

**Beiträge zur Synthese funktioneller
1,4,5,8-Tetraazafulvalene**

Dissertation

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

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

eingereicht von Diplomchemikerin

Christiane Petzold, geb. Kühn

geboren am 08. Juli 1979 in Berlin-Pankow

Jena, den 20. Juni 2006

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	3
1 Einleitung	5
1.1 Zielstellung	8
2 Optimierung der Synthese von Tetrazafulvalenen	9
2.1 Imidazole als Bausteine für TAF	9
2.1.1 Reduktive Eliminierung an einem 4 <i>H</i> -Imidazol	10
2.1.2 Aminierung von 2-Methylimidazol	11
2.2 Carben-Precursoren	13
2.2.1 Vilsmeier-Salz als C ₁ -Baustein	13
2.2.2 Chloral als cyclisierendes Elektrophil	15
2.3 Variation der Abgangsgruppe am Bis-(elektrophil)	22
2.3.1 Quartäre Ammoniumsalze	22
2.3.2 STAAB'sche Azolide	23
2.3.3 Indigodianile	26
3 Monofunktionelle Tetrazafulvalene	34
3.1 Von der Tetra- über Di- zur Monofunktionalität	34
3.1.1 Cross-Over-Synthese vs. unsymmetrisches Imidoylchlorid	35
3.2 Spiroaminale der vicinalen Diaminfragmente	39
3.2.1 Aktivierung der Carbonylfunktion durch Acetalbildung	39
3.2.2 Bildung der Spiroaminale	53
4 Zusammenfassung	59

5	Experimenteller Teil	61
5.1	Gerätschaften und verwendete Chemikalien	61
5.2	Durchführung	63
5.2.1	Synthese von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen	63
5.2.2	Alternative Synthesen	64
5.2.3	Carbenprecursoren	67
5.2.4	Azolide	77
5.2.5	Indigodianile	84
5.2.6	Durchführung der ESR-Messungen	88
5.2.7	Carben-Cross-Over zweier Imidoylchloride	89
5.2.8	Versuche zur Monofunktionalisierung nach SONOGASHIRA	90
5.2.9	Synthese der (mono-)funktionellen Ketone	92
5.2.10	Funktionalisierungen an den Ketonen	95
5.2.11	Synthese der (mono-)funktionellen Acetale	97
5.2.12	Isolierung halbseitig cyclisierter TAF	102
5.2.13	Synthese der Spiroaminale	104
6	Literaturverzeichnis	107
A	Spektren	I
A.1	2D-NMR	I
A.2	ESR	XI
A.3	Thermogravimetrie	XIII
B	Kristallographische Daten	XIV
	Abbildungsverzeichnis	XVII
	Tabellenverzeichnis	XXI
	Veröffentlichungen	XXII

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
AcOH	Eisessig
ACN	Acetonitril
Äqu.	Äquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (IR-Technik)
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridyl
BtH	1 <i>H</i> -Benzotriazol
Bu	Butyl
CDI	Carbonyldiimidazol
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undecen
DC	Dünnschichtchromatogramm
DCI	Direkte Chemische Ionisierung
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzochinon
DEI	Direct Electron Impact
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
dmba	Dimethoxybenzylalkohol
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differenz-Scanning-Calorimetrie
EA	Elementaranalyse
EI	Electron Impact
ESR	Electron Spin Resonance
ESI	Electron Spray Ionization

FAB	Fast-Atom-Bombardment
FE	Formeleinheit
gef.	gefunden
gem.	gemessen
GOOF	Goodness-of-Fit
Grad.	Gradient
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarotspektroskopie
korr.	korrigiert
M	Molpeak
Me	Methyl
MLCT	Metal-To-Ligand-Charge-Transfer
MS	Massenspektroskopie
nba	<i>o</i> -Nitrobenzylalkohol
NMFA	<i>N</i> -Methylformanilid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
OLEDs	Organic Light Emitting Diodes
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Refl.	Reflexe
R_f	ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
SEM	Semichinon-Zwischenstufe (OX oxidierte, RED reduzierte Form)
SET	Ein-Elektronen-Übertragung
Smp.	Schmelzpunkt
Sp.	Spektrum
sym.-unabh.	symmetrieunabhängig
Tab.	Tabelle
TAF	Tetraazafulvalen
TBAPF ₆	Tetra- <i>n</i> -butyl-ammoniumhexafluorphosphat
tbbpy	4,4'- <i>t</i> Butyl-2,2'-bipyridin
TEA	Triethylamin
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
Tol	Toluol
<i>p</i> TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
TTF	Tetrathiafulvalen
∠	Winkel

1 Einleitung

Die 1,4,5,8-Tetraazafulvalene **TAF 1** stellen die elektronisch inversen Analoga des in der Materialwissenschaft und Nanotechnologie häufig verwendeten Tetrathiafulvalens TTF dar. Im Gegensatz zum gut untersuchten TTF repräsentieren die Azaderivate der gekreuzt-konjugierten Fulvalene eine bislang eher unbeachtete Verbindungsklasse. [1]

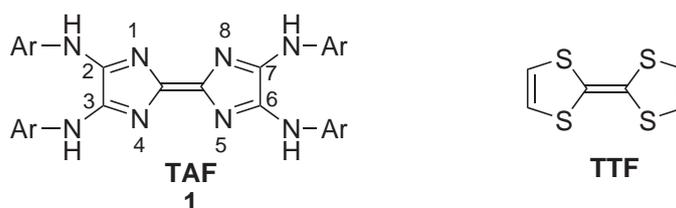


Abb. 1.1: Das 1,4,5,8-Tetraazafulvalen ist das elektronisch umgepolte, weniger gut untersuchte Analogon des 1,4,5,8-Tetrathiafulvalens.

Wahrscheinlich wurde im Jahr 1943 die erste Synthese eines TAFs durch LEHMSTEDT und ROLKER unternommen, jedoch ohne eindeutige bzw. korrekte Strukturzuordnung. [2] In unserer Arbeitsgruppe konnten in den letzten zehn Jahren mehrere Synthesen für 2,3,6,7-Tetrakis(arylamino)-1,4,5,8-Tetraazafulvalene **1** entwickelt werden. [3–6] Die in einer Kaskaden-Reaktion gebildeten kreuz-konjugierten Systeme sind ein weiteres Beispiel für das hohe Synthesepotential [7] der gut zugänglichen Bis-(imidoylchloride) **2** der Oxalsäure [8].

Die stabilen Bis-(imidoylchloride) **2** reagieren selektiv als Bis-(elektrophile). Diese Eigenschaft kann für die Synthese zahlreicher Heterocyclen, wie TAF **1** [4–6, 9], 4*H*-Imidazole [10–13], Pyrido[1,2-*a*]pyrazine [14–16], Δ -1,2-Diazetidine [17, 18] und neuerdings auch 1,2-Dihydrothiophendioxide [19], genutzt werden. (Abb. 1.2)

Phosphorylchlorid *in situ* generierten Vilsmeier-Salz entwickelte.¹ [6]

Die aus diesen beiden C₂-Bausteinen in unserer Arbeitsgruppe erhaltenen Heterofulvalene stellen neuartige polyfunktionelle Verbindungen mit Farbstoffcharakter dar. Sie zeigen zum Teil Fluoreszenz in organische Lösungsmitteln mit Quantenausbeuten von mehr als 70% und lassen sich reversibel reduzieren.

Einer breite Anwendung dieser Verbindung in den Bio- und Materialwissenschaften stehen bislang die geringen Ausbeuten und der Mangel an Monofunktionalität entgegen.

¹Trotz relativ hoher Ausbeuten an Zielprodukt ist diese Synthese schlecht reproduzierbar.

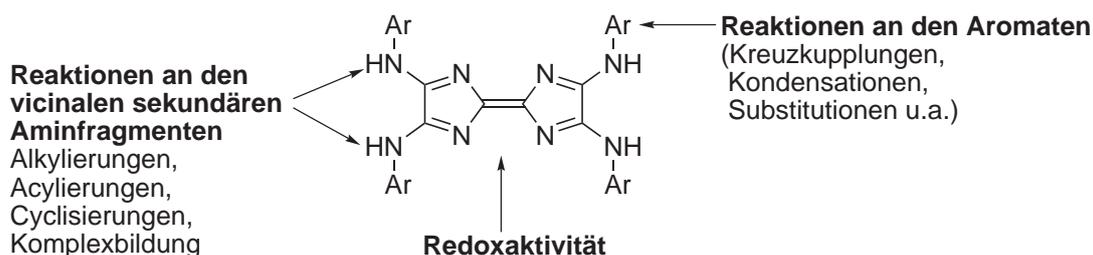


Abb. 1.4: Folgechemie der TAF

1.1 Zielstellung

Aufgrund des Interesses an diesen funktionellen Farbstoffen ist es erstrebenswert, zum einen die bis *dato* erreichten Ausbeuten bei der Synthese (30-40%) zu erhöhen bzw. zum anderen durch neue Synthesestrategien, einen Zugang zu monofunktionalen bzw. unsymmetrischen Tetraazafulvalenen möglich zu machen.

Die Folgechemie der TAF wurde bislang eingehend untersucht. [5] Vor kurzem konnten moderne palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen an den exozyklischen Halogenarylresten der Tetraazafulvalene erfolgreich durchgeführt werden. [9, 20] An den vicinalen sekundären Aminfragmenten können Alkylierungs-, Acylierungs- sowie Cyclisierungsreaktionen [21] stattfinden. (Abb. 1.4)

Da 1,4,5,8-Tetraazafulvalene **1** vielversprechende Bausteine für den Aufbau von supramolekularen Architekturen sind, ist eine Monofunktionalisierung, die zur Vereinfachung dieses Systems führt, erstrebenswert. Diese ist zum einen aufgrund der Synthese ziemlich schwierig. Zum anderen führt das Einführen neuer Substrukturen in die Tetraazafulvalene, z.B. durch die SONOGASHIRA-Reaktion, oftmals zu Gemischen von Regioisomeren. Es sollte eine Methode entwickelt werden, mit der es möglich ist, durch gezielte Modifikationen monofunktionelle Tetraazafulvalene zu erhalten.

2 Optimierung der Synthese von Tetraazafulvalenen

2.1 Imidazole als Bausteine für TAF

Nach dem von HÜNIG abgeleiteten allgemeinen Strukturprinzip für organische zweistufige Redoxsysteme [22] lassen sich prinzipiell auch alle in unserer Arbeitsgruppe etablierten Heterocyclen einordnen, wie von GEBAUER am Beispiel der 4*H*-Imidazole eindrücklich gezeigt werden konnte [23].

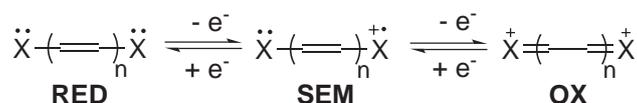


Abb. 2.1: Allgemeines Strukturprinzip für die Einordnung von organischen reversiblen Redoxsystemen nach HÜNIG.

Das 2,2'-Biimidazol, seine benzokondensierten Derivate und die vinylogenen / phenylogenen Vertreter stellen demzufolge geeignetes Startmaterial für die Synthese von TAF **1** dar [1]. Die Oxidation von 2,3,6,7-Tetraphenyl-2,2'-biimidazol mittels frisch hergestelltem Bleidioxid führt zu dem stabilen roten 2,3,6,7-Tetraphenyl-1,4,5,8-Tetraazafulvalen [24].

Auch sollten sich die 4*H*-Imidazole als potentielle Precursor für die Dimerisierung zu TAF **1** eignen. Zwei konsekutive Elektronentransferschritte (SET) sind für die Bildung dieser gekreuzt-konjugierten Systeme notwendig.

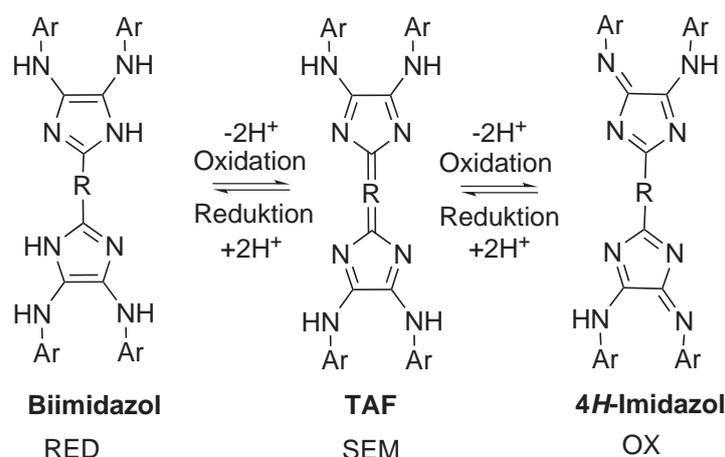


Abb. 2.2: Redoxsystem 2,2'-Biimidazol - TAF - Bis-(4*H*-imidazol)

2.1.1 Reduktive Eliminierung an einem 4*H*-Imidazol

Bis-(4*H*-imidazole) stellen die oxidierte Form der TAF dar. [25] Das Redoxverhalten wurde an bifunktionellen phenylogenen Verbindungen der 4*H*-Imidazole näher untersucht, es wurde gefunden, dass die reduzierten Formen als quinoides System stabil sind (SEM) und mit einem Überschuß an Natriumdithionit jedoch zum phenylogenen 2,2'-Biimidazol weiterreagieren. [26]

In einer Cyclisierungsreaktion von 1-Amidino-1,2,4-triazol **4** mit Bis-(imidoylchlorid) **2** sollte das stabile Produkt **5** erhalten werden, aus dem anschließend in einer Reaktionskaskade durch reduktive Eliminierung und Dimerisierung das Tetraazafulvalen **1** erhalten werden könnte. (Abb. 2.3)

Die Synthese des Cyclisierungsprodukts **5** gelang nicht, was zum einen an der schlechten Löslichkeit des Hydrochlorids des C₁-Bausteins lag und zum anderen stellt diese Verbindung ein Guanidin dar, dessen Amidinogruppe sich in ihrer Reaktivität von einem echten Carbonsäureamidin unterscheidet.

Das stark nach Isonitril riechende Reaktionsgemisch enthielt neben überwiegend gelben zähflüssigen Produkten auch wenige rote Kristalle, die auf die Bildung von 4*H*-Imidazolen deuten. Allerdings zeigte das rote Substanzgemisch ein den 4*H*-Imidazolen unübliches Laufverhalten, im Massenspektrum des Rohprodukts wurde ein Molpeak bei $\frac{m}{z} = 370$ gefunden, welcher nicht dem 4*H*-Imidazol ($\frac{m}{z} = 343$)

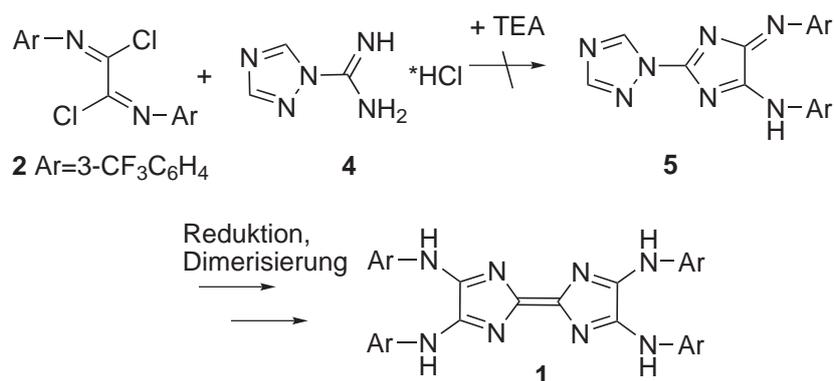


Abb. 2.3: Versuch der Synthese des 4*H*-Imidazols mit anschließende reduktive Eliminierung des 1,2,4-Triazols

entspricht, so dass auf eine weitere Aufreinigung verzichtet wurde.

2.1.2 Reduktive Dimerisierung vom Aminierungsprodukt des 2-Methylimidazols

Im Laufe der Jahre ist die HARTWIG-BUCHWALD-Reaktion einer großen Verbesserung der Bedingungen hinsichtlich des Katalysatorsystems unterzogen worden. Anfänglich noch von toxischen Zinnorganyle (Dialkylzinnamide) ausgehend, verbesserte man das Palladium-Katalysatorsystem so, dass bald zinnfreie Aminierungen (nicht nur mit sekundären, sondern auch primären Aminen) durchgeführt werden konnten. [27,28]

Bis *dato* ist die HARTWIG-BUCHWALD-Aminierung von 3,4-Dihalogenimidazolen bzw. 3,4-Dihalogen-2-Methylimidazol nicht beschrieben. Wir vermuten, dass diese zu instabilen aminierten Produkten führt, die über carbenoide Zwischenstufen oxidativ dimerisieren können.

Es wurde zunächst die Iodierung von 2-Methylimidazol durchgeführt [29]. Das erhaltene 4,5-Diod-2-methylimidazol **6** wurde, um Nebenreaktionen durch H-Abstraktion am 1-Stickstoff zu vermeiden, mittels Cäsiumcarbonat und Ethyliodid in DMF in sehr guten Ausbeuten alkyliert. Beide Dihalogenimidazole **6** und *N*¹-Ethyl-3,4-diod-2-methylimidazol **7** wurden unter verschiedenen Bedingungen sowohl mit

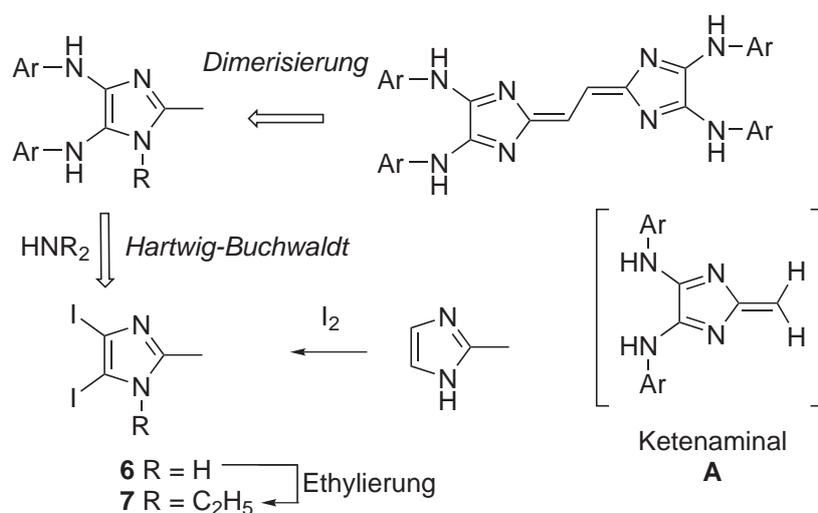


Abb. 2.4: Synthese eines Tetraazafulvalens ausgehend vom 2-Methylimidazol

primären als auch sekundären Aminen umgesetzt. Die stöchiometrischen Verhältnisse an Katalysator, Ligand und Base wurden variiert. Trotz einer Variation dieser Standardbedingungen, unter denen selbst **1** erfolgreich aminiert werden konnte, wurden keine farbigen Produkten beobachtet.

Diese anfänglichen Versuche zeigen, dass vermutlich unter diesen Bedingungen weder **6** noch **7** mit Aminen zur Reaktion gebracht werden kann. Es ist möglich, dass durch die nucleophile starke Base Kalium*tert*butanolat Konkurrenzreaktionen an der CH-aciden Methylgruppe auftreten und diese verbrauchen. Im Reaktionsgemisch konnten **6** und **7** nicht wiedergefunden werden. Wahrscheinlich stört aber auch die N-Ethylierung die Ausbildung eines Ketenaminals **A**, welches den Schlüsselbaustein für die nachfolgende oxidative Dimerisierung darstellt. [30] (Tab. 5.1, S.66)

2.2 Carben-Precursoren

Mechanistische Überlegungen zur Synthese der Tetraazafulvalene **1** gehen davon aus, dass diese Produkte über carbenoide Zwischenstufen gebildet werden. [5,6] Es ist also zweckmäßig, diese Zwischenstufen oder zumindest Vorläufer davon separat herzustellen, so dass der finale Schritt, die Dimerisierung, besser gesteuert werden kann. Zwei Ansätze sind hierfür möglich: Reaktion eines Elektrophils mit dem Bis-(nucleophil) **3** bzw. Reaktion eines Nucleophils mit dem Bis-(elektrophil) **2**.

Durch ihre vier nucleophilen Zentren besitzen die Bis-(amidine) der Oxalsäure **3** Interesse als Ausgangsstoffe für die Synthese zahlreicher Heterocyclen. [31–34] Problematisch bei Cyclisierungsreaktionen erweist sich jedoch die über *E/Z*-Interkonversion gekoppelte Prototropie „tautomeric rotation“. [35] Ausgehend von der im Kristall für **3a** (Ar = *p*-MeC₆H₄) vorliegenden *s-trans* Konformation werden durch Solvataion mehrere Protrope nachweisbar. [6] Ringschlussreaktionen mit Elektrophilen äußern sich daher oft durch das Auftreten von mehreren Regioisomeren.

2.2.1 Vilsmeier-Salz als C₁-Baustein

In der organischen Synthese wird das Vilsmeiersalz, das *in situ* aus Phosphorylchlorid (oder Oxalylchlorid) und DMF generiert wird, als Formylierungsreagenz verwendet. Der Iminokohlenstoff ist stark elektrophil und prägt die Reaktivität dieses Iminiumsalzes.

Die Cyclisierung von vicinalen Diaminen sollte allerdings nicht auf der Stufe des Orthoamids **A** stehen bleiben, da Dimethylamin eine gute Abgangsgruppe darstellt.

Es gelang die gezielte Synthese und Isolierung der Vilsmeiersalze **8** und **9** aus Oxalylchlorid und DMF bzw. *N*-Methylformanilid in Diethylether [36]. Sie wurden analog der Vorschrift von MÜLLER [6] mit den Bis-(amidinen) der Oxalsäure **3** umgesetzt. Der weiße Feststoff **8** ist dosierbar, somit kann die Stöchiometrie ohne Probleme eingehalten werden. Die entsprechenden Tetraazafulvalene **1** ließen sich

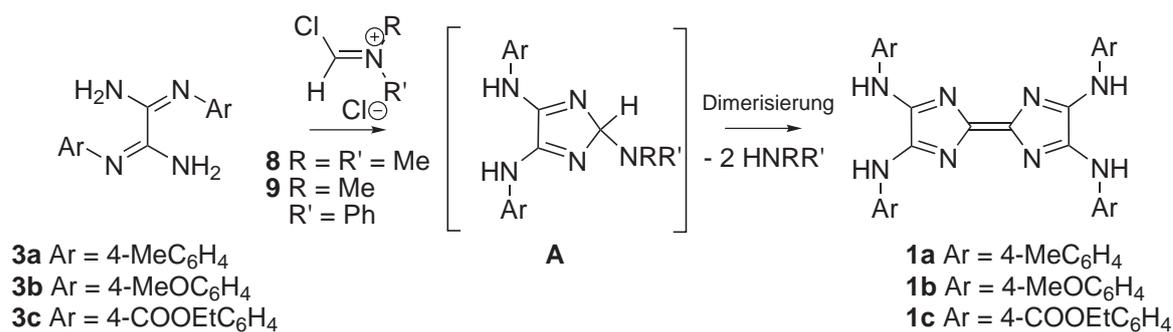


Abb. 2.5: Umsetzung der Vilsmeiersalze mit den Amidinen der Oxalsäure liefert Tetraazafulvalene in einer Kaskadenreaktion: Acylierung-Tautomerisierung- α -Eliminierung-Dimerisierung

in moderaten Ausbeuten reproduzierbar herstellen, es wurde sogar ein neues Tetraazafulvalen **1b** zugänglich gemacht.

Die Bildung von Regioisomeren ist zwar wahrscheinlich, die isolierten Produkte entsprechen jedoch nachweislich in ihrer Konstitution den Verbindungen des Typs **1**. Es entsteht allerdings, wie auch bei allen anderen Bildungsreaktionen der Tetraazafulvalene, immer eine Reihe an Nebenprodukten.

Eine Variation sowohl der Abgangsgruppe, der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels als auch der Stöchiometrie brachte keine Verbesserung der Ausbeuten (Tab. 5.2, S.69).

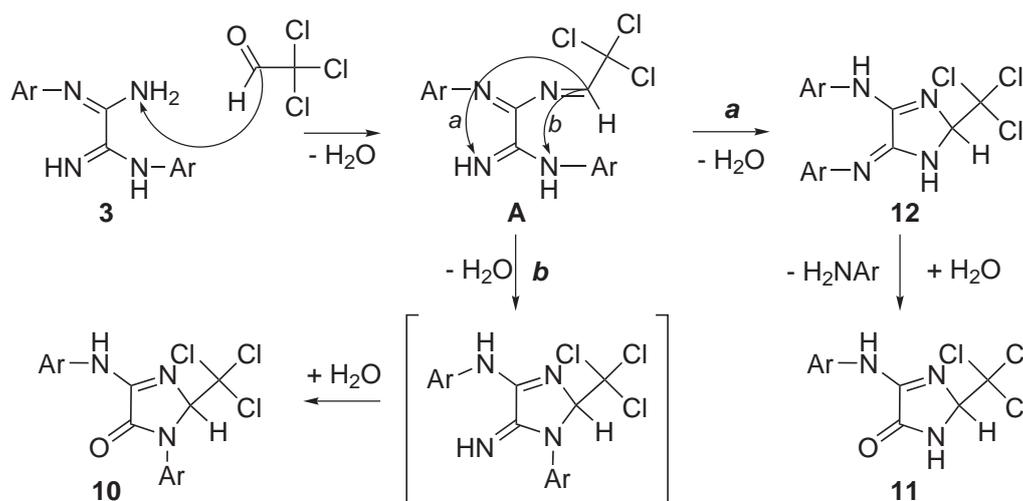


Abb. 2.6: Bildung des Imidazolins über eine Azomethin-Zwischenstufe

2.2.2 Chloral als cyclisierendes Elektrophil

Schon WANZLICK cyclisierte vicinale Diamine mit Chloral, um zu Vorstufen für Tetraaminoethene zu gelangen. Die stabilen Cyclisierungsprodukte setzen beim Erwärmen auf $160\text{ }^\circ\text{C}$ Chloroform frei, wobei erstmals stabile Carbene bzw. deren Dimere isoliert werden konnten. [37,38]

Die Reaktion des Oxalsäurebis-(amidins) **3** mit wasserfreiem Chloral in Eisessig lieferte das Imidazolinon **10** in sehr guten Ausbeuten.

Die Bildung dieses halbseitigen Umsetzungsproduktes, das in einer Folgereaktion offensichtlich hydrolysiert wird, lässt sich über eine Azomethin-Zwischenstufe **A** erklären. Es entsteht nur ein Regioisomer (Cyclisierung **a**, Abb. 2.6). Diese Steuerung lässt sich z.B. durch eine mögliche Protonierung einer Arylaminogruppe erklären, die somit für eine Reaktion zum Azomethin blockiert ist. Auch ist es denkbar, dass durch das Vorliegen des *E*- und/oder *Z*-Isomeren des Azomethins, analog SEEBACHS Imin des Glycins mit Pivaloylaldehyd [39], ein Cyclisierungsprodukt bevorzugt entsteht.

Aus der Röntgenkristallstrukturanalyse (Abb. 2.7) von Einkristallen, die durch Umkristallisation aus Chloroform gewonnen werden konnten, lässt sich die Bildung des Vorzugsisomeres erkennen. Im Kristall ist der ringgebundene Tolyrest

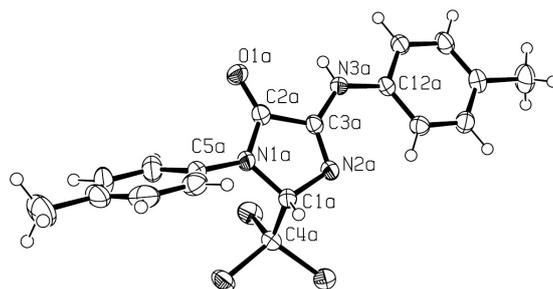


Abb. 2.7: Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung **10**

Tab. 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **10**

C1A-N1A 1.462(2) Å	N1A-C2A 1.351(2) Å	C2A-C3A 1.506(3) Å
C3A-N2A 1.288(2) Å	N2A-C1A 1.450(2) Å	
N1A-C5A 1.436(2) Å	C2A-O1A 1.217(2) Å	C3A-N3A 1.348(2) Å
C1A-C4A 1.546(3) Å		
∠(N1A C1A N2A) 106.34(15)°	∠(C1A N1A C2A) 109.91(15)°	
∠(N1A C2A C3A) 103.50(16)°	∠(C2A C3A N2A) 113.10(16)°	
∠(C3A N2A C1A) 107.01(15)°		

aus der Ebene des zentralen Imidazolins gedreht, der iminogebundene endozyklische Tolyrest liegt dagegen in der Ebene. In der asymmetrischen Einheit werden zwei voneinander unabhängige Moleküle gefunden, die über Wasserstoffbrücken miteinander assoziiert sind.

Die C=O-Bindung ist mit 1.217(2) Å etwas länger als die berechnete C=O-Bindungslänge von 1.19 Å [40], was aber für Lactame zu erwarten ist.

Die Recherche ergab, dass Imidazolin-5-one des gleichen Typs schon von QUELL bei der Umsetzung von *N,N'*-Diphenyl-oxalamidin („Cyananilin“) (**3** Ar=Ph) mit Benzaldehyd und anderen sowohl aliphatischen als auch aromatischen Aldehyden und Ketonen gefunden wurden. [41]

Während des Erwärms der Verbindung **10** auf dem Heiztischmikroskop läßt sich bei 240-260 °C eine Rotfärbung und das Verdampfen einer leichtflüchtigen Verbindung erkennen, was einer normalen α -Eliminierung von Chloroform und anschließenden Dimerisierung zu einem Dioxo-diazafulvalen ((*E*)-3,3'-*p*-tolyl-5,5'-bis-*p*-tolylamino-[2,2']biimidazolyliiden-4,4'dion) entsprechen könnte (siehe Abb.2.11,

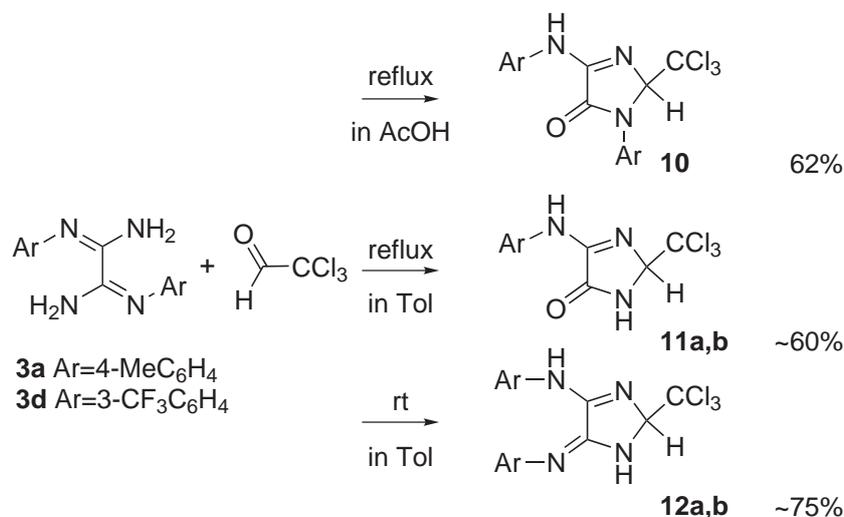


Abb. 2.8: Syntheschema der Umsetzung von **3** mit Chloral unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

S.21).

Die den Amidinen eigene lösungsmittelabhängige Prototropie sollte in weiteren Versuchen ausgenutzt werden, die Tolyreste (wie beim TAF) in *s-cis*-Stellung zur Reaktion zu bringen. In weiteren Syntheseversuchen wurde daher das Lösungsmittel variiert.

Erhitzt man das Amidin in Gegenwart von Chloral unter Rückfluß in Toluol, so erhält man in guten Ausbeuten wiederum ein Cyclisierungsprodukt **11**, in dem diesmal nicht eine Iminogruppe, sondern ein Arylaminorest hydrolysiert wurde. MS-Spektrum, NMR, 2D-NMR (Abb. A.1, A.2), IR und EA sind konsistent mit der vorgestellten Struktur, die durch eine Röntgenstrukturanalyse von einem aus Toluol gewonnenen Einkristall der Verbindung erhalten werden konnte. Es liegt ein 4-Arylamino-2-trichlormethyl-1,2-Dihydroimidazol-5-on vor.

Im Großen und Ganzen sind die Bindungslängen innerhalb des Ringes in der Verbindung **11b** mit denen der zuvor beschriebenen Struktur vergleichbar. Solche nur einfach arylaminosubstituierten Imidazolinone (ebenfalls Lactame) sind bisher nicht beschrieben. Allerdings wurde in unserer Arbeitsgruppe die Hydrolyse eines Arylaminrestes bei weiteren Cyclisierungen von Bis-(imidoylchloriden) (z.B. mit

Dibenzylsulfon [19]) gefunden.

Die Reaktion des Amidins in Toluol hingegen liefert bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten das gewünschte Produkt **12**, als Nebenprodukt entsteht jedoch auch in geringen Mengen Verbindung **11**. Wie die 2D-NMR-Spektren als auch die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2.10) von **12a** zeigen, sind die beiden Arylreste exozyklisch angeordnet.

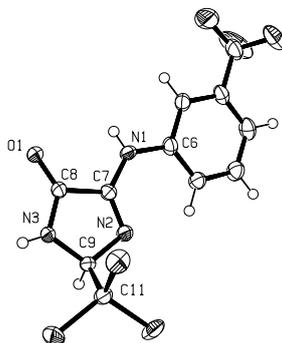
Das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse von Kristallen der Verbindung **12a** ist vergleichbar mit dem der Strukturanalyse von Verbindung **10**. Es ist nur ein Molekül in einer asymmetrischen Einheit enthalten, was zudem fehlgeordnet in zwei prototropen Formen vorliegt.

Die Elektronen im Ring sind scheinbar eher delokalisiert, was an der relativ kurzen zentralen Bindungslänge der Oxalsäurekohlenstoffe C2-C3 (1.477(3) Å) erkennbar ist. Auch liegt die Größe der C2-N3- und C3-N4-Bindungslängen (1.308(3) Å und 1.318(3) Å) recht nah beieinander, es ist keine ausgeprägte Imino-Aminostruktur vorhanden. Die Bindungslängen N1-C2 und C3-N4 (1.352(3) Å und 1.318(3) Å) sind beide länger als die (gekreuzten) N2-C3 und C2-N3-Bindungen (1.308(3) Å und 1.280(3) Å). Die Arylaminreste liegen beide in einer Ebene mit dem zentralen Fünfring. Ebenfalls geringfügig kürzer als in Verbindung **10** ist die C1-C4-Bindung (1.540(3) Å). Die Trichlormethylgruppe ragt um 57° aus der Ebene heraus.

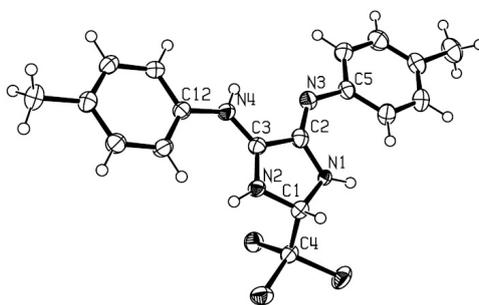
Charakteristisch für alle drei Typen von Fünfringen sind die Verschiebungen des Protons am Kohlenstoff mit der Trichlormethylgruppe, die Verschiebung des Kohlenstoffs selbst, an dem die Trichlormethylgruppe gebunden ist, sowie des C=O (bzw. C=NAr)-Kohlenstoffs. Diese Daten sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tab. 2.2: Charakteristische Verschiebungen im ^1H und ^{13}C -NMR (DMSO- D_6) der drei Typen von Imidazolinen

	10	11a	11b	12a	12b
C(CCl ₃ H)	87.5 ppm	84.7 ppm	84.1 ppm	103.8 ppm	104.1 ppm
H	6.12 ppm	5.89 ppm	6.00 ppm	6.69 ppm	6.85 ppm
CCl ₃	100.8 ppm	101.0 ppm	100.1 ppm	98.8 ppm	98.1 ppm
C=O (C=NAr)	161.4 ppm	164.3 ppm	163.4 ppm	154.1 ppm	154.2 ppm

Abb. 2.9: Molekülstruktur von **11b** im KristallTab. 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **11b**

C9-N3 1.446(3) Å	N3-C8 1.336(3) Å	C7-C8 1.507(3) Å
C7-N2 1.286(3) Å	N2-C9 1.452(3) Å	
C7-N1 1.348(3) Å	C8-O1 1.225(3) Å	N1-C6 1.404(3) Å
C9-C11 1.544(3) Å		
$\angle(\text{N3 C9 N2})$ 106.94(17)°	$\angle(\text{C9 N3 C8})$ 110.28(19)°	$\angle(\text{N3 C8 C7})$ 103.42(18)°
$\angle(\text{C8 C7 N2})$ 113.33(19)°	$\angle(\text{C7 N2 C9})$ 106.02(18)°	

Abb. 2.10: Molekülstruktur von **12a** im KristallTab. 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **12a**

C1-N1 1.443(3) Å	N1-C2 1.352(3) Å	C2-C3 1.477(3) Å
C3-N2 1.308(3) Å	N2-C1 1.435(3) Å	
C2-N3 1.280(3) Å	C3-N4 1.318(3) Å	
C1-C4 1.540(3) Å		
$\angle(\text{N1 C1 N2})$ 109.44(17)°	$\angle(\text{C1 N1 C2})$ 106.13(16)°	$\angle(\text{N1 C2 C3})$ 107.28(18)°
$\angle(\text{C2 C3 N2})$ 111.05(18)°	$\angle(\text{C3 N2 C1})$ 106.01(17)°	

2.2.2.1 Thermische Dimerisierung der Cycloamidine

Wie bei allen drei Verbindungsklassen unter dem Heiztischmikroskop beobachtet wurde, setzen die Verbindungen sich bei Temperaturen von 20-130 K über dem Schmelzpunkt zu tiefroten Produkten um. Im Fall von **12** wurde per DC nachgewiesen, dass das entstandene Produkt dem tolylsubstituierten 1,4,5,8-Tetraazafulvalen entspricht. Es sind keine Nebenprodukte auf dem DC sichtbar, jedoch sind während des Erhitzens Isonitrile geruchlich wahrnehmbar.

