Meinen Eltern

Synthese und Reaktionsverhalten bifunktioneller Verbindungen mit Binaphthol- bzw. Chinoxalinsubstruktur Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctorum rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität, Jena.
Von Dipl. Chem. Oliver Hampel
Geboren am 14.01.1974 in Kraiburg am Inn

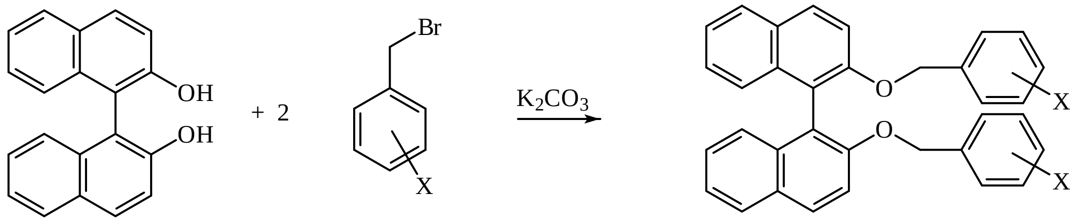
überarbeitete 1. Auflage

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Chirale Verbindungen, die sich durch die Abwesenheit einer Symmetrieoperation höherer Ordnung auszeichnen, haben in der organischen Chemie während der letzten Dekaden ein besonderes Interesse erlangt. Unter diesen Substanzen nehmen solche mit Achsenchiralität eine oft unerreichte Stellung in der Katalyse ein. [2] Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang Verbindungen mit Binaphthylsubstruktur wie z.B.: BINOL, BINAP und BINAM. Viele Komplexe, die dieses Strukturelement tragen, weisen eine hohe chirale Induktion und Effizienz in der asymmetrischen Synthese auf.

Ausgehend von dem leicht zugänglichen und käuflich erwerbbaren BINOL, ist **3a** durch Veretherung mit 4-Brommethylphenylisothiocyanat zugänglich. Auf analoge Weise lassen sich die Verbindungen **3b**-**3e** synthetisieren. Die Halogenverbindungen sind in einer Folgereaktion nach *Suzuki* respektive *Sonogashira* derivatisierbar.



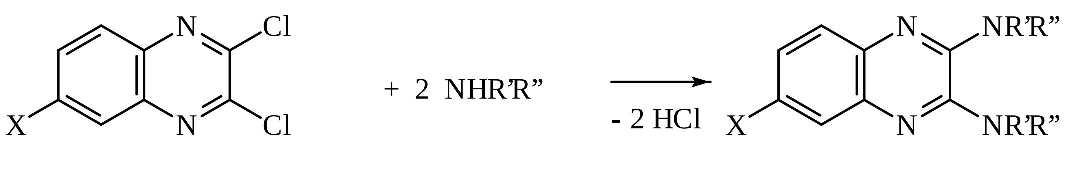
1 **2** **3**

	X
a	p-NCS
b	p-NO_2
c	p-Br
d	m-I
e	p-CN

Abb. 1: Derivatisierung von BINOL

Im Vergleich zum ebenfalls bearbeiteten 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']-binaphthyl [3] weist das durch Veretherung modifizierte Isothiocyanat **3a** eine höhere Reaktivität gegenüber Aminen auf, was sich in kürzeren Reaktionszeiten und in der Möglichkeit, auch sterisch anspruchsvolle Amine einzusetzen, widerspiegelt. Dieses veränderte Verhalten liegt, wie Rechnungen ergeben, an der höheren Flexibilität des gebildeten Systems. Das Reaktionsvermögen entspricht in etwa demjenigen des Phenylisothiocyanates. Ein zusätzlicher Aspekt, der die Stoffklasse der Thioharnstoffe untersuchenswert erscheinen läßt, ist die chemotherapeutisch genutzte antivirale und bakteriostatische Aktivität.

Eine weitere interessante Verbindungsklasse bilden die in unserer Arbeitsgruppe ausführlich behandelten Bis(imidoyl)chloride der Oxalsäure. Die hieraus leicht zugänglichen Oxalamidine weisen ein Heterodiensystem auf, das zur Chelatisierung von Metallionen geeignet ist. [4] Darüberhinaus stellen sie einen reaktiven, nucleophilen Baustein zur Heterocyclensynthese dar. Die daraus zugänglichen Derivate erweisen sich in vielen Fällen als antimykobakteriell bzw. virostatisch. [5] Besonders aufgrund des rigiden Systems erscheinen 2,3-Dichlorchinoxaline als Synthesebausteine untersuchenswert.



4 **5**

Abb. 2: Grundstruktur der behandelten Chinoxaline

2,3-Dichlorchinoxalin weist als Dihalogenderivat im Vergleich zu den arylsubstituierten Bis(imidoyl)chloriden eine abgeschwächte Reaktivität auf. Daher neigen die meisten Amine erst unter wesentlich drastischeren Bedingungen dazu, mit dem 2,3-Dichlorchinoxalin zu reagieren. [6] Durch Nebenreaktionen und aufwendige Reinigungsoperationen geminderte Ausbeuten müssen in diesem Zusammenhang hingenommen werden. Die Umsetzung mit 2-Picolylamin führt, wie bei den Imidoylchloriden, zu den cyclischen Pyridopyrazinen. [7]

Aufgrund von schon gefundenen Struktur-Wirkungs-Beziehungen erscheint es von Interesse, die Chemie des BINOLS mit derjenigen des Chinoxalins zu verknüpfen, um so ein neuartiges Ligandensystem zu konstruieren. Dieses soll einen Beitrag zum Sonderforschungsbereich 436 «Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur» leisten.

2. Aufgabenstellung

Für die anzufertigenden Studien ergaben sich folgende Schwerpunkte:

- Allgemeingültigkeit und präparative Grenzen der Synthese von Thioharnstoffen, ausgehend vom 2,2'-Bis-(4-isothiocyanato-benzyloxy)-[1,1']-binaphthyl.
- Synthese weiterer Binaphtholether; Untersuchung zur Verwendbarkeit bei Kopplungsreaktionen nach *Sonogashira* und *Suzuki*.
- Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalinen mit aliphatischen und aromatischen N-Nucleophilen mit dem Schwerpunkt auf Aminen, die weitere komplexierende Substrukturen enthalten; Untersuchung präparativer Grenzen.
- Studium der Komplexierungsfähigkeit obiger Verbindungen gegenüber ausgewählten Metallen; Charakterisierung der Komplexe; Untersuchung bzgl. der Verwendung in stöchiometrischen oder katalytischen Reaktionen.
- Verknüpfung der Chemie von atropisomeren Verbindungen mit derjenigen des 2,3-Dichlorchinoxalins; Untersuchung der sich aus der Bifunktionalität ergebenden supramolekularen Aspekte im Hinblick auf die Themenstellung des SFB's 436.

3. Synthese und Eigenschaften von achsenchiralen Binaphtholethern

3.1. Binaphtholetherthioharnstoffe

3.1.1. Einführung

Während der vergangenen Jahre wurde intensive Forschungsarbeit in die Entwicklung von neuen Chemotherapeutika investiert, da viele bisher bekannte Antibiotika und Medikamente durch ihren breiten Einsatz an Wirkung eingebüßt haben. Unter diesen Verbindungen hat sich besonders die Stoffklasse der Thioharnstoffe bzw. deren Precursoren, die Isothiocyanate, aufgrund einer breiten pharmakologischen Wirkung, einen Namen gemacht. So spielen bei der Therapie von Erkrankungen der Schilddrüse, wie z.B. bei der Hyperthyreose, die das Krankheitsbild der Basedowschen Krankheit bildet, einige Thioharnstoffe eine entscheidende Rolle. [8] Diese Thyreostatika hemmen die Synthese der Schilddrüsenhormone durch eine reversible Blockierung der Schilddrüsenperoxydase, das für den Einbau von Iodid in das Thyreoglobulin verantwortliche Enzym. Eine hierfür verwendete Substanz ist das Propylthiouracil, welches in hohen Dosen die periphere Konversion von Thyroxin (T4) zu Triiodthyronin (T3) verhindert.

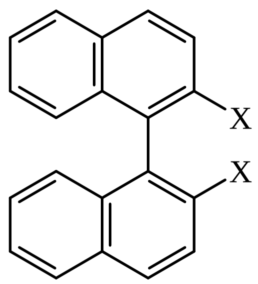
Neben den komplexeren, thyreostatisch wirkenden, cyclischen Thioharnstoffen, weisen die einfachen Vertreter dieser Stoffklasse oft eine tuberkulostatische Aktivität auf [9], die unter anderem bei Verbindungen der Acylphenylthioharnstoffe erkannt wurde. [10] Von weiterem Interesse ist ferner die vorhandene Wirksamkeit gegen Viren, wie z.B. dem Influenzavirus. Das hierfür verantwortliche Strukturelement ist die Thioharnstoffgruppe. [11]

Darüberhinaus besitzen einige Thioharnstoffe eine nicht unbeträchtliche Toxizität gegenüber Schädlingen (Insekten, Nagern etc.), was ihren Einsatz als Pestizid ermöglicht. So wird 3,4-Dichlorphenyl-caproyl-thioharnstoff als Mittel gegen Wollschädlinge empfohlen. Eine weitere verwendete Verbindung ist der Phenylthioharnstoff, der als Rattengift appliziert wird und eine ähnlich große letale Dosis bei dieser Tiergattung wie Strychnin besitzt. Aufgrund des distingierenden Geschmacks von Phenylthioharnstoff wurde dieser vom Naphthylthioharnstoff verdrängt, der die gleiche Wirksamkeit wie Arsentrioxid besitzt. [12]

In Analogie weisen die Isothiocyanate ein vergleichbares Wirkungsspektrum wie die Thioharnstoffe auf, da sie im Körper zu diesen hydrolysiert werden können. Die Verwendung als Thyreostatikum [13] tritt bei dieser Verbindungsklasse hinter ihren toxischen Eigenschaften zurück. Diese beruhen auf einer kropferzeugenden Wirkung, zu der eine oft stark blasenziehende Gewebeschädigung hinzukommt. [12] Gerade letztere kann bei der Verbindung **3a** beobachtet werden; nach einer kurzen Einwirkungsdauer bildet sich auf den betreffenden Hautstellen ein nesselnder Ausschlag.

Für die Themenstellung dieser Arbeit war die hohe Chelatisierungsfähigkeit der Thioharnstoffgruppe, [14] die auf der Tautomerie dieser Struktureinheit beruht von eigentlichem Interesse. [15,16] Das Vorhandensein dieser Tautomerie kann durch Messung der Dipolmomente nachgewiesen werden. [17] Darauf aufbauend gelang es, viele Übergangsmetallkomplexe zu synthetisieren. [18,19]

Ein zweites Strukturelement der umgesetzten Verbindungen ist die Achsenchiralität der sich von **3a** ableitenden Stoffklasse. Die Chiralität dieser C_2-symmetrischen Verbindung leitet sich aus einer gehinderten Drehbarkeit um die 1,1'-Bindung der Naphthylsubeinheit ab. Die Rotationsbarriere um diese 1,1'-Bindung ist substituentenabhängig von Resten in 2,2'-Position. So beträgt die für die Drehung notwendige Energie beim unsubstituierten Binaphthyl **1a** 23,8 kcal/mol, wohingegen sie bei der Diiodverbindung **1b** auf 46 kcal/mol steigt.



	X:
1	OH
1a	H
1b	I
1c	NCS
1d	PR_2

Abb. 3: Grundstruktur wichtiger Binapthylderivate

Die am häufigsten untersuchte Verbindungsklasse leitet sich vom 2,2'-Dihydroxybinaphthyl **1** ab, welches leicht durch eine oxidative Kopplung aus dem β-Naphthol erhältlich ist. [20] Die Trennung des so gebildeten racemischen Gemischs erfolgt anschließend klassisch via Bildung der diastereomeren Salze. [21] Auf diesem Weg sind analog weitere Derivate der höheren Homologen zugänglich. [22] Andere unterschiedlich substituierte Verbindungen lassen sich durch eine asymmetrische Ullmannkupplung von den 1-Bromderivaten herstellen. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die entfallende Racemattrennung. [23] Die so zugänglichen Vertreter werden häufig, wie in der Einleitung erwähnt, als chirale Informationsquellen in der asymmetrischen Synthese benutzt. [2] Eine weitere Anwendung bietet sich in der chiralen Erkennung auf molekularer Ebene. [24] Es ist möglich, Diels-Alder-Reaktionen enantioselektiv zu gestalten, indem man ein 3-arylsubstituiertes Binaphthol mit Aluminiumtrimethyl bei der Umsetzung einbringt. [25] In analoger Weise kann man den Verlauf von Nitroaldolreaktionen beeinflussen. Bei dieser als Gleichgewichtsreaktion bekannten Umsetzung entfällt in Abhängigkeit vom verwendeten Zentralmetallion die Retroreaktion. [26] Bei Reduktionen werden diese Ligandentypen im Zusammenspiel mit Metallen der III.-Hauptgruppe verwendet, um prochirale Ketone zu chiralen Alkoholen zu reduzieren. [27]

Weitere komplexierungsfähige Gruppen wurden in diesem Zusammenhang untersucht. Besondere Beachtung finden unter anderem mit Phosphor substituierte Binaphthalene vom Typ **1d**, die ihren Einsatz in der asymmetrischen Hydroformylierung [28], in der nickelkatalysierten Hydrocyanierung [29], in der 1,4-Addition [30] und in der asymmetrischen Hydrierung finden. So gelang die Synthese von Fosfomycin, einem Antibiotikum, durch Hydrierung unter Ru-BINAP-Katalyse. [31]

Derzeitige Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet zielen auf die Immobilisierung dieser Katalysatorsysteme ab. [32] Das Augenmerk liegt heute zudem auf der Verwendung von glasbildenden Derivaten [33], die über nichtlineare opische Eigenschaften verfügen [34] und ihre Anwendung in der modernen Informationstechnik finden.

Eine bereits untersuchte Verbindung ist das isothiocyanato-substituierte Binaphthyl **1c** [3], das mit einer großen Zahl von Aminen zur Reaktion gebracht werden kann. [35] Leider erwies sich die Reaktivität gegenüber sterisch anspruchsvollen Aminen als nicht ausreichend, um große Ligandensysteme herzustellen. Daher wurde versucht, eine flexiblere Spacergruppe in das preiswertere BINOL einzubringen, die es gestattete, die Isothiocyanatgruppe beizubehalten. Hierbei wurde auf das Brommethylisothiocyanat **2a** zurückgegriffen. [1]

3.1.2. Synthese

Das verwendete 4-Brommethylphenylisothiocyanat **2a** ist in einer Reaktionsfolge aus p-Toluidin darstellbar. Dabei ist dem Syntheseweg über Kohlenstoffdisulfid gegenüber der Generierung via Thiophosgen der Vorzug zu geben, da hierbei höhere Ausbeuten erhalten werden können und Nebenreaktionen, wie z.B. die Thioharnstoffbildung, weitgehend unterbleiben. Die anschließende Bromierung wird klassisch mittels N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, wobei das bromierte Produkt nahezu in quantitativer Ausbeute erhalten wird.

Bei der anschließenden Veretherung mit BINOL **1** kann das beidseitige Produkt **3a** isoliert werden, ohne daß das monosubstituierte Isothiocyanat **3a'** isolierbar ist, obwohl aus Aufarbeitungsgründen das BINOL **1** immer im leichten Überschuß eingesetzt wurde. Demzufolge muß das als Zwischenprodukt postulierte, monosubstituierte Produkt **3a'** rascher mit weiterem 4-Brommethylphenylisothiocyanat **2a** reagieren als die Ausgangsverbindung. Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich um eine weiße bis schwachgelbe Substanz, die einen Drehwert von 20,7°[1] besitzt. Bei der Strukturaufklärung ist besonders das bei 153 ppm auftretende C=S-Signal und das CH_2-Signal bei 4,9 ppm hilfreich. Ebenso charakteristisch ist die breite Isothiocyanatschwingungsbande im IR-Spektrum bei 2109 cm^{-1}.

