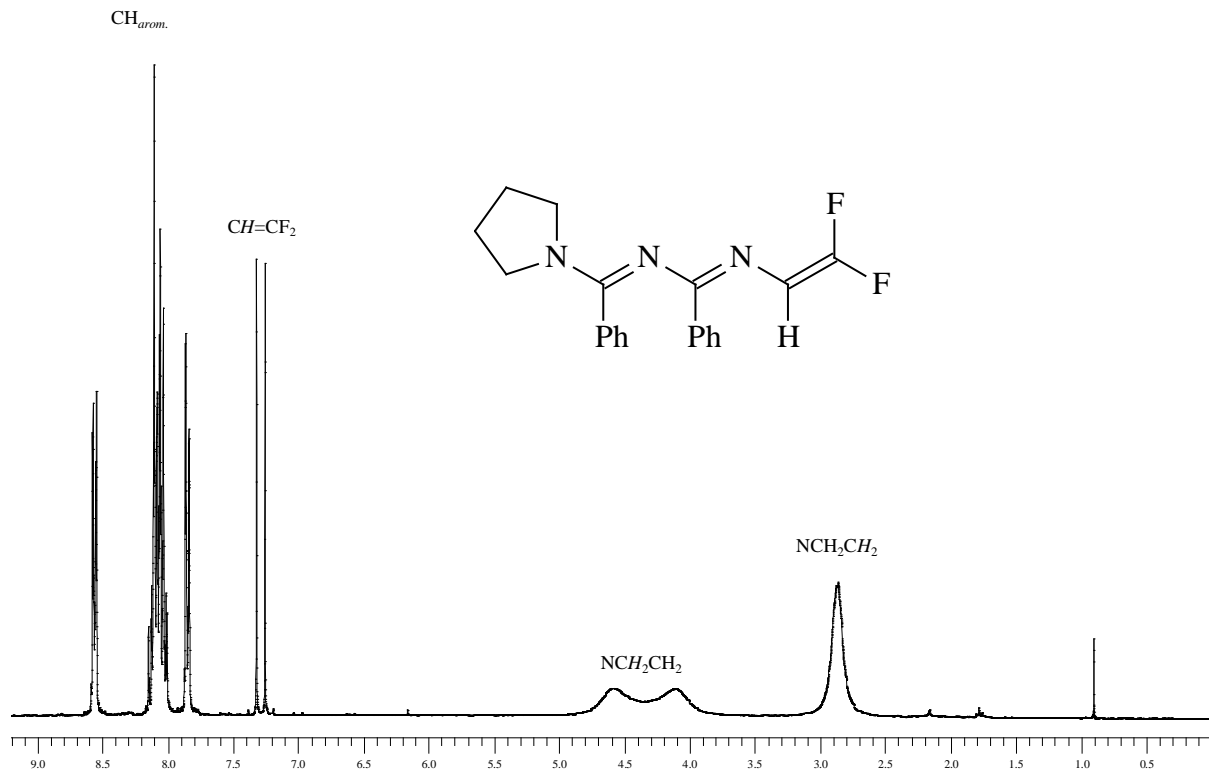


Abbildung 38: ^1H NMR-Spektrum von **159**

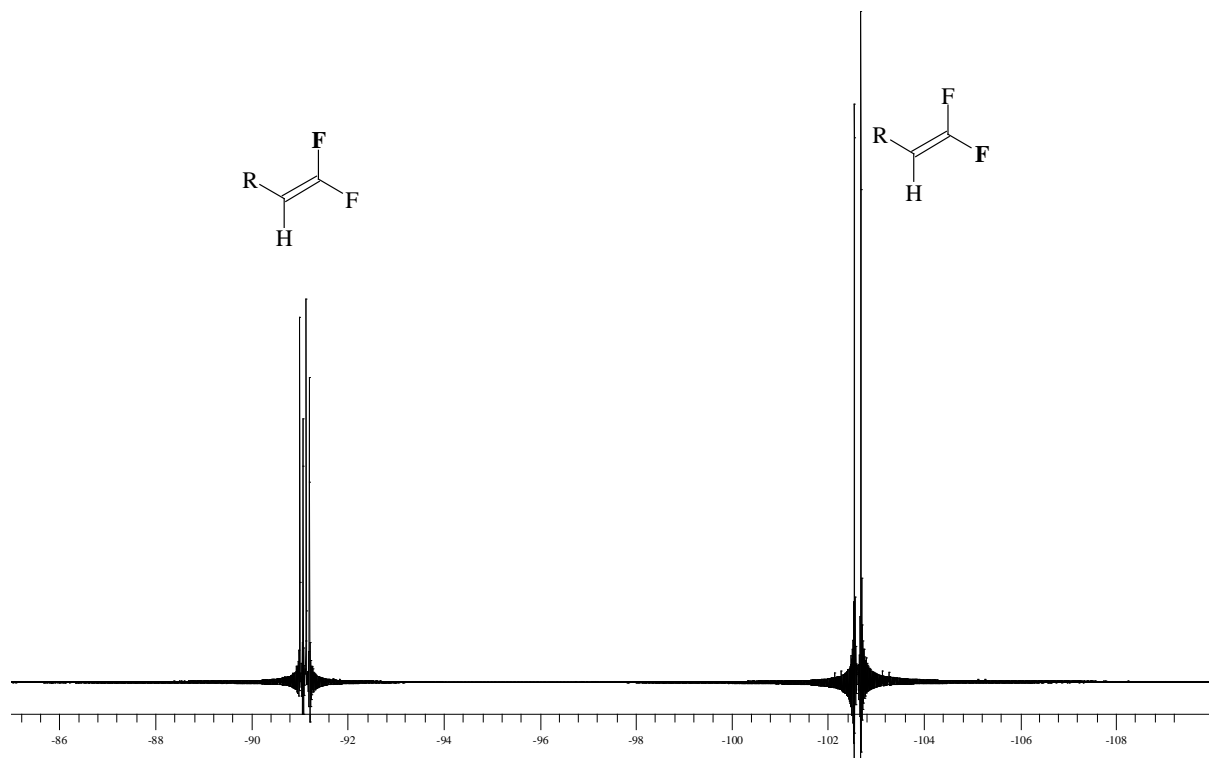


Abbildung 39: ^{19}F NMR-Spektrum von **159**

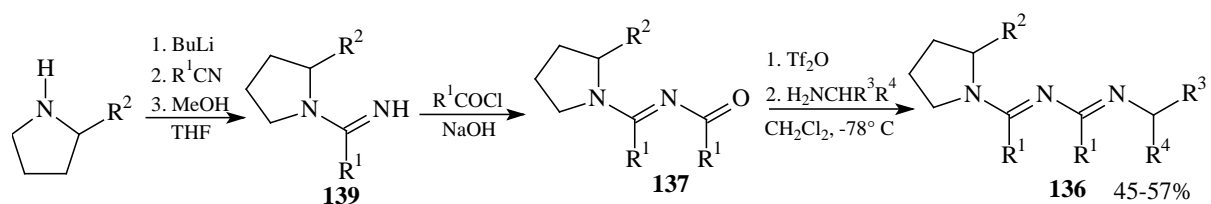
Im ^{13}C NMR-Spektrum erhält man für die Olefinkohlenstoffatome jeweils Dubletts von Dubletts bei 94.2 ppm mit $^2J(\text{C},\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 11.5 bzw. 43.2 Hz sowie bei 157.1 ppm mit $^1J(\text{C},\text{F})$ -Kopplungskonstanten von 279.7 bzw. 300.1 Hz. Außerdem ergeben die C=N-Kohlenstoffatome Signale bei 158.2 und 162.3 ppm, wobei letzteres als Dublett mit einer Fernkopplung zum Fluor von 6.7 Hz erscheint. Im ^{19}F NMR-Spektrum (Abbildung 39) sind die Signale der beiden Fluoratome bei -102.6 und -91.2 ppm zu sehen, wobei letzteres eine *trans*-F-H-Kopplungskonstante von 19.1 Hz aufweist. Die F-F-Kopplungskonstante beträgt 38.2 Hz.

D.2.7.6 Umsetzung der 2,4-Diazapenta-1,3-diene 136a,c,h,i mit starken Basen

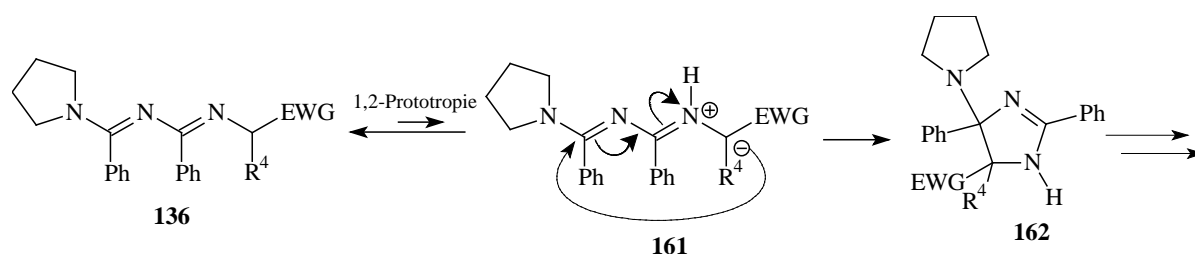
Bei der Umsetzung der anderen dargestellten 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136a**, **136c**, **136h** und **136i** mit verschiedenen starken Basen (LDA, LiTMP, *n*-, *sec.*-, *tert.*-BuLi, KO^tBu/*n*-BuLi, KO^tBu/LiTMP) in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, TBME, Diethylether) konnten dagegen keine cyclischen Produkte isoliert oder nachgewiesen werden. Bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (-40° C bis 65° C) und unterschiedlichen Reaktionszeiten (1 bis 24 Stunden) konnten jeweils nur die eingesetzten 2,4-Diazapenta-1,3-diene in Ausbeuten von 30-80% zurückgewonnen werden. In allen Fällen entsteht bei der Deprotonierung der 2,4-Diazapenta-1,3-diene eine tiefblau bis tiefviolett farbige Lösung, was auf die Bildung des gewünschten 2,4-Diazapentadienyl-Anions schließen läßt.

D.2.8 2,4-Diazapenta-1,3-diene: Zusammenfassung

Die als Ausgangssubstanzen für Deprotonierungsreaktionen dienenden 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136** konnten in einer dreistufigen Synthese durch Kondensation der *N*-Acylamidine **137** mit Aminen bzw. Ammoniumsalzen nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid dargestellt werden.



Handelt es sich bei R^3 um eine elektronenziehende Gruppe, so tritt in Abhängigkeit von R^3 und R^4 teilweise direkt eine 1,5-dipolare Cyclisierung ein. Dazu läßt sich zunächst eine 1,2-Prototropie zum Dipol **161** formulieren, wie sie auch von *R. Grigg*^[75] bei Ester-substituierten Iminen beschrieben wird, die in einer großen Bandbreite in 1,3-dipolaren Cycloadditionen eingesetzt werden. Beim Dipol **161** wird zum einen die positive Ladung durch die 2,4-Diazapentadien-Einheit stabilisiert, während die negative Ladung durch die elektronenziehende Gruppe und R^4 stabilisiert wird. Quantenchemische Berechnungen zur Acidität von 2,4-Diazapentadienen (vgl. C.2.11) haben gezeigt, daß die negative Ladung durch die Fluorenylgruppe am stärksten und durch die Trifluormethylgruppe am wenigsten stabilisiert wird. Damit im Einklang steht, daß im Fall einer Trifluormethylgruppe ausschließlich die offenkettigen 2,4-Diazapentadiene erhalten wurden, während im Fall einer Fluorenylgruppe ausschließlich cyclisierte Produkte isoliert werden konnten. Ester-substituierte 2,4-Diazapentadiene liegen in der Acidität dazwischen, so daß hier der Substituent R^4 einen entscheidenden Einfluß auf das Verhalten hat. Alkylgruppen können die negative Ladung nicht weiter stabilisieren: Hier können die offenkettigen 2,4-Diazapenta-1,3-diene isoliert werden. Eine Aryl- oder Estergruppe führt dagegen zu einer Erhöhung der Stabilisierung, so daß in diesen Fällen der Dipol **161** in ausreichendem Maße gebildet wird und es zur Cyclisierung kommt.



Bei der Umsetzung der 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136** mit verschiedenen starken Basen tritt eine tiefe Blau- bis Violett färbung der Lösung auf, die auf die Bildung der 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen hindeutet. Allerdings konnten nur in den Fällen, in denen durch die Ausbildung aromatischer Imidazole die Cyclisierung begünstigt wird, die Produkte einer Ringschlußreaktion nachgewiesen und isoliert werden. In den anderen Fällen konnten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die offenkettigen 2,4-Diazapenta-1,3-diene **136** zurückgewonnen werden.

D.2.9 Darstellung der 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163**

Die symmetrischen 2,4-Diazapenta-1,4-diene (Hydrobenzamide) **163** werden in Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *Y. Ogata et al.*^[76] dargestellt. Dazu werden drei Äquivalente des entsprechenden Aldehyds in einem 1:1-Gemisch von wässriger Ammoniak-Lösung und Ethanol zum 2,4-Diazapenta-1,4-dien **163** kondensiert.

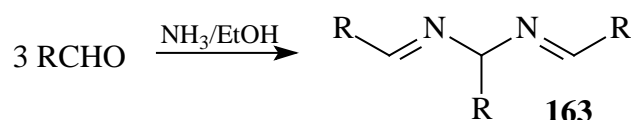


Tabelle 40: Darstellung der 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163**

	R	Smp.	Ausbeute
163a	Ph	102° C	83%
163b	Tol	93° C	62%

D.2.10 Spektroskopie der 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163**

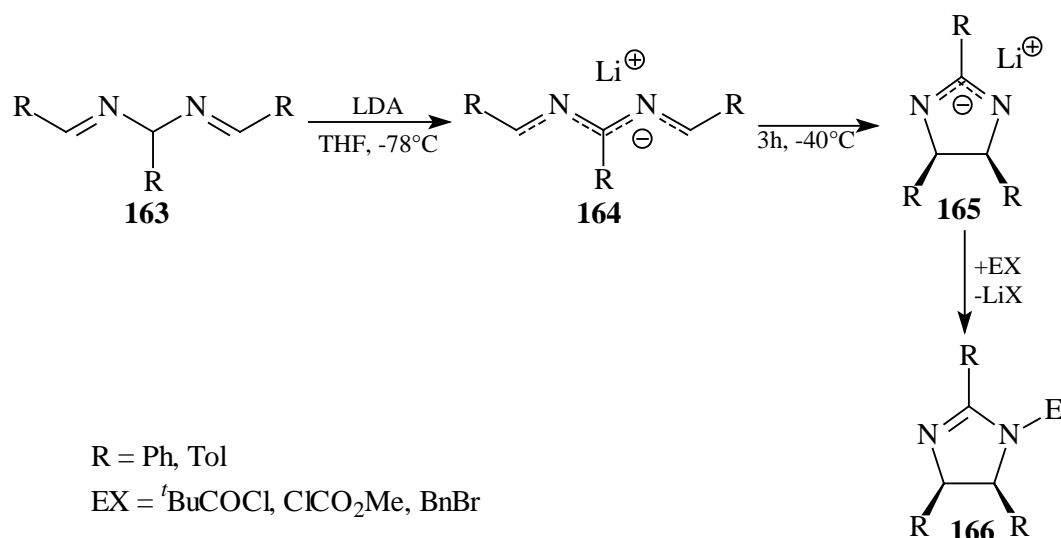
Charakteristisch für die 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163** ist zum einen die C=N-Valenzschwingung, welche für beide Verbindungen bei ca. 1635 cm⁻¹ liegt (Tabelle 41). Im ¹H NMR-Spektrum ergeben die CH-Gruppe ein Singulett bei ca. 5.9 ppm und das Iminproton ein Singulett bei ca. 8.5 ppm. Im ¹³C NMR-Spektrum erhält man charakteristische Signale für das Methinkohlenstoffatom bei ca. 92 ppm und für das Iminkohlenstoffatom bei ca. 160 ppm.

Tabelle 41: Ausgewählte IR-Banden, ¹H und ¹³C NMR-Verschiebungen der 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163**

	R	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹]	¹ H $\delta(\text{HC}=\text{N})$ [ppm]	¹ H $\delta(\text{NCHN})$ [ppm]	¹³ C $\delta(\text{C}=\text{N})$ [ppm]	¹³ C $\delta(\text{NCHN})$ [ppm]
163a	Ph	1637	8.56	5.96	160.6	92.5
163b	Tol	1632	8.50	5.88	160.2	92.6

D.2.11 Elektrocyclisierung der 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163**

Die 2,4-Diazapenta-1,4-diene **163** werden bei -78°C mit LDA in Tetrahydrofuran deprotoniert. Es entstehen die tiefblau gefärbten 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen **164**, die schon nach kurzer Zeit zu den tiefrot gefärbten Dihydroimidazolyl-Lithium-Verbindungen **165** cyclisieren. Um eine vollständige Cyclisierung zu gewährleisten, wird noch drei Stunden bei -40°C gerührt. Anschließend wird **165** mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt.



Nach wäßriger Aufarbeitung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung werden die Dihydroimidazole **166** in 62% bis 97% Ausbeute erhalten. Dabei ergeben Säurechloride sowie Chlorameisensäureester einen fast vollständigen Umsatz, während Benzylbromid nur Ausbeuten zwischen 62% und 73% liefert. In allen Fällen wird nur ein Stereoisomer gebildet. NOE-Experimente (Abbildung 40) bestätigen die von *D. H. Hunter* beschriebene *cis*-Konformation. Diese wird auch bei einem disrotatorischen Ringschluß entsprechend den *Woodward-Hoffmann*-Regeln erwartet.

Tabelle 42: Dihydroimidazole **166**

	R	EX	Smp.	Ausbeute
166a	Ph	${}^t\text{BuCOCl}$	223°C	97%
166b	Ph	ClCO_2Me	143°C	94%
166c	Ph	BnBr	–	73%
166d	Tol	${}^t\text{BuCOCl}$	71°C	96%
166e	Tol	ClCO_2Me	75°C	92%
166f	Tol	BnBr	50°C	62%

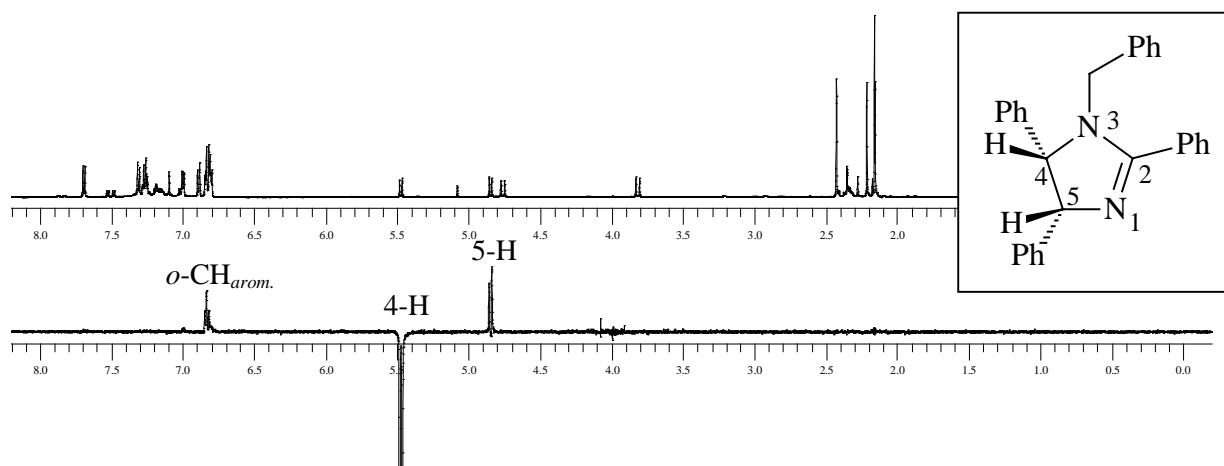


Abbildung 40: ^1H NMR-Spektrum von **166c** (oben) und NOE-Experiment (Einstrahlung in 4-H, unten)

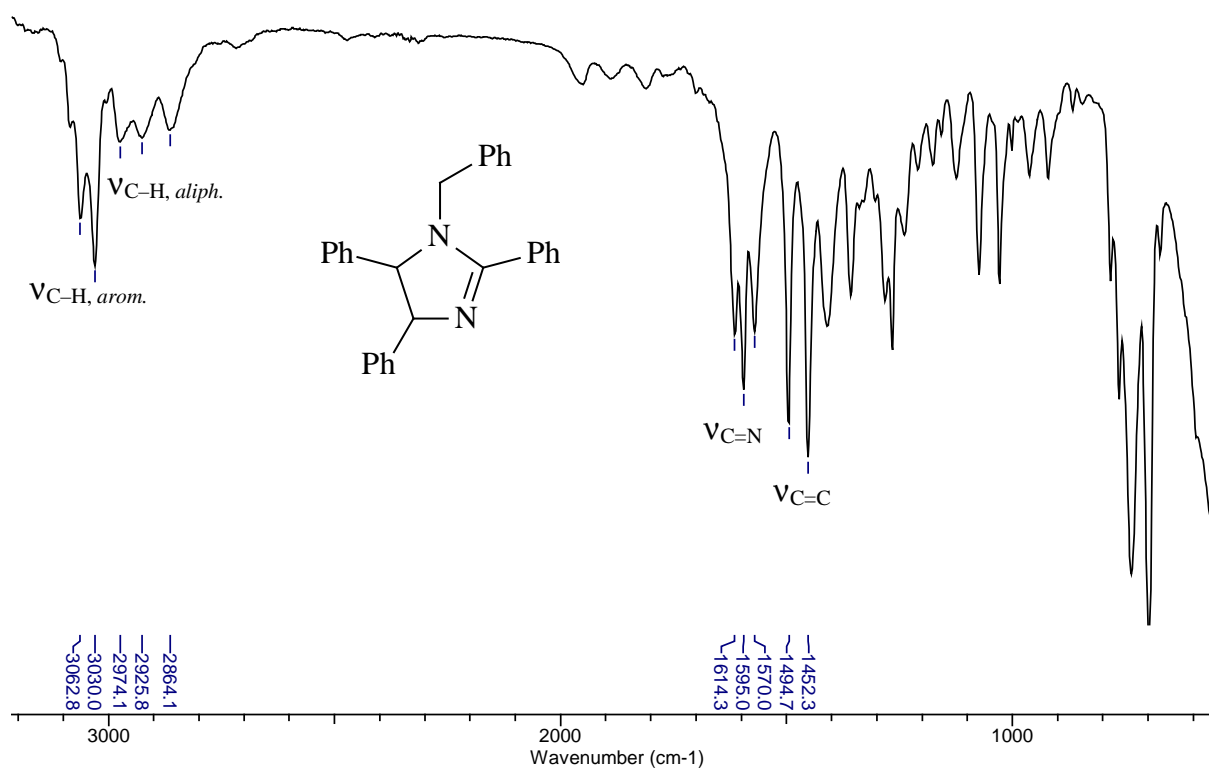
In dieser zweistufigen Synthese lassen sich so verschiedene Dihydroimidazole in sehr guten Ausbeuten aus einfachen Ausgangssubstanzen darstellen. *D. H. Hunter* nutzt die 1,5-Elektrocyclisierung der 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen und anschließende Protonierung durch Säuren zur Darstellung der freien Dihydroimidazole. Diese können dann nach der Isolierung separat acyliert werden. Allerdings ist das Substitutionsmuster bedingt durch die Symmetrie der Hydrobenzamide auf ausschließlich gleiche Reste beschränkt.

D.2.12 Spektroskopie der Dihydroimidazole **166**

Charakteristisch für die Dihydroimidazole **166** ist zum einen die C=N-Valenzschwingung, welche für alle Dihydroimidazole zwischen 1601 und 1655 cm^{-1} liegt (Tabelle 43, Abbildung 41). Die aromatischen und aliphatischen C–H-Valenzschwingungen liegen im typischen Bereich um 3000 cm^{-1} . Im ^1H NMR-Spektrum erhält man zwischen 4.8 und 5.7 ppm Dubletts mit Kopplungskonstanten zwischen 5 und 11 Hz für die CH-Gruppen. Die aromatischen Protonen ergeben Signale im typischen Bereich zwischen 6.7 und 7.9 ppm . Im ^{13}C NMR-Spektrum sind jeweils zwei charakteristische Peaks bei ca. 68 ppm und ca. 75 ppm der Methinkohlenstoffatome zu erkennen. Die NCN-Gruppe ergibt Signale bei 164 bis 167 ppm bzw. ca. 152 ppm für die *N*-Methoxycarbonyl-Derivate **166b,e**.

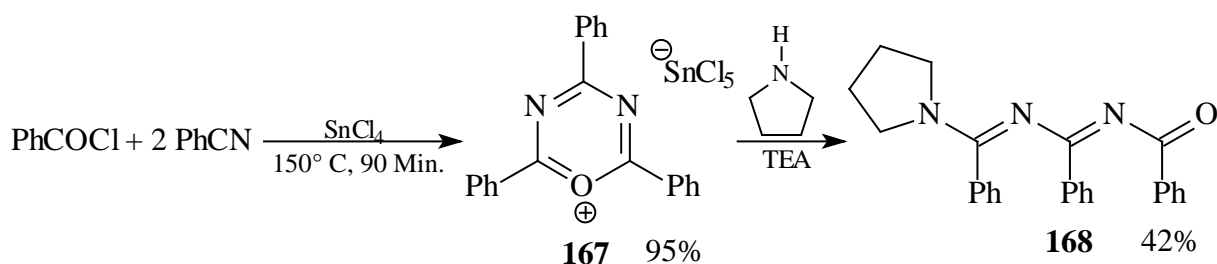
Tabelle 43: Ausgewählte IR-Banden, ^1H und ^{13}C NMR-Verschiebungen der Dihydroimidazole (**166**)

	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$ [cm^{-1}]	$^1\text{H} \delta(4\text{-H}, 5\text{-H})$ [ppm]	$^{13}\text{C} \delta(\text{C-4}, \text{C-5})$ [ppm]	$^{13}\text{C} \delta(\text{NCN})$ [ppm]
166a	1655	5.67 (2H)	67.9, 76.2	165.1
166b	1624	5.66, 5.73	68.0, 74.0	152.3
166c	1614	4.93, 5.56	68.5, 73.0	167.2
166d	1625	5.47, 5.52	67.7, 76.0	164.7
166e	1622	5.59, 5.64	67.8, 73.6	152.4
166f	1601	4.83, 5.47	68.4, 72.9	166.8

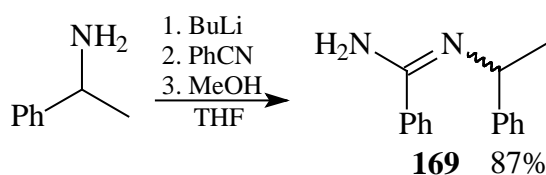
**Abbildung 41:** IR-Spektrum von **166c**

D.3 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Systeme

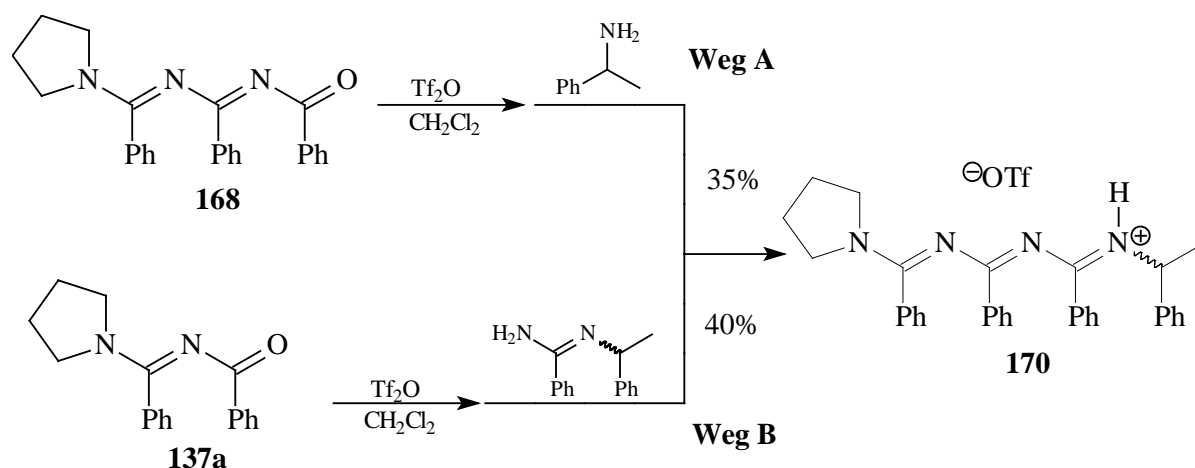
Das 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien **168** wird in einer von *R. Fuks et al.*^[77] etablierten Synthese durch Ringöffnung von Oxadiaziniumsalzen dargestellt. Die Synthese des Oxadiaziniumsalzes **167** gelingt nach einem Verfahren von *R. R. Schmidt*^[78] durch Umsetzung von zwei Äquivalenten Benzonnitril sowie je einem Äquivalent Benzoylchlorid und Zinntetrachlorid bei 150° C. Dabei dient Benzonnitril auch als Lösungsmittel. Nach dem Erkalten fällt **167** in 95% Ausbeute als gelber Feststoff aus. Durch Umsetzung von **167** in Chloroform mit Pyrrolidin in Anwesenheit von einem Äquivalent Triethylamin als Hilfsbase wird das 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien **168** in Form farbloser Kristalle in 42% Ausbeute erhalten.



Das Amidin **169** wird durch Deprotonierung von Phenylethylamin mit *n*-Butyllithium und Umsetzung mit Benzonnitril dargestellt. Nach Hydrolyse mit Methanol und Reinigung durch Destillation wird **169** als farbloses Öl in 87% Ausbeute erhalten.



Das 2,4,6-Triazaheptatrien **170** kann sowohl durch Aktivierung von **168** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in Dichlormethan und Umsetzung mit Phenylethylamin (Weg A) als auch durch Aktivierung des *N*-Acyamidins **137a** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Umsetzung mit **169** (Weg B) dargestellt werden. Dabei ist nicht nur die Ausbeute der Umsetzung für Weg B mit 40% etwas besser, sondern auch die Gesamtausbeute über alle Stufen, obwohl eine Stufe mehr benötigt wird.