Mittels Thermogravimetrie konnte das Maximum der Abspaltung von Chloroform bei 230-280 °C ermittelt werden. Leider sind aufgrund der Bildung des leichtflüchtigen Chloroforms keine DSC-Messungen möglich, aus denen Aktivierungs- und Reaktionsenergien gut bestimmbar wären.

Ermuntert durch diesen Befund wurden mehrere Testansätze zur Dimerisierung durchgeführt. Die Reaktion wurde in Schmelze im Metallbad bei 240 °C erfolgreich durchgeführt. Löst man **12** in *o*-Xylol unter Einwirkung von 2,4,6-Collidin als Base und erhitzt die Reaktionsmischung mehrere Stunden auf 160 °C, kann nicht das gewünschte Produkt isoliert werden, ebenso der Einsatz von DBU als Base in *o*-Dichlorbenzol schlug fehl. Die Lösungen färben sich maximal orange, man findet noch große Mengen an Ausgangsstoff.

Intermediär wird die Bildung von Carbenen erwartet. Die für die Dimerisierung notwendige Temperatur ist sehr hoch, so sollte sich das Abfangen des Carbens als schwierig erweisen. Es können lediglich Abfangreagenzien verwendet werden, die entweder diese Energiebarriere herabsetzen oder die entstehenden Abfangprodukte müssen stabil genug sein.

Zu einer Lösung von **12a** in THF wurde Palladiumacetat gegeben und mehre-

Tab. 2.5: Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der drei Typen von Imidazolinen

	Smp.	Umwandlung visuell	Umwandlung TG
10	223 °C	240-260 °C	280 °C
11a	198 °C	198 °C	230-240 °C
11b	170 °C	214-230 °C	220-250 °C
12a	157 °C	245 °C	270-280 °C
12b	106 °C	230-270 °C	260-270 °C

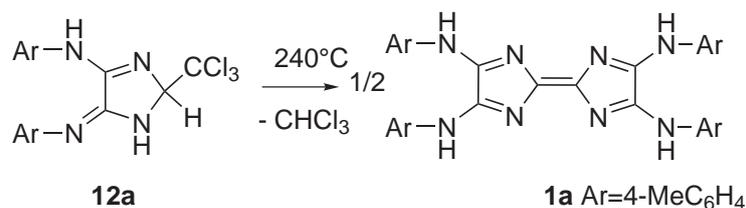


Abb. 2.11: TAF durch normale α -Eliminierungs-Dimerisierungs-Sequenz

re Stunden unter Rückfluß erhitzt, dabei fiel ein stabiler Komplex aus, der nach dem Waschen mit Diethylether massenspektroskopisch untersucht wurde und den Molpeak des Palladiumkomplexes **13** des dimeren Carbens $\frac{m}{z} = 663$ aufweist. Das Palladium(II)fragment begünstigt die Abspaltung des Chloroforms und es bildet sich der zweifach positiv geladene stabile Carbenkomplex. Solche Komplexe sind auch interessant im Hinblick auf katalytische Eigenschaften.

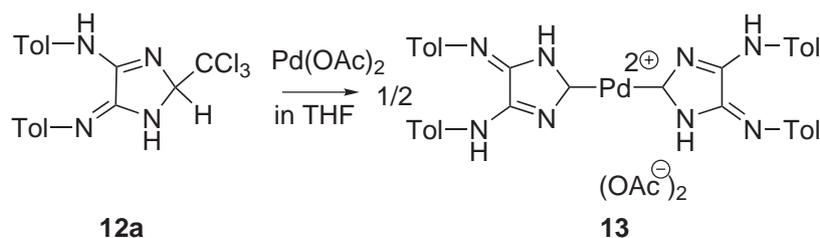


Abb. 2.12: Abfangen des Carbens unter Bildung eines Palladiumkomplexes mit der hier vorgeschlagenen Struktur

Weiterhin wurde das Abfangen des carbenoiden Intermediates mit elementarem Schwefel getestet, es konnte mittels Mikrowellenbestrahlung (50 W, 4mal 30 s) durch DC-Kontrolle eine Umsetzung zu einem farblosen unpolaren Produkt beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass ein Derivat der Parabansäure entsteht. Eine Aufklärung des Reaktionsproduktes soll in weiterführenden Arbeiten erfolgen.

2.3 Variation der Abgangsgruppe am Bis-(elektrophil)

2.3.1 Quartäre Ammoniumsalze

Die Umsetzung von Imidoylchloriden in Gegenwart von nucleophilen Stickstoffbasen liefert, falls deren Basizität nicht ausreicht, um das angreifende Nucleophil zu deprotonieren, salzartige tetrasubstituierte Oxalamidine. [42] Im Fall der Umsetzung von **2** mit DMAP konnte bereits gezeigt werden, dass die Ammoniumsalze eine gute Abgangsgruppe darstellen und neue Heterocyclen aufgebaut werden können. [4] Auch in Purinen wurde die Position 6 durch den Austausch von Chlor gegen 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan für den Angriff von Nucleophilen aktiviert. [43, 44]

Die gezielte Umsetzung von **2a** mit DABCO in Toluol bei Raumtemperatur liefert in sehr guten Ausbeuten das hygroskopische Ammoniumsalz **14**.

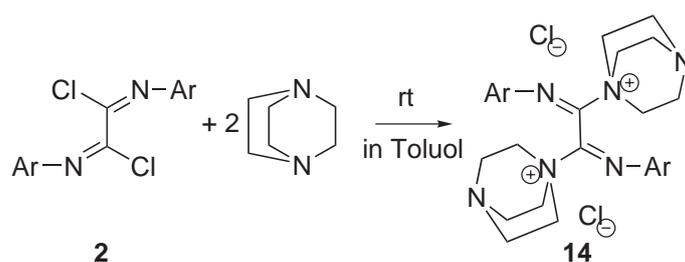


Abb. 2.13: Bildung des DABCO-Salzes

Analog der Bildung von Tetraazafulvalenen aus den Pyridiniumsalzen der Imidoylchloride [4] in Schmelze bei 150 °C wurde eine Umsetzung von **14** mit Formamidiniumacetat getestet. Diese fand in Substanz im Temperaturbereich zwischen 150-180 °C nicht statt. Höhere Temperaturen wurden ausgeschlossen, da hier die Wahrscheinlichkeit der Zersetzung zunimmt. Auch eine Umsetzung des DABCO-Salzes in DMF oder DMSO mit dem vorgelegten deprotonierten Formamidiniumacetat (mittels TEA) trat nicht ein, weder bei RT noch beim Erhitzen auf 60-80 °C. Vermutlich ist das DABCO-Salz stabiler als das entsprechende DMAP-Salz des Imidoylchlorids und das DABCO-Acetat keine gute Abgangsgruppe.

2.3.2 Staab'sche Azolide

Der Vorteil des Austauschs von Chlorid als Abgangsgruppe in Säurechloriden und Analogien gegen Azole ist durch die Arbeiten von STAAB in den 60er Jahren demonstriert worden. [45] Die Azolide fungieren als Acyl-Transferreagenzien, wie z.B. das kommerziell erhältliche Carbonyldiimidazol CDI. Die Reaktivität nimmt in der Reihe Imidazol, Benzotriazol, Triazol, Tetrazol zu. Die Reaktionen verlaufen meist selektiver, unter milderen Bedingungen und die Edukte sind oftmals besser handhabbar (CDI wird als Ersatz für Phosgen *in situ* verwendet).

2.3.2.1 Benzotriazolide

Imidoylbenzotriazolverbindungen sind weitere stabile Analoga der Imidoylchloride. Nach KATRITZKY kann eine große Vielfalt an Imidaten und Thioimidaten, Guanidinen, Ketonen und verschiedenen Heteroaromaten aus diesen Imidoylbenzotriazolverbindungen erhalten werden. [46–49]

Eine Bis-(imidoylbenzotriazol)verbindung der Oxalsäure ist bereits beschrieben: **15b** (Ar=Ph) kann nach KATRITZKY aus Oxalsäuredianilid und Sulfonyldibenzotriazol/Trimethylsilylchlorid (BtSOBt/TMSCl) als Rohprodukt in 86% Ausbeute gewonnen werden. [50]

Die in unserer Arbeitsgruppe etablierten Bis-(imidoylchloride) **2**, die sich in guten bis sehr guten Ausbeuten in zwei Stufen leicht herstellen lassen [8], wurden einer Aminolyse mit 1*H*-Benzotriazol unterzogen. Einen Vorteil bei dieser Synthesvariante ist, dass das unempfindliche 1*H*-Benzotriazol direkt eingesetzt werden kann und nicht erst das stark hydrolyseempfindliche 1-Trimethylsilylbenzotriazol hergestellt bzw. teuer bezogen werden muss. Dieses wird *in situ* mit Thionylchlorid umgesetzt und so das Reagenz BtSOBt/TMSCl erhalten, von welchem ein Bt nicht mit in die Reaktion eingeht.

Auf dem Umweg über die Reaktion des „aktivierten“ Bis-(imidoylchlorids) **2** mit einem geringen Überschuß (2.5-3 Äquivalente) an 1*H*-Benzotriazol mit TEA als Hilfsbase in Dioxan konnte eine deutliche Verbesserung der Atomökonomie erzielt werden. So lässt sich in sehr guten Ausbeuten eine große Vielfalt an Bis-(imidoylbenzotriazolen) **15** herstellen.

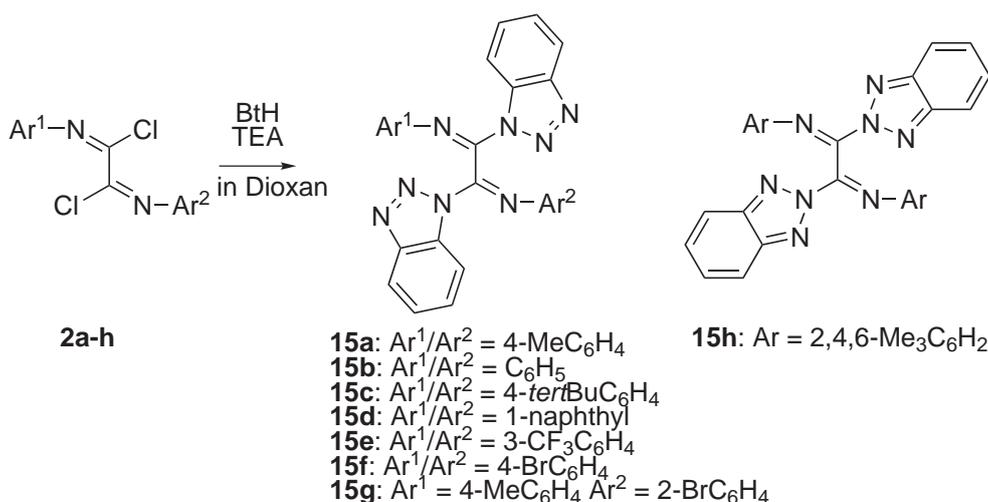


Abb. 2.14: Synthese der Imidoylbenzotriazolide

Die neuen Verbindungen stellen blass-gelbe, hydrolyse-unempfindliche, gut handhabbare, z.T. kristalline Precursoren für den Aufbau neuer heterocyclischer Systeme dar. [51]

Die hohe Regioselektivität der Reaktion wurde durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Diese zeigte, dass die 1-Benzotriazolide als exklusives Regioisomer in nahezu allen Fällen auftreten. Das 2-Regioisomer wurde lediglich im Fall der sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppe im Derivat **15h** erhalten, neben einem gemischten Produkt aus 1- und 2-Regioisomer.

Es wurden erste Versuche zur Funktionalisierung der Derivate unternommen. **15f** konnte unter den Standardbedingungen für eine SONOGASHIRA-Kreuzkupplung mit TMS-Acetylen (5 mol% $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, 10 mol% CuI , TEA, Tol bzw. THF) nicht umgesetzt werden. Vermutlich ist es selbst ein zu guter Ligand für das Palladium und blockiert dieses im Katalysezyklus.

Des weiteren konnte das unsymmetrisch substituierte Bis-(imidoylbenzotriazolid) **15g** erhalten werden, von dem eine Röntgenkristallstrukturanalyse erfolgreich durchgeführt wurde. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung sind wesentliche Unterschiede erkennbar: Die Ebenen der Amidinfragmente N4-C1-N1 und N8-C2-N5 sind mit einem Winkel von 80° gegeneinander verdrillt (in [52]: Bis-(2,5-diisopropyl-

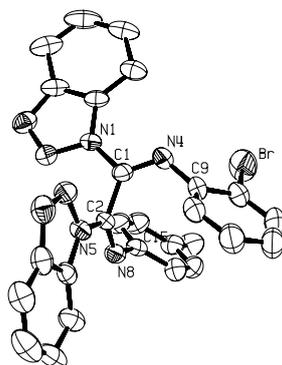


Abb. 2.15: Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen des Benzotriazolid **15g**
 Ausgewählte Bindungslängen: C1-C2 (1.512(8) Å), C1-N1 (1.410(8) Å), C1-N4 (1.255(7) Å), C2-N5 (1.403(7) Å), C2-N8 (1.261(7) Å)

phenylimidoylchlorid) ca. 5°). Die zentrale C-C-Bindung (Oxalsäure) ist als Konsequenz schwach erweitert (1.512(8) Å vs. 1.485 Å), die Konjugation ist unterbrochen, wodurch sich auch die blass-gelbe Farbe (im Gegensatz zum kräftigen Gelb der Bis-(imidoylchloride)) erklären lässt. Die Bindungslängen zwischen den Oxalsäurekohlenstoffatomen und den neu eingeführten Abgangsgruppen (1.410(8) Å) sind beachtlich kürzer als die Kohlenstoff-Chlor-Bindung (1.752 Å).

Unser Ziel war der Austausch der Abgangsgruppe der Bis-(imidoylchloride) - das Chlorid - gegen eine bessere, wie das Benzotriazolid. Dabei sollte die geringere Nucleophilie der Abgangsgruppe zu weniger Nebenprodukten bei der Synthese

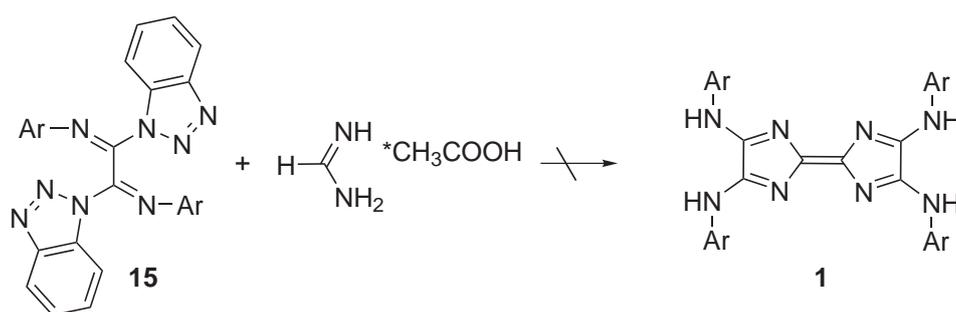


Abb. 2.16: Die Abgangsgruppe Benzotriazol sollte höhere Ausbeuten bei der TAF-Synthese ermöglichen.

führen. Anfängliche Versuche der Umsetzung der Benzotriazolide **15** mit Nucleophilen (Formamidiniumacetat) in Gegenwart von TEA oder Kalium-*tert*butanolat schlugen fehl, dabei erwiesen sich diese C₂-Bausteine als reaktionsträge oder besser gesagt inert.

Bei der Reaktion mit *n*-BuLi bildete sich unerwarteterweise in einer Kaskadenreaktion bei Kontakt der Reaktionslösung mit Luftsauerstoff in etwa 10%iger Ausbeute eine tiefblaue stabile Verbindung - der die Struktur des Indigodianils **16** zugeschrieben werden konnte. Die Bildungsreaktion und der Reaktionsmechanismus dieser wenig beschriebenen Indigoderivate wurde näher untersucht.

2.3.3 Indigodianile

Indigoide Farbstoffe zeigen wachsende Bedeutung als funktionelle Farbstoffe aufgrund ihres effektiven Chromophors verbunden mit ihrer chemischen und thermischen Stabilität. Eine Variation des konjugierten System kann durch z.B. Transformationsreaktionen beider Carbonylgruppen von **17** in die entsprechenden Imine **16** erreicht werden. Während Indigoverbindungen im Zentrum des Interesses als Textilfarbstoffe und funktionelle Materialien stehen, gibt es nur wenige Daten zu den Iminen **16**. Es sind bisher wenige, z.T. schlecht reproduzierbare Synthesen beschrieben [53–57].

Lösungen von Benzotriazoliden **15** in ketyliertem THF wurden mit *n*-BuLi versetzt. Schon bei -78°C resultierte die Reaktion in einer rotbraunen Mischung, die sich während der Aufwärmens auf RT nach kurzer Zeit hellbraun-gelb färbte. Bei

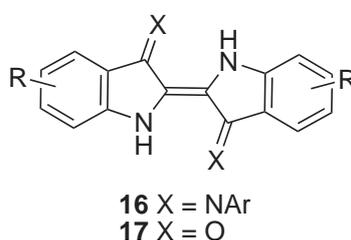


Abb. 2.17: Indigo und Indigodianil

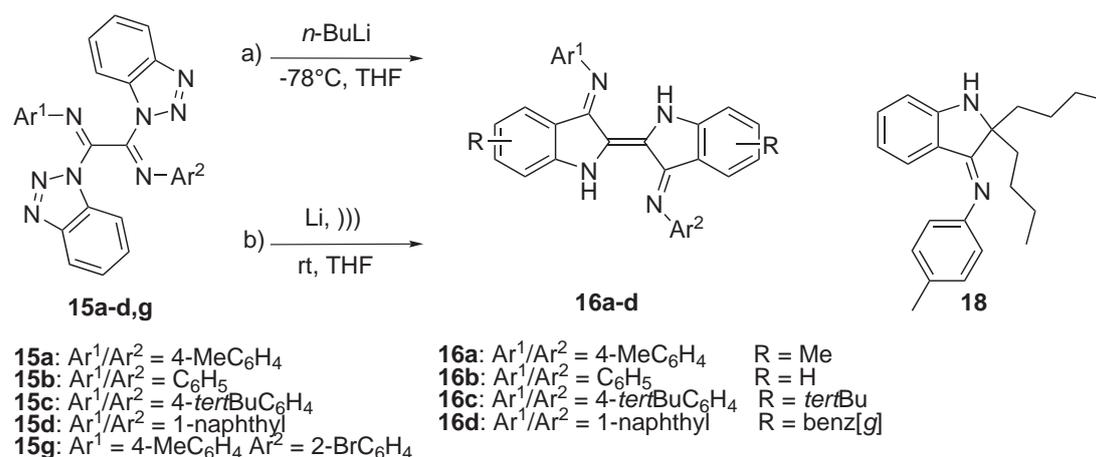


Abb. 2.18: Synthesewege für Indigodianile

Kontakt mit Luftsauerstoff änderte sich die Farbe sofort nach tiefblau und die Indigodianile des Typs **16** konnten mittels DC detektiert werden. Die isolierten Ausbeuten der Verbindungen **16a-d** lagen bei 10%. Die halogensubstituierten Verbindungen **15e,f** wurden unter den gleichen Bedingungen zur Reaktion gebracht, in diesen Fällen konnte nur viskoses Material isoliert werden, was wahrscheinlich aus der Konkurrenz mit dem Halogen-Lithium-Austausch gefolgt von Oligomerisationsreaktionen resultiert. Jedoch bildete im Fall des Derivates **15g** der Halogen-Lithium-Austausch den Schlüsselschritt für eine Orthocyclisierung, bei der man das Indolon-Derivat **18** in kleinen Mengen erhält.

Entsprechend früheren Experimenten [56, 58] wurden die Benzotriazolide **15a-d** mit metallischem Lithium unter Ultraschalleinwirkung umgesetzt. Schon beim Start der Reaktion wird ein schneller Farbwechsel der fast farblosen, hellgelben Lösung zu rotbraun bis schließlich tief grün beobachtet. Gewöhnlicherweise kann die Reaktion nach 30 min beendet werden, dann ist mittels DC kein Ausgangsmaterial mehr zu detektieren. Durch Quenchen der Reaktionsmischung mit Methanol erhält man die Indigodianile **16a-d** nun in wesentlich besseren Ausbeuten von bis zu 45%. Elementaranalyse- und NMR-Daten stimmen mit den Strukturen der Dianile **16** überein.

Von relativ kleinen nadelförmigen Kristallen des Phenylderivates **16b** konnte eine

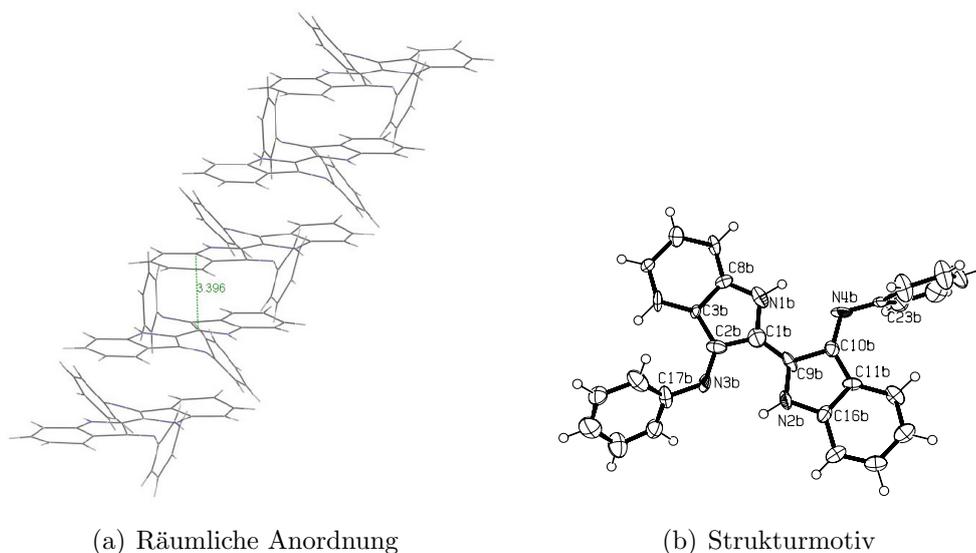


Abb. 2.19: Einkristallröntgenstrukturanalyse von **16b**

Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden. Es wurde ein Strukturmotiv erhalten.

Das Phenylindigodianil **16b** liegt in der *E*-Konfiguration vor. Man findet zwei symmetrieunabhängige Moleküle, bei denen lediglich die Phenylringe aus der Ebene herausgedreht sind. Der Hauptteil des Moleküls ist planar. Man erkennt sehr gut, dass im Kristall die einzelnen Indigodianilmoleküle stapelförmig angeordnet sind (Abb. 2.19a). Von BOEYENS et al. [57] wurden Kristalle des 4-Fluorderivates untersucht. Sie fanden ein nicht zentrosymmetrisches Tautomer, in unserem Fall liegt das Indigodianil im Kristall (wie auch in Lösung) als zentrosymmetrisches Tautomer vor. Die Bindungen der Kohlenstoffatome zu den exozyklischen Stickstoffen sind nahezu gleich lang (C2b-N3b (1.315(14) Å) bzw. C10b-N4b (1.305(14) Å)) und entsprechen einer C-N-Doppelbindung. Die Protonen wurden den Ring-Stickstoffatomen zugeordnet.

Tab. 2.6: Auswertung der ESR-Spektren: g-Faktoren und simulierte Kopplungskonstanten

	g-Faktor	g-Faktor	Linienbreite in G	Hamiltonian-Parameter (sim.)	
	(exp.)	(sim.)		a_N (n^a) in G	a_H (n) in G
15a /Li	2.00325	2.003161	3.6	7.5 (1)	7.2 (1), 3.5 (3)
15g / <i>n</i> -BuLi	2.00276	2.00276	7.0	8.0 (1)	

^aAnzahl der koppelnden Kerne

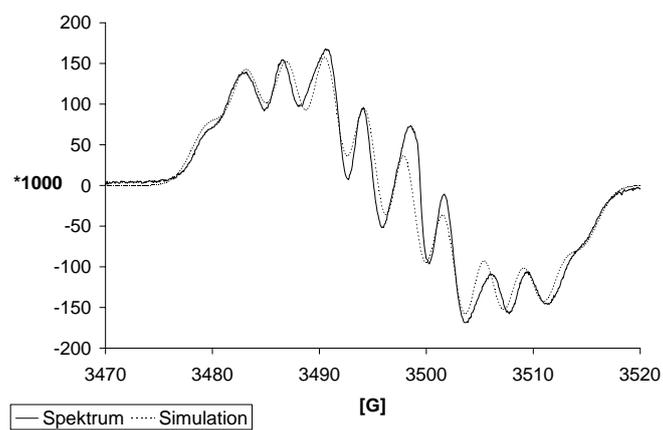
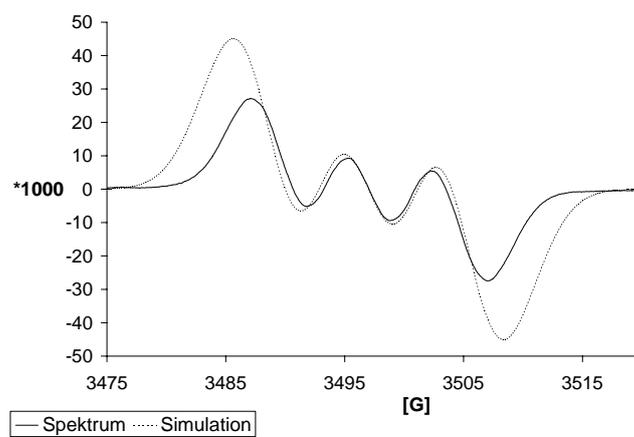
2.3.3.1 Verfolgung des Reaktionsverlaufes mittels ESR-Spektroskopie

Aufgrund der Struktur unserer C₂-Bausteine lassen sich leicht „dimere Isonitrile“ als instabile Intermediate bei den Bildungsreaktionen von **16** postulieren. Das „dimere Isonitril“ **19** könnte ähnlich, wie für die entsprechende Carbonylverbindung „Ethendion“ postuliert, einen Triplettzustand besitzen [59], so dass eine Stabilisierung über eine Dimerisierung von zwei Molekülen **19** stattfindet. Die notwendige Inertheit und das Auftreten tieffarbiger Zwischenstufen, ließen die Frage nach der Beteiligung von Radikalspezies aufkommen. Unter den Techniken, die verfügbar sind, um freie Radikale zu studieren, hat sich die ESR-Spektroskopie als ein leistungsfähiges Werkzeug für deren Detektion und Identifikation erwiesen.

Bei beiden Reaktionswegen wurden persistente Radikalspezies detektiert, trotz gut aufgelöster Spektren mit einer Hyperfeinstruktur ist eine strukturelle Zuordnung des Radikals schwierig. Die Spektren der Umsetzung verschiedener Derivate von **15** sind jeweils im Fall der Umsetzung mit metallischem Lithium nahezu identisch. Sehr wahrscheinlich stammen die Radikale von Benzotriazololderivaten.

Die Radikalspezies sind bei Raumtemperatur unter Argon recht stabil (30 min bis 1 h). Bei der Aufnahme zeitaufgelöster ESR-Spektren beobachtet man in der ersten Stunde eine Radikalzunahme, was auch zu einer Verbreiterung der Linien führt.

Im Fall der Reaktion verschiedener Benzotriazole **15a,b,d,g,h** mit metallischem Lithium ist im ESR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur zu erkennen, die von 10 Linien gekennzeichnet ist. Der experimentell bestimmte g-Faktor des Radikals ist typisch für organische Radikale und entspricht dem des freien Elektrons ($g = 2.00232$). Die Simulation des Spektrums mittels des Programmes SIMFONIA stimmt im Fall einer Kopplung des Radikals mit einem Stickstoffatom (Kernspin 1) und drei Was-

(a) Reaktion von **15a** mit Lithium(b) Reaktion von **15a** mit *n*-BuLi**Abb. 2.20:** ESR-Spektren und Simulation

serstoffatomen (Kernspin $\frac{1}{2}$) mit dem experimentellen sehr gut überein. Allerdings lässt sich auch mit diesem Wissen keine Aussage über die Natur des Radikals machen.

Die in der Literatur gefundenen Spektren ähneln unseren gemessenen z.T. prägnant [60, 61]. Von DALAL wurden im Fall von 2-Alkylbenzotriazolverbindungen weiterführende ESR-Messungen durchgeführt, um zu unterscheiden, ob es sich um ein Monoradikal oder ein Biradikal handelt. Bei der Untersuchung von komplexen Reaktionen unter synthetischen Bedingungen in Lösung ist es leicht möglich, dass durch die BROWNSche Molekülbewegung und ein dadurch resultierendes gemittelttes Zero-Field-Splitting Polyradikale nicht erkannt werden. Er schlägt vor, zukünftig in ESR-Studien von Radikalintermediaten neuer Reaktionen immer variable Temperaturmessungen mit einfließen zu lassen. [60] Dieser Hinweis sollte in weiterführenden Untersuchungen der Intermediate der Indigodianilbildung aus Benzotriazoliden beachtet werden.

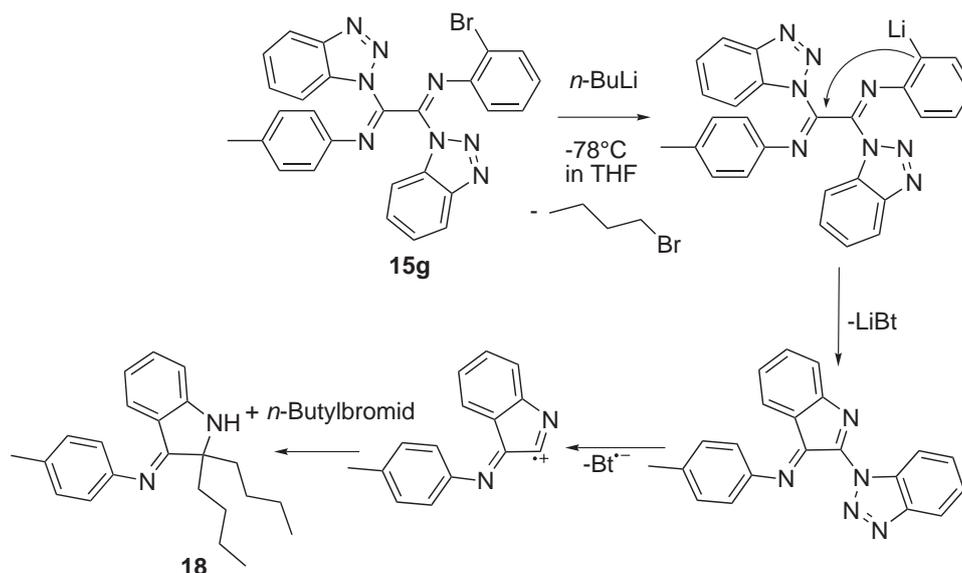


Abb. 2.21: Mechanistische Vorstellung zur Bildung von **18**

Im Fall der Reaktion des Benzotriazolid **15** mit *n*-Butyllithium ist das Radikal offensichtlich anderer Natur, führt aber zum selben Produkt allerdings in geringeren Ausbeuten. Das gut aufgelöste Spektrum lässt eine Hyperfeinstruktur mit

drei Linien erkennen. Offensichtlich besteht eine Kopplung des Radikals mit einem Stickstoffatom. Die Ortho-Lithiierung bei -78°C scheint der primäre Schritt zu sein (H-Li-Austausch, Br-Li-Austausch), dann Cyclisierung und im Fall von **15a-d** Dimerisierung zur Leukoform und letztendlich Oxidation und Protonierung.

Setzt man das unsymmetrische Benzotriazolid **15g** ein, wird das Radikal von beim Halogen-Lithium-Austausch entstandenen *n*-Butylbromid abgefangen, es entsteht **18**. Dieses Abfangprodukt konnte in seiner Struktur durch ^1H -, ^{13}C -, als auch 2D-NMR-Spektroskopie sowie MS abgesichert werden und gibt einen Hinweis auf die Richtigkeit unserer mechanistischen Hypothese.

Folgender Mechanismus kann für die Reaktion mit Lithium geschlußfolgert werden (Abb. 2.22, S.33): Durch die schrittweise Abspaltung der beiden Benzotriazoleinheiten werden dimere Isonitrile **19** generiert, diese vorhergesagten und *in situ* erzeugten Intermediate sind nicht stabil genug, um detektiert werden zu können. Daran anschließend wird durch die Reduktion mit Lithium das Radikalanion **A** durch eine Ein-Elektronen-Übertragung (SET) gebildet, wobei **A** durch seine nichtaromatische mesomere Form **B** stabilisiert wird. Es erfolgt nun eine übliche Cyclisierungsreaktion (**C**), durch einen 1,3-Hydrid-Shift entsteht **D**. Die Dimerisierungsreaktion des Radikals erzeugt Intermediat **E**, das als Leukoform der Indigodianile **16** betrachtet werden kann. Letztendlich findet durch das Quenchen mit Methanol und den Kontakt mit Luftsauerstoff ein Protonierungs- und Oxidations-schritt statt, aus dem **16** hervorgeht. Es ist nicht eindeutig, auf welcher Stufe die Dimerisierung stattfindet (**A** oder **D**).

Zur Erhärtung der Elektronenübertragung bei der Reaktion wurden CV-Messungen der Benzotriazole durchgeführt. Signifikant ist die Irreversibilität der Reduktion, für weitere Meßzyklen musste jeweils eine neue Einwaage gemacht werden. Bei der Messung des **15c** in Methylenechlorid (Leitsalz TBAPF₆) mittels einer Platinelektrode konnten zwei Peaks im Square-Wave-Diagramm (25 Hz) detektiert werden: -1.021 und -1.494 V.

Es sollten weitere bekannte Ein-Elektronen-Transferreagenzien getestet werden, während Natriumnaphthalenid keine Reaktion mit **15** zeigte, entstanden bei der Reaktion mit Lithium-di-*tert*butyl-biphenylid (LiDBB) die Dianile **16** in geringeren Ausbeuten.

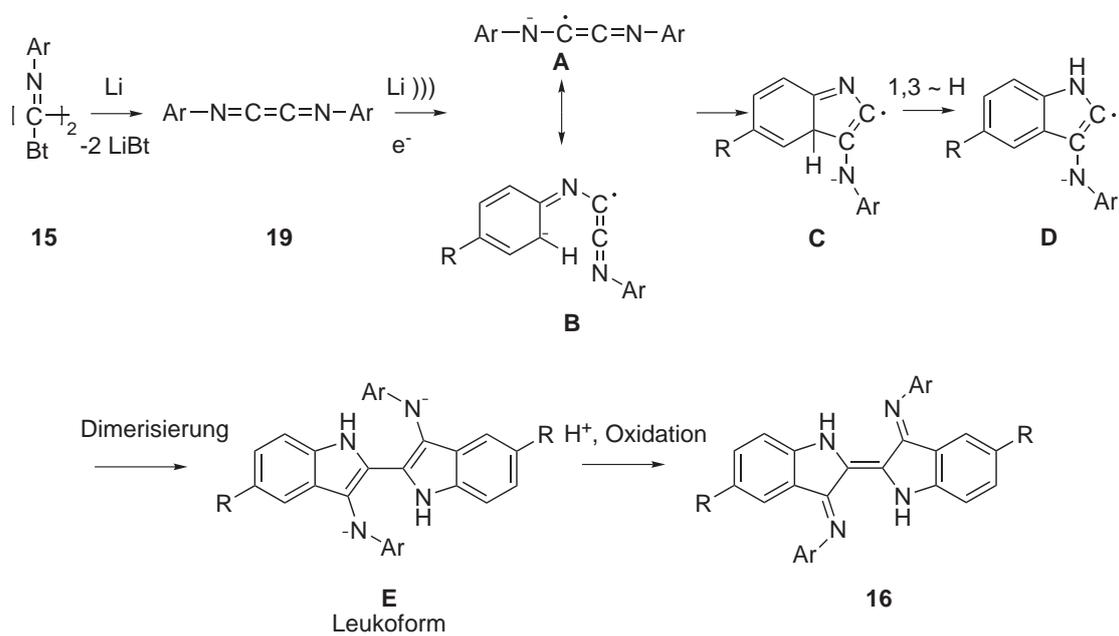


Abb. 2.22: Postulierter Mechanismus der Indigodianilbildung der Reaktion mit Lithium

3 Monofunktionelle Tetraazafulvalene

3.1 Von der Tetra- über Di- zur Monofunktionalität

Die Variation der Substituenten an den Arylgruppen der Tetraazafulvalene ist durch die Synthese des Startmaterials den Bis-(imidoylchloriden) **2** beschränkt, es können nur solche Substituenten (z.B. OCH₃, CH₃, CF₃, Br, I) eingebracht werden, die die Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Edukte **2** tolerieren. Die Synthese der Tetraazafulvalene führt naturgemäß zu tetrafunktionalen Verbindungen.

Bis *dato* erwiesen sich die metallvermittelten Kreuzkupplungsreaktionen als Methode der Wahl, um eine große Breite an funktionellen Gruppen einzuführen. [9, 20, 62] Die Funktionalisierung von Derivaten **1** (Ar=*p*-BrC₆H₄ bzw. Ar=*p*-IC₆H₄) *via* Kreuzkupplungsreaktionen muß also zwangsweise ein- oder vierfach ausgeführt werden, um die Bildung von Regioisomeren (im Fall der Di- bzw. Tri-substitution) auszuschließen. Weder die Umsetzung von **1** (Ar=*p*-BrC₆H₄) noch vom cyclisierten TAF **20** mit nur einem Äquivalent Kupplungspartner führte zur

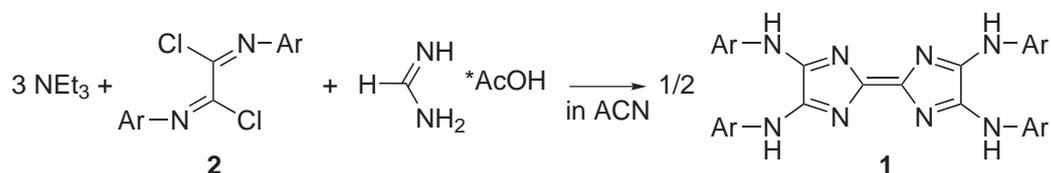


Abb. 3.1: Bildung der Tetraazafulvalene aus dem Bis-(imidoylchlorid) und Formamidiniumacetat

erfolgreichen Isolierung eines Monoprodukts, sondern immer zu Gemischen von mono-, di-, tri- und tetrasubstituierten Produkten.