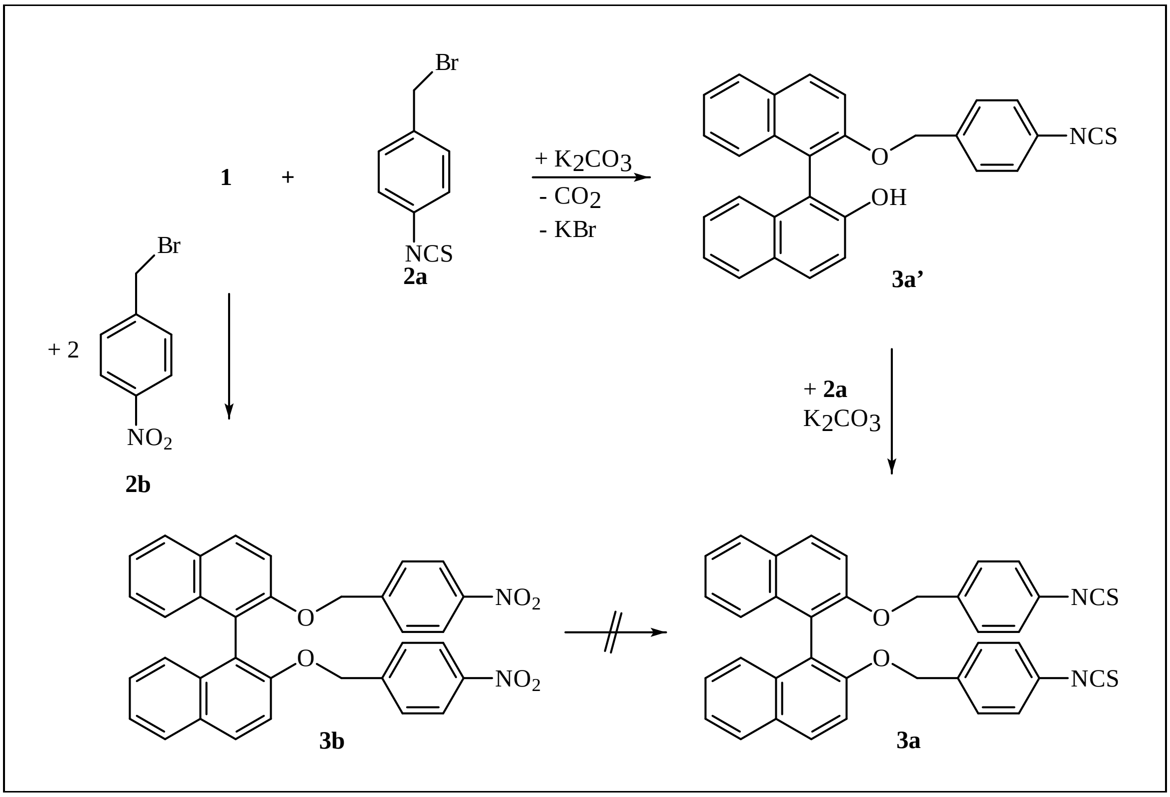


Abb. 4: Darstellung von 2,2'-Diisothiocyanatobenzyloxy-[1,1']-binaphthyl

[1] Ausgehend von R-Binol erhält man die linksdrehende Verbindung; die rechtsdrehende Verbindung ist beim Einsatz von S-BINOL zugänglich

Das gebildete Isothiocyanat **3a** zeigt eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft gegenüber den meisten Aminen. Die Ausbeute an den dabei gebildeten Thioharnstoffen beträgt bis zu 96 %, wobei eine Vielzahl zusätzlicher funktioneller Gruppen im Molekül toleriert werden, ohne daß es zu Nebenreaktionen kommt. Ein weiterer Vorteil liegt im geringeren sterischen Anspruch des Isothiocyanates **3a** im Vergleich zum 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']binaphthyl **1c**. [1] Dieser Sachverhalt ist anhand der angefertigten Röntgenkristallstruktur ersichtlich:[2]

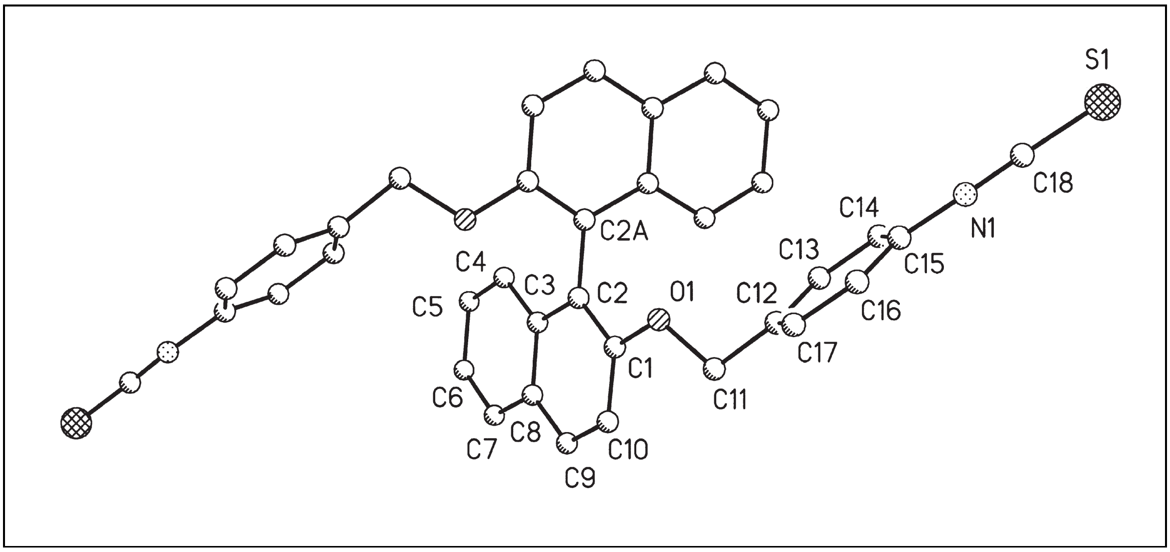


Abb. 5: Röntgenstruktur des 2,2'-Diisothiocyanatobenzyloxy-1,1'-binaphthyls

Die beiden Isothiocyanatgruppen befinden sich diamedral auf entgegenliegenden Seiten des Moleküls, wobei beide Naphthylsubstrukturen einen Diederwinkel von 109,5° aufspannen. Im Gegensatz hierzu kommen die beiden funktionellen Gruppen des 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']binaphthyls **1c** in deutliche räumliche Nähe. [3]

Eine besonders hohe Reaktivität wurde für sekundäre aliphatische Amine erwartet, da diese aufgrund ihrer elektronischen Struktur starke Nucleophile sind. Bei Verbindungen mit geringem sterischen Anspruch, wie z.B. Diethylamin, konnte eine sehr rasch erfolgende Reaktion zu einer Verbindung vom Typ **6** beobachtet werden (vgl. Abb. 6 auf Seite 13). Primäre Amine zeigen ebenfalls eine hohe Reaktivität, die lediglich bei Vorhandensein aromatischer Seitenketten gemindert ist, was mit der teilweisen Delokalisierung des Elektronenpaares zu erklären ist, die mit einer Senkung der Nucleophilie, zumindest

[2] die Daten zur Kristallstruktur finden sich auf Seite 109 und Seite 111

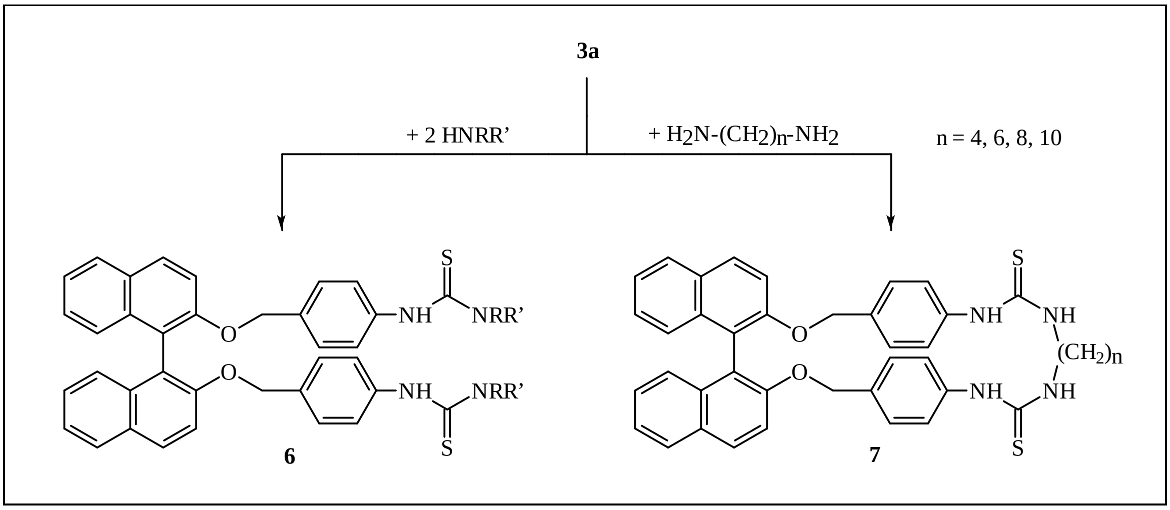


Abb. 6: Grundstruktur der dargestellten Thioharnstoffe

in dipolaren Lösungsmitteln, einher geht. Diese niedrigere Reaktionsbereitschaft zeigt sich praktisch in geringeren Ausbeuten an **6** bei gleichzeitig längeren Reaktionszeiten.

Bei Verwendung von Diaminen bilden sich in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge Cyclen vom Typ **7**. Aufgrund der Röntgenstruktur von **3a** muß man neben Cyclen mit einer 1:1-Stöchiometrie höhere Homologe diskutieren. Der endgültige Beweis, der über eine Röntgenkristallstrukturanalyse zu führen ist, steht noch aus. Die Massenspektren belegen jedoch eine 1:1-Stöchiometrie. Diese Beobachtung entspricht derjenigen bei den 2,2'-Diisothiocyanato-binaphthylen, die mit Diaminen ebenfalls charakterisierbare Ringe bilden. [3]

3.2. Binaphtholether mit Nitrogruppen

Es wurde versucht, aufgrund des hohen zu erwartenden Synthesepotentials der Aminogruppe, ein zu **3a** analoges Amin zu synthetisieren, um einen alternativen Syntheseweg für Verbindung **3a** zu entwickeln. Wegen Schwierigkeiten bei der direkten Einführung von ungeschützten Aminogruppen, wurde der klassische Weg über die Reduktion von Nitrogruppen beschritten. Zunächst wurde Verbindung **3b** durch eine zur Synthese von **3a** analoge Veretherung racemisch hergestellt (siehe Abb. 4). Dabei reagiert Nitrobenzylbromid unter Bedingungen der *Williamsonschen*-Ethersynthese in präparativ verwertbaren Ausbeuten zu Verbindung **3b**. Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist eine charakteristische Aufspaltung der diastereotopen Methylenoxyprotonen auf. Die Valenzschwingung der Nitrogruppe erweist sich ebenfalls als wichtige, strukturelle Sonde bei der IR-spektroskopischen Untersuchung dieser Verbindung.

Die anschließende Reduktion von **3b** liefert kein verwertbares Ergebnis, da bei den Umsetzungen stets eine reduktive Abspaltung der benzylischen Gruppe zu beobachten ist. Zur Umgehung dieses Sachverhaltes wurde versucht, die Methylengruppe zu ersetzen. Dabei wurde das bei der Aminosäuresequenzanalyse verwendete Dinitrofluorbenzol untersucht, da bei dieser Verbindung das Fluor nucleophil ersetzt werden kann.

Dinitrofluorbenzen **8** reagiert unter Bedingungen der *Williamsonschen*-Ethersynthese mit BINOL über **9a** zu der Verbindung **9** (siehe Abb. 7 auf Seite 15), die in Form von gelben Mikrokristallen isolierbar ist. Von besonderem analytischen Wert bei dieser Verbindung ist die mit hoher Intensität auftretende Valenzschwingung der Nitrogruppe bei 1534 cm^{-1}. Die ipso-Kohlenstoffsignale im NMR-Spektrum weisen erwartungsgemäß eine Tieffeldverschiebung auf, die mit den berechneten Werten übereinstimmen. Die Reduktion der erhaltenen Verbindung **9** erweist sich als ebenso unfruchtbar wie bei Verbindung **3b**. Eine vollständige Reduktion der Verbindung **9** kann nicht beobachtet werden, obwohl das reduzierende Agens variiert wurde. Ein Grund für diesen Sachverhalt wurde in der Bildung von reaktiven Zwischen- bzw. Nebenprodukten gesucht, die über eine Weiterreaktion die Produktvielfalt erhöhen können.

Zur Klärung dieser Vermutung wurde die Zahl der möglichen Angriffstellen im Molekül für das Reduktionsmittel verringert. Dabei kam das einfache Nitrofluorbenzen **10** zum Einsatz, wobei Verbindung **11** neben dem einseitigen Produkt **11a** isoliert werden konnte. Die Reduktion mit Zinn(II)chlorid oder Aluminium [36] ergab ebensowenig ein verwertbares Resultat wie die Reduktion nach Bechamp [37] oder mittels Raney-Nickel. Lediglich die Reduktion mit Wasserstoff und Palladiumkohle ergab eine Umsetzung, die den Vorteil eines geringen Nebenproduktspektrums aufweist. Die Aufarbeitung erweist sich ebenfalls als besonders vorteilhaft, da der Katalysator einfach abfiltrierbar ist und das erhaltene Produkt sich aus Ethanol umkristallisieren läßt. Zur Verfolgung des Umsatzgrades kann, neben dünnschichtchromatographischen Methoden, die Sondenfunktion der Nitrogruppe im IR-Spektrum genutzt werden.

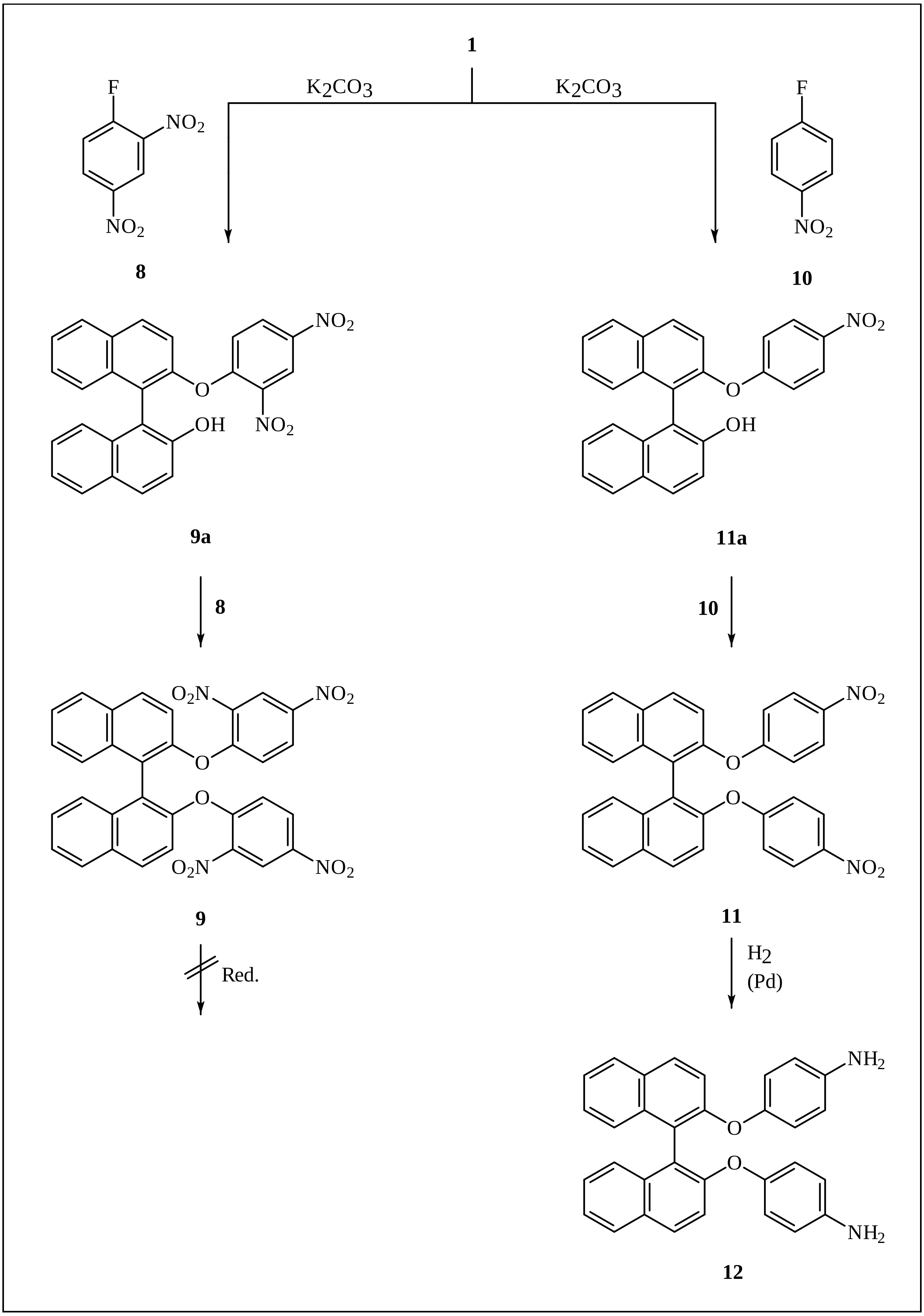
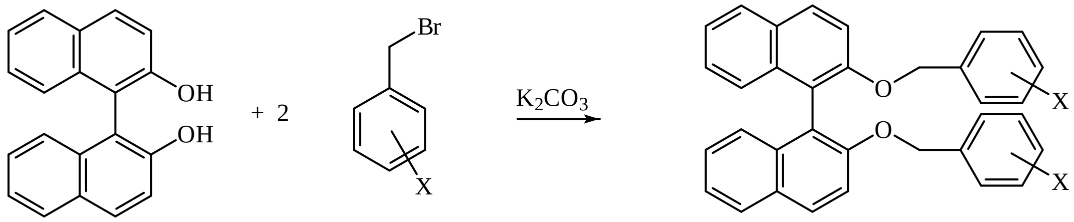


Abb. 7: Nitrobinaphtholether und deren Reduktion



1 **2** **3**

	X
a	p-NCS
b	p-NO_2
c	p-Br
d	m-I
e	p-CN

Abb. 8: Derivatisierung von 2,2'-Dihydroxy-[1,1']-Binaphthol

3.3. Binaphtholether mit Halogenatomen

Zur Untersuchung auf die Derivatisierbarkeit von Binaphtholethern des Typs **3** wurde der bromsubstituierte Ether **3c** (siehe Abb. 8) dargestellt. Diese Verbindung ist ebenso wie **3a** aus BINOL zugänglich. Sie fällt in Form eines schwachgelben Feststoffs bei der Umsetzung des 4-Brombenzylbromids **2c** mit BINOL in wasserfreiem Aceton an und weist einen Drehwert von 29,7° auf.[3] Die Methylenoxygruppe zeigt die charakteristische Verschiebung bei 70 ppm im ^{13}C-NMR- und bei 4,9 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum. Die Verbindung läßt sich im weiteren nach *Sonogashira* oder *Hartwig-Buchwald* derivatisieren.

Unter gleichen Bedingungen ist auch das homologe 3-Iod-Derivat **3d** zugänglich, dessen Reaktivität bezüglich der *Sonogashira*-Reaktion im Vergleich zu **3c** als höher beschrieben wird.

Auf analoger Weise ist die Cyano-Verbindung **3e** zugänglich, die aufgrund ihrer schlechten Verseifbarkeit nicht weiter untersucht wurde.

[3] Ausgehend von *R*-BINOL erhält man die rechtsdrehende Verbindung; *S*-BINOL liefert das linksdrehende Derivat

3.4. Umsetzung der Bis-isothiocyanate 3a zu Thioharnstoffen

3.4.1. Umsetzung mit einfachen Monoaminen

Umsetzung von 3a mit primären Aminen: Acyclische Thioharnstoffe **6** sind leicht aus dem Isothiocyanat **3a** zugänglich. Von besonderem Interesse bei der Strukturaufklärung ist das C=S-Signal im ^{13}C-NMR-Spektrum, das tieffeldig verschoben bei ca. 180 ppm beobachtbar ist. Die H-Signale der NH-Gruppe weisen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung auf und liegen für die Phenyl-NH-Gruppe häufig bei Werten von größer 8 ppm; die aliphatischen NH-Signale sind im Bereich von 3 bis 8 ppm als breite, unstrukturierte und unter dem Aromatenbereich liegende Signale auffindbar.