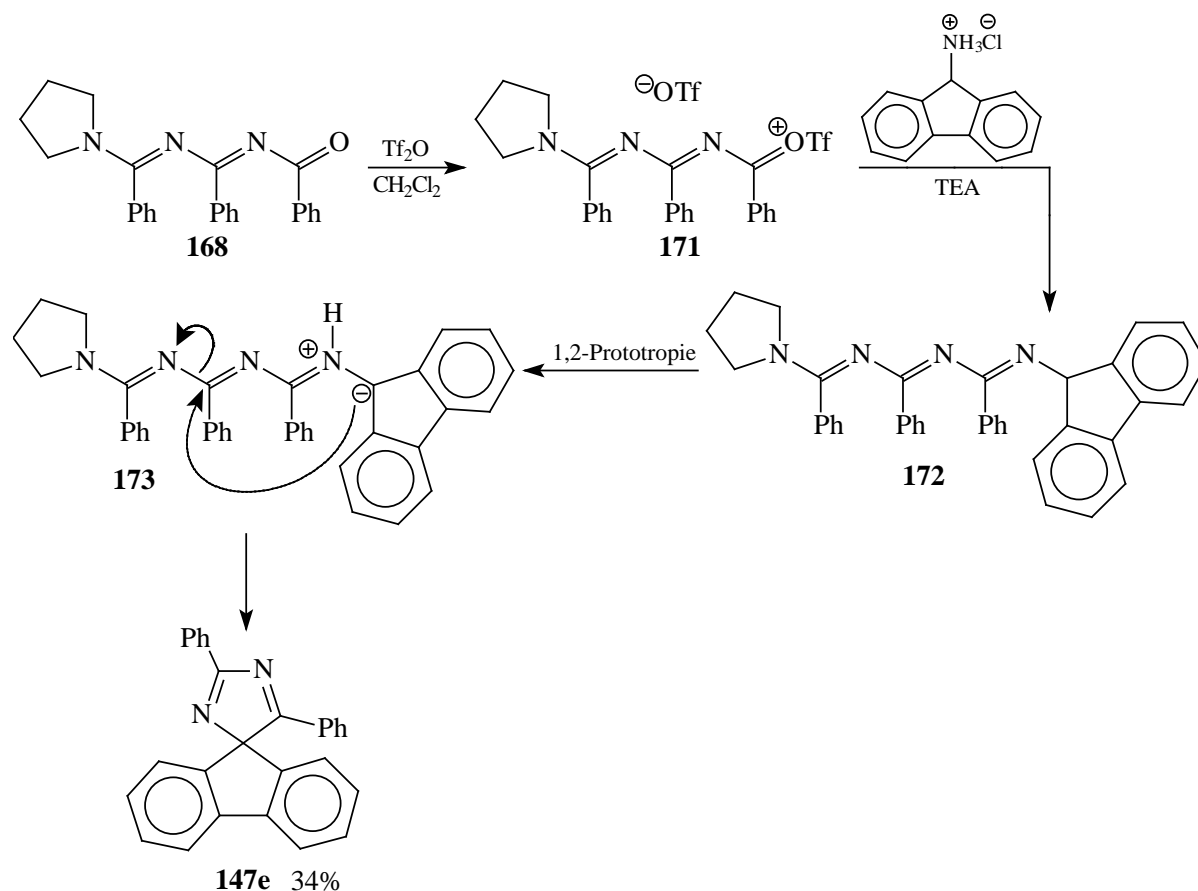
D.3.1 Spektroskopie von 170

Charakteristische IR-Banden von **170** sind die N–H-Valenzschwingung bei 3267 cm^{-1} sowie die C=N-Valenzschwingung, welche zwei sehr starke Banden bei 1595 und 1522 cm^{-1} zeigt.

Im ^1H NMR-Spektrum ist das NH-Proton als breites Singulett bei 7.89 ppm zu erkennen. Für die CH-Gruppe erhält man ein Quartett bei 3.33 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 6.9 Hz und für die Methylgruppe ein Dublett bei 1.32 ppm mit einer Kopplungskonstante von ebenfalls 6.9 Hz . Die Signale der aromatischen Protonen liegen im typischen Bereich zwischen 7.1 und 7.7 ppm . Im ^{13}C NMR-Spektrum sind die Signale der C=N-Gruppen bei 162.8 , 167.0 und 168.4 ppm zu messen. Weitere charakteristischen Signale sind die CH-Gruppe bei 54.7 ppm und die Methylgruppe bei 22.5 ppm .

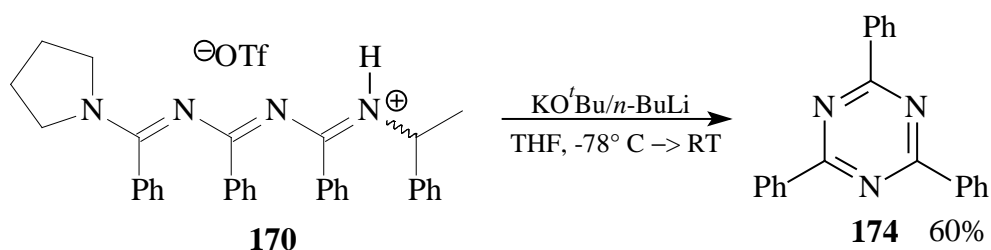
D.3.2 Umsetzung von 169 mit 9-Aminofluoren-hydrochlorid

Setzt man das mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktivierte 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien **168** in Dichlormethan mit 9-Aminofluoren-hydrochlorid um, so entsteht zunächst das Triazaheptatrien **172**. Nach 1,2-Prototropie und Abspaltung der Amidineinheit entsteht das spiro-4*H*-Imidazol **147e** in 34% Ausbeute. Wie bei der Umsetzung der kürzeren *N*-Acylamidine **137** mit 9-Aminofluoren-hydrochlorid (0) tritt auch hier direkt die 1,5-dipolare Cyclisierung ein. Im Falle dieses verlängerten Systems wäre auch eine 1,7-dipolare Cyclisierung denkbar, allerdings scheint unter diesen Bedingungen die Ausbildung des 5-Rings bevorzugt zu sein.



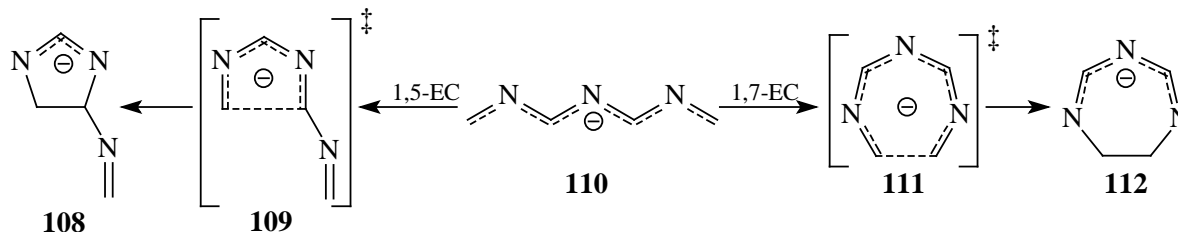
D.3.3 Deprotonierung von 170 mit $\text{KO}^t\text{Bu}/n\text{-BuLi}$

Bei der Deprotonierung von **170** mit $\text{KO}^t\text{Bu}/n\text{-BuLi}$ (1:1) wird zunächst eine tiefrote Lösung erhalten, die auf die Bildung der 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen schließen lässt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Umsetzung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird Triphenyltriazin (**174**) in 60% Ausbeute in Form farbloser Nadeln erhalten. Die Entstehung dieses cyclischen, aromatischen Trimers der Oligonitrile ist thermodynamisch besonders bevorzugt. Sie wird daher häufig bei der Darstellung, Verlängerung und Umsetzung von länger-kettigen Oligonitrilen beobachtet.



D.3.4 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen: Zusammenfassung

2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindungen haben die Möglichkeit, sowohl 1,5- als auch 1,7-Elektrocyclisierungen einzugehen.



Quantenchemische Berechnungen (vgl. C.3) sagen für das entsprechenden Anionen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch eine Bevorzugung der 1,7-Elektrocyclisierungen voraus, während für die entsprechenden Lithium-Verbindungen eine 1,5-Elektrocyclisierung favorisiert wird.

Dieses Verhalten wurde von *K. Gerdes*^[55] auch an den sehr ähnlichen 2,4-Diazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen beobachtet. Dabei konnte er nach der Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen Dihydroimidazole als Produkte der 1,5-Elektrocyclisierung isolieren. Dagegen erhielt *S. Klötgen* sowohl bei der Cyclisierung von 2-Aza^[56] als auch von 4-Azaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen^[57] Dihydroazepine als Produkte einer 1,7-Elektrocyclisierung.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit dem 2,4,6-Triazaheptatrien **170** eine geeignete Ausgangssubstanz für die Darstellung von 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden. Allerdings konnte bei der Umsetzung mit KO^tBu/*n*-BuLi weder eine 1,5- noch eine 1,7-Elektrocyclisierung beobachtet werden. Statt dessen wird das thermodynamisch günstige Triphenyltriazin gebildet.

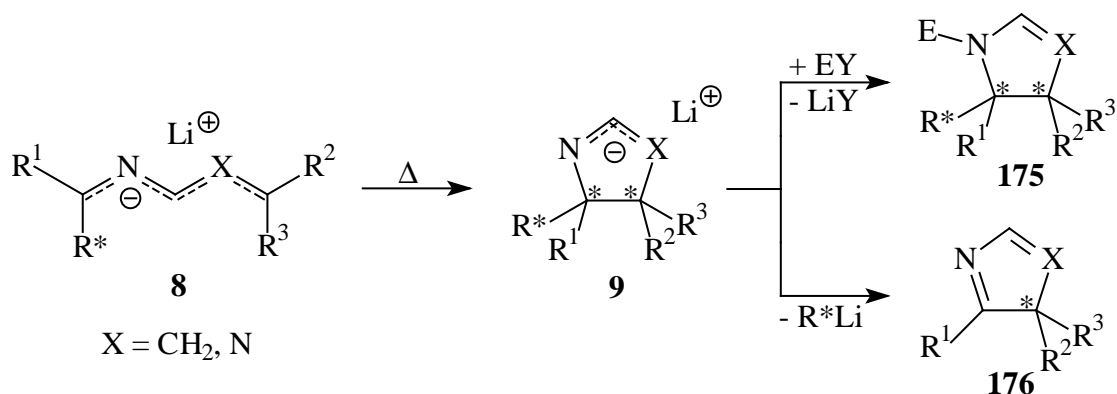
Bei der Trifluormethansulfonsäureanhydrid-aktivierten Umsetzung des 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriens **168** mit 9-Aminofluoren-hydrochlorid konnte direkt das spiro-4*H*-Imidazol **147e** als Produkt einer 1,5-dipolaren Cyclisierung isoliert werden.

Es läßt sich daher keine abschließende Aussage darüber treffen, ob 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Verbindung 1,5- oder 1,7-Elektrocyclisierungen eingehen und unter welchen Bedingungen dies der Fall ist. Sowohl quantenchemische Berechnungen als auch experimentelle Untersuchungen an den verwandten 2-Aza-, 4-Aza- und 2,4-Diazaheptatrienyl-Systemen deuten darauf hin, daß beides in Abhängigkeit vom Substrat und den Reaktionsbedingungen möglich sein sollte.

E Zusammenfassung

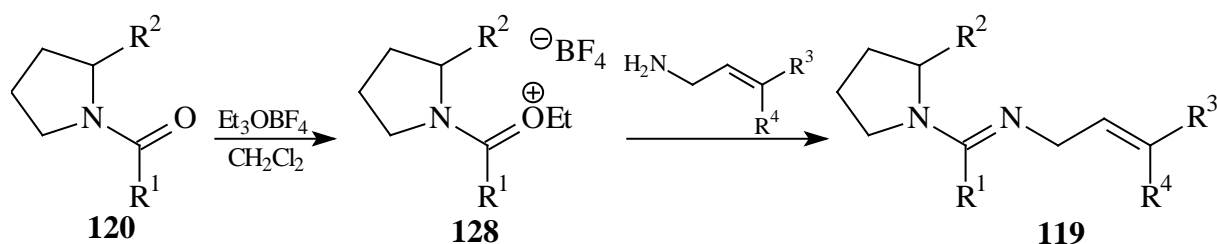
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und Struktur von 2-Aza- und 2,4-Diazapentadienen sowie deren Metallierungs- und Ringschlußreaktionen. Durch diese Ringschlußreaktionen konnten verschiedene *N*-Heterocyclen mit Pyrrol-, Imidazol- sowie Dihydroimidazol-Grundgerüst **175**, **176** dargestellt werden.

Ergänzend zu den Darstellungen und Untersuchungen der 2-Aza- und 2,4-Diazapentadienyl-Verbindungen wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei wurden Grund- und Übergangszustände der Elektrocyclisierung für die Anionen wie auch für die lithiierten Verbindungen berechnet, um einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten und um den Einfluß verschiedener Substituenten abschätzen zu können. Im Vergleich zu den besonders genauen G3-Berechnungen erweisen sich hier MP2-Single-Point-Berechnungen (besonders unter Einbeziehung des Spin-Component-Scaling^[52]) als besonders zuverlässig für die Berechnung von Reaktionswärmern und Aktivierungsenergien.

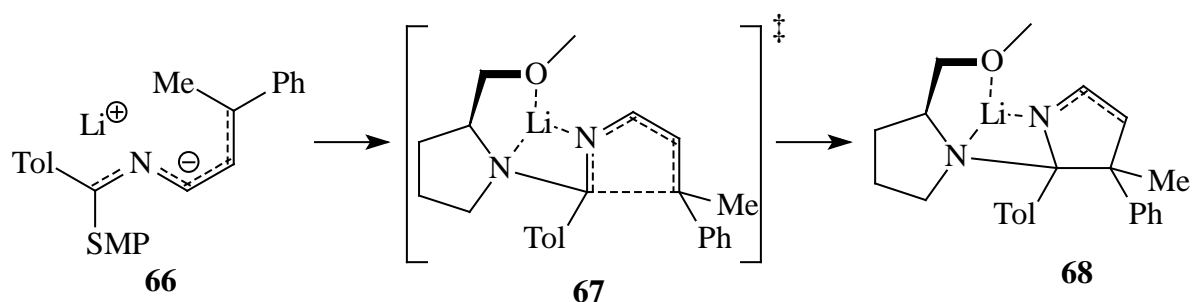


2-Azapentadienyl-Systeme

2-Azapentadiene **119** mit Pyrrolidin bzw. SMP-Einheit lassen sich durch Kondensation von Amiden **120** mit Allylaminen **121** nach Aktivierung mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat darstellen.



Um den Einfluß des chiralen Auxiliars SMP auf die Stereoselektivität der 1,5-Elektrocyclisierung zu untersuchen, wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt und Grund- sowie Übergangszustände der Cyclisierung berechnet.



Diese Berechnungen sagen für die anionische 1,5-Elektrocyclisierung leicht exotherme Reaktionsenthalpien sowie sehr hohe Aktivierungsbarrieren bei nur geringer Selektivität voraus.

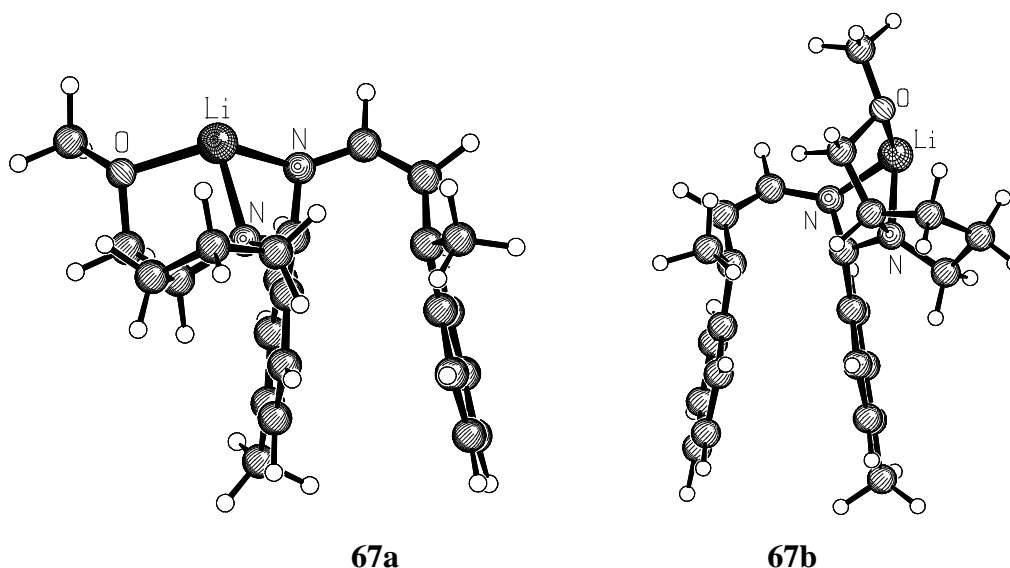
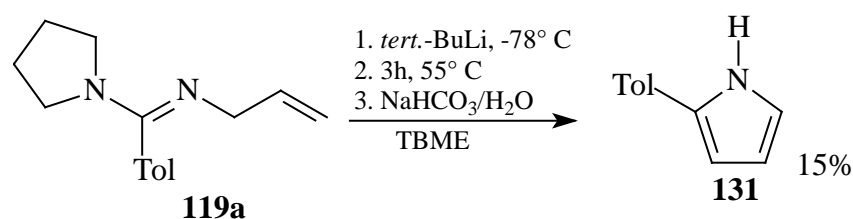


Abbildung 42: Übergangszustände **67a** und **67b** (B3LYP/6-31G*) der Elektrocyclisierung von **66**

Aufgrund dieser hohen Aktivierungsbarrieren und den damit verbundenen relativ hohen Reaktionstemperaturen konnte nur im Fall des 2-Azapentadiens **119a** das Pyrrol **131** als Cyclisierungsprodukt in einer geringen Ausbeute von 15% isoliert werden. Bei der Reaktion höher substituierter 2-Azapentadiene konnte nur thermische Zersetzung festgestellt werden.

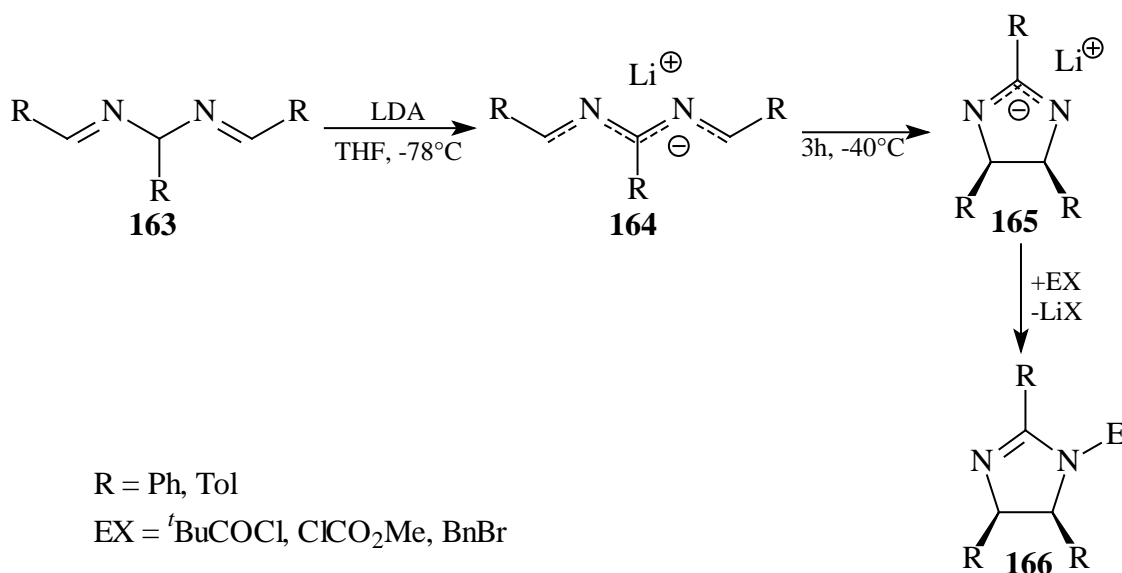


2,4-Diazapentadienyl-Systeme

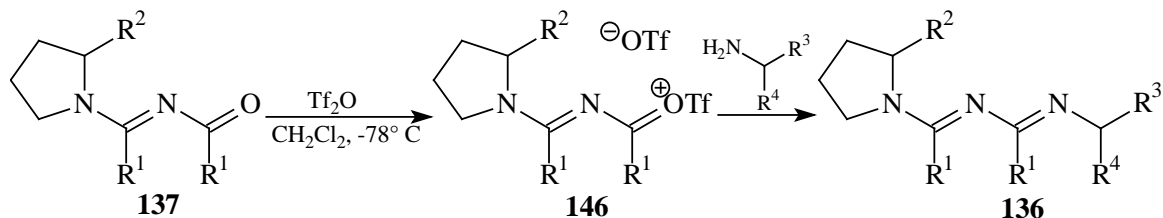
2,4-Diazapentadienyl-Systeme gehen aufgrund des zweiten Stickstoffatoms wesentlich leichter 1,5-Elektrocyclisierungen ein als die entsprechenden 2-Azapentadienyl-Systeme. Die hier durchgeführten quantenmechanischen Berechnungen sagen wesentlich niedrigere Aktivierungsbarrieren und deutlich exothermere Reaktionsenthalpien voraus.

Diese Vorhersagen konnten experimentell bestätigt werden. Die 2,4-Diazapentadienyl-Lithium-Verbindungen **164**, die durch Umsetzung der 2,4-Diazapentadiene **163** mit LDA bei -78°C zugänglich sind, cyclisieren bereits bei Temperaturen von unter -40°C vollständig. Nach Umsetzung mit verschiedenen Elektrophilen konnten die Dihydroimidazole **166** in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

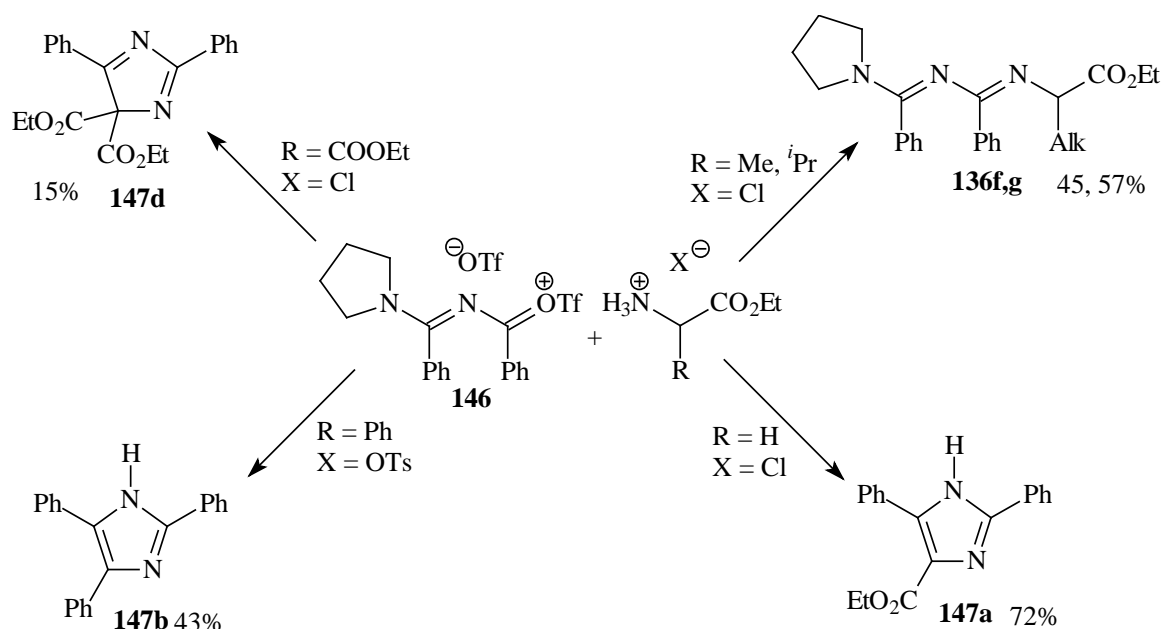
Die Elektrocyclisierung sollte entsprechend den *Woodward-Hoffmann*-Regeln disrotatorisch verlaufen, so daß die Substituenten R danach *cis* zueinander angeordnet sind. Es konnte in allen Fällen nur ein Isomer isoliert werden. NOE-Experimente stehen im Einklang mit diesen Erwartungen und den Beobachtungen von *D. H. Hunter*^[16], wonach ausschließlich das *cis*-Produkt gebildet wird.



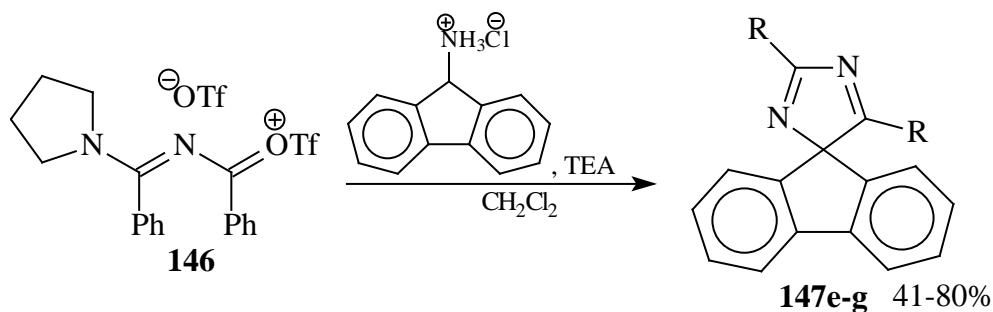
2,4-Diazapentadiene mit einer Pyrrolidin- bzw. RMP-Einheit wurden durch Kondensation von *N*-Acylamidinen **137** mit Aminen bzw. Ammoniumsalzen nach Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid dargestellt.



Werden die aktivierten *N*-Acylamide **146** dagegen mit Aminosäureethylester-hydrochloriden umgesetzt, so entstehen je nach Substitutionsmuster am Aminosäureethylesterhydrochlorid eine Reihe offenkettiger und cyclischer Produkte. Derivate von Alkylaminosäuren ergeben die 2,4-Diazapentadiene **136f,g**. Andere Aminosäuren mit Wasserstoff-, Aryl- oder Estersubstituenten ergeben die Imidazole **147a,b** bzw. das 4*H*-Imidazol **147d**.



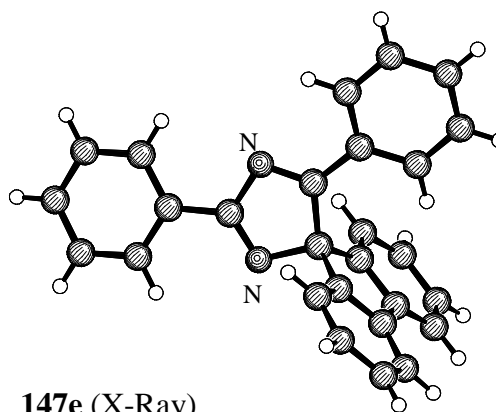
Auch die Umsetzung von aktivierten *N*-Acylamidinen **146** mit 9-Amino-fluoren-hydrochlorid führt zu einer Cyclisierung, dabei entstehen die spiro-4*H*-Imidazolen **147e-g**.



Quantenchemische Berechnungen zeigen, daß die Fluorenylgruppe die Acidität der 2,4-Diazapentadiene am stärksten erhöht.

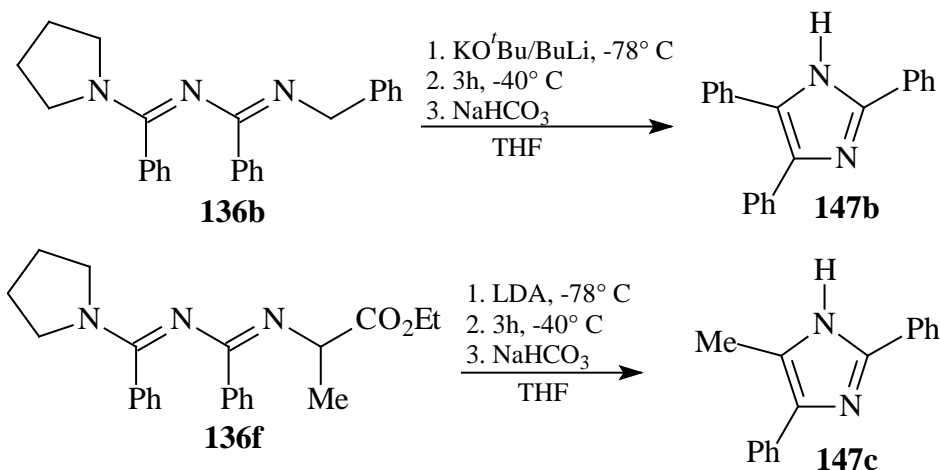
Die spiro-4*H*-Imidazole **147e-g** besitzen eine fixierte *cis*-1,3-Diazabutadieneinheit. Im Gegensatz zur Darstellung anderer Pyrrole und Imidazole ist hier die Cyclisierung nicht durch die Ausbildung eines aromatischen Systems begünstigt.

Die Kristallstrukturen weisen eine orthogonale Anordnung der Imidazol- sowie der Fluorenyleinheit auf.



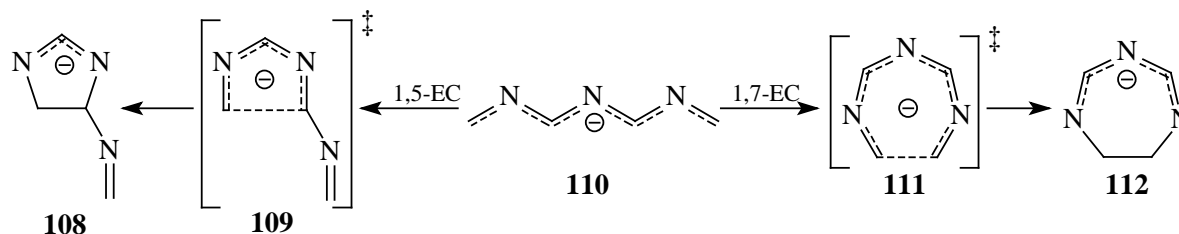
147e (X-Ray)

Bei der Umsetzung verschiedener 2,4-Diazapentadiene **136b,g** mit starken Basen konnte die erwartete 1,5-Elektrocyclisierung beobachtet werden. Der Pyrrolidinrest fungiert dabei jeweils als Abgangsgruppe, so daß die aromatischen Imidazole **147b,c** gebildet werden. Bei der Cyclisierung von **136f** tritt dabei zusätzlich Decarboxylierung auf.



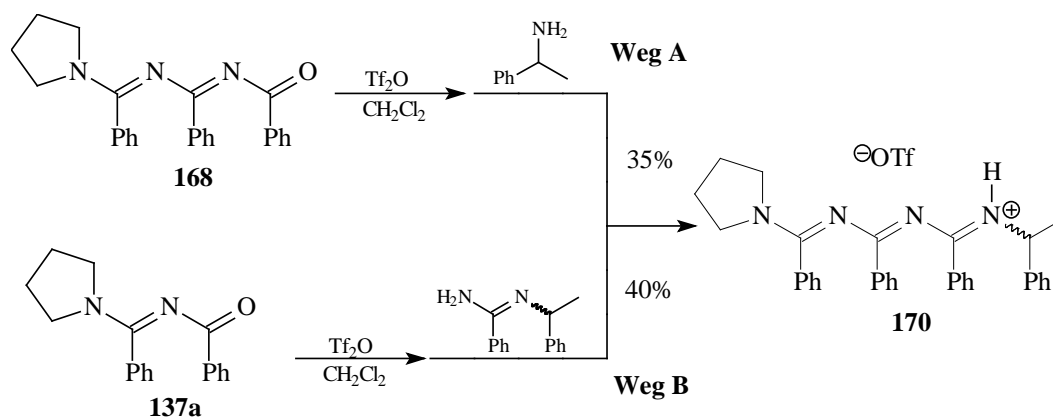
2,4,6-Triazaheptatrienyl-Systeme

Für die um eine C=N-Einheit verlängerten 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Systeme ist sowohl eine 1,5- als auch eine 1,7-Elektrocyclisierung denkbar.

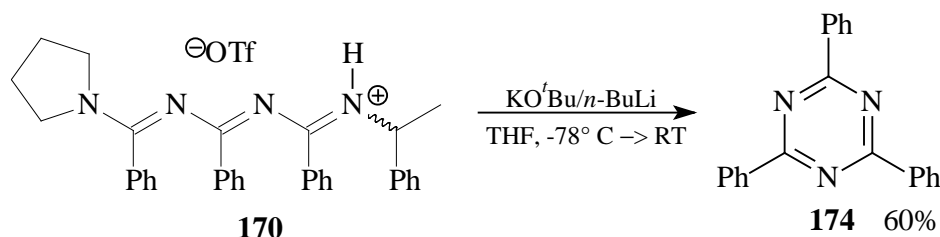


Quantenmechanische Berechnungen (vgl. C.3) sagen für das 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Anion (**110**) sowohl thermodynamisch als auch kinetisch eine Bevorzugung der 1,7-Elektrocyclisierung voraus. Für die 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindung wird dagegen sowohl thermodynamisch als auch kinetisch eine 1,5-Elektrocyclisierung als günstiger berechnet.