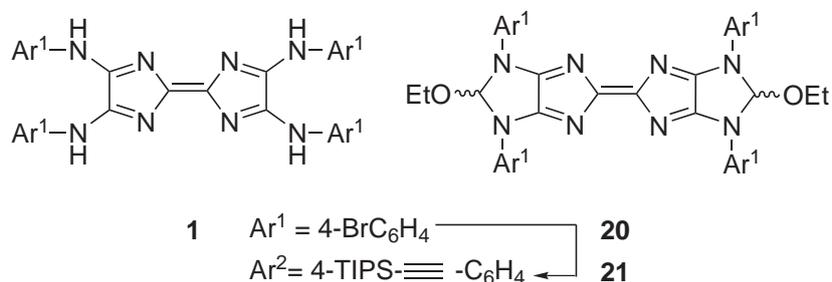


Abb. 3.2: Die SONOGASHIRA-Reaktion an **1**, auch mit nur einem Äquivalent an Kuppelpartner, führt immer zu einem Gemisch an Produkten.

Zum einen reagieren vermutlich alle vier Halogenarylstre des Tetraazafulvalens in schneller Abfolge, man beobachtet schon nach kurzer Zeit auf dem DC mindestens zwei Produkte neben dem Edukt. Die Reaktion erfolgt also statistisch, alle vier Arylstre haben die gleiche Reaktivität. Zum anderen ist die Auftrennung des so entstehenden Produktgemisches äußerst schwierig, so dass es sich nicht lohnt das gewünschte Monoprodukt zu isolieren.

3.1.1 Cross-Over-Synthese vs. unsymmetrisches Imidoylchlorid

Ausgehend von zwei verschiedenen substituierten Imidoylchloriden **2** erhält man bei der Umsetzung mit Formamidiniumacetat und TEA in Acetonitril ein Gemisch aus drei Tetraazafulvalenen A, B und C. Dieses Cross-Over-Produktgemisch (im statistischen Verhältnis etwa $A : B : C = 1 : 2 : 1^1$) ist ein Hinweis dafür, dass die Bildungsreaktion über carbenoide Zwischenstufen erfolgt.

Eine Trennung der drei Produkte lässt sich durch die geschickte Wahl der Substituenten vereinfachen. Es gibt erhebliche Löslichkeitsunterschiede bei verschiedenen substituierten Tetraazafulvalenen. Diese Löslichkeitsunterschiede wurden ausgenutzt bei der Synthese der unsymmetrischen TAF **1** (**1B** a $\text{Ar}^{1,2} = 4\text{-tertBuC}_6\text{H}_4 / 4\text{-IC}_6\text{H}_4$

¹durch DC bestimmt

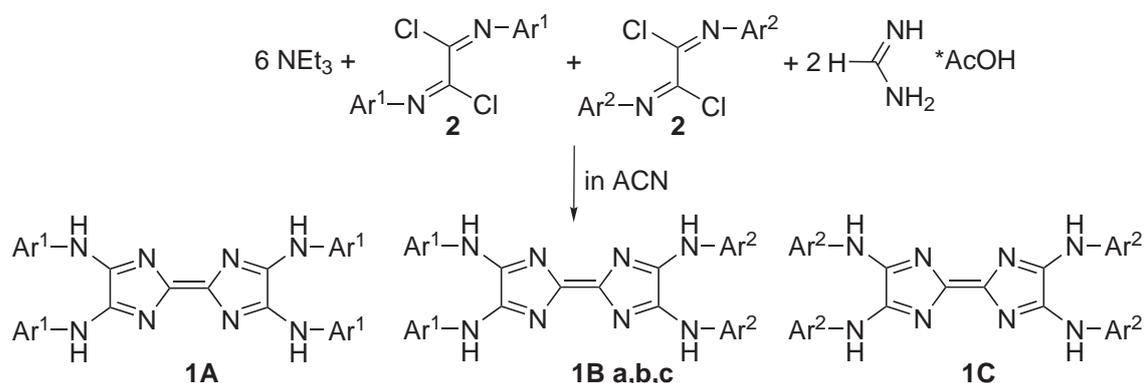


Abb. 3.3: Beim Carben-Cross-Over wird ein Gemisch aus drei Tetraazafulvalenen erhalten (**1B a** $\text{Ar}^1=4\text{-tertBuC}_6\text{H}_4$ $\text{Ar}^2=4\text{-IC}_6\text{H}_4$, **1B b** $\text{Ar}^1=3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{Ar}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, **1B c** $\text{Ar}^1=4\text{-EtOOC}_6\text{H}_4$ und $\text{Ar}^2=4\text{-IC}_6\text{H}_4$)

und **1B b** $\text{Ar}^{1,2}=3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4/4\text{-BrC}_6\text{H}_4$). Es lassen sich die jeweils schlechter löslichen symmetrischen Tetraazafulvalene leicht durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Toluol aus dem Gemisch entfernen (**1** $\text{Ar}=4\text{-IC}_6\text{H}_4$ und **1** $\text{Ar}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$). Jedoch erwies sich die präparative Säulenchromatographie als nicht ausreichend, um im großen Maßstab die beiden übrigen Produkte voneinander zu trennen. Lediglich durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Schichtdicke 2 mm, Laufmittel Toluol:Aceton, Grad.²) konnten geringe Mengen reiner unsymmetrischer Produkte isoliert werden.

Eine zweite Möglichkeit zur Trennung der entstehenden Produkte ist die Wahl von Substituenten, welche durch Folgereaktionen an den Arylsubstituenten eine Differenzierung aufgrund unterschiedlicher R_f -Werte ermöglichen. Die Verbindung **1B c** ($\text{Ar}^{1,2}=4\text{-EtOOC}_6\text{H}_4/4\text{-IC}_6\text{H}_4$) sollte sich durch Reaktion mit warmer Natronlauge in das Carbonsäurederivat umwandeln. Das Tetraazafulvalen mit 4-Carboxylatgruppen wäre dementsprechend am polarsten und würde am schlechtesten eluiert werden, das unsymmetrische TAF sollte schlechter eluieren als das TAF mit $\text{Ar}=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$.

Bei dieser Reaktion und anschließenden Auftrennung mittels DC konnte allerdings kein Erfolg erzielt werden. Es wurde lediglich ein Verschmieren der Banden beobachtet, weswegen dieser Weg auch nicht weiter verfolgt wurde. Aus dem Pro-

²Zugabe von 10ml TEA zum jeweiligen Laufmittelgemisch

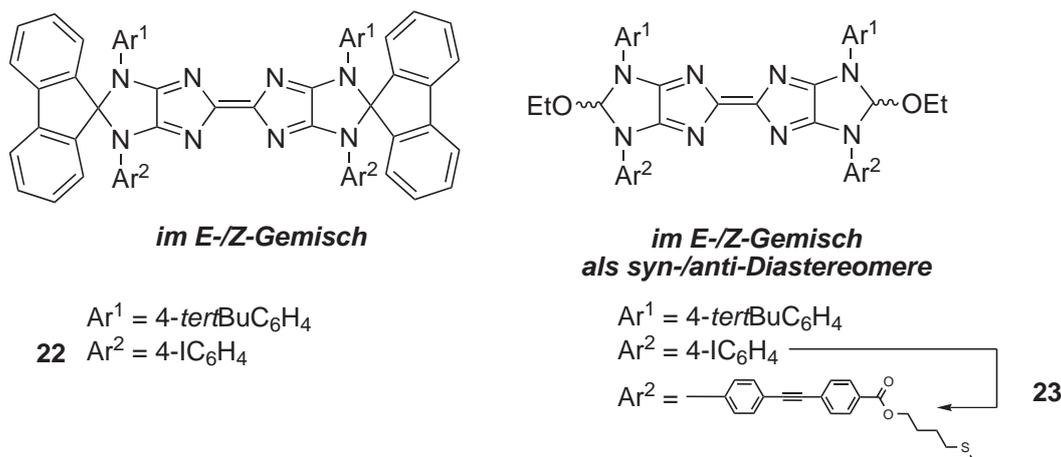


Abb. 3.4: Beispiele unsymmetrischer Tetraazafulvalene **22** und **23** jeweils im Isomeren-gemisch [62, 63]

duktgemisch heraus konnte mittels Massenspektrometrie das Vorhandensein des unsymmetrischen TAFs bewiesen werden. Eine Trennung aufgrund von Löslichkeitsunterschieden fällt leider aus, da das *p*-Carboxyethylesterarylderivat ebenso wie das *p*-Bromarylderivat in Toluol schlecht löslich ist.

Auf dem oben beschriebenen Weg erhält man ein isomerenreines unsymmetrisches Tetraazafulvalen, allerdings im Produktgemisch. Nimmt man es in Kauf, *E*-/*Z*-Isomere zu erhalten, kann man auch ausgehend von einem unsymmetrisch substituierten Bis-(imidoylchlorid) ein Tetraazafulvalen erhalten.

KÄPPLINGER verwendete diese unsymmetrischen Tetraazafulvalene, um die stark fluoreszierenden Derivate **22** herzustellen. [63] Auch schwefelhaltige bifunktionalisierte TAF **23** konnten ausgehend von diesen unsymmetrischen TAF erhalten werden. [62]

Eine Trennung der Isomeren war bisher bei diesen Derivaten nicht nötig, da sie, wie schon früher untersucht wurde, sich spektroskopisch kaum unterscheiden. Allerdings wird die Zahl der entstehenden Isomeren immer größer, wenn man von solchen unsymmetrischen cyclisierten TAF ausgeht. Bei der Cyclisierung mit Triethylorthoformiat werden *syn*- und *anti*-Isomer im Gemisch erhalten, in diesem Fall jeweils vom *E*- und vom *Z*-Isomer, d.h. man erhält durch diese einfache Manipulation schon vier Isomere.

Die Synthese eines isomerenreinen unsymmetrischen bifunktionellen TAF auf dem ersten Weg sollte also große Vorteile bringen, erwies sich allerdings im größeren Maßstab als nicht praktikabel. Wir gelangen von einer offensichtlichen Tetrafunktionalität über eine nicht isomerenreine Bifunktionalität hin zu einer isomerenreinen Bifunktionalität.

Anstatt schon bei der Synthese der Tetraazafulvalene zu unsymmetrischen Verbindungen zu gelangen, besteht weiterhin die Möglichkeit einer Cyclisierung der vier vicinalen Aminfragmente. Gelingt diese halbseitig und setzt man für diese Reaktion einen monofunktionellen Cyclisierungspartner ein, so sollte man ein monofunktionelles 1,4,5,8-Tetraazafulvalen erhalten.

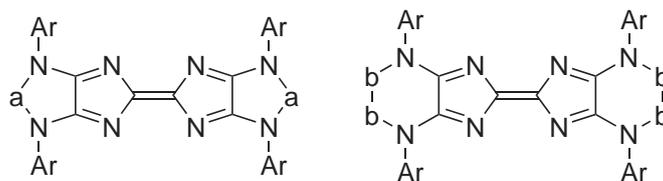


Abb. 3.5: Die Cyclisierung der vicinalen sekundären Aminfragmente wird sowohl mit C₁- als auch mit C₂-Bausteinen durchgeführt.

3.2 Spiroaminale der vicinalen Diaminfragmente

Es sind verschiedene Cyclisierungen von vicinalen sekundären Arylaminoresten bekannt. Durch Einbindung der Aminstickstoffe in heterocyclische Ringsysteme gelang zumeist eine Planarisierung der Moleküle verbunden mit einer Delokalisierung der lone pairs. [5, 21, 63, 64]

Mit Trialkylorthoformiaten erhält man die grün-gelb fluoreszierenden Spiroaminalester als *syn-/anti*-Gemisch, mit Methyleniodid gelangt man zu den imidazofusionierten Derivaten, die eine starke Fluoreszenz aufweisen. Weiterhin sind Reaktionen mit Metallfragmenten bekannt, Molybdänhexacarbonyl als auch Eisen(II)-bromid-THF-Addukt bilden stabile Cyclisierungsprodukte [4, 5]. 2-Chloracetaldehyddiethylacetal kann verwendet werden, um pyrazinocyclisierte Derivate zu erhalten [21]. In Schmelze geht **1** bereitwillig eine Reaktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin [65] ein, man erhält so nahezu planarisierte tricyclische Heterofulvalene, die in unpolaren Lösungsmitteln stark fluoreszieren (in Tol, $\lambda_{em}=604\text{ nm}$, $\Phi=74\%$) [63].

3.2.1 Aktivierung der Carbonylfunktion durch Acetalbildung

Wir wählten für unsere Studien die Variante der Cyclisierung zu Spiroaminalen. Spiroverbindungen zeichnen sich i.A. durch gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Das hat den Vorteil, dass man auf die große Vielfalt von Carbonylverbindungen zurückgreifen kann, die entweder gut darstellbar, entsprechend modifizierbar oder gar kommerziell erhältlich sind. Nachteilig ist jedoch, dass diese zunächst für die Reaktion mit den vicinalen sekundären Diaminofragmenten am

Tetraazafulvalen aktiviert werden müssen.

Es sind mehrere Aktivierungsarten von Ketonen für die Reaktion mit Nucleophilen bekannt: die Bildung von geminalen Dichloriden, die Transformation zu Thioke-tonen und die Bildung von Acetalen. Bei früheren Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit den vicinalen Diaminfragmenten der Tetraazafulvalene wurde gefunden, dass Tetraazafulvalene bei Reaktionen mit geminalen Dichloriden bzw. Thioketonen Nebenreaktionen eingehen [66]. Daher wurde im Folgenden lediglich auf die Acetalbildung als Aktivierung der Ausgangsstoffe zurückgegriffen.

Die Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Alkoholen ist eine Gleichgewichtsreaktion, welche durch Säuren und Basen katalysiert wird. Säuren katalysieren aber auch die sich daran anschließende Umsetzung des Additionsproduktes (des Halbacetals) zu Acetalen durch die Substitution der Hydroxygruppe durch einen Alkoxy substituenten. In Gegenwart eines Überschusses an Alkohol geht die säurekatalysierte Reaktion mit Aldehyden und Ketonen über die Halbacetalstufe hinaus.

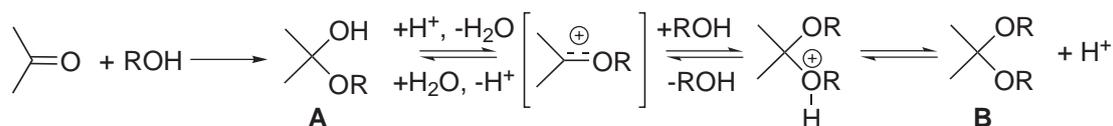


Abb. 3.6: Mit Alkoholen bilden Aldehyde und Ketone in einer Additions-Eliminierungssequenz zunächst Halbacetale **A**, die in Gegenwart starker Säuren zum Acetal **B** weiterreagieren. [67]

Für die Kondensation mit den Tetraazafulvalenen wurden vor allem diarylsubstituierte Ketone gewählt, um die Abstraktion eines α -Wasserstoffs (z.B. in Acetophenon) und damit die Konkurrenz der Sechsring- mit der Fünfringbildung auszuschließen.

Es bestanden nun prinzipiell zwei Möglichkeiten: die Verwendung von cyclischen oder offenkettigen Acetalen.

- Die Bildung der cyclischen Acetale aus den Halbacetalen ist entropisch begünstigt, das Gleichgewicht lässt sich leicht auf die Produktseite verschieben. Das zeigt sich auch in ihrer relativen Hydrolysestabilität. Cyclische Acetale

fungieren oft als Schutzgruppe oder zur Maskierung für Carbonylgruppen, sie sind inert gegenüber Basen, metallorganischen Reagenzien und Hydrid-Reduktionsmitteln. Sie sind leider auch reaktionsträger gegenüber unserem Diamin.

- Die Bildung von offenkettigen Acetalen hat den Nachteil, dass ihre geringere Bildungstendenz bzw. ebenso ihre geringere Stabilität zwar erschwerend hinzukommen, allerdings ist wiederum die Spiroaminalbildung mit den vicinalen sekundären Arylaminofragmenten des Tetraazafulvalens begünstigt: sowohl entropisch, als auch durch die Möglichkeit der kontinuierlichen Entfernung des frei werdenden leicht flüchtigen Alkohols.

3.2.1.1 Synthesevariationen

Ein Ziel dieser Arbeit war es, eine Synthesemethode zu finden, mit der sich nahezu quantitativ, reproduzierbar, schnell und trotzdem mit guter Qualität die weniger stabilen Dimethylacetale der diarylsubstituierten Ketone herstellen lassen. Es ist bekannt, dass eine in Konjugation stehende Carbonylfunktion deaktiviert ist für die Acetalbildung, elektronenziehende Gruppen beschleunigend und elektronenschiebende Substituenten behindernd wirken. [68–72]

Das Hauptproblem der Acetalbildung im sauren Medium ist das Verschieben des Gleichgewichts auf die rechte Seite durch Verringern der Konzentration an Wasser. In einigen Fällen reicht es aus, die Wasserkonzentration durch einen großen Überschuss an Alkohol gering zu halten, jedoch ist es meist erforderlich, das sich bildende Wasser durch physikalische oder chemische Methoden zu entfernen, einige wichtige sollen hier kurz vorgestellt werden.

Die kontinuierliche azeotrope Destillation in einem inerten Lösungsmittel ist die physikalische Methode der Wahl. Jedoch die im Halbmikro- und Mikromaßstab und bei temperaturempfindlichen Substanzen häufiger angewandte Methode ist der Gebrauch von Dehydratisierungsmitteln, wie Calciumsulfat, Aluminiumoxid, Kupfersulfat oder Molsieb. [73]

Chemisch lässt sich das gebildete Wasser z.B. durch den Einsatz von Orthoestern entfernen, dabei reagieren diese sofort zum Alkohol (im Fall des Triethylortho-

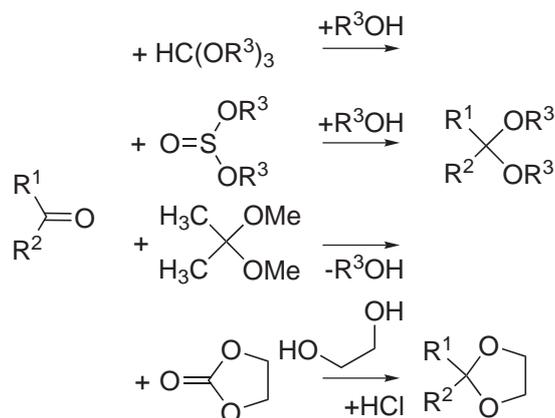


Abb. 3.7: Gängige Varianten der chemischen Wasserentfernung bei der Acetalbildung

formiat zu Ethanol). [73] Nach SCHEEREN ist die Rolle des Orthoesters nicht allein auf die Reaktion mit dem Wasser beschränkt, sondern er nimmt auch an der Acetalisierungsreaktion mit teil [74]. Trimethyl-, Triethylorthoformiat und Triethylorthoacetat werden häufig verwendet, wobei sie nach ihrem Siedepunkt und der gewünschten Reaktionstemperatur gewählt werden. Dialkylsulfid ist ein weiteres Reagenz, das wie der Orthoester durch eine Reaktion das Wasser unter Schwefeldioxidabspaltung entfernt. Eng verwandt mit dieser Reaktion ist die Acetalisierung mit Ethylenglykol unter Verwendung von Ethylencarbonat (Abspaltung von CO_2). Setzt man der Reaktion leicht hydrolysierbare Acetale (z.B. 2,2-Dimethoxypropan) zu, so entfernen diese durch Alkoholbildung das Reaktionswasser.

Es wird im Folgenden auf die Wahl der Carbonylverbindungen und ihre Acetalisierung näher eingegangen.

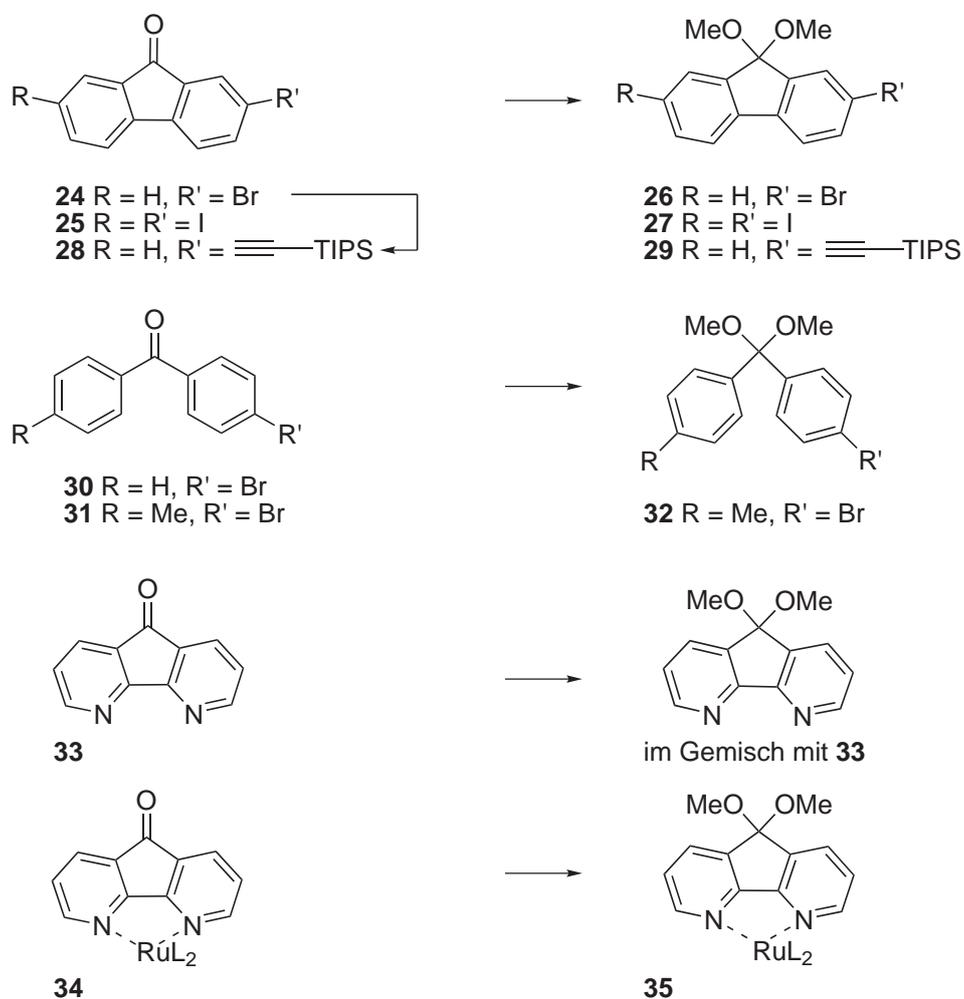


Abb. 3.8: Eingesetzte Ketone und die erfolgreichen Synthesen von deren Acetalen durch Umsetzung in Methanol mit Trimethylorthoformiat (15 Äqu.), konz. Schwefelsäure (1.5 Äqu.) unter Rückfluß und anschließende Alkalisierung durch TEA (72 Äqu.)

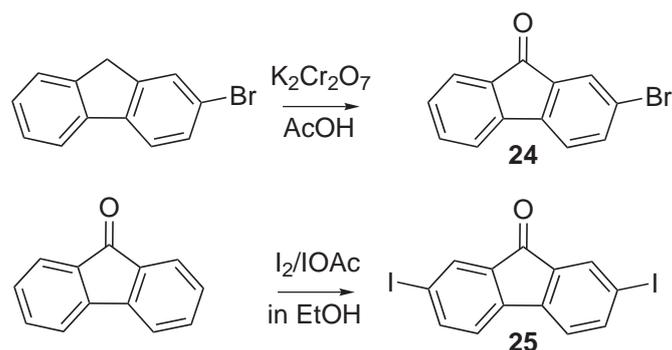


Abb. 3.9: Synthese substituierter Fluorenonderivate

3.2.1.2 Fluorenon und Derivate

Fluorenonderivate eignen sich aufgrund ihrer starren planaren Biphenyleinheit sehr gut zum Aufbau neuer Strukturen, die einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

Es gibt verschiedene Zugänge zu isomerenreinen aromatisch substituierten Fluorenonderivaten: Oxidation eines kommerziell erhältlichen Fluorenderivates, direkte elektrophile Substitution (bevorzugt in C2- und C7-Position), Umlagerung von Phenanthrenchinonderivaten (Benzilsäure-Umlagerung) [75] sowie die Kupplung von diazotierten o-Aminobenzophenonderivaten (PSCHORR-Reaktion) [75, 76].

Für die Herstellung des 2-Bromfluorenon **24** wählten wir den ersten Weg: man erhält es in guten Ausbeuten durch Oxidation des kommerziell erhältlichen 2-Bromfluorens mit Kaliumdichromat in Eisessig. [77] Das 2,7-Diiodfluorenon **25** lässt sich hingegen leicht durch Iodierung des Fluorenon mittels Iod / Diacetoxyiodbenzol [78] in Eisessig / Acetanhydrid herstellen.

Diese mono- und auch bifunktionellen Halogenfluorenon-Derivate werden z.B. in Polymerisationsreaktionen verwendet, um elektrisch leitfähige Polymere bzw. OLEDs herzustellen [79, 80]. Syntheseprotokolle für die Acetalisierung von Fluorenonen sind nur wenige beschrieben.

Es wurde in Anlehnung an das Protokoll von YASUDA [81], eine Acetalisierung des 2-Bromfluorenon **24** und des 2,7-Diiodfluorenon **25** erfolgreich durchgeführt. Dabei wird mit einem großen Überschuß an Trimethylorthoformiat in Methanol

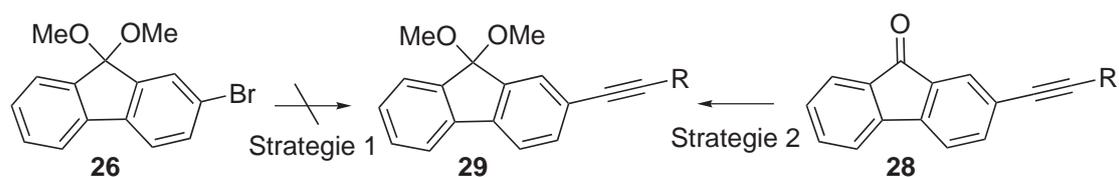


Abb. 3.10: SONOGASHIRA war nur am Fluorenol **24** möglich, nicht am Acetal **26**

und konzentrierter Schwefelsäure als saurer Katalysator gearbeitet. Es folgt eine alkalische Aufarbeitung, die es uns ermöglichte, die Dimethylacetal **26** und **27**³ in guten bis sehr guten Ausbeuten herzustellen (Abb. 3.8).

Im Hinblick auf ein funktionalisiertes Kondensationsprodukt wurde auch versucht, das Acetal **26** nach SONOGASHIRA zu modifizieren. Diese Versuche schlugen fehl, führt man die Kreuzkupplung jedoch am Keton **24** durch, so übersteht das Kupplungsprodukt **28** gut die Acetalisierung zu **29**. Das 2-Triisopropylsilylethynylfluoren-9-on **28** fluoresziert im Unterschied zum 2-Bromfluorenol (536, 585 nm, $\Phi = 5\%$) schwach. Die Wahl der Schutzgruppe am Acetylen fiel auf die Triisopropylsilylgruppe, da sie gegenüber Hydroxidionen beständig ist (im Gegensatz zur Trimethylsilylschutzgruppe), sie lässt sich erst mit Fluorid-Ionen abspalten.

³sowie auch alle im folgenden genannten

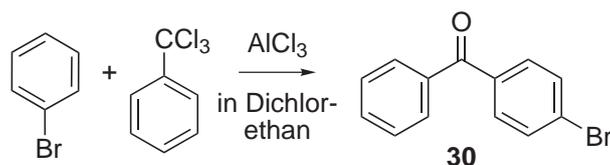


Abb. 3.11: Synthese von 4-Brombenzophenon **30** nach [83]

3.2.1.3 Diarylketone

Weiterhin wurden Diarylketone wie 4-Brombenzophenon **30** und 4-Brom-4'-Methylbenzophenon **31** als Carbonylverbindungen für die Cyclisierung gewählt. Sie lassen sich bequem durch Friedel-Crafts-Acylierung herstellen. Weitere Herstellungswege über z.B. Kreuzkupplungen (Carbonylierende SUZUKI-Reaktion [82]) sind denkbar.

Es wurde auf die Synthese des 4-Brombenzophenons aus Trichlormethylbenzol und Brombenzol in Dichlorethan unter Verwendung von Aluminiumchlorid zurückgegriffen. [83] Da die Aufarbeitung sich als schwierig erwies (Abdestillieren überschüssigen Brombenzols) und somit **30** nur als Rohprodukt erhalten werden konnte, mißlang auch die Acetalisierung dieses Produkts.

Aus Beständen der Arbeitsgruppe konnte das 4-Brom-4'-Methylbenzophenon **31** für die Acetalisierung verwendet werden. Zum guten Zugang und der besseren Löslichkeit kommt noch eine Vereinfachung der Auswertung der NMR-Spektren hinzu (zwei AB-Spinsysteme). Auch bei diesem aromatischen Keton führte die Variante der Acetalisierung in Methanol mit Trimethylorthoformiat und konz. Schwefelsäure zum Dimethylacetal **32** (Abb. A.8, A.9, A.10, S.VIIIff.).

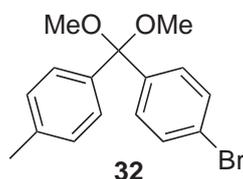


Abb. 3.12: Dimethylacetal **32** des 4,4'-Brom-Methyl-benzophenon

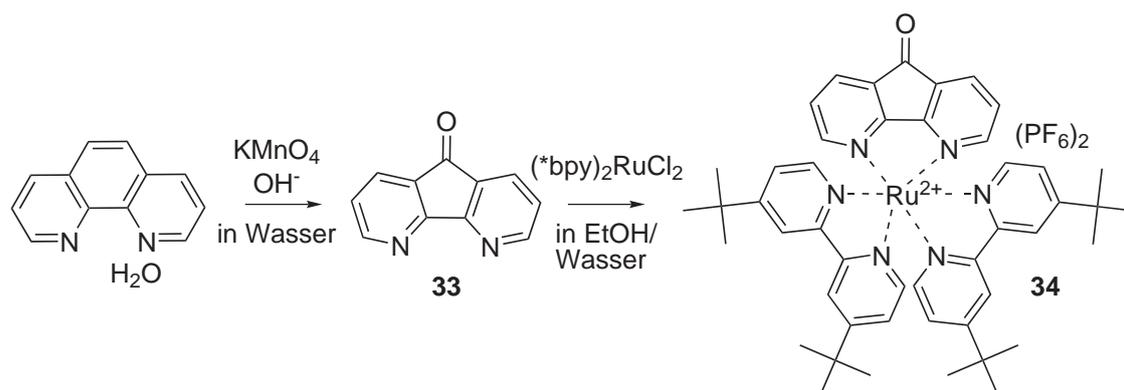


Abb. 3.13: Synthese des 4,5-Diazafluoren-9-ons **33** und des 4,5-Diazafluoren-9-on-Ruthenium(II)-4,4'-*tert*butyl-2,2'-bipyridyl-komplexes **34**

3.2.1.4 Diazafluorenon und dessen Ruthenium(II)-komplex

Das 4,5-Diazafluoren-9-on **33** ist interessant als Partner für eine Kondensation, da es neben seiner Carbonylgruppe zusätzlich eine 2,2'-Bipyridyl-Chelatsphäre enthält. Es wird durch Oxidation von 9,10-Phenanthrolin mit Kaliumpermanganat im Alkalischen [84] erhalten. Es sind nur wenige Reaktionen der Carbonylgruppe beschrieben, als wesentliche zu nennen sind die Iminbildung [85–87] und die Acetalbildung. ECKHARD berichtet über die Bildung eines Spiroacetals durch Sättigen einer Ethylenglykollösung mit Chlorwasserstoff. [88].

Wir erreichten weder in reinem Triethylorthoformiat, noch mit auf Montmorillonit K10 absorbierten Triethylorthoformiat, auch nicht bei Variation des sauren Katalysators (konz. Salzsäure, trockener gasförmigen Chlorwasserstoff, 4-Toluolsulfonsäure) oder Aktivierung mittels DDQ [89] eine Umsetzung zum Dialkylacetal. Ebenso schlug die sonst gängige Variante der Acetalbildung mit Dimethylsulfid fehl. Die gefundenen Tatsachen widersprechen somit der Aussage von ECKHARD [88].

Daher wählten wir den Weg, zuerst den Rutheniumkomplex des Diazafluorenons herzustellen und diesen zum Acetal zu transformieren. Auch von WANG wurde vermutet, dass das unkomplexierte Diazafluorenon nicht in der Lage ist, Acetale zu bilden. Er zeigte, dass aber ein cyclisches Acetal mit Ethylenglykol bereitwillig aus dem Rutheniumkomplex gebildet wird. Im Rutheniumkomplex wird im zentra-

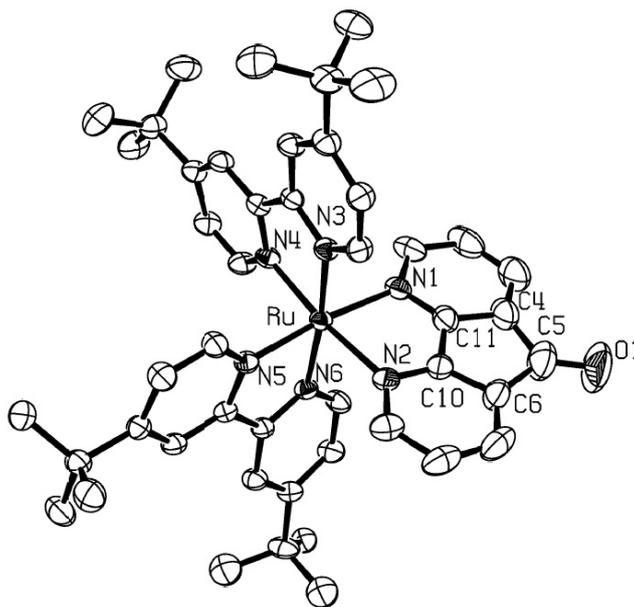


Abb. 3.14: Röntgenkristallstrukturanalyse des (tbbpy)₂Ruthenium(II)-komplexes des Diazafluorens **34**

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **34**

C5-O1	1.203(7) Å				
Ru-N1	2.117(3) Å	Ru-N2	2.128(3) Å	∠(N1 Ru N2)	82.46(13) °
Ru-N3	2.054(3) Å	Ru-N4	2.040(3) Å	∠(N3 Ru N4)	78.52(12) °
Ru-N5	2.054(3) Å	Ru-N6	2.073(3) Å	∠(N5 Ru N6)	78.96(12) °

len Fünfring des Diazafluorens durch die Koordination Ringspannung erzeugt. Daraus resultiert eine veränderte Reaktivität des Diazafluorens als Ligand. Die Spiro-Acetale sind stabil und hydrolysieren nicht unter den üblichen Bedingungen (Erhitzen unter Rückfluß in 0.5 M Salzsäure). [90]

Von dem aus **33** und (tbbpy)₂Rutheniumdichlorid durch Erhitzen unter Rückfluß in Ethanol / Wasser hergestellten⁴ Komplex **34** konnten aus Aceton röntgenfähige Kristalle erhalten werden.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse (Abb. 3.14) ist vergleichbar mit der von WANG berichteten Struktur [91] des analogen Komplexes mit unsubstituierten bpy

⁴im Arbeitskreis von Dr. S. RAU

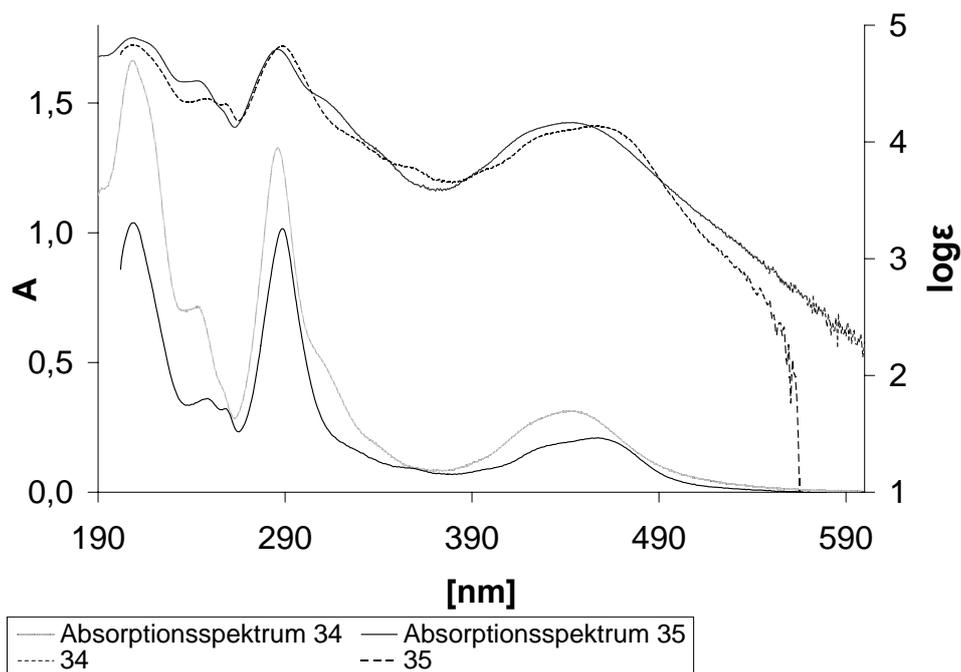
als Ligand. Das Rutheniumzentrum besitzt die Geometrie eines verzerrten Oktaeders RuN_6 . Die Verzerrung der Geometrie resultiert aus den kleinen Bißwinkeln der drei heterocyclischen Liganden. Der größere Ru-N Abstand des Diazafluorenonliganden ist konsistent mit dem geringfügig größeren Bißwinkel dieses Liganden. Durch die Packung im Kristall wird die C_2 -Symmetrie aufgehoben, man findet nur noch eine annähernde C_2 -Symmetrie. In Lösung besitzen die Komplexe jedoch eine C_2 -Achse, aber keine Spiegelebene und sind somit chiral, was ein charakteristisches Merkmal der $(\text{bpy})_2$ - bzw. $(\text{tbbpy})_2$ Ruthenium(II)-komplexfragmente ist.