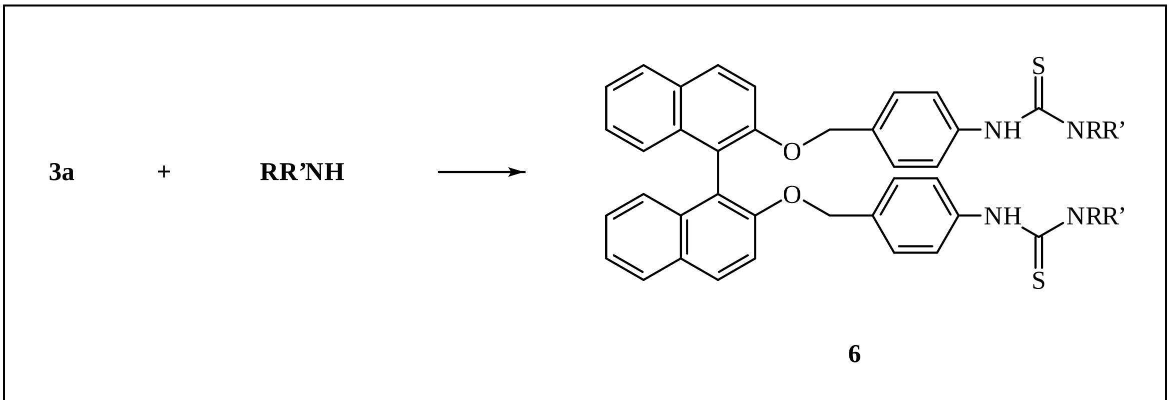


Abb. 9: Umsetzung von **3a** mit einfachen Aminen

6	R	R'
a	-H	-H
b	-CH_2-Ph	-H
c	-CH(CH_3)-Ph	-H
d	4-CH_3-C_6H_4-	-H
e	2-CH_2-Py	-H
f	2-Furfuryl	-H
g	-CH_2-CH=CH_2	-H
h	3,4,5-(OCH_3)$_3$-C_6H_4-CH_2-CH_2-	-H

Tabelle 1: Derivate von **6**

Ammoniak, der einfachste Vertreter der Amine, reagiert sowohl beim Einleiten in eine Lösung von **3a** in Chloroform als auch beim Zusatz von **3a** zu einer wässrigen

Ammoniaklösung zu einem weißen, schwerlöslichen Produkt. Hierbei handelt es sich um den Bis-thioharnstoff **6a**, der in 69 %-iger Ausbeute anfällt. Die Auswertung der NMR- und MS-Spektren ergibt, daß ausschließlich der Bis-thioharnstoff **6a** entsteht und nicht das ebenso mögliche cyclische Produkt. Im Gegensatz hierzu läßt sich Hydroxylamin nicht mit **3a** zu einem Thioharnstoff umsetzen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, lassen sich primäre aliphatische Amine leicht mit **3a** in ihre korrespondierenden Thioharnstoffe überführen. Die Reaktion von Benzylamin mit **3a** in Chloroform liefert den erwarteten Bis-thioharnstoff **6b**. Als weiterer einfacher Vertreter eines primären Amins kam R-α-Phenethylamin zum Einsatz. Diese Verbindung reagiert in 68 %-iger Ausbeute zu dem erwarteten Produkt **6c**. Das anfallende Diastereomerengemisch ist nicht dünnschichtchromatographisch trennbar. Bedingt durch das Vorliegen beider Diastereomere, ist im NMR-Spektrum ein doppelter Signalsatz für die Methylenoxygruppe beobachtbar, wobei ein de-Verhältnis von de = 18 % bestimmbar ist.

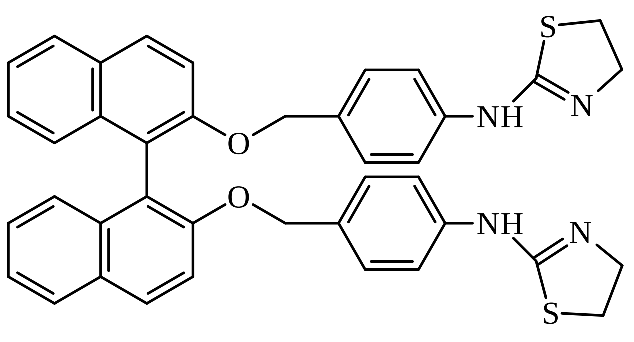
Um weitere zur Komplexierung befähigte Gruppen in das Molekül einzubringen, wurde Dopamin in Form seines Hydrochlorides eingesetzt. Die Verbindung kann nicht mit **3a** zu einem Thioharnsoff umgesetzt werden. Im Gegensatz hierzu reagiert das OH-geschützte Mescalin mit **3a** zu dem Thioharnstoff **6h** in 29 %-iger Ausbeute.

Aromatische Amine besitzen eine geringe Tendenz, mit **3a** zu den Thioharnstoffen zu reagieren. Bei der Umsetzung von p-Toluidin mit **3a** in Chloroform ist Verbindung **6d** nicht zugänglich. Um den Lösungsmitteleinfluß auf die Thioharnstoffbildung zu untersuchen, wurde Ethanol als Vertreter eines protischen, dipolaren Lösungsmittels eingesetzt. Unter diesen Bedingungen kann die Verbindung **6d** synthetisiert werden, allerdings muß man bei erhöhter Temperatur arbeiten, um die Reaktionszeiten auf ein vernünftiges Maß zu beschränken. Limitierend wurde festgestellt, daß **3a** bei längerem Kochen auch mit Alkoholen zu Thiocarbamaten reagiert; im vorliegenden Fall bildet sich das statistische Gemisch der möglichen Produkte. Ein Wechsel zurück zu einem unpolaren Lösungsmittel bei gleichzeitiger Aktivierung des Amins mit Butyllithium brachte ebensowenig einen Fortschritt wie die Verwendung von Nitromethan als Solvens. Erst die Umsetzung in Substanz, d.h. durch gemeinsames Schmelzen, macht Verbindung **6d** im präparativen Maßstab zugänglich. Dabei geht aufgrund der drastischen Versuchsbedingungen ein erheblicher Teil der Edukte verloren, da unter Zersetzung von **3a** Bis-Tolylthioharnstoff gebildet wird.

Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Verwendung von anderen aromatischen Aminen, z.B.: bei den Anisidinen, gefunden, die in Lösung ebenfalls eine geringe Reaktionstendenz zur Bildung der Thioharnstoffe zeigen und in Substanz unter Zersetzung reagieren.

Zur Untersuchung des Einflusses weiterer funktioneller Gruppen wurde 2-(Aminomethyl)-pyridin umgesetzt. Bei dieser Reaktion bildet sich der Thioharnstoff **6e** in 64 %-iger Ausbeute, wobei weder die Reaktionszeit noch die Reaktionsbedingungen variiert werden mußten. Ermutigt durch diesen Befund wurde Furfurylamin zu dem Thioharnstoff **6f** umgesetzt. Eine Derivatisierung von **6f** mit Maleinsäureanhydrid nach *Diels-Alder* konnte nicht beobachtet werden, ebenso unterblieb eine Ringöffnung des Furangerüsts mit Essigsäure, wobei lediglich eine Thioharnstoffspaltung mittels DC bzw. GC-MS nachgewiesen werden konnte. Um den Sachverhalt weiter zu beleuchten, wurde Allylamin zur Reaktion mit **3a** gebracht. Dieses reagiert schon bei Raumtemperatur zu dem entsprechenden Thioharnstoff **6g**, der als weißer Feststoff in 54 %-iger Ausbeute isolierbar ist. Da die Signale der Methylenoxygruppe mit denjenigen der allylischen Methylengruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum zusammenfallen, wurde ein HMQC- und ein COSY-Spektrum zur Struktursicherung aufgenommen. Eine *Diels-Alder*-Reaktion mit Dienen, wie Cyclopentadien oder Anthrazen, konnte bei der Verbindung **6g** nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu der Umsetzung mit **6f**, bei der Zersetzung auftritt, wurde hier keine Reaktion im DC festgestellt.

Zur Bereitstellung weiterer reaktiver Gruppen im Molekül wurde 2-Bromethylamin mit **3a** umgesetzt. Dabei tritt Cyclisierung zum Δ^2-Thiazolin **13** auf.



13

Abb. 10: Cyclisierungsprodukt von **13**

Umsetzung von 3a mit sekundären Aminen: Sekundäre Amine weisen aufgrund ihrer höheren Basizität im Vergleich zu den primären Aminen eine deutlich gesteigerte Reaktivität gegenüber **3a** auf.

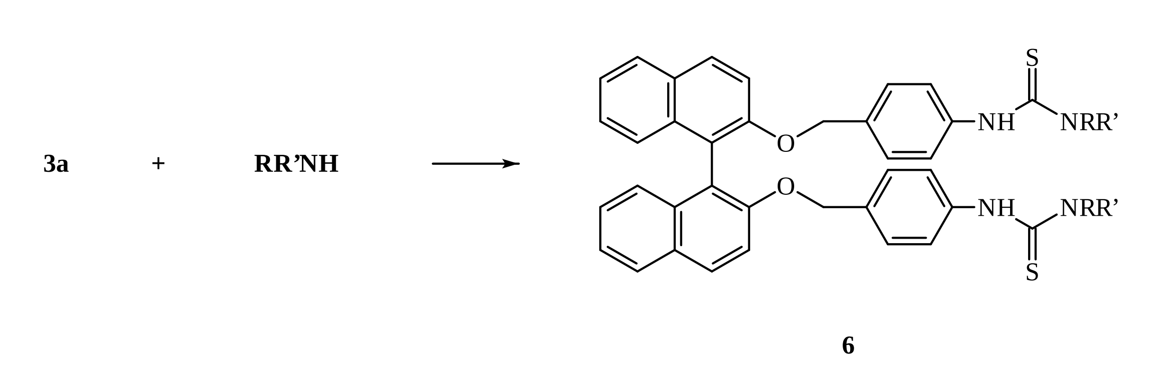


Abb. 11: Umsetzung von **3a** mit sekundären Aminen

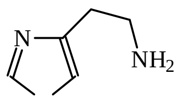
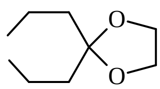
6	**R**	**R'**
i	$-CH_3$	$-CH_3$
k	$-C_2H_5$	$-C_2H_5$
l	$-CH_2-CH=CH_2$	$-CH_2-CH=CH_2$
m	$-CH_2-Ph$	$-CH_2-Ph$
n	$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$	
o		
p		

Tabelle 2: Derivate von **6**

Dies konnte bei der Reaktion mit Histamin beobachtet werden, welches ausschließlich mit der sekundären Aminofunktion reagiert. Hierbei fällt Verbindung **6o** in quantitativer Ausbeute an. Ein Angriff der freien Aminogruppe unter Nachbargruppenbeschleunigung konnte nicht beobachtet werden. Andere einfache, cyclische sekundäre Amine zeigen ein ähnliches Verhalten; Morpholin bildet mit **3a** den Tioharnstoff **6n** in 57 %-iger Ausbeute.

Die sich von den einfachen Vertretern (Dimethylamin und Diethylamin) ableitenden Thioharnstoffe **6i** bzw. **6k** zeigen die typische Differenzierung der beiden Methyl- bzw. Methylengruppen im NMR-Spektrum. Diese beruht auf der eingeschränkten Drehbarkeit und der daraus resultierenden Präfixierung der Thioharnstoffstruktur. [15,16] Wegen der interessanten Folgechemie wurde Dioxaazaspirodecan eingesetzt. Dieses ketalgeschützte Piperidinketon bildet mit **3a** den Thioharnstoff **6p** in 60 %-iger Ausbeute, der sich allerdings nicht als sauer spaltbar erwies.

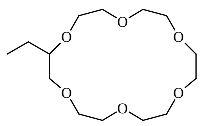
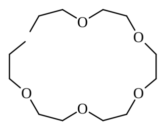
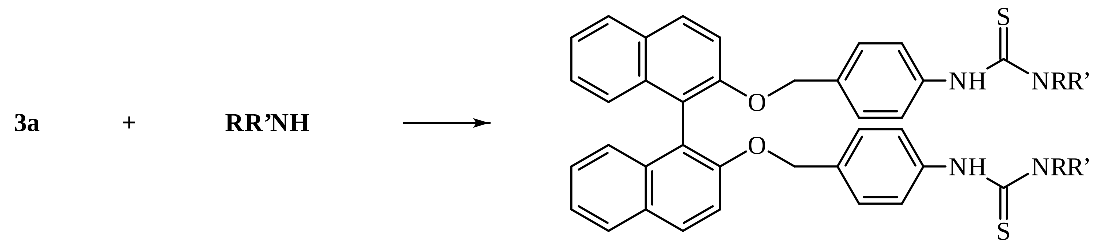
6	**R**	**R'**	**6**	**R**	**R'**
q		H	r		

Tabelle 3: von **6** ausgehende Kronenether

Umsetzung von 3a zu chiralen Kronenethern: Achsenchirale Kronenether, [38] die teilweise podante Gruppen enthalten, [39] besitzen interessante elektronische Eigenschaften [40] und sind bereits weitgehend erforscht. Um einen alternativen, zu Kronenstrukturen führenden Syntheseweg zu untersuchen, wurde Aminomethyl-[18]-krone-6 mit **3a** zur Reaktion gebracht. Der sich bildende achsenchirale Kronenether **6q** vermag zwei Mol Kaliumionen zu komplexieren. Dabei ist eine hohe Selektivität gegenüber Kaliumionen (im Vergleich zu Natriumionen) beobachtbar. [41] In Analogie hierzu bildet Aza-[18]-krone-6 mit **3a** den Thioharnstoff **6r** in 42 %-iger Ausbeute. Bei dieser Verbindung konnte allerdings keine vergleichbare Spezifität gegenüber Metallionen wie bei Verbindung **6q** beobachtet werden.



6

Abb. 12: Umsetzung von **3a** mit Aminoalkoholen

3.4.2. Umsetzung mit komplexeren Aminen

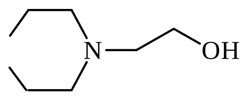
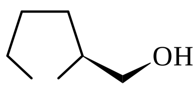
6	**R**	**R'**
s	-CH_2-CH_2-OH	-H
t	-CH_2-CH_2-OH	-CH_2-CH_2-OH
u		
v	*R*-2-Aminobutyl	-H
w		
x	-CH_2-CH_2-SH	-H

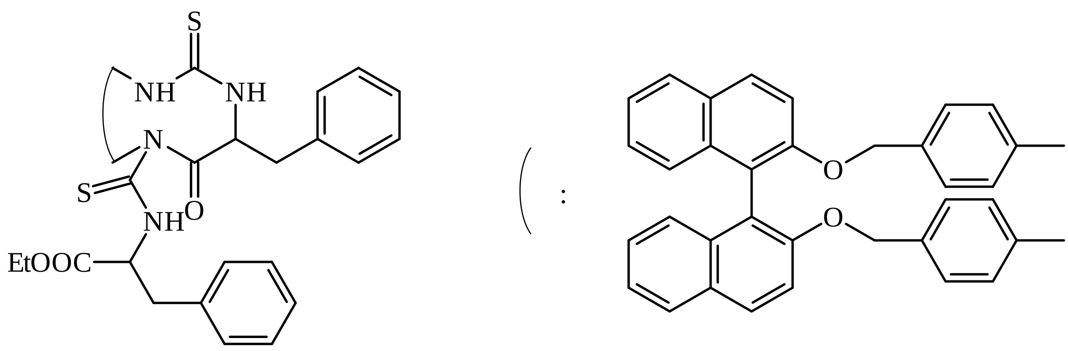
Tabelle 4: Derivate von **6**

Umsetzung von 3a mit Aminoalkoholen/-thiolen: Aminoalkohole stellen eine interessante Verbindungklasse dar, weil sie mit der Hydroxylgruppe über eine weitere, zur Komplexierung befähigte Gruppe im Molekül verfügen. Als einfachster Vertreter dieser Stoffamilie wurde Ethanolamin untersucht. Dieses reagiert mit **3a** zu dem Thioharnstoff **6s**. Auf analoge Weise ist der bei der Reaktion in Form eines weißen Niederschlags in quantitativer Ausbeute anfallende Thioharnstoff **6t** aus Diethanolamin zugänglich.

Ermutigt durch diese Ergebnisse, wurde Piperazinylethanol mit **3a** umgesetzt. Bei der Reaktion fällt **6u** ebenfalls als weißer Niederschlag an. Beide Verbindungen weisen ein bei ca. 9ppm tieffeldverschobenes NH-Signal im NMR-Spektrum auf.

Um einen möglichen Einfluß von chiralen Aminoalkoholen auf die Stereochemie des Produktes zu untersuchen, wurde aufbauend auf den Ergebnissen [3,35] *R*-2-Aminobutanol bzw. (S)-Prolinol mit **3a** zu **6v** bzw. **6w** umgesetzt. Das bei Verwendung von racemischem **3a** anfallende Diastereomerengemisch ergab in beiden Fällen kein Ergebnis im Sinne einer doppelten Diastereodifferenzierung.

Mit dem Ziel, Chelatoren für thiophile Metalle zu synthetisieren, wurden Aminothiolverbindungen eingesetzt. Dabei wurde zunächst anhand von Ethanthiol die Reaktivität der Thiolgruppe überprüft. Diese reagiert nicht mit **3a** zu einem Dithiacarbamat. Aufbauend auf diesen Befund wurde Cysteamin zu dem entsprechenden Thioharnstoff **6x** umgesetzt.