Das entsprechende 2,4,6-Triazapentadien **170** konnte in protonierter Form auf zwei Wegen durch Aktivierung verschieden langer Oligonitrile mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Umsetzung mit einem Amin bzw. Amidin dargestellt werden.



Allerdings wird bei der Deprotonierung von **170** mit $\text{KO}^t\text{Bu}/n\text{-BuLi}$ Triphenyltriazin (**174**) erhalten. Es läßt sich daher keine abschließende Aussage darüber treffen, ob 2,4,6-Triazaheptatrienyl-Lithium-Verbindungen 1,5- oder 1,7-Elektrocyclisierungen eingehen können und unter welchen Reaktionsbedingungen dies der Fall ist.



F Experimenteller Teil

F.1 Allgemeines

F.1.1 Geräte und Methoden

¹H NMR-Spektroskopie (¹H NMR)

Die ¹H NMR-Spektren wurden auf den Spektrometern WM 300 (300.14 MHz) und AMX 400 (400.13 MHz) der Firma Bruker bzw. Varian 600 Unity plus (599.86 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Die ¹H NMR-spektroskopischen Daten werden auf Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.00$ ppm) bzw. das verwendete Lösungsmittel als internen Standard referenziert.

¹³C NMR-Spektroskopie (¹³C NMR)

Die ¹³C NMR-Spektren wurden auf den Spektrometern WM 300 (75.48 MHz) und AMX 400 (100.61 MHz) der Firma Bruker bzw. Varian 600 Unity plus (150.84 MHz) der Firma Varian aufgenommen. Die Signale des Lösungsmittels wurden als interner Standard verwendet.

¹⁹F NMR-Spektroskopie (¹⁹F NMR)

Die ¹⁹F NMR-Spektren wurden auf dem Spektrometern WM 300 (282.37 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die ¹⁹F NMR-spektroskopischen Daten werden auf Trichlorfluor-methan (CCl₃F, $\delta = 0.00$ ppm) als internen Standard referenziert.

Infrarotspektroskopie (IR)

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

Massenspektrometrie (MS)

Die Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren wurden bei 70 eV Ionisationsspannung auf dem Spektrometer MAT C 312 der Firma Finnigan gemessen.

Elementaranalysen

Zur Bestimmung der Elementaranalysen wurde der Analysenautomat Vario El III der Firma Elementar verwendet.

Schmelzpunkte (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät B-540 der Firma Büchi gemessen. Die Werte sind unkorrigiert.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Für Dünnschichtchromatogramme wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ (0.250 mm) der Firma Macherey-Nagel verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit UV-Licht (Wellenlänge 254 nm).

Säulenchromatographie

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

Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)

Die Substanzen wurden auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer vermessen. Die molekulare Struktur wurde mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXS-97 gelöst, die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97^[79]. Zur Aufnahme und Auswertung der CCD-Röntgendaten wurden die Programme Collect, Denzo-SMN und SORVAT^[80,81] eingesetzt.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Tetrahydrofuran wurde in einer Umlaufapparatur über Kalium aufbewahrt und frisch destilliert eingesetzt. *tert.*-Butylmethylether wurde über Natriumdraht destilliert und über Natriumdraht aufbewahrt. Dichlormethan wurde über Phosphorpentoxid destilliert und unmittelbar vor Gebrauch über Aluminiumoxid (Alumina B, ICN Biomedicals) filtriert. Toluol wurde über Natriumdraht destilliert und über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt.

Arbeitstechnik

Alle hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre mit Spritzen- und Septentechnik^[82] durchgeführt. Dazu wurden die Apparaturen im Vakuum sorgfältig ausgeheizt und anschließend mit trockenem Argon gespült.

Nomenklatur

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

F.1.2 Abkürzungen

aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
CH	Cyclohexan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DMSO	Dimethylsulfoxid
gef.	gefunden
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert.</i> -butylat
LDA	Lithiumdiisopropylamid
olef.	olefinisch
PE	Petrolether
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TEA	Triethylamin
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether

F.2 2-Azapentadiene

F.2.1 Amide 120

F.2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acylpyrrolidinen

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *D. J. Hart et al.*^[59] werden zu einer Emulsion von 25.1 mL (300 mmol) Pyrrolidin in 200 mL 2 N Natronlauge werden bei 0° C langsam 300 mmol Acylchlorid getropft und es wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

F.2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acyl-2-methoxymethyl-pyrrolidinen

Die Darstellung erfolgt analog einer Vorschrift von *K. Tomioka et al.*^[60]. Zu 5.70 g (150 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 mL absolutem Tetrahydrofuran werden 11.50 g (100 mmol) (*S*)-Prolin gegeben und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung werden 2.80 g (50 mmol) Kaliumhydroxid in 10 mL Wasser getropft. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und gründlich mit Tetrahydrofuran gewaschen.

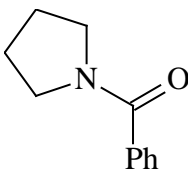
Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei weniger als 30° C eingeeengt und in 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Bei 0° C werden 100 mmol Acylchlorid und 14.0 mL (100 mmol) Triethylamin zugegeben und 30 Minuten bei 0° C gerührt. Es wird dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt.

Das Acylprolinol **124** wird in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei -60° C zu einer Suspension von 2.88 g (120 mmol) Natriumhydrid in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran getropft. Nach 15 Minuten werden 8.2 mL (130 mmol) Methyljodid zugegeben und eine Stunde gerührt. Es wird mit 50 mL gesättigter Ammoniumchlorid-

Lösung versetzt, mit *tert.*-Butylmethylether extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt.

F.2.1.3 *N*-Benzoylpyrrolidin (120a)

120a wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.1 aus 24.8 mL (300 mmol) Pyrrolidin und 34.9 mL (300 mmol) Benzoylchlorid dargestellt und durch Destillation gereinigt.



120a

Formel: C₁₁H₁₃NO

(M = 175.23 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 75.40 H 7.48 N 7.99

gef.: C 74.63 H 7.61 N 7.95

Ausbeute: 47.55 g (271 mmol, 91%), gelbes Öl

Lit.^[59]: 98%

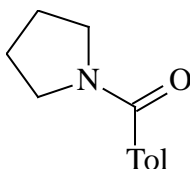
Sdp.: 77° C/0.2 mbar

Lit.^[83]: 190-192° C/12 Torr

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[59] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.1.4 *N*-(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (120b)

120b wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.1 aus 24.8 mL (300 mmol) Pyrrolidin und 39.6 mL (300 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid dargestellt und durch Umkristallisation aus Chloroform/TBME (2:1) gereinigt.

**120b****Formel:** C₁₂H₁₅NO

(M = 189.25 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 76.16 H 7.99 N 7.40

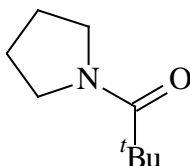
gef.: C 75.92 H 7.86 N 7.38

Ausbeute: 53.50 g (280 mmol, 94%), farblose NadelnLit.^[84]: 82%**Smp.:** 79° CLit.^[84]: 78° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[85] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.1.5 N-Pivaloylpyrrolidin (120c)

120c wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.1 aus 24.8 mL (300 mmol) Pyrrolidin und 39.7 mL (300 mmol) Pivaloylchlorid dargestellt.

**120c****Formel:** C₉H₁₇NO

(M = 155.24 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 69.63 H 11.04 N 9.02

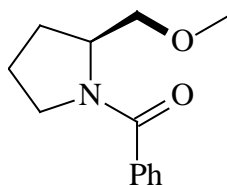
gef.: C 69.54 H 11.03 N 9.06

Ausbeute: 35.70 g (230 mmol, 77%), farblose KristalleLit.^[86]: 31%**Smp.:** 63° CLit.^[86]: 56-59° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[86] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.1.6 (S)-N-Benzoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120d)

120d wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.2 aus 3.45 g (30 mmol) (S)-Prolin, 3.5 mL (30 mmol) Benzoylchlorid und 2.5 mL (40 mmol) Methyljodid dargestellt und durch Kugelrohr-Destillation gereinigt.

**120d**

Formel: C₁₃H₁₇NO₂

(M = 219.28 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 71.21 H 7.81 N 6.39

gef.: C 71.32 H 8.05 N 6.32

Ausbeute: 2.04 g (9 mmol, 29%), gelbes Öl

Sdp.: 150° C/1.8*10⁻² mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.68-1.82 (m, 1H), 1.91-2.04 (m, 3H), 3.02-3.22 (m, 1H), 3.39 (s, 3H, OCH₃), 3.42-3.50 (m, 1H), 3.57-3.68 (m, 2H), 4.38-4.48 (m, 1H), 7.36-7.39 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.42-7.50 (m, 2H, CH_{arom.}).

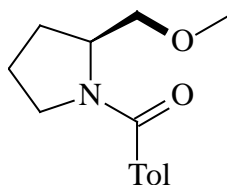
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.9, 27.6 (NCH₂CH₂CH₂), 50.4 (NCH₂), 56.6 (NCH), 59.0 (OCH₃), 72.6 (OCH₂), 127.0, 128.0 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 129.6 (*p*-C_{arom.}), 137.3 (*i*-C_{arom.}), 179.9 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 219 (2) [M⁺], 187 (41) [M⁺-MeOH], 174 (63) [M⁺-CH₂OCH₃], 105 (100) [PhCO⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3057 (w, CH_{arom.}), 2976 (m, CH_{aliph.}), 2926 (m, CH_{aliph.}), 2878 (m, CH_{aliph.}), 1630 (vs, C=O), 1578 (m, C=C), 1412 (vs), 1200 (w), 1115 (m), 793 (w), 719 (m), 702 (m).

F.2.1.7 (S)-N-(4-Methylbenzoyl)-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120e)

120e wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.2 aus 11.50 g (100 mmol) (S)-Prolin, 13.2 mL (100 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid und 8.2 mL (130 mmol) Methyljodid dargestellt und durch Kugelrohr-Destillation gereinigt.



120e

Formel: C₁₄H₁₉NO₂

(M = 233.31 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 72.07 H 8.21 N 6.00

gef.: C 71.67 H 8.26 N 5.39

Ausbeute: 8.22 g (35 mmol, 35%), gelbes Öl

Sdp.: 160° C/1.8·10⁻² mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.70-1.80 (m, 1H), 1.90-2.05 (m, 3H), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.00-3.25 (m, br, 1H), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 3.42-3.53 (m, 1H), 3.57-3.69 (m, 2H), 4.38-4.48 (m, 1H), 7.17 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.40 (m, 2H, CH_{arom.}).

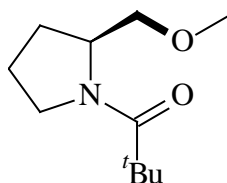
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.2 (s, CH₃), 25.0, 27.6 (NCH₂CH₂CH₂), 50.4 (NCH₂), 56.6 (NCH), 58.9 (OCH₃), 72.7 (OCH₂), 127.1, 128.6 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 134.3 (*p*-C_{arom.}), 139.7 (*i*-C_{arom.}), 170.0 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 233 (2) [M⁺], 201 (8) [M⁺-MeOH], 188 (23) [M⁺-CH₂OCH₃], 119 (100) [TolCO⁺], 91 (23) [Tol⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3030 (w, CH_{arom.}), 2972 (m, CH_{aliph.}), 2924 (m, CH_{aliph.}), 2876 (m, CH_{aliph.}), 1630 (vs, C=O), 1570 (m, C=C), 1414 (vs), 1180 (w), 1113 (m), 831 (m), 754 (m).

F.2.1.8 (S)-N-Pivaloyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (120f)

120f wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.1.2 aus 11.50 g (100 mmol) (S)-Prolin, 12.3 mL (100 mmol) Pivaloylchlorid und 8.2 mL (130 mmol) Methyljodid dargestellt und durch Destillation gereinigt.

**120f****Formel:** C₁₁H₂₁NO₂

(M = 199.29 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 66.29 H 10.62 N 7.03

gef.: C 65.10 H 10.58 N 6.57

Ausbeute: 7.85 g (39 mmol, 39%), gelbes ÖlLit.^[60]: 77%^a**Sdp.:** 78-83° C/0.3 mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.37 (s, 9H, ^tBu), 1.91-2.02 (m, 3H), 2.05-2.15 (m, 1H), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 3.47-3.51 (m, 1H), 3.63-3.68 (m, 2H), 3.76-3.84 (m, 1H), 4.40-4.48 (m, 1H).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.8, 26.1 (NCH₂CH₂CH₂), 27.3 (C(CH₃)₃), 38.8 (C(CH₃)₃), 47.8 (NCH₂), 57.7 (NCH), 58.5 (OCH₃), 72.2 (OCH₂), 176.1 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (3) [M⁺], 167 (11) [M⁺-MeOH], 154 (48) [M⁺-CH₂OCH₃], 85 (48) [^tBuCO⁺], 70 (55), 57 (100) [^tBu⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2971 (m, CH_{aliph.}), 2874 (m, CH_{aliph.}), 2821 (w, CH_{aliph.}), 1624 (vs, C=O), 1479 (m), 1407 (s), 1361 (s), 1170 (m), 1116 (m).

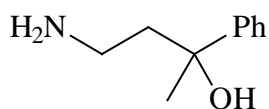
^a 77% Ausbeute über zwei Stufen ausgehend von (S)-Prolinol.

F.2.2 Allylamine 121

F.2.2.1 4-Amino-2-phenyl-2-butanol (125)

Nach einer Vorschrift von *R. C. Mansfield* und *C. J. Schmidle*^[61] werden 23.60 g (200 mmol) α -Methylstyrol, 21.60 g (400 mmol) Ammoniumchlorid und 60 mL (825 mmol) 37%ige wässrige Formaldehydlösung unter Rühren auf 60° C erwärmt. Die Lösung wird solange auf 60° C gehalten, bis die exotherme Reaktion beendet ist. Nach einer halben Stunde werden zu der auf 40° C abgekühlten Lösung 60 mL Methanol gegeben, und es wird auf 90° C erwärmt, wobei das Methanol wieder abdestilliert wird. Die Lösung wird wieder auf 40° C abgekühlt, und es werden erneut 60 mL Methanol zugegeben und abdestilliert.

Nach Zugabe von 200 mL Wasser wird dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 20 mL 50%iger Natronlauge versetzt. Es wird dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Cyclohexan gereinigt.



125

Formel: C₁₀H₁₅NO

(M = 165.23 g/mol)

Ausbeute: 15.30 g (93 mmol, 47%), farblose Nadeln

Lit.^[61]: 62%

Smp.: 73° C

Lit.^[61]: 75-77° C

¹H NMR (300.14 MHz, DMSO [D₆]): δ (ppm) = 1.43 (s, 3H, CH₃), 1.75-1.90 (m, 2H, CH₂CH₂NH₂), 2.50-2.65 (m, 2H, CH₂NH₂), 2.80-3.80 (br, 3H, OH, NH₂), 7.18-7.24 (m, 1H, *p*-CH_{arom.}), 7.29-7.36 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.44-7.49 (m, 2H, CH_{arom.}).

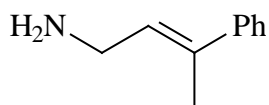
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 31.8 (CH₃), 38.7 (CH₂CH₂NH₂), 43.1 (CH₂NH₂), 75.8 (COH), 125.2 (*o*-C_{arom.}); 126.2 (*p*-C_{arom.}); 128.1 (*m*-C_{arom.}); 149.0 (*i*-C_{arom.}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (90) [M⁺], 150 (20) [M⁺-CH₃], 132 (40) [M⁺-CH₃-H₂O], 122 (29), 121 (61) [M⁺-CH₂CH₂NH₂], 117 (21), 91 (29) [PhCH₂⁺], 88 (8) [M⁺-Ph], 78 (36), 77 (88) [Ph⁺], 57 (100) [C₃H₇N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3373 (m, NH), 3294 (w, OH), 3070 (w, CH_{arom.}), 2971 (m, CH_{aliph.}), 2938 (m, CH_{aliph.}), 2872 (w, CH_{aliph.}), 1639 (w), 1567 (s, C=C_{arom.}), 1500 (s, C=C_{arom.}), 1455 (s), 1396 (m), 1343 (m), 1224 (w), 1165 (w), 1078 (w), 1026 (w), 960 (w), 891 (w), 822 (w), 763 (m), 699 (s).

F.2.2.2 3-Phenyl-2-butenyl-amin (121a)

Nach einer Vorschrift von *R. C. Mansfield* und *C. J. Schmidle*^[61] werden 9.90 g (60 mmol) 4-Amino-2-phenyl-2-butanol (**125**) und 36 mL (200 mmol) 18.5%ige Salzsäure fünf Stunden lang auf 100° C erhitzt. Die Lösung wird mit 60 mL Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit 10 mL 50%iger Natronlauge versetzt. Das freigesetzte Amin wird dreimal mit je 30 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Das Rohprodukt wird durch Destillation (70-75° C/1.0 mbar) gereinigt.



121a

Formel: C₁₀H₁₃N

(M = 147.21 g/mol)

Ausbeute: 0.70 g (4.6 mmol, 8%) **Z-121a**, farbl. Öl

1.90 g (13 mmol, 21%) **E-121a**, farbl. Öl Lit.^[61]: 34%

Sdp.: 59-63° C/1.0 mbar **Z-121a**

70-75° C/1.0 mbar **E-121a** Lit.^[61]: 80-90° C/1.0 Torr

¹H NMR (400.13 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.41 (s, 2H, NH₂), 2.05 (d, ⁴J_{trans} = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 3.45 (d, ³J = 6.8 Hz, 2H, CH₂), 5.84 (tq, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1H, C=CH), 7.19-7.23 (m, 1H, *p*-CH_{arom.}), 7.27-7.32 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.36-7.40 (m, 2H, CH_{arom.}).

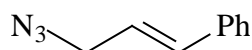
¹³C NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 15.7 (CH₃), 40.3 (CH₂), 125.6 (*o*-C_{arom.}), 126.8 (*p*-C_{arom.}), 128.1 (*m*-C_{arom.}), 129.3 (C=CH), 135.2 (*i*-C_{arom.}), 143.3 (C=CH).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 147 (21) [M⁺], 132 (100) [M⁺-CH₃], 131 (24), 130 (29), 129 (24), 117 (14) [M⁺-CH₂NH₂], 115 (49), 91 (24) [PhCH₂⁺], 77 (22) [Ph⁺], 70 (11) [M⁺-Ph].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3386 (w, NH), 3294 (w, NH), 3044 (w, CH_{arom.}), 2938 (m, CH_{aliph.}), 2872 (m, CH_{aliph.}), 1605 (w, C=C_{olef.}), 1500 (m, C=C_{arom.}), 1441 (m), 1376 (w), 1085 (w), 1033 (w), 848 (m), 759 (s), 697 (s).

F.2.2.3 E-3-Phenyl-2-propenyl-azid (126)

Nach einer Vorschrift von *D. Balderman* und *A. Kalir*^[62] wird zu einer Lösung von 21.2 mL (150 mmol) *E*-3-Phenyl-2-propenyl-chlorid in 75 mL *N,N*-Dimethylformamid eine Lösung von 18.85 g (290 mmol) Natriumazid in 50 mL Wasser getropft. Nachdem die gelbe Suspension 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden 50 mL Wasser hinzugegeben. Die Lösung wird dreimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Destillation (67-69° C/0.5 mbar) gereinigt.



126

Formel: C₉H₉N₃

(M = 159.19 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 67.91 H 5.70 N 26.39

gef.: C 68.15 H 5.91 N 25.61

Ausbeute: 18.40 g (116 mmol, 77%), farblose Flüssigkeit Lit.^[62]: 83%

Sdp.: 67-69° C/0.5 mbar

Lit.^[62]: 90-92° C/1.0 Torr

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.91 (d, ³J = 6.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 2H, CH₂N₃), 6.21 (dt, ³J = 15.8 Hz, ³J = 6.6 Hz, 1H, PhCHCH), 6.63 (dt, ³J = 15.7 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, PhCH=CH), 7.20-7.40 (m, 5H, H_{arom.}).

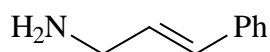
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 53.4 (CH₂N₃), 122.9 (PhCH=CH), 127.1, 128.6, 129.1 (*o*-, *m*-, *p*-C_{arom.}), 134.9 (PhCHCH), 136.6 (*i*-C_{arom.}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 159 (42) [M⁺], 131 (12) [M⁺-N₂], 130 (67), 117 (100) [M⁺-N₃], 115 (41), 104 (67), 103 (36) [M⁺-CH₂N₃], 91 (22) [PhCH₂⁺], 77 (40) [Ph⁺], 51 (33) [C₄H₃⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (w, CH_{arom.}), 3027 (m, CH_{olef.}), 2924 (w, CH_{aliph.}), 2868 (w, CH_{aliph.}), 2100 (vs, N≡N), 1680 (vs, C=C_{olef.}), 1598 (w, C=C_{arom.}), 1492 (m, C=C_{arom.}), 1453 (m), 1389 (m), 1356 (m), 1236 (m), 1092 (m), 968 (s), 887 (w), 735 (s), 690 (s).

F.2.2.4 E-3-Phenyl-2-propenyl-amin (121b)

Nach einer Vorschrift von *R. G. Micetich et al.*^[63] werden zu 31.10 g (138 mmol) Zinndichlorid-dihydrat in 150 mL Methanol bei Raumtemperatur 15.00 g (94 mmol) E-3-Phenyl-2-propenyl-azid (**126**) in 50 mL Methanol getropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde gerührt, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 150 mL 20%iger Natronlauge und 50 mL Diethylether suspendiert. Die Zinnsalze werden abfiltriert und die Phasen werden getrennt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 25 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Destillation (52-54° C/0.5 mbar) gereinigt.



121b

Formel: C₉H₁₁N

(M = 133.19 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 81.16 H 8.32 N 10.52

gef.: C 80.78 H 8.53 N 9.84

Ausbeute: 11.10 g (83 mmol, 88 %), farblose Flüssigkeit Lit.^[63]: 98 %

Sdp.: 52-54° C/0.5 mbar

Lit.^[87]: 84-87° C/1.8 Torr

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.24 (s, 2H, NH₂), 3.33 (d, ³J = 5.7 Hz, 2H, CH₂NH₂), 6.18 (dt, ³J = 16.0 Hz, ³J = 5.7 Hz, 1H, PhCH=CH), 6.38 (d, ³J = 16.0 Hz, 1H, PhCH=CH), 7.06-7.12 (m, 1H, *p*-CH_{arom.}), 7.15-7.21 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.23-7.28 (m, 2H, CH_{arom.}).

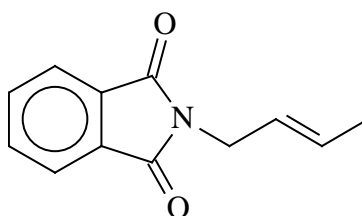
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 44.7 (CH₂), 126.6 (*o*-C_{arom.}), 127.6 (*p*-C_{arom.}), 128.9 (*m*-C_{arom.}), 129.8 (PhCH=CH), 131.7 (PhCH=CH), 137.7 (*i*-C_{arom.}).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 134 (13) $[M^{+}+1]$, 133 (100) $[M^{+}]$, 132 (76) $[M^{+}-H]$, 117 (50) $[M^{+}-NH_2]$, 116 (22) $[M^{+}-NH_3]$, 115 (63), 105 (10) $[M^{+}-CH_2NH_2]$, 91 (25) $[PhCH_2^{+}]$, 77 (21) $[Ph^{+}]$, 57 (18) $[C_4H_9^{+}]$, 56 (37) $[M^{+}-Ph]$.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3386 (w, NH), 3307 (w, NH), 3044 (m, $CH_{arom.}$), 2938 (w, $CH_{aliph.}$), 2859 (w, $CH_{aliph.}$), 1606 (m, $C=C_{olef.}$), 1598 (w, $C=C_{arom.}$), 1501 (m, $C=C_{arom.}$), 1454 (m), 1389 (w), 1079 (w), 967 (s), 861 (w), 832 (w); 746 (s), 693 (s).

F.2.2.5 *N*-But-2-enyl-phthalimid (127)

Nach einer Vorschrift von *J. D. Roberts* und *R. H. Mazur*^[64] werden 18.8 mL (190 mmol) 2-Butenylchlorid und 37.00 g (200 mmol) Kaliumphthalimid in 100 mL *N,N*-Dimethylformamid für 30 Minuten auf 120° C und anschließend für 30 Minuten auf 160° C erwärmt. Die heiße Suspension wird auf 200 g Eis gegeben und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit 1 N Natronlauge, Wasser, 0.5 N Salzsäure und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.



127

Formel: $C_{12}H_{11}NO_2$

($M = 201.22$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 71.63 H 5.51 N 6.96

gef.: C 71.59 H 5.20 N 6.95

Ausbeute: 35.57 g (177 mmol, 93%), farbloser Feststoff Lit.^[64]: 92%

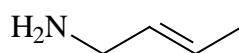
Smp.: 76° C

Lit.^[64]: 75.2-75.8° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[64] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.2.6 2-Butenyl-amin (121c)

Nach einer Vorschrift von *J. D. Roberts* und *R. H. Mazur*^[64] werden 34.20 g (170 mmol) *N*-But-2-enyl-phthalimid (**127**) und 9.0 mL (185 mmol) Hydrazinhydrat in 200 mL Ethanol für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Es werden 18.5 mL 10 N Salzsäure zugegeben, und das Phthalhydrazid wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und mit 12.88 g (230 mmol) Kaliumhydroxid in 35 mL Wasser versetzt. Es wird dreimal mit je 30 mL TBME extrahiert und über Kaliumhydroxid getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt.



121c

Formel: C₄H₉N

(M = 71.12 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 67.55 H 12.75 N 19.69

gef.: C 66.90 H 13.09 N 19.40

Ausbeute: 4.91 g (69 mmol, 41%), farblose Flüssigkeit

Lit.^[64]: 70%

Sdp.: 81° C

Lit.^[64]: 81-82° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[64] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.3 2-Azapentadiene (119)

F.2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2-Azapentadienen (119)

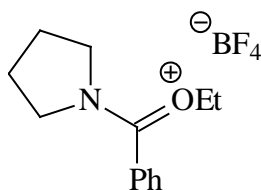
Analog zu Literaturvorschriften von *L. Weintraub et al.*^[65] und *C. D. Hubbard et al.*^[66] werden zu 20 mmol Triethyloxonium-tetrafluoroborat in 45 mL absolutem Dichlormethan 20 mmol Amid **120** in 15 mL absolutem Dichlormethan getropft. Die Lösung wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 20 mmol Allylamin **121** zugetropft, und

die Lösung wird für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

F.2.3.2 Triethyloxonium-tetrafluoroborat-aktivierte Amidine (128)

Für NMR-spektroskopische Untersuchungen werden 2.0 mL der Lösung des nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat aktivierten *N*-Acylpyrrolidins **120** entnommen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **128** wird in 0.7 mL Deuteriochloroform gelöst.

F.2.3.2.1 Ethyl-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-oxonium-tetrafluoroborat (128a)



128a

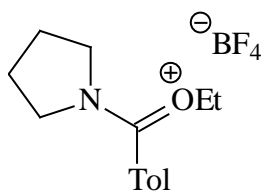
Formel: C₁₃H₁₈BF₄NO

(M = 291.09 g/mol)

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.41 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.05 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.18 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.58 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 4.03 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 4.25 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.64 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.76 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.4 (OCH₂CH₃), 23.9, 24.7 (NCH₂CH₂), 50.1, 52.7 (NCH₂), 72.3 (OCH₂), 125.5 (*i*-C_{arom.}), 127.2, 129.7 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 132.8 (*p*-C_{arom.}), 171.0 (C=O).

F.2.3.2.2 Ethyl-[(4-methylphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-oxonium-tetrafluoroborat (128b)



128b

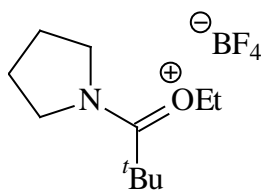
Formel: C₁₄H₂₀BF₄NO

(M = 305.12 g/mol)

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.39 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.05 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.17 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.44 (s, 3H, PhCH₃), 3.59 (t, ³J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 4.00 (t, ³J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 4.26 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.41 (d, 3J = 8.1 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.63 (d, 3J = 8.3 Hz, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 14.2 (OCH₂CH₃), 21.1 (PhCH₃), 23.6, 24.3 (NCH₂CH₂), 49.7, 52.4 (NCH₂), 71.9 (OCH₂), 122.3 (*i*-C_{arom.}), 127.0, 130.0 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 143.3 (*i*-CCH₃), 171.0 (C=O).

F.2.3.2.3 Ethyl-(*tert*-butyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-oxonium-tetrafluoroborat (128c)



128c

Formel: C₁₁H₂₂BF₄NO

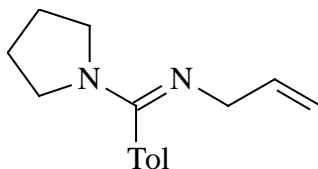
(M = 271.10 g/mol)

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.45 (s, C(CH₃)₃), 1.48 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.05 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.18 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.05 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, NCH₂), 4.12 (t, ³J = 6.8 Hz, 2H, NCH₂), 4.73 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₃).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 15.4 (OCH₂CH₃), 23.6, 25.1 (NCH₂CH₂), 27.4 (C(CH₃)₃), 41.5 (C(CH₃)₃), 53.2, 55.2 (NCH₂), 74.7 (OCH₂), 182.4 (C=O).

F.2.4 1-(4-Methylphenyl)-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119a)

119a wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 12.49 g (66 mmol) *N*-(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (**120b**), 12.54 g (66 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat und 5.0 mL (66 mmol) Allylamin dargestellt und durch Destillation gereinigt.



119a

Formel: C₁₅H₂₀N₂

(M = 228.33 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 78.90 H 8.83 N 12.27

gef.: C 78.16 H 9.01 N 12.29

Ausbeute: 10.50 g (46 mmol, 70%), farbloses Öl

Sdp.: 98-100° C/0.3 mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.73-1.78 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.29 (s, 3H, CH₃), 3.15-3.26 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.58 (ddd, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 2H, CH₂), 4.87 (ddt, ²J = 4.0 Hz, ³J = 10.0 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1H, CH=CH₂), 4.99 (ddt, ²J = 4.3 Hz, ³J = 17.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, CH=CH₂), 5.80 (ddt, ³J = 17.2 Hz, ³J = 10.0 Hz, ³J = 5.2 Hz, 1H, CH=CH₂), 6.97 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.11 (m, 2H, CH_{arom.}).

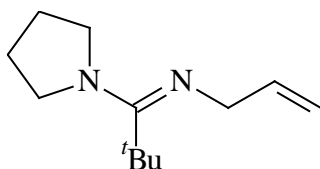
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.0 (CH₃), 25.0 (NCH₂CH₂), 47.3 (NCH₂CH₂), 53.0 (CH₂), 112.9 (CH=CH₂), 126.8, 128.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 132.6 (CH=CH₂), 137.6 (*i*-C_{arom.}), 139.1 (*p*-C_{arom.}), 160.8 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 228 (30) [M⁺], 227 (34) [M⁺-H], 213 (28) [M⁺-CH₃], 187 (34) [M⁺-C₃H₅], 158 (50) [M⁺-N(CH₂)₄], 118 (90) [TolCN⁺], 91 (46) [Tol⁺], 70 (100) [(CH₂)₄N⁺], 60 (80).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3004 (w, CH_{arom.}), 2885 (m, CH_{aliph.}), 1600 (s, C=N), 1415 (m), 1336 (m), 993 (w), 911 (m), 822 (m).