Eine Derivatisierung der Carbonylgruppe hat den Vorteil, dass die C_2 -Symmetrie des Komplexes erhalten bleibt und es daher nicht zu einer Diastereomerenbildung kommt. Im Allgemeinen führen Reaktionen heteroleptischer Bipyridyl-Rutheniumkomplexe, z.B. der Aufbau von polynuklearen Komplexen, zu schlecht bzw. nicht trennbaren Diastereomeregemischen, was eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erschwert.

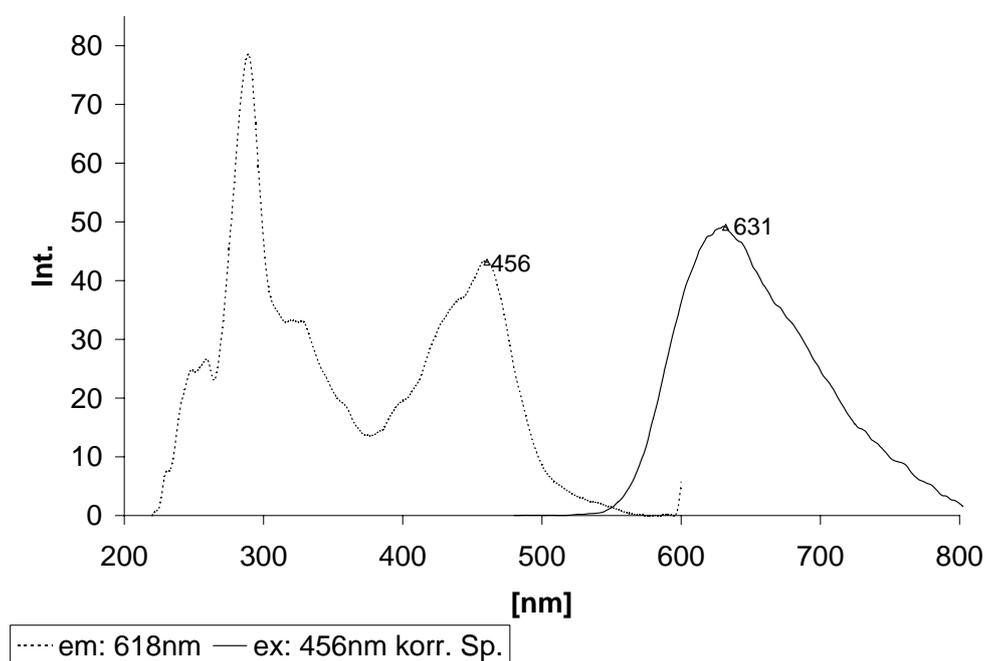
Diese Nachteile werden jedoch ausgeglichen durch die photochemischen Eigenschaften dieser Komplexe: die signifikante Absorption im sichtbaren Spektralbereich und die relative Langlebigkeit der MLCT-angeregten Zustände. Bis heute finden Bipyridyl-Ruthenium(II)-komplexe breite Anwendung z.B. beim Aufbau photochemischer molekularer Maschinen (photochemical molecular devices). [92]

Das UV/Vis-Spektrum des Komplexes **34** wurde in Methanol aufgenommen und ist typisch für das anderer Polypyridylkomplexe, die Absorptionsmaxima der π - π^* -Übergänge der Liganden liegen bei 209, 244 und 287 nm, der MLCT-Übergang bei 444 nm ($\log \epsilon$ 4.1) (Abb. 3.15(a)). Der Ketonkomplex zeigt in Lösung bei RT keine Fluoreszenz. Im IR-Spektrum erkennt man die im Vergleich zum freien Liganden (1714 cm^{-1}) zu größeren Wellenzahlen verschobene charakteristische Bande für die C=O-Schwingung bei 1740 cm^{-1} . Aufgrund der gefundenen C=O-Bindungslänge im Komplex lässt sich keine Aussage zur Reaktivität treffen, sie ist mit $1.203(7) \text{ \AA}$ vergleichbar mit der in der Literatur angegebenen berechneten C=O-Bindungslänge von 1.19 \AA [40] und auch mit dem im freien Diazafluorenon gefundenen Abstand C=O 1.21 \AA [93].

Unser Rutheniumkomplex **34** konnte allerdings nicht bzw. nicht reproduzierbar mit Triethylorthoformiat und p-TsOH oder konzentrierter Salzsäure (kat.) zum



(a) UV/Vis-Spektrum der Diazafluorenon-Rutheniumkomplexe **34** und **35** in Methanol



(b) Fluoreszenzspektrum des Acetals **35** in Acetonitril

Abb. 3.15: Optische Spektren der Rutheniumkomplexe

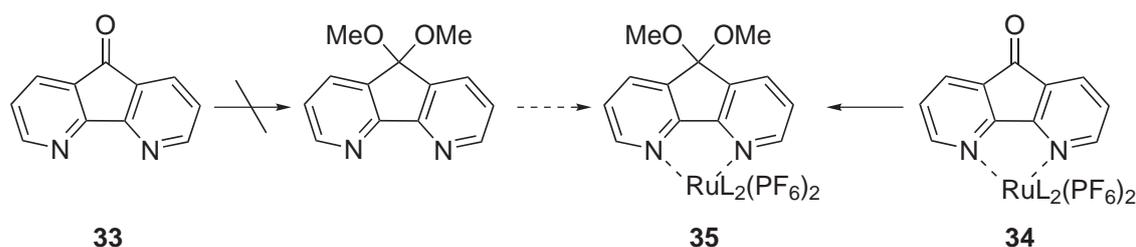


Abb. 3.16: Am freien Liganden **33** war keine Acetalisierung möglich, jedoch am Rutheniumkomplex **34**

Diethylacetal umgesetzt werden.

Erst die Reaktion in Methanol mit Trimethylorthoformiat im Überschuß und die Verwendung der 1.5 fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure führte nach alkalischer Aufarbeitung (Alkalisieren mit TEA, Waschen mit Natronlauge und Wasser) zu einem einheitlichen Produkt **35**.

Die Bildung des Dimethylacetals **35** konnte eindeutig durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Es fehlt die charakteristische Bande der Carbonylgruppe (1740 cm^{-1}), man findet mehrere starke Banden im Bereich der asymmetrischen C-O-C-Streckschwingung ($1247, 1231, 1217, 1038$ und 1016 cm^{-1}). Das in Methanol aufgenommene UV-VIS-Spektrum ist im wesentlichen vergleichbar mit dem des Ausgangskomplexes **34**, die Bande des MLCT-Übergangs bei 454 nm ist ebenfalls wie die Bande der Liganden bei 250 nm um 10 nm bzw. 5 nm bathochrom verschoben (Abb. 3.15(a)). Der Komplex zeigt im Gegensatz zum Carbonylkomplex bei RT Fluoreszenz. In Acetonitril konnte bei Anregung mit Licht der Wellenlänge 456 nm eine Emission bei 631 nm beobachtet werden ($\Phi=2\%$) (Abb. 3.15(b)). Im Massenspektrum, das durch ESI-Anregung in Methanol (Micro-ESI) erhalten wurde, kann der Peak $\frac{m}{z} = 794$ dem Fragment des Acetals minus $[\text{C}(\text{OMe})_2]^+$ zugeschrieben werden. Dieses Fragment kann ebenso bei Ionisierung mittels FAB in nba gefunden werden, wobei der Peak im Spektrum des Ketonkomplexes (FAB in nba) nicht enthalten ist. Des weiteren findet man den M^{2+} -Peak des Acetals bei $\frac{m}{z} = 433$ mittels ESI. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_3CN ist komplex, jedoch ist ein Singulett bei 3.49 ppm vorhanden, das in seinem Integral etwa sechs Protonen entspricht. Es ist etwas tieffeldverschoben gegenüber den üblicherweise bei 3.2 ppm detektierbaren Signalen für die Methoxyprotonen.

Eine Röntgenkristallstrukturanalyse sollte einen endgültigen Beweis für die angenommene Konstitution von **35** bringen.

3.2.1.5 Acetale für Diels-Alder-Reaktionen

Es sind Acetale bekannt, welche von Carbonylverbindungen abgeleitet sind, die aufgrund ihrer Struktur für Folgereaktionen als Dien nach DIELS-ALDER zugänglich sind.

5,5'-Dimethoxy-tetrachlorcyclopentadien **36** kann durch Reaktion von Natrium-methanolat mit Perchlorcyclopentadien erhalten werden. [94, 95] Diese Acetalbildung ist eine der wenigen, die im Basischen durchgeführt werden. Es wird eine bereits aktivierte Carbonylverbindung (das geminale Dichlorid) eingesetzt. Ein weiteres Acetal dieses Typs kann vom *p*-Benzochinon abgeleitet werden. Das Diacetal **37** ist kommerziell erwerbbar.

Die DIELS-ALDER-Addukte von **36** sind interessant, da sie in Toxizitätsstudien als potentielle Pestizide und Insektizide getestet werden [96]. Es wurde berichtet, dass die Cycloaddition von Hexachlorcyclopentadien und Derivaten mit Norbornadien unerwarteterweise unter relativ milden Bedingungen auftritt und stereospezifisch ausschließlich zum endo-exo-Produkt Aldrin führt. [97]

Von Derivaten des 4,4-Dialkoxycyclohexa-2,5-dienons ist bekannt, dass sie regioselektiv DIELS-ALDER-Reaktionen mit Cyclopentadien eingehen. [98] Die Bis-acetale des Benzochinons gehen Umlagerungen zu polyfunktionalisierten Arenen ein. [99]

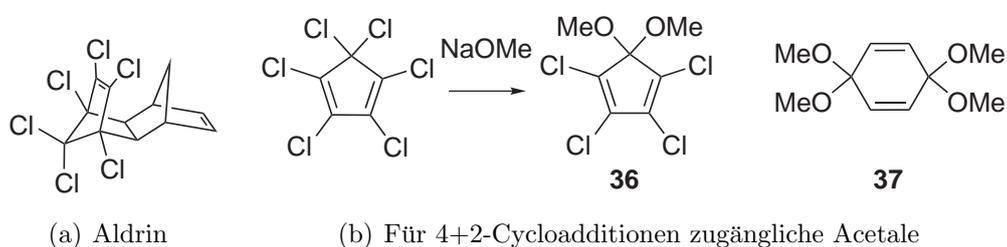


Abb. 3.17: Acetale für Diels-Alder-Reaktionen

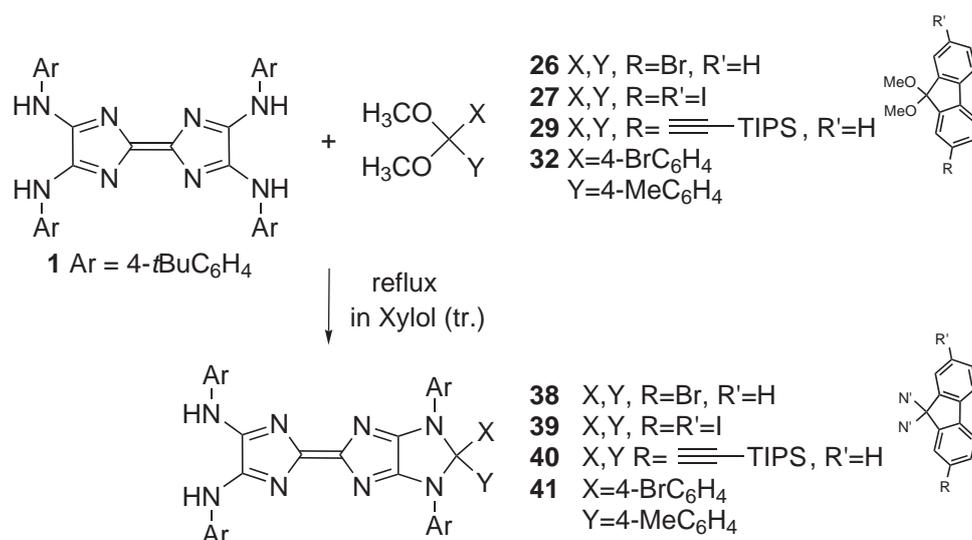


Abb. 3.18: Die Synthese der Mono-Spiroaminale erfolgte in Xylol unter Rückfluß.

3.2.2 Bildung der Spiroaminale

Aufbauend auf das zuverlässige Aktivierungsprotokoll für die Carbonylverbindungen stand nun eine großen Vielfalt an Acetalen für die Spiroaminalebildung zur Verfügung. Zunächst sollten die Reaktionsbedingungen der Kondensation optimiert werden.

Die Kondensation findet in siedendem trockenem Toluol nicht statt, wahrscheinlich reicht die Reaktionstemperatur nicht aus. Auch die Zugabe von *p*-TsOH (als Monohydrat) konnte keine Reaktivitätssteigerung bringen. Es wurde bewirkt, dass die Acetale hydrolysiert werden und **1** sich ebenfalls zersetzt. Erst der Wechsel des Lösungsmittels auf Xylol (ohne Zugabe von *p*-TsOH) brachte Erfolg.

Wenn man drei bis fünf Äquivalente des Acetals mit einem Äquivalent **1** umsetzt, erhält man die einseitig cyclisierten Produkte reproduzierbar in guten Ausbeuten.

Erfolgreich war die Kondensation der Fluorenonacetale **26**, **27** und **29** sowie des Benzophenonacetals **32**, so konnten die Produkte **38**, **39**, **40** und **41** erhalten werden.

Die Reaktion der Acetale **36**, **37** zu einer Lösung des Tetraazafulvalens in Xylol

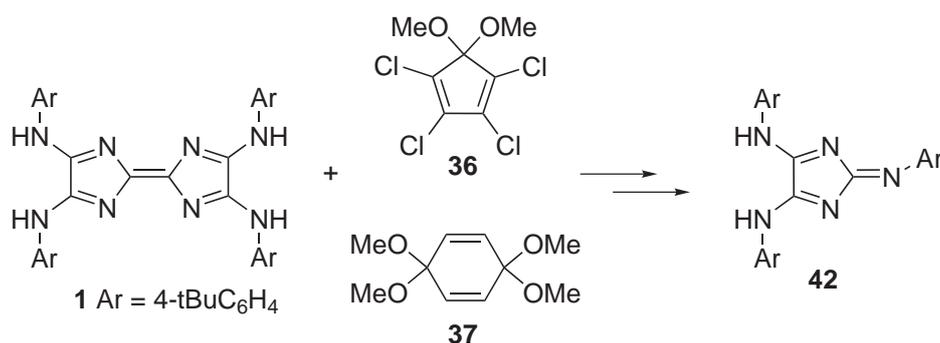


Abb. 3.19: Mit den Acetalen **36** und **37** erfolgte eine Zersetzung des Tetraazafulvalens unter anderem zu einem großen Anteil an Parabansäurederivat **42**.

unter den zuvor als erfolgversprechend getesteten Bedingungen führte sofort beim Erhitzen nach etwa 30 min zu einer Zersetzung desselben (Lösung wird braun). Daher wurde hier erneut die Reaktion in siedendem Toluol getestet, was ebenso wie die Reaktionsführung bei 40 °C nicht zum Erfolg führte. Wahrscheinlich reagieren diese Diene in einer nicht spezifischen Cycloaddition ab und das TAF zersetzt sich.

Der Rutheniumkomplex **35** stellt mit seinem großen Raumanspruch bei der Spiroaminalbildung zudem besondere Anforderungen. Aufgrund seiner Unlöslichkeit in Xylol und Toluol musste ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden,

- welches einen hinreichend hohen Siedepunkt hat (min. 100 °C),
- in dem sich das TAF **1** (Ar=4-*t*BuC₆H₄) und der Rutheniumkomplex lösen und
- das chemisch inert ist.

Punkt zwei konnte nicht erfüllt werden. Als Kompromiss wurde auf ein mischbares Lösungsmittelgemisch aus Nitromethan / Dioxan zurückgegriffen. Der Rutheniumkomplex löst sich hervorragend in Nitromethan und **1** (Ar=*t*BuC₆H₄) löst sich in Dioxan. Während der Reaktion bei 100 °C fiel allerdings zunehmend der stark fluoreszierenden Rutheniumkomplex **35** aus. Er konnte unverändert wieder zurückgewonnen werden. Wahrscheinlich reicht die Reaktionstemperatur nicht aus und/oder der Raumanspruch des Komplexes ist zu groß.

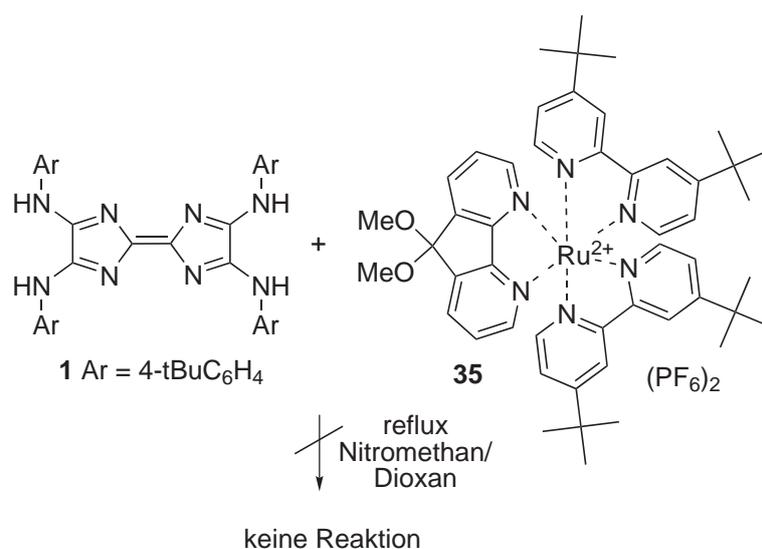


Abb. 3.20: Keine Reaktion zwischen dem sterisch anspruchsvollen Rutheniumkomplex und dem TAF

Die Kondensationsprodukte mit **1**, die in maximal 50% Ausbeute erhalten wurden, konnten vollständig mittels $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ -, Massen-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie charakterisiert werden.

Die milde Art der direkten chemischen Ionisierung mit Wasser ließ es im Fall der ziegelroten Verbindung **38** zu, den Molpeak sicher zu finden. Im Fall von **40** wurde der Molpeak mittels FAB in nba detektiert und letztendlich bei **41** mittels DEI.

In den jeweiligen ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektren sind die *tert*Butylarylgruppen nicht äquivalent. Die Asymmetrie der Moleküle erschwert zudem die Aufnahme der ^{13}C -Spektren, es muss hinreichend genug Substanz eingewogen werden (30 mg), um dann am 400 MHz-Spektrometer auswertbare Spektren zu erhalten. Es konnte nur im Fall von **38** und **40** ^{13}C -Spektren aufgenommen werden, von Verbindung **41** war die Löslichkeit in THF- D_8 nicht ausreichend. Signifikant ist die Verschiebung des Spirokohlenstoffs bei 100 ppm. Interpretierbare ^1H -Spektren konnten nur beim Einsatz deutlich geringerer Substanzmengen (7-9 mg) erhalten werden, denn so kann die Assoziatbildung in konzentrierten Lösungen (π -Stapel), durch die sich stark verbreiterte Signale ergeben, unterdrückt werden.

Alle synthetisierten Spiroaminale haben ihre Absorptionsmaxima bei 505 nm (To-

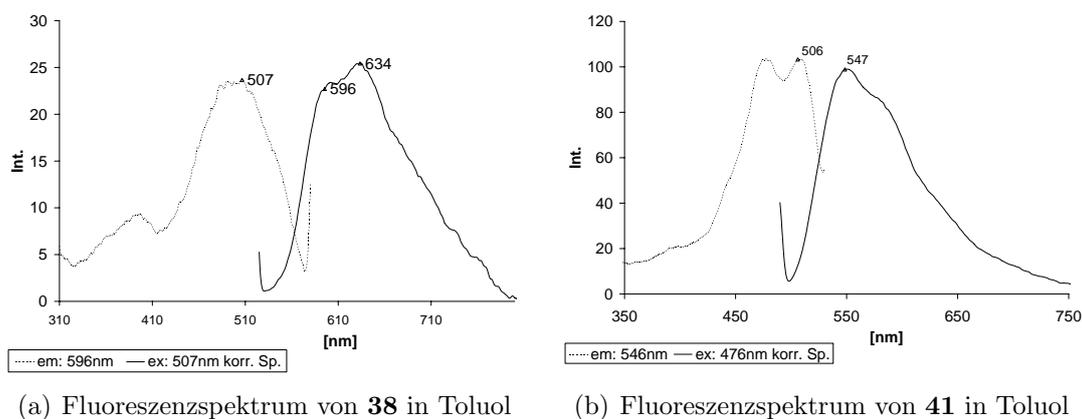


Abb. 3.21: Fluoreszenzspektren der Spiroaminale

luol, $\log \epsilon = 4$) und zeigen in Lösung eine schwache orange-rote Fluoreszenz bei $\lambda_{max,em} = 530 - 595 \text{ nm}$ mit Quantenausbeuten um 3%. Da die Tetraazafulvalene nur halbseitig cyclisiert sind, wird wahrscheinlich ein großer Teil der Fluoreszenz durch die verbleibenden sekundären Diaminofragmente gelöscht. Der Stokes-Shift der Fluoreszenz ist etwas größer als bei bisher vermessenen beidseitig cyclisierten Tetraazafulvalenen (40 - 88 nm zu 10 nm), was vermutlich auf die Unsymmetrie der Moleküle zurückzuführen ist.

Viel ökonomischer als die Kreuzkupplung am Acetal bzw. Keton mit anschließender Spiroaminalbildung ist allerdings die Durchführung jeglicher Kreuzkupplungen am Kondensationsprodukt selber. Dies konnte in ersten Versuchen demonstriert werden. Mit TIPS-Acetylen reagiert **38** unter den Standard-SONOGASHIRA-Bedingungen. Das Produkt wurde mittels DC mit dem schon bei der Kondensation erhaltenen **40** verglichen.

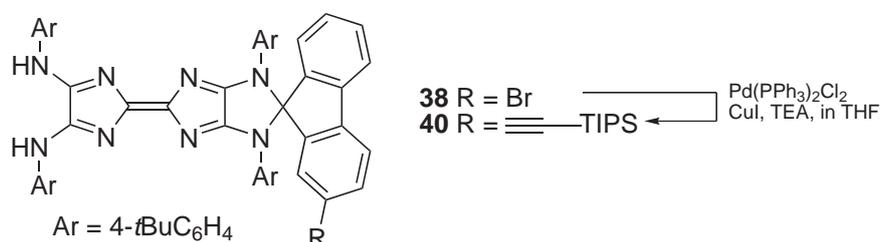


Abb. 3.22: Eine einfache Sonogashira-Reaktion an **38** ist prinzipiell möglich.

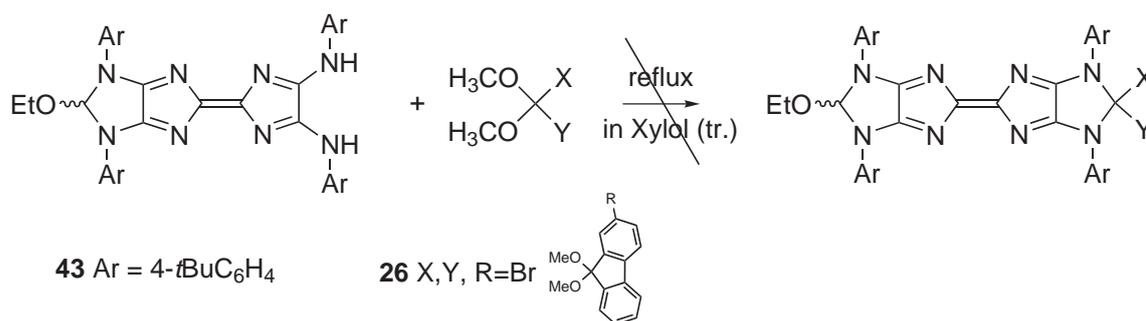


Abb. 3.23: Der Mono-Aminalester des Tetraazafulvalens übersteht nicht das Erhitzen unter Rückfluß in Xylol, eignet sich also nicht für die beidseitige Cyclisierung mit Acetalen.

3.2.2.1 Beidseitige Cyclisierung

Durch die Cyclisierung an beiden vicinalen sekundären Aminfragmenten bietet sich die Möglichkeit einer weiteren Einebnung des Moleküls. Daraus dürfte eine Änderung der Fluoreszenzeigenschaften der erhaltenen monofunktionellen Tetraazafulvalene resultieren. Beidseitig cyclisierte Tetraazafulvalene emittieren i.A. bei ca. 520 nm mit hohen Quantenausbeuten ($\Phi=60\text{-}90\%$).

Bei der Kondensation der Tetraazafulvalene mit Triethylorthoformiat kann neben dem beidseitig cyclisierten Produkt auch das monocyclisierte Produkt isoliert werden, vor allem wenn man die Reaktionszeit verkürzt. Das bei der Umsetzung von **1** ($\text{Ar}=4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4$) mit Triethylorthoformiat in geringen Mengen erhaltene Monocyclisierungsprodukt **43** wurde mit dem 2-Bromfluorenondimethylacetal **26** in Xylol unter Rückfluß erhitzt. Dabei konnte man allerdings schon nach kurzer Zeit eine Öffnung des Aminalesters beobachten, mittels DC wurde das TAF **1** detektiert. Die Reaktion wurde abgebrochen und das Produktgemisch säulenchromatographisch aufgearbeitet. Das isolierte violette Hauptprodukt zeigt das gleiche Laufverhalten und man findet im MS den Molpeak für **1** ($\text{Ar}=4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4$).

Die Cyclisierung der Tetraazafulvalene mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin wird in Schmelze durchgeführt und liefert in guten Ausbeuten sowohl Mono- als auch Di-Produkt [63]. Die Schmelzreaktion von **1** ($\text{Ar}=4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4$) wurde nun mit einem nur geringen Überschuß am Cyclisierungspartner durchgeführt, um möglicherweise einen größeren Anteil an monocyclisierten Produkt zu erhalten, was aber nicht

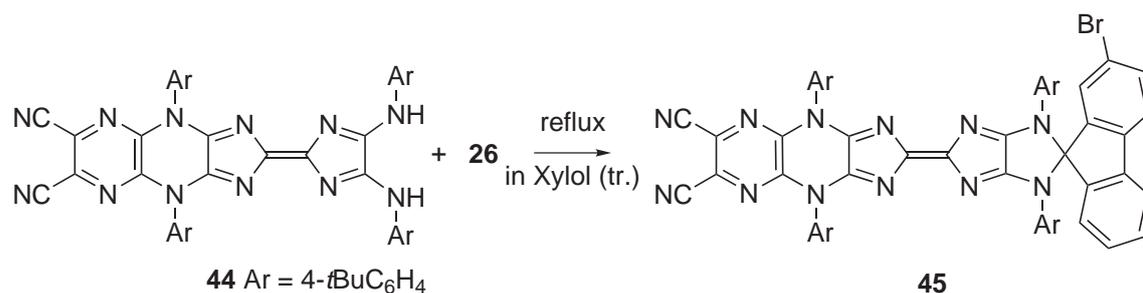


Abb. 3.24: Das Mono-Cyclisierungsprodukt des Tetraazafulvalens mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin ist sehr stabil, reagiert allerdings auch sehr langsam mit dem Acetal.

der Fall war, **44** wurde lediglich in 25% Ausbeute erhalten. In ersten Versuchen konnte **44** mit dem Acetal **26** umgesetzt werden. Hierbei zeigte sich die gegenüber **43** sehr viel größere Stabilität. Beim Erhitzen unter Rückfluß auch über mehrere Tage hinweg zersetzte sich **44** nicht, reagierte allerdings auch nur sehr langsam mit dem Acetal.

4 Zusammenfassung

Es wurden Versuche zur Optimierung der Synthese von 2,3,6,7-Arylamino-1,4,5,8-Tetraazafulvalenen **1** unternommen.

Die Optimierungsversuche beinhalteten unterschiedliche Herangehensweisen:

Es wurde ein Ansatz über das Redoxsystem 2,2'-Biimidazol - TAF - 4*H*-Imidazol verfolgt. Hier konnten Grenzen aufgezeigt werden. Precursor-Moleküle sind nicht immer einfach herstellbar (1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-4*H*-imidazol). Die Synthese von TAFs durch HARTWIG-BUCHWALDT-Aminierung von Diiodimidazolen und anschließender oxidativer Dimerisierung gelang nicht, da vermutlich die für den Einsatz der Base notwendige Alkylierung eines Stickstoffs die Ausbildung des Intermediates (Ketenaminal) stört.

Zudem ist bekannt, dass die Bildung der TAF sowohl aus den Bis-(imidoylchloriden) **2** als auch aus den Bis-(amidinen) **3** der Oxalsäure über carbenoide Zwischenstufen verläuft. Es wurden Precursoren hergestellt, um die Dimerisierung besser steuern zu können.

Bei der Verwendung von Chloral als cyclisierendem Reagenz konnten neue Imidazolidine und Imidazolidone hergestellt und vollständig charakterisiert werden. Sie wurden für den Einsatz in der Synthese der TAF mit Erfolg getestet. Eine thermische Dimerisierung findet unter Abspaltung von Chloroform bei Temperaturen von 250°C statt.

Des Weiteren wurden die Abgangsgruppen der C₂-Bausteine für TAFs variiert. Es konnte ein Zugang zu Bis-(imidoylbenzotriazoliden) der Oxalsäure **15** eröffnet werden. Diese reagieren unter den gewählten Bedingungen nicht mit dem Nucleophil Formamidiniumacetat zum TAF. Es konnte jedoch eine neuartige Bildungsreaktion für Indigodianile **16** gefunden werden, deren Mechanismus mit Hilfe der

ESR-Spektroskopie näher untersucht wurde. Aufgrund der hier erzielten guten Ausbeuten sind die Indigodianile erstmalig für weitere Synthesen zugänglich.

Im zweiten Teil der Arbeiten sollten Wege zur Monofunktionalisierung von **1**, die für viele Anwendungen, z.B. den Aufbau supramolekularer Architekturen, bedeutungsvoll sind, erschlossen werden.

Die SONOGASHIRA-Reaktion an den Halogenarylresten mit nur einem Äquivalent Kupplungspartner war nicht steuerbar, es wurden Isomerengemische erhalten.

Der Vorteil der Entstehung eines Produktgemisches bei der Synthese der TAF aus zwei verschiedenen Bis-(imidoylchloriden) (Carben-Cross-Over) gegenüber dem Einsatz eines unsymmetrischen Bis-(imidoylchlorids) wurde herausgearbeitet. Die Synthese oder besser die Auftrennung der so erhaltenen bifunktionellen TAF ist allerdings nicht im größeren Maßstab durchführbar.

Schließlich gelang die Darstellung von (mono-)funktionellen Dimethylacetalen aus Arylketonen, deren Kondensation mit dem Tetraazafulvalen zu monofunktionellen Spiroaminalen führte. Metallkatalysierte Kupplungsreaktionen an einem monobromsubstituierten TAF sind prinzipiell möglich.

5 Experimenteller Teil

5.1 Gerätschaften und verwendete Chemikalien

Die umgesetzten Substanzen waren, falls nicht extra aufgeführt, von kommerzieller Qualität. Die Lösungsmittel wurden durch die üblichen Standardmethoden getrocknet und gereinigt. Der Verlauf aller Reaktionen wurde durch Dünnschichtchromatographie nach der aufsteigenden Methode von Proben des Reaktionsgemisches verfolgt: Dabei wurden DC-Fertigplatten SIL G/UV254 (Schicht: 0.2 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator) bzw. ALOX N/UV254 (Schicht: 0.2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator) der Firma ROTH bzw. MERCK verwendet. Die Detektion erfolgte unter UV-Licht bei 254 und 366 nm. Für die präparative Säulenchromatographie dienten als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040-0.063 mm) bzw. Aluminiumoxid 90 (Korngröße: 0.063-0.020 mm, Aktivitätsstufe: 5) beide von der Firma MERCK. Die Schmelzpunkte wurden entweder mittels Digital Melting Point Analyzer KSPS 1000 der Firma KRÜSS oder auf einem Mikroheiztisch GALEN III nach Boetius der Firma Cambridge Instruments bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem FTS-25 Spektrometer der Firma BIORAD im ATR-Verfahren, die der UV/VIS-Spektren an einem UNICAM UV 500-Spektrometer der ThermoElectron und die der Fluoreszenzspektren an einem Spektrofluorometer P-6500 der Firma JASCO. Die Massenspektren wurden an einem Gerät Finnagen MAT SSQ 710 aufgenommen bzw. TRIO Fisson. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem AC-250- AVANCE-200 bzw. DRC-400-Spektrometer der Firma BRUKER. Die Signale der Spektren werden wie folgt aufgelistet: Wert der chemischen Verschiebung in ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante, Integral). Dabei wird die Feinstruktur der Signale durch s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett,

m = (Pseudo)-Multipllett, dd = Doppeldublett) angegeben. Als interner Standard dienten die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel. Die kristallographische Strukturbestimmung und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ Graphit-Monochromator) bei -90° . Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt und eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97).

Aus Beständen der Arbeitsgruppe konnten die Bis-(imidoylchloride) **2**, Bis-(amidine) **3** und 4,4'-Brom-methylbenzophenon **31** verwendet werden.

5.2 Durchführung

5.2.1 Synthese von 1,4,5,8-Tetraazafulvalenen

AAV1 zur Herstellung von Tetraazafulvalenen **1** nach Käpplinger [5]

In 150 ml Acetonitril werden 50 mmol Bis-(imidoylchlorid) **2**, 50 mmol Formamidiiniumacetat und 150-300 mmol TEA gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Man verfolgt den Reaktionsverlauf mittels DC (Aluminiumoxid, Toluol : Aceton = 2 : 1). Sobald kein Imidoylchlorid mehr vorhanden ist, lässt man die Mischung abkühlen und engt im Vakuum zur Trockne ein. Den Rückstand wäscht man mit viel Wasser (Ultraschallbad), den Rückstand dann auf der Fritte mit Methanol. Das Rohprodukt wird aus Acetonitril umkristallisiert (bzw. im Fall von **1** Ar=4-BrC₆H₄ mit Acetonitril gewaschen).

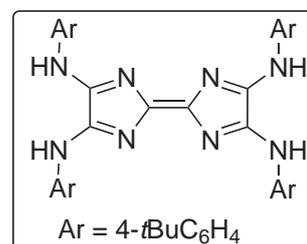
5.2.1.1 2,3,6,7-Tetrakis-4-tbutylphenylamino-1,4,5,8-tetraazafulvalen

Ausbeute 5.5 g (7.6 mmol) (31%) rehbraunes Pulver

Smp. 258 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 9.67 (s, br, 4H), 7.97 (d, 7.5 Hz, 8H), 7.46 (d, 7.5 Hz, 8H), 1.31 (s, 36H)

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 152.7, 145.2, 138.1, 126.1, 118.7, 34.5, 31.7

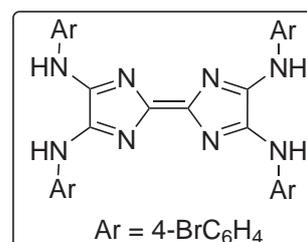


5.2.1.2 2,3,6,7-Tetrakis-4-bromphenylamino-1,4,5,8-tetraazafulvalen

Ausbeute 9.8 g (12 mmol) (48%) dunkelbraunes Pulver

Smp. >250 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.08 (s, br, 4H), 8.03 (m, br, 8H), 7.62 (d, 8.5 Hz, 8H)



5.2.2 Alternative Synthesen

5.2.2.1 Versuch der Synthese eines 4H-Imidazols mit Abgangsgruppe

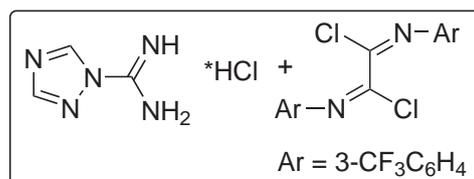
Umsetzung eines Bis-(imidoylchlorides) **2** mit 1-Amidino-1,2,4-triazol **4**

In 20 ml Acetonitril werden 2.42 mmol Bis-(imidoylchlorid) **2** (Ar=3-CF₃C₆H₄) und 2.42 mmol 1-Amidino-1,2,4-triazol suspendiert, bei Zugabe von 5 ml TEA ergibt sich eine dunkelgelbe Lösung. Diese wird bei 50-70 °C Ölbadtemperatur 10 h gerührt. Man lässt abkühlen und filtriert den weißlich-gelben Niederschlag ab. Die rote Acetonitrillösung wird eingeeengt und das Öl zum Kristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Neben gelben Kristallen am Rand erhält man rotbraune Nadeln.

2-(1-(1,2,4-triazol))- 5-(3-trifluormethylphenylamino)-4-(3- trifluormethylphenylimino)-4H-imidazol

Ausbeute 200 mg rotbraune Nadeln

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 370 (80), 355 (60), 268 (60), 101 (50), 86 (100)



5.2.2.2 Route über die palladiumkatalysierte Aminierung von Imidazolen

Iodierung von 2-Methylimidazol nach [29]

Eine Lösung von 60 mmol 2-Methylimidazol in 150 ml 2 M Natronlauge wird zu einer Lösung von 120 mmol Iod in 150 ml Chloroform gegeben. Das Zweiphasensystem wird ca. 4 h gerührt, bis die organische Phase klar wird. Die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird zunächst mit Natriumdithionit versetzt mit Essigsäure neutralisiert. Dabei fällt ein milchigbrauner Niederschlag an, der abgesaugt wird. Nach dem Waschen mit Wasser wird das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert.