14

Abb. 13: Cyclisierung nach *Edman*

Umsetzung von 3a mit Aminosäuren: Aminosäuren bilden eine sich von den Aminoalkoholen durch Oxidation ableitende Stoffgruppe. Sie reagieren häufig unter Cyclisierung mit Isothiocyanaten. Diese als Edmanreaktion bekannte Umsetzung dient zur Derivatisierung bei der Sequenzanalyse von Proteinen, [42] wobei die Aminogruppe der Aminosäure unter Thioharnstoffbildung reagiert. Bei der Umsetzung mit Phenylalaninethylester reagiert dieser zu dem beidseitigen Thioharnstoffderivat **14**, wobei eine Bishydantoinbildung unterbleibt. Anhand des Fragmentierungsverhaltens im MS-Spektrum kann eine über beide Thioharnstoffgruppen erfolgende Cyclisierung belegt werden.(siehe Abb. 13)

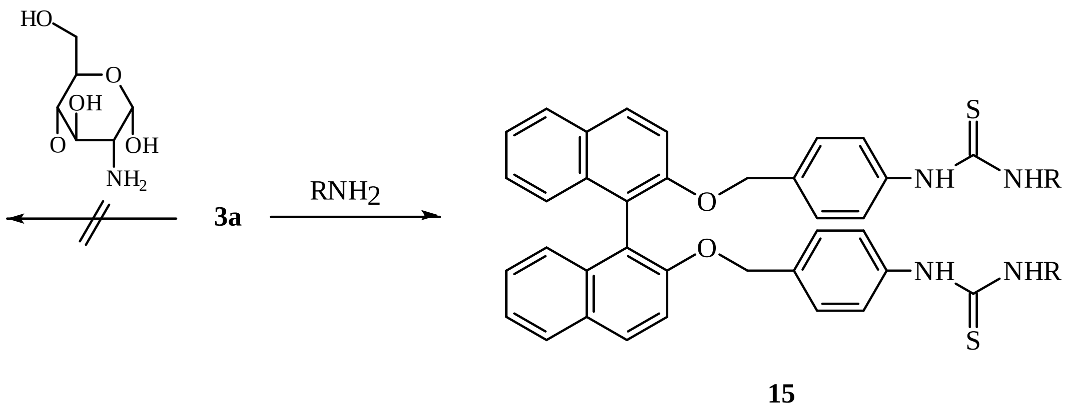


Abb. 14: Umsetzung von **3a** mit Aminozucker

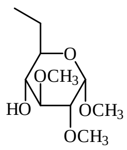
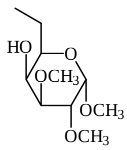
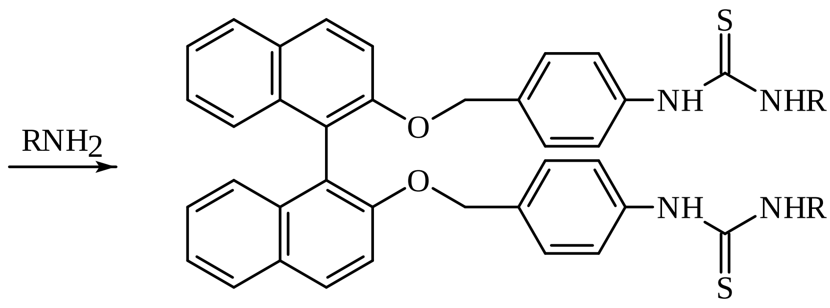
15	**R**	**15**	**R**
a		b	

Tabelle 5: Derivate von **15**

Umsetzung von 3a mit Aminozuckern: Im Rahmen der Zusammenarbeit im Sonderforschungsbereich 436 sollte als weitere wichtige Naturstoffklasse diejenige der Aminozucker untersucht werden. Dabei konnte festgestellt werden, daß trimethylethergeschützte 6-Aminozucker in guten Ausbeuten mit **3a** zu den entsprechenden Thioharnstoffen reagieren. Im Gegensatz hierzu lassen sich die isomeren Zucker, die die Aminogruppe in 2-Position tragen, nicht zu den Thioharnstoffen umsetzen. Ein Grund für dieses Verhalten ist in der sterischen Hinderung dieser Edukte zu suchen.

3a



15

Abb. 15: Umsetzung von **3a** mit Steroiden

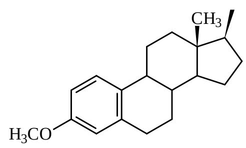
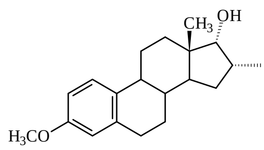
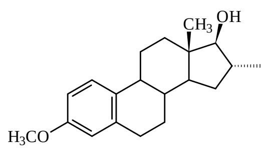
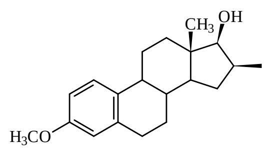
15	**R**	**15**	**R**
c		e	
d		f	

Tabelle 6: Derivate von **15**

Umsetzung von 3a mit Steroiden: Aufbauend auf den Ergebnissen bei der Umsetzung von 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']-binaphthyl mit Steroiden [1,3], wurden Verbindungen aus der Estratrienreihe mit **3a** umgesetzt. Zur Untersuchung sterischer Gesichtspunkte wurde zunächst 17β-Amino-3-methoxyestratrien eingesetzt. Dieses reagiert mit *R*-**3a** in 55 %-iger Ausbeute zu dem Thioharnstoff **15c**. Beim Einsatz von *S*-**3a** liegt der Umsetzungsgrad bei über 90 %. Der Drehwert beider Substanzen belegt Diastereomeren-bildung. Das *R*-Derivat[4] besitzt einen Drehwert von +113,6° während die *S*-Verbindung[5] die Ebene des Lichts um +50,0° dreht. Bei der Strukturaufklärung ist die Sondenfunktion des 17-H-Atoms am Steroidgerüst von Bedeutung, dessen Signal im ^{1}H-NMR-Spektrum detektierbar ist.

Zur Vertiefung der Befunde wurden die Thioharnstoffe ausgehend von den 16-Amino-17-hydroxy-3-methoxyestratriene dargestellt. Beim 16α-Amino-17β-hydroxy-3-methoxyestratrien ist keine doppelte Diastereodifferenzierung bei der Bildung der Thioharnstoffe **15d** feststellbar. Als Nebenprodukt bei der Umsetzung kann der Monothioharnstoff, bei dem nur eine Isothiocyanatogruppe reagiert hat, abgetrennt werden. Ebenso wie die diastereomeren Produkte vom Typ **15c**, zeigen die erhaltenen Thioharnstoffe **15d** einen unterschiedlichen Drehwert, der +144,2°[6] bzw. +50°[7] beträgt. Im Gegensatz zu den Drehwerten sind bei den NMR- und den IR-Spektren keine signifikanten Unterschiede feststellbar. In Analogie hierzu reagiert das 16α-Amino-17α-hydroxy-3-methoxyestratrien mit **3a** zum Thioharnstoff **15e**.

Eine deutliche doppelte Diastereodifferenzierung wurde bei der Reaktion von **3a** mit 16β-Amino-17β-hydroxy-3-methoxyestratrien beobachtet. Ausgehend von *R*-**3a** wurde das Thioharnstoffderivat **15f** in 35 %-iger Ausbeute isoliert, wohingegen bei Einsatz von *S*-**3a** eine fast quantitativ verlaufende Reaktion erfolgt.

3.4.3. Umsetzung mit Diaminen

Aufbauend auf den Untersuchungen cyclischer Thioharnstoffe, ausgehend von 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']-binapthyl [3], wurden Diamine mit **3a** umgesetzt. Der Einfluß der Kettenlänge des Amins auf die Cyclisierung ist, im Vergleich von **3a** mit 2,2'-Diisothiocyanato-[1,1']-binapthyl, geringer.

7	**R**	**7**	**R**
a	-$(CH_2)_4$-	d	-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-
b	-$(CH_2)_6$-	e	-$(CH_2)_{10}$-
c	-$(CH_2)_8$-		

Tabelle 7: Derivate von **7**

[4]ausgehend von *R*-BINOL
[5]ausgehend von *S*-BINOL
[6]ausgehend von *R*-BINOL
[7]ausgehend von *S*-BINOL

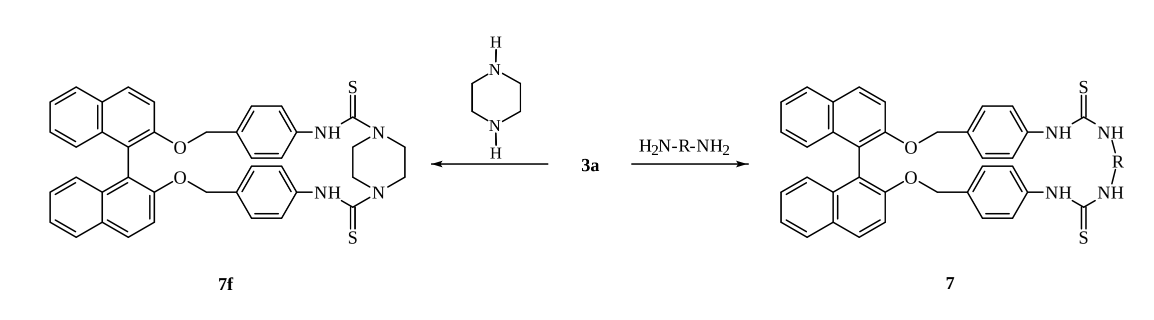


Abb. 16: Umsetzung von **3a** mit Diaminen

Im Gegensatz zu 1,2-Diaminoethan, das bei der Reaktion mit **3a** ein weißes, in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt bildet, welches nach Vorlage der Massenspektren offenkettig oder oligomer vorliegt, reagieren die längerkettigen, homologen Diamine zu den cyclischen Thioharnstoffen von Typ **7**. Bei dieser Umsetzung bildet 1,6-Diaminohexan den Thioharnstoff **7b** mit einer Ausbeute von ca. 60 %, während die homologen aliphatischen Diamine (vergl. Tabelle 7) mit einer geringeren Ausbeute von durchschnittlich 35 % reagieren.

Um einen Template-Effekt zu untersuchen, wurde neben 1,8-Diaminooctan 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan umgesetzt. Beide Verbindungen reagieren zu dem cyclischen Derivat **7c** bzw. **7d** in 30 %-iger Ausbeute. Setzt man bei der Umsetzung Natrium- oder Lithiumionen zu, kann man beim 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan eine Ausbeutensteigerung bis auf 37 % feststellen.

Aromatische Diamine sowie sterisch anspruchsvolle Diamine neigen zu keiner Reaktion mit **3a**. So wurde weder beim Einsatz von BINAM, 1,2-Diaminobenzen noch bei Verwendung von N,N'-Diphenyldiaminoethan eine Reaktion mit **3a** beobachtet. Im Gegensatz hierzu reagiert 1,4-Piperazin mit **3a** zu dem Produkt **7f**.

3.4.4. Umsetzung mit Hydrazin und Hydrazinderivaten

Hydrazine und sich daraus ableitende Verbindungen stellen eine weitere reaktive Klasse von N-Nucleophilen dar. Die daraus zugänglichen Produkte weisen ein zusätzliches chelatisierendes Atom im Molekül auf und bieten zudem den Vorteil, sie mit Carbonylverbindungen weiter derivatisieren zu können.

Zunächst wurde Hydrazin in Form seines Hydrates bzw. als wasserfreies Hydrazin [43] auf die jeweilige Reaktivität gegenüber **3a** untersucht. Bei der Umsetzung von **3a** mit Hydrazin in Substanz oder in THF bildet sich ein weißer, unlöslicher Niederschlag, dessen Massenspektrum die Struktur **16** belegt. (vergl. Abb. 17 auf Seite 29) Da eine weitere Strukturaufklärung durch NMR-Methoden aufgrund der Unlöslichkeit der Verbindung ausschied, wurde versucht, die Verbindung zum Thiosemicarbazon umzusetzen. [44] Dabei erfolgte keine Reaktion, woraus geschlossen wurde, daß es sich um eine cyclische Verbindung handelt.

Phenylhydrazine reagieren mit **3a** erst beim Schmelzen, wobei unter Beteiligung der phenylständigen NH-Gruppe Vernetzung der Ausgangsverbindungen auftritt. Dies konnte anhand der massenspektroskopischen Daten bei der Umsetzung von Phenylhydrazin mit **3a** belegt werden. Um eine Beteiligung der zweiten NH-Gruppe auszuschließen, wurde N,N-Dimethylhydrazin mit **3a** zu **18** umgesetzt, das bei der Reaktion in 36 %-iger Ausbeute anfällt.(vergl. Abb. 17 auf Seite 29)

Zur Darstellung reaktiver Thiosemicarbazone wurden verschiedene Hydrazone eingesetzt. Im Gegensatz zu Salicylaldehydhydrazon, das keine Tendenz zur Reaktion mit **3a** zeigt, läßt sich Acetonhydrazon [45] mit **3a** zu **19** umsetzen. Bei dieser Verbindung kann der Acetonrest sauer katalysiert durch Benzaldehyd (R = Ph) unter Bildung von **19a** ausgetauscht werden. [46–48] (vergl. Abb. 17 auf Seite 29)

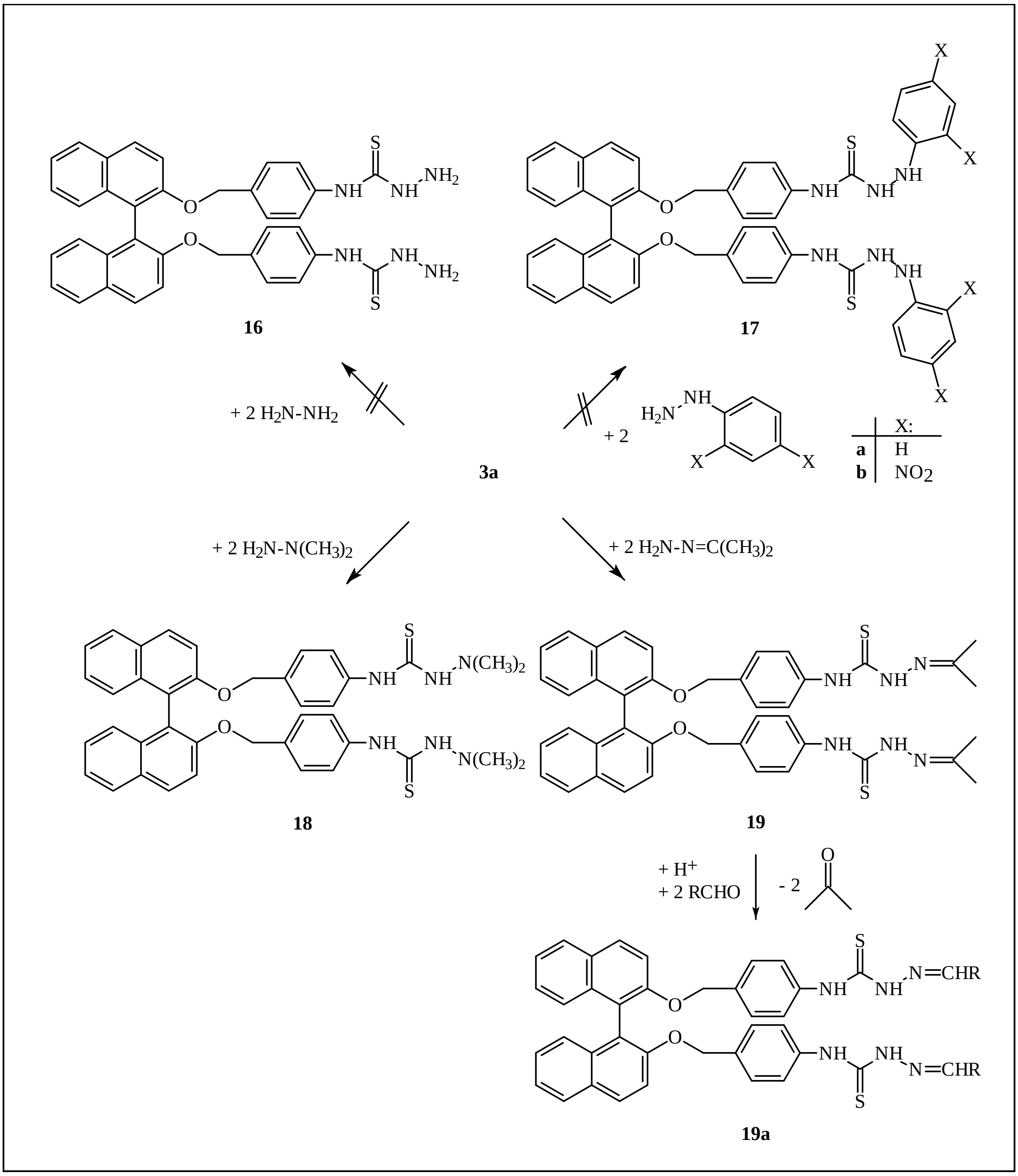


Abb. 17: Umsetzung von **3a** mit Hydrazinderivaten

3.5. Darstellung von Kupferkomplexen der Thioharnstoffe

Thioharnstoffe werden als gute Chelatoren für Kupferionen beschrieben. Um die Komplexierungseigenschaften der dargestellten Thioharnstoffe zu untersuchen, wurden diese mit Kupfer(II)verbindungen umgesetzt. Bei der Reaktion im basischen Milieu bilden sich, wie

Ligand	Stöchiometrisches Verhältnis Ligand:Cu
6e	1:1
6u	1:1
6n	1:3
6t	1:1
15f	1:1

Tabelle 8: Dargestellte Kupferkomplexe

in Tabelle 8 ersichtlich, überwiegend Verbindungen mit einer 1:1-Stöchiometrie. Bei den Produkten handelt es sich um grün bis braungefärbte, nicht zur Kristallisation neigende Feststoffe. Das Zentralatom liegt in den erhaltenen Substanzen nach Vorlage der EPR-Spektren rotationselepsoidal koordiniert vor. Weitere Untersuchungen zur Goemetrie der erhaltenen Verbindungen stehen noch aus und sind Gegenstand späterer Arbeiten.

3.6. Derivatisierung der Halogenbinaphtholether

3.6.1. Derivatisierung nach *Suzuki*

Ein Weg, um halogen- oder triflatsubstituierte [49] Aromaten zu derivatisieren, ist die Umsetzung mit Boronsäuren und deren Estern nach *Suzuki*. [50] (vergl. Abb. 19 auf Seite 31)

Der hierfür diskutierte Mechanismus läuft über eine Pd(0)-, Pd(II)-Spezies und ist letztlich noch nicht vollständig verstanden. [51] Bei der am häufigsten verwendeten Variante der *Suzuki*-Reaktion wird der aktive Katalysator intermediär aus Tetrakistriphenylphosphinopalladium(0) und Natriumcarbonat in einem protischen Lösungsmittelsystem gebildet. Bei einer anderen Variante dieser Reaktion kann das billigere Paladium(II)acetat verwendet werden. Die katalytisch wirksame Palladium(0)-Verbindung wird unter Zusatz von Phosphinliganden, wie BINAP, durch Reduktion in situ gebildet. Dabei wird der im Überschuß eingesetzte Phosphorligand teilweise oxidiert.