F.2.5 1-tert.-Butyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119b)

119b wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 8.84 g (57 mmol) *N*-Pivaloylpyrrolidin (**120c**), 10.83 g (57 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 4.3 mL (57 mmol) Allylamin dargestellt und durch Destillation gereinigt.

**119b**

Formel: C₁₂H₂₂N₂

(M = 194.32 g/mol)

Ausbeute: 10.23 g (53 mmol, 92%), farbloses Öl

Lit.^[32]: 82%

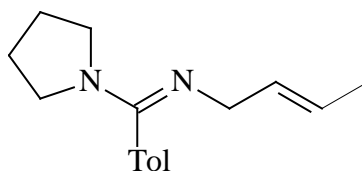
Sdp.: 78-80° C/3.5 mbar

Lit.^[32]: 74° C/2.5 mbar

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[32] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.2.6 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119c)

119c wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 7.56 g (40 mmol) *N*-(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (**120b**), 7.60 g (40 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 2.84 g (40 mmol) 2-Butenyl-amin (**121c**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119c**

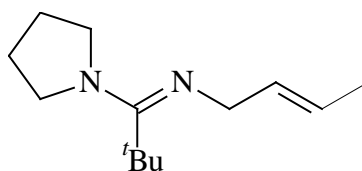
Formel: C₁₆H₂₂N₂

(M = 242.36 g/mol)

Ausbeute: 9.11 g (38 mmol, 94%), gelbes Öl

F.2.7 1-*tert*-Butyl-5-methyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119d)

119d wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 3.10 g (20 mmol) *N*-Pivaloylpyrrolidin (**120c**), 3.80 g (20 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 1.42 g (20 mmol) 2-Butenyl-amin (**121c**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.



119d

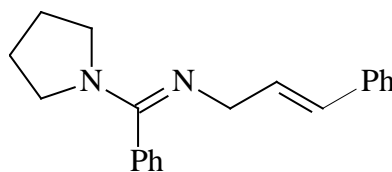
Formel: C₁₃H₂₄N₂

(M = 208.34 g/mol)

Ausbeute: 3.09 g (15 mmol, 74%), gelbes Öl

F.2.8 1,5-Diphenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119e)

119e wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 1.75 g (10 mmol) *N*-Benzoylpyrrolidin (**120a**), 1.90 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 1.33 g (10 mmol) 3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.



119e

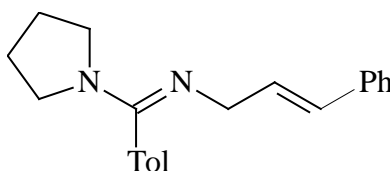
Formel: C₂₀H₂₂N₂

(M = 290.40 g/mol)

Ausbeute: 2.76 g (9.5 mmol, 95%), gelbes Öl

F.2.9 1-(4-Methylphenyl)-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119f)

119f wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 11.34 g (60 mmol) *N*-(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (**120b**), 11.40 g (60 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 7.98 g (60 mmol) 3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119f**

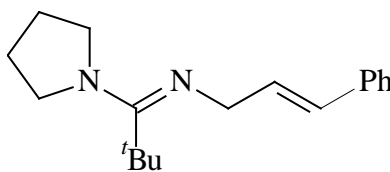
Formel: C₂₁H₂₄N₂

(M = 304.43 g/mol)

Ausbeute: 17.20 g (56 mmol, 94%), gelbes Öl

F.2.10 1-tert.-Butyl-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119g)

119g wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 1.55 g (10 mmol) *N*-Pivaloylpyrrolidin (**120c**), 1.90 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat und 1.33 g (10 mmol) 3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119g**

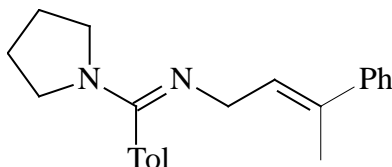
Formel: C₁₈H₂₆N₂

(M = 270.41 g/mol)

Ausbeute: 2.16 g (8.0 mmol, 80%), gelbes Öl

F.2.11 5-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-1-pyrrolidino-2-azapenta-1,4-dien (119h)

119h wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 6.62 g (35 mmol) *N*-(4-Methylbenzoyl)-pyrrolidin (**120b**), 6.65 g (35 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat und 5.16 g (35 mmol) 3-Phenyl-2-butenyl-amin (**121a**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119h**

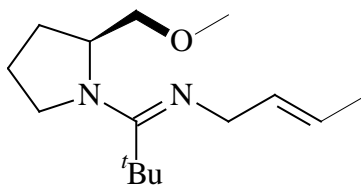
Formel: C₂₂H₂₆N₂

(M = 318.46 g/mol)

Ausbeute: 9.81 g (31 mmol, 88%), gelbes Öl

F.2.12 (S)-1-tert.-Butyl-1-(2-methoxymethyl-pyrrolidino)-5-methyl-2-azapenta-1,4-dien (119i)

119i wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 1.99 g (10 mmol) (*S*)-*N*-Pivaloyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**120f**), 1.90 g (10 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat und 0.71 g (10 mmol) 2-Butenyl-amin (**121c**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119i**

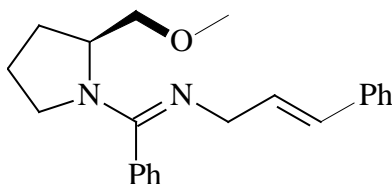
Formel: C₁₅H₂₈N₂O

(M = 252.40 g/mol)

Ausbeute: 2.12 g (8.4 mmol, 84%), gelbes Öl

F.2.13 (S)-1-(2-Methoxymethyl-pyrrolidino)-1,5-diphenyl-2-azapenta-1,4-dien (119j)

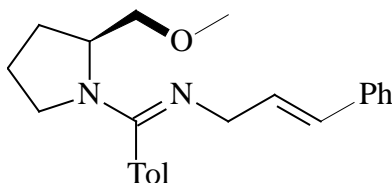
119j wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 1.10 g (5.0 mmol) (*S*)-*N*-Benzoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**120d**), 0.95 g (5.0 mmol) Triäthylxoniumtetrafluorborat und 0.67 g (5.0 mmol) 3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119j****Formel:** C₂₂H₂₆N₂O

(M = 334.46 g/mol)

Ausbeute: 1.45 g (4.4 mmol, 87%), gelbes Öl**F.2.14 (S)-1-(2-Methoxymethyl-pyrrolidino)-1-(4-methylphenyl)-5-phenyl-2-azapenta-1,4-dien (119k)**

119k wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 2.33 g (10 mmol) (*S*)-*N*-(4-Methylbenzoyl)-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**120e**), 1.90 g (10 mmol) Triäthylxoniumtetrafluorborat und 1.33 g (10 mmol) 3-Phenyl-2-propenyl-amin (**121b**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

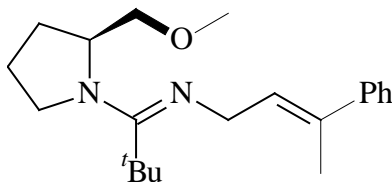
**119k****Formel:** C₂₃H₂₈N₂O

(M = 348.48 g/mol)

Ausbeute: 3.07 g (8.8 mmol, 88%), gelbes Öl

F.2.15 (S)-1-tert.-Butyl-1-(2-methoxymethyl-pyrrolidino)-5-methyl-5-phenyl-2-azapenta-1,4-dien (119l)

119l wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.2.3.1 aus 1.49 g (7.5 mmol) (S)-N-Pivaloyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**120f**), 1.43 g (7.5 mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat und 1.10 g (7.5 mmol) 3-Phenyl-2-butenyl-amin (**121a**) dargestellt. Das Rohprodukt wird direkt ohne Reinigung weiter umgesetzt.

**119l**

Formel: C₂₁H₃₂N₂O

(M = 328.49 g/mol)

Ausbeute: 2.00 g (6.1 mmol, 81%), gelbes Öl

F.3 2,4-Diazapentadiene

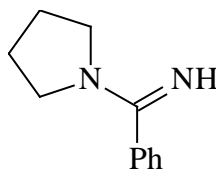
F.3.1 Amidine 139

F.3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Amidinen 139

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift von *T. Konakahara et al.*^[68] werden bei -78°C langsam 60 mmol Amin zu 60 mmol *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) in 100 mL abs. Tetrahydrofuran getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 15 Minuten ohne Kühlung gerührt. Bei -78°C werden 60 mmol Nitril zugetropft und es wird zwei Stunden ohne Kühlung gerührt. Zur Hydrolyse werden 80 mL Methanol und anschließend 80 mL Wasser zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch dreimal mit je 30 mL *tert.*-Butylmethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Amidin wird durch Destillation gereinigt.

F.3.1.2 1-Benzimidoyl-pyrrolidin (139a)

Das 1-Benzimidoyl-pyrrolidin (**139a**) wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.1.1 aus 37.5 mL (60 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 5.0 mL (60 mmol) Pyrrolidin und 6.2 mL (60 mmol) Benzonitril synthetisiert.



139a

Formel: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2$

($M = 174.24\text{ g/mol}$)

Elementaranalyse:

ber.: C 75.82 H 8.10 N 16.08

gef.: C 75.61 H 8.09 N 15.86

Ausbeute: 8.37 g (48 mmol, 80%), farbloses Öl

Lit.^[88]: 70%

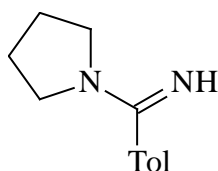
Sdp.: $100^{\circ}\text{C}/1\text{ mbar}$

Lit.^[88]: $104^{\circ}\text{C}/1\text{ hPa}$

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[88] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.3.1.3 1-(4-Methylbenzimidoyl)-pyrrolidin (**139b**)

Das 1-(4-Methyl)-benzimidoyl-pyrrolidin (**139b**) wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.1.1 aus 40.0 mL (64 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 5.3 mL (64 mmol) Pyrrolidin und 7.49 g (64 mmol) 4-Methyl-benzonitril (gelöst in 10 mL abs. Tetrahydrofuran) dargestellt.



139b

Formel: C₁₂H₁₆N₂

(M = 188.27 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 76.56 H 8.57 N 14.88

gef.: C 76.22 H 8.90 N 14.73

Ausbeute: 6.83 g (36 mmol, 57%), gelbes Öl

Sdp.: 105° C/1 mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 1.76 (m, 4H, NCH₂CH₂), 2.23 (s, 3H, CH₃), 3.23 (m, 4H, NCH₂CH₂), 5.92 (s, br, 1H, NH), 7.03 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.13 (m, 2H, CH_{arom.}).

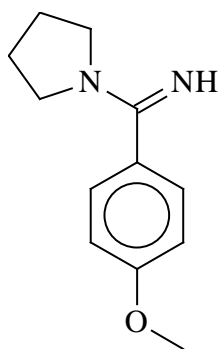
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 20.8 (CH₃), 25.3 (NCH₂CH₂), 47.7 (NCH₂CH₂), 126.0, 128.6 (C_{arom.}), 136.5, 138.2 (*i*-C_{arom.}), 167.1 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 188 (81) [M⁺], 187 (90) [M⁺-H], 159 (66), 145 (54), 118 (79) [TolCN⁺], 91 (33) [Tol⁺], 70 (100) [(CH₂)₄N⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312 (m, NH), 3022 (m, CH_{arom.}), 2968 (m, CH_{aliph.}), 2868 (m, CH_{aliph.}), 1583 (s, C=N), 1560 (s, C=N), 1445 (s), 1344 (s), 1215 (s), 1176 (m), 827 (s), 789 (m), 734 (m).

F.3.1.4 1-(4-Methoxybenzimidoyl)-pyrrolidin (139c)

Das 1-(4-Methoxy)-benzimidoyl-pyrrolidin (**139c**) wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.1.1 aus 40.0 mL (64 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 5.3 mL (64 mmol) Pyrrolidin und 8.51 g (64 mmol) 4-Methoxy-benzonitril (gelöst in 10 mL abs. Tetrahydrofuran) synthetisiert.

**139c****Formel:** C₁₂H₁₆N₂O

(M = 204.27 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 70.56 H 7.89 N 13.71

gef.: C 70.58 H 7.83 N 13.50

Ausbeute: 10.71 g (53 mmol, 82%), gelbes Öl**Sdp.:** 115° C/1 mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.76 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.22 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 5.94 (s, br, 1H, NH), 6.74 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.17 (m, 2H, CH_{arom.}).

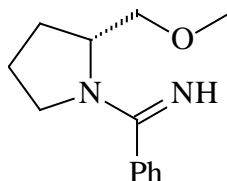
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 25.3 (NCH₂CH₂), 47.8 (NCH₂CH₂), 54.9 (OCH₃), 113.3 (*m*-C_{arom.}), 127.6 (*o*-C_{arom.}), 131.8 (*i*-C_{arom.}), 159.6 (*i*-COCH₃), 166.8 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 204 (88) [M⁺], 203 (78) [M⁺-H], 175 (80), 134 (87) [M⁺-(CH₂)₄N], 91 (23), 70 (100) [(CH₂)₄N⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312 (m, NH), 2966 (m, CH_{aliph.}), 2869 (m, CH_{aliph.}), 1609 (s, C=N), 1585 (vs, C=N), 1562 (s, C=N), 1516 (s, C=C), 1437 (s), 1344 (s), 1296 (s), 1250 (vs), 1175 (s), 1111 (m), 1030 (s), 839 (s), 793 (m).

F.3.1.5 (*R*)-1-Benzimidoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**139d**)

Das (*R*)-1-Benzimidoyl-methoxymethyl-pyrrolidin (**139d**) wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.1.1 aus 18.8 mL (30 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 3.7 mL (30 mmol) (*R*)-Methoxymethylpyrrolidin und 3.1 mL (30 mmol) Benzonitril dargestellt.



139d

Formel: C₁₃H₁₈N₂O

(M = 218.29 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 71.53 H 8.31 N 12.83

gef.: C 71.37 H 8.35 N 12.69

Ausbeute: 4.17 g (19 mmol, 64%), farbloses Öl

Sdp.: 104° C/1 mbar

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.72-1.96 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.18 (s, 3H, OCH₃), 3.20-3.40 (m, 4H, NCH₂, OCH₂), 4.09 (m, 1H, NCH), 5.98 (s, br, 1H, NH), 7.26 (m, 5H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 23.6, 28.2 (NCH₂CH₂), 48.9 (NCH₂), 56.7 (OCH₃), 58.7 (NCH), 72.7 (OCH₂), 126.2, 128.1 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.4 (*p*-C_{arom.}), 139.5 (*i*-C_{arom.}), 167.1 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 218 (9) [M⁺], 203 (44) [M⁺-CH₃], 187 (15) [M⁺-OCH₃], 173 (6) [M⁺-CH₂OCH₃], 104 (39) [PhCNH⁺], 77 (20) [Ph⁺], 70 (100) [(CH₂)₄N⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3312 (s, NH), 3059 (m, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2874 (s, CH_{aliph.}), 2826 (s, CH_{aliph.}), 1585 (vs, C=N), 1566 (vs, C=N), 1499 (s, C=C), 1447 (vs, C=C), 1344 (s), 1310 (m), 1223 (s), 1188 (s), 1111 (vs), 1028 (m), 972 (m), 872 (m), 775 (vs), 704 (vs).

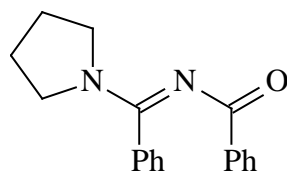
F.3.2 *N*-Acylamidine **137**

F.3.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *N*-Acylamidinen **137**

Die Darstellung der *N*-Acylamidine (**137**) erfolgt nach einer Vorschrift von *J. K. Eberhardt*^[88]. 30 mmol Amidin (**139**) in 100 mL 2 M Natronlauge werden vorgelegt. Bei 0° C werden unter kräftigem Rühren langsam 30 mmol Acylchlorid zugetropft. Anschließend wird noch 90 Minuten bei einer Temperatur von weniger als 10° C gerührt. Ausgefallene, feste *N*-Acylamidine werden abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Petrolether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Flüssige *N*-Acylamidine werden mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Trennung an Kieselgel.

F.3.2.2 *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**)

Die Darstellung von **137a** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.2.1 aus 10.44 g (60 mmol) 1-Benzimidoyl-pyrrolidin (**139a**) und 6.9 mL (60 mmol) Benzoylchlorid.



137a

Formel: C₁₈H₁₈N₂O

(M = 278.35 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 77.67 H 6.52 N 10.06

gef.: C 77.61 H 6.28 N 9.99

Ausbeute: 14.10 g (50 mmol, 85%), farbloser Feststoff

Lit.^[88]: 96.5%

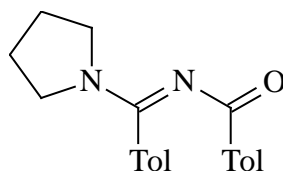
Smp.: 119° C

Lit.^[88]: 119° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[88] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.3.2.3 4-Methyl-N-[(4-methylphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-benzamid (137b)

137b wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.2.1 aus 5.65 g (30 mmol) 1-(4-Methylbenzimidoyl)-pyrrolidin (**139b**) und 4.0 mL (30 mmol) 4-Methylbenzoylchlorid dargestellt.



137b

Formel: C₂₀H₂₂N₂O

(M = 306.40 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 78.40 H 7.24 N 9.14

gef.: C 78.11 H 6.97 N 9.09

Ausbeute: 8.22 g (27 mmol, 90%), farbloser Feststoff

Smp.: 142° C

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.90-1.97 (m, br, 4H, NCH₂CH₂), 2.30 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 3.31 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 3.76 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 7.09-7.21 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.99 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

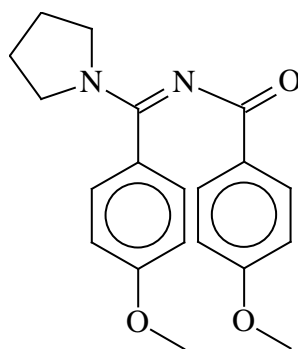
¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 21.2, 21.3 (CH₃), 24.5, 25.7 (NCH₂CH₂), 48.1, 49.5 (NCH₂CH₂), 127.0, 128.4, 128.9, 129.4 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 132.3, 134.6 (*i*-C_{arom.}), 139.2, 141.3 (*i*-CCH₃), 163.0 (C=N), 176.1 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 306 (51) [M⁺], 237 (17), 215 (22) [M⁺-Tol], 119 (83) [TolCO⁺], 91 (53) [Tol⁺], 70 (100) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3022 (m, CH_{arom.}), 2974 (s, CH_{aliph.}), 2947 (s, CH_{aliph.}), 2920 (m, CH_{aliph.}), 2876 (s, CH_{aliph.}), 1634 (vs, C=O/C=N), 1606 (s, C=O/C=N), 1545 (vs, C=C), 1477 (vs, C=C), 1339 (s), 1308 (vs), 1285 (vs), 1209 (s), 1167 (vs), 1069 (vs), 1018 (s), 951 (s), 916 (s), 825 (vs), 779 (s), 758 (vs), 729 (s), 696 (s).

F.3.2.4 4-Methoxy-*N*-[(4-methoxyphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-benzamid (137c)

137c wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.2.1 aus 6.12 g (30 mmol) 1-(4-Methoxybenzimidoyl)-pyrrolidin (**139c**) und 4.1 mL (30 mmol) 4-Methoxybenzoylchlorid dargestellt und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME) gereinigt.



137c

Formel: C₂₀H₂₂N₂O₃

(M = 338.40 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 70.99 H 6.55 N 8.28

gef.: C 70.85 H 6.36 N 8.28

Ausbeute: 5.80 g (17 mmol, 57%), farblose Kristalle

Smp.: 110° C

R_f (TBME): 0.08

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.94 (s, br, 4H, NCH₂CH₂), 3.33-3.63 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 6.81-6.88 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.24 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.04 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.6, 25.7 (NCH₂CH₂), 48.1, 49.6 (NCH₂CH₂), 55.0, 55.2 (OCH₃), 112.9, 113.7 (*m*-C_{arom.}), 127.5 (*i*-C_{arom.}), 128.7 (*o*-C_{arom.}), 129.0 (*i*-C_{arom.}), 131.3 (*o*-C_{arom.}), 160.2, 162.1 (*i*-COCH₃), 162.7 (C=N), 176.0 (C=O).

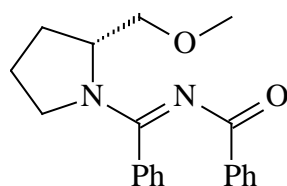
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 338 (60) [M⁺], 269 (20), 231 (10) [M⁺-PhOMe], 136 (23), 135 (90) [MeOPhCO⁺], 134 (35), 107 (8) [PhOMe⁺], 77 (13) [Ph⁺], 70 (100) [(CH₂)₄N⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3070 (m, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2878 (m, CH_{aliph.}), 2837 (m, CH_{aliph.}), 1728 (m), 1607 (vs, C=O/C=N), 1516 (vs, C=C), 1458 (vs), 1364 (m), 1339 (s),

1283 (vs), 1248 (vs), 1205 (s), 1178 (vs), 1153 (vs), 1069 (s), 1028 (vs), 933 (m), 848 (s), 783 (s), 766 (s), 700 (m).

F.3.2.5 (*R*)-*N*-(Phenyl-2-methoxymethylpyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (137d)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.2.1 wird **137d** aus 3.93 g (18 mmol) (*R*)-1-Benzimidoyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin (**139d**) und 2.1 mL Benzoylchlorid dargestellt und säulenchromatographisch (Kieselgel, TBME/PE 1:1) gereinigt.



137d

Formel: C₂₀H₂₂N₂O₂

(M = 322.40 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 74.51 H 6.88 N 8.69

gef.: C 74.60 H 7.08 N 8.21

Ausbeute: 4.12 g (13 mmol, 71%), farbloses Öl

R_f (TBME/PE 1:1): 0.11

¹H NMR (300.14 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 1.97-2.09 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.20 (s, 3H, OCH₃), 3.30-3.50 (m, 4H, NCH₂, OCH₂), 4.67 (m, 1H, NCH), 7.25-7.42 (m, 8H, CH_{arom.}), 8.03 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 24.3, 27.9 (NCH₂CH₂), 50.5 (NCH₂), 58.0 (OCH₃), 59.0 (NCH), 72.3 (OCH₂), 127.1, 127.7 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.1 (*p*-C_{arom.}), 128.2, 129.3 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 131.2 (*p*-C_{arom.}), 135.3, 137.2 (*i*-C_{arom.}), 163.2 (C=N), 176.2 (C=O).

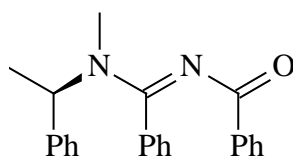
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 322 (13) [M⁺], 307 (9) [M⁺-CH₃], 237 (12) [M⁺-PhCO], 174 (10), 105 (100) [PhCO⁺], 77 (30) [Ph⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (m, CH_{arom.}), 3028 (m, CH_{arom.}), 2974 (s, CH_{aliph.}), 2928 (s, CH_{aliph.}), 2878 (s, CH_{aliph.}), 2827 (s, CH_{aliph.}), 1678 (s, C=O/C=N), 1632 (vs, C=O/C=N), 1539

(vs, C=C), 1456 (vs), 1337 (s), 1310 (vs), 1277 (vs), 1161 (s), 1113 (vs), 1059 (vs), 1024 (s), 974 (m), 927 (m), 802 (s), 777 (vs), 723 (vs), 702 (vs).

F.3.2.6 (*R*)-*N*-Benzoyl-*N'*-methyl-*N'*-(1-phenylethyl)-benzamidin (**137e**)

Bei -78°C werden zu 20.0 mL (32 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran langsam 4.1 mL (32 mmol) (*R*)-1-Phenylethylamin getropft. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur weiter gerührt. Es wird erneut auf -78°C abgekühlt und es werden 2.0 mL (32 mmol) Methyljodid zugetropft und weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Bei -78°C werden langsam 20.0 mL (32 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft und es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es wird erneut auf -78°C abgekühlt, es werden 3.3 mL (32 mmol) Benzotrinitril zugetropft und es wird 90 Minuten bei Raumtemperatur weiter gerührt. Es wird erneut auf -78°C abgekühlt und es werden 3.7 mL (32 mmol) Benzoylchlorid zugetropft. Es wird für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, CH/TBME 2:1) gereinigt.



137e

Formel: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$

($M = 342.44\text{ g/mol}$)

Elementaranalyse:

ber.: C 80.67 H 6.48 N 8.18

gef.: C 80.40 H 6.18 N 8.11

Ausbeute: 4.00 g (12 mmol, 37%), farbloser Feststoff

Smp.: 92°C

R_f (CH/TBME 2:1): 0.07

$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.54 (s, br, 3H, CH_3), 2.74 (s, br, 3H, NCH_3), 4.85 (s, br, 1H, CH), 7.22-7.34 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.94 (m, 2H, *o*- $\text{C}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (75.48 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 16.6 (br, CH_3), 31.0 (br, NCH_3), 54.5 (br, CH), 126.9, 127.2, 127.8, 128.4, 128.6, 129.3, 129.4, 131.3 (*o*-, *m*-, *p*- C_{arom}), 134.3, 137.2, 139.9 (*i*- C_{arom}), 164.5 (C=N), 176.6 (C=O).

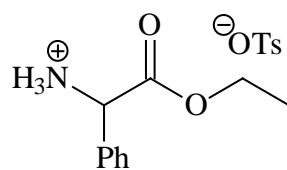
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 342 (4) [M^+], 237 (5) [M^+ -PhCO], 221 (90), 180 (14), 134 (40) [M^+ -PhCNPhCO], 105 (100) [PhCO^+], 77 (55) [Ph^+].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (s, CH_{arom}), 3028 (m, CH_{arom}), 2980 (m, CH_{aliph}), 2937 (m, CH_{aliph}), 1609 (s, C=O/C=N), 1447 (s), 1400 (s), 1310 (s), 1286 (s), 1169 (s), 1096 (m), 1072 (s), 1022 (s), 922 (m), 906 (m), 887 (m), 787 (s), 775 (s), 727 (s), 698 (s).

F.3.3 Ammoniumsalze mit elektronenziehenden Substituenten 143

F.3.3.1 Phenylglycinethylester-hydro-*p*-toluolsulfonat (143a)

Nach einer Vorschrift von *L. Duhamel* und *J.-C. Plaquevent*^[70] werden 15.20 g (100 mmol) DL-Phenylglycin und 24.08 g (140 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 100 mL Toluol und 75 mL Ethanol für 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von 50 mL Diethylether wird **143a** ausgefällt und durch Umkristallisation aus Ethanol/Diethylether gereinigt.



143a

Formel: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{S}$

($M = 351.41$ g/mol)

Ausbeute: 26.32 g (75 mmol, 75%)

Lit.^[70]: 88%

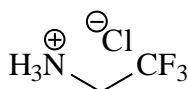
Smp.: 160° C

Lit.^[70]: 168° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[70] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.3.3.2 2,2,2-Trifluorethyl-amin-hydrochlorid (143b)

Zu einer Suspension von 1.90 g (50 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran werden langsam 5.00 g (44 mmol) Trifluoracetamid gegeben. Es wird eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 1.30 g (23 mmol) Kaliumhydroxid in 5.0 mL Wasser zugegeben, und es wird für zwei Stunden gerührt. Die Aluminiumsalze werden abfiltriert. Es werden 5.0 mL (50 mmol) 10 N Salzsäure zugegeben und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und das Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt.



143b

Formel: C₂H₅ClF₃N

(M = 135.51 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 17.73 H 3.72 N 10.34

gef.: C 18.31 H 3.51 N 10.05

Ausbeute: 3.84 g (28 mmol, 64%), farblose Kristalle

Lit.^[71]: 80%

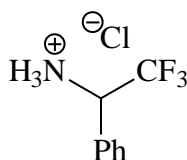
Smp.: 168° C (Sublimation)

Lit.^[71]: 195° C (Sublimation)

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[71] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.3.3.3 2,2,2-Trifluor-1-phenyl-ethyl-amin-hydrochlorid (143c)

143c wird analog einer von V. A. Soloshonok *et al.*^[72] beschriebenen Methode dargestellt. 4.9 mL (36 mmol) α,α,α -Trifluoracetophenon und 4.6 mL (36 mmol) 1-Phenylethylamin werden in 50 mL absolutem Toluol gelöst. Unter Eiskühlung werden langsam zuerst 2.0 mL (18 mmol) Titan-tetrachlorid und dann 10.1 mL (72 mmol) Triethylamin zugetropft und es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Titansalze werden abfiltriert und das Filtrat wird im Vakuum eingengt. Es werden 5.4 mL (36 mmol) DBU zugegeben und die Lösung wird zwei Stunden auf 50° C erwärmt. Zur Hydrolyse werden 50 mL 2 N Salzsäure zugegeben und es wird zwei Stunden gerührt. Nach Phasentrennung wird die wäßrige Phase im Vakuum eingengt. **143c** wird durch Sublimation vom DBU-hydrochlorid getrennt.

**143c****Formel:** C₈H₉ClF₃N

(M = 211.61 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 45.41 H 4.29 N 6.62

gef.: C 45.22 H 4.26 N 6.62

Ausbeute: 4.02 g (19 mmol, 53%)Lit.^[72]: 98%^a, 86%^b**Smp.:** 104° C (Sublimation)Lit.^[72]: 180° C (Sublimation)

¹H NMR (300.14 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 4.86 (s, br, 3H, NH), 5.37 (q, ³J(H,F) = 7.6 Hz, 1H, CHCF₃), 7.52-7.62 (m, 5H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 56.9 (q, ²J(C,F) = 32.9 Hz, CH), 124.8 (q, ¹J(C,F) = 280.3 Hz, CF₃), 129.5 (*i*-C_{arom.}), 129.7, 130.6(*o*-, *m*-C_{arom.}), 132.1 (*p*-C_{arom.}).

¹⁹F NMR (282.37 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = -73.8 (d, ³J(F,H) = 7.6 Hz, CF₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 175 (2) [M⁺-HCl], 106 (100) [M⁺-CF₃], 82 (22) [CHCF₃⁺], 79 (22), 77 (17) [Ph⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3414 (w, NH), 3040 (m, CH_{arom.}), 2966 (m, CH_{aliph.}), 2860 (s, CH_{aliph.}), 1593 (s, C=C), 1524 (s, C=C), 1460 (m), 1366 (m), 1261 (s), 1198 (vs, CF), 1148 (s), 1069 (s), 760 (m), 700 (s).

^a 98% für die DBU-katalysierte Isomerisierung

^b 86% für die Hydrolyse

F.3.4 2,4-Diazapentadiene 136

F.3.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2,4-Diazapentadienen (136)

Aktivierung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid:

In Anlehnung an eine Methode von A. B. Charette^[73] werden 20 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 mL absolutem Dichlormethan vorgelegt. Bei -78° C werden langsam 20 mmol *N*-Acylamidin (**137**) in 15 mL absolutem Dichlormethan zugetropft, und es wird für 90 Minuten bei -50° C gerührt.

Methode A: Kondensation mit primären Aminen

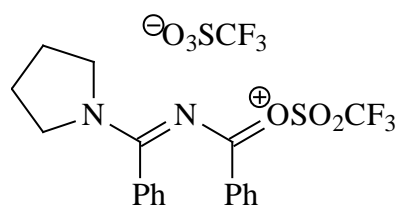
Zu der Lösung des mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktivierten *N*-Acylamidins werden bei -78° C langsam 20 mmol primäres Amin getropft und es wird für eine Stunde bei -78° C und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 20 mL gesättigter gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Methode B: Kondensation mit primären Ammoniumsalzen

Zu der Lösung des mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid aktivierten *N*-Acylamidins werden bei -78° C im Argon-Gegenstrom 20 mmol primäres Ammoniumsalz gegeben. Anschließend werden 20 mmol Triethylamin als Hilfsbase zugetropft, und es wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

F.3.4.2 Trifluormethansulfonyl-{phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-oxonium (146)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten NMR-Röhrchen werden bei -40° C 139 mg (0.5 mmol) **137a** mit 141 mg (0.5 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 0.7 mL Deuterodichlormethan umgesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht.