4,5-Diiod-2-methylimidazol **6**

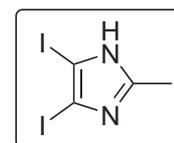
Ausbeute 15 g (44 mmol) (73%) hellbraunes Pulver

Smp. 185 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- D_6) δ in ppm: 12.47 (s, br, 1H),

2.26 (s, 3H)

EA von $\text{C}_4\text{H}_4\text{I}_2\text{N}_2$ ($333.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % gef. C 14.51, H 1.36, N 8.52, I 75.20 ber. C 14.30, H 1.80, N 8.34, I 75.56



Ethylierung von 4,5-Diiod-2-methylimidazol **6**

In 30 ml trockenem DMF werden 6 mmol 4,5-Diiod-2-methylimidazol **6**, 7.2 mmol Cäsiumcarbonat und 7.2 mmol Ethyliodid unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert (Kieselgel, Toluol : Essigester = 5 : 1). Nach 9 h wird die Reaktion abgebrochen und die abgekühlte Lösung mit 100 ml Wasser versetzt. Der entstehende braune Niederschlag wird abgesaugt und mittels einer Gelfiltration (Kieselgel, Essigester) gereinigt.

1-Ethyl-4,5-diiod-2-methylimidazol 7

Ausbeute 1.9 g (5.2 mmol) (87%) hellbraunes Pulver

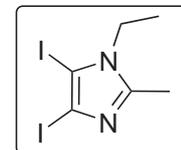
Smp. 236 °C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 3.96 (q, 7.2Hz, 2H),

2.37 (s, 3H), 1.16 (t, 7.2Hz, 3H)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 148.45, 94.17, 83.1,

43.0, 15.2, 13.5

**Versuche zur Hartwig-Buchwald-Aminierung von 6 und 7**

In ein trockenes Schlenkgefäß werden 0.02 mmol Palladium(II)acetat (Kat.) (2-5 mol%), 1.5 mmol Natrium*tert*butanolat (Base), 0.1 mmol Ligand (5-10 mol% Di-(*tert*Butyl)-*o*-biphenylphosphin = L) und 1 mmol Arylhalogenid (Hal.) gegeben und sekuriert. Die Zugabe von 5 ml frisch ketyliertem Toluol und 1 mmol Amin erfolgt über ein Septum. Bei 80 °C Ölbadtemperatur wird unter Argon unter Rühren erwärmt bis die Ausgangsstoffe verbraucht sind.

Tab. 5.1: Aminierungsversuche

	No. 1	No. 2	No. 3
Amin	0.30 mmol N-Ethylanilin	0.66 mmol N-Ethylanilin	0.33 mmol Anilin
Hal	0.15 mmol 6	0.28 mmol 7	0.14 mmol 7
Base	0.32 mmol NaOtBu	0.65 mmol NaOtBu	0.30 mmol NaOtBu
Kat.	0.007 mmol Pd ₂ dba ₃	0.014 mmol Pd ₂ dba ₃	0.007 mmol Pd ₂ dba ₃
L	0.015 mmol	0.028 mmol	0.014 mmol

5.2.3 Carbenprecursoren

5.2.3.1 Synthese der Vilsmeier-Salze und Umsetzungen

Synthese der Vilsmeier-Salze 8 und 9 nach [36]

In 50 ml ketyliertem Diethylether werden 60 mmol DMF bzw. NMFA gelöst. Unter Eiskühlung werden 60 mmol Oxalylchlorid langsam zugetropft, dabei verfärbt sich die Lösung leicht gelblich und es entwickeln sich Gase (CO und CO₂). Im Fall von DMF kann das entstehende weiße Salz abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet werden. Man engt die etherische Lösung mittels Kälte-destillation ein und erhält quantitativ das hydrolyseempfindliche Vilsmeier-Salz, das unter Argon gelagert wird.

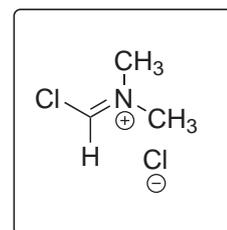
Chlormethylen-dimethyl-ammoniumchlorid 8

Ausbeute 7.5 g (60 mmol) (98 %) weißes Pulver

Smp. 140 °C (Lit. 138-140 °C)

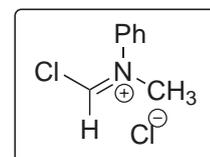
MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 127 (1) (M⁺), 92 (100), 73 (35), 42 (21), 36 (20), 30 (5)

EA von C₃H₇Cl₂N (127.0 $\frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 27.89, H 5.53, N 10.86 *ber.* C 28.15, H 5.51, N 10.94, Cl 55.40



Chlormethylen-methyl-phenyl-ammoniumchlorid 9

Ausbeute 11.2 g (60 mmol) (98 %) gelbliches Öl



AAV2 zur optimierten Synthese von Tetraazafulvalenen nach Müller [6] unter Verwendung von **8** und **9**

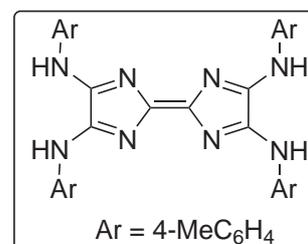
In einem Erlenmeyerkolben werden 2 mmol Amidin **3** in 8 ml getrocknetem DMF gelöst und 2 mmol Vilsmeiersalz **8** bzw. **9** zugegeben. Die bei RT gelbe Lösung wird auf einer vorgeheizten Heizplatte unter Rühren erwärmt und 5-10 min zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung von orange zu dunkel violett-braun. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man Wasser hinzu, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn anschließend mit Methanol. Die so in Ausbeuten um 20 % gewonnenen Tetraazafulvalene **1** wurden per DC-Kontrolle mit vorhandenen Rückstellproben verglichen und teils charakterisiert.

1a Ar=4-MeC₆H₄

Ausbeute 116 mg (0.25 mmol) (25 %) rehbraunes Pulver

Smp. 281 °C (Lit. 280-282 °C)

MS (FAB in dmbs) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 553 (100) (M⁺)



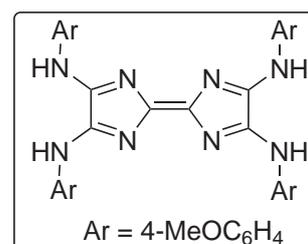
1b Ar=4-MeOC₆H₄

Ausbeute 130 mg (0.21 mmol) (21 %) rotbraunes Pulver

Smp. 250 °C (Zers.)

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.68 (s, 4H), 7.76 (d, 9.1 Hz, 8H), 6.93 (d, 9.0 Hz, 8H), 3.78 (s, 12H)

MS (FAB in dmbs) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 617 (30) (M⁺)

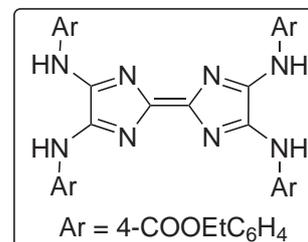


1c Ar=4-EtOOC₆H₄

Ausbeute 157 mg (0.20 mmol) (20%) rotbraunes Pulver

Smp. 210 °C (Lit. 212-214 °C)

MS (FAB in dmbs) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 785 (20) (M⁺)



Tab. 5.2: Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der Amidine **3**

Oxalamidin (Ar=)	Vilsmeier- salz	Stöchio- metrie	Lösungs- mittel	Hitze- zufuhr	Aus- beute
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:1	DMF	schnell	25 %
4-CH ₃ C ₆ H ₄	9	1:1	DMF	schnell	15 %
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	8	1:1	DMF	schnell	21 %
4-EtOOC ₆ H ₄	8	1:1	DMF	schnell	20 %
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:0.4	Toluol	schnell	k. Rkt. ^a
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:1	Methylenchlorid	schnell, 4h	<5 % ^b
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:0.6	Methylenchlorid	schnell, 1h	<5 % ^c
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:1	Acetonitril	schnell, 15min	<5 % ^d
4-CH ₃ C ₆ H ₄	8	1:0.8	DMF	langsam, 72h	5 % ^e

^aweißer Niederschlag, dunkelbraune Lösung

^bzitronengelbe Lösung bei RT, wird grün, türkisgrün

^cgelb-graue Suspension wird beim Erwärmen milchig brombeerrot, langsam dunkler

^dweiße Suspension bei RT, die beim Erwärmen schlagartig tiefblau wird

^ein Siedehitze wird gelb-grüne Lösung zunächst dunkelgrün, dann grau grün-blau

5.2.3.2 Cyclisierungsprodukte der Amidine mit Chloral

Cyclisierung in Eisessig

In 30 ml Eisessig werden 3.7 mmol Bis-(amidin) **3** und 4.7 mmol wasserfreies Chloral unter Rückfluss 30 min erhitzt. Es entsteht ein blassgelber Niederschlag. Die Reaktionsmischung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Toluol/Methanol umkristallisiert.

3-4-Tolyl-5-(4-tolylamino)-2-trichlormethyl-2,3-dihydro-imidazol-4-on **10**

Ausbeute 912 mg (2.3 mmol) (62 %) blassgelber Feststoff

Smp. 223 °C

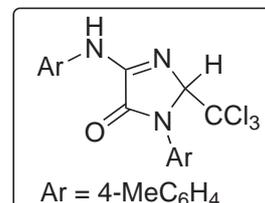
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.00 (s, 1H, NH), 7.91 (d, 2H, 12Hz), 7.39 (d, 2H, 8Hz), 7.29 (d, 2H, 8Hz), 7.16 (d, 2H, 12Hz), 6.74 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.34 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 161.4, 155.8, 137.5, 137.1, 134.2, 132.6, 129.9, 129.6, 126.2, 119.6, 100.8, 87.5, 21.2, 20.9

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 395 (5) (M⁺), 359 (5), 324 (2), 278 (100) (M⁺-CCl₃), 133 (15), 118 (35), 91 (20), 65 (10)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3294 (m), 3141 (w), 2917 (w), 1899 (w), 1794 (w), 1712 (m), 1642 (s), 1609 (m), 1553 (m), 1513 (s), 1399 (m), 1290 (m), 1239 (m), 1167 (w), 1076 (w), 892 (w), 804 (m), 721 (m), 689 (m)

EA von C₁₈H₁₆Cl₃N₃O ($396.7 \frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 55.12, H 4.14, N 10.36, Cl 26.22, *ber.* C 54.50, H 4.07, N 10.59, Cl 26.81



AAV3 zur Cyclisierung in Toluol unter Rückfluß

In 30 ml Toluol werden 3.7 mmol Bis-(amidin) **3** und 4.0 mmol wasserfreies Chloral unter Rückfluß mehrere Stunden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Heptan gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert.

5-(4-tolylamino)-2-trichlormethyl-2,3-dihydro-imidazol-4-on 11a

Ausbeute 658 mg (2.1 mmol) (58 %) weißer Feststoff

Smp. 198 °C

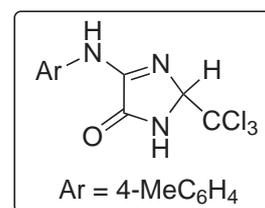
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.61 (s, br, 1H, NH_{Tol}), 9.68 (s, 1H, NH_{Ring}), 7.85 (d, 2H, 8Hz), 7.12 (d, 2H, 8Hz), 5.89 (s, 1H), 2.25 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 164.3, 157.0, 137.3, 132.2, 129.5, 119.4, 101.0, 84.7, 20.9

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 305 (1) (M⁺), 271 (1), 269 (2), 235 (2), 188 (100), 133 (90), 118 (30), 91 (25), 65 (10)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3377 (w), 3164 (w), 3089 (w), 3059 (w), 2901 (w), 1738 (s), 1647 (s), 1611 (m), 1549 (m), 1512 (m), 1411 (m), 1361 (m), 1327 (w), 1290 (m), 1250 (w), 1192 (w), 1180 (w), 1111 (w), 1080 (w), 898 (w), 838 (w), 809 (s), 770 (s), 689 (m)

EA von C₁₁H₁₀Cl₃N₃O (306.6 $\frac{g}{mol}$) in % gef. C 43.56, H 3.60, N 13.67, Cl 34.64, ber. C 43.09, H 3.29, N 13.71, Cl 34.69

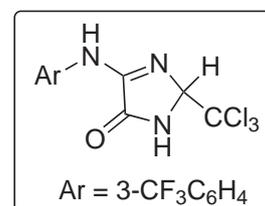
**5-(3-trifluormethylphenylamino)-2-trichlormethyl-2,3-dihydro-imidazol-4-on 11b**

Ausbeute 757 mg (2.1 mmol) (57 %) weißer Feststoff

Smp. 170 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.74 (s, 1H), 10.25 (s, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.17 (d, 8.9Hz, 1H), 7.56 (t, 7.9Hz, 1H), 7.37 (d, 7.8Hz, 1H), 6.00 (s, 1H)

¹³C-NMR (62.9 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 163.4, 156.9, 140.1, 129.8, 129.5 (q, 35 Hz), 124.1 (q, 272 Hz), 122.4, 119.0 (q, 4.3 Hz),



115.1 (4.3 Hz), 100.1, 84.1

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 361 (1) (M^+), 323 (10), 289 (5), 261 (5), 242 (100), 187 (100), 145 (40), 109 (10), 95 (10)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3372 (m), 3172 (w), 3091 (w), 3061 (w), 1735 (m), 1653 (s), 1619 (m), 1598 (m), 1564 (m), 1496 (w), 1359 (w), 1333 (s), 1266 (w), 1235 (w), 1181 (w), 1156 (m), 1127 (s), 1103 (m), 1072 (m), 1004 (w), 925 (w), 873 (s), 842 (w), 812 (m), 771 (m), 694 (s)

EA von $C_{11}H_7Cl_3F_3N_3O$ ($360.6 \frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 36.48, H 1.94, N 11.59, Cl 29.86
ber. C 36.64, H 1.96, N 11.65, Cl 29.50

AAV4 zur Cyclisierung in Toluol bei RT

In 30 ml trockenem Toluol werden 3.7 mmol Bis-(amidin) **3** und 4.0 mmol wasserfreies Chloral mehrere Stunden bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird durch DC-Kontrolle verfolgt (Kieselgel, Toluol). Nach etwa zwei Stunden (noch etwas **3** vorhanden) wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Heptan suspendiert und gerührt. Produkt **11** ist in *n*-Heptan nicht löslich und wird abgesaugt, **12** hingegen kann aus dem Filtrat durch säulenchromatographische Trennung (Kieselgel, Toluol) gewonnen werden.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur ist in kürzeren Zeiten ein größerer Umsatz zu verzeichnen, bei 40 °C entstehen nach 30 min **11** : **12** im Verhältnis 2 : 1.

4-Tolyl-(5-(4-tolylimino)-2-trichloromethyl-2,5-dihydro-1H-imidazol-4-yl)-amin**12a**

Ausbeute 1.1 g (2.77 mmol) (75 %) weißer Feststoff

Smp. 158 °C

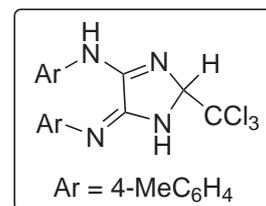
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 9.89 (s, 1H, NH_{Tol}), 7.86 (d, 2H, 8Hz), 7.22 (s, 4H, TolyI), 7.17 (d, 2H, 8Hz), 6.69 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.27 (s, 3H)

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 154.1,

149.0, 141.4, 136.5, 134.8, 132.3, 129.5, 129.1, 123.1, 119.2, 103.8, 98.8, 20.6, 20.4
MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 395 (1) (M⁺), 390 (1), 326 (1), 278 (100), 227 (20), 133 (40), 118 (50), 91 (85), 77 (20), 65 (20)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3386 (w), 3357 (w), 3028 (w), 2923 (w), 2855 (w), 1703 (m), 1645 (s), 1612 (m), 1542 (m), 1505 (m), 1334 (w), 1290 (m), 1242 (w), 1223 (w), 1184 (w), 1133 (w), 1103 (m), 1040 (m), 965 (m), 910 (m), 843 (m), 809 (s), 774 (m), 737 (m)

EA von C₁₈H₁₇Cl₃N₄ (395.7 $\frac{g}{mol}$) in % gef. C 54.85, H 4.47, N 14.01, Cl 26.42, ber. C 54.63, H 4.33, N 14.16, Cl 26.88



3-Trifluormethylphenyl-(5-(3-trifluormethylphenylimino)-2-trichloromethyl-2,5-dihydro-1H-imidazol-4-yl)-amin**12b**

Ausbeute 1.3 g (2.59 mmol) (70 %) weißer Feststoff

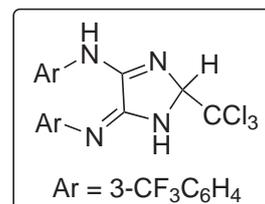
Smp. 106 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- D_6) δ in ppm: 10.60 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.24 (d, 7.5 Hz, 1H), 7.71-7.57 (m, 5H), 7.45 (d, 7.5 Hz, 1H), 6.85 (s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, DMSO- D_6) δ in ppm: 154.2, 150.9, 144.8, 139.7, 130.5, 130.1, 129.9 (q, 31 Hz), 129.6 (q, 31 Hz), 127.1, 126.1 (q, 8.2 Hz), 122.9, 122.1 (q, 3.1 Hz), 121.8 (q, 8.2 Hz), 119.8 (q, 3.8 Hz), 119.3 (q, 3.8 Hz), 115.6 (q, 4.4 Hz), 104.1, 98.1

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 505 (1) (M^+), 467 (1), 386 (80), 317 (5), 281 (20), 253 (10), 219 (10), 187 (60), 172 (100), 145 (70)

EA von $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{N}_4$ ($503.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % gef. C 42.35, H 2.02, N 10.87, Cl 20.90
ber. C 42.92, H 2.20, N 11.12, Cl 21.12



5.2.3.3 Versuche zur thermischen Dimerisierung

In Schmelze

In einem Schlenkgefäß wurden 0.25 mmol **12a** unter Rühren 30 min im Metallbad auf 200 °C erhitzt. Nachdem sich der weiße Feststoff in Schmelze rotbraun gefärbt hatte, wurde die Reaktion abgebrochen, abgekühlt und in wenig Methanol aufgenommen. Das Rohprodukt wurde abgesaugt und nach **AAV1** gereinigt. Ein Vergleich des Produktes erfolgte mittels DC mit vorhandenen Rückstellproben.

Ausbeute 17 mg 0.03 mmol (25 %)

In *o*-Xylol mit 2,4,6-Collidin als Base

Von Verbindung **12a** wurden 0.25 mmol in 0.5 ml trockenem *o*-Xylol gelöst und mit 0.1 ml 2,4,6-Collidin versetzt. Während des Erhitzens auf 185 °C im Metallbad war zunächst eine Gasentwicklung bemerkbar, nach einer Stunde wurde die Mischung bräunlich. Nach dem Abkühlen wurde mit Petrolether gewaschen und mittels DC (Kieselgel, Toluol) mit dem TAF verglichen. Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

In *o*-Dichlorbenzol mit DBU als Base

In trockenem 1 ml *o*-Dichlorbenzol wurden 0.25 mmol **12a** gelöst und mit 0.1 ml DBU versetzt. Es wurde mehrere Stunden im Ölbad unter Rückfluß erhitzt, dabei war ein Farbwechsel der Lösung von farblos nach orange erkennbar. Es wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

5.2.3.4 Abfangversuche der intermediären carbenoiden Zwischenstufe

Abfangversuch mit Palladiumacetat

In einem Schlenkgefäß wurden 0.05 mmol **12a** in 5 ml frisch ketyliertem THF vorgelegt und unter Argon mit 0.025 mmol Palladiumacetat versetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h auf 65 °C erhitzt. Es fiel ein orange-brauner Feststoff aus der hellgelben Lösung aus. Die Reaktion wurde durch DC-Kontrolle verfolgt (Kieselgel,

Toluol). Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

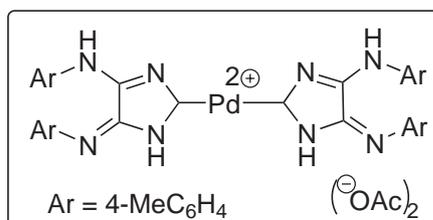
Palladium(II)-komplex 13

Ausbeute 10 mg (0.01 mmol)

(40 %) beiger Feststoff

Smp. 268 °C (Zers.)

MS (FAB in nba) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 663 ($M^+ - 2 OAc^-$) (40), 647 (50)



Abfangreaktion der carbenoiden Zwischenstufe mit Schwefelblüte

In einem kleinen Reaktionsgefäß für die Mikrowelle wurden 0.09 mmol des Imidazolins **12a** in 2 ml frisch ketyliertem THF gelöst und dazu 0.09 mmol Schwefelblüte gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für 4mal 30 s unter Mikrowellenbestrahlung auf max. 65 °C erhitzt. Die Reaktion wurde mittels DC kontrolliert (Kieselgel, Toluol : *n*-Heptan = 2 : 1). Eine Umsetzung wurde festgestellt, jedoch ging diese nicht über das Verhältnis Edukt : Produkt = 1 : 1 hinaus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Toluol : *n*-Heptan = 2 : 1), die erhaltenen Menge an reinem Produkt war allerdings für spektroskopische Untersuchungen zu gering.

5.2.4 Azolide

5.2.4.1 Quartäre Ammoniumsalze

Umsetzung des Imidoylchlorids **2** mit DABCO

In 20 ml Toluol werden 1.6 mmol **2** (Ar=4-MeC₆H₄) und 3.2 mmol DABCO gelöst und mehrere Stunden bei RT gerührt. Durch DC-Kontrolle wird die Reaktion verfolgt (Kieselgel, Toluol). Sobald kein Imidoylchlorid mehr vorhanden ist, wird der entstandene weiße Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Die eingeeengte Mutterlauge wird mit Aceton versetzt und der weiße Niederschlag erneut abgesaugt. Eine Reinigung des restlichen Rohprodukts aus der Mutterlauge erfolgt durch eine Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Toluol : Aceton = 5 : 1).

N¹,N²-Bis-(1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)-N³,N⁴-bis-4-tolyloxalamidiniumchlorid

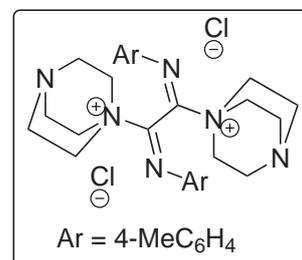
14

Ausbeute 505 mg (0.96 mmol) (59%) weißer Feststoff

Smp. 238 °C (Zers.)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 6.99 (d, 8.1 Hz, 4H), 6.84 (d, 8.3 Hz, 4H), 3.49 (t, 6.9 Hz, 4H), 3.16 (s, br, 4H), 2.60 (t, 6.9 Hz, 4H), 2.43-2.23 (m, br, 12H), 2.28 (s, 6H)

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 528 (5) (M⁺), 492 (1), 410 (3), 380 (3), 291 (10), 264 (40), 147 (70), 118 (80), 91 (100)



5.2.4.2 Bis-(imidoylbenzotriazole)

AAV5 zur Synthese der Bis-(imidoylbenzotriazole)

In 80 ml Dioxan werden 10 mmol Bis-(arylimidoylchlorid) **2a-h**, 30 mmol Triethylamin und 25 mmol 1*H*-Benzotriazol unter Rückfluß mehrere Stunden erhitzt. Die Reaktion wird per DC-Kontrolle verfolgt (Kieselgel, Toluol). Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der entstandene Niederschlag abgetrennt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Durch anschließende Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol-Methylenchlorid erhält man die Bis-(arylimidoylbenzotriazole) **15a-h** analytisch rein in Ausbeuten zwischen 75 und 95 %.

Bis-(4-tolylimidoyl-1-benzotriazolid) **15a**

Ausbeute 4.5 g (9.5 mmol) (95 %) blassgelber Feststoff

Smp. 215 °C

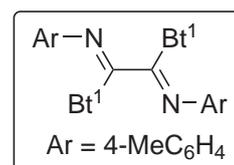
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 8.38 (d, 8.3 Hz, 2H), 8.05 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.59 (t, 7.7 Hz, 2H), 7.46 (t, 7.4 Hz, 2H), 6.87 (d, 8.3 Hz, 4H), 6.43 (d, 8.3 Hz, 4H), 2.21 (s, 6H)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 146.3, 142.7, 135.7, 130.9, 129.9, 129.5, 126.2, 120.3, 120.1, 119.8, 115.1, 21.0

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 470 (7) (M⁺), 413 (100), 399 (7), 324 (70), 308 (10), 268 (80), 235 (20), 207 (95), 192 (65), 180 (30), 134 (10), 117 (25), 107 (35), 91 (100), 65 (30)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3029 (w), 2918 (w), 1645 (m), 1606 (m), 1505 (m), 1487 (m), 1447 (m), 1412 (m), 1397 (m), 1288 (m), 1062 (m), 1016 (s), 744 (s)

EA von C₂₈H₂₂N₈ (470.53 $\frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 71.27, H 5.00, N 23.75, *ber.* C 71.47, H 4.71, N 23.81

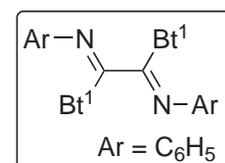


Bis-(phenylimidoyl-1-benzotriazolid) **15b**

Ausbeute 3.9 g (8.8 mmol) (88 %) blassgelber Feststoff

Smp. 187 °C (87 °C [50])

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 8.46 (d, 8.2 Hz, 2H), 8.15 (d, 8.4 Hz, 2H), 7.68 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.55 (t,



7.5 Hz, 2H), 7.17-7.11 (m, 6H), 6.62-6.55 (m, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 146.1, 144.9, 142.5, 130.6, 129.6, 128.6, 125.9, 125.6, 119.9, 119.8, 114.6

MS (DCI mit H_2O) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 443 (100) ($\text{M}^+ + \text{H}^+$), 415 (10), 388 (35), 385 (45), 324 (100), 312 (28), 296 (23), 284 (10), 241 (58), 221 (80), 193 (35), 166 (10), 120 (10), 96 (35), 90 (20), 78 (30)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3303 (w), 3110 (w), 3060 (w), 3033 (w), 1650 (m), 1593 (m), 1487 (m), 1448 (m), 1417 (m), 1397 (m), 1289 (m), 1063 (m), 1020 (m), 1001 (m), 944 (m), 745 (s), 691 (s)

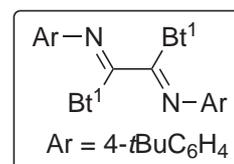
EA von $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_8$ ($442.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 70.21, H 4.05, N 24.95, *ber.* C 70.58, H 4.10, N 25.32

Bis-(4-tbutylphenylimidoyl-1-benzotriazolid) 15c

Ausbeute 5 g (9 mmol) (90 %) blassgelber Feststoff

Smp. 209 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 8.45 (d, 8.3 Hz, 2H), 8.13 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.67 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.54 (t, 7.2 Hz, 2H), 7.13 (d, 8.5 Hz, 4H), 6.51 (d, 8.5 Hz, 4H), 1.29 (s, 18H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 149.2, 146.2, 142.5, 142.3, 131.0, 129.7, 126.1, 125.7, 120.1, 119.9, 115.0, 34.4, 31.3

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 554 (1) (M^+), 525 (0.5), 497 (60), 193 (70), 144 (80), 116 (90), 57 (100)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3034 (w), 2962 (w), 2907 (w), 2867 (w), 1654 (m), 1605 (w), 1409 (m), 1450 (m), 1393 (m), 1290 (m), 1070 (m), 1017 (s), 947 (m), 893 (m), 766 (m), 782 (m), 746 (s)

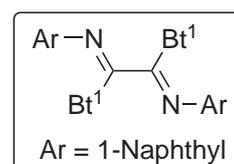
EA von $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_8$ ($554.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 73.97, H 6.47, N 20.05, *ber.* C 73.62, H 6.18, N 20.20

Bis-(1-naphthylimidoyl-1-benzotriazolid) 15d

Ausbeute 4.6 g (8.6 mmol) (86 %) gelber Feststoff

Smp. 276 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 8.57 (d, 8.2 Hz,



2H), 8.21 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.77-7.56 (m, 4H), 7.37-7.25 (m, 4H), 7.08-7.02 (m, 4H), 6.85-6.81 (m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 146.1, 142.5, 141.6, 133.0, 130.8, 129.8, 128.6, 126.7, 126.2, 126.0, 125.5, 124.8, 124.6, 121.7, 119.8, 114.7, 112.6

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 542 (0.3) (M^+), 519 (0.2), 485 (20), 396 (10), 344 (10), 243 (60), 216 (75), 153 (100), 127 (60)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3326 (w), 3053 (w), 1666 (m), 1594 (w), 1515 (w), 1488 (m), 1449 (m), 1380 (m), 1291 (m), 1269 (m), 1099 (m), 1060 (m), 1032 (m), 1010 (m), 944 (m), 805 (m), 766 (s), 749 (s)

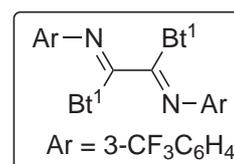
EA von $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_8$ ($542.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 75.39, H 4.14, N 19.10, *ber.* C 75.26, H 4.09, N 20.65

Bis-(3-trifluormethylphenylimidoyl-1-benzotriazolid) 15e

Ausbeute 4.7 g (8.1 mmol) (81 %) blassgelber Feststoff

Smp. 145 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 8.40 (d, 8.2 Hz, 2H), 8.18 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.71 (t, 7.7 Hz, 2H), 7.59 (t, 7.7 Hz, 2H), 7.41 (d, 7.9 Hz, 2H), 7.30 (t, 7.8 Hz, 2H), 6.83 (d, 7.9 Hz, 2H), 6.74 (s, 2H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 146.5, 145.4, 143.8, 131.8 (q, $J_{\text{CF}} = 33$ Hz), 130.7, 130.5, 129.9, 126.8, 123.4 (q, $J_{\text{CF}}\text{CF}=273$ Hz), 122.9, 120.5, 117.9 (q, $J_{\text{CF}}=2$ Hz), 114.8

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 578 (0.3) (M^+), 521 (25), 261 (50), 145 (70), 90 (100)

IR (ATR) in cm^{-1} : 1661 (m), 1606 (w), 1488 (m), 1493 (w), 1411 (m), 1326 (s), 1288 (m), 1165 (m), 1120 (s), 1066 (s), 1016 (s), 948 (m), 879 (m), 748 (m)

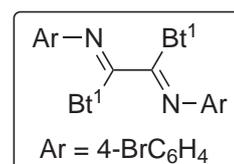
EA von $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_8$ ($578.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 57.90, H 2.75, N 19.08, *ber.* C 58.14, H 2.79, N 19.37

Bis-(4-bromphenylimidoyl-1-benzotriazolid) 15f

Ausbeute 4.6 g (7.7 mmol) (77 %) gelber Feststoff

Smp. 230 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 8.33 (d, 8.3 Hz, 2H), 8.07 (d, 8.2 Hz, 2H), 7.62 (t, 7.7 Hz, 2H), 7.49 (t, 7.7 Hz,



2H), 7.22 (d, 8.7 Hz, 4H), 6.41 (d, 8.7 Hz, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 146.3, 144.1, 143.1, 132.1, 130.7, 130.3, 126.6, 122.0, 120.3, 119.6, 114.9

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 600 (1) (M^+), 543 (10), 454 (3), 389 (10), 273 (35), 192 (100), 157 (40), 90 (80)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3067 (w), 1650 (m), 1605, 1594 (w), 1480, 1449, 1413, 1393, 1290 (m), 1235, 1167 (w), 1057 (m), 1004 (s), 948 (m), 819 (m), 746 (s)

EA von $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_8$ ($600.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 52.25, H 2.81, N 18.39, Br 26.18, *ber.* C 52.02, H 2.69, N 18.67, Br 26.62

N^1 -(*o*-bromphenyl)- N^2 -(*p*-tolyl)-oxaldiimidoyl dibenzotriazolid 15g

Ausgehend von Oxalsäuremonoethylesterchlorid, welches unter Verwendung der Hilfsbase TEA bei 0°C mit *o*-Bromanilin in Toluol umgesetzt wird, erhält man Ethyl(*o*-bromphenylamino)oxoacetat **A**. Dieses wird mit *p*-Toluidin in Xylol mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. So erhält man nach dem Waschen mit viel Wasser und Methanol das analysenreine N^1 -(*o*-Bromphenyl)- N^2 -*p*-Tolyloxalamid **B**. Letzteres wird nach der üblichen Vorschrift [8] für Bis-Imidoylchloride der Oxalsäure in Toluol mit Phosphorpentachlorid chloriert und man erhält nach der Umkristallisation aus *n*-Heptan das analysenreine N^1 -(*o*-Bromphenyl)- N^2 -*p*-tolyl-oxaldiimidoyldichlorid **C**.

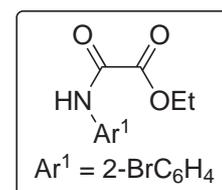
Ethyl(*o*-bromphenylamino)oxoacetat A

Ausbeute 40 g (147 mmol) (92 %) farbloses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-D_6) δ in ppm: 10.23 (s, 1H), 7.77-7.68 (m, 2H), 7.45-7.39 (m, 1H), 7.23-7.19 (m, 1H), 4.30 (q, 7.1 Hz, 2H), 1.31 (t, 7.1 Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, DMSO-D_6) δ in ppm: 160.2, 155.3, 134.7, 132.7, 129.1, 128.3, 125.7, 117.7, 62.6, 13.7

EA von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$ ($272.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 44.23, H 3.49, N 5.08, Br 29.47, *ber.* C 44.14, H 3.70, N 5.15, Br 29.37



N¹-(o-Bromphenyl)-N²-p-tolyloxalamid B

Ausbeute 35 g (105 mmol) (71 %) weißes Pulver

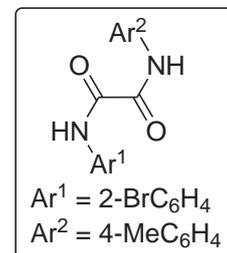
Smp. 160 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.71 (br, s, 1H), 10.31 (br, s, 1H), 7.99 (d, 10 Hz, 1H), 7.76-7.70 (m, 3H), 7.46 (t, 7.5 Hz, 1H), 7.22-7.15 (m, 3H), 2.27 (s, 3H)

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 158.4, 158.1, 157.8, 135.1, 133.9, 132.7, 129.1, 128.5, 127.3, 124.0, 120.5, 120.3, 116.4, 20.5

IR (ATR) in cm⁻¹: 3282 (m), 3033 (w), 2917 (w), 2855 (w), 1664 (s), 1582 (m), 1509 (s), 1435 (s), 1314 (m), 1290 (m), 1238 (m), 1161 (m), 1119 (m), 1043 (m), 1027 (m), 935 (m), 874 (m), 809 (m), 740 (s)

EA von C₁₅H₁₃BrN₂O₂ (333.2 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 54.65, H 4.05, N 8.30, Br 23.48
ber. C 54.07, H 3.93, N 8.41, Br 23.98

**N¹-(o-Bromphenyl)-N²-p-tolyl-oxaldiimidoyldichlorid C**

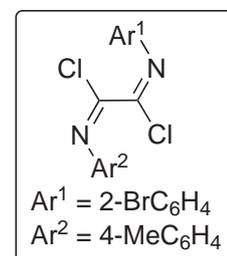
Ausbeute 8.5 g (23 mmol) (85 %) gelbe Nadeln

Smp. 63 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 7.56-6.91 (m, 8H), 2.31 (s, 3H)

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 145.4, 142.7, 137.5, 133.1, 129.6, 128.7, 127.9, 127.2, 122.4, 120.1, 114.1, 21.2

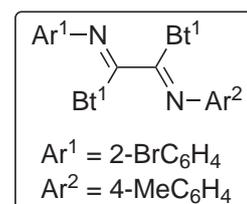
EA von C₁₅H₁₁BrCl₂N₂ (370.1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 48.94, H 3.45, N 7.16
ber. C 48.68, H 3.00, N 7.57

**N¹-(o-bromphenyl)-N²-(p-tolyl)-oxaldiimidoyl dibenzotriazolid 15g**

Ausbeute 4.4 g (8.2 mmol) (82 %) blassgelber Feststoff

Smp. 232 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 8.55 (d, 8.3 Hz, 1H), 8.41 (d, 8.3 Hz, 1H), 8.32 (d, 8.3 Hz, 2H), 7.86 (q, 7.5 Hz, 2H), 7.70 (t, 7.5 Hz, 2H), 7.59 (d, 7.8 Hz, 1H), 7.23



(t, 7.5 Hz, 1H), 7.14 (t, 7.5 Hz, 1H), 6.99 (d, 8.1 Hz, 2H),

6.80 (d, 7.5 Hz, 1H), 6.33 (d, 8.2 Hz, 2H), 2.22 (s, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 145.63, 145.59, 142.8, 142.5, 142.1, 141.8, 141.7, 141.5, 136.1, 135.9, 133.0, 131.2, 131.1, 131.0, 130.0, 129.6, 128.6, 128.4, 127.2, 127.0, 120.4, 120.0, 119.2, 118.5, 114.3, 114.2, 20.5

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 535 (0.1) (M^+), 507 (0.1), 479 (5), 413 (20), 399 (80), 308 (45), 207 (60), 192 (100)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3058 (w), 2920 (w), 1650 (m), 1605 (w), 1593 (w), 1505 (w), 1486 (m), 1447 (m), 1416 (m), 1397 (m), 1319 (m), 1304 (m), 1289 (m), 1071 (m), 1020 (m), 1001 (m), 944 (m), 890 (m), 820 (m), 744 (s)

EA von $\text{C}_{27}\text{H}_{19}\text{BrN}_8$ ($535.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 61.12, H 3.83, N 20.98, *ber.* C 60.57, H 3.58, N 20.93

Bis-(2,4,6-trimethylphenylimidoyl-2-benzotriazolid) 15h

Ausbeute 2.4 g (4.6 mmol) (46%) gelber Feststoff, nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, CHCl_3)

Smp. 228 °C

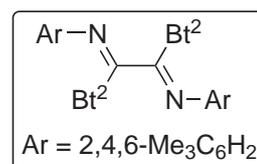
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 8.08 (d, 7.5 Hz, 4H), 7.54-7.44 (m, 4H), 6.67 (s, 4H), 2.27 (s, 6H), 1.72 (s, br, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 145.9, 140.2, 134.6, 131.3, 129.6, 129.0, 128.7, 125.8, 120.1, 114.5, 20.6, 18.0

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 526 (0.1) (M^+), 455 (10), 380 (20), 235 (40), 220 (100), 130 (35)

IR (ATR) in cm^{-1} : 2960 (w), 2920 (w), 2855 (w), 1669 (m), 1605 (w), 1594 (w), 1524 (w), 1487 (m), 1447 (m), 1396 (m), 1377 (m), 1323 (m), 1305 (m), 1288 (m), 1059 (s), 1005 (m), 939 (s), 886 (m), 843 (m), 792 (m), 767 (m), 743 (s)

EA von $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_8$ ($526.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 72.30, H 5.70, N 21.00, *ber.* C 72.98, H 5.74, N 21.28



5.2.5 Indigodianile

AAV6 zur Synthese der Indigodianile

A)

In 20ml frisch ketyliertem, entgastem THF werden 0.5 mmol Bis-(arylimidoylbenzotriazolid) **15a-d** gelöst und bei -78 °C tropfenweise 1 mmol *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben. Dabei wird die Lösung sofort intensiv rot-violett. Nach dem Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird an Luft filtriert. Das blau-grüne Filtrat wird sofort eingeeengt und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Toluol) aufgearbeitet. Die Ausbeuten liegen zwischen 10 und 20 %.