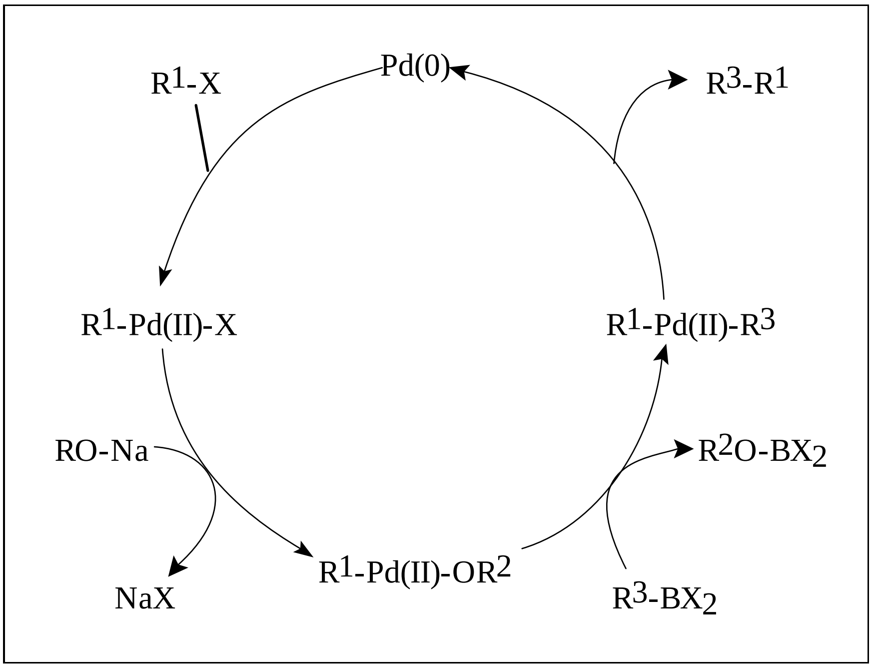


Abb. 18: Mechanismus der Kreuzkopplung nach *Suzuki*

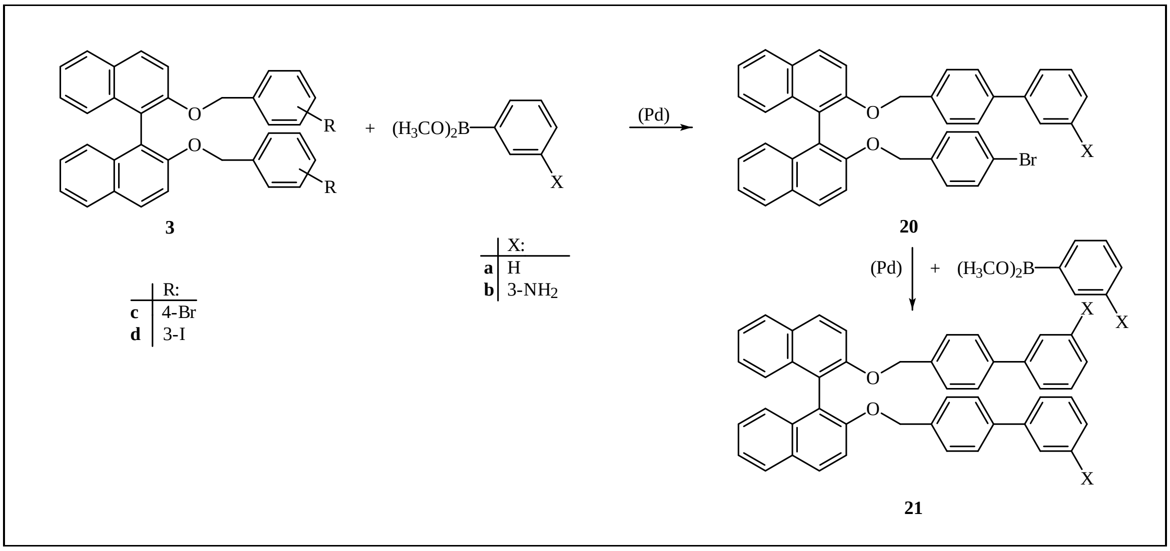


Abb. 19: Umsetzung nach *Suzuki*

Zunächst wurde Phenylboronsäureester als Modellverbindung mit **3c** in Gegenwart von Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0) umgesetzt. Hierbei bildet sich zunächst die isolierbare Verbindung **20a**, die sich weiter zu **21a** umsetzt.(vergl. Abb. 19 auf Seite 31)

Um weitere reaktive Gruppen im Molekül bereitzustellen, wurden substituierte Phenylboronsäureester mit **3c** umgesetzt. Bei der Reaktion von 3-Aminophenylboronsäureester mit **3c** bildet sich das zu **21a** analoge Produkt **21b**, wobei sich die katalytische Aktivität des Palladiums erschöpft. Der Verlust der katalytisch aktiven Spezies konnte bei anderen Umsetzungen ebenfalls beobachtet werden und wurde kürzlich publiziert. [51]

Unter gleichen Bedingungen reagieren 3-Carboxyphenylboronsäureester bzw. 4-Methoxyphenylboronsäureester nicht mit **3c**. Um diese Verbindungen dennoch umsetzen zu können, wurde der aktivere Katalysator Tris(dibenzylidenaceton)-dipalladium(0) verwendet. Trotz dieser Variation blieben die Bemühungen erfolglos; auch der Ersatz von **3c** durch die als reaktiver beschriebenen Iodverbindungen (in diesem Falle **3d**) blieb ohne Ergebnis.

3.6.2. Derivatisierung nach *Hartwig-Buchwald*

Eine weitere, der *Suzuki*-Reaktion verwandte, Umsetzung ist die *Hartwig-Buchwald*-Reaktion, die die direkte Einführung einer Aminofunktion ermöglicht. [52] Diese Reaktion wurde erfolgreich bei der Synthese von Triarylaminen [53] und von substituierten Triazolen [54] eingesetzt. Zudem sind auf diese Weise Oligoaniline [55,56] und dendrimere Verbindungen [57] dargestellt worden.

Der heute diskutierte Mechanismus [58] ist in Abb. 20 auf Seite 33 wiedergegeben. Demnach bildet sich zunächst eine dimere Verbindung, die unter dem Einfluß des Amins in die Monomere zerfällt. Anschließend tritt eine Deprotonierung ein, woraufhin sich unter Freisetzung des substituierten Amins die katalytisch aktive Spezies zurückbildet. In vielen Fällen erweisen sich sekundäre Amine als sehr aktive Kopplungspartner, jedoch konnten in letzter Zeit auch primäre Amine und als Imin maskierter Ammoniak erfolgreich umgesetzt werden. [59]

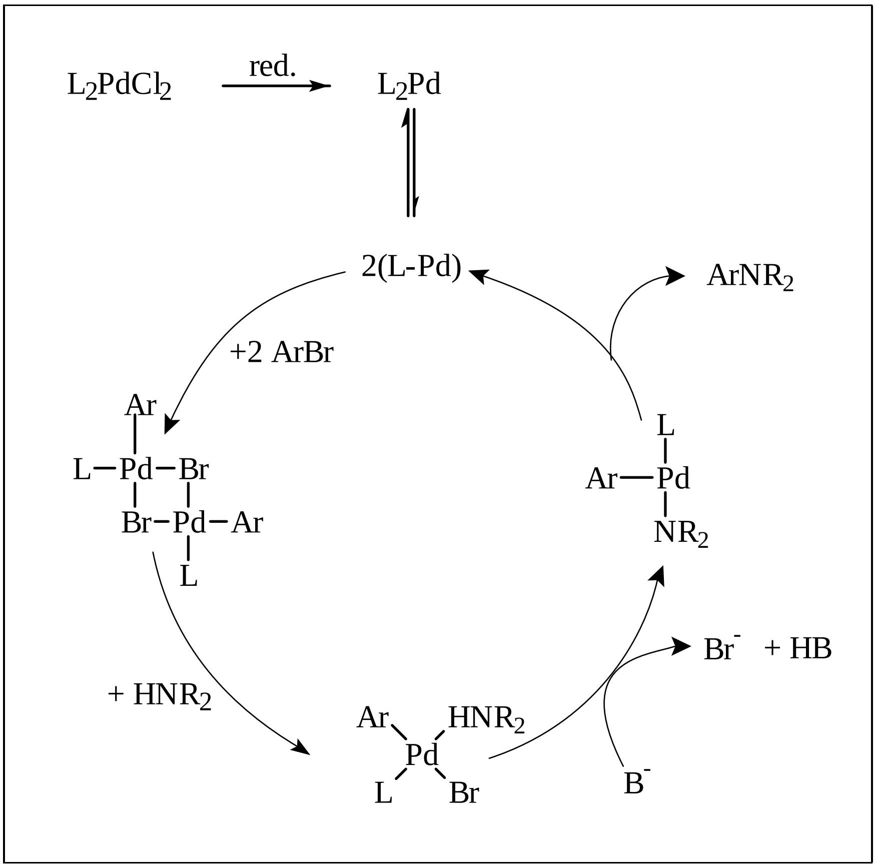


Abb. 20: Mechanismus der Aminierung nach *Hartwig-Buchwald*

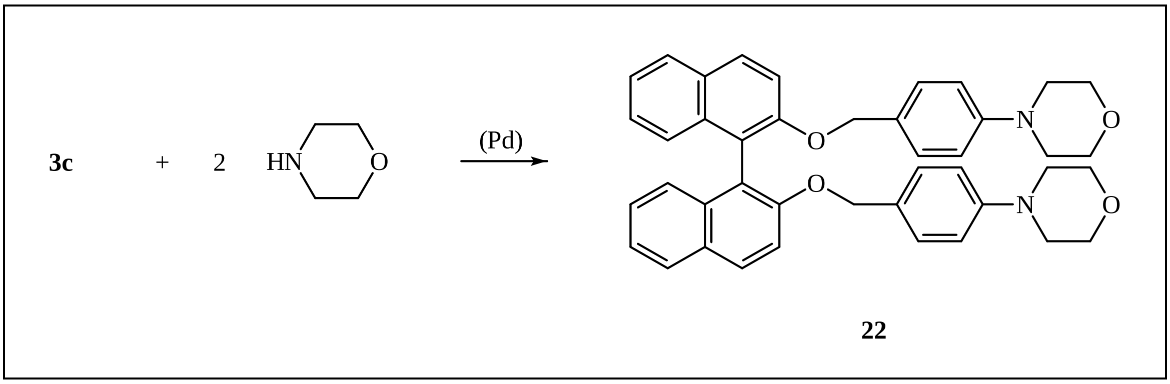


Abb. 21: Umsetzung mit sekundären Aminen

Zunächst wurde Morpholin als Vertreter eines sekundären Amins mit **3c** umgesetzt. Bei der Reaktion ist Verbindung **22** in 49 %-iger Ausbeute zugänglich. Im Gegensatz hierzu reagieren andere Amine und Imine auch in Gegenwart aktiverer Katalysatoren nicht mit **3c**. Eine Vergiftung des Katalysators wurde durch Verwendung äquimolarer Mengen der Palladiumverbindung ausgeschlossen.

4. Synthese und Eigenschaften von substituierten Chinoxalinen

4.1. Einführung

Viele Verbindungen mit Chinoxalinsubstruktur wurden bereits früh als gegen Malaria wirkende Substanzen erkannt. [60] Die Wirksamkeit dieser Verbindungsklasse wurde unter anderem auf die Ähnlichkeit des Chinoxalinkerns mit natürlich vorkommenden Strukturen im Riboflavinmolekül respektive der Pyrazinstruktur in den Pterinen und Folsäurederivaten zurückgeführt. [60] Auf denselben Grundlagen beruhen auch die bakteriostatische und antimikrobielle Wirkungsweise einiger dieser Vertreter, die in Abhängigkeit ihrer Struktur zur Komplexierung von Metallionen befähigt sind. [61] Darüberhinaus zeigen die Verbindungen, ähnlich wie die Thioharnstoffe, tuberkulostatische Eigenschaften. [62] Eine weitere Applikation für Chinoxalinderivate wurde anhand des Medikaments Caroverin entdeckt, das als Spasmolytikum u.a. gegen Tinitussymptome eingesetzt wird. Das Medikament wirkt zudem als ein spezifischer, reversibler Antagonist an Glutamatrezeptorsubtypen und vermag, zusätzlich freie Radikale zu binden. [63]

Über diese pharmakologischen Anwendungsgebiete hinaus besitzen die Chinoxaline bereits weitgehend untersuchte elektrochemische Eigenschaften. [64] Als Synthesebaustein weisen die Vertreter dieser Reihe ein ebenso interessantes Potential auf wie die einfachen Bisimidoylchloride der Oxalsäure. Im Gegensatz zu diesen können die Chloratome aufgrund ihrer geringeren Reaktivität in den 2,3-Dichlorchinoxalinen sukzessive durch verschiedene Nucleophile ersetzt werden, ohne daß ein besonderer Aufwand zur Kontrolle der Reaktionsbedingungen betrieben werden muß. [65]

4.2. Synthese

Im Vergleich zu den Bisimidoylchloriden der Oxalsäure besitzen die 2,3-Dichlorchinoxaline eine geringere Reaktivität. Dadurch müssen bei der Umsetzung mit Aminen drastischere Bedingungen und daraus sich ergebende Ausbeutenverluste hingenommen werden. Dies kann umgangen werden, wenn man leicht flüchtige, flüssige Amine im Überschuß einsetzt, die nach erfolgter Reaktion gut abgetrennbar sind. Ein alternativer Syntheseweg zu den aminosubstituierten Chinoxalinen, über die Aminolyse der Bisimidoylchloride der Oxalsäure mit 1,2-Diaminobenzenen, entfällt allerdings häufig, da das Substituentenmuster eine zu geringe Variabilität aufweist. [66]

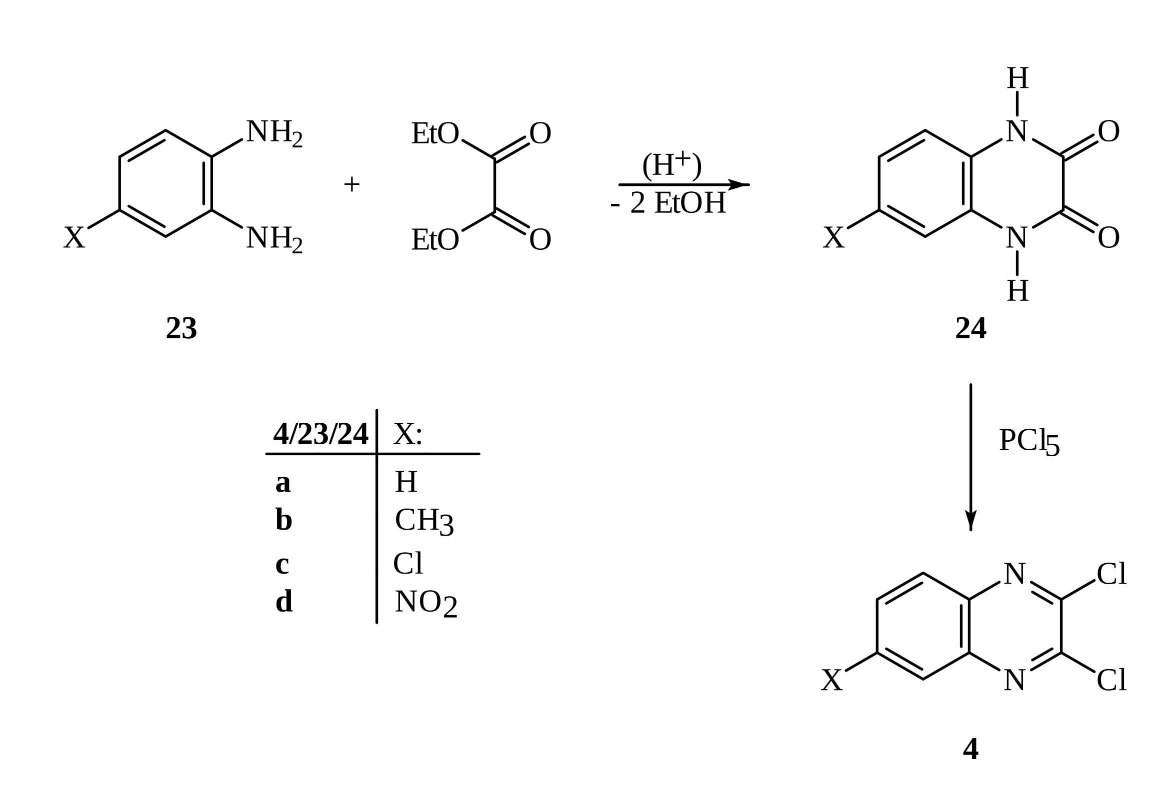
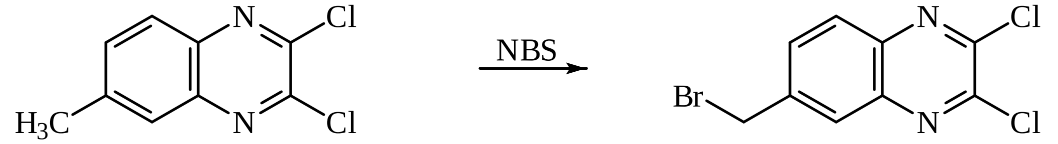


Abb. 22: Synthese von Dichlorchinoxalinen

Verbindung **24** läßt sich ähnlich wie die aliphatischen Vertreter der Oxamide aus 1,2-Diaminobenzen und Oxalylchlorid darstellen. [67] Die anschließende Chlorierung mit PCl_5 in Toluen liefert das entsprechende 2,3-Dichlorchinoxalin **4**. Eine Variation des Synthesewegs, bei dem der weniger reaktive Oxalsäureethylester im ersten Schritt der Umsetzung zum Einsatz kommt, ist zu bevorzugen, da hierbei weniger Nebenprodukte gebildet werden. Bei dieser Reaktion ist der Reaktionsverlauf zudem einfach durch Abdestillieren des sich bildenden Ethanols verfolgbar. Auf diese Weise kann man über eine nachfolgende Chlorierung das entsprechende 2,3-Dichlorchinoxalin **4** quantitativ erhalten.

Bei den Verbindungen handelt es sich um farblose bis, im Falle des Nitroderivates **4d**, gelbe Substanzen, mit der für die C=N-Bindung charakteristischen IR-Absorptionsbande zwischen 1500 und 1700 cm^{-1}. Die Kohlenstoffatome der Imidoylchloridsubstruktur weisen die bekannte Tieffeldverschiebung bei ca. 150 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum auf.