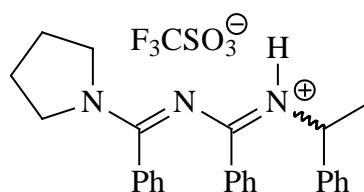
146

^1H NMR (599.86 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ (ppm) = 2.12 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, NCH_2CH_2), 2.26 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 1H, NCH_2CH_2), 2.41 (s, br, 2H, NCH_2CH_2), 3.85 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, NCH_2CH_2), 4.08 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 4.29 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 1H, NCH_2CH_2), 7.51 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.64 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.72 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.89 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (150.84 MHz, CD_2Cl_2 , 233K): δ (ppm) = 23.9, 25.6 (NCH_2CH_2), 54.1, 55.9 (NCH_2CH_2), 117.6 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 322.9$ Hz, SO_2CF_3), 117.7 (q, $^1J(\text{C},\text{F}) = 322.9$ Hz, SO_2CF_3), 122.4, 127.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.2, 129.8, 130.2, 130.5 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.5, 137.1 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 156.1 ($\text{C}=\text{O}$), 164.2 ($\text{C}=\text{N}$).

F.3.4.3 *N*-(1-Phenyl-ethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin-hydrotrifluormethansulfonat (136a)

136a wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.6 mL (20 mmol) DL-1-Phenylethylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Petrolether gereinigt.



136a

Formel: $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$

($M = 531.59$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 61.00 H 5.31 N 7.90

gef.: C 61.00 H 5.20 N 7.76

Ausbeute: 5.73 g (11 mmol, 54%), farblose Kristalle

Smp.: 194° C

^1H NMR (300.14 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 1.68 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, CH_3), 2.08-2.14 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.38 (m, 1H, NCH_2CH_2), 3.55 (m, 1H, NCH_2CH_2), 3.77 (m, 1H, NCH_2CH_2), 3.91 (m, 1H, NCH_2CH_2), 5.40 (q, $^3J = 6.9$ Hz, 1H, CH), 6.54 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.01 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15-7.27 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.39 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.44-7.55 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.30 (s, br, 1H, NH).

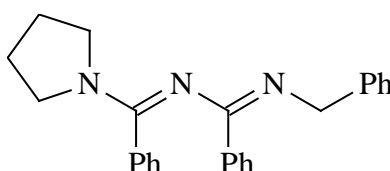
^{13}C NMR (75.48 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 22.0 (CH_3), 25.1, 26.5 (NCH_2CH_2), 51.3, 53.1 (NCH_2CH_2), 55.0 (CH), 127.9, 128.7, 128.8, 129.1, 129.2, 129.6, 129.9 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.0, 133.2 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.1, 134.5, 144.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 168.1, 168.5 (C=N).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382 (23) [$\text{M}-\text{F}_3\text{CSO}_3^-$], 381 (45) [$\text{M}^+-\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$], 366 (25) [$\text{M}^+-\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}-\text{CH}_3$], 276 (5) [$(\text{CH}_2)_4\text{NPhCNPhCN}^+$], 207 (100) [PhCNPhCNH^+], 194 (12), 158 (12), 105 (54) [PhCHCH_3^+], 104(50) [PhCNH^+], 70 (12) [$(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3258 (s, NH), 3065 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2990 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2888 (w, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1584 (vs, C=N), 1539 (vs, C=C), 1459 (vs), 1339 (s), 1280 (vs), 1256 (vs), 1157 (vs), 1029 (vs), 774 (s), 709 (s), 643 (s).

F.3.4.4 *N*-Benzyl-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (**136b**)

136b wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.2 mL (20 mmol) Benzylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME/Pentan/TEA 10:10:1).



136b

Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3$

($M = 367.49$ g/mol)

Ausbeute: 3.45 g (9.4 mmol, 47%), gelbes Öl

R_f (TBME/Pentan/TEA 10:10:1): 0.20

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.99 (s, 4H, NCH₂CH₂), 3.28 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 3.76 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 4.62 (s, 2H, CH₂), 6.66 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.00 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.10-7.20 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.25-7.35 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.37-7.42 (m, 3H, CH_{arom.}), 8.05 (m, 1H, CH_{arom.}).

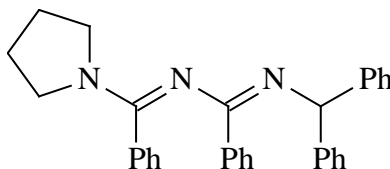
¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 24.6, 25.8 (NCH₂CH₂), 48.2, 49.6 (NCH₂CH₂), 50.4 (CH₂), 126.7, 126.9, 127.0, 127.7, 127.8, 128.0, 128.1, 128.2, 128.3 (*o*-, *m*-, *p*-C_{arom.}), 134.4, 136.7, 139.7 (*i*-C_{arom.}), 162.0, 166.2 (C=N).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 367 (51) [M⁺], 297 (12) [M⁺-(CH₂)₄N], 194 (27) [PhCNCH₂Ph⁺], 193 (100), 104 (26) [PhCNH⁺], 91 (79) [PhCH₂⁺], 70 (14) [(CH₂)₄N⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2976 (s, CH_{aliph.}), 2878 (m, CH_{aliph.}), 1622 (vs, C=N), 1502 (s, C=C), 1463 (s), 1253 (s), 1155 (s), 1061 (m), 1030 (s), 939 (m), 849 (m), 766 (s), 710 (s).

F.3.4.5 *N*-(Diphenyl-methyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136c)

136c wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 3.4 mL (20 mmol) α -Aminodiphenylmethan dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TEA 20:1).



136c

Formel: C₃₁H₂₉N₃

(M = 443.59 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 83.94 H 6.59 N 9.47

gef.: C 83.60 H 6.56 N 9.44

Ausbeute: 4.47 g (10 mmol, 50%), farblose Kristalle

Smp.: 137° C

R_f (PE/TEA 20:1): 0.17

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.90 (s, 4H, NCH₂CH₂), 3.37 (s, br, 4H, NCH₂CH₂), 6.16 (s, 1H, CHPh₂), 6.44 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.82 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.96 (m, 1H, *p*-CH_{arom.}), 7.05-7.17 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.19-7.24 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.42 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.59 (m, 2H, CH_{arom.}).

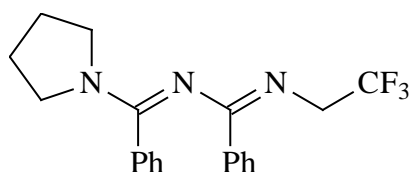
¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 25.5 (NCH₂CH₂), 48.3 (NCH₂CH₂), 65.4 (CH), 126.0, 126.8, 127.3, 127.6, 127.8, 127.9, 128.2, 128.4 (*o*-, *m*-, *p*-C_{arom.}), 135.2, 140.7, 145.9 (*i*-C_{arom.}), 158.1, 162.2 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 443 (57) [M⁺], 373 (12) [M⁺-(CH₂)₄N], 270 (35) [PhCNCHPh₂⁺], 269 (100), 167 (50) [CHPh₂⁺], 166 (53), 165 (54), 159 (29) [(CH₂)₄NCP⁺], 104 (24) [PhCNH⁺], 70 (11) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (m, CH_{arom.}), 3022 (m, CH_{arom.}), 2976 (s, CH_{aliph.}), 2868 (m, CH_{aliph.}), 2854 (w, CH_{aliph.}), 1610 (s, C=N), 1584 (vs, C=N), 1489 (s, C=C), 1452 (vs), 1441 (vs), 1342 (s), 1296 (s), 1097 (m), 1069 (s), 1028 (m), 916 (m), 850 (m), 771 (s), 743 (s), 698 (vs).

F.3.4.6 *N*-(2,2,2-Trifluorethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136d)

136d wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 2.78 g (10 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 1.21 g (10 mmol) 2,2,2-Trifluorethylamin-hydrochlorid (**143b**) und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TEA 20:1).

**136d****Formel:** C₂₀H₂₀F₃N₃

(M = 359.39 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 66.84 H 5.61 N 11.69

gef.: C 66.86 H 5.27 N 11.63

Ausbeute: 1.83 g (5 mmol, 51%), farblose Kristalle**Smp.:** 134° C**R_f** (PE/TEA 20:1): 0.17

¹H NMR (400.13 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.89 (s, 4H, NCH₂CH₂), 3.13-3.58 (m, br, 4H, NCH₂CH₂), 3.82 (q, ³J(H,F) = 10.2 Hz, 2H, CH₂CF₃), 6.82 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.02-7.14 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.50 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (100.61 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 25.4 (br, NCH₂CH₂), 47.8, 49.5 (br, NCH₂CH₂), 51.8 (q, ²J(C,F) = 30.5 Hz, CH₂CF₃), 117.3 (q, ¹J(C,F) = 336.5 Hz, CF₃), 126.5, 127.5, 127.7, 128.3 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 129.1, 129.2 (*p*-C_{arom.}), 135.2, 139.3 (*i*-C_{arom.}), 158.4, 166.3 (C=N).

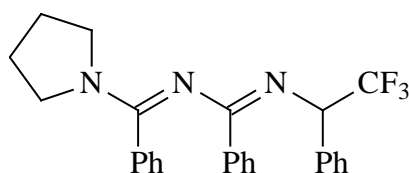
¹⁹F NMR (282.37 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = -71.3 (t, ³J(F,H) = 9.5 Hz, CF₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 359 (60) [M⁺], 290 (26) [M⁺-CF₃], 186 (78) [PhCNCH₂CF₃⁺], 104 (100) [PhCNH⁺], 77 (16) [Ph⁺], 70 (40) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (m, CH_{arom.}), 3024 (m, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2949 (s, CH_{aliph.}), 2878 (s, CH_{aliph.}), 1616 (vs, C=N), 1522 (vs, C=C), 1458 (vs), 1441 (vs), 1348 (vs), 1308 (vs), 1288 (vs, CF), 1204 (s), 1059 (s), 1024 (s), 947 (s), 922 (s), 804 (s), 781 (vs), 744 (s), 719 (vs), 704 (vs).

F.3.4.7 *N*-(2,2,2-Trifluor-1-phenylethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (**136e**)

136d wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 2.78 g (10 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.18 g (10 mmol) 2,2,2-Trifluor-1-phenylethylamin-hydrochlorid (**143c**) und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TEA 25:1).



136e

Formel: C₂₆H₂₄F₃N₃

(M = 435.49 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 71.71 H 5.55 N 9.65

gef.: C 71.37 H 5.35 N 9.37

Ausbeute: 2.46 g (5.7 mmol, 57%), farblose Kristalle

Smp.: 152° C

R_f (PE/TEA 25:1): 0.13

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.93 (s, 4H, NCH₂CH₂), 2.90-3.80 (m, br, 4H, NCH₂CH₂), 5.49 (q, ³J(H,F) = 8.3 Hz, 1H, CHCF₃), 6.27 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.85 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.00 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.05-7.14 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.28-7.36 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.40 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.55 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (74.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 25.4 (br, NCH₂CH₂), 47.6 (br, NCH₂CH₂), 64.3 (q, ²J(C,F) = 28.0 Hz, CHCF₃), 117.4 (q, ¹J(C,F) = 337.0 Hz, CF₃), 126.7, 127.4, 127.7, 127.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.0 (*p*-C_{arom.}), 128.1 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.7, 128.8 (*p*-C_{arom.}), 129.7 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 135.2, 137.1, 140.3 (*i*-C_{arom.}), 159.2, 166.4 (C=N).

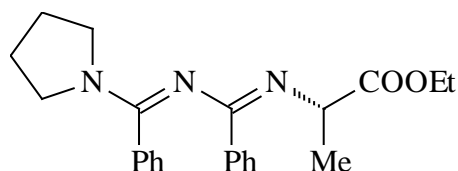
¹⁹F NMR (282.37 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = -74.1 (d, ³J(F,H) = 9.5 Hz, CF₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 435 (87) [M⁺], 366 (44) [M⁺-CF₃], 261 (96), 194 (49), 159 (100) [PhCHCF₃⁺], 131 (18), 109 (58), 104 (78) [PhCNH⁺], 91 (30), 70 (38) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (m, CH_{arom.}), 3030 (m, CH_{arom.}), 2966 (m, CH_{aliph.}), 2928 (m, CH_{aliph.}), 2868 (m, CH_{aliph.}), 1602 (s, C=N), 1555 (vs, C=N), 1499 (s, C=C), 1452 (vs), 1342 (s), 1250 (s, CF), 1161 (s), 1113 (s), 775 (m), 708 (s), 696 (s).

F.3.4.8 (S)-2-({Phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-amino)-propionsäureethylester (136f)

136f wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 3.07 g (20 mmol) L-Alaninethylester-hydrochlorid und 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/TEA 10:1).



136f

Formel: C₂₃H₂₇N₃O₂

(M = 377.48 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 73.18 H 7.21 N 11.13

gef.: C 73.08 H 7.32 N 11.16

Ausbeute: 3.40 g (9 mmol, 45%), farblose Kristalle

Smp.: 101° C

R_f (Pentan/TEA 10:1): 0.13

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.28 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.44 (d, ³J = 6.7 Hz, 3H, CHCH₃), 1.94 (s, 4H, NCH₂CH₂), 3.30-3.70 (m, br, 4H, NCH₂CH₂), 4.18 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 4.54 (q, ³J = 6.7 Hz, 1H, CHCH₃), 6.93 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.07-7.14 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.44 (m, 2H, CH_{arom.}).

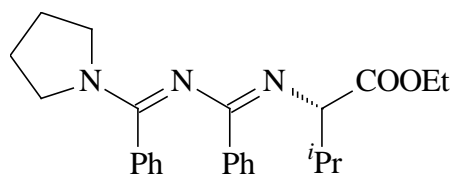
¹³C NMR (74.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 14.3 (OCH₂CH₃), 18.8 (CHCH₃), 25.4 (br, NCH₂CH₂), 48.0 (br, NCH₂CH₂), 57.2 (CHCH₃), 60.1(OCH₂CH₃), 126.9, 127.3, 127.7, 127.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.5, 128.8 (*p*-C_{arom.}), 135.3, 140.2 (*i*-C_{arom.}), 158.2, 164.3 (C=N), 175.0 (COOEt).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 377 (34) [M^+], 304 (100) [$M^+ - \text{COOEt}$], 176 (10), 132 (15), 130 (20), 104 (20) [PhCNH^+].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2980 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2881 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1740 (s, C=O), 1533 (vs, C=N), 1452 (s), 1339 (s), 1275 (s), 1157 (s), 1032 (s), 735 (m), 698 (m).

F.3.4.9 (S)-3-Methyl-2-({phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-amino)-butansäureethylester (**136g**)

136g wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 2.78 g (10 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 1.82 g (10 mmol) L-Valinethylester-hydrochlorid und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/TEA 20:1).



136g

Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2$

($M = 405.54$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 74.04 H 7.70 N 10.36

gef.: C 73.33 H 8.02 N 10.12

Ausbeute: 2.32 g (5.7 mmol, 57%), gelbes Öl

R_f (Pentan/TEA 20:1): 0.18

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 0.99 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 3H, OCH_2CH_3), 1.94 (s, 4H, NCH_2CH_2), 2.23 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.43 (s, br, 4H, NCH_2CH_2), 4.06 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.18 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, OCH_2CH_3), 6.92 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.04-7.15 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.47 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

¹³C NMR (74.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 14.4 (OCH_2CH_3), 19.3, 19.5 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 25.4 (br, NCH_2CH_2), 32.7 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.2 (br, NCH_2CH_2), 59.8 ($\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 68.6 (OCH_2CH_3).

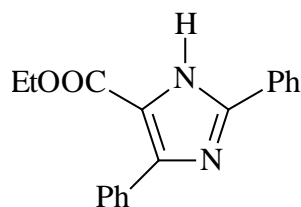
126.9, 127.2, 128.0 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.5, 128.7 (*p*-C_{arom.}), 135.4, 140.4 (*i*-C_{arom.}), 157.8, 164.8 (C=N), 173.7 (COOEt).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 405 (30) [M⁺], 362 (100) [M⁺-*i*Pr], 332 (84) [M⁺-COOEt], 158 (45), 104 (42) [PhCNH⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3061 (w, CH_{arom.}), 2968 (s, CH_{aliph.}), 2871 (m, CH_{aliph.}), 1730 (s, C=O), 1609 (vs, C=N), 1587 (vs, C=N), 1568 (vs, C=N), 1448 (s), 1340 (m), 1310 (m), 1283 (m), 1246 (m), 1175 (m), 1033 (m), 771 (m), 698 (s).

F.3.4.10 5-Ethoxycarbonyl-2,4-diphenyl-1*H*-imidazol (147a)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) werden 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 2.77 g (20 mmol) Glycinethylester-hydrochlorid in Anwesenheit von 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin kondensiert. Durch Zugabe von Petrolether zur eingeeengten organischen Phase wird das Imidazol **147a** ausgefällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril.



147a

Formel: C₁₈H₁₆N₂O₂

(M = 292.33 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 73.95 H 5.52 N 9.58

gef.: C 73.66 H 5.26 N 9.60

Ausbeute: 4.21 g (14 mmol, 72%), farblose Kristalle

Smp.: 168° C

Lit.^[89]: 166-167.5° C

¹H NMR (300.14 MHz, DMSO [D₆]): δ (ppm) = 1.24 (t, ³J = 6.9 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 4.25 (q, ³J = 6.9 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.37-7.52 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.83 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.18 (m, 2H, CH_{arom.}), 13.08 (s, 1H, NH).

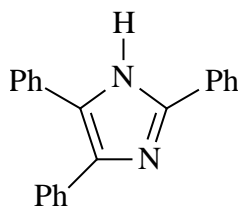
^{13}C NMR (75.48 MHz, DMSO [D_6]): δ (ppm) = 14.0 (CH_3), 59.8 (OCH_2), 126.0, 127.6, 128.2, 128.6, 129.1, 129.4, 129.5, 131.8 (*o*-, *m*-, *p*-, *i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}_{\text{imidazol.}}$), 146.9 (NCN), 161.3 (COOEt).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (100) [M^+], 246 (93) [$\text{M}^+ - \text{EtOH}$], 218 (33) [$\text{M}^+ - \text{HCOOEt}$], 115 (38), 89 (42).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3053 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2957 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2901 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1713 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1583 (m, $\text{C}=\text{N}$), 1531 (m, $\text{C}=\text{N}$), 1491 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1383 (s), 1312 (s), 1236 (s), 1130 (vs), 1022 (s), 966 (s), 781 (m), 717 (s), 692 (s).

F.3.4.11 2,4,5-Triphenyl-1H-imidazol (147b)

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) werden 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 7.02 g (20 mmol) DL-Phenylglycinethylester-hydro-*p*-toluolsulfonat (**143a**) in Anwesenheit von 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin kondensiert. Durch Zugabe von Petrolether zur eingeeengten organischen wird das Imidazol **147b** ausgefällt. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Acetonitril.



147b

Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$

($M = 296.37$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 85.11 H 5.44 N 9.45

gef.: C 84.64 H 5.48 N 9.25

Ausbeute: 2.53 g (9 mmol, 43%), farblose Kristalle

Smp.: 278° C

Lit.^[90]: 278-279° C

^1H NMR (400.14 MHz, DMSO [D_6]): δ (ppm) = 7.20-7.60 (m, 13H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.11 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 12.73 (s, 1H, NH).

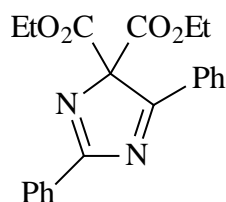
^{13}C NMR (100.63 MHz, DMSO [D_6]): δ (ppm) = 125.2, 126.5, 127.1, 127.8, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 128.7, 130.4 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}_{\text{imidazol}}$), 131.1, 135.2, 137.1 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 145.5 (NCN).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 296 (100) [M^+], 195 (29) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 165 (30), 127 (30), 84 (11).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3045 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2966 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2853 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1601 (m, C=N), 1587 (m, C=N), 1489 (s, C=C), 1460 (s, C=C), 1396 (m), 1202 (w), 1128 (m), 1070 (m), 1028 (m), 966 (m), 916 (m), 834 (m), 766 (s), 735 (s), 698 (vs).

F.3.4.12 2,5-Diphenyl-4,4-bis-ethoxycarbonyl-imidazol (147d)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) werden 2.78 g (10 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit 2.12 g (10 mmol) Aminomalosäurediethylester-hydrochlorid in Anwesenheit von 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin kondensiert. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME/Pentan/TEA 10:10:1) gereinigt.



147d

Formel: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$

($M = 364.40$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 69.22 H 5.53 N 7.69

gef.: C 68.24 H 6.00 N 7.55

Ausbeute: 0.54g (1.5 mmol, 15%), farbloses Öl

R_f (TBME/Pentan/TEA 10:10:1): 0.20

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 1.19 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 6H, OCH_2CH_3), 4.23 (q, $^3J = 7.2$ Hz, 4H, OCH_2CH_3), 7.46-7.59 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.25 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.46 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

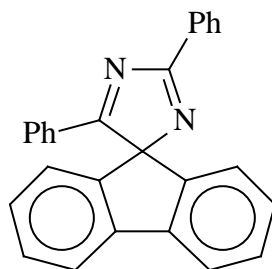
^{13}C NMR (75.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 13.7 (OCH_2CH_3), 63.0 (OCH_2CH_3), 95.3 (C_q), 128.4, 128.5, 129.7 (*o*-, *m*- C_{arom}), 130.2 (*i*- C_{arom}), 130.4 (*o*-, *m*- C_{arom}), 130.9 (*i*- C_{arom}), 132.1, 132.9 (*o*- C_{arom}), 164.1 (COOEt), 177.9 ($\text{C}=\text{N}$), 187.8 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 364 (19) [M^+], 320 (27), 292 (100) [$\text{M}^+ - \text{COOCH}_2\text{CH}_2$], 291 (75) [$\text{M}^+ - \text{COOEt}$], 274 (11), 246 (99), 218 (38) [$\text{M}^+ - 2 \text{COOEt}$], 187 (51), 127 (17), 115 (38), 105 (81), 104 (62) [PhCNH^+], 89 (60), 77 (25) [Ph^+].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3063 (w, CH_{arom}), 2982 (m, CH_{aliph}), 2937 (w, CH_{aliph}), 1738 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1605 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1566 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1448 (m, $\text{C}=\text{C}$), 1323 (s), 1283 (s), 1229 (vs), 1063 (s), 733 (m), 690 (s).

F.3.4.13 2,5-Diphenyl-spiro[9H-fluoren-9,4'-4H-imidazol] (147e)

147e wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 2.78 g (10 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.18 g (10 mmol) 9-Aminofluoren-hydrochlorid und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/TEA 20:1).



147e

Formel: $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2$

($M = 370.45$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 87.54 H 4.90 N 7.56

gef.: C 87.45 H 4.89 N 7.48

Ausbeute: 1.52 g (4.1 mmol, 41%), farblose Kristalle

Smp.: 187°C

R_f (Pentan/TEA 20:1): 0.18

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 6.90 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.27 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.41 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.47-7.60 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.83 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.51 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

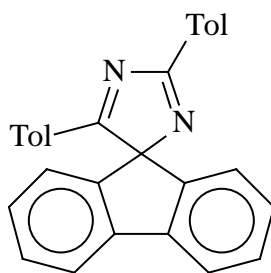
^{13}C NMR (74.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 94.4 (C_q), 121.1, 123.9, 128.3, 128.4, 128.5, 128.7, 129.3, 129.4 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}_{\text{fluoren.}}$), 130.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 131.4 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 131.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.1 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 141.7, 141.8 (*i*- $\text{C}_{\text{fluoren.}}$), 175.4 (C=N), 192.7 (C=N).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 370 (29) [M^+], 267 (100) [M^+ -PhCN], 164 (59) [M^+ -2 PhCN].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3057 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3007 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 1605 (m, C=N), 1595 (s, C=N), 1562 (s, C=N), 1531 (m, C=N), 1447 (s), 1317 (s), 1277 (s), 1173 (m), 1080 (s), 1059 (s), 1020 (m), 933 (m), 771 (s), 737 (s), 710 (vs), 689 (s).

F.3.4.14 2,5-Bis-(4-methylphenyl)-spiro[9H-fluoren-9,4'-4H-imidazol] (147f)

147f wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 3.06 g (10 mmol) 4-Methyl-*N*-[(4-methylphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-benzamid (**137b**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.18 g (10 mmol) 9-Aminofluoren-hydrochlorid und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Chloroform/Pentan.



147f

Formel: $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2$

($M = 398.50$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 87.41 H 5.56 N 7.03

gef.: C 87.10 H 5.65 N 6.97

Ausbeute: 3.19 g (8 mmol, 80%), farblose Kristalle

Smp.: 223° C

$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 2.21 (s, 3H, CH_3), 2.43 (s, 3H, CH_3), 6.89 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.91 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.15 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.32 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.39 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.47 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

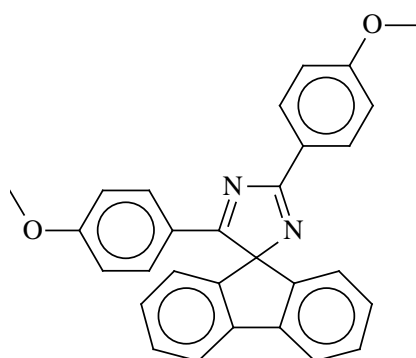
$^{13}\text{C NMR}$ (74.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 21.5, 21.6 (CH_3), 94.1 (C_q), 121.0, 124.0, 128.3, 128.8, 129.1, 129.2, 129.3, 129.4 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}_{\text{fluoren.}}$), 141.8, 141.9, 142.2, 142.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 175.6 ($\text{C}=\text{N}$), 192.3 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (35) [M^+], 281 (100) [$\text{M}^+ - \text{ToICN}$], 164 (44) [$\text{M}^+ - 2 \text{ToICN}$].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3018 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2964 (w, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2920 (w, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1610 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1593 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1558 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1497 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1448 (s), 1315 (s), 1279 (s), 1175 (s), 1072 (s), 1028 (m), 835 (m), 764 (vs), 733 (vs).

F.3.4.15 2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-spiro[9H-fluoren-9,4'-4H-imidazol] (147g)

147g wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 3.38 g (10 mmol) 4-Methoxy-*N*-[(4-methoxyphenyl)-pyrrolidin-1-yl-methylen]-benzamid (**137c**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.18 g (10 mmol) 9-Aminofluoren-hydrochlorid und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Kristallisation aus Chloroform/Pentan.



147g

Formel: $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$

($M = 430.50 \text{ g/mol}$)

Elementaranalyse:

ber.: C 80.91 H 5.15 N 6.51

gef.: C 20.23 H 5.15 N 6.44

Ausbeute: 3.18 g (7.4 mmol, 74%), farblose Kristalle

Smp.: 206°C

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 3.70 (s, 3H, OCH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 6.65 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.91 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.01 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.17 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.40 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.53 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.83 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.43 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

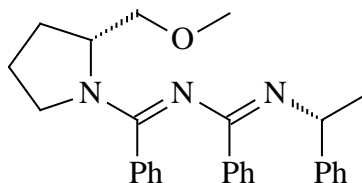
^{13}C NMR (74.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 55.2, 55.4 (OCH_3), 93.7 (C_q), 113.9, 121.0, 123.2, 124.1, 124.8, 128.3, 129.1, 130.9, 131.2 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$, $\text{C}_{\text{fluoren.}}$), 141.7, 142.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 162.3, 162.7 (*i*- COCH_3), 175.1 ($\text{C}=\text{N}$), 191.5 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (26) [M^+], 297 (100) [$\text{M}^+ - \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CN}$], 164 (44) [$\text{M}^+ - 2 \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CN}$].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3065 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3005 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2937 (w, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2833 (w, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1607 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1595 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1564 (w, $\text{C}=\text{N}$), 1510 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1319 (s), 1258 (vs), 1165 (s), 1074 (m), 1028 (m), 835 (m), 756 (m), 727 (m).

F.3.4.16 **(*R,R*)-*N*-(1-Phenyl-ethyl)-*N'*-(phenyl-2-methoxymethyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136h)**

136h wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 3.74 g (11.6 mmol) (*R*)-*N*-(Phenyl-2-methoxymethylpyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137d**) durch Aktivierung mit 2.0 mL (11.6 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 1.5 mL (11.6 mmol) (*R*)-1-Phenylethylamin dargestellt und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TEA 20:1) gereinigt.



136h

Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$

($M = 425.57 \text{ g/mol}$)

Elementaranalyse:

ber.: C 79.02 H 7.34 N 9.87

gef.: C 78.41 H 7.79 N 9.22

Ausbeute: 0.70 g (1.6 mmol, 14%), farbloses Öl

R_f (PE/TEA 20:1): 0.25

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.33 (d, ³J = 5.0 Hz, 3H, CHCH₃), 1.70-2.10 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂), 3.07 (s, 3H, OCH₃), 3.10-3.70 (m, 4H, OCH₂, NCH₂), 4.55 (m, 1H, NCH), 4.92 (q, ³J = 5.0 Hz, 1H, CHCH₃), 6.83 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.96 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.02-7.07 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.10-7.25 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.40 (m, 4H, CH_{arom.}).

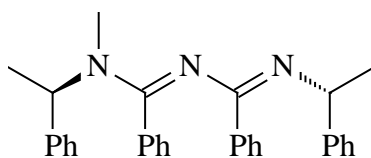
¹³C NMR (74.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 24.5 (CH₃), 26.5, 28.2 (NCH₂CH₂CH₂), 46.3 (NCH₂), 56.9 (OCH₃), 57.1, 59.0 (CH), 72.8 (OCH₂), 125.9 (*p*-C_{arom.}), 126.9, 127.2, 127.4, 127.5, 127.6, 128.0 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 128.3, 128.5 (*p*-C_{arom.}), 135.2, 140.7, 147.4 (*i*-C_{arom.}), 158.1, 161.7 (C=N).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 425 (48) [M⁺], 410 (19) [M⁺-CH₃], 320 (7) [M⁺-PhCHCH₃], 207 (100) [PhCNPhCNH⁺], 194 (11), 105 (70) [PhCHCH₃⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (m, CH_{arom.}), 3024 (m, CH_{arom.}), 2968 (s, CH_{aliph.}), 2924 (s, CH_{aliph.}), 2874 (s, CH_{aliph.}), 1722 (m), 1609 (vs, C=N), 1591 (vs, C=N), 1574 (vs, C=N), 1493 (s, C=C), 1447 (s), 1423 (s), 1310 (s), 1281 (s), 1113 (s), 1055 (s), 1026 (s), 756 (s), 723 (s), 700 (vs).

F.3.4.17 (R,R)-N-(1-Phenyl-ethyl)-N'-methyl-N'-(1-phenyl-ethyl)-benzamidin (136i)

136i wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 3.15 g (9.2 mmol) (*R*)-*N*-Benzoyl-*N'*-methyl-*N'*-(1-phenylethyl)-benzamidin (**137e**) durch Aktivierung mit 1.6 mL (9.2 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 1.2 mL (9.2 mmol) (*R*)-1-Phenylethylamin dargestellt und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TEA 20:1) gereinigt.