B)

Zu einer entgasten Lösung von 0.5 mmol Bis-(arylimidoylbenzotriazolid) **15a-d** in 20 ml THF werden 10 mmol Lithiumgranulat gegeben und unter Argon ca. 30min mit Ultraschall behandelt. Die Reaktion wird durch DC-Kontrolle verfolgt und solange geführt bis kein bzw. kaum Benzotriazolid vorhanden ist. Nachdem tropfenweise etwas Methanol zugegeben wurde, wird an Luft filtriert. Das grün-blaue Filtrat wird sofort eingeeengt und säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Toluol) aufgearbeitet. Die Ausbeuten dieser Variante liegen zwischen 30 und 45 % wie im Folgenden angegeben.

5,5'-Dimethyl-3,3'-bis-[*p*-tolylimino]-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']biindolylden **16a**

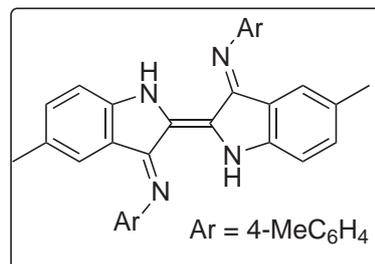
Ausbeute 94 mg (0.20 mmol) (40 %) dunkelblauer Feststoff

Smp. 298 °C

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ in ppm: 9.73 (br, s, 2H), 7.15 (d, 8.0 Hz, 4H), 7.09 (d, 8.0 Hz, 2H), 7.02-6.98 (m, 6H), 6.75 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.10 (s, 6H)

¹³C-NMR (63 MHz, CD₂Cl₂) δ in ppm: 146.7, 142.6, 132.3, 130.0, 129.2, 128.3, 123.1, 118.1, 117.7, 113.8, 19.6, 19.3

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 468 (100) (M⁺), 377 (40), 362 (80), 348 (15), 234



(20), 91 (30), 65 (20)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3374 (m), 3052 (m), 3021 (m), 2915 (m), 2856 (m), 1615 (m), 1555 (s), 1501 (m), 1480 (s), 1436 (m), 1412 (s), 1362 (w), 1294 (s), 1227 (m), 1193 (s), 1166 (m), 1126 (s), 1102 (m), 1076 (m), 1017 (m), 864 (w), 834 (m), 794 (m), 753 (m), 720 (m), 665 (m)

UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} in nm ($\log\epsilon$) 289 (4.4), 353 (4.0), 624 (4.0), 673 (4.0), 745 (3.8)

EA von $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4$ ($468.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 81.81, H 5.84, N 11.71, *ber.* C 82.02, H 6.02, N 11.96

3,3'-Bis-[phenylimino]-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']biindolylden 16b

Ausbeute 93 mg (0.22 mmol) (45 %) blau-violette

Kristalle

Smp. 284 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- D_8) δ in ppm: 10.2 (s, br), 7.43-6.61 (m, 18H)

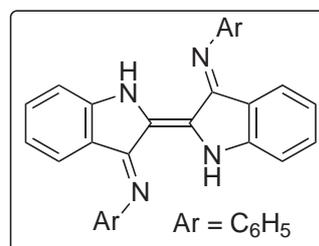
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, THF- D_8) δ in ppm: 148.2, 146.0, 128.5, 127.1, 122.6, 121.6, 118.5, 117.2, 116.8, 113.2, 112.5

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 412 (100) (M^+), 335 (40), 320 (70), 218 (20), 206 (30), 178 (30), 77 (70)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3303 (w), 3060 (w), 2957 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1665 (m), 1595 (m), 1565 (m), 1517 (m), 1493 (m), 1453 (m), 1441 (s), 1415 (m), 1315 (m), 1260 (w), 1201 (m), 1106 (m), 1020 (m), 901 (w), 868 (w), 801 (w), 745 (s), 685 (s)

UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} in nm ($\log\epsilon$) 285 (4.4), 342 (4.0), 361 (4.0), 596 (4.1), 657 (3.9), 730 (2.4)

EA von $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4$ ($412.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 81.16, H 4.45, N 13.23, *ber.* C 81.53, H 4.89, N 13.58



5,5'-Di-tert-butyl-3,3'-bis-[p-tert-butyl-phenylimino]-1,3,1',3'-tetrahydro-- [2,2']biindolylden

16c

Ausbeute 110 mg (0.20 mmol) (35 %) dunkelblauer Feststoff

Smp. 305 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 7.46 (d, 8 Hz, 4H), 7.33-7.13 (m, 10H), 6.83 (s, 2H), 1.40 (s, 18H), 1.13 (s, 18H)

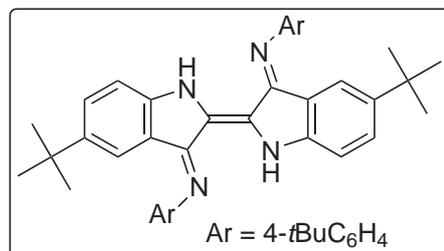
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 147.6, 146.8, 144.8, 143.1, 128.7, 127.9, 125.6, 121.3, 119.4, 118.3, 113.9, 34.1, 34.05, 31.2, 30.9

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 636 (25) (M⁺), 318 (M⁺/2) (100), 303 (50), 134 (25), 57 (25)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3367 (w), 3038 (w), 2952 (m), 2902 (m), 2867 (m), 1615 (m), 1569 (m), 1549 (s), 1477 (m), 1443 (m), 1409 (s), 1361 (m), 1302 (m), 1263 (m), 1204 (s), 1133 (s), 1113 (s), 1013 (m), 922 (w), 903 (w), 845 (m), 827 (m), 771 (m), 710 (w), 662 (w)

UV/VIS (CHCl₃) λ_{max} in nm (log ϵ) 292 (4.3), 353 (3.9), 604 (4.0), 670 (3.9), 740 (2.8)

EA von C₄₄H₅₂N₄ ($636.9 \frac{g}{mol}$) in % gef. C 82.59, H 8.11, N 8.45, ber. C 82.97, H 8.23, N 8.80



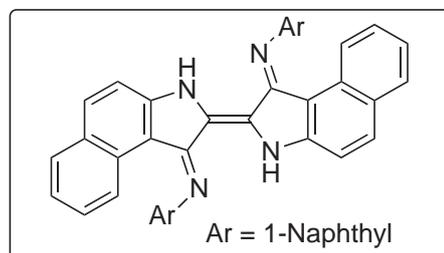
3,3'-Bis-[naphthalen-1-ylimino]-1,3,1',3'-tetrahydro [2,2']bi[benz[g]indolylden] 16d

Ausbeute 92 mg (0.15 mmol) (31 %) dunkelvioletter Feststoff

Smp. 258 °C (Zers.)

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 10.5 (s, 2H), 7.61-7.43 (m, 14H), 7.26-7.14 (m, 12H)

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 612 (100) (M⁺), 485 (10), 470 (20), 396 (15), 306 (10), 143 (20), 28 (100)



IR (ATR) in cm^{-1} : 3347 (w), 3049 (w), 1658 (w), 1627 (w), 1611 (m), 1598 (m), 1563 (s), 1516 (m), 1491 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1260 (m), 1207 (m), 1142 (w), 1079 (w), 1065 (m), 921 (m), 893 (m), 835 (m), 808 (m), 785 (m), 769 (m), 749 (s)

UV/VIS (DMF) λ_{max} in nm ($\log\epsilon$) 285 (4.6), 336 (4.1), 514 (3.8)

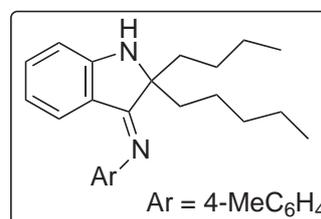
EA von $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4$ ($636.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 85.95, H 4.25, N 8.90, *ber.* C 86.25, H 4.61, N 9.14

[2,2-Dibutyl-1,2-dihydro-indol-(3)-yliden]-4 tolylamin **18 (AAV6 A)**

Ausbeute 140 mg (0.21 mmol) (42 %) gelber Feststoff

Smp. 145 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 7.13 (m, 3H), 6.76 (d, 7.6 Hz, 2H), 6.71-6.69 (m, 1H), 6.40-6.31 (m, 2H), 4.2 (br, s, 1H), 2.40 (s, 3H), 1.84 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.24 (m, 8H), 0.86 (m, 6H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 172.1, 156.2, 148.9, 132.4, 131.4, 128.9, 128.0, 118.8, 117.8, 116.1, 109.9, 67.8, 39.3, 24.4, 22.1, 20.4, 13.1

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 334 (5) (M^+), 291, 278 (100), 235 (50), 219 (25), 186 (15), 91 (30), 41 (40)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3253 (w), 3022 (w), 2956 (m), 2925 (m), 2858 (m), 1638 (m), 1611 (s), 1575 (w), 1503 (w), 1489 (m), 1468 (m), 1377 (w), 1317 (m), 1291 (m), 1258 (m), 1224 (m), 1140 (m), 1100 (m), 1021 (m), 962, 845 (w), 823 (m), 743 (s), 698 (m)

UV/VIS (CHCl_3) λ_{max} in nm ($\log\epsilon$) 263 (3.9), 379 (3.7)

EA von $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ ($334.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 82.22, H 8.72, N 8.09, *ber.* C 82.59, H 9.04, N 8.37

5.2.6 Durchführung der ESR-Messungen

Umsetzung nach A mit *n*-BuLi

In einem ESR-Röhrchen mit seitlichem Hahnschliff und NS14,5-Stopfen werden 0.011 mmol Benzotriazolid gefüllt und das Röhrchen mehrmals sekuriert. Nach dem Austausch des Stopfens gegen ein Septum wird über eine Spritze ca. 1 ml frisch ketyliertes THF zugegeben. Mittels einer Isopropanol / Trockeneis Mischung wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt und wiederum über eine Spritze 0.022 mmol einer 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in *n*-Hexan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird möglichst schnell vermessen und bis zur Messung bei -78 °C gehalten.

Umsetzung nach B mit Lithiumgranulat

In einem Schlenkgefäß mit NS29-Kappe werden in einem verschließbaren ESR-Röhrchen 0.011 mmol Benzotriazolid gefüllt und sekuriert. Frisch ketyliertes THF wird zugegeben und es erfolgt dann unter Argon die schnelle Zugabe von 0.8 mmol Lithiumgranulat, das zuvor mit dem Spatel zerkleinert wird. Die Reaktion startet erst unter Ultraschalleinwirkung und kann sofort und zu jeder Zeit vermessen werden.

Tab. 5.3: Beobachtete Zahl der Linien bei den durchgeführten ESR-Messungen sofort nach dem Start der Reaktion mit den Benzotriazoliden **15**

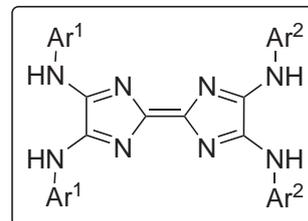
Variante	15a	15g	15b	15h	15d
A	3	3	- ^a	-	-
B	10	10	10	10	10

^anicht durchgeführt

Die Spektren sind im Anhang abgebildet (S.XIf.).

5.2.7 Carben-Cross-Over zweier Imidoylchloride

Nach **AAV1** werden jeweils 20 mmol der zwei Imidoylchloride, 40 mmol Formamidiniumacetat und 120-240 mmol TEA in Acetonitril unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt analog. Man erhält die Tetraazafulvalene im Verhältnis 1 : 2 : 1 (symmetrisch Ar^1 : unsymmetrisch : symmetrisch Ar^2). Durch unterschiedliche Löslichkeiten kann man das schwerer lösliche TAF ganz gut abtrennen. Die Trennung des besser löslichen vom unsymmetrischen jedoch erweist sich als schwierig und ist nur mittels präparativer DC zu erreichen.



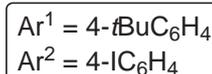
1B a $\text{Ar}^1=4\text{-tBuC}_6\text{H}_4$ $\text{Ar}^2=4\text{-IC}_6\text{H}_4$

Ausbeute 16.0 g Gemisch

Smp. 181 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- D_8) δ in ppm: 7.66 (d, 4H), 7.56 (d, 4H), 7.42 (d, 4H), 7.33 (d, 4H), 1.29 (s, 18H)

MS (FAB in dm ba) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 861 (20) (M^+)



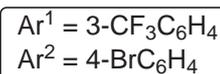
1B b $\text{Ar}^1=3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{Ar}^2=4\text{-BrC}_6\text{H}_4$

Ausbeute 13.6 g Gemisch

Smp. 122 °C

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, THF- D_8) δ in ppm: 7.55-7.29 (m, 4H), 7.13 (d, 4H), 7.08 (d, 4H), 1.25 (s, 18H)

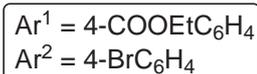
MS (FAB in n ba) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 790 (40) (M^+)



1B c $\text{Ar}^1=4\text{-EtOOC C}_6\text{H}_4$ $\text{Ar}^2=4\text{-IC}_6\text{H}_4$

Ausbeute 10.3 g Gemisch

MS (DEI) in $\frac{\text{m}}{\text{z}}$ (Intensität): 999 (30) (M_{Iod}^+), 892 (30) ($\text{M}_{\text{unsymm}}^+$), 784 (40) ($\text{M}_{\text{EtOOC}}^+$)



5.2.8 Versuche zur Monofunktionalisierung durch die Sonogashira-Methode

Cyclisierung von **1** (Ar=4-BrC₆H₄) mit Triethylorthoformiat

In 10 ml Xylol werden 0.99 mmol Tetraazafulvalen in der Hitze gelöst, man gibt 20 ml Triethylorthoformiat zu und erhitzt unter Rückfluß mehrere Stunden zum Sieden unter einem leichten Argonstrom (T-Stück mit Blasenähler). Den Reaktionsverlauf verfolgt man mittels DC (Aluminiumoxid, Toluol : Aceton = 2 : 1). Sobald kein Ausgangsstoff mehr vorhanden ist, lässt man abkühlen und engt im Vakuum ein. Den Rückstand arbeitet man säulenchromatographisch auf (Aluminiumoxid, Toluol : Petrolether = 1 : 2, grad.).

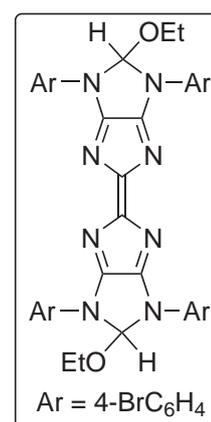
Aminalesterderivat **20**

Ausbeute 230 mg (0.25 mmol) (25 %) oranger Feststoff
(*syn/anti*-Isomere)

Smp. 168 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 7.88 (dd, 11.5 Hz, 2.5 Hz, 8H), 7.53 (dd, 9 Hz, 4.1 Hz, 8H), 7.36 (d, 8.8 Hz, 2H), 3.33 (d, 7.0 Hz, 1H), 3.22 (d, 7.1 Hz, 1H), 1.05-0.93 (m, 6H)

MS (FAB in nba) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 924 (M⁺)



Sonogashira-Reaktion am cyclisiertem TAF **20**

In einem Schlenkgefäß werden 0.25 mmol Aminalester **20**, 0.05 mmol Bis(triphenylphosphin)-palladiumdichlorid (5 mol%), 0.1 mmol Kupfer(I)-iodid (10 mol%), 1.4 mmol TEA und 1.5 mmol TIPS-Acetylen in ketyliertem THF gelöst und 48 h unter Argon auf 60 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Die Reaktionskontrolle erfolgt per DC (Aluminiumoxid, Toluol : Aceton = 10 : 1). Man engt das Reaktionsgemisch zur Trockne ein und arbeitet säulenchromatographisch auf (Aluminiumoxid, Toluol : *n*-Heptan = 3 : 1).

Es wurden ebenfalls Umsetzungen mit nur 1 Äquivalent TIPS-Acetylen (0.25 mmol

Aminalester **20**, 0.3 mmol TIPS-Acetylen) gemacht. Es wurde jedoch schon zu Beginn der Reaktion immer neben Ausgangsstoff und dem einfach umgesetzten weitere Produkte mittels DC detektiert. Eine Verlängerung der Reaktionszeit und gleichzeitige Herabsetzung der Reaktionstemperatur brachte keine Verbesserung der Situation. Eine Auftrennung des Reaktionsgemisches erwies sich als schwierig (Aluminiumoxid, Toluol: *n*-Heptan, Grad.).

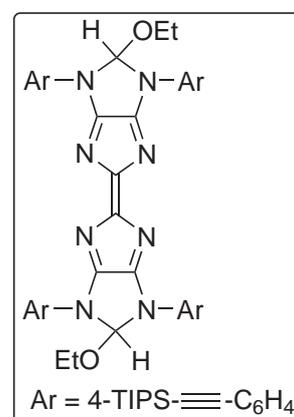
2,3,6,7-Tetrakis-4-TIPS-acetylenarylamino-1,4,5,8-tetraazafulvalen **21**

Ausbeute 250 mg (0.19 mmol) (76 %)

Smp. 189 °C

¹H-NMR (250 MHz, THF-D₈) δ in ppm: 8.02 (d, 8.8 Hz, 8H), 7.71 (s, 6.2 Hz, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.51 (d, 8.8 Hz, 8H), 3.27 (t, 7.2 Hz, 4H), 1.08 (s, 72H), 1.00 (s, 12H), 1.00-0.91 (m, 6H)

MS (Micro-ESI in Nitroethan) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 1331 (50) (M⁺), 1302 (100), 1270 (10), 1121 (10)



5.2.9 Synthese der (mono-)funktionellen Ketone

5.2.9.1 2-Bromfluoren-9-on 24

Oxidation von 2-Bromfluoren [77]

20 mmol 2-Bromfluoren und 41 mmol Natriumdichromat werden in 100 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß gekocht. Den Fortgang der Reaktion verfolgt man dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Toluol). Nach Beendigung der Reaktion wird das Rohprodukt mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.

Ausbeute 4.5 g (17.4 mmol) (87%) gelbe Nadeln

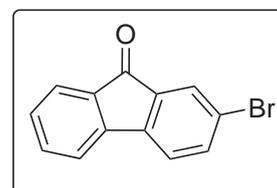
Smp. 149 °C (Lit. 149-150 °C)

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 7.76-7.61 (m, 5H), 7.56 (d, 7.5 Hz, 1H), 7.37 (t, 7.25 Hz, 1H)

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 191.6, 143.0, 142.7, 137.4, 135.5, 135.0, 132.8, 129.7, 126.7, 124.1, 123.1, 122.2, 121.4

IR (ATR) in cm⁻¹: 3019 (w), 1776 (w), 1716 (s), 1593 (m), 1441 (m), 1409 (m), 1358 (w), 1292 (m), 1255 (m), 1186 (m), 1149 (m), 1107 (m), 1084 (w), 1050 (w), 1022 (w), 957 (w), 934 (w), 887 (w), 833 (w), 819 (w), 786 (w), 758 (m), 734 (s), 657 (m)

EA von C₁₃H₇BrO (259.1 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 59.89, H 2.70, Br 31.14, *ber.* C 60.26, H 2.72, Br 30.84



5.2.9.2 2,7-Diodfluoren-9-on 25

Iodierung von Fluoren-9-on [78]

Zu einer gut gerührten Mischung aus 15 ml Eisessig und 15 ml Acetanhydrid werden 16 mmol Iodoso-benzoldiacetat gegeben, bei Zugabe von 14 mmol Iod verfärbt sich die Lösung sofort dunkelviolet. Nach der Zugabe von 14 mmol Fluoren-9-on wird die Lösung mit 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dabei

fällt ein gelber Niederschlag an. Es wird eine weitere Stunde bei RT gerührt und der Reaktionsfortschritt dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, Chloroform : *n*-Heptan = 2 : 1). Die Zersetzung überschüssigen Iods erfolgt durch Zugabe einer 1 M Natriumdithionit-Lösung. Zur Lösung gibt man weiterhin Wasser und saugt den Niederschlag ab, den man wiederum mit reichlich Wasser wäscht. Das getrocknete Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert (ca. 500 ml nötig) und anschließend getrocknet.

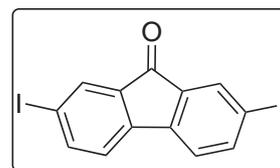
Ausbeute 4.0 g (9.3 mmol) (64 %) orange-gelbe Nadeln

Smp. 208-210 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 7.94 (d, 1.5 Hz, 2H), 7.82 (dd, 7.8 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.25 (d, 7.3 Hz, 2H)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 191.8, 144.3, 143.8, 135.7, 134.4, 122.9, 95.4

EA von C₁₃H₆I₂O (432.0 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 36.08, H 1.45, I 58.50 *ber.* C 36.14, H 1.40, I 58.75



5.2.9.3 4-Brombenzophenon 30

Friedel-Crafts-Acylierung von Brombenzol [83]

In einem Dreihalskolben werden 110 mmol Aluminiumchlorid eingewogen und unter Rühren mit 40 ml 1,2-Dichlorethan vermischt. Zu der Suspension werden bei 0-5 °C innerhalb von 15 min tropfenweise 40 mmol (Trichlormethyl)-benzol gegeben. Dabei verfärbt sich die Suspension tief-orange. Nachdem weitere 25 min gerührt wird, werden tropfenweise 36 mmol Brombenzol innerhalb von 15 min zugegeben, wobei eine tiefrote Suspension entsteht. Anschließend wird das Eisbad entfernt und weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Kontrolle des Umsatzes erfolgt mittels DC (Kieselgel, *n*-Hexan : Essigester = 8 : 2). Das Produkt wird auf Eis hydrolysiert. Die organische Phase wird solange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser klar bleibt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Lösung vollständig eingeeengt und mit ca. 15 ml Methanol überschichtet. Zur Kristallisation wird das Gemisch in einem Gefäß offen in den Kühlschrank gestellt. Die Reinigung

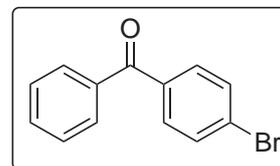
erfolgt durch Umkristallisation aus *n*-Hexan.

Ausbeute 5.9 g (23 mmol) (58 %) beiges Pulver

Smp. 77 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 7.76 (d, 6.8 Hz, 2H), 7.69-7.43 (m, 7H)

MS (EI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 261 (35) (M⁺), 183 (40), 156 (15), 105 (100), 77 (55)



5.2.9.4 4,5-Diazafluoren-9-on 33

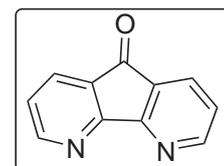
Oxidation von 9,10-Phenanthrolin [84]

In einem Dreihalskolben wird eine Lösung aus 30 mmol 9,10-Phenanthrolin-Monohydrat und 98 mmol Kaliumhydroxid in 400 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wird eine heiße Lösung von 87 mmol Kaliumpermanganat in 200 ml Wasser innerhalb von 3 h zugetropft und anschließend 10 min weiter zum Sieden erhitzt. Nach dem Heißfiltrieren lässt man das orange Filtrat abkühlen und extrahiert dreimal mit je 150 ml Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt kristallisiert man aus Aceton um.

Ausbeute 3 g (16 mmol) (53 %) gelbe Nadeln

Smp. 215 °C

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 8.73 (dd, 5.0 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.93 (dd, 7.5 Hz, 1.6 Hz, 2H), 7.26 (dd, 7.5 Hz, 5.0 Hz, 2H)



¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 189.6, 163.4, 155.2, 131.5, 129.3, 124.8

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 182 (100) (M⁺), 154 (40), 127 (30), 50 (15), 28 (15)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3034 (w), 1715 (s), 1587 (m), 1557 (s), 1461 (m), 1398 (s), 1259 (m), 1097 (m), 913 (m), 833 (m), 755 (s), 715 (m)

EA von C₁₁H₆N₂O (182.2 $\frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 72.69, H 3.26, N 15.35 *ber.* C 72.52, H 3.32, N 15.38

5.2.10 Funktionalisierungen an den Ketonen

5.2.10.1 4,5-Diazafluoren-9-on-(tbbpy)₂Ruthenium(II)-komplex 34

Komplexierung des Diazafluorenon 33

In 60 ml Ethanol und 40 ml Wasser werden 4.5 mmol Diazafluorenon und 4.5 mmol (tbbpy)₂Rutheniumdichlorid für 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration über Kieselgur gibt man 36 mmol Ammoniumhexafluorophosphat zu. Unter vermindertem Druck wird Ethanol entfernt, dabei fällt der rote Komplex aus. Die wässrige Lösung engt man bis auf ca. 20 ml ein und sammelt das orangerote Produkt auf einer Fritte. Man wäscht mit 15 ml Pentan und trocknet den Komplex schließlich im Vakuum.

Ausbeute 4.5 g (4.1 mmol) (85 %) orange-braunes Pulver

Smp. 245 °C

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ in ppm: 8.46 (dd, 6.8 Hz, 1.9 Hz, 4H), 8.10 (d, 7.6 Hz, 2H), 8.00 (d, 5.9 Hz, 2H), 7.68 (d, 6.4 Hz, 2H), 7.66 (d, 5.3 Hz, 2H), 7.50 (dd, 7.6 Hz, 5.6 Hz, 2H), 7.46 (dd, 6.0 Hz, 2.1 Hz, 2H), 7.40 (dd, 6.0 Hz, 2.1 Hz, 2H), 1.42 (s, 18H), 1.41 (s, 18H)

¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN) δ in ppm:

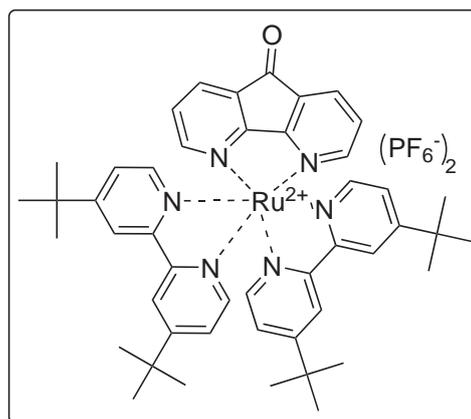
187.4, 167.5, 163.8, 163.7, 158.8, 157.9, 155.8, 153.4, 152.9, 133.5, 130.8, 130.3, 125.7, 125.2, 122.4, 36.3, 36.2, 30.5, 30.4

MS (FAB in nba) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 965 (80) (M⁺-PF₆), 820 (60) (M⁺-2PF₆), 657 (70), 410 (100) (M²⁺-2PF₆)

IR (ATR) in cm⁻¹: 2966 (w), 2911 (w), 1742 (m), 1616 (w), 1578 (w), 1543 (w), 1483 (w), 1415 (m), 1368 (w), 1252 (w), 1205 (w), 1159 (w), 1131 (w), 1100 (w)

UV/VIS (Methanol) λ_{max} in nm (log ϵ) 209 (4.8), 244 (4.4), 287 (4.8), 444 (4.1)

EA von C₄₇H₅₄F₁₂N₆OP₂Ru (1110.0 $\frac{g}{mol}$) in % gef. C 49.14, H 4.99, N 7.70 ber. C 50.86, H 4.90, N 7.57



5.2.10.2 2-TIPS-Ethynyl-fluoren 28

Sonogashirareaktion am 2-Bromfluoren-9-on 24

In einem 250 ml-Schlenkgefäß werden 7.7 mmol 2-Bromfluoren-9-on in 35 ml ketyliertem THF gelöst. Nach der Zugabe von 11 mmol TEA, 2.5 mol% (0.19 mmol) Bis-(triphenylphosphino)palladiumdichlorid und 7.5 mol% (0.58 mmol) Kupfer(I)-iodid wird 20 min entgast. Dann erfolgt die Zugabe von 11.5 mmol TIPS-Acetylen, wobei die gelbe Lösung schwarz (über rot und braun) wird. Bei 60 °C Ölbadtemperatur wird im geschlossenen Schlenk 24 h gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt per DC (Kieselgel, Chloroform). Nach dem Abkühlen wird filtriert und die Lösung eingengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, *n*-Heptan : Chloroform = 3 : 1).

Ausbeute 2.1 g (5.8 mmol) (75 %) gelbgrüne Nadeln

Smp. 90 °C

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 7.84-7.79 (m, 2H), 7.70-7.60 (m, 3H), 7.54 (s, 1H), 7.40 (t, 7.0 Hz, 1H), 1.09 (s, 18H), 1.085 (s, 3H)

¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 192.0, 142.9, 142.6, 137.0, 133.8, 133.3, 133.0, 128.3, 126.7, 123.4, 123.3, 119.6, 119.1, 104.9, 91.7, 17.5, 10.2

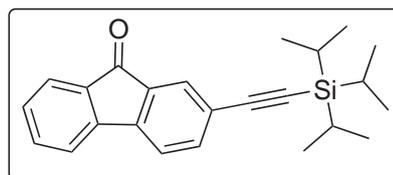
MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 360 (20) (M⁺), 317 (100), 247 (100), 231 (30), 202 (20), 131 (50)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3065 (w), 2960 (m), 2945 (m), 2865 (m), 2150 (m), 1713 (s), 1613 (m), 1602 (m), 1574 (w), 1454 (m), 1381 (w), 1354 (w), 1281 (m), 1269 (m), 1223 (m), 1188 (w), 1134 (w), 1103 (m), 1069 (w), 990 (m), 914 (w), 880 (m), 843 (s), 765 (w), 732 (s), 663 (m)

UV/VIS (Chloroform) λ_{max} in nm (log ϵ): 278 (4.8), 306 (4.0), 319 (3.9), 331 (3.4), 420 (3.0)

Emission (Chloroform) $\lambda_{max,em}$ in nm 536, 585

EA von C₂₄H₂₈OSi (360.6 $\frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 79.58, H 7.39 *ber.* C 79.95, H 7.83



5.2.11 Synthese der (mono-)funktionellen Acetale

AAV7 zur Darstellung der Dimethylacetale

In einem 250 ml-Einhalskolben mit T-Stück und Blasenähler werden 40 ml getrocknetes Methanol und 7.8 mmol Keton vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 11.8 mmol konzentrierte Schwefelsäure sowie 118 mmol Trimethylorthoformiat zugegeben und 10 min unter Argon in der Kälte gerührt. Nach weiteren 15 min Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch unter Rückfluß erhitzt (60 °C). Der Verlauf der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt (Probe entnehmen und in 1 ml TEA geben, Kieselgel, Toluol). Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung unter Argon abgekühlt und unter Eiskühlung werden 72 mmol TEA zugegeben und 30 min gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird das ölige Produktgemisch in 150 ml Toluol gelöst und im Scheidetrichter mit 150 ml 1M Natronlauge gewaschen. Die abgetrennte wässrige Phase wird nochmals mit Toluol extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt zum Kristallisieren in den Eisschrank gestellt.

5.2.11.1 2-Bromfluorenondimethylacetal 26

Ausbeute 2.3 g (7.5 mmol) (95 %) blassgelber Feststoff

Smp. 61 °C

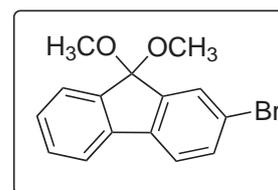
¹H-NMR (250 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 7.82-7.73 (m, 2H), 7.67-7.61 (m, 2H), 7.53 (d, 7.4 Hz, 1H), 7.45 (t, 7.5 Hz, 1H), 7.35 (t, 7.4 Hz, 1H), 3.62 (s, 6H)

¹³C-NMR (63 MHz, DMSO-D₆) δ in ppm: 143.9, 141.1,

138.3, 138.0, 132.8, 130.1, 128.2, 127.4, 124.7, 122.3, 120.8, 120.7, 106.4, 51.0

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 304 (25) (M⁺), 273 (100), 258 (35), 194 (15), 151 (50)

IR (ATR) in cm⁻¹: 3064 (w), 2983 (w), 2932 (w), 2825 (w), 1717 (w), 1605 (w), 1605 (w), 1574 (w), 1466 (w), 1442 (m), 1403 (m), 1347 (w), 1297 (w), 1268 (w), 1232 (m), 1208 (s), 1166 (m), 1128 (w), 1112 (w), 1078 (m), 1055 (s), 988 (m),



939 (m), 888 (m), 828 (m), 777 (m), 754 (s), 733 (m), 674 (w)

EA von $C_{15}H_{13}BrO_2$ (305.2 $\frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 58.63, H 4.28, Br 26.87 *ber.* C 59.04, H 4.29, Br 26.18

5.2.11.2 4,4'-Brom-Methyl-benzophenondimethylacetal 32

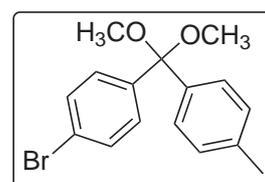
Ausbeute 2.15 g (6.7 mmol) (86 %) milchig-weißes Öl

1H -NMR (250 MHz, CD_2Cl_2) δ in ppm: 7.43 (d, 8 Hz, 2H), 7.41 (d, 8 Hz, 2H), 7.35 (d, 10 Hz, 2H), 7.15 (d, 10 Hz, 2H), 3.1 (s, 6H), 2.46 (s, 3H)

^{13}C -NMR (63 MHz, CD_2Cl_2) δ in ppm: 143.9, 140.9, 139.3, 132.9, 130.54, 130.52, 128.4, 123.1, 104.3, 50.9, 22.6

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 320 (1) (M^+), 289 (100), 231 (10), 184 (15), 165 (20), 119 (20), 91 (15)

IR (ATR) in cm^{-1} : 2991 (w), 2956 (w), 2939 (w), 2913 (w), 2829 (w), 1644 (m), 1605 (m), 1585 (m), 1509 (w), 1481 (m), 1443 (w), 1435 (w), 1395 (m), 1374 (w), 1287 (m), 1249 (m), 1223 (m), 1176 (m), 1090 (m), 1054 (s), 1000 (s), 928 (m), 852 (w), 825 (m), 811 (s), 793 (m), 745 (m), 674 (m)



5.2.11.3 2,7-Diiodfluorenondimethylacetal 27

Ausbeute 3.5 g (7.3 mmol) (93 %) zitronengelbes Pulver

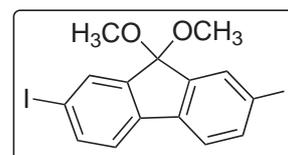
Smp. 202-204 °C

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ in ppm: 7.78 (d, 1.3 Hz, 2H), 7.66 (dd, 8.0 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.25 (d, 8.0 Hz, 2H), 3.28 (s, 6H)

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ in ppm: 143.2, 139.1, 138.4, 133.4, 121.9, 106.9, 93.6, 51.8

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 478 (30) (M^+), 447 (100), 432 (50), 320 (30), 277 (30), 224 (20), 150 (90)

IR (ATR) in cm^{-1} : 2995 (w), 2968 (w), 2945 (w), 2821 (w), 1880 (w), 1717 (w),



1590 (w), 1471 (w), 1448 (w), 1391 (w), 1273 (w), 1262 (w), 1232 (m), 1201 (m), 1169 (m), 1124 (m), 1064 (s), 1048 (s), 978 (s), 952 (s), 933 (s), 879 (s), 802 (s), 726 (w), 682 (w)

EA von $C_{15}H_{12}I_2O_2$ ($478.1 \frac{g}{mol}$) in % *gef.* C 37.82, H 2.59 *ber.* C 37.69, H 2.53

5.2.11.4 4,5-Diazafluorenondimethylacetal

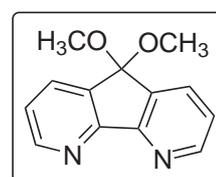
Ausbeute 708 mg (3.1 mmol) (40% im Gemisch mit DAFO)

blaugelbe Nadeln

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ in ppm: 8.66 (d, 4 Hz, 2H), 7.83 (dd, 7.6 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.22 (dd, 7.4 Hz, 2.3 Hz, 2H), 3.38 (s, 6H)

^{13}C -NMR (63 MHz, $CDCl_3$) δ in ppm: 156.8, 150.9, 136.1, 131.2, 122.5, 103.3, 51.0

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 228 (15) (M^+), 197 (75), 182 (100), 168 (5), 154 (40), 127 (30), 100 (20)



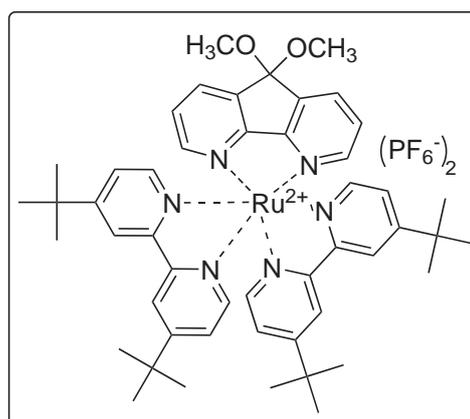
5.2.11.5 4,5-Diazafluorenondimethylacetal-(tbbpy)₂Ruthenium(II)-komplex 35

Ausbeute 830 mg (0.72 mmol¹) (65%)

rote Kristalle (Extraktion mit Methylenchlorid, DC Kieselgel, Methylenchlorid: Ethanol = 2:1)

Smp. 268 °C

1H -NMR (200 MHz, CD_3CN) δ in ppm: 8.46 (s), 7.77 (d), 7.73 (d), 7.68-7.64 (m), 7.61 (d), 7.57 (d), 7.53 (s), 7.51 (d), 7.49 (d), 7.45-7.39 (m), 3.72 (s), 1.41 (s)



¹kleinerer Ansatz als in **AAV7** angegeben

MS (Micro-ESI in Methanol) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 795 (100), 433 (20) (M^{2+}), 410 (M^{2+} -Peak)

IR (ATR) in cm^{-1} : 3470 (w, br), 2955 (m), 2924 (m), 2871 (w), 2854 (w), 1727 (w), 1609 (s), 1482 (m), 1413 (m), 1364 (m), 1247 (m), 1231 (m), 1218 (m), 1038 (m), 1020 (s), 850 (m), 729 (m), 691 (m), 606 (m)

UV/VIS (Methanol) λ_{max} in nm ($\log\epsilon$) 209 (4.8), 249 (4.4), 258 (4.3), 289 (4.8), 455 (4.1)

Emission (Acetonitril) $\lambda_{max,em}$ in nm 618, 670

5.2.11.6 2-TIPS-Ethynyl-fluorenondimethylacetal 29

Ausbeute 2.93 g (7.2 mmol) (92 %) gelbgrünes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 7.55-7.11 (m, 7H), 3.27 (s, 6H), 1.07 (s, 18H), 1.02 (s, 3H)

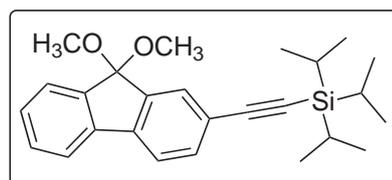
$^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 140.75,

138.9, 138.37, 133.1, 129.1, 128.0, 127.2, 124.7, 123.7, 122.0, 119.4, 118.5, 106.6, 106.1, 90.4, 50.7, 17.7, 10.8

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 406 (25) (M^+), 375 (30), 363 (100), 321 (40), 293 (70), 247 (60), 231 (20), 138 (60), 131 (50)

IR (ATR) in cm^{-1} : 2942 (m), 2864 (m), 2151 (m), 1609 (w), 1453 (s), 1254 (m), 1213 (w), 1191 (w), 1156 (w), 1075 (s), 996 (m), 883 (m), 848 (m), 782 (w), 758 (m), 677 (m)

EA von $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$ ($406.6 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 76.51, H 8.11 *ber.* C 76.80, H 8.43



5.2.11.7 Dimethoxytetrachlorocyclopentadien 36

Synthese nach [94, 95]

Eine Lösung von 81 mmol Natrium in 37 ml trockenem Methanol wird langsam zu einer Lösung von 37 mmol Pentachlorocyclopentadien in 30 ml Methanol getropft.