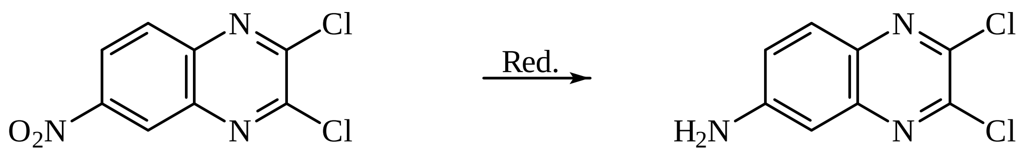
Die gebildeten Derivate reagieren mit den meisten Nucleophilen zu den zur Weiterreaktion befähigten [68] entsprechenden Verbindungen vom Typ **5**. (vergl. Abb. 2 auf Seite 6)



4b **25**

Abb. 23: Bromierung von 6-Methyl-2,3-dichlorchinoxalin

Das 6-Methyl-2,3-dichlorchinoxalin **4b** läßt sich nach klassischer Methode, unter Verwendung von N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff, bromieren. Das dabei anfallende Chinoxalin **25** neigt unter Bedingungen der *Williamson*-Ethersynthese nicht zur Reaktion mit BINOL. Auch Bedingungen, wie sie bei der *Hartwig-Buchwald*-Reaktion zu finden sind, brachten kein positives Ergebnis. Ebensowenig konnte das 6-Chlorderivat **4c** zur Reaktion mit BINOL gebracht werden; in beiden Fällen tritt stets die Zersetzung des eingesetzten Chinoxalins auf, wobei ein nicht charakterisierbares Produktgemisch erhalten wird.



4d **26**

Abb. 24: Synthese von 6-Amino-2,3-dichlorchinoxalinen

Um dennoch das System des Chinoxalins mit demjenigen des Binapthyls zu verbinden, wurde ausgehend von **4d** durch Reduktion das Aminoderivat **26** dargestellt. Die Reduktion dieser Verbindung wurde mit Zinnchlorid in Ethylacetat durchgeführt. [36,65]

Diese Variante der Reduktion besitzt gegenüber der Hydrierung mit Wasserstoff am Palladiumkontakt den Vorteil einer kürzeren Reaktionszeit, die im letzten Fall bei mehreren Tagen liegt. Bei der anschließenden Umsetzung mit isothiocyanato-substituierten Binaphthalen vom Typ **3a** bzw. **1c** stößt man auf die bekannten Schwierigkeiten, elektronenarme aromatische Amine umzusetzten. (vergl. Seite 18)

2,3-Dichlorchinoxaline stellen aufgrund ihrer Elektrophilie einen potenten Synthesebaustein dar. Sie sind in der Lage, mit vielen N-, O-, S- und C-Nucleophilen, wie z. B.: Acetyliden, zu reagieren. [69]

4.3. Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalin mit primären und sekundären Aminen

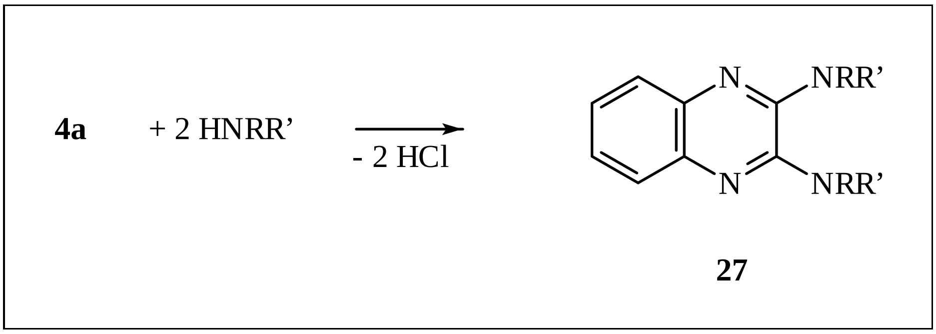


Abb. 25: Aminolyse von 2,3-Dichlorchinoxalinen

27	R	R'	27	R	R'
a	4-Br-C_6H_4-	-H	g	2,3-$(CH_3)_2$-C_6H_4-CH_2-CH_2-	-H
b	2,3-$(CH_3)_2$-C_6H_4-	-H	h	-CH_2CH_2OH	-H
c	3-(HO-CH_2)-C_6H_4-	-H	i	2-Furfuryl	-H
d	-CH_2-Ph	-H	j	1-Adamantyl	-H
e	-CH_2-CH=CH_2	-H	k	-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-	
f	4-CH_3-C_6H_4-CH_2-CH_2-	-H	l	-CH_2-Ph	-CH_2-Ph

Tabelle 9: Dargestellte Chinoxaline

Aufbauend auf den Ergebnissen bei der Umsetzung von Imidoylchloriden der Oxalsäure mit Ammoniak [70] wurde versucht, diese Reaktion auf die 2,3-Dichlorchinoxaline auszudehnen. In der Literatur [71] wird diese Reaktion mit flüssigem Ammoniak im Bombenrohr bei Temperaturen von größer 150 °C durchgeführt. In Abwandlung hierzu reagiert Ammoniak mit 2,3-Dichlorchinoxalin weder beim Erwärmen der beiden Reaktanden in Lösung noch bei der Umsetzung unter Druck (5 bar) im Autoklaven zum dünnschichtchromatographisch detektierbaren 2,3-Diaminochinoxalin. Auch die Umsetzung von **4a** mit Phtalimidkalium respektive mit Natriumamid führt nicht zum 2,3-Diaminochinoxalin.

Wie aus Tabelle 9 ersichtlich, reagieren viele Amine glatt zu den Produkten des Typs **27**. Aufgrund bereits getätigter Vorarbeiten [66] wurden zunächst verschiedene aromatische Amine näher untersucht. 4-Bromanilin reagiert beim Zusammenschmelzen mit 2,3-Dichlorchinoxalin zu dem erwarteten Produkt **27a**. Ermutigt durch die Ergebnisse bei der Umsetzung von Orthoameisensäureestern mit disubstituierten Oxalamidinen [70,72], wobei unter Cyclisierung 2,5-Dialkoxy-1,2-4-5-tetrahydro-imidazo(4,5-*d*)imidazole zugänglich sind, wurde versucht, **27a** auf analoge Weise zu derivatisieren, um somit eine α-Eleminierung zu ermöglichen. Triethylorthoformiat reagiert unter Normaldruck nicht mit **27a**, da die zur Cyclisierung notwendige Temperatur mit diesem Lösungsmittel nicht erreichbar ist. Eine Umsetzung findet im Autoklav oder bei Verwendung des höhersiedenden Diethylphenylorthoformiats statt, wobei sich ein violetter Feststoff bildet. Dieser entzieht sich aufgrund seiner Unlöslichkeit in organischen und anorganischen Lösungsmitteln einer weiteren Analytik.

Zur Bereitstellung weiterer chelatbildender Gruppen wurden methylethergeschützte Phenolamine umgesetzt. Diese sollten in einer Folgereaktion entschützt werden, um siderophorwirkende Verbindungen zu erhalten. Bei der Reaktion von **4a** mit 2,3-Dimethoxyanilin, 4-Methoxy-α-phenethylamin bzw. 2,3-Dimethoxy-α-phenethylamin sind die Verbindungen **27b**, **27f** und **27g** im präparativen Maßstab zugänglich. Eine Abspaltung der Methoxygruppen konnte trotz Einsatz verschiedener, literaturbekannter Reagenzien (Trimethylsilyliodid, Bortrifluorid, Pyridinhydrochlorid etc.) nicht beobachtet werden.

Um die Etherspaltung zu umgehen, wurden Dopamin und 2-Aminophenol mit **4a** umgesetzt. Im Gegensatz zu den methylethergeschützten Aminen reagiert Dopamin nicht unter Beteiligung der aliphatische Aminogruppe, sondern mit den Phenolatgruppen zu **30**. In Analogie hierzu reagiert 2-Aminophenol mit **4a** zu Verbindung **28**. (vergl. Abb. 26 aus Seite 40)

Ein analoges Verhalten wurde bei Verwendung von Cysteamin beobachtet. Dieses reagiert mit **4a** sowohl mit der Aminofunktion als auch mit der weichen Thiolgruppe unter Bildung der cyclischen Verbindung **29**. Da wir vermuteten, daß primär die Aminogruppe reagiert und sich anschließend aufgrund des Nachbargruppeneffektes die weniger reaktive Thiolgruppe umsetzt, untersuchten wir die Umsetzung von Mercaptoethanol mit **4a**. Dieses reagiert nicht unter Beteiligung der Thiolgruppe zum bissubstituierten Produkt, sondern man kann in einer Konkurrenzreaktion eine Verseifung des 2,3-Dichlorchinoxalins zum 1,4-Dihydro-chinoxalin-2,3-dion beobachten.

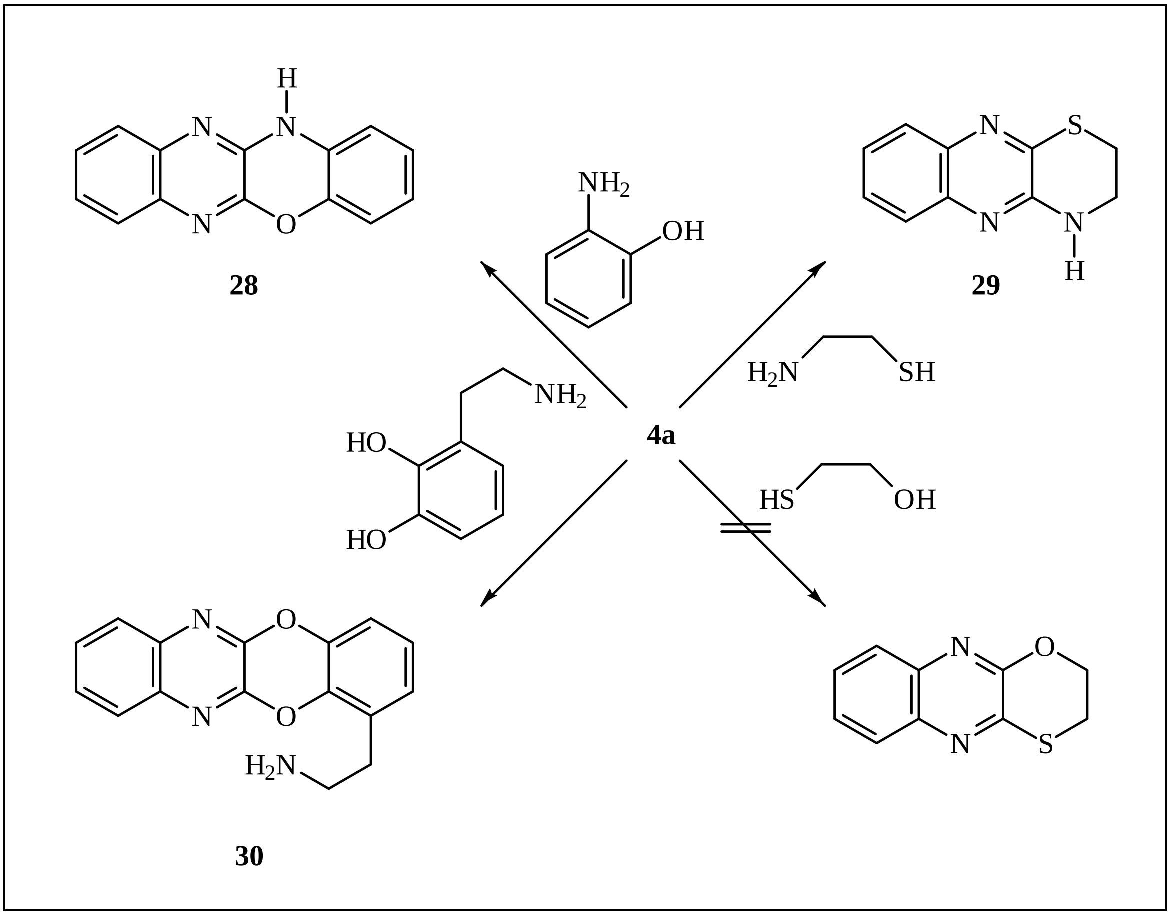


Abb. 26: Umsetzung von **4a** mit funktionalisierten Aminen

Im Gegensatz zu Cystein läßt sich die Aminogruppe des einfachen Aminoethanols zur Reaktion bringen, ohne daß die Hydroxylgruppe störend einwirkt. Dabei ist Verbindung **27h** zugänglich.

Aufgrund dieses Befundes wurde **4a** mit Diethanolamin umgesetzt, da dieses über zusätzliche Hydroxylgruppen verfügt. Diethanolamin reagiert nicht zu dem zu **27h** homologen Bis-Addukt, sondern es tritt unter Beteiligung einer der beiden Hydroxygruppen

Cyclisierung auf. (vergl. Abb. 27 auf Seite 41) Eine mögliche Erklärung ist der sterische Anspruch der zweiten Hydroxyethylgruppe.

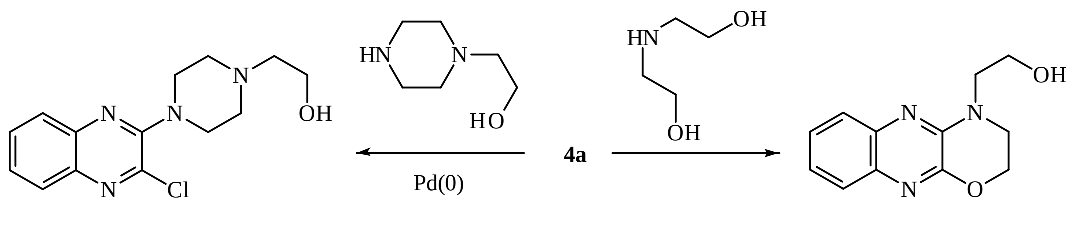


Abb. 27: Umsetzung von **4a** mit sekundären Ethanolaminen

Zur weiteren Untersuchung dieser Theorie wurde das sterisch anspruchsvollere Piperazinylethanol mit **4a** umgesetzt. Dieses reagiert in Substanz nur sehr langsam, kann aber unter Bedingungen der *Hartwig-Buchwald*-Reaktion zu dem Produkt **31** umgesetzt werden. Die erhaltene Verbindung **31** reagiert nicht weiter zu dem zu **32** analogen cyclischen Produkt. Der Reaktionsverlauf, der zu dem Monosubstitutionsprodukt führt, steht in formaler Beziehung zu demjenigen bei der Umsetzung von **4a** mit Diaminen. (siehe Seite 45)

Um weitere Aminoalkohole zu untersuchen, wurde zunächst **4a** mit 2-Aminobenzylalkohol umgesetzt. Dieser reagiert nicht mit dem 2,3-Dichlorchinoxalin. Um die Theorie, daß 2-Aminobenzylalkohol aufgrund einer sterischen Hinderung bzw. wegen intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen nur über eine geminderte Reaktivität verfügt, zu stützen, wurde der isomere 3-Aminobenzylalkohol umgesetzt, der bereits in Lösung zu Verbindung **27c** reagiert.

Im Gegensatz zu den meisten aliphatischen Aminen reagieren elektronenarme, aromatische Amine nicht mit **4a**. 2-Aminopyrazin oder 4-Aminopyridin können mit **4a** weder beim Zusammenschmelzen noch bei Verwendung eines Palladiumkatalysators nach *Hartwig-Buchwald* zur Reaktion gebracht werden. Im Gegensatz hierzu reagieren 2-Aminopyridin und 2-Picolylamin mit **4a**. Bei diesen Umsetzungen bilden sich allerdings nicht die erwarteten, zu **27** analogen 1:2-Produkte, sondern es kommt unter Beteiligung der Pyridinstickstoffe zu einer Cyclisierung. [8]

[8]Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei Einsatz von Pyridin oder DABCO als Hilfsbasen auf und ist bisweilen bei den Bisimidoylchloriden der Oxalsäure beobachtet worden. [73]

Die Struktur des bei der Umsetzung von **4a** mit 2-Picolylamin erhaltenen Produktes weist die von den Pyridopyrazinen bekannte Mesomerie auf. [74] Die gebildete Verbindung **33** zeigt allerdings nicht die bei den Pyridopyrazinen typische Reaktivität gegenüber elektronenarmen Dienophilen, wie z.B.: den Chinonen, mit denen Pyridopyrazine Ringtransformationsreaktionen eingehen können.

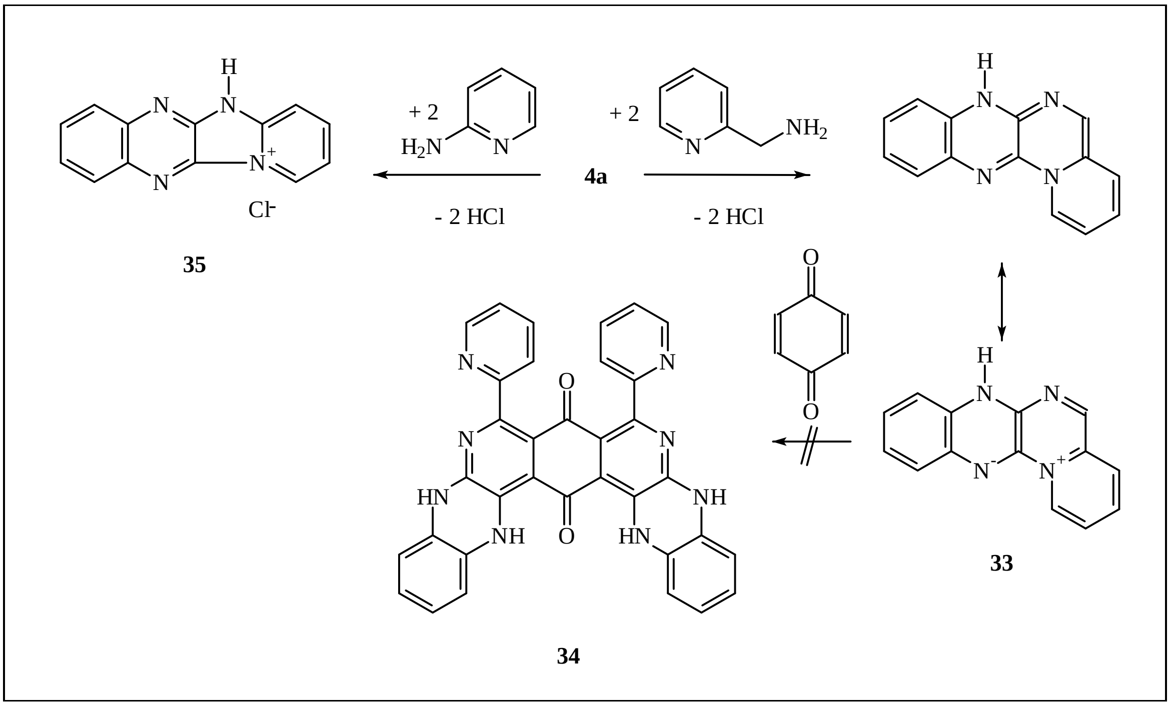
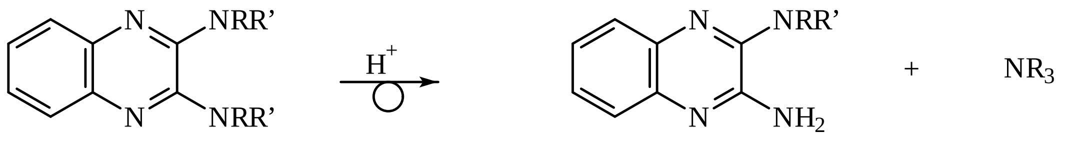


Abb. 28: Umsetzung von **4a** mit Pyridinen

4.3.1. Folgechemie der 2,3-aminosubstituierten Chinoxaline



27 **27 '**

27/27 '	R:	R':
j	Ad	H
l	CH_2-Ph	CH_2-Ph

Abb. 29: Zersetzung von Verbindung 27

Einige Verbindungen vom Typ **27** neigen dazu, sich in sauren, protischen Lösungsmitteln zu zersezten.