136i

Formel: C₃₁H₃₁N₃

(M = 445.60 g/mol)

Ausbeute: 2.50 g (5.6 mmol, 61%), farbloses Öl

R_f (PE/TEA 20:1): 0.17

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 1.40 (d, $^3J = 6.7$ Hz, 3H, CH_3), 1.52 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 3H, CH_3), 2.61 (s, 3H, CH_3), 4.95 (q, $^3J = 6.7$ Hz, 1H, CH), 6.36 (s, br, 1H, CH), 6.79 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.95 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.05-7.42 (m, 17H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

^{13}C NMR (74.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 16.2, 24.9, 30.6 (CH_3), 55.0, 57.3 (CH), 126.0, 127.0, 127.2, 127.4, 127.5, 127.8, 128.0, 128.3, 128.5, 128.6 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 134.4, 140.9, 141.1, 147.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 160.4, 161.9 (C=N).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 445 (39) [M^+], 430 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 340 (25) [$\text{M}^+ - \text{PhCHCH}_3$], 207 (73) [PhCNPhCNH^+], 118 (100), 105 (95) [PhCHCH_3^+], 77 (12) [Ph^+].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3026 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2966 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2924 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2858 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1601 (vs, C=N), 1493 (s, C=C), 1447 (s), 1396 (s), 1337 (s), 1288 (s), 1055 (s), 1024 (s), 920 (w), 770 (s), 727 (m), 700 (s).

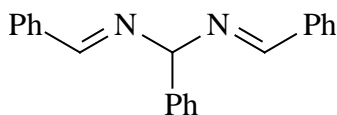
F.3.4.18 1,3,5-Triaryl-2,4-diazapenta-1,4-diene 163

F.3.4.18.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Darstellung von 1,3,5-Triaryl-2,4-diazapenta-1,4-dienen 163

Die 1,3,5-Triaryl-2,4-diazapenta-1,4-diene werden in Anlehnung an eine Arbeitsvorschrift von *Y. Ogata et al.*^[76] dargestellt. 200 mmol Aldehyd werden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 60 mL eines Gemisches (1:1) aus konz. Ammoniak und Ethanol versetzt und 24 h gerührt. Der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

F.3.4.18.2 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapenta-1,4-dien (163a)

163a wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.18.1 aus 20.2 mL (200 mmol) Benzaldehyd und 60 mL Ammoniak/Ethanol dargestellt.

**163a****Formel:** C₂₁H₁₈N₂

(M = 298.38 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 84.53 H 6.08 N 9.39

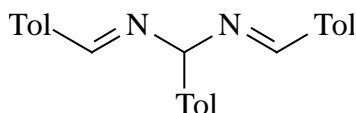
gef.: C 84.07 H 5.82 N 9.35

Ausbeute: 16.45 g (55 mmol, 83%), farblose KristalleLit.^[16]: 84%**Smp.:** 102° CLit.^[76]: 100-102° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[16] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.3.4.18.3 1,3,5-Tris-(4-methylphenyl)-2,4-diazapenta-1,4-dien (163b)

163b wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.18.1 aus 58.9 mL (500 mmol) Benzaldehyd und 150 mL Ammoniak/Ethanol dargestellt.

**163b****Formel:** C₂₄H₂₄N₂

(M = 340.46 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 84.67 H 7.11 N 8.23

gef.: C 84.66 H 6.85 N 8.16

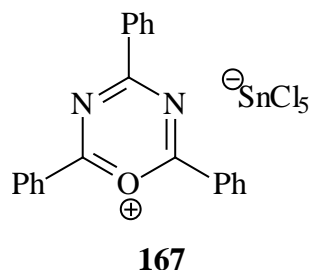
Ausbeute: 35.20 g (103 mmol, 62%), farblose KristalleLit.^[16]: 66%**Smp.:** 93° CLit.^[16]: 88-90° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[91] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.4 2,4,6-Triazaheptatriene

F.4.1 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (167)

Die Darstellung von **167** erfolgt nach einer Vorschrift von *R. R. Schmidt*^[78]. 82.5 mL (800 mmol) Benzonitril, 23.2 mL (200 mmol) Benzoylchlorid und 36.2 mL (200 mmol) Zinntetrachlorid werden für 90 Minuten auf 150° C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der gelbe Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.



Formel: C₂₁H₁₅Cl₅N₂OSn

(M = 607.31 g/mol)

Ausbeute: 115.4 g (190 mmol, 95%), gelbe Kristalle

Lit.^[78]: 95%

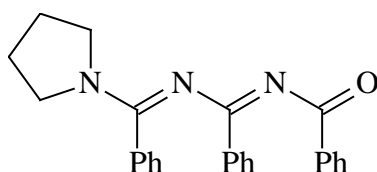
Smp.: 176° C

Lit.^[78]: 175-180° C

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[92] überein und werden hier daher nicht aufgeführt.

F.4.2 1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-triphenyl-6-pyrrolidino-hexa-1,3,5-trien (168)

66.80 g (110 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**167**) werden in 200 mL absolutem Chloroform suspendiert. Bei 0° C werden langsam 9.1 mL (110 mmol) Pyrrolidin und anschließend 15.4 mL (110 mmol) Triethylamin zugetropft. Die Suspension wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 100 mL 2 N Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, PE/TBME 1:1) gereinigt.



168

Formel: C₂₅H₂₃N₃O

(M = 381.47 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 78.71 H 6.08 N 11.02

gef.: C 78.71 H 5.96 N 11.02

Ausbeute: 17.60 g (46 mmol, 42%), farblose Kristalle

Lit.^[93]: 53%

Smp.: 176° C

Lit.^[93]: 168° C

R_f (PE/TBME 1:1): 0.09

¹H NMR (400.13 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.84 (s, 2H, NCH₂CH₂), 1.97 (s, 2H, NCH₂CH₂), 3.24 (s, 2H, NCH₂CH₂), 3.67 (s, 2H, NCH₂CH₂), 6.97 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.05 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.12 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.22 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.30-7.41 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.75 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}), 8.06 (m, 2H, *o*-CH_{arom.}).

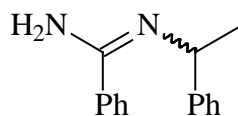
¹³C NMR (100.61 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 24.6, 25.9 (NCH₂CH₂), 48.1, 49.8 (NCH₂CH₂), 127.4, 127.7, 127.8, 128.0, 128.8, 128.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 129.6, 130.6, 131.1 (*p*-C_{arom.}), 133.3, 136.1, 137.8 (*i*-C_{arom.}), 160.2, 163.3 (C=N), 178.6 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 381 (19) [M⁺], 312 (17), 304 (24) [M⁺-Ph], 276 (36) [M⁺-PhCO], 260 (15), 209 (19), 180 (10), 132 (24), 105 (97) [PhCO⁺], 104 (100) [PhCNH⁺], 77 (41) [Ph⁺], 70 (57) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3051 (m, CH_{arom.}), 3026 (m, CH_{arom.}), 2980 (s, CH_{aliph.}), 2881 (s, CH_{aliph.}), 1659 (vs, C=O/C=N), 1609 (vs, C=O/C=N), 1570 (vs, C=O/C=N), 1499 (s, C=C), 1450 (vs), 1342 (s), 1312 (s), 1286 (s), 1248 (vs), 1163 (s), 1099 (s), 1069 (s), 1020 (s), 854 (m), 770 (s), 721 (vs), 696 (s).

F.4.3 *N*-(1-Phenylethyl)-benzamidin (169)

169 wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.1.1 aus 37.5 mL (60 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 7.7 mL (60 mmol) DL-1-Phenylethylamin und 6.1 mL (60 mmol) Benzonitril dargestellt.



169

Formel: C₁₅H₁₆N₂

(M = 224.30 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 80.32 H 7.19 N 12.49

gef.: C 80.30 H 7.23 N 12.49

Ausbeute: 11.74 g (52 mmol, 87%), farbloses Öl

Sdp.: 132° C/3.8·10⁻² mbar

¹H NMR (400.13 MHz, DMSO [D₆]): δ (ppm) = 1.40 (d, ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 4.79 (m, br, 1H, CHCH₃), 6.38 (s, br, 2H, NH₂), 7.19 (m, 1H, CH_{arom.}), 7.31 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.38-7.42 (m, 3H, CH_{arom.}), 7.46 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.82 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (100.61 MHz, DMSO [D₆]): δ (ppm) = 24.2 (CH₃), 52.7 (CHCH₃), 125.9 (*p*-C_{arom.}), 126.3, 126.6, 127.8, 127.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 129.2 (*p*-C_{arom.}), 132.1, 137.6 (*i*-C_{arom.}), 147.0 (NCN).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 224 (56) [M⁺], 223 (87) [M⁺-H], 209 (30) [M⁺-Me], 180 (18), 120 (50) [PhC(NH)NH₂⁺], 106 (33), 105 (44) [PhCHCH₃⁺], 104 (100) [PhCNH⁺], 77 (55) [Ph⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3059 (m, CH_{arom.}), 3028 (m, CH_{arom.}), 2970 (s, CH_{aliph.}), 2926 (m, CH_{aliph.}), 2868 (m, CH_{aliph.}), 1643 (s, C=N), 1599 (vs, C=N), 1574 (s, C=N), 1525 (s, C=C), 1491 (s, C=C), 1447 (s), 1369 (s), 1194 (s), 1146 (m), 1028 (m), 812 (m), 779 (m), 762 (m), 700 (vs).

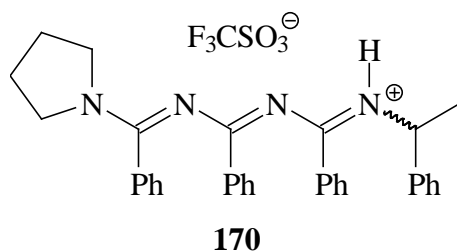
F.4.4 *N*-(1-Phenyl-ethyl)-*N'*-{phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen}-benzamidin-hydrotrifluormethansulfonat (**170**)

Synthese A: **168** wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 7.62 g (20 mmol) 1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-triphenyl-6-pyrrolidino-hexa-1,3,5-trien (**168**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.6 mL (20 mmol) DL-1-Phenylethylamin dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Petrolether gereinigt.

Ausbeute: 4.44 g (7 mmol, 35%), farblose Kristalle

Synthese B: **168** wird analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode A*) aus 5.56 g (20 mmol) *N*-(Phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamid (**137a**) durch Aktivierung mit 3.4 mL (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.24 g (20 mmol) *N*-(1-Phenylethyl)-benzamidin (**169**) dargestellt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Petrolether gereinigt.

Ausbeute: 5.08 g (8 mmol, 40%), farblose Kristalle



Formel: C₃₄H₃₃F₃N₃O₃S

(M = 634.71 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 64.34 H 5.24 N 8.83

gef.: C 64.08 H 5.03 N 8.72

Smp.: 210° C

¹H NMR (300.14 MHz, CD₃CN): δ (ppm) = 1.32 (d, ³J = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 2.70-2.00 (m, 4H, NCH₂CH₂), 3.18-3.31 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.33 (q, ³J = 6.9 Hz, 1H, CH), 3.44-3.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 7.09 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.29-7.38 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.40-7.51 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.52-7.62 (m, 7H, CH_{arom.}), 7.68 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.89 (s, br, 1H, NH).

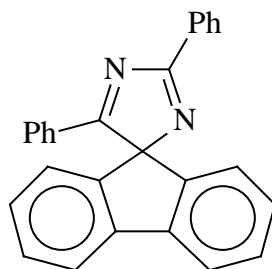
^{13}C NMR (75.48 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 22.5 (CH_3), 24.8, 26.2 (NCH_2CH_2), 50.9, 53.1 (NCH_2CH_2), 54.7 (CH), 127.2, 128.3, 129.0, 129.2, 129.5, 129.6, 130.4, 130.6, 132.7, 133.4, 133.5, 134.2 (*o*-, *m*-, *p*- C_{arom}), 135.8, 143.5 (*i*- C_{arom}), 162.9, 167.0, 168.4 ($\text{C}=\text{N}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 485 (28) [$\text{M}-\text{F}_3\text{CSO}_3^-$], 484 (48) [$\text{M}^+-\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$], 381 (17) [M^+-PhCN], 309 (15), 262 (21), 207 (99) [PhCNPhCNH^+], 159 (70), 105 (56) [PhCHCH_3^+], 104 (80) [PhCNH^+], 103 (100) [PhCN^+], 91 (20), 70 (12) [$(\text{CH}_2)_4\text{N}^+$].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3267 (s, NH), 3064 (m, CH_{arom}), 3032 (w, CH_{arom}), 2974 (s, CH_{aliph}), 2878 (w, CH_{aliph}), 1595 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1522 (vs, $\text{C}=\text{N}$), 1452 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1285 (vs), 1258 (vs), 1150 (vs), 1032 (vs), 775 (s), 716 (s), 694 (s).

F.4.4.1 2,5-Diphenyl-spiro[9H-fluoren-9,4'-4H-imidazol] (147e)

147e wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.3.4.1 (*Methode B*) aus 3.81 g (10 mmol) 1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-triphenyl-6-pyrrolidino-hexa-1,3,5-trien (**168**) durch Aktivierung mit 1.7 mL (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Kondensation mit 2.18 g (10 mmol) 9-Aminofluoren-hydrochlorid und 1.4 mL (10 mmol) Triethylamin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/TEA 20:1).



147e

Formel: $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2$

($M = 370.45$ g/mol)

Ausbeute: 1.26 g (3.4 mmol, 34%), farblose Kristalle

Smp.: 187° C

R_f (Pentan/TEA 20:1): 0.18

Die spektroskopischen Daten sind unter F.3.4.13 aufgeführt.

F.5 Darstellung der Polyenyllithium-Verbindungen

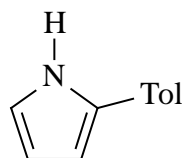
F.5.1 Deprotonierung von 2-Azapentadienen

F.5.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit *tert.*-Butyllithium in TBME

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 6.0 mmol (1.2 eq.) *tert.*-Butyllithium (1.5 M in *n*-Pentan) in 40 mL absolutem TBME vorgelegt. Bei -78° C werden langsam 5.0 mmol (1.0 eq.) 2-Azapentadien in 10 mL absolutem TBME zugetropft, und es wird drei Stunden unter Rückfluß erhitzt.

F.5.1.2 2-(4-Methylphenyl)-pyrrol (**131**)

1.10 g (5.0 mmol) 1-Pyrrolidino-1-(4-methylphenyl)-2-azapenta-1,4-dien (**119a**) werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.1.1 mit 6.0 mmol (1.2 eq.) *tert.*-Butyllithium in 40 mL absolutem TBME deprotoniert. Es wird drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden bei -78° C 3.2 mL (50.0 mmol, 10 eq.) Methyljodid zugegeben und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wird dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan) gereinigt.



131

Formel: C₁₁H₁₁N

(M = 157.21 g/mol)

Ausbeute: 120 mg (0.8 mmol, 15%), violetter Öl

R_f (Dichlormethan): 0.50

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 2.38 (s, 3H, CH_3), 6.30 (m, 1H, 4-H), 6.49 (m, 1H, 3-H), 6.83 (m, 1H, 5-H), 7.18 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.38 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 8.37 (s, br, 1H, NH).

^{13}C NMR (75.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 21.0 (CH_3), 105.4 (C-4), 110.0 (C-3), 118.4 (C-5), 123.9 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 129.5 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.1 (C-2), 135.9 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 157 (100) [M^+], 128 (19), 119 (37), 91 (16) [Tol^+], 65 (9) [$\text{C}_4\text{H}_2\text{CH}_3^+$]

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3441 (m, NH), 3050 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2927 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1677 (w), 1512 (m, C=C), 1460 (m, C=C), 1110 (m), 920 (m), 795 (s), 723 (s).

F.5.2 Deprotonierung von 2,4-Diazapentadienen

F.5.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit LDA in Tetrahydrofuran

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 6.0 mmol (1.2 eq.) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) in 40 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -78°C werden langsam 6.0 mmol (1.2 eq.) Diisopropylamin, zugetropft und es wird 30 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend werden langsam 5.0 mmol (1.0 eq.) 2,4-Diazapentadien in 10 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft, und es wird drei Stunden bei -40°C gerührt.

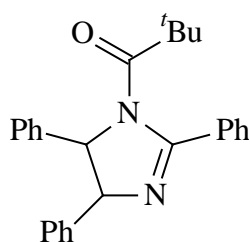
F.5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Deprotonierung mit $\text{KO}^t\text{Bu}/n$ -Butyllithium in Tetrahydrofuran

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 6.0 mmol (1.2 eq.) KO^tBu in 40 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Bei -78°C werden langsam 6.0 mmol

(1.2 eq.) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan) zugetropft, und es wird 30 Minuten bei -78°C gerührt. Anschließend werden langsam 5.0 mmol (1.0 eq.) 2,4-Diazapentadien in 10 mL absolutem Tetrahydrofuran zugetropft und, es wird drei Stunden bei -40°C gerührt.

F.5.2.3 2,4,5-Triphenyl-3-pivaloyl-4,5-dihydroimidazol (166a)

2.98 g (10.0 mmol) **163a** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40°C mit 1.5 mL (12.0 mmol) Pivaloylchlorid umgesetzt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation (Chloroform/Pentan) gereinigt.



166a

Formel: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$

($M = 382.50\text{ g/mol}$)

Elementaranalyse:

ber.: C 81.64 H 6.85 N 7.32

gef.: C 81.16 H 6.70 N 7.21

Ausbeute: 3.70 g (9.7 mmol, 97%), farblose Kristalle

Smp.: 223°C

$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 1.23 (s, 9H, ^tBu), 5.67 (s, 2H, CH), 6.82 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.92 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.00-7.09 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.48 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.85 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

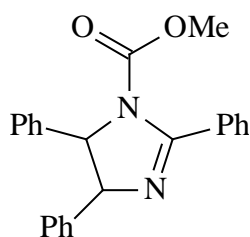
$^{13}\text{C NMR}$ (75.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 41.31 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 67.9, 76.2 (CH), 126.8 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.1, 127.3 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 127.6, 127.8, 127.9, 128.0, 128.3 (*o*-, *m*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.5 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.1, 136.8, 137.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 165.1 (NCN), 179.8 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 382 (8) [M^+], 297 (46) [$M^+ - t\text{BuCO}$], 193 (100) [$\text{PhC}=\text{NCHPh}^+$], 127 (10), 91 (98), 85 (22) [$t\text{BuCO}^+$], 57 (17) [$t\text{Bu}^+$].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3030 (w, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2970 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2872 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1655 (vs, $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$), 1493 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1456 (s, $\text{C}=\text{C}$), 1396 (m), 1306 (vs), 1202 (s), 1178 (s), 1124 (m), 1078 (w), 1024 (m), 754 (s), 721 (s), 692 (vs).

F.5.2.4 4,5-Dihydro-*N*-methoxycarbonyl-2,5-diphenyl-imidazol (166b)

2.98 g (10.0 mmol) **163a** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40°C mit 0.9 mL (12.0 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation (Chloroform/Pentan) gereinigt.



166b

Formel: $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$

($M = 356.42$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 77.51 H 5.66 N 7.86

gef.: C 76.82 H 5.68 N 7.69

Ausbeute: 3.35 g (9.4 mmol, 94%), farblose Kristalle

Smp.: 143°C

R_f (TBME): 0.64

$^1\text{H NMR}$ (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 3.60 (s, 3H, OMe), 5.67 (d, $^3J = 9.5$ Hz, 1H, CH), 5.73 (d, $^3J = 9.5$ Hz, 1H, CH), 6.91-6.94 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.00-7.10 (m, 8H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.48 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.82 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$).

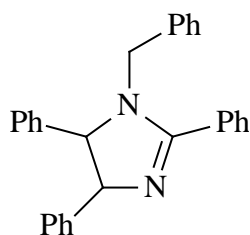
^{13}C NMR (75.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 53.0 (OMe), 68.0, 74.0 (CH), 126.7, 126.8, 127.3, 127.6, 127.9, 128.1, 128.7 (*o*-, *m*-, *p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 130.6 (*p*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 131.2, 137.3, 137.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$), 152.4 (C=N), 160.5 (C=O).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 356 (8) [M^+], 193 (100) [PhC=NCHPh^+], 165 (10), 90 (20) [PhCH^+].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3063 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3028 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2951 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1732 (vs, C=O), 1624 (m, C=N), 1500 (s, C=C), 1439 (s), 1367 (s), 1354 (s), 1329 (s), 1254 (s), 1151 (m), 120 (m), 1042 (m), 1022 (m), 760 (s), 694 (vs).

F.5.2.5 3-Benzyl-2,4,5-triphenyl-4,5-dihydroimidazol (166c)

2.98 g (10.0 mmol) **163a** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40°C mit 1.4 mL (12.0 mmol) Benzylbromid umgesetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME) gereinigt.



166c

Formel: $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$

($M = 388.51$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 86.56 H 6.23 N 7.21

gef.: C 85.60 H 6.38 N 6.86

Ausbeute: 2.84 g (7.3 mmol, 73%), farbloses Öl

R_f (TBME): 0.33

^1H NMR (300.14 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 3.85 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1H, CH_2), 4.76 (d, $^3J = 15.5$ Hz, 1H, CH_2), 4.93 (d, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, CH), 5.56 (d, $^3J = 11.2$ Hz, 1H, CH), 6.85-

7.05 (m, 9H, CH_{arom.}), 7.10-7.30 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.49 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.80 (m, 2H, CH_{arom.}).

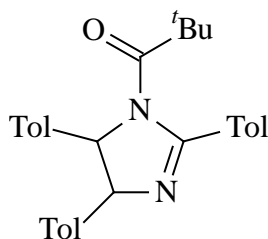
¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 49.0 (CH₂), 68.5, 73.0 (CH), 126.2, 127.0 (*p*-C_{arom.}), 127.3, 127.5, 127.7, 127.8, 127.9, 128.1, 128.5, 128.7 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 130.1, 131.0 (*p*-C_{arom.}), 131.3, 136.7, 136.9, 139.4 (*i*-C_{arom.}), 167.2 (NCN).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 388 (12) [M⁺], 297 (8) [M⁺-PhCH₂], 193 (100) [PhC=NCHPh⁺], 165 (11), 91 (58) [PhCH₂⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3063 (m, CH_{arom.}), 3030 (m, CH_{arom.}), 2974 (w, CH_{aliph.}), 2926 (w, CH_{aliph.}), 2864 (w, CH_{aliph.}), 1614 (m, C=N), 1595 (s, C=N), 1570 (m, C=N), 1495 (s, C=C), 1425 (s), 1410 (m), 1358 (w), 1265 (m), 1074 (m), 1028 (m), 737 (vs), 698 (vs).

F.5.2.6 2,4,5-Tris-(4-methylphenyl)-3-pivaloyl-4,5-dihydroimidazol (166d)

3.40 g (10.0 mmol) **163b** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 1.5 mL (12.0 mmol) Pivaloylchlorid umgesetzt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME/Pentan 1:1) gereinigt.



166d

Formel: C₂₉H₃₂N₂O

(M = 424.58 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 82.04 H 7.60 N 6.60

gef.: C 80.78 H 7.80 N 6.09

Ausbeute: 4.07 g (9.6 mmol, 96%), langsam kristallisierendes farbloses Öl

Smp.: 71° C

R_f (TBME/Pentan 1:1): 0.62

¹H NMR (599.86 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.13 (s, 9H, ^tBu), 2.10 (s, 6H, CH₃), 2.33 (s, 3H, CH₃), 5.47 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH), 5.52 (d, ³J = 7.7 Hz, 1H, CH), 6.61 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.71 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.74-6.85 (m, 4H, CH_{arom.}), 7.18 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.65 (m, 2H, CH_{arom.}).

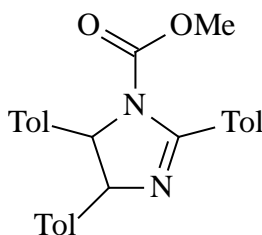
¹³C NMR (150.84 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 20.9, 21.0, 21.4 (CH₃), 28.6 (C(CH₃)₃), 41.1 (C(CH₃)₃), 67.7, 76.0 (CH), 126.6, 127.6, 127.9, 128.2, 128.5, 128.9 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 129.3, 133.7, 133.9, 136.4, 136.7, 140.6 (*i*-C_{arom.}), 164.7 (NCN), 179.6 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 424 (8) [M⁺], 339 (29) [M⁺-^tBuCO], 221 (100) [TolC=NCHTol⁺], 127 (35), 105 (84), 85 (38) [^tBuCO⁺], 57 (64) [^tBu⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3026 (w, CH_{arom.}), 2972 (s, CH_{aliph.}), 2924 (m, CH_{aliph.}), 2872 (m, CH_{aliph.}), 1670 (s, C=O), 1625 (m, C=N), 1514 (m, C=C), 1479 (m, C=C), 1302 (s), 1204 (s), 1177 (s), 1113 (m), 1084 (m), 1043 (m), 1020 (m), 825 (m), 737 (m).

F.5.2.7 4,5-Dihydro-*N*-methoxycarbonyl-2,4,5-tris-(4-methylphenyl)-imidazol (166e)

3.40 g (10.0 mmol) **163b** werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 0.9 mL (12.0 mmol) Chlorameisensäuremethylester umgesetzt. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME) gereinigt.



166e

Formel: C₂₆H₂₆N₂O₂

(M = 398.50 g/mol)

Ausbeute: 3.67 g (9.2 mmol, 92%), langsam kristallisierendes farbloses Öl**Smp.:** 75° C**R_f** (TBME): 0.68

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 2.16 (s, 3H, CH₃), 2.18 (s, 3H, CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃), 3.59 (s, 3H, OCH₃), 5.58 (d, ³J = 9.3 Hz, 1H, CH), 5.64 (d, ³J = 9.3 Hz, 1H, CH), 6.80-6.86 (m, 6H, CH_{arom.}), 6.90 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.25 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.70 (m, 2H, CH_{arom.}).

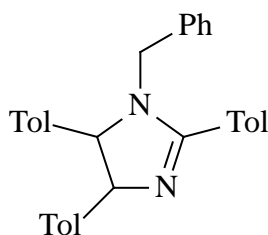
¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 21.0, 21.1, 21.5 (CH₃), 52.9 (OCH₃), 67.8, 73.6 (CH), 126.8, 127.9, 128.2, 128.4, 128.5, 128.7 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 134.3, 134.5, 136.1, 136.7, 140.4 (*i*-C_{arom.}), 152.4 (C=N), 160.2 (C=O).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 398 (4) [M⁺], 221 (100) [TolC=NCHTol⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3028 (m, CH_{arom.}), 2955 (m, CH_{aliph.}), 2924 (m, CH_{aliph.}), 2860 (m, CH_{aliph.}), 1732 (vs, C=O), 1622 (s, C=N), 1514 (s, C=C), 1440 (s), 1350 (s), 1252 (m), 1126 (s), 1040 (s), 822 (m), 788 (m), 764 (m).

F.5.2.8 3-Benzyl-2,4,5-tris-(4-methylphenyl)-4,5-dihydroimidazol (166f)

3.40 g (10.0 mmol) **163b** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit F.5.2.1 12.0 mmol LDA in 100 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 1.4 mL (12.0 mmol) Benzylbromid umgesetzt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME) gereinigt.

**166f**

Formel: C₃₁H₃₀N₂

(M = 430.59 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 86.47 H 7.02 N 6.51

gef.: C 85.90 H 6.97 N 6.22

Ausbeute: 2.68g (6.2 mmol, 62%), langsam kristallisierendes farbloses Öl**Smp.:** 50° C**R_f** (TBME): 0.33

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃), 3.81 (d, ²J = 15.5 Hz, 1H, CH₂), 4.74 (d, ²J = 15.7 Hz, 1H, CH₂), 4.83 (d, ³J = 11.0 Hz, 1H, CH), 5.47 (d, ³J = 11.2 Hz, 1H, CH), 6.78-6.89 (m, 8H, CH_{arom.}), 6.97 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.22-7.30 (m, 5H, CH_{arom.}), 7.68 (m, 2H, CH_{arom.}).

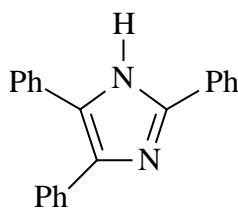
¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 20.9, 21.0, 21.4 (CH₃), 48.9 (CH₂), 68.4, 72.9 (CH), 127.3, 127.8, 127.9, 128.1, 128.4, 128.7, 129.2 (*o*-, *m*-, *p*-C_{arom.}), 133.9, 135.3, 136.4, 136.7, 137.3, 139.9 (*i*-C_{arom.}), 166.8 (NCN).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 430 (11) [M⁺], 337 (10), 221 (100) [TolC=NCHTol⁺], 105 (33), 91 (22) [Tol⁺].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3026 (s, CH_{arom.}), 2920 (s, CH_{aliph.}), 2860 (s, CH_{aliph.}), 1713 (m), 1601 (s, C=N), 1514 (s, C=C), 1445 (s), 1410 (s), 1358 (s), 1178 (m), 1111 (m), 1020 (m), 950 (w), 825 (s), 733 (m), 700 (m).

F.5.2.9 2,4,5-Triphenyl-1H-imidazol (147b)

920 mg (2.5 mmol) **136b** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.2 mit 3.0 mmol (1.2 eq.) KO^tBu/*n*-Butyllithium in 50 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether gereinigt.

**147b****Formel:** C₂₁H₁₆N₂

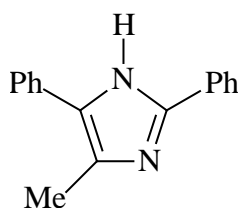
(M = 296.37 g/mol)

Ausbeute: 310 mg (1.0 mmol, 42%), farblose Kristalle**Smp.:** 278° CLit.^[90]: 278-279° C

Die spektroskopischen Daten sind unter F.3.4.11 aufgeführt.

F.5.2.10 4-Methyl-2,5-diphenyl-1H-imidazol (147c)

950 mg (2.5 mmol) **136f** werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 mit 6.0 mmol (1.2 eq.) LDA in 50 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, TBME/Pentan 1:1) gereinigt.

**147c****Formel:** C₁₆H₁₄N₂

(M = 234.30 g/mol)

Ausbeute: 370 mg (1.6 mmol, 63%), gelbes Öl**R_f** (TBME/Pentan 1:1): 0.18

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 2.54 (s, 3H, CH₃), 7.36-7.55 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.76 (m, 2H, CH_{arom.}), 8.09 (m, 2H, CH_{arom.}), 10.94 (s, br, 1H, NH).

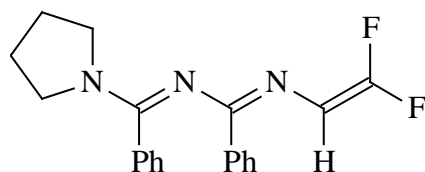
^{13}C NMR (75.48 MHz, CHCl_3): δ (ppm) = 12.0 (CH_3), 125.3, 126.2, 126.9, 127.9, 128.2, 128.5, 130.4, 133.4 (C-5, $\text{C}_{\text{arom.}}$), 145.4 (C-4), 155.4 (NCN).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 234 (100) [M^+], 130 (22), 104 (23) [PhCNH^+], 103 (20) [PhCN^+], 89 (17), 77 (8) [Ph^+].

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3211 (m, NH), 3063 (m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2978 (s, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2924 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 2876 (m, $\text{CH}_{\text{aliph.}}$), 1672 (s, C=N), 1591 (m, C=N), 1498 (m, C=C), 1462 (s, C=C), 1182 (m), 1128 (m), 1111 (m), 910 (s), 773 (s), 696 (vs).

F.5.2.11 *N*-(2,2-Difluoro-vinyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (**159**)

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.1 werden 1.80 g (5.0 mmol) **136d** mit 6.0 mmol LDA in 50 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40°C mit 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 30 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/TEA 10:1) gereinigt.