Nachdem man eine Nacht stehen lassen hat, wird die Lösung, in der ein weißer Niederschlag ausgefallen ist, auf ca. 250 ml Eiswasser gegossen und gerührt. Die wässrige Phase wird 4mal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte dann einmal mit verdünnter Salzsäure und 4mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird eingeeengt und das Rohprodukt durch Vakuumdestillation gereinigt.

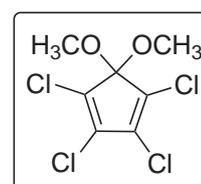
Ausbeute 7.7 g (29 mmol) (78 %) gelbliches Öl

Kp 108-110 °C (15mbar)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 3.3 (s, 6H)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃) δ in ppm: 129.4, 128.5, 104.7, 51.8

EA von C₇H₆Cl₄O₂ (263.9 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) in % *gef.* C 31.65, H 2.06 *ber.*
C 31.85, H 2.29



5.2.12 Isolierung halbseitig cyclisierter TAF

Cyclisierung mit Triethylorthoformiat

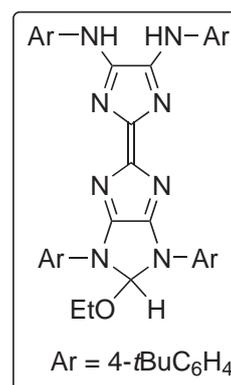
In 20-30 ml Triethylorthoformiat werden 1 mmol *t*BuTAF gelöst und unter Rückfluß unter einem leichten Strom von Argon erhitzt. Mittels DC wird der Reaktionsverlauf kontrolliert, schon nach 30 min ist sowohl Mono- als auch Di-Produkt zu erkennen. Man läßt insgesamt 2 h reagieren, dann ist kein Ausgangsstoff mehr vorhanden. Im Reaktionsgemisch ist Mono- und Di-Produkt enthalten, es wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid, Toluol : *n*-Heptan = 1 : 1, dann Kieselgel, Chloroform : *n*-Heptan = 2 : 1, grad.).

Monocyclisiertes Produkt 43

Ausbeute 250 mg (0.32 mmol) (32%) grüne Plättchen

Smp. 268 °C

MS	(DEI)	in	$\frac{m}{z}$	(Intensität):	
406	(25)	(M ⁺),	375	(30),	363
(100),	321	(40),	293	(70),	247
(60),	231	(20),	138	(60),	131
(50)					



Kondensation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin

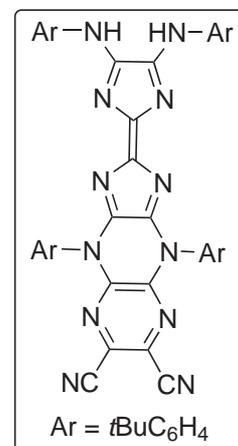
In einem Schlenkgefäß mit aufgesetztem T-Stück mit Blasenähler werden unter einem Strom von Argon 0.5 mmol TAF und 3 mmol 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanopyrazin bei 200 °C im Metallbad geschmolzen. Es ist eine Gasentwicklung zu beobachten (HCl), sobald diese beendet ist, wird die Reaktion abgebrochen. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt (Aluminiumoxid, Toluol, grad. Aceton).

Monocyclisiertes Produkt 44

Ausbeute 40 mg (0.05 mmol) (10%) grüne Plättchen

Smp. 274 °C

MS	(DCI	mit	Wasser)	in
$\frac{m}{z}$	(Intensität):		847	(10)
(M ⁺ +H ⁺),	377	(20),		335
(15),	290	(10),	202	(10), 176
(40),	150	(100),	134	(40), 94
(20)				



5.2.13 Synthese der Spiroaminale

AAV8 zur Kondensation der TAF mit den Acetalen

Es werden 3.3 mmol Acetal und 0.7 mmol Tetraazafulvalen in 20 ml ketyliertem Xylol in einem Schlenkgefäß für mehrere Stunden auf 140 °C erhitzt. Verfolgung des Reaktionsverlaufes erfolgt dünnschichtchromatographisch (Aluminiumoxid, Toluol: Aceton = 2:1). Sobald kein TAF mehr enthalten ist, wird nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung im Vakuum eingeeignet und säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid, Toluol: *n*-Heptan = 2:1, grad.).

5.2.13.1 Kondensationsprodukt aus 26 und TAF 1 (Ar=4-tBuC₆H₄)

Verbindung 38

Ausbeute 305 mg (0.32 mmol) (46%) roter Feststoff

Smp. 266 °C

¹H-NMR (250 MHz, THF-D₈) δ in ppm:
8.06-8.00 (m, 3H), 7.79-7.75 (m, 3H), 7.70 (d, 7.95 Hz, 1H), 7.62 (d, 7.3 Hz, 1H), 7.52-7.03 (m, 15H), 1.33 (s, 18H), 1.16 (d, 10 Hz, 18H)

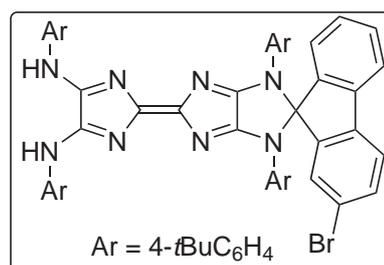
¹³C-NMR (100 MHz, THF-D₈) δ in ppm:

159.6, 158.8, 156.8, 149.5, 148.4, 147.7, 147.0, 146.8, 145.6, 142.9, 141.7, 138.9, 136.4, 136.1, 136.0, 133.1, 131.3, 129.9, 127.6, 127.2, 127.1, 126.9, 124.5, 124.1, 123.4, 123.1, 122.7, 121.5, 120.5, 100.3, 35.8, 35.7, 32.7, 32.4, 32.3

MS (DCI mit Wasser) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 964 (60) (M⁺+2H⁺), 150 (40), 134 (80), 94 (60), 73 (100)

UV/VIS (Toluol) λ_{max} in nm (log ϵ) 381 (4.2), 507 (4.7)

Emission (Toluol) $\lambda_{max,em}$ in nm 595, 634



5.2.13.2 Kondensationsprodukt aus 27 und TAF 1 (Ar=4-tBuC₆H₄)

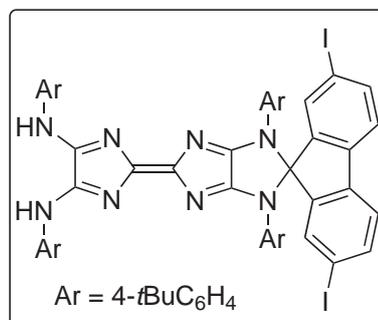
Verbindung 39

Ausbeute 204 mg (0.18 mmol) (25%)

Smp. 212 °C

¹H-NMR (250 MHz, THF-D₈) δ in ppm: 8.1 (d, 7.2 Hz, 2H), 7.94 (d, 5.2 Hz, 2H), 7.82 (d, 8.8 Hz, 2H), 7.55 (d, 7.8 Hz, 2H), 7.37 (d, 5.2 Hz, 4H), 7.21 (d, 4.8 Hz, 4H), 7.05 (s, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.95 (dd, 5.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 6.49 (d, 6.5 Hz, 2H), 1.30 (s, 18H), 1.23 (s, 18H)

MS (FAB in nba) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 1134 (25) (M⁺), 1105 (50), 1079 (20), 1008 (30), 332 (100)

5.2.13.3 Kondensationsprodukt aus 29 und TAF 1 (Ar=4-tBuC₆H₄)

Verbindung 40

Ausbeute 260 mg (0.24 mmol) (34%) grüne Plättchen

Smp. 175 °C

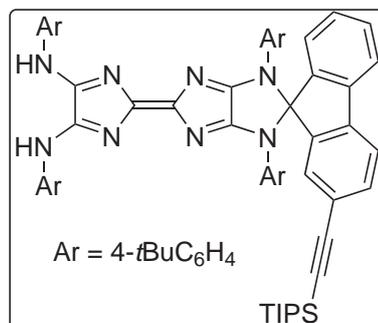
¹H-NMR (250 MHz, THF-D₈) δ in ppm: 8.08 (d, 8.5 Hz, 4H), 7.79 (d, 8.3 Hz, 4H), 7.71 (s, 1H), 7.61 (d, 8.5 Hz, 1H), 7.45-7.20 (m, 7H), 7.14-7.04 (m, 6H), 1.34-1.29 (m, 36H), 1.18-1.10 (m, 21H)

¹³C-NMR (100 MHz, THF-*d*₈) δ in ppm: 159.6, 157.7, 156.9, 154.9, 147.7, 147.2, 146.7, 146.1,

145.7, 145.1, 145.0, 142.0, 141.4, 140.1, 140.0, 139.8, 137.1, 135.6, 134.7, 134.3, 131.2, 129.5, 127.7, 125.8, 125.4, 125.3, 124.9, 124.1, 121.5, 121.1, 120.8, 119.4, 119.1, 118.7, 118.4, 106.7, 98.4, 34.0, 33.9, 30.9, 30.5, 29.6, 18.1, 11.3

MS (FAB in nba) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 1063 (30) (M⁺)

UV/VIS (Chloroform) λ_{max} in nm 375, 504



Emission (Toluol) $\lambda_{max,em}$ in nm 526, 572

5.2.13.4 Kondensationsprodukt aus 32 und TAF 1 (Ar=4-tBuC₆H₄)

Verbindung 41

Ausbeute 244 mg (0.25 mmol) (35%) roter
Feststoff Plättchen

Smp. 151 °C

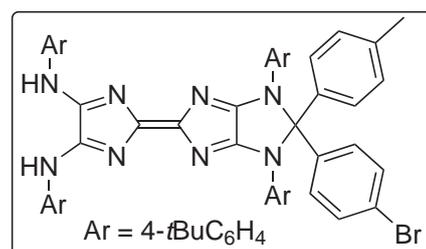
¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂) δ in ppm:
7.72 (d, 8.7 Hz, 2H), 7.37-7.00 (m, 20H), 6.89
(d, 8.7 Hz, 2H), 2.25 (s, 3H), 1.21 (s, 9H), 1.16
(s, 9H)

MS (DEI) in $\frac{m}{z}$ (Intensität): 978 (1) (M⁺),

420 (5), 405 (5), 390 (15), 322 (20), 279 (10), 149 (70), 134 (100), 119 (40), 71
(50), 57 (60)

UV/VIS (Chloroform) λ_{max} in nm (log ϵ) 382 (4.0), 508 (4.4)

Emission (Toluol) $\lambda_{max,em}$ in nm 547, 590



5.2.13.5 Kondensationsprodukt aus 26 und 44

Es werden 0.04 mmol 44 und 0.2 mmol Acetal in 5 ml Xylol zur Reaktion gebracht, wobei eine sehr lange Reaktionszeit (300 h) nötig ist. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt auf Aluminiumoxid, Toluol:n-Heptan = 5:1. und eine anschließende Feinreinigung auf einer präparativen DC-Platte (Kieselgel).

Verbindung 45

Ausbeute 10 mg (0.009 mmol) (23%) grüne Plättchen

6 Literaturverzeichnis

- [1] Beckert, R. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 77, 115-181.
- [2] Lehmstedt, K.; Rolker, H. *Chem. Ber.* **1943**, 76, 879-891.
- [3] Brandenburg, J.; Kaepplinger, C.; Beckert, R. *Synthesis* **1996**, 1302-1304.
- [4] Käpplinger, C.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H. *Liebigs Ann. Recl.* **1997**, 617-622.
- [5] Käpplinger, C.; Beckert, R.; Imhof, W. *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 323-333.
- [6] Müller, D.; Beckert, R.; Görls, H. *Synthesis* **2001**, 601-606.
- [7] Langer, P.; Döring, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 221-234.
- [8] Bauer, R. *Chem. Ber.* **1907**, 40, 2650-2662.
- [9] Käpplinger, C.; Beckert, R. *Synthesis* **2002**, 1843-1850.
- [10] Atzrodt, J.; Beckert, R.; Görls, H. *Heterocycles* **1999**, 51, 763-783.
- [11] Atzrodt, J.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1661-1668.
- [12] Atzrodt, J.; Brandenburg, J.; Käpplinger, C.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H.; Fabian, J. *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 729-734.
- [13] Fabian, J.; Görls, H.; Beckert, R.; Atzrodt, J. *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 735-741.
- [14] Billert, T.; Beckert, R.; Fehling, P.; Döring, M.; Görls, H. *Tetrahedron* **1997**, 53, 5455-62.

- [15] Billert, T.; Beckert, T.; Döring, M.; Langer, P.; Görls, H. *J. Heterocyclic Chem.* **1999**, *36*, 627-633.
- [16] Brandenburg, J.; Beckert, R.; Fehling, P.; Döring, M.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 430-435.
- [17] Pufky, D.; Beckert, R.; Döring, M.; Walter, O. *Heterocycles* **2002**, *57*, 1257-1264.
- [18] Fleischhauer, J.; Beckert, R.; Weston, J.; Schmidt, M.; Flammersheim, H.-J.; Görls, H. *Synthesis* **2006**, 514-518.
- [19] Bührdel, G. "Cyclisierung schwefelhaltiger Binukleophile mit Bis-Imidoylchloriden", Diplomarbeit, FSU Jena 2006.
- [20] Käßplinger, C.; Beckert, R. *Synlett* **2001**, 1188-1190.
- [21] Käßplinger, C.; Beckert, R. *Synlett* **2000**, 1679-1681.
- [22] Deuchert, K.; Hüinig, S. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927-938.
- [23] Gebauer, T. "Neuartige zweistufige Redoxsysteme basierend auf 4H-Imidazolen", Dissertation, FSU Jena 2005.
- [24] Mayer, U.; Seubert, J. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *26*, 3015.
- [25] Matschke, M.; Käßplinger, C.; Weiss, D.; Beckert, R. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8249-8251.
- [26] Matschke, M.; Käßplinger, C.; Beckert, R. *Tetrahedron* im Druck.
- [27] Hartwig, J. F. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852-860.
- [28] Wolfe, J. P.; Wagaw, S.; Marcoux, J.-F.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805-818.
- [29] Cliff, M.; Pyne, S. G. *Synthesis* **1994**, 681-682.
- [30] Müller, D.; Beckert, R.; Weston, J.; Günther, W.; Görls, H.; Friedrich, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4551-4555.

- [31] Woodburn, H. M.; Hoffman, W. E. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 262-268.
- [32] Beckert, R.; Mayer, R. *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 227-236.
- [33] Beckert, R.; Gruner, M. *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 65-82.
- [34] Lindauer, D.; Beckert, R.; Döring, M.; Fehling, P.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 143-152.
- [35] Jackman, L. M.; Jen, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2811-2818.
- [36] Bosshard, H. H.; Mory, R.; Schmid, M.; Zollinger, H. *Helv. Chim. Acta* **1959**, *176*, 1653-1658.
- [37] Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494-497.
- [38] Wanzlick, H.-W.; Schikora, E. *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2389-2393.
- [39] Seebach, D.; Sting, A. R.; Hoffmann, M. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2880-2921.
- [40] Hollemann, A. F. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie / Hollemann-Wiberg*; de Gruyter: 1995.
- [41] Quell, R.; Lettau, H.; Schubert, H. *Z. Chem.* **1977**, *17*, 132-133.
- [42] Müller, D. "N,N'-disubstituierte Oxalamidine - Synthese und Folgechemie", Dissertation, FSU Jena 2001.
- [43] Lembicz, N. K.; Grant, S.; Clegg, W.; Griffin, R. J.; Heath, S. L.; Golding, B. T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, *3*, 185-186.
- [44] Novak, J.; Hasnik, Z.; Linhart, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 507-515.
- [45] Bauer, H.; Staab, K. H. *Azolides, Organic Synthesis and Biochemistry*; John Wiley and Sons Ltd: 1998.
- [46] Katritzky, A. R.; Rachwal, S.; Offerman, R. J.; Najzarek, Z.; Yagoub, A. K.; Zhang, Y. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1545-1551.

- [47] Katritzky, A. R.; Stevens, C. V.; Zhang, G.-F.; Jiang, J. *Heterocycles* **1995**, *40*, 231-240.
- [48] Katritzky, A. R.; Yang, B.; Abonia, R.; Insuasty, B. *J. Chem. Res. Synop.* **1996**, 540-541.
- [49] Katritzky, A.; Huang, T.-B.; Voronkov, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8069-8073.
- [50] Katritzky, A. R.; Huang, T.-B.; Steel, P. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5601-5605.
- [51] Knop, K. "Beiträge zur Chemie bifunktioneller 4H-Imidazole", Diplomarbeit, FSU Jena 2006.
- [52] Lindauer, D.; Beckert, R.; Billert, T.; Döring, M.; Görls, H. *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 508-515.
- [53] Grandmougin, E.; Dessoulavy, E. *Chem. Ber.* **1909**, *42*, 3636-3652.
- [54] Grundmann, C. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1380-1387.
- [55] Bestmann, H. J.; Wilhelm, E.; Schmid, G. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1045-1046.
- [56] Wenzel, M.; Lehmann, F.; Beckert, R.; Günther, W.; Görls, H. *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 1373-1382.
- [57] Boeyens, J. C. A.; Cook, L. M.; Ding, Y.; Fernandes, M. A.; Reid, D. H. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2168-2172.
- [58] tom Dieck, H.; Bruder, B.; Franz, K.-D. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 136-145.
- [59] Maier, G.; Reisenauer, H. P.; Röther, B.; Eckwert, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 303-306.
- [60] Dalal, N. S.; Xu, R.; Katritzky, A. R.; Wu, J.; Jesorka, A. *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 721-726.

- [61] Katritzky, A. R.; Yang, B.; Dalal, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1467-1472.
- [62] Kühn, C.; Beckert, R.; Grummt, U.-W.; Käpplinger, C.; Birckner, E. *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 406-413.
- [63] Käpplinger, C.; Beckert, R.; Koci, J.; and K. Waisser, G. B.; Görls, H. *Heterocycles* **2003**, *60*, 2457-2470.
- [64] Frank, B.; Beckert, R.; Rau, S.; Görls, H. *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 771-779.
- [65] Suzuki, T.; Nagae, Y.; Mitsunashi, K. *J. Heterocyclic Chem.* **1986**, *23*, 1419-1421.
- [66] Käpplinger, C. "1,4,5,8-Tetraazafulvalene", Dissertation, FSU Jena 1998.
- [67] Becker, H. G. O. *et al. Organikum*; WILEY-VCH: 20 ed.; 1999.
- [68] Stenberg, V. I.; Kubik, D. A. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2815-2816.
- [69] Blossey, E. C.; Turner, L. M.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 959-960.
- [70] Davis, T. S.; Feil, P. D.; Kubler, D. G.; Wells, D. J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1478.
- [71] Toullec, J.; Alaya, M. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *52*, 5207-5210.
- [72] Snitman, D. L.; Tsai, M.-Y.; Watt, D. S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2838-2842.
- [73] Meskens, F. A. J. *Synthesis* **1981**, 501-522.
- [74] Scheeren, J. W.; van Melick, J. E. W.; Nivard, R. J. F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1175-1176.
- [75] Bhatt, M. V. *Tetrahedron* **1964**, *20*, 803-821.
- [76] Miller, H. F.; Bachman, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2443-2446.
- [77] Hauser, A.; Thurner, J.-U.; Hinzmann, B. *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 367-378.

- [78] Kryska, A.; Skulski, L. *J. Chem. Res. Miniprint* **1999**, *10*, 2501-2517.
- [79] Uckert, F.; Setayesh, S.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4519-4524.
- [80] Shin, D.-C.; Kim, Y.-H.; You, H.; Kwon, S.-K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3222-3227.
- [81] Yasuda, N. *et al. J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5438-5446.
- [82] Ishiyama, T.; Kizaki, H.; Hayashi, T.; Suzuki, A.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4726-4731.
- [83] Ayyangar, N. R.; Lahoti, R. J.; Srinivasan, K. V.; Daniel, T. *Synthesis* **1991**, 322-324.
- [84] Plater, M. J.; Kemp, S.; Lattmann, E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 971-979.
- [85] Wang, Y.; Rillema, D. P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12377-12390.
- [86] Mazaleyrat, J.-P.; Wakselman, M.; Formaggio, F.; Crisma, M.; Toniolo, C. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6245-6248.
- [87] Mazaleyrat, J.-P.; Wright, K.; Wakselman, M.; Formaggio, F.; Crisma, M.; Toniolo, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1821-1829.
- [88] Eckhard, I. F.; Keats, N. G.; Summers, L. A. *Z. Naturforsch.* **1978**, *33b*, 80-83.
- [89] Karimi, B.; Ashtiani, A. M. *Chem. Lett.* **1999**, 1199-1200.
- [90] Wang, Y.; Perez, W.; Zheng, G. Y.; Rillema, D. P. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2051-2059.
- [91] Wang, Y.; Jackman, D. C.; Woods, C.; Rillema, D. P. *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 549-553.
- [92] Juris, A.; Barigelletti, S.; Campagna, S.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.

-
- [93] Fun, H.-K.; Sivakumar, K.; Zhu, D.-R.; You, X.-Z. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 2076-2078.
- [94] Gassman, P. G.; Marshall, J. L. *Organic Syntheses* **1973**, *5*, 424.
- [95] O'Connor, U.; Rosen, W. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1824-1828.
- [96] Lewis, N. J.; Collins, W. J.; Knight, D. B. *J. Med. Chem.* **1979**, *22*, 1505-1509.
- [97] Astin, K. B.; Mackenzie, K. *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1975**, *10*, 1004-1010.
- [98] Carreno, M. C.; Farina, F.; Galan, A.; Garcia Ruano, J. L. *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, *9*, 296-297.
- [99] Inokuchi, T.; Yamashita, H.; Tanigawa, S.; Hirata, Y.; Izuchi, S.; Torii, S. *Chem. Express* **1991**, *6*, 767-770.

Anhang A

Spektren

A.1 2D-NMR

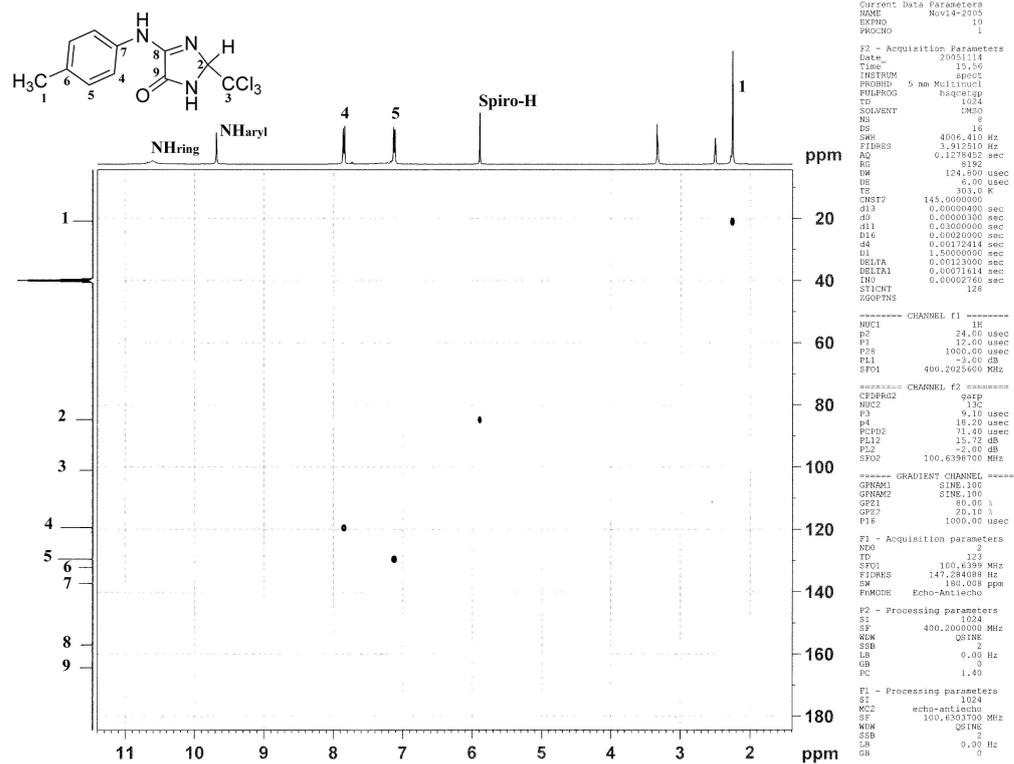
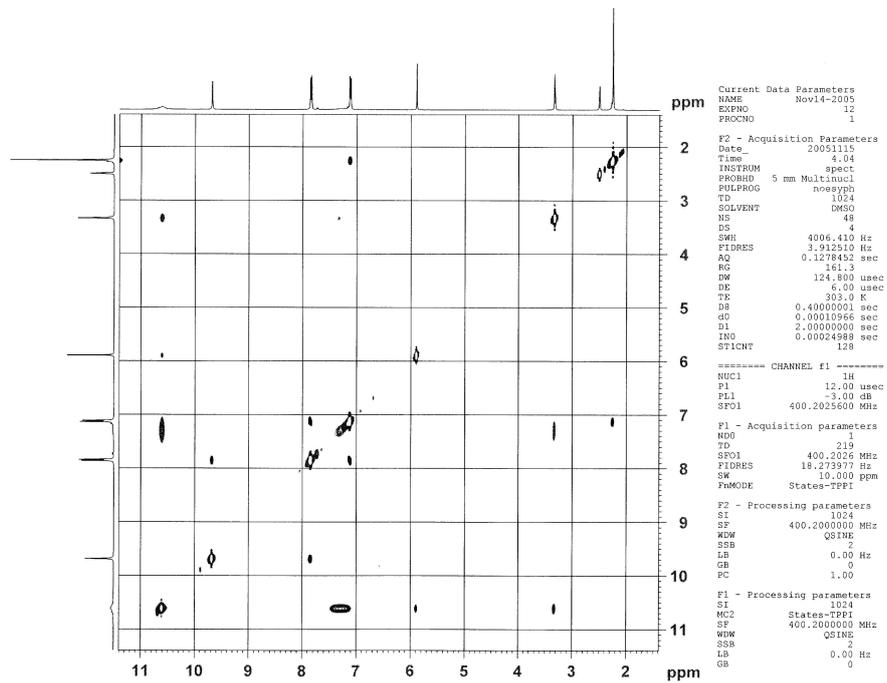
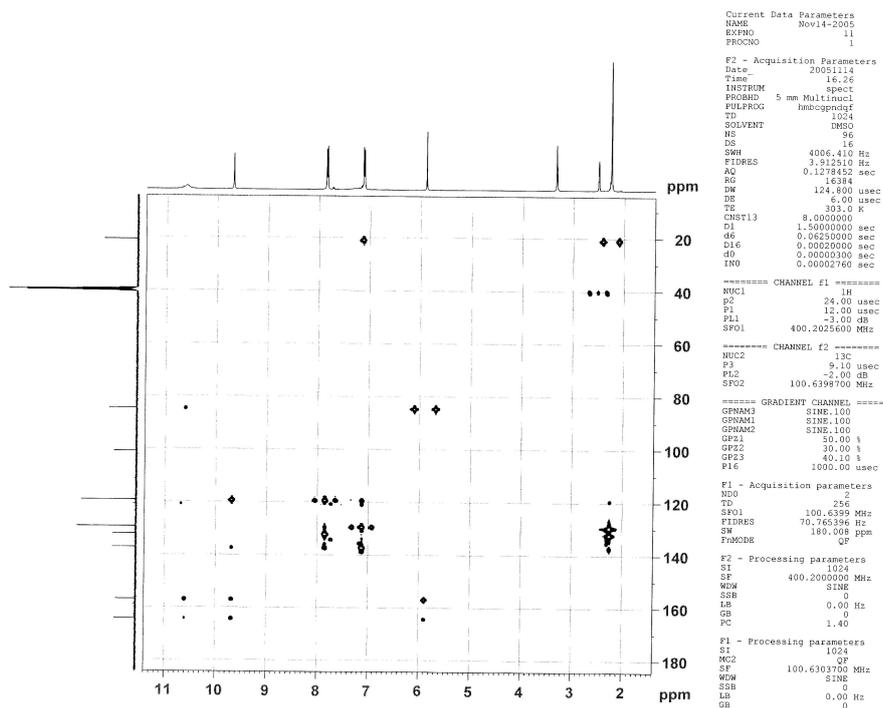


Abb. A.1: HSQC von 11a



(a) NOESY von 11a



(b) HMBC von 11a

Abb. A.2: 2D-Spektren von 11a

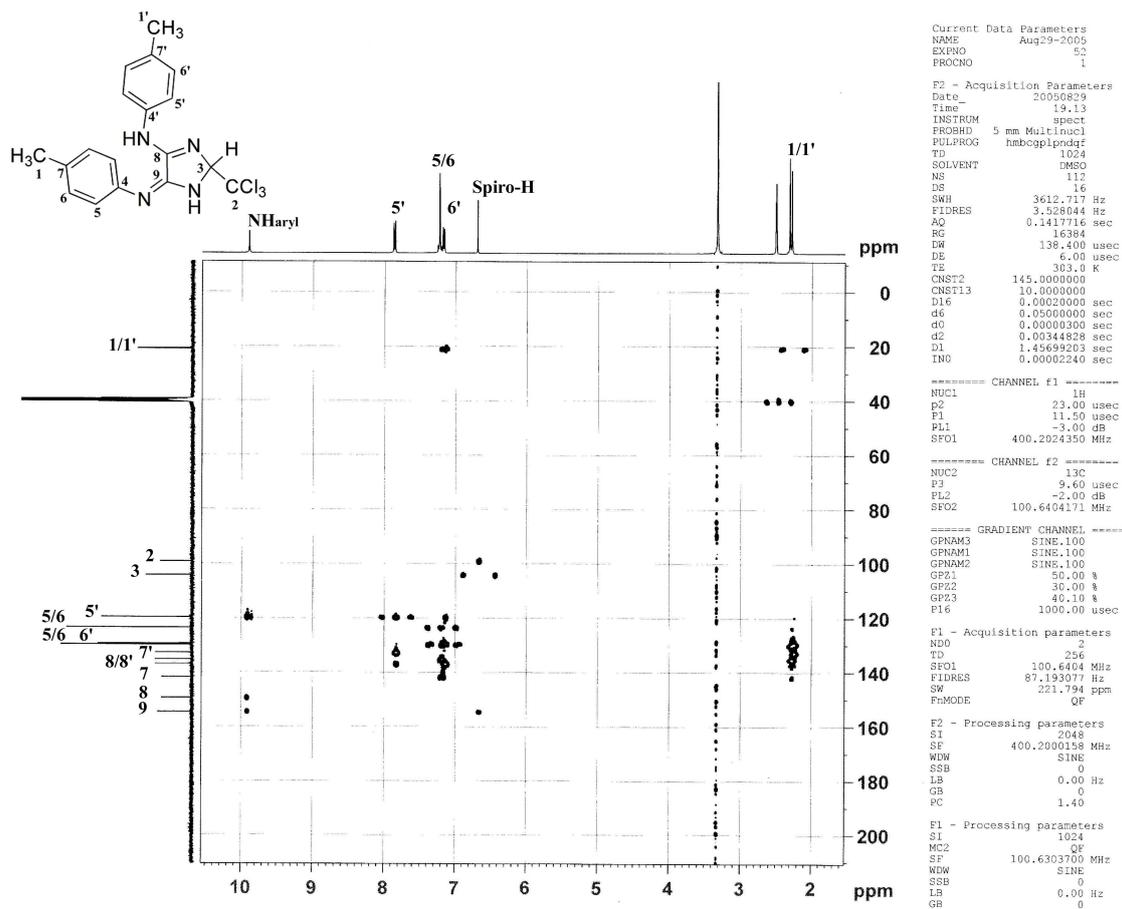


Abb. A.5: HMBC von 12a

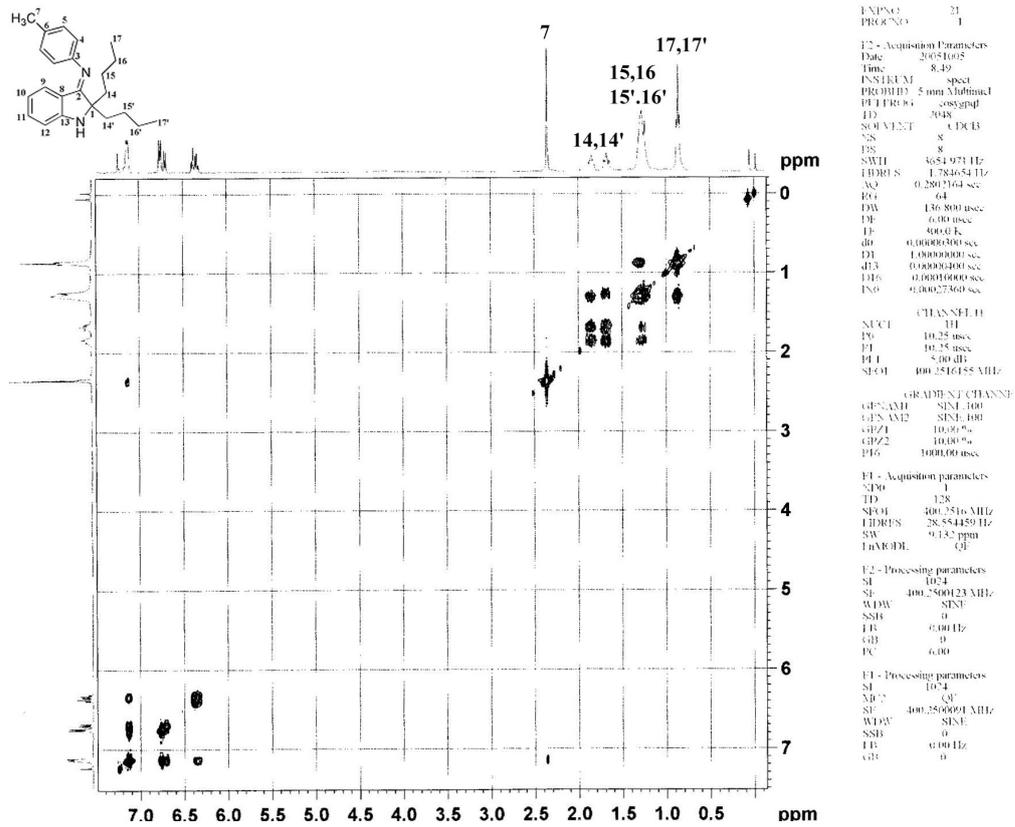
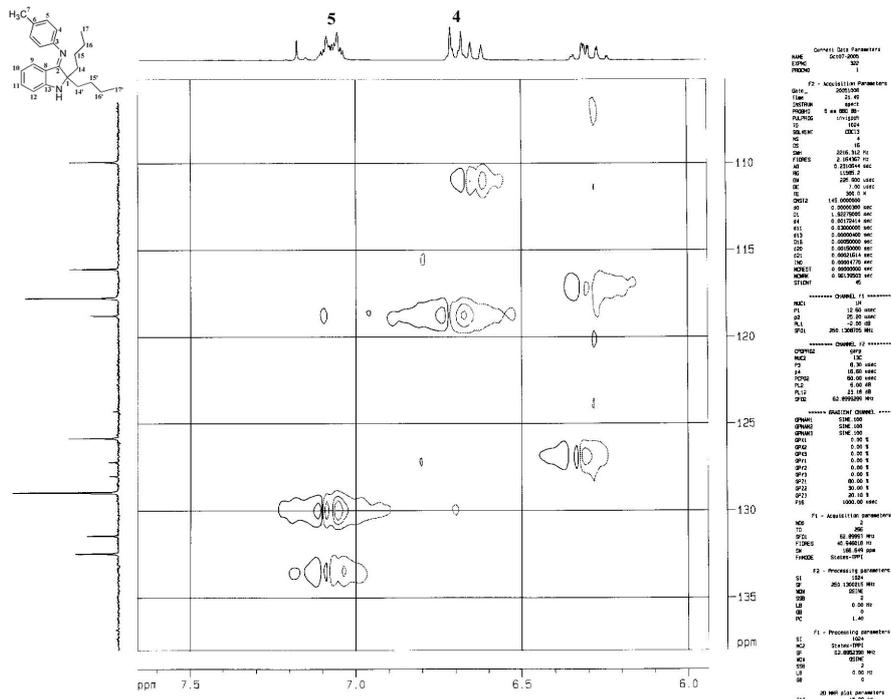
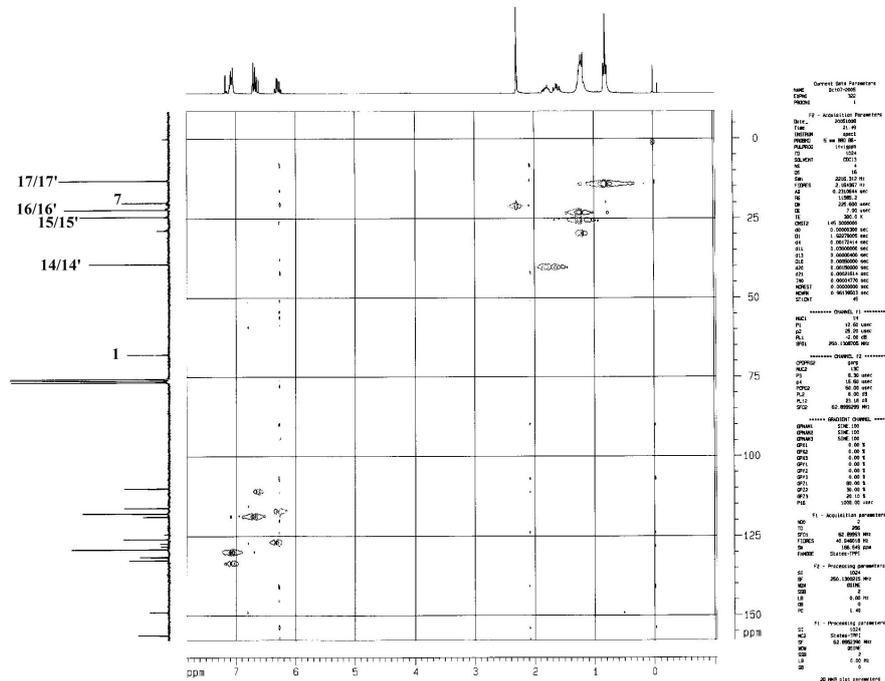