So reagiert das bei der Umsetzung von 1-Adamantylamin mit **4a** erhaltene Produkt **27j** unter Umlagerung zu Verbindung **27j'**. Die Struktur dieser Substanz konnte durch XKSA gesichert werden. (vergl. Abb. 30) [9]

Ein ähnliches Verhalten zeigt das 2,3-Bis-Dibenzylamino-chinoxalin **27l**. Dieses reagiert ebenfalls in sauren, protischen Lösungsmitteln unter Umlagerung. Hierbei konnte das anfallende Tribenzylammoniumhydrochlorid isoliert und durch XKSA charakterisiert werden.

Wir postulieren, daß der Fluchtgruppencharakter der beteiligten Reste einen Einfluß auf die Stabilität der zugänglichen Verbindungen besitzt. Mechanistische Beweise stehen jedoch bis dato noch aus.

[9] die Daten zur Kristallstrukturanalyse finden sich auf Seite 110 und Seite 111

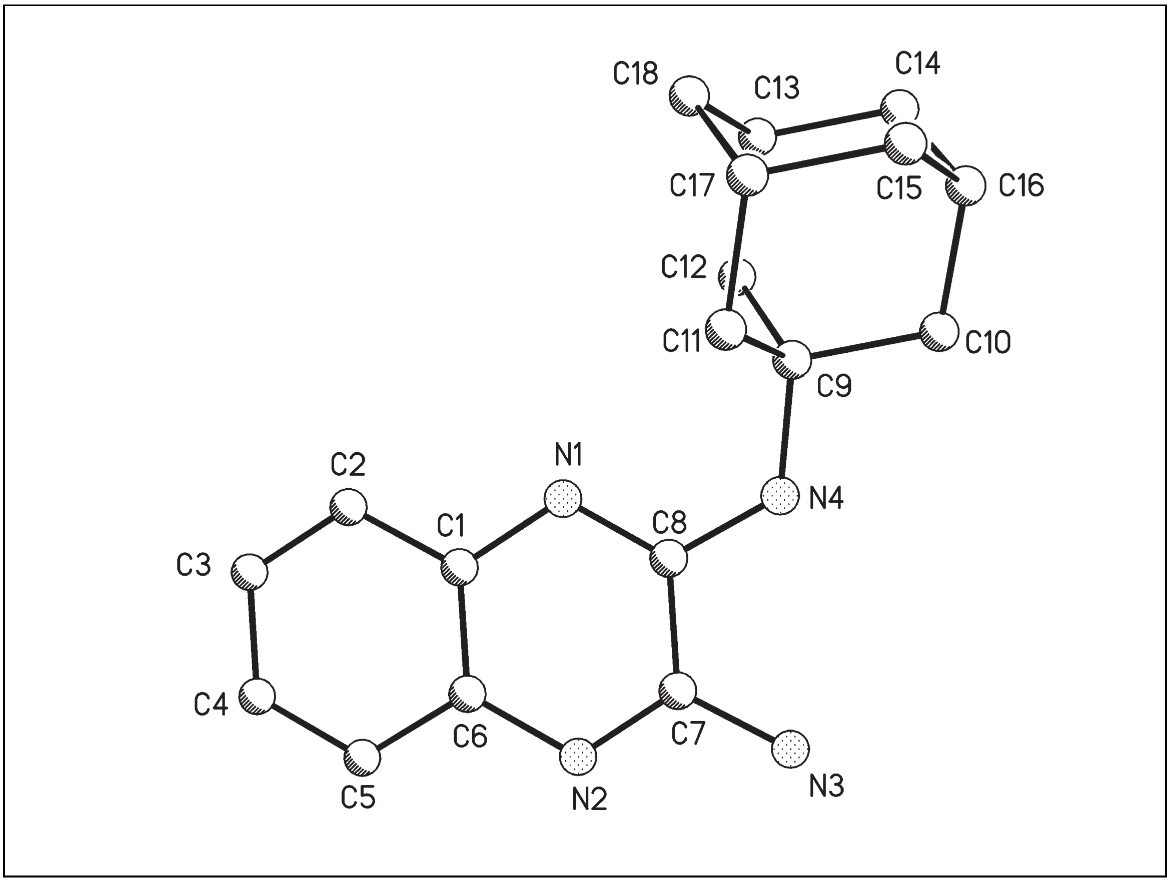


Abb. 30: Röntgenstruktur von 27j'

4.4. Umsetzung mit Hydrazinen und Diaminen

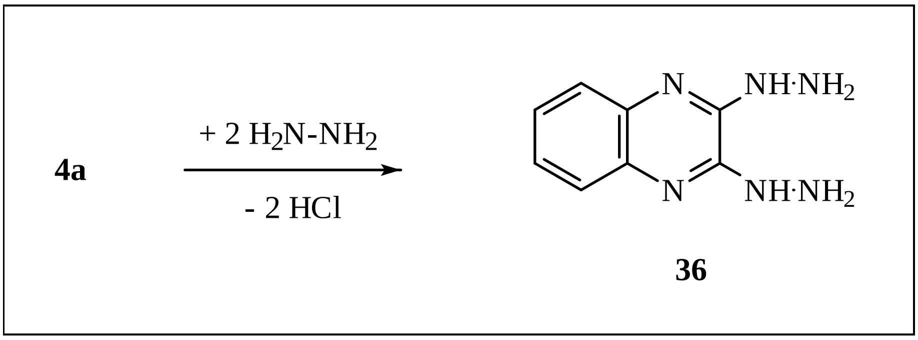


Abb. 31: Aminolyse von **4a** mit Hydrazin

Hydrazin reagiert in Substanz mit **4a** zu dem Produkt **36** (siehe Abb.: 31), wohingegen sich die substituierten Hydrazine nicht umsetzen lassen.[10] In Analogie reagiert 1,2-Diaminoethan mit **4a** zu dem Bis-Produkt **37**.

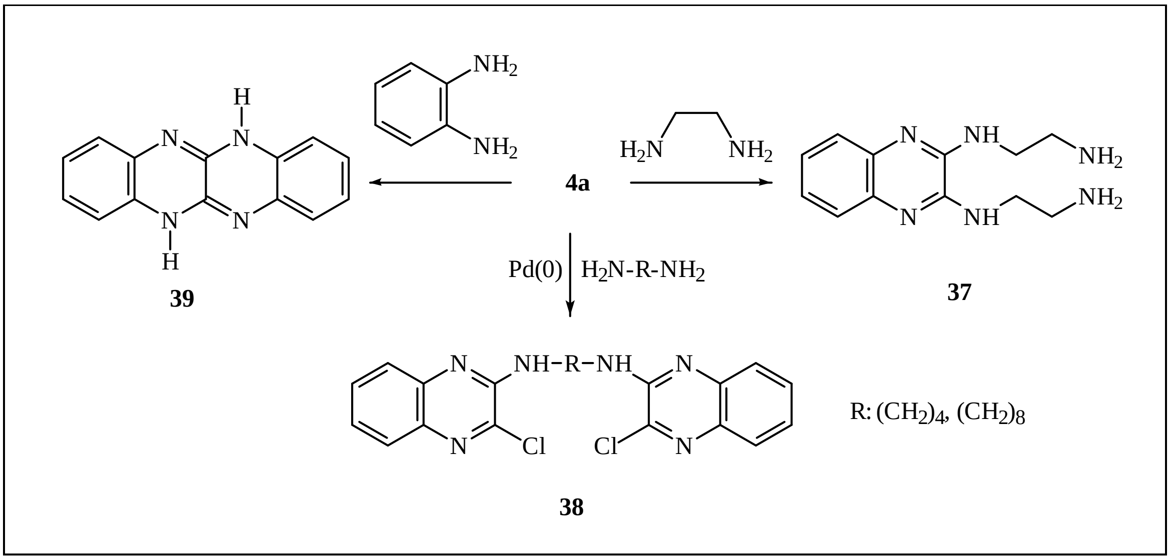


Abb. 32: Aminolyse von **4a** mit Diaminen

Die höheren homologen Diamine reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit **4a**, so läßt sich weder 1,10-Diaminodecan, 1,8-Diaminooctan, 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan, 1,4-Diaminobutan noch 1,3-Diaminopropan umsetzen. Eine Reaktion ist erst beobachtbar, wenn palladiumkatalysiert nach *Hartwig-Buchwald* gearbeitet wird. Bei diesen Um-

[10] Über die Umsetzung von **36** mit Carbonylverbindungen wird auf Seite 47 berichtet.

setzungen lassen sich allerdings nicht die zu **27** analogen 1:2-Produkte, noch cyclische Vertreter isolieren; es sind auf diese Weise jedoch die 2:1-Produkte vom Typ **38** zugänglich.(vergl. Abb. 32 auf Seite 45) Eine Weiterreaktion unter Cyclisierung wurde nicht beobachtet, woraus wir schließen, daß die entstehenden Verbindungen in der Lage sind, das Katalysatorsystem zu komplexieren oder daß der sterische Anspruch für eine Weiterreaktion zu groß ist.

o-Phenylendiamin, als einfacher Vertreter eines aromatischen Diamins, bildet mit **4a** das Fluoflavin **39**. Diese zeichnet sich durch eine interessante Redoxchemie aus. [64] Im Gegensatz hierzu reagiert 2,3-Diaminopyridin weder in Substanz noch unter Bedingungen der *Hartwig-Buchwald*-Reaktion mit **4a** zu einem zu **39** analogen Produkt.

Histamin, das über eine aromatische und über eine aliphatische Aminofunktion verfügt, reagiert in Lösung nicht mit **4a**. Beim Zusammenschmelzen bildet sich, wahrscheinlich unter Beteiligung beider Aminogruppen, ein unübersichtliches Substanzgemisch, in dem die Bis-Produkte nur massenspektroskopisch nachweisbar sind.

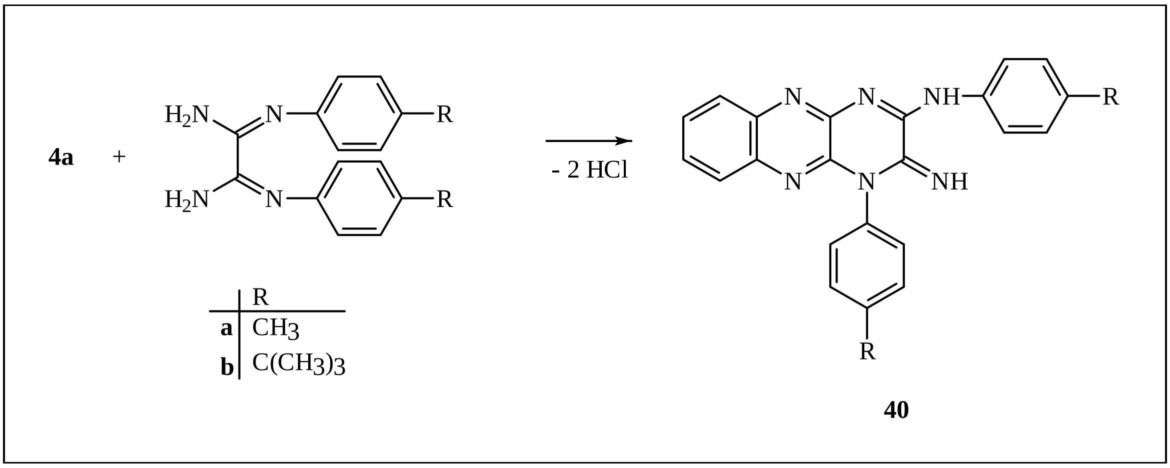


Abb. 33: Umsetzung von **4a** mit Oxalamidinen

N,N'-disubstituierte Oxalamidine, die formal Diamine darstellen, reagieren mit **4a** zu den cyclischen Verbindungen **40a** und **40b**. Die NMR-Spektren der erhaltenen Verbindungen weisen durch einen doppelten Signalsatz auf eine Asymmetrie der Substanz hin. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse belegt, daß bei der Umsetzung nur eine der beiden NH_2-Gruppen reagiert und das zweite reaktive Chlor in **4a** sich mit der sekundären Aminofunktion umsetzt. Die auf diese Weise zugänglichen Verbindungen sind in der Lage, Zink zu komplexieren, wobei der sich bildende Komplex das zunächst dreibindige Zink über eine Makrocyclenbildung stabilisiert. [75]

Weitere Verbindungen der Harnstoff-, Thiocarbohydrazin- und Foramidin-Gruppe reagieren nicht mit **4a**.

4.5. Folgechemie des 2,3-Dihydrazinochinoxalins

2,3-Dihydrazinochinoxalin besitzt neben guten Komplexierungseigenschaften [61] die Möglichkeit, in Analogie zu den in der Analytik verwendeten Nitrophenylhydrazinen, sich mit Carbonylverbindungen kondensieren zu lassen. [44,46] Bei den Umsetzungen in Ethanol unter saurer Katalyse sind die Bishydrazone in oftmals quantitativen Ausbeuten als schwerlösliche Niederschläge zugänglich. Nach unseren Befunden enthalten diese häufig äquimolare Mengen Ethanol im Kristallverband.

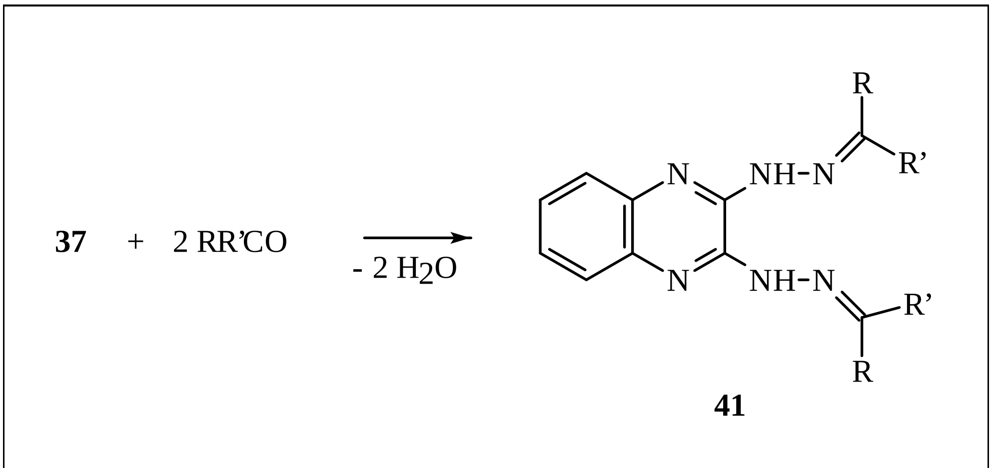


Abb. 34: Darstellung der Hydrazone

4.5.1. Umsetzung mit Aldehyden

41	R	R'	41	R	R'
a	4-Methoxyphenyl	-H	d	3,4-Dihydroxyphenyl	-H
b	2-Hydroxyphenyl	-H	e	2-Pyridyl	-H
c	2,3-Dihydroxyphenyl	-H			

Tabelle 10: Mit **36** umgesetzte Aldehyde

Zunächst wurden einfache aliphatische Aldehyde umgesetzt. Bei der Reaktion von wässriger Formaldehydlösung mit **36** bildet sich ein schwerlösliches, oranges Öl, bei dem es sich lt. Massenspektrum nicht um das postulierte Hydrazon von Typ **41** handelt. Die höheren aliphatischen Aldehyde, wie Ethanal oder Propanal, zeigen ein analoges Verhalten gegenüber **36**. Derartige Verbindungen weisen eine orange Farbe auf; eine Hydrazinstruktur kann aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindungen in organischen Lösungsmitteln NMR-spektroskopisch nicht gesichert werden.

Im Gegensatz zu den aliphatischen Aldehyden reagieren die aromatischen Vertreter in hohen Ausbeuten zu den Bishydrazonen vom Typ **41**. Zunächst wurde modellartig Anisaldehyd mit **36** umgesetzt.Bei der Umsetzung bildet sich **41a** als oranger Feststoff. Die Verbindung weist das bekannte tieffeldige C=N-Signal bei 160 ppm im ^{13}C-NMR-Spektrum auf.

Ermutigt durch dieses Ergebnis, wurde Salicylaldehyd mit **36** umgesetzt. Dabei ist Verbindung **41b** in 61 %-iger Ausbeute zugänglich. Als Nebenprodukt bei der Reaktion bildet sich unter Spaltung des Bishydrazinochinoxalins das gelbe, fluoreszente Bissalicylaldehydazin. In der Literatur ist diesbezüglich bekannt, daß sich die Hydrazone unter Spaltung in Hydrazin und Aldehydazin umlagern können. [44]

Analog zu Salicylaldehyd lassen sich 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd mit **36** zu den Hydrazonen **41c** bzw. **41d** umsetzen. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um orange bis rote Feststoffe, die sich ab 230 °C zersetzen.

Um den elektronischen Einfluß bei der Bildung des Hydrazons zu untersuchen, wurde 2-Pyridincarbaldehyd mit **36** zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise ist das Hydrazon **41e** zugänglich, wobei keinerlei Ausbeutenverminderung im Vergleich zu den substituierten Benzaldehyden feststellbar ist.

4.5.2. Umsetzung mit Ketonen

Zur weiteren Untersuchung der Reaktivität von **36** wurden Ketone als Carbonylkomponenten umgesetzt.[11] Auch hier ergaben aliphatische Vertreter keine charakterisierbaren Produkte.

Im Gegensatz zu den rein aliphatischen Ketonen reagieren gemischt aliphatisch-aromatische Ketone mit **36**. Wie aus Tabelle 11 ersichtlich, reagieren Acetophenone mit **36** zu den im allgemeinen schwerlöslichen, gelb bis rot gefärbten Verbindungen des Typs **41**.