159

Formel: $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{F}_2\text{N}_3$

($M = 339.38$ g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 70.78 H 5.64 N 12.38

gef.: C 70.60 H 5.45 N 12.33

Ausbeute: 1.24 g (3.5 mmol, 69%), farblose Kristalle

Smp.: 139°C

R_f (Pentan/TEA 10:1): 0.30

¹H NMR (300.14 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 1.97 (s, 4H, NCH₂CH₂), 3.22 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 3.68 (s, br, 2H, NCH₂CH₂), 6.38 (d, ³J(H,F) = 19.6 Hz, 1H, CH=CF₂), 6.94 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.10-7.25 (m, 6H, CH_{arom.}), 7.66 (m, 2H, CH_{arom.}).

¹³C NMR (75.48 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = 25.4 (br, NCH₂CH₂), 47.5, 49.2 (br, NCH₂CH₂), 94.2 (dd, ²J(C,F) = 43.2 Hz, ²J(C,F) = 11.5 Hz, CH=CF₂), 115.1, 119.5 (*i*-C_{arom.}), 126.6, 127.6, 127.7, 128.2, 129.2 (*o*-, *m*-C_{arom.}), 135.0, 138.7 (*p*-C_{arom.}), 157.1 (dd, ¹J(C,F) = 300.1 Hz, ¹J(C,F) = 279.7 Hz, CH=CF₂), 158.7 (C=N), 162.3 (d, ⁴J(C,F) = 7.6 Hz, C=N).

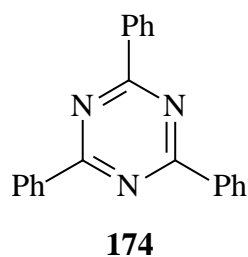
¹⁹F NMR (282.37 MHz, CHCl₃): δ (ppm) = -91.1 (dd, ²J(F,F) = 38.2 Hz, ³J(F,H) = 19.1 Hz), -102.6 (d, ²J(F,F) = 38.1 Hz).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 339 (100) [M⁺], 220 (23), 167 (80), 166 (86) [PhCNCHCF₂⁺], 158 (40), 127 (73), 104 (34) [PhCNH⁺], 103 (25) [PhCN⁺], 84 (60), 77 (31) [Ph⁺], 70 (35) [(CH₂)₄N⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3055 (w, CH_{arom.}), 3003 (w, CH_{arom.}), 2972 (m, CH_{aliph.}), 2870 (m, CH_{aliph.}), 1717 (vs), 1583 (vs, C=N), 1501 (m, C=C), 1448 (s), 1339 (s), 1310 (s), 1288 (s), 1234 (s), 1202 (m), 1047 (m), 1022 (m), 943 (m), 766 (m), 719 (s), 698 (s).

F.5.3 Deprotonierung von 2,4,6-Triazapentadienen: 2,4,6-Triphenyltriazin (174)

3.17 g (5.0 mmol) **170** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift F.5.2.2 mit 6.0 mmol (1.2 eq.) KO^tBu/*n*-Butyllithium in 50 mL absolutem Tetrahydrofuran deprotoniert und nach drei Stunden bei -40° C mit 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase noch zweimal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Es wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das 2,4,6-Triphenyltriazin (**174**) wird durch Kristallisation aus Chloroform/Petrolether gereinigt.



Formel: C₂₉H₂₂N₂O₂

(M = 309.37 g/mol)

Elementaranalyse:

ber.: C 81.53 H 4.89 N 13.58

gef.: C 81.14 H 4.95 N 13.23

Ausbeute: g (3.0 mmol, 60%)

Smp.: 236° C

Lit.^[94]: 240-242° C

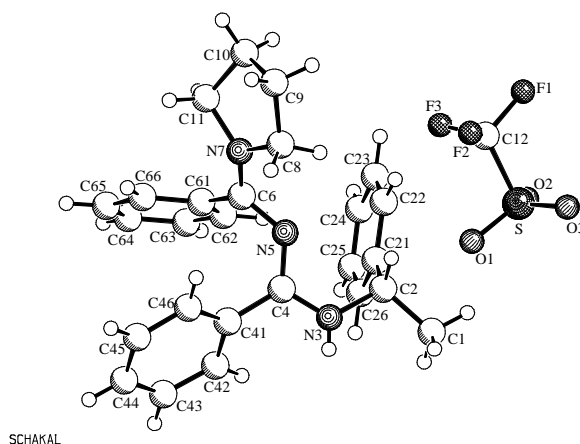
Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur^[94] überein und werden daher hier nicht wiedergegeben.

G Anhang

G.1 *N*-(1-Phenyl-ethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin-hydrotrifluormethansulfonat (136a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1904
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₈ F ₃ N ₃ O ₃ S
Formula weight	531.58
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, C2/c (No.15)
Unit cell dimensions	a = 25.287(5) Å b = 11.372(5) Å β = 105.11(2)° c = 19.032(3) Å
Volume	5284(3) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.337 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.566 mm ⁻¹
F(000)	2224
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.62 to 74.36°.
Limiting indices	-31<=h<=30, -14<=k<=0, 0<=l<=23
Reflections collected / unique	5565 / 5391 [R(int) = 0.0406]
Completeness to theta = 74.36	99.8 %
Max. and min. transmission	0.8591 and 0.6509
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5391 / 0 / 396
Goodness-of-fit on F ²	1.000
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0879, wR ² = 0.2312
R indices (all data)	R1 = 0.1257, wR ² = 0.2555
Extinction coefficient	0.00043(11)
Largest diff. peak and hole	0.783 and -1.019 eÅ ⁻³



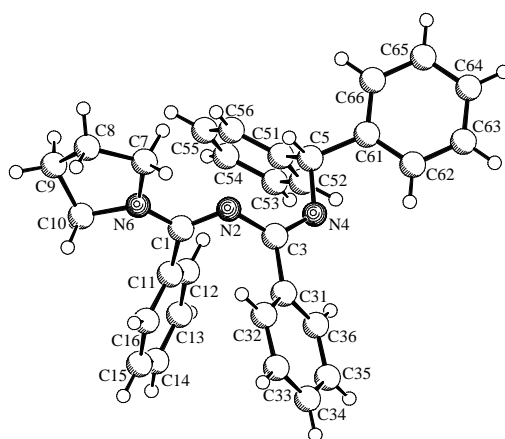
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 136a

S-O(2A)	1.413(11)	O(3A)-S-C(12)	104.6(7)
S-O(3B)	1.413(13)	F(2A)-C(12)-F(3B)	91(3)
S-O(1A)	1.448(15)	F(2A)-C(12)-F(1B)	15(2)
S-O(1B)	1.41(2)	F(3B)-C(12)-F(1B)	105(3)
S-O(2B)	1.50(3)	F(2A)-C(12)-F(2B)	117(3)
S-O(3A)	1.412(15)	F(3B)-C(12)-F(2B)	110(4)
S-C(12)	1.812(4)	F(1B)-C(12)-F(2B)	110(4)
C(12)-F(2A)	1.319(10)	F(2A)-C(12)-F(3A)	109.6(7)
C(12)-F(3B)	1.25(6)	F(3B)-C(12)-F(3A)	24(5)
C(12)-F(1B)	1.28(5)	F(1B)-C(12)-F(3A)	123(2)
C(12)-F(2B)	1.19(5)	F(2B)-C(12)-F(3A)	87(6)
C(12)-F(3A)	1.342(14)	F(2A)-C(12)-F(1A)	106.9(8)
C(12)-F(1A)	1.365(15)	F(3B)-C(12)-F(1A)	128(5)
C(1)-C(2)	1.520(4)	F(1B)-C(12)-F(1A)	96(3)
C(2)-N(3)	1.468(4)	F(2B)-C(12)-F(1A)	19(6)
C(2)-C(21)	1.522(4)	F(3A)-C(12)-F(1A)	106.1(10)
C(21)-C(22)	1.381(5)	F(2A)-C(12)-S	112.8(5)
C(21)-C(26)	1.386(5)	F(3B)-C(12)-S	106(4)
C(22)-C(23)	1.389(6)	F(1B)-C(12)-S	109(2)
C(23)-C(24)	1.381(7)	F(2B)-C(12)-S	116(3)
C(24)-C(25)	1.374(7)	F(3A)-C(12)-S	111.0(7)
C(25)-C(26)	1.382(6)	F(1A)-C(12)-S	110.1(7)
N(3)-C(4)	1.326(4)	N(3)-C(2)-C(1)	109.2(3)
C(4)-N(5)	1.320(4)	N(3)-C(2)-C(21)	109.2(2)
C(4)-C(41)	1.480(4)	C(1)-C(2)-C(21)	112.6(3)
C(41)-C(42)	1.390(5)	C(22)-C(21)-C(26)	119.1(3)
C(41)-C(46)	1.395(4)	C(22)-C(21)-C(2)	120.6(3)
C(42)-C(43)	1.393(5)	C(26)-C(21)-C(2)	120.3(3)
C(43)-C(44)	1.366(6)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(4)
C(44)-C(45)	1.395(7)	C(24)-C(23)-C(22)	120.7(4)
C(45)-C(46)	1.380(5)	C(25)-C(24)-C(23)	119.3(4)
N(5)-C(6)	1.344(4)	C(24)-C(25)-C(26)	120.4(4)
C(6)-N(7)	1.311(4)	C(25)-C(26)-C(21)	120.7(4)
C(6)-C(61)	1.485(4)	C(4)-N(3)-C(2)	122.6(3)
C(61)-C(62)	1.387(4)	N(5)-C(4)-N(3)	118.2(3)
C(61)-C(66)	1.391(4)	N(5)-C(4)-C(41)	123.2(2)
C(62)-C(63)	1.383(5)	N(3)-C(4)-C(41)	118.6(3)
C(63)-C(64)	1.375(5)	C(42)-C(41)-C(46)	119.5(3)
C(64)-C(65)	1.381(6)	C(42)-C(41)-C(4)	119.8(3)
C(65)-C(66)	1.375(5)	C(46)-C(41)-C(4)	120.6(3)
N(7)-C(11)	1.477(4)	C(41)-C(42)-C(43)	119.2(3)
N(7)-C(8)	1.479(4)	C(44)-C(43)-C(42)	121.3(4)
C(8)-C(9)	1.506(5)	C(43)-C(44)-C(45)	119.7(3)
C(9)-C(10)	1.489(6)	C(46)-C(45)-C(44)	119.7(4)
C(10)-C(11)	1.511(5)	C(45)-C(46)-C(41)	120.6(4)
O(2A)-S-O(3B)	5.4(12)	C(4)-N(5)-C(6)	124.6(2)
O(2A)-S-O(1A)	114.1(10)	N(7)-C(6)-N(5)	116.9(3)
O(3B)-S-O(1A)	108.7(10)	N(7)-C(6)-C(61)	121.4(3)
O(2A)-S-O(1B)	121.5(12)	N(5)-C(6)-C(61)	121.4(2)
O(3B)-S-O(1B)	116.4(12)	C(62)-C(61)-C(66)	119.6(3)
O(1A)-S-O(1B)	16.6(12)	C(62)-C(61)-C(6)	118.8(3)
O(2A)-S-O(2B)	108.5(14)	C(66)-C(61)-C(6)	121.6(3)
O(3B)-S-O(2B)	113.0(13)	C(63)-C(62)-C(61)	119.8(3)
O(1A)-S-O(2B)	127.2(12)	C(64)-C(63)-C(62)	120.3(3)
O(1B)-S-O(2B)	111.6(9)	C(63)-C(64)-C(65)	120.1(3)
O(2A)-S-O(3A)	118.3(9)	C(66)-C(65)-C(64)	120.1(3)
O(3B)-S-O(3A)	122.3(10)	C(65)-C(66)-C(61)	120.1(3)
O(1A)-S-O(3A)	114.6(10)	C(6)-N(7)-C(11)	127.2(3)
O(1B)-S-O(3A)	98.9(15)	C(6)-N(7)-C(8)	121.6(3)
O(2B)-S-O(3A)	12.7(18)	C(11)-N(7)-C(8)	110.5(2)
O(2A)-S-C(12)	103.4(6)	N(7)-C(8)-C(9)	104.3(3)
O(3B)-S-C(12)	104.8(8)	C(10)-C(9)-C(8)	106.3(3)
O(1A)-S-C(12)	98.3(12)	C(9)-C(10)-C(11)	104.5(3)
O(1B)-S-C(12)	108.9(13)	N(7)-C(11)-C(10)	102.3(3)
O(2B)-S-C(12)	100.7(11)		

G.2 *N*-(Diphenyl-methyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136c)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2106
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₉ N ₃
Formula weight	443.57
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.415(1) Å b = 13.133(1) Å β = 104.72(1)° c = 18.964(1) Å
Volume	2508.8(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.174 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F(000)	944
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.91 to 28.28°.
Limiting indices	-13<=h<=11, -17<=k<=15, -18<=l<=25
Reflections collected / unique	15257 / 6174 [R(int) = 0.0529]
Completeness to theta = 28.28	99.1 %
Max. and min. transmission	0.9931 and 0.9829
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6174 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.001
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0581, wR ² = 0.1109
R indices (all data)	R1 = 0.1283, wR ² = 0.1356
Largest diff. peak and hole	0.163 and -0.220 eÅ ⁻³



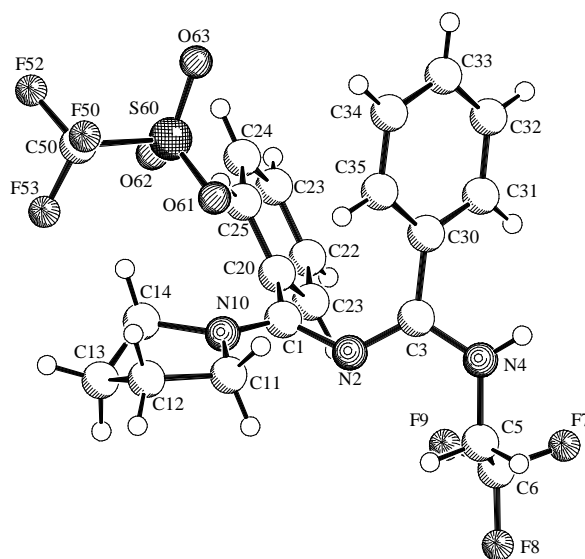
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 136c

C(1)-N(2)	1.3029(19)	C(52)-C(51)-C(56)	118.20(16)
C(1)-N(6)	1.346(2)	C(52)-C(51)-C(5)	120.02(15)
C(1)-C(11)	1.494(2)	C(56)-C(51)-C(5)	121.75(15)
C(11)-C(16)	1.388(2)	C(53)-C(52)-C(51)	120.99(17)
C(11)-C(12)	1.391(2)	C(54)-C(53)-C(52)	120.08(19)
C(12)-C(13)	1.379(2)	C(55)-C(54)-C(53)	119.67(19)
C(13)-C(14)	1.380(3)	C(54)-C(55)-C(56)	120.53(18)
C(14)-C(15)	1.374(3)	C(55)-C(56)-C(51)	120.54(18)
C(15)-C(16)	1.378(3)	C(62)-C(61)-C(66)	118.13(15)
N(2)-C(3)	1.393(2)	C(62)-C(61)-C(5)	122.42(14)
C(3)-N(4)	1.2868(19)	C(66)-C(61)-C(5)	119.45(14)
C(3)-C(31)	1.497(2)	C(61)-C(62)-C(63)	120.68(16)
C(31)-C(32)	1.379(2)	C(64)-C(63)-C(62)	120.64(17)
C(31)-C(36)	1.380(2)	C(65)-C(64)-C(63)	119.22(16)
C(32)-C(33)	1.389(3)	C(64)-C(65)-C(66)	120.28(17)
C(33)-C(34)	1.370(3)	C(65)-C(66)-C(61)	121.05(17)
C(34)-C(35)	1.367(3)	C(1)-N(6)-C(7)	121.50(13)
C(35)-C(36)	1.376(3)	C(1)-N(6)-C(10)	126.57(14)
N(4)-C(5)	1.462(2)	C(7)-N(6)-C(10)	111.66(13)
C(5)-C(51)	1.522(2)	N(6)-C(7)-C(8)	104.06(14)
C(5)-C(61)	1.531(2)	C(9)-C(8)-C(7)	104.09(15)
C(51)-C(52)	1.386(2)	C(8)-C(9)-C(10)	103.59(15)
C(51)-C(56)	1.390(2)	N(6)-C(10)-C(9)	102.78(14)
C(52)-C(53)	1.384(3)		
C(53)-C(54)	1.379(3)		
C(54)-C(55)	1.368(3)		
C(55)-C(56)	1.388(3)		
C(61)-C(62)	1.383(2)		
C(61)-C(66)	1.387(2)		
C(62)-C(63)	1.388(2)		
C(63)-C(64)	1.375(3)		
C(64)-C(65)	1.375(3)		
C(65)-C(66)	1.386(2)		
N(6)-C(7)	1.460(2)		
N(6)-C(10)	1.474(2)		
C(7)-C(8)	1.522(2)		
C(8)-C(9)	1.514(3)		
C(9)-C(10)	1.514(3)		
N(2)-C(1)-N(6)	119.08(14)		
N(2)-C(1)-C(11)	123.86(14)		
N(6)-C(1)-C(11)	117.04(13)		
C(16)-C(11)-C(12)	119.16(16)		
C(16)-C(11)-C(1)	120.87(15)		
C(12)-C(11)-C(1)	119.88(15)		
C(13)-C(12)-C(11)	120.18(17)		
C(12)-C(13)-C(14)	119.99(18)		
C(15)-C(14)-C(13)	120.24(17)		
C(14)-C(15)-C(16)	120.13(18)		
C(15)-C(16)-C(11)	120.30(18)		
C(1)-N(2)-C(3)	121.04(14)		
N(4)-C(3)-N(2)	124.69(15)		
N(4)-C(3)-C(31)	114.62(14)		
N(2)-C(3)-C(31)	120.30(14)		
C(32)-C(31)-C(36)	118.10(16)		
C(32)-C(31)-C(3)	122.86(16)		
C(36)-C(31)-C(3)	118.94(14)		
C(31)-C(32)-C(33)	120.04(19)		
C(34)-C(33)-C(32)	120.9(2)		
C(35)-C(34)-C(33)	119.3(2)		
C(34)-C(35)-C(36)	119.93(19)		
C(35)-C(36)-C(31)	121.70(17)		
C(3)-N(4)-C(5)	119.31(13)		
N(4)-C(5)-C(51)	109.14(12)		
N(4)-C(5)-C(61)	108.96(13)		
C(51)-C(5)-C(61)	111.34(13)		

G.3 *N*-(2,2,2-Trifluorethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin-hydrotrifluormethansulfonat (136d*HOTf)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	wue2224
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₁ F ₆ N ₃ O ₃ S
Formula weight	509.47
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 12.593(1) Å α = 90°. b = 14.028(1) Å β = 108.77(1)°. c = 14.326(1) Å γ = 90°.
Volume	2396.2(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.412 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.885 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	0.50 x 0.50 x 0.25 mm
Theta range for data collection	4.07 to 74.20°.
Limiting indices	-15<=h<=14, 0<=k<=17, 0<=l<=17
Reflections collected / unique	5076 / 4882 [R(int) = 0.0276]
Completeness to theta = 74.20	100.0 %
Max. and min. transmission	0.6501 and 0.4525
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4882 / 0 / 313
Goodness-of-fit on F ²	1.098
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0433, wR ² = 0.1295
R indices (all data)	R1 = 0.0515, wR ² = 0.1359
Extinction coefficient	0.0019(2)
Largest diff. peak and hole	0.236 and -0.326 eÅ ⁻³



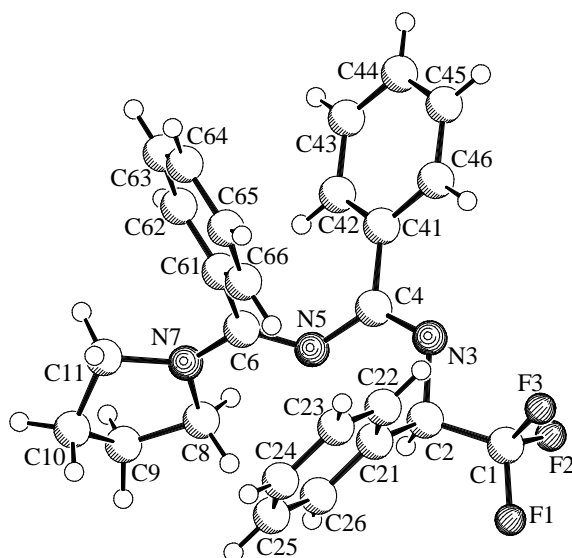
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 136d*HOTf

C(1)-N(10)	1.305(2)	C(31)-C(30)-C(35)	119.62(17)
C(1)-N(2)	1.350(2)	C(31)-C(30)-C(3)	120.71(16)
C(1)-C(20)	1.480(2)	C(35)-C(30)-C(3)	119.67(15)
N(2)-C(3)	1.305(2)	C(32)-C(31)-C(30)	119.85(19)
C(3)-N(4)	1.337(2)	C(33)-C(32)-C(31)	120.5(2)
C(3)-C(30)	1.483(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119.93(19)
N(4)-C(5)	1.444(2)	C(33)-C(34)-C(35)	120.38(19)
C(5)-C(6)	1.473(4)	C(34)-C(35)-C(30)	119.76(17)
C(6)-F(8)	1.319(4)	F(53)-C(50)-F(51)	107.5(2)
C(6)-F(9)	1.323(4)	F(53)-C(50)-F(52)	107.5(2)
C(6)-F(7)	1.327(4)	F(51)-C(50)-F(52)	107.4(2)
N(10)-C(14)	1.479(2)	F(53)-C(50)-S(60)	112.05(17)
N(10)-C(11)	1.483(2)	F(51)-C(50)-S(60)	111.32(19)
C(11)-C(12)	1.512(3)	F(52)-C(50)-S(60)	111.0(2)
C(12)-C(13)	1.517(3)	O(62)-S(60)-O(61)	114.86(12)
C(13)-C(14)	1.523(3)	O(62)-S(60)-O(63)	115.17(11)
C(20)-C(25)	1.383(3)	O(61)-S(60)-O(63)	114.32(10)
C(20)-C(21)	1.394(3)	O(62)-S(60)-C(50)	102.97(12)
C(21)-C(22)	1.387(3)	O(61)-S(60)-C(50)	103.27(12)
C(22)-C(23)	1.369(4)	O(63)-S(60)-C(50)	104.03(11)
C(23)-C(24)	1.384(4)		
C(24)-C(25)	1.388(3)		
C(30)-C(31)	1.386(2)		
C(30)-C(35)	1.395(2)		
C(31)-C(32)	1.382(3)		
C(32)-C(33)	1.377(4)		
C(33)-C(34)	1.378(3)		
C(34)-C(35)	1.380(3)		
C(50)-F(53)	1.321(3)		
C(50)-F(51)	1.325(3)		
C(50)-F(52)	1.327(3)		
C(50)-S(60)	1.808(3)		
O(62)-S(60)	1.4261(17)		
O(63)-S(60)	1.4365(15)		
O(61)-S(60)	1.4360(15)		
N(10)-C(1)-N(2)	117.39(15)		
N(10)-C(1)-C(20)	121.30(15)		
N(2)-C(1)-C(20)	121.13(15)		
C(3)-N(2)-C(1)	123.94(15)		
N(2)-C(3)-N(4)	119.38(16)		
N(2)-C(3)-C(30)	123.98(15)		
N(4)-C(3)-C(30)	116.47(15)		
C(3)-N(4)-C(5)	122.93(16)		
N(4)-C(5)-C(6)	112.2(2)		
F(8)-C(6)-F(9)	107.7(3)		
F(8)-C(6)-F(7)	106.2(3)		
F(9)-C(6)-F(7)	106.7(4)		
F(8)-C(6)-C(5)	111.4(3)		
F(9)-C(6)-C(5)	112.4(2)		
F(7)-C(6)-C(5)	112.0(3)		
C(1)-N(10)-C(14)	126.68(15)		
C(1)-N(10)-C(11)	121.88(15)		
C(14)-N(10)-C(11)	111.05(14)		
N(10)-C(11)-C(12)	103.66(16)		
C(11)-C(12)-C(13)	103.35(17)		
C(12)-C(13)-C(14)	102.99(16)		
N(10)-C(14)-C(13)	101.95(15)		
C(25)-C(20)-C(21)	120.23(18)		
C(25)-C(20)-C(1)	120.80(16)		
C(21)-C(20)-C(1)	118.85(17)		
C(22)-C(21)-C(20)	119.1(2)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.7(2)		
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(2)		
C(23)-C(24)-C(25)	120.0(2)		
C(20)-C(25)-C(24)	119.8(2)		

G.4 *N*-(2,2,2-Trifluor-1-phenylethyl)-*N'*-(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-benzamidin (136e)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2353
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₄ F ₃ N ₃
Formula weight	435.48
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 8.792(1) Å b = 9.332(1) Å β = 93.52(1)° c = 27.193(1) Å
Volume	2226.9(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.299 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.784 mm ⁻¹
F(000)	912
Crystal size	0.40 x 0.25 x 0.10 mm
Theta range for data collection	3.26 to 66.62°
Limiting indices	-10<h<=8, -10<k<=10, -31<l<=32
Reflections collected / unique	14645 / 3779 [R(int) = 0.0542]
Completeness to theta = 66.62	95.9 %
Max. and min. transmission	0.9257 and 0.7444
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3779 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F ²	1.072
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0432, wR ² = 0.1191
R indices (all data)	R1 = 0.0688, wR ² = 0.1310
Extinction coefficient	0.0027(3)
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.173 eÅ ⁻³



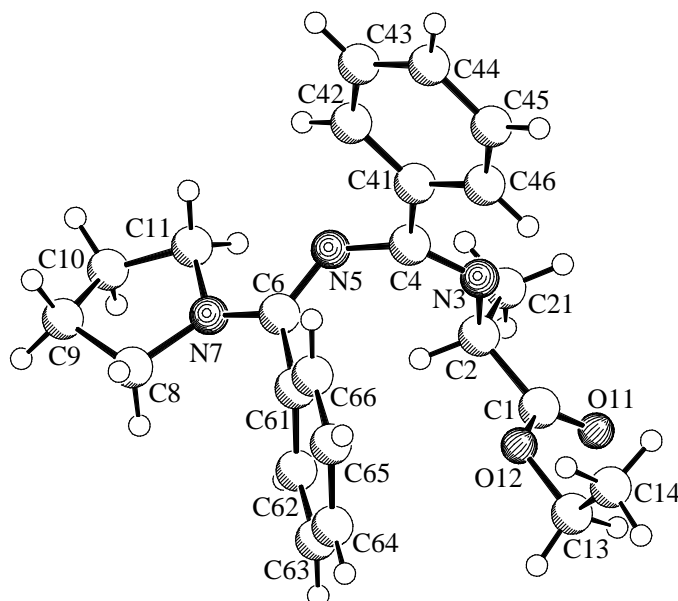
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 136e

C(1)-F(3)	1.338(3)	N(5)-C(6)-N(7)	118.70(18)
C(1)-F(1)	1.339(3)	N(5)-C(6)-C(61)	123.47(17)
C(1)-F(2)	1.349(2)	N(7)-C(6)-C(61)	117.80(17)
C(1)-C(2)	1.502(3)	C(66)-C(61)-C(62)	118.7(2)
C(2)-N(3)	1.464(3)	C(66)-C(61)-C(6)	119.44(19)
C(2)-C(21)	1.526(3)	C(62)-C(61)-C(6)	121.85(19)
C(21)-C(22)	1.377(3)	C(63)-C(62)-C(61)	120.4(2)
C(21)-C(26)	1.387(3)	C(62)-C(63)-C(64)	120.4(2)
C(22)-C(23)	1.387(3)	C(65)-C(64)-C(63)	119.6(2)
C(23)-C(24)	1.364(4)	C(64)-C(65)-C(66)	120.4(2)
C(24)-C(25)	1.378(4)	C(65)-C(66)-C(61)	120.5(2)
C(25)-C(26)	1.390(4)	C(6)-N(7)-C(8)	121.69(17)
N(3)-C(4)	1.288(3)	C(6)-N(7)-C(11)	126.18(17)
C(4)-N(5)	1.383(2)	C(8)-N(7)-C(11)	111.60(16)
C(4)-C(41)	1.497(3)	N(7)-C(8)-C(9)	104.22(17)
C(41)-C(46)	1.388(3)	C(8)-C(9)-C(10)	104.09(18)
C(41)-C(42)	1.391(3)	C(11)-C(10)-C(9)	104.14(17)
C(42)-C(43)	1.388(3)	N(7)-C(11)-C(10)	103.08(18)
C(43)-C(44)	1.370(3)		
C(44)-C(45)	1.372(4)		
C(45)-C(46)	1.379(3)		
N(5)-C(6)	1.307(2)		
C(6)-N(7)	1.340(2)		
C(6)-C(61)	1.495(3)		
C(61)-C(66)	1.388(3)		
C(61)-C(62)	1.388(3)		
C(62)-C(63)	1.378(3)		
C(63)-C(64)	1.382(4)		
C(64)-C(65)	1.372(3)		
C(65)-C(66)	1.383(3)		
N(7)-C(8)	1.463(3)		
N(7)-C(11)	1.470(3)		
C(8)-C(9)	1.510(3)		
C(9)-C(10)	1.514(3)		
C(10)-C(11)	1.506(3)		
F(3)-C(1)-F(1)	105.75(19)		
F(3)-C(1)-F(2)	105.51(18)		
F(1)-C(1)-F(2)	105.53(17)		
F(3)-C(1)-C(2)	113.92(18)		
F(1)-C(1)-C(2)	112.80(18)		
F(2)-C(1)-C(2)	112.61(18)		
N(3)-C(2)-C(1)	105.90(16)		
N(3)-C(2)-C(21)	115.07(16)		
C(1)-C(2)-C(21)	110.46(17)		
C(22)-C(21)-C(26)	118.9(2)		
C(22)-C(21)-C(2)	121.64(18)		
C(26)-C(21)-C(2)	119.4(2)		
C(21)-C(22)-C(23)	120.6(2)		
C(24)-C(23)-C(22)	120.7(3)		
C(23)-C(24)-C(25)	119.3(2)		
C(24)-C(25)-C(26)	120.7(3)		
C(21)-C(26)-C(25)	119.9(3)		
C(4)-N(3)-C(2)	116.84(17)		
N(3)-C(4)-N(5)	123.84(18)		
N(3)-C(4)-C(41)	116.68(17)		
N(5)-C(4)-C(41)	119.02(18)		
C(46)-C(41)-C(42)	118.0(2)		
C(46)-C(41)-C(4)	120.2(2)		
C(42)-C(41)-C(4)	121.76(19)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.6(2)		
C(44)-C(43)-C(42)	120.3(2)		
C(43)-C(44)-C(45)	119.9(2)		
C(44)-C(45)-C(46)	120.2(2)		
C(45)-C(46)-C(41)	121.1(2)		
C(6)-N(5)-C(4)	122.36(17)		

G.5 (S)-2-((Phenyl-[(phenyl-pyrrolidin-1-yl-methylen)-amino]-methylen)-amino)-propionsäureethylester (136f)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2329
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O ₂
Formula weight	377.48
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (No.19)
Unit cell dimensions	a = 8.974(1) Å b = 14.361(1) Å c = 16.272(1) Å
Volume	2097.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.196 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.89 to 27.86°.
Limiting indices	-9<=h<=11, -18<=k<=15, -21<=l<=19
Reflections collected / unique	13808 / 4901 [R(int) = 0.0451]
Completeness to theta = 27.86	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9923 and 0.9772
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4901 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F ²	1.031
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0553, wR ² = 0.1252
R indices (all data)	R1 = 0.0952, wR ² = 0.1425
Absolute structure parameter	-3(2)
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.314 eÅ ⁻³