Abb. A.6: COSY von 18



(a)



(b)

Abb. A.7: INVIG von 18

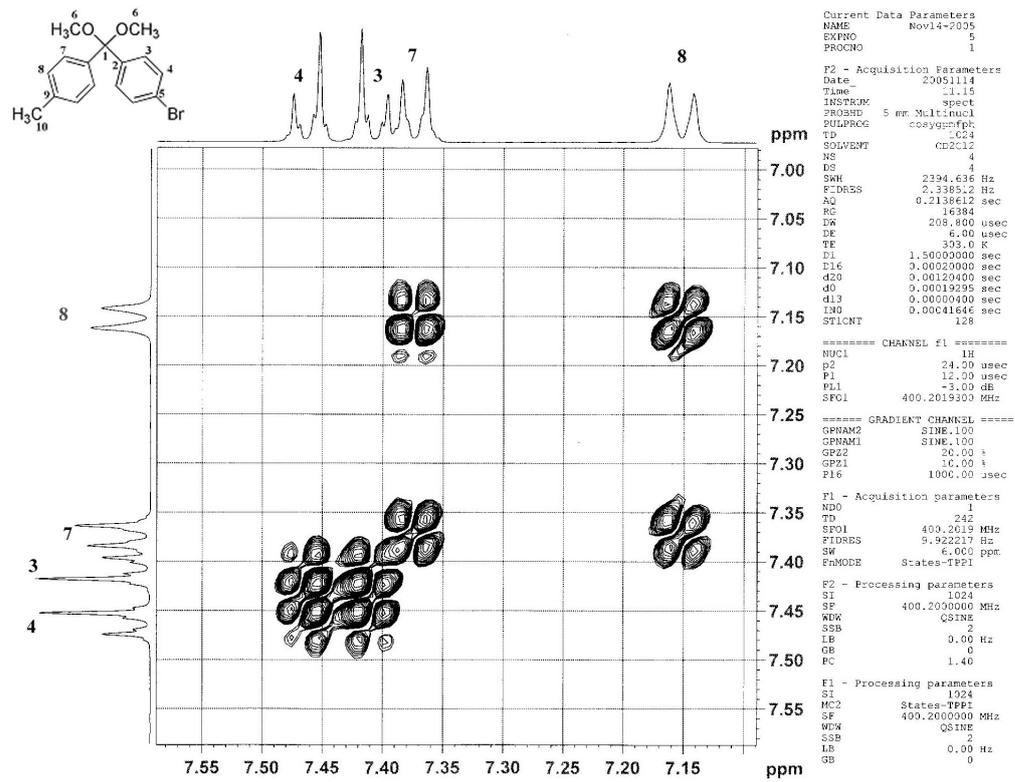
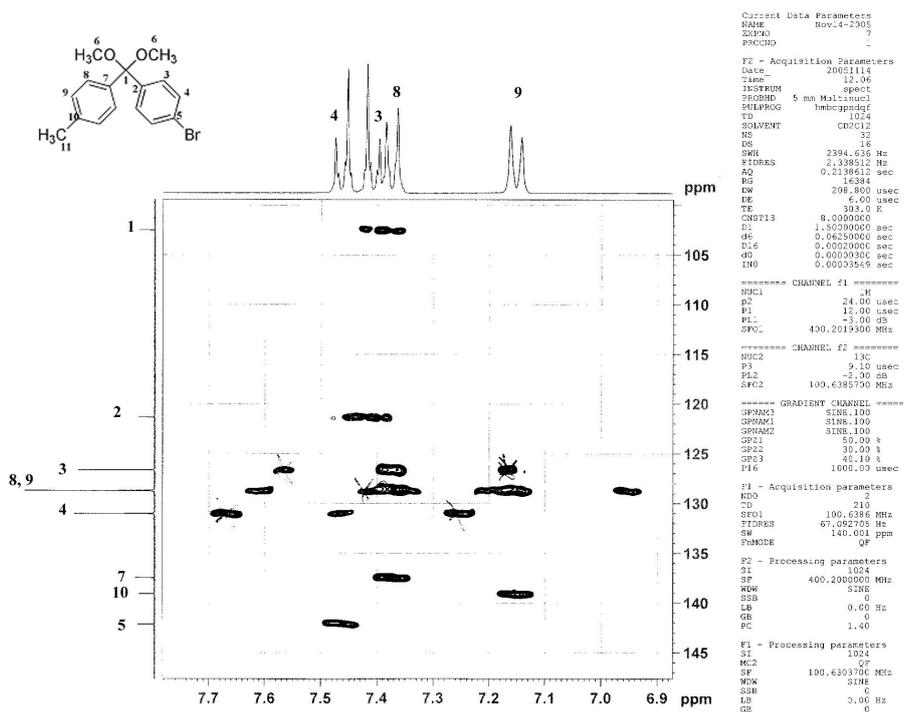
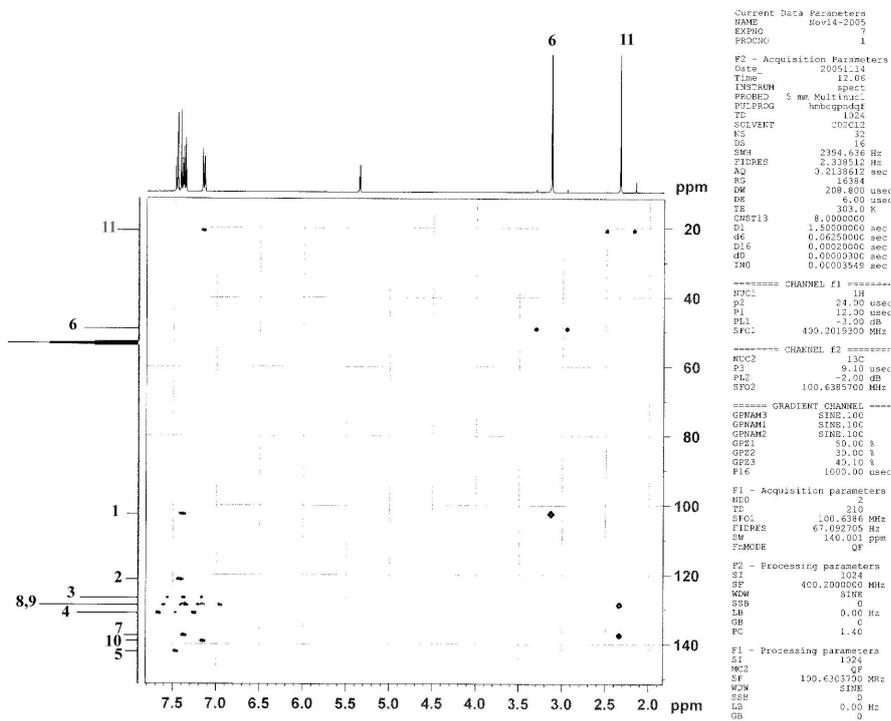


Abb. A.8: COSY von 32

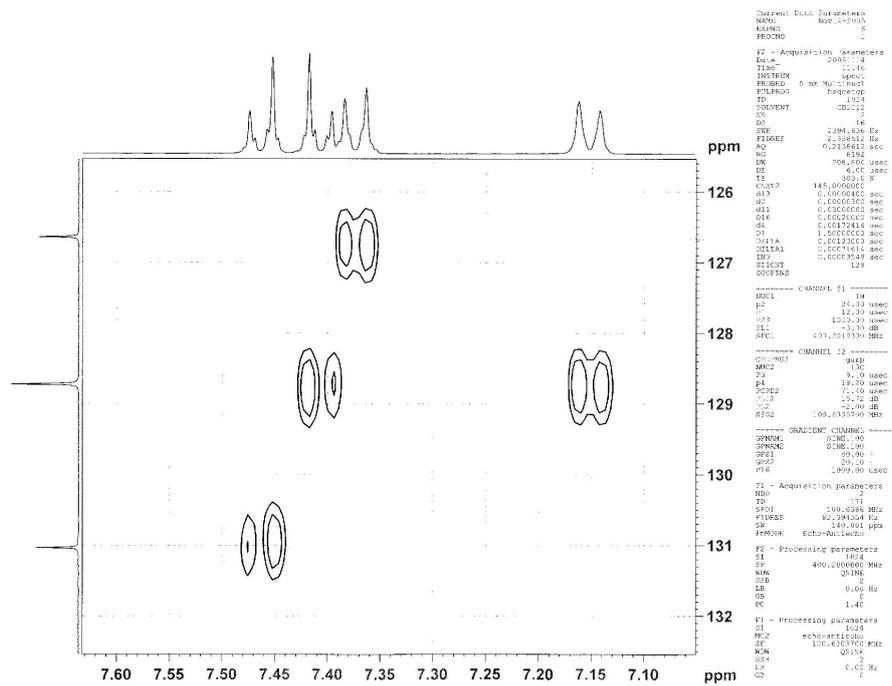


(a)

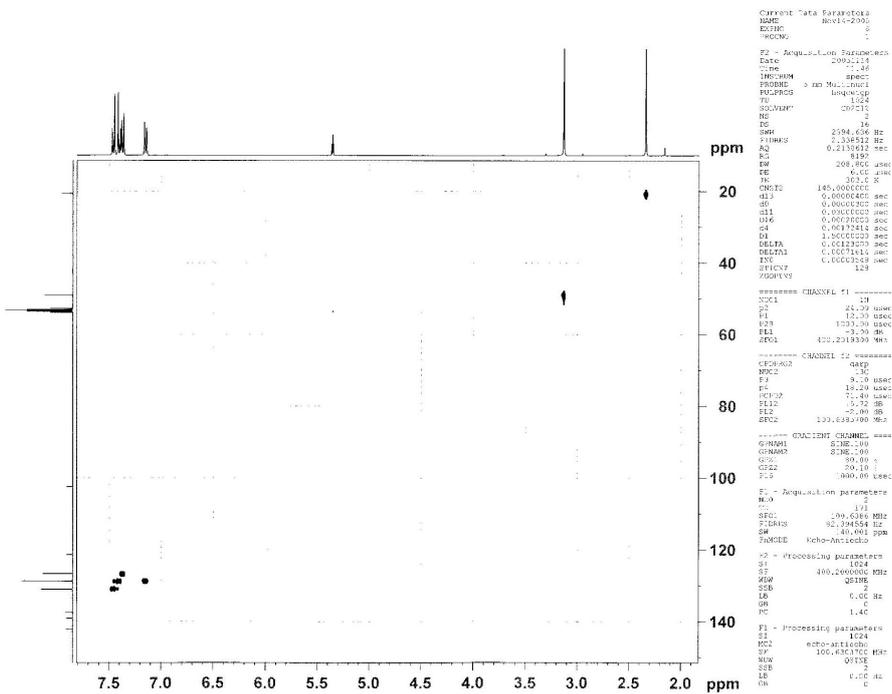


(b)

Abb. A.9: HMBC von 32



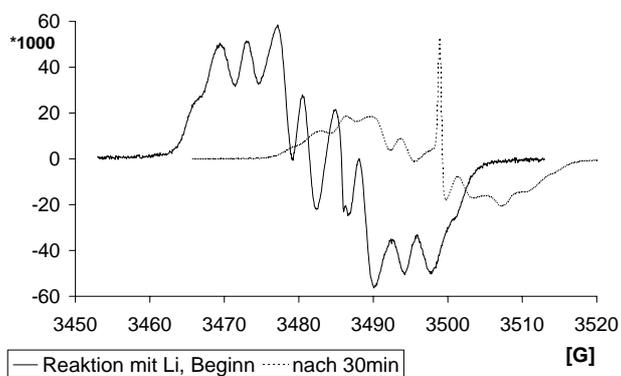
(a)



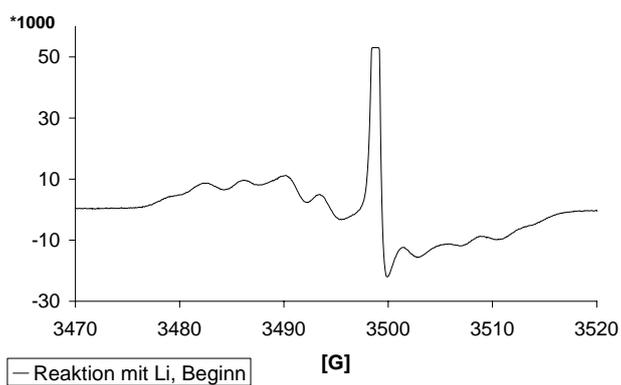
(b)

Abb. A.10: HSQC von 32

A.2 ESR

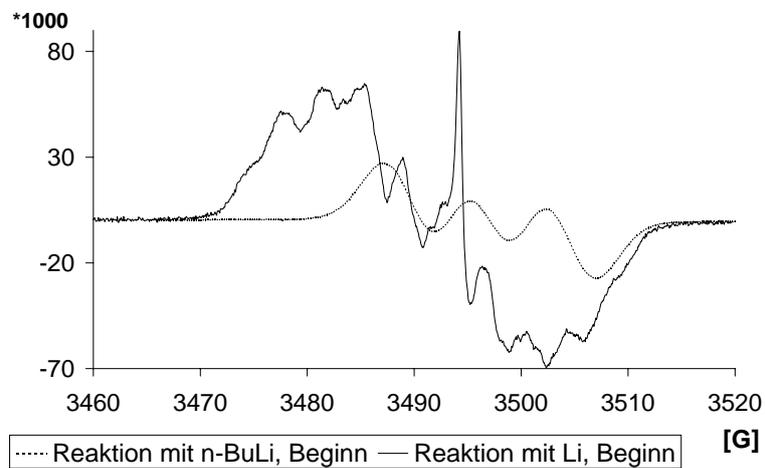
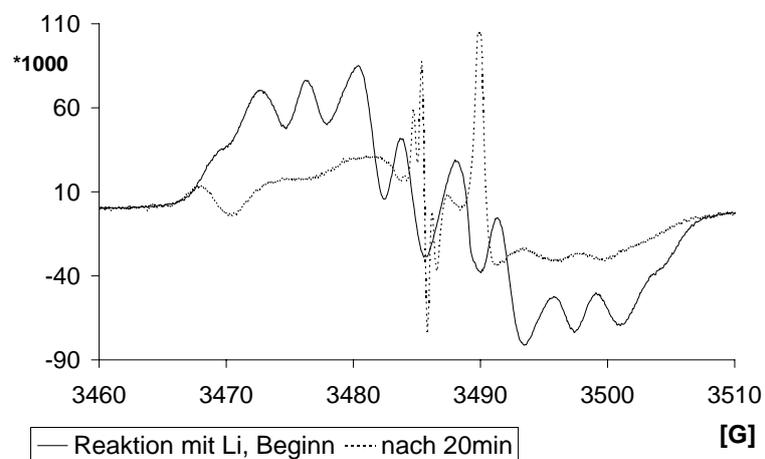


(a) ESR-Spektrum der Reaktion von **15b** mit Lithium

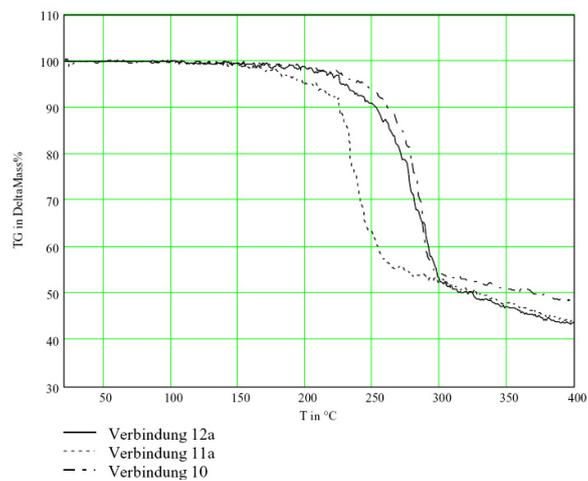
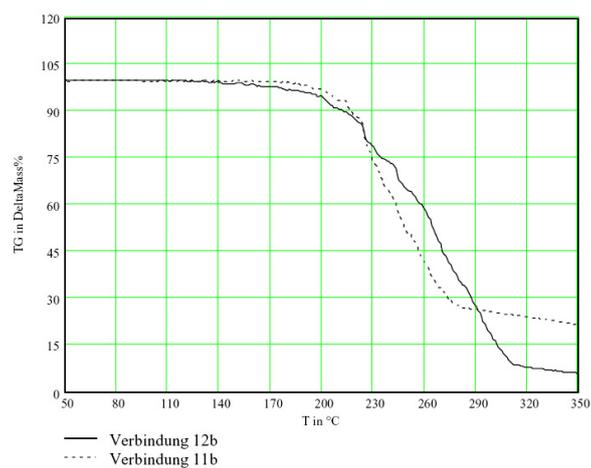


(b) ESR-Spektrum der Reaktion von **15d** mit Lithium

Abb. A.11: ESR-Spektren

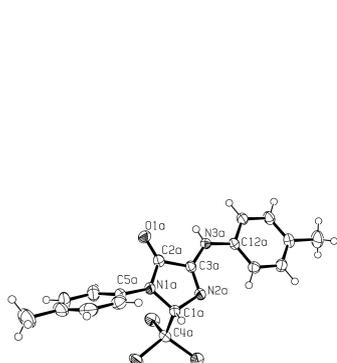
(a) ESR-Spektrum der Reaktion von **15g** mit n-BuLi bzw. Lithium(b) ESR-Spektrum der Reaktion von **15h** mit Lithium**Abb. A.12:** ESR-Spektren

A.3 Thermogravimetrie

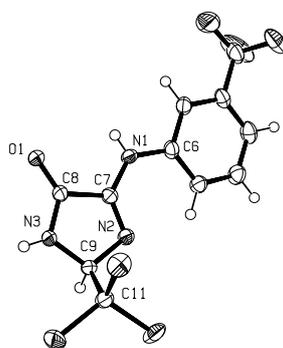
(a) 4-Tolylderivate **10**, **11a** und **12a**(b) 3-CF₃C₆H₄-Derivate **11b** und **12b****Abb. A.13:** Thermogravimetrie Messungen der Chloralicycloamidine, Heizrate 5, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$

Anhang B

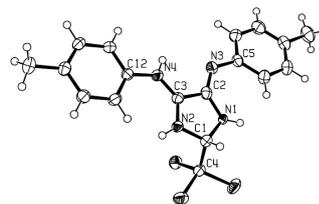
Kristallographische Daten



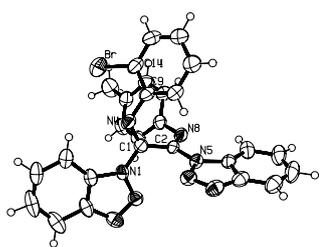
(a) 10



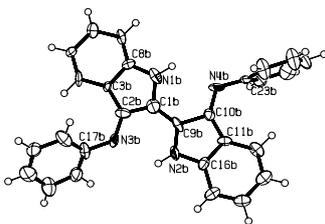
(b) 11b



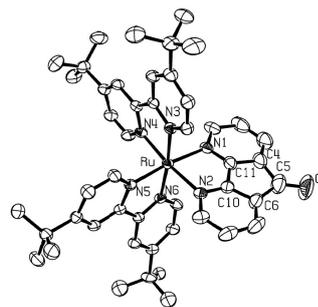
(c) 12a



(d) 15g



(e) 16b



(f) 34

Tab. B.1: Parameter der Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	10	11b	12a
fo (CCDC)	2100		2725
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O	C ₁₁ H ₇ Cl ₃ F ₃ N ₃ O	C ₁₈ H ₁₇ Cl ₃ N ₄
Molmasse in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	396.69	360.55	395.71
Zellparameter			
a in Å	9.5138(3)	8.8411(3)	18.5831(8)
b in Å	14.4024(4)	9.9695(4)	11.4402(4)
c in Å	14.9137(4)	16.2480(7)	8.5891(2)
α in °	104.860(2)	90.00	90.00
β in °	100.777(2)	101.415(2)	94.506(2)
γ in °	102.141(2)	90.00	90.00
V (Elementarzelle) in Å ³	1867.16(9)	1403.79(10)	1820.35(11)
Temperatur in °C	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Anzahl der FE	4	4	4
Dichte (ber.) in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1.411	1.706	1.444
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P-1 No.2	P2(1)/n No.14	P2(1)/c No.14
Kristallgröße in mm ³	0.03×0.03×0.02	0.06×0.05×0.05	0.06×0.06×0.05
Kristallfarbe	farblos	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient in cm ⁻¹	5.02	6.87	5.12
Messbereich	2.36<Θ<27.43°	2.44<Θ<27.48°	2.83<Θ<27.47°
Anzahl gem. Refl.	14057	9725	11921
Anzahl sym.-unabh. Refl.	8499	3210	4099
Anzahl Refl. mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	6627	2226	3251
Anzahl der verfeinerten Parameter	459/0	198/0	231/0
GOOF	1.005	1.024	1.044
R1 _{obs}	0.0431	0.0421	0.0425
wR2 _{obs}	0.1065	0.0952	0.1144
Flack Parameter			
Differenzelektronen- dichte (min/max) in $\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$	0.356/-0.432	0.342/-0.434	0.545/-0.389

Tab. B.2: Parameter der Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	15g	16b	34 * 2 Aceton
fo (CCDC)	2633	2736	1933
Summenformel	C ₂₇ H ₁₉ BrN ₈	C ₂₈ H ₂₀ N ₄	C ₅₃ H ₆₀ F ₁₂ N ₆ O ₃ P ₂ Ru
Molmasse in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	535.41	412.48	1220.08
Zellparameter			
a in Å	15.3324(5)	25.315(2)	12.0229(2)
b in Å	15.5069(5)	9.6628(9)	13.3587(3)
c in Å	20.4728(7)	20.2258(16)	18.9054(3)
α in °	90.00	90.00	78.874(1)
β in °	90.00	125.418(5)	75.761(1)
γ in °	90.00	90.00	78.838(1)
V (Elementarzelle) in Å ³	4867.6(3)	4032.0(6)	2853.5(1)
Temperatur in °C	-90(2)	-90(2)	-90(2)
Anzahl der FE	8	8	2
Dichte (ber.) in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1.461	1.359	1.420
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pbca	Cc No.7	P-1 No.2
Kristallgröße in mm ³	0.04×0.04×0.03	0.06×0.04×0.01	0.03×0.03×0.02
Kristallfarbe	farblos	blau-violett	rotbraun
Absorptionskoeffizient in cm ⁻¹	17.22	0.82	4.16
Messbereich	2.12<Θ<27.48°	1.97<Θ<27.51°	2.72<Θ<27.48°
Anzahl gem. Refl.	31297	12998	19242
Anzahl sym.-unabh. Refl.	5572	8291	12636
Anzahl Refl. mit $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$	3307	4638	9714
Anzahl der verfeinerten Parameter	326/0	578/2	686/0
GOOF	1.093	1.444	1.016
R1 _{obs}	0.0961	0.1512	0.0608
wR2 _{obs}	0.2649	0.4052	0.1467
Flack Parameter		-8(9)	
Differenzelektronen- dichte (min/max) in $\frac{\text{e}}{\text{Å}^3}$	1.233/-1.442	0.873/-0.581	0.990/-0.727

Abbildungsverzeichnis

1.1	Das 1,4,5,8-Tetraazafulvalen ist das elektronisch umgepolte, weniger gut untersuchte Analogon des 1,4,5,8-Tetrathiafulvalens.	5
1.2	Das Synthesepotential der Bis-(imidoylchloride) der Oxalsäure anhand von ausgewählten Beispielen.	6
1.3	Zwei Synthesewege für 2,3,6,7-Tetrakis-(arylamino)-1,4,5,8-tetraazafulvalene.	6
1.4	Folgechemie der TAF	8
2.1	Allgemeines Strukturprinzip für die Einordnung von organischen reversiblen Redoxsystemen nach HÜNIG.	9
2.2	Redoxsystem 2,2'-Biimidazol - TAF - Bis-(4 <i>H</i> -imidazol)	10
2.3	Versuch der Synthese des 4 <i>H</i> -Imidazols mit anschließende reduktive Eliminierung des 1,2,4-Triazols	11
2.4	Synthese eines Tetraazafulvalens ausgehend vom 2-Methylimidazol .	12
2.5	Umsetzung der Vilsmeiersalze mit den Amidinen der Oxalsäure liefert Tetraazafulvalene in einer Kaskadenreaktion: Acylierung-Tautomerisierung- α -Eliminierung-Dimerisierung	14
2.6	Bildung des Imidazolins über eine Azomethin-Zwischenstufe	15
2.7	Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung 10	16
2.8	Syntheschema der Umsetzung von 3 mit Chloral unter verschiedenen Reaktionsbedingungen	17
2.9	Molekülstruktur von 11b im Kristall	19
2.10	Molekülstruktur von 12a im Kristall	19

2.11	TAF durch normale α -Eliminierungs-Dimerisierungs-Sequenz	21
2.12	Abfangen des Carbens unter Bildung eines Palladiumkomplexes mit der hier vorgeschlagenen Struktur	21
2.13	Bildung des DABCO-Salzes	22
2.14	Synthese der Imidoylbenzotriazole	24
2.15	Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen des Benzotriazolids 15g .	25
2.16	Die Abgangsgruppe Benzotriazol sollte höhere Ausbeuten bei der TAF-Synthese ermöglichen.	25
2.17	Indigo und Indigodianil	26
2.18	Synthesewege für Indigodianile	27
2.19	Einkristallröntgenstrukturanalyse von 16b	28
2.20	ESR-Spektren und Simulation	30
2.21	Mechanistische Vorstellung zur Bildung von 18	31
2.22	Postulierter Mechanismus der Indigodianilbildung der Reaktion mit Lithium	33
3.1	Bildung der Tetraazafulvalene aus dem Bis-(imidoylchlorid) und Formamidiniumacetat	34
3.2	Die SONOGASHIRA-reaktion an 1 , auch mit nur einem Äquivalent an Kupplungspartner, führt immer zu einem Gemisch an Produkten.	35
3.3	Beim Carben-Cross-Over wird ein Gemisch aus drei Tetraazaful- valenen erhalten (1B a Ar ¹ =4- <i>tert</i> BuC ₆ H ₄ Ar ² =4-IC ₆ H ₄ , 1B b Ar ¹ =3-CF ₃ C ₆ H ₄ Ar ² =4-BrC ₆ H ₄ , 1B c Ar ¹ =4-EtOOC ₆ H ₄ und Ar ² =4-IC ₆ H ₄)	36
3.4	Beispiele unsymmetrischer Tetraazafulvalene 22 und 23 jeweils im Isomerengemisch [62, 63]	37
3.5	Die Cyclisierung der vicinalen sekundären Aminfragmente wird so- wohl mit C ₁ - als auch mit C ₂ -Bausteinen durchgeführt.	39
3.6	Mit Alkoholen bilden Aldehyde und Ketone in einer Additions- Eliminierungssequenz zunächst Halbacetale A , die in Gegenwart starker Säuren zum Acetal B weiterreagieren. [67]	40
3.7	Gängige Varianten der chemischen Wasserentfernung bei der Ace- talbildung	42

3.8	Eingesetzte Ketone und die erfolgreichen Synthesen von deren Acetalen durch Umsetzung in Methanol mit Trimethylorthoformiat (15 Äqu.), konz. Schwefelsäure (1.5 Äqu.) unter Rückfluß und anschließende Alkalisierung durch TEA (72 Äqu.)	43
3.9	Synthese substituierter Fluorenderivate	44
3.10	SONOGASHIRA war nur am Fluorenon 24 möglich, nicht am Acetal 26	45
3.11	Synthese von 4-Brombenzophenon 30 nach [83]	46
3.12	Dimethylacetal 32 des 4,4'-Brom-Methyl-benzophenon	46
3.13	Synthese des 4,5-Diazafluoren-9-ons 33 und des 4,5-Diazafluoren-9-on-Ruthenium(II)-4,4'- <i>tert</i> butyl-2,2'-bipyridyl-komplexes 34	47
3.14	Röntgenkristallstrukturanalyse des (tbbpy) ₂ Ruthenium(II)-komplexes des Diazafluorens 34	48
3.15	Optische Spektren der Rutheniumkomplexe	50
3.16	Am freien Liganden 33 war keine Acetalisierung möglich, jedoch am Rutheniumkomplex 34	51
3.17	Acetale für Diels-Alder-Reaktionen	52
3.18	Die Synthese der Mono-Spiroaminale erfolgte in Xylol unter Rückfluß.	53
3.19	Mit den Acetalen 36 und 37 erfolgte eine Zersetzung des Tetraazafulvalens unter anderem zu einem großen Anteil an Parabansäurederivat 42	54
3.20	Keine Reaktion zwischen dem sterisch anspruchsvollen Rutheniumkomplex und dem TAF	55
3.21	Fluoreszenzspektren der Spiroaminale	56
3.22	Eine einfache Sonogashira-Reaktion an 38 ist prinzipiell möglich.	56
3.23	Der Mono-Aminalester des Tetraazafulvalens übersteht nicht das Erhitzen unter Rückfluß in Xylol, eignet sich also nicht für die beidseitige Cyclisierung mit Acetalen.	57
3.24	Das Mono-Cyclisierungsprodukt des Tetraazafulvalens mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanopyrazin ist sehr stabil, reagiert allerdings auch sehr langsam mit dem Acetal.	58
A.1	HSQC von 11a	I

A.2	2D-Spektren von 11a	II
A.3	2D-Spektren von 11b	III
A.4	2D-Spektren von 11b	IV
A.5	HMBC von 12a	V
A.6	COSY von 18	VI
A.7	INVIG von 18	VII
A.8	COSY von 32	VIII
A.9	HMBC von 32	IX
A.10	HSQC von 32	X
A.11	ESR-Spektren	XI
A.12	ESR-Spektren	XII
A.13	Thermogravimetriemessungen der Chloralcyloamidine, Heizrate 5, 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$	XIII

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 10	16
2.2	Charakteristische Verschiebungen im ^1H und ^{13}C -NMR (DMSO- D_6) der drei Typen von Imidazolinen	18
2.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 11b	19
2.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 12a	19
2.5	Schmelz- und Umwandlungstemperaturen der drei Typen von Imi- dazolinen	20
2.6	Auswertung der ESR-Spektren: g-Faktoren und simulierte Kopplungs- konstanten	29
3.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 34	48
5.1	Aminierungsversuche	66
5.2	Variation der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der Amidi- ne 3	69
5.3	Beobachtete Zahl der Linien bei den durchgeführte ESR-Messungen sofort nach dem Start der Reaktion mit den Benzotriazoliden 15 . .	88
B.1	Parameter der Röntgenstrukturanalysen	XV
B.2	Parameter der Röntgenstrukturanalysen	XVI

Veröffentlichungen

Publikationen

- C. Kühn, R. Beckert, U.-W. Grummt, C. Käpplinger und E. Birckner; *1,4,5,8-Tetraazafulvalene - Darstellung schwefelhaltiger Derivate und Zuordnung des Chromophors*, Z. Naturforsch. **59b**, 406-413 (2004)
- C. Kühn, R. Beckert, M. Friedrich, H. Görls; *A Facile Access to Indigodiamines*, J. Heterocyclic Chem., im Druck
- C. Petzold, R. Beckert, W. Günther, H. Görls; *Cycloaminals of Trichloroacetaldehyde: Synthesis and their Use as Carbene-Precursors*, ARKIVOC, angenommen

Vorträge

- 09/2003 6. Tagung über Iminiumsalze (ImSaT-6), Stimpfach-Rechenberg:
R. Beckert, C. Käpplinger, C. Kühn; *Funktionelle Farbstoffe auf der Basis von Tetraazafulvalenen*

Poster

- 08/2004 International Summerschool on Molecular Electronics, Lutherstadt Wittenberg:
C. Kühn, F. Stöckner, R. Beckert, C. Käpplinger; *From 1,4,5,8-Tetraazafulvalenes to 2,3,6,7-Pyrazino[2,3b]pyrazines - New Compatible Chromophoric Systems*
- 10/2004 Micro-Symposium, Jena:
T. Gebauer, B. Frank, C. Kühn, F. Stöckner, D. Weiß, R. Beckert; *New Reversible Two-Electron Redox Systems Based on Cycloamidines*
- 09/2005 Internationale SFB-Tagung, Jena:
C.Kühn, B. Frank, F. Stöckner, T. Welzel, M. Matschke, F. Schramm, A.Darsen, R. Beckert; *Synthesis of New Heterocyclic Chromophores and Fluorophores as Building Blocks for Multifunctional Metal Complexes*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei meinem Betreuer Herrn Prof. Rainer Beckert möchte ich mich für die interessante Thematik, die gewährte große Freiheit, die Anregungen, die persönlichen Gespräche und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken.

Herrn Prof. Ernst Anders danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Meinen Laborkollegen Anja Darsen, DC Frances Stöckner, Dr. Birgit Maurice, DC Jan Fleischhauer und DC Katrin Knop danke ich für die vielen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima, das nur selten durch Isonitrilgeruch etwas getrübt wurde. Dank gilt auch den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Dr. Dieter Weiß, Dr. Dietrich Raabe, DC Gunther Bührdel, DC Thomas Welzel, DC Martin Matschke sowie DC Jörg Blumhoff als auch den ehemaligen Mitarbeitern Dr. Tillmann Gebauer und Dr. Christian Käßlinger für die gute Zusammenarbeit und Arbeitsatmosphäre. Frau A. Darsen sei für die Unterstützung bei verschiedenen Synthesen gedankt.

Meinen HiWis und Forschungsstudenten, die ich im Vertiefungsfach Metallorganik bzw. im OCV-Praktikum betreut habe, sei für ihre engagierte Mitarbeit gedankt: DC Thomas Welzel, DC Anja Gräfe, DC Swen Körsten, Martin Sellin, Christine Schmöger und Christian Jokl.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, sowie bei den Mitarbeitern des Institutes und der Institute für Anorganische und Analytische bzw. Physikalische Chemie für deren Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken:

- Herrn Dr. Günther, Frau Friedrich und Frau Sentis für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Frau Dr. Berg, Frau Magnus, Herrn Dr. Poppitz, Frau Schönau und Frau Heineck für die Aufnahme der MS-Spektren
- Herrn Dr. Friedrich und Frau Rambach für die Aufnahme der ESR-Spektren
- Frau Sentis für die Aufnahme der IR- und UV/Vis-Spektren
- Herrn Dr. Birckner und Frau Kielmann für die Aufnahme der Fluoreszenzspektren
- Frau Kuse für die cyclovoltammetrischen Messungen
- Frau Schönfeld und Frau Lentvoigt für das Messen der Elementaranalysen und Thermogravimetrien
- Herrn Dr. Görls für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen
- Herrn Dr. Rau und Herrn Dr. Schäfer für die Herstellung des Diazfluorenonruthenium-Komplexes

Ein großes Dankeschön schulde ich Holm, meinen Eltern und Schwiegereltern, meinem Bruder Matthias, Jödis und allen Freunden und Freundinnen, die mir immer zu Seite standen.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, den 20. Juni 2006

Lebenslauf

Name: **Petzold, geb. Kühn**
Vorname: **Christiane**
Geburtsdatum: **08. Juli 1979**
Geburtsort: **Berlin-Pankow**

08/1991-07/1998 **Geschwister-Scholl-Gymnasium** in Sangerhausen
Allgemeine Hochschulreife

10/1998-07/2003 Chemiestudium an der **Friedrich-Schiller-Universität** in Jena
Schwerpunktfach: Organische Chemie
Wahlpflichtfächer: Metallorganische Chemie und Katalyse
sowie Bioorganische Chemie
Diplomchemikerin

10/2003 Annahme als Doktorandin
wissenschaftliche Mitarbeiterin
Mitarbeit am SFB436

Jena, den 20. Juni 2006