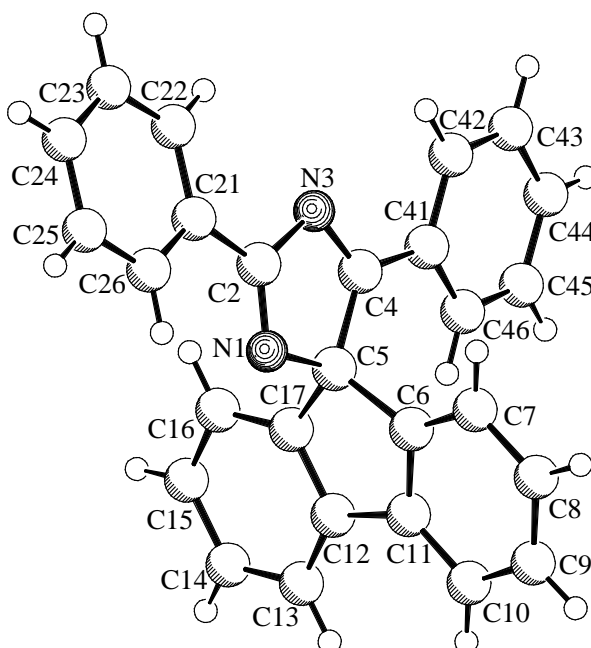
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 136f

C(1)-O(11)	1.184(3)	N(7)-C(8)-C(9)	103.3(2)
C(1)-O(12)	1.318(4)	C(10)-C(9)-C(8)	105.5(2)
C(1)-C(2)	1.503(4)	C(9)-C(10)-C(11)	104.6(2)
O(12)-C(13)	1.440(4)	N(7)-C(11)-C(10)	104.2(2)
C(13)-C(14)	1.463(5)		
C(2)-N(3)	1.460(3)		
C(2)-C(21)	1.512(4)		
N(3)-C(4)	1.277(3)		
C(4)-N(5)	1.396(3)		
C(4)-C(41)	1.495(3)		
C(41)-C(46)	1.386(3)		
C(41)-C(42)	1.392(3)		
C(42)-C(43)	1.378(4)		
C(43)-C(44)	1.376(4)		
C(44)-C(45)	1.379(4)		
C(45)-C(46)	1.388(3)		
N(5)-C(6)	1.299(3)		
C(6)-N(7)	1.351(3)		
C(6)-C(61)	1.497(3)		
C(61)-C(66)	1.383(3)		
C(61)-C(62)	1.392(3)		
C(62)-C(63)	1.393(4)		
C(63)-C(64)	1.367(4)		
C(64)-C(65)	1.397(4)		
C(65)-C(66)	1.386(3)		
N(7)-C(11)	1.465(3)		
N(7)-C(8)	1.470(3)		
C(8)-C(9)	1.519(4)		
C(9)-C(10)	1.486(5)		
C(10)-C(11)	1.497(4)		
O(11)-C(1)-O(12)	123.0(3)		
O(11)-C(1)-C(2)	125.9(3)		
O(12)-C(1)-C(2)	111.1(2)		
C(1)-O(12)-C(13)	119.8(3)		
O(12)-C(13)-C(14)	109.1(3)		
N(3)-C(2)-C(1)	107.8(2)		
N(3)-C(2)-C(21)	110.3(2)		
C(1)-C(2)-C(21)	111.2(2)		
C(4)-N(3)-C(2)	119.52(18)		
N(3)-C(4)-N(5)	126.7(2)		
N(3)-C(4)-C(41)	117.30(19)		
N(5)-C(4)-C(41)	115.38(19)		
C(46)-C(41)-C(42)	118.5(2)		
C(46)-C(41)-C(4)	120.1(2)		
C(42)-C(41)-C(4)	121.4(2)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.7(2)		
C(44)-C(43)-C(42)	120.2(3)		
C(43)-C(44)-C(45)	120.0(2)		
C(44)-C(45)-C(46)	119.9(2)		
C(41)-C(46)-C(45)	120.6(2)		
C(6)-N(5)-C(4)	123.33(19)		
N(5)-C(6)-N(7)	117.8(2)		
N(5)-C(6)-C(61)	123.90(19)		
N(7)-C(6)-C(61)	118.26(19)		
C(66)-C(61)-C(62)	119.4(2)		
C(66)-C(61)-C(6)	120.7(2)		
C(62)-C(61)-C(6)	119.8(2)		
C(61)-C(62)-C(63)	120.5(2)		
C(64)-C(63)-C(62)	119.4(2)		
C(63)-C(64)-C(65)	121.1(2)		
C(66)-C(65)-C(64)	119.2(2)		
C(61)-C(66)-C(65)	120.6(2)		
C(6)-N(7)-C(11)	120.65(18)		
C(6)-N(7)-C(8)	125.9(2)		
C(11)-N(7)-C(8)	111.34(18)		

G.6 2,5-Diphenyl-spiro[9H-fluoren-9,4'-4*H*-imidazol] (147e)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2383
Empirical formula	C ₂₇ H ₁₈ N ₂
Formula weight	370.43
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ (No.4)
Unit cell dimensions	a = 10.959(1) Å b = 8.727(2) Å β = 109.31(1)° c = 11.191(1) Å
Volume	1010.1(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.218 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.551 mm ⁻¹
F(000)	388
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.05 mm
Theta range for data collection	4.19 to 74.22°.
Limiting indices	-12<=h<=13, 0<=k<=10, -13<=l<=0
Reflections collected / unique	2301 / 2191 [R(int) = 0.0306]
Completeness to theta = 74.22	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9730 and 0.8304
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2191 / 1 / 263
Goodness-of-fit on F ²	1.019
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0685, wR ² = 0.2139
R indices (all data)	R1 = 0.1207, wR ² = 0.2772
Absolute structure parameter	-1(2)
Extinction coefficient	0.005(3)
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.368 eÅ ⁻³



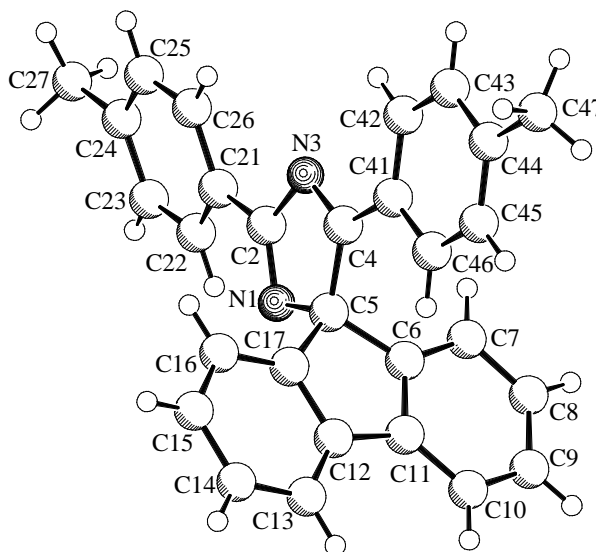
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 147e

N(1)-C(2)	1.276(8)	C(7)-C(6)-C(5)	128.8(6)
N(1)-C(5)	1.487(7)	C(11)-C(6)-C(5)	109.8(6)
C(2)-N(3)	1.432(7)	C(6)-C(7)-C(8)	118.7(8)
C(2)-C(21)	1.470(8)	C(7)-C(8)-C(9)	120.3(8)
C(21)-C(22)	1.381(10)	C(10)-C(9)-C(8)	121.2(7)
C(21)-C(26)	1.382(10)	C(9)-C(10)-C(11)	118.5(7)
C(22)-C(23)	1.373(10)	C(10)-C(11)-C(6)	119.8(7)
C(23)-C(24)	1.367(15)	C(10)-C(11)-C(12)	131.1(7)
C(24)-C(25)	1.362(16)	C(6)-C(11)-C(12)	109.0(5)
C(25)-C(26)	1.379(11)	C(13)-C(12)-C(17)	120.6(6)
N(3)-C(4)	1.302(8)	C(13)-C(12)-C(11)	131.2(6)
C(4)-C(41)	1.459(7)	C(17)-C(12)-C(11)	108.2(5)
C(4)-C(5)	1.524(8)	C(14)-C(13)-C(12)	118.8(7)
C(41)-C(46)	1.387(10)	C(15)-C(14)-C(13)	121.1(7)
C(41)-C(42)	1.396(9)	C(14)-C(15)-C(16)	120.9(7)
C(42)-C(43)	1.379(9)	C(17)-C(16)-C(15)	117.7(7)
C(43)-C(44)	1.397(13)	C(16)-C(17)-C(12)	120.9(6)
C(44)-C(45)	1.377(13)	C(16)-C(17)-C(5)	128.2(6)
C(45)-C(46)	1.380(9)	C(12)-C(17)-C(5)	110.8(5)
C(5)-C(17)	1.510(9)		
C(5)-C(6)	1.526(8)		
C(6)-C(7)	1.371(10)		
C(6)-C(11)	1.394(9)		
C(7)-C(8)	1.378(11)		
C(8)-C(9)	1.388(13)		
C(9)-C(10)	1.379(12)		
C(10)-C(11)	1.387(10)		
C(11)-C(12)	1.472(9)		
C(12)-C(13)	1.381(10)		
C(12)-C(17)	1.393(9)		
C(13)-C(14)	1.378(12)		
C(14)-C(15)	1.374(12)		
C(15)-C(16)	1.400(10)		
C(16)-C(17)	1.387(9)		
C(2)-N(1)-C(5)	105.9(5)		
N(1)-C(2)-N(3)	116.7(5)		
N(1)-C(2)-C(21)	123.3(5)		
N(3)-C(2)-C(21)	120.0(5)		
C(22)-C(21)-C(26)	118.7(6)		
C(22)-C(21)-C(2)	122.2(6)		
C(26)-C(21)-C(2)	119.0(7)		
C(23)-C(22)-C(21)	120.3(8)		
C(24)-C(23)-C(22)	120.2(10)		
C(25)-C(24)-C(23)	120.5(8)		
C(24)-C(25)-C(26)	119.6(8)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.7(8)		
C(4)-N(3)-C(2)	104.6(5)		
N(3)-C(4)-C(41)	123.3(5)		
N(3)-C(4)-C(5)	111.0(5)		
C(41)-C(4)-C(5)	125.7(5)		
C(46)-C(41)-C(42)	118.6(6)		
C(46)-C(41)-C(4)	121.8(5)		
C(42)-C(41)-C(4)	119.4(6)		
C(43)-C(42)-C(41)	121.1(7)		
C(42)-C(43)-C(44)	119.7(7)		
C(45)-C(44)-C(43)	119.1(7)		
C(44)-C(45)-C(46)	121.3(8)		
C(45)-C(46)-C(41)	120.2(7)		
N(1)-C(5)-C(17)	109.5(5)		
N(1)-C(5)-C(4)	101.8(5)		
C(17)-C(5)-C(4)	117.5(5)		
N(1)-C(5)-C(6)	109.2(5)		
C(17)-C(5)-C(6)	102.1(5)		
C(4)-C(5)-C(6)	116.7(5)		
C(7)-C(6)-C(11)	121.4(6)		

G.7 2,5-Bis-(4-methylphenyl)-spiro[9H-fluoren-9,4'-4*H*-imidazol] (147f)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2382
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₂ N ₂
Formula weight	398.49
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 12.881(1) Å b = 11.202(1) Å β = 108.69(1)° c = 15.664(1) Å
Volume	2141.0(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.236 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.554 mm ⁻¹
F(000)	840
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.62 to 64.98°
Limiting indices	-12<=h<=15, -13<=k<=12, -18<=l<=18
Reflections collected / unique	12291 / 3575 [R(int) = 0.1034]
Completeness to theta = 64.98	98.3 %
Max. and min. transmission	0.9728 and 0.8513
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3575 / 0 / 281
Goodness-of-fit on F ²	1.009
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0596, wR ² = 0.1384
R indices (all data)	R1 = 0.1154, wR ² = 0.1654
Extinction coefficient	0.0038(5)
Largest diff. peak and hole	0.207 and -0.180 eÅ ⁻³



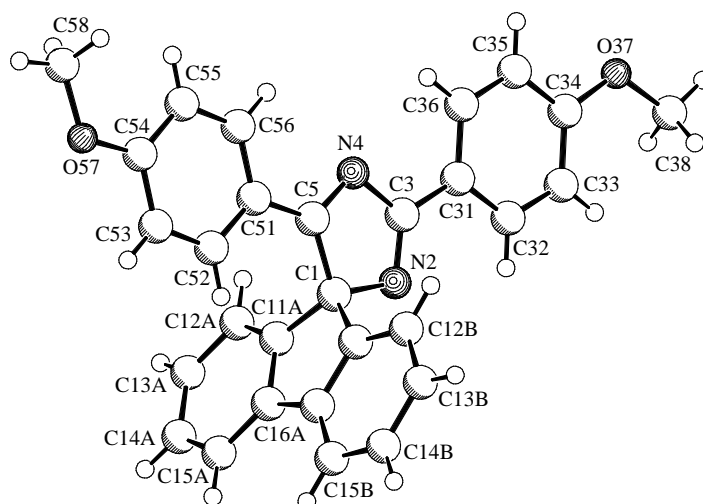
Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 147f

N(1)-C(2)	1.297(3)	N(1)-C(5)-C(4)	103.0(2)
N(1)-C(5)	1.478(3)	C(17)-C(5)-C(4)	115.5(2)
C(2)-N(3)	1.432(3)	N(1)-C(5)-C(6)	110.4(2)
C(2)-C(21)	1.464(4)	C(17)-C(5)-C(6)	101.5(2)
C(21)-C(26)	1.390(4)	C(4)-C(5)-C(6)	115.6(2)
C(21)-C(22)	1.391(4)	C(7)-C(6)-C(11)	121.8(3)
C(22)-C(23)	1.372(3)	C(7)-C(6)-C(5)	127.8(3)
C(23)-C(24)	1.401(4)	C(11)-C(6)-C(5)	110.5(3)
C(24)-C(25)	1.374(4)	C(6)-C(7)-C(8)	118.1(3)
C(24)-C(27)	1.510(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.0(4)
C(25)-C(26)	1.389(4)	C(8)-C(9)-C(10)	120.8(3)
N(3)-C(4)	1.298(3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.1(3)
C(4)-C(41)	1.459(4)	C(6)-C(11)-C(10)	119.1(3)
C(4)-C(5)	1.524(4)	C(6)-C(11)-C(12)	108.8(2)
C(41)-C(42)	1.389(4)	C(10)-C(11)-C(12)	132.1(3)
C(41)-C(46)	1.389(4)	C(13)-C(12)-C(17)	119.4(3)
C(42)-C(43)	1.381(4)	C(13)-C(12)-C(11)	132.1(3)
C(43)-C(44)	1.391(4)	C(17)-C(12)-C(11)	108.5(3)
C(44)-C(45)	1.376(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.3(4)
C(44)-C(47)	1.505(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)
C(45)-C(46)	1.386(4)	C(14)-C(15)-C(16)	120.8(4)
C(5)-C(17)	1.509(4)	C(17)-C(16)-C(15)	118.7(4)
C(5)-C(6)	1.526(4)	C(16)-C(17)-C(12)	120.8(3)
C(6)-C(7)	1.381(4)	C(16)-C(17)-C(5)	128.6(3)
C(6)-C(11)	1.389(4)	C(12)-C(17)-C(5)	110.6(3)
C(7)-C(8)	1.394(4)		
C(8)-C(9)	1.372(5)		
C(9)-C(10)	1.384(5)		
C(10)-C(11)	1.405(4)		
C(11)-C(12)	1.459(4)		
C(12)-C(13)	1.390(4)		
C(12)-C(17)	1.402(4)		
C(13)-C(14)	1.377(5)		
C(14)-C(15)	1.378(6)		
C(15)-C(16)	1.383(5)		
C(16)-C(17)	1.382(4)		
C(2)-N(1)-C(5)	104.8(2)		
N(1)-C(2)-N(3)	116.8(2)		
N(1)-C(2)-C(21)	123.7(3)		
N(3)-C(2)-C(21)	119.5(2)		
C(26)-C(21)-C(22)	118.3(3)		
C(26)-C(21)-C(2)	121.3(3)		
C(22)-C(21)-C(2)	120.4(2)		
C(23)-C(22)-C(21)	121.1(3)		
C(22)-C(23)-C(24)	120.6(3)		
C(25)-C(24)-C(23)	118.3(3)		
C(25)-C(24)-C(27)	121.1(3)		
C(23)-C(24)-C(27)	120.6(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	121.3(3)		
C(25)-C(26)-C(21)	120.3(3)		
C(4)-N(3)-C(2)	104.7(2)		
N(3)-C(4)-C(41)	122.2(3)		
N(3)-C(4)-C(5)	110.7(2)		
C(41)-C(4)-C(5)	127.1(2)		
C(42)-C(41)-C(46)	117.9(3)		
C(42)-C(41)-C(4)	120.1(2)		
C(46)-C(41)-C(4)	122.1(3)		
C(43)-C(42)-C(41)	120.9(3)		
C(42)-C(43)-C(44)	121.4(3)		
C(45)-C(44)-C(43)	117.4(3)		
C(45)-C(44)-C(47)	121.1(3)		
C(43)-C(44)-C(47)	121.5(3)		
C(44)-C(45)-C(46)	121.8(3)		
C(45)-C(46)-C(41)	120.6(3)		
N(1)-C(5)-C(17)	111.1(2)		

G.8 2,5-Bis-(4-methoxyphenyl)-spiro[9H-fluoren-9,4'-4*H*-imidazol] (147g)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2414
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂
Formula weight	430.49
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.331(1) Å α = 90.74(1)°. b = 9.187(1) Å β = 94.05(1)°. c = 14.522(1) Å γ = 91.55(1)°.
Volume	1108.2(2) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.290 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.645 mm ⁻¹
F(000)	452
Crystal size	0.70 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.05 to 74.24°.
Limiting indices	-10<h<=0, -11<k<=11, -18<l<=18
Reflections collected / unique	4856 / 4529 [R(int) = 0.0317]
Completeness to theta = 74.24	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9685 and 0.6608
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4529 / 0 / 301
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR ² = 0.1243
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR ² = 0.1322
Extinction coefficient	0.0160(12)
Largest diff. peak and hole	0.320 and -0.188 eÅ ⁻³



SCHAKAL

Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 147g

C(1)-N(2)	1.4735(16)	C(11B)-C(12B)-C(13B)	117.97(14)
C(1)-C(5)	1.5253(17)	C(14B)-C(13B)-C(12B)	120.82(15)
C(1)-C(11A)	1.5264(18)	C(15B)-C(14B)-C(13B)	121.10(14)
C(1)-C(11B)	1.5294(18)	C(14B)-C(15B)-C(16B)	118.79(14)
N(2)-C(3)	1.2860(17)	C(15B)-C(16B)-C(11B)	119.45(14)
C(3)-N(4)	1.4268(16)	C(15B)-C(16B)-C(16A)	131.70(13)
C(3)-C(31)	1.4707(17)	C(11B)-C(16B)-C(16A)	108.83(12)
N(4)-C(5)	1.2934(17)	C(32)-C(31)-C(36)	118.50(12)
C(5)-C(51)	1.4598(17)	C(32)-C(31)-C(3)	120.22(12)
C(11A)-C(12A)	1.376(2)	C(36)-C(31)-C(3)	121.28(12)
C(11A)-C(16A)	1.3993(19)	C(33)-C(32)-C(31)	121.12(12)
C(12A)-C(13A)	1.390(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119.69(12)
C(13A)-C(14A)	1.387(3)	O(37)-C(34)-C(33)	124.40(13)
C(14A)-C(15A)	1.377(3)	O(37)-C(34)-C(35)	115.96(12)
C(15A)-C(16A)	1.390(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119.64(13)
C(16A)-C(16B)	1.464(2)	C(36)-C(35)-C(34)	120.16(13)
C(11B)-C(12B)	1.377(2)	C(35)-C(36)-C(31)	120.87(13)
C(11B)-C(16B)	1.4004(18)	C(34)-O(37)-C(38)	117.54(12)
C(12B)-C(13B)	1.392(2)	C(56)-C(51)-C(52)	117.94(12)
C(13B)-C(14B)	1.383(3)	C(56)-C(51)-C(5)	119.34(11)
C(14B)-C(15B)	1.385(2)	C(52)-C(51)-C(5)	122.72(12)
C(15B)-C(16B)	1.392(2)	C(53)-C(52)-C(51)	120.66(12)
C(31)-C(32)	1.3917(18)	C(52)-C(53)-C(54)	120.45(13)
C(31)-C(36)	1.3945(18)	O(57)-C(54)-C(55)	123.95(12)
C(32)-C(33)	1.3840(19)	O(57)-C(54)-C(53)	116.16(12)
C(33)-C(34)	1.3914(19)	C(55)-C(54)-C(53)	119.90(13)
C(34)-O(37)	1.3629(17)	C(56)-C(55)-C(54)	119.10(12)
C(34)-C(35)	1.3924(19)	C(55)-C(56)-C(51)	121.94(12)
C(35)-C(36)	1.3775(19)	C(54)-O(57)-C(58)	117.63(12)
O(37)-C(38)	1.4284(18)		
C(51)-C(56)	1.3950(18)		
C(51)-C(52)	1.3985(18)		
C(52)-C(53)	1.3762(19)		
C(53)-C(54)	1.3917(19)		
C(54)-O(57)	1.3628(16)		
C(54)-C(55)	1.3889(19)		
C(55)-C(56)	1.3812(18)		
O(57)-C(58)	1.4259(19)		
N(2)-C(1)-C(5)	102.60(10)		
N(2)-C(1)-C(11A)	111.46(10)		
C(5)-C(1)-C(11A)	115.24(11)		
N(2)-C(1)-C(11B)	110.60(10)		
C(5)-C(1)-C(11B)	115.63(11)		
C(11A)-C(1)-C(11B)	101.60(10)		
C(3)-N(2)-C(1)	105.04(10)		
N(2)-C(3)-N(4)	117.06(11)		
N(2)-C(3)-C(31)	124.11(12)		
N(4)-C(3)-C(31)	118.83(11)		
C(5)-N(4)-C(3)	104.61(10)		
N(4)-C(5)-C(51)	122.87(11)		
N(4)-C(5)-C(1)	110.69(11)		
C(51)-C(5)-C(1)	126.43(11)		
C(12A)-C(11A)-C(16A)	121.09(13)		
C(12A)-C(11A)-C(1)	128.48(13)		
C(16A)-C(11A)-C(1)	110.42(12)		
C(11A)-C(12A)-C(13A)	118.39(15)		
C(14A)-C(13A)-C(12A)	120.59(16)		
C(15A)-C(14A)-C(13A)	121.24(15)		
C(14A)-C(15A)-C(16A)	118.49(15)		
C(15A)-C(16A)-C(11A)	120.20(14)		
C(15A)-C(16A)-C(16B)	130.97(13)		
C(11A)-C(16A)-C(16B)	108.83(12)		
C(12B)-C(11B)-C(16B)	121.86(13)		
C(12B)-C(11B)-C(1)	127.83(12)		
C(16B)-C(11B)-C(1)	110.26(12)		

H Literaturverzeichnis

- [1] a) J. L. Wardell, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. I, Pergamon Press, Oxford, **1982**, 97-106; b) D. Seyferth, K. R. Wursthorn, R. E. Mammarella, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3104-3106; c) W. R. Winchester, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 177-179; d) H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3422-3426; e) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84-85.
- [2] a) T. Kauffmann, H. Berg, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2659-2664; b) J. K. Smith, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4549-4553; c) P. Hullot, T. Cuvigny, *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1973**, 2985-2992; d) D. Armesto, M. J. Ortiz, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 2021-2026; e) N. Kallman, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7466-7472.
- [3] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*, 715-727; b) T. Kauffmann, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 638-644; c) T. Kauffmann, A. Busch., K. Habersaat, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 584-585; d) T. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 492-499.
- [4] a) G. Wittig, H.-D. Frommeld, P. Suchanek, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 978-979; b) G. Wittig, H.-D. Frommeld, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3548-3559; c) G. Wittig, P. Suchanek, *Tetrahedron, Suppl. VIII* **1966**, *22*, 347-358; d) G. Wittig, H. Reiff, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 8-15.
- [5] a) H. Yasuda, Y. Ohnuma, M. Yamauchi, H. Tani, A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2036-2045; b) W. Oppolzer, R. L. Snowden, P. H. Briner, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2022-2028; c) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56-62; d) D. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125; e) H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 15.
- [6] a) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 889-896; b) S. Wegmann, *Dissertation*, Universität Münster, **1994**; c) L. Terfloth, *Dissertation*, Universität Münster, **1999**.
- [7] a) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3647-3650; b) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 655-663; c) P. Vossmann, *Dissertation*, Universität Münster, **1999**.

- [8] H. Stakemeier, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann.* **1996**, 1833-1843.
- [9] D. Schmitz, *Dissertation*, Universität Münster, **1993**.
- [10] I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons, New York, **1976**.
- [11] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 979-1005.
- [12] E. C. Taylor, I. J. Turchi, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 181-231.
- [13] A. H. Krol, *Dissertation*, Universität Münster, **2000**.
- [14] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-106.
- [15] D. H. Hunter, S. K. Sim, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6202-6203.
- [16] D. H. Hunter, S. K. Sim, *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 669-677.
- [17] a) D. H. Hunter, R. P. Steiner, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 355-365; b) D. H. Hunter, S. K. Sim, *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1229-1241.
- [18] N. Habersaat, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2000**.
- [19] a) W. N. Speckamp, S. J. Veenstra, J. Dijkink, R. Fortgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4643-4646; b) J. Dijkink, J. N. Zonjee, B. S. de Jong, W. N. Speckamp, *Heterocycles* **1983**, 20, 1255-1258.
- [20] G. W. Visser, W. Verboom, P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 669-671.
- [21] R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1201-1204.
- [22] E. Pohjala, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 15, 2585-2588.
- [23] N. Engel, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 719-720.
- [24] H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen, P. Galma, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 885.
- [25] Bugge, *Das Buch der großen Chemiker*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim, **1961**.
- [26] K. Drauz, A. Kleemann, J. Martens, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 590-613.
- [27] K. B. Sharpless, C. H. Behrens, T. Katsuki, A. W. M. Lee, V. S. Martin, M. Takatani, S. M. Viti, F. J. Walker, S. S. Woodard, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 589-604.
- [28] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **1976**, 24, 415-418.
- [29] a) D. Enders, H. Eichenauer, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 579-581; b) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2933-2960; c) D. Enders, H. Eichenauer, R. Pieter, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 3703-3714; d) D. Enders, A. Zamponi, T. Schäfer, C. Nübling, H. Eichenauer, A. S. Demir, G. Raabe, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1707-1721; e) D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chemie in unserer Zeit* **1985**, 19, 177-189.

- [30] D. Enders, P. Frey, H. Klipphardt, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173-182.
- [31] a) H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3175-3178; b) H. Ahlbrecht, D. Enders, L. Santowski, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1995-2004.
- [32] K. Hornig, *Dissertation*, Universität Münster, **1992**.
- [33] H. Stakemeier, *Dissertation*, Universität Münster, **1995**.
- [34] P. Vossman, K. Hornig, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **2001**, 1415-1426.
- [35] J. A. Pople, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2014-2023.
- [36] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493.
- [37] a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129; b) S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239-252; c) R. Cammi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7495-7502; d) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327-335; e) M. T. Cancès, V. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032-3041; f) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210-3221.
- [38] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098-16104.
- [39] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 404-417.
- [40] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209-264.
- [41] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [42] J. J. P. Stewart, MOPAC93, Fujitsu Ltd., Tokyo, **1993**.
- [43] a) D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1927**, *24*, 89; b) V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, *61*, 126-148.
- [44] P. Carsky, B. A. Hess, L. J. Schaad, *J. Comp. Chem.* **1984**, *5*, 280-287.
- [45] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [46] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [47] GAUSSIAN 98, Revision A.11, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov,

- G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2001**.
- [48] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724-728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- [49] a) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939-947; b) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2797-2803; c) W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039-5048; d) K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1986**, *7*, 359-378; e) K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 861-879; f) K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 880-893.
- [50] E.-U. Würthwein, unveröffentlichte Berechnungen, Universität Münster, **2003**.
- [51] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7764-7776.
- [52] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9095-9102.
- [53] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [54] D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables, Second Edition*, U. S. Government Printing Office, Washington D. C., **1971**.
- [55] K. Gerdes, *Dissertation*, Universität Münster, **2003**.
- [56] S. Klötgen, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14801-14812.
- [57] S. Klötgen, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7085-7068.
- [58] G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 742-743.
- [59] D. J. Hart, D. A. Ellis, *Heterocycles* **1998**, *49*, 117-120.
- [60] M. Kanai, Y. Nakagawa, K. Tomioka, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3831-3842.
- [61] R. C. Mansfield, C. J. Schmidle, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 699-700.
- [62] D. Balderman, A. Kalir, *Synthesis* **1978**, 24-26.
- [63] S. N. Maiti, M. P. Singh, R. G. Micetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1423-1424.
- [64] J. D. Roberts, R. H. Mazur, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2509-2520.
- [65] L. Weintraub, S. R. Oles, N. Kalish, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 1679-1681.
- [66] N. A. Ellis, C. D. Hubbard, *J. Sol. Chem.* **1997**, *26*, 369-378.

- [67] a) K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251-8260; b) K. Wolinski, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1419-1430; c) R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789-807; d) R. McWeeny, *Phys. Rev.* **1962**, *126*, 1028-1034; e) F. London, *J. Phys. Radium, Paris* **1937**, *8*, 397-409.
- [68] T. Konakahara, M. Matsuki, S. Sugimoto, K. Sato., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 1489-1493.
- [69] S.-O. Chua, M. J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 546-552.
- [70] L. Duhamel, J.-C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, *2*, 75-83.
- [71] E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4014-4017.
- [72] a) V. A. Soloshonok, T. Ono, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3030-3031; b) V. A. Soloshonok, I. I. Gerus, Yu. L. Yagupol'skii, V. G. Kukhar, *J. Org. Chem. USSR* **1988**, *24*, 895-899.
- [73] A. B. Charette, M. Grenon, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1457-1680.
- [74] A. Perosa, M. Selva, P. Tundo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 1033-1037.
- [75] R. Grigg, V. Sridharan in *Advances in Cycloaddition*; D. P. Curran, Ed.; Jai Press, Greenwich, **1993**; Vol. 3, 161-204.
- [76] Y. Ogata, A. Kawasaki, N. Okumura, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 669-677.
- [77] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788-789.
- [78] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 344-345.
- [79] a) G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, 467-473; b) G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [80] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307-326.
- [81] a) R. H. Blessing, *Acta. Cryst. Sect. A* **1995**, *51*, 33-37; b) R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 421-426.
- [82] T. Durst, *Comprehensive Carbanion Chemistry, Vol. Part B*, Amsterdam, **1984**.
- [83] K. S. Keshavamurthy, Y. D. Yankar, D. N. Dhar, *Synthesis* **1982**, 506-508.
- [84] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 559-566.
- [85] A. J. Bennet, V. Somayaji, R. S. Brown, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7563-7571.
- [86] J. D. Wilson, H. Weingarten, *Can. J. Chem.* **1970**, *48*, 983-986.
- [87] S. P. McManus, C. U. Pittman Jr., P. E. Fanta, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2353-2354.
- [88] J. K. Eberhardt, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1999**.
- [89] D. L. Aldous, J. L. Riebsomer, R. N. Castle, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1151-1154.

- [90] I. Matsuda, T. Takahashi, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1977**, 1457-1460.
- [91] G. Böttger, *Dissertation*, Universität Münster, **1998**.
- [92] M. Buhmann, *Dissertation*, Universität Münster, **1992**.
- [93] J. K. Eberhardt, *Dissertation*, Universität Münster, **2003**.
- [94] D. Janietz, M. Bauer, *Synthesis* **1993**, 33-34.