[11] Die Reaktionen verlaufen analog zur Gleichung in Abb. 34 auf Seite 47

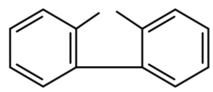
41	**R**	**R'**
f	-CH_3	-Ph
g	-CH_3	4-HO-C_6H_4-
h	-Ph	-Ph
i		

Tabelle 11: Mit **36** umgesetzte Ketone

Um sterische Gesichtspunkte der Reaktion zu untersuchen, wurden Diarylketone mit **36** umgesetzt. Benzophenon als einfachster Vertreter dieser Verbindungsklasse bildet ein oranges Hydrazon **41h**, das in Analogie zu den anderen Hydrazonen definierte Mengen Ethanol im Kristallverband enthält. Das im Vergleich zu Benzophenon regidere Fluorenon reagiert in geringeren Ausbeuten zum Hydrazon **41i**. Insgesamt ist eine Verminderung der Ausbeute mit zunehmenden sterischen Anspruch des Ketons feststellbar.

Verbindung **41i** kann mit Lithium in THF oder Toluen bei Behandlung mit Ultraschall umgesetzt werden, wobei sich erst eine rote, dann eine violette Lösung bildet. Ein zunächst postuliertes Redoxgleichgewicht konnte ausgeschlossen werden, da eine analoge Reaktion mit starken Basen beobachtbar ist. Zur weiteren Untersuchung der Reaktion wurde das deprotonierte System mit Methyliodid bzw. Methyltriflat umgesetzt. Beim Einsatz von Methyltriflat bildet sich die bei der Deprotonierung beobachtbare gelbe Farbe zurück. Die erhaltenen Analysendaten lassen keine eindeutige Zuordnung der Methylgruppen im Molekül zu. Im Gegensatz hierzu ist mit Methyliodid keine Reaktion festzustellen.

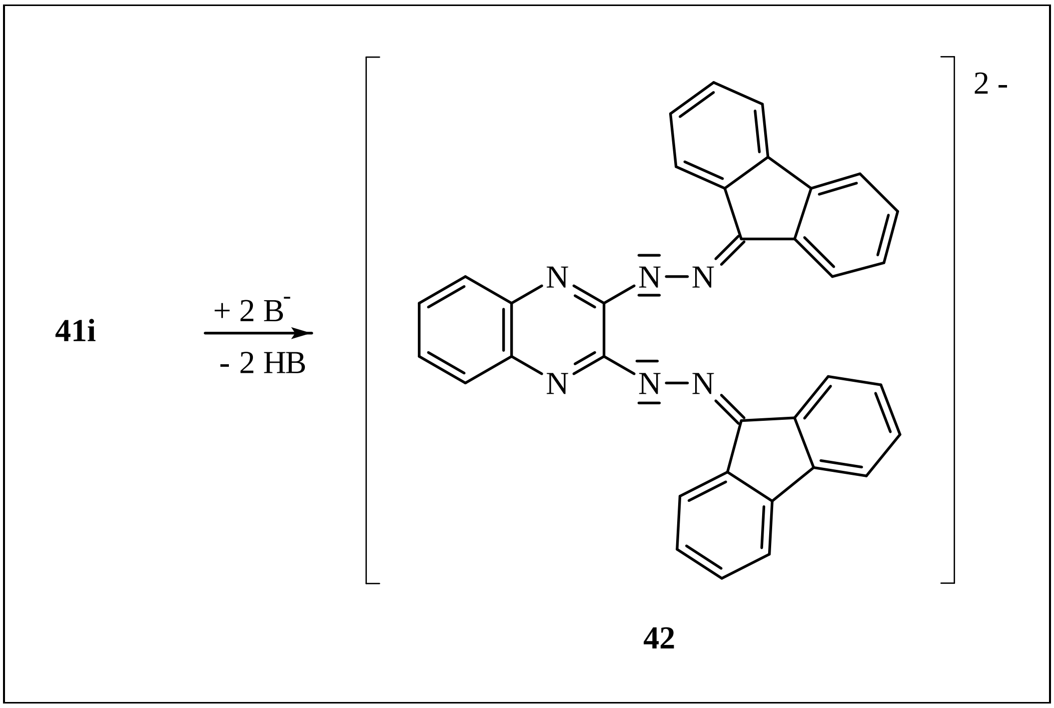


Abb. 35: Deprotonierung des Hydrazons

5. Zusammenfassung

Gemäß dem Ziel dieser Arbeit wurden ausgewählte bifunktionelle Verbindungen umgesetzt, um durch Wechselwirkung mit Metallen supramolekulare Strukturen zugänglich zu machen.

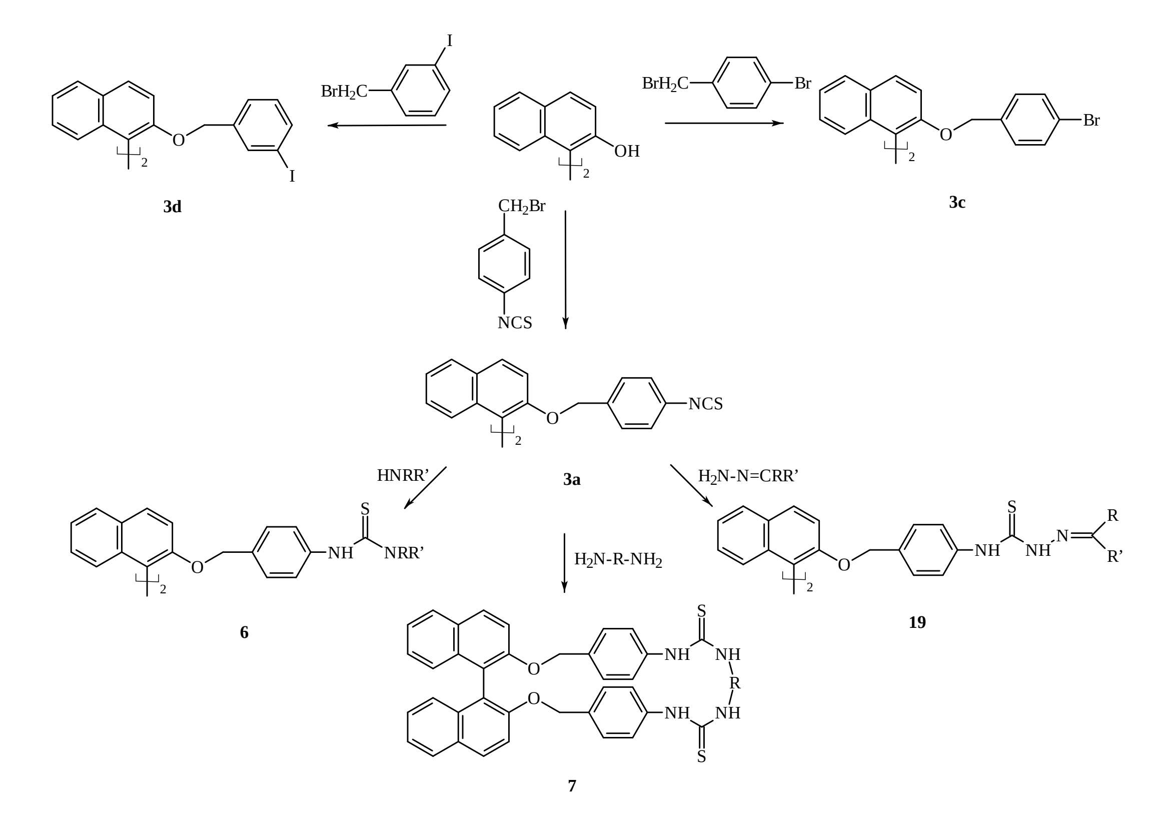


Abb. 36: Reaktion und Folgechemie des 2,2'-Dihydroxy-[1,1']-binaphthyls

2,2'-Dihydroxy-[1,1']-binaphthyl läßt sich nach bekannten Methoden verethern, wobei weitere reaktive Gruppen im Molekül toleriert werden. Auf diese Weise konnte das neue, atropisomere Diisothiocyanat **3a** im präparativen Maßstab erhalten und charakterisiert werden.

Durch Additionsreaktionen verschiedener YH-Nucleophile an **3a** konnte eine Reihe bifunktioneller Derivate synthetisiert werden: Mit primären und sekundären Aminen bilden sich Thioharnstoffe vom Typ **6**. Bei primären Aminen erweisen sich aliphatische Vertreter als reaktive Additionspartner, wobei sterisch anspruchsvolle Reste in Gestalt von Steroiden ebenso toleriert werden wie zusätzliche funktionelle Gruppen (z.B.

OH-Funktionen). Aromatische Vertreter reagieren deutlich langsamer und ergeben trotz höherer Temperaturen und längerer Umsetzungszeiten geringere Ausbeuten der entsprechenden Thioharnstoffe. Im Vergleich zu den primären Aminen zeigen sekundäre Amine eine deutlich gesteigerte Additionsbereitschaft, die gut am Beispiel der Umsetzung von Histamin mit **3a** belegbar ist: Trotz des Vorhandenseins der nucleophilen, primären Aminoalkylfunktion findet ausschließlich eine Reaktion unter Beteiligung des sekundären Ringstickstoffs zu Derivat **6o** statt. Diamine reagieren mit **3a** in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge zu cyclischen Thioharnstoffen vom Typ **7**. Bei dieser Reaktion kann ein vorprägender, chelatisierender Effekt beobachtet werden, wenn man bei der Umsetzung von Diaminen, die zusätzliche, zur Komplexierung befähigte Gruppen tragen, Metallsalze zusetzt. Hydrazin als Binucleophil reagiert mit **3a**; die Produkte entziehen sich jedoch aufgrund ihrer geringen Löslichkeit einer detaillierten Charakterisierung. Blockiert man eine Stickstoffunktion, wie im Fall des Acetonhydrazons, findet eine glatte Addition zum Bis-Addukt **19** statt. Dieses vollständig charakterisierte Bis-Thiosemicarbazon eröffnet die Möglichkeit, den Acetonrest unter saurer Katalyse durch andere Carbonylsysteme zu verdrängen.

Ein Großteil der erstmals synthetisierten Thioharnstoffe vom Typ **6** ist in der Lage, mit Metallionen, wie z.B. Kupfer-(II)-ionen, Komplexverbindungen zu bilden. Aufgrund ihrer geringen Kristallisationstendenz konnten allerdins nur wenige Aussagen zur Struktur getroffen werden.

Erste Experimente mit den alternativ synthetisierten Halogenverbindungen **3c** bzw. **3d** signalisieren, daß durch metallkatalysierte Kreuzkupplungsreaktionen (nach *Hartwig-Buchwald* bzw. *Suzuki*) eine weitere Funktionalisierung von Binaphthylen möglich ist. Dies soll jedoch Gegenstand späterer Arbeiten sein.

In den 2,3-Dichlorchinoxalinen vom Typ **4** lassen sich durch nucleophilen Austausch beider Chloratome weitere funktionelle Gruppen einführen. Im Vergleich zu den in der Arbeitsgruppe intensiv untersuchten Bis-(imidoyl)chloriden der Oxalsäure erfolgt die Substitutionsreaktion generell unter drastischeren Bedingungen.

Durch Erhitzen mit den entsprechenden Nucleophilen in Substanz konnte eine Reihe neuer Chinoxalinderivate zugänglich gemacht werden. Neben den erwarteten 2,3-Diaminochinoxalinen vom Typ **27** sind einige Besonderheiten erwähnenswert: Diethanolamin reagiert unter Beteiligung beider nucleophiler Zentren zu dem Oxazin **32**; Dopamin reagiert sogar ausschließlich mit den beiden phenolischen OH-Gruppen zu **30**; Diamine reagieren unter Metallkatalyse zu den Produkten vom Typ **38**.

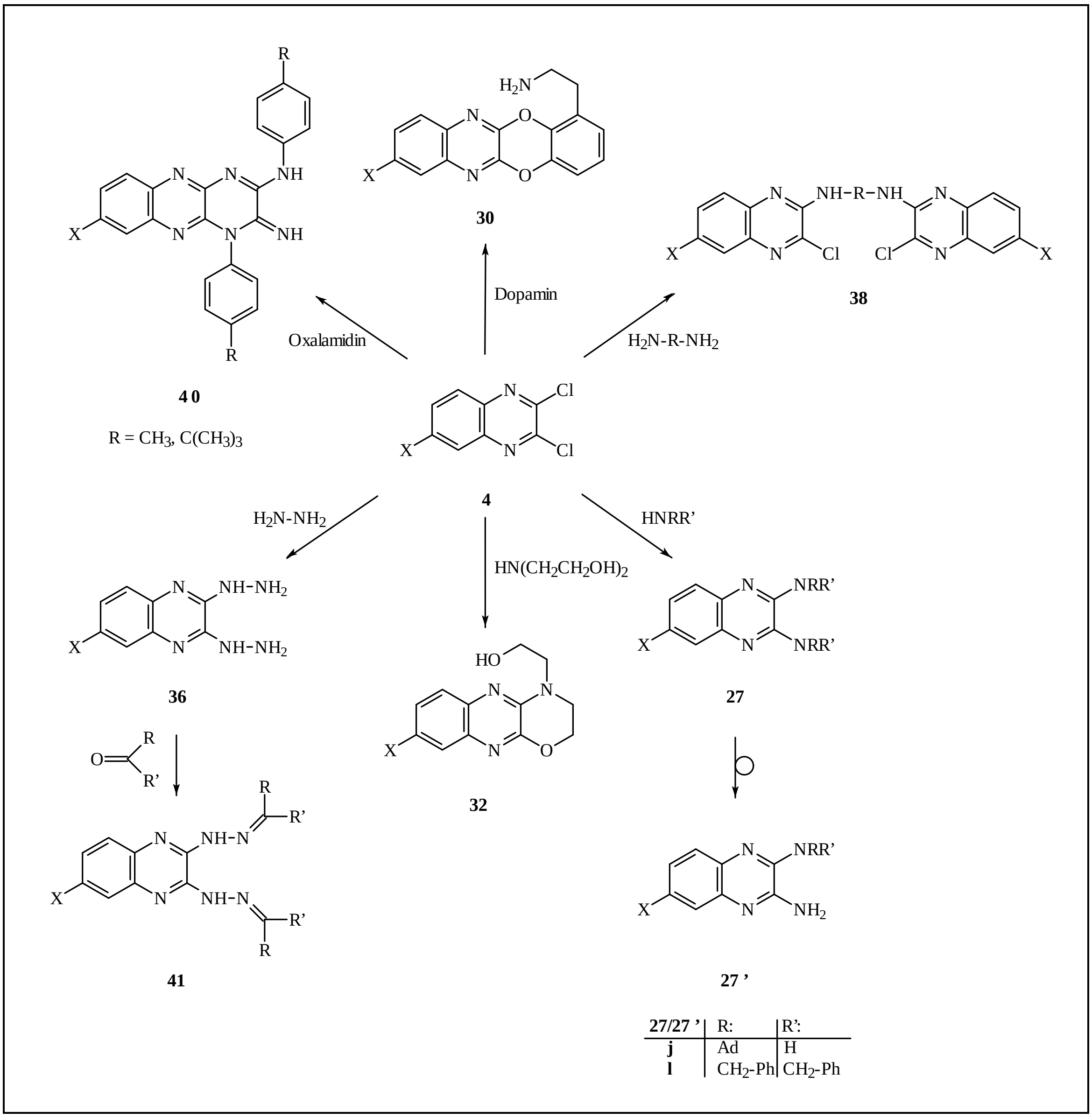


Abb. 37: Reaktionen des 2,3-Dichlorchinoxalins

Beim Einsatz von Dibenzylamin und 1-Adamantylamin sind die entstehenden Diaminoderivate nicht stabil, und es bilden sich über eine Umlagerungsreaktion die Verbindungen **27j'** bzw. **27l'** sowie die entsprechenden Alkylierungsprodukte der Edukt-Amine.

Mit Hydrazin ist das Bis-Substitutionsprodukt **36** zugänglich, das sich mit Carbonylverbindungen zu den neuartigen Chinoxalin-2,3-bishydrazonen vom Typ **41** kondensieren läßt. Auf diese Weise entstehen bei der Verwendung von aromatischen Hydroxyaldehyden zur Chelatisierung befähigte Systeme, die bsw. mit Eisen-(III)-ionen tiefgefärbte, stabile Komplexe bilden. Deren mögliche siderophore Eigenschaften sind Gegenstand aktueller Untersuchungen am HKI Jena.

N,N'-disubstituierte Oxalamidine bilden mit 2,3-Dichlorchinoxalin die Tricyclen vom Typ **40**. Wie aus der Röntgenkristallstrukturanalyse dieser Derivate ersichtlich, reagieren die Amidine unter Einbeziehung beider Arten von Stickstoffatomen mit dem bielektrophilen 2,3-Dichlorchinoxalin. Die zugänglichen Verbindungen vom Typ **40** sind in der Lage, mit Zink in Gegenwart sterisch gehinderter Phenole neuartige Chelatkomplexe mit makrocyclischen Überstrukturen auszubilden. Im Rahmen gemeinsamer Forschungen im SFB 436 zusammen mit der Arbeitsgruppe um Prof. D. Walther konnte gezeigt werden, daß derartige Komplexe effektive Steuerliganden für die Epoxid/CO_2-Copolymerisation darstellen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Verwendete Chemikalien und Geräte

Alle verwendeten Chemikalien sind, falls nicht extra aufgeführt, kommerziell verfügbar (Firma ALDRICH, FLUKA, MERCK, LANCASTER) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Lösungsmittel, wie z.B.: n-Heptan, THF, Toluen oder Chloroform, wurden mittels Standardtechniken vor der Verwendung absolutiert und gereinigt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei Fertigplatten, beschichtet mit neutralem Aluminiumoxid respektive Siliciumdioxid und Fluoreszenzindikator (POLYGRAM ALOX N/UV_{254} bzw. POLYGRAM SIL G/UV_{254} der Firma MARCHERY-NAGEL) verwendet wurden. Als stationäre Phase bei der präperativen Säulenchromatographie diente neutrales Aluminiumoxid (MERCK, Aluminiumoxid 90, aktiv-neutral, Aktivität V, Korngröße 0,063-0,2 mm, 70-230 mesh ASTM) bzw. Kieselgel (MERCK, Kieselgel 60, 0,040-0,063 mm). Die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel sind bei den entsprechenden Synthesevorschriften aufgeführt.

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boetius der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS oder mittels Digital Melting Point Anylyzer KSPS 1000 der Firma A. KRÜSS-OPTRONIC bestimmt und sind unkorrigiert. Alle angegebenen Drehwerte wurden mittels des Automatic Polarimeter AA-5 der Firma OPTICAL ACTIVITY LTD. bei 25 °C, 589,2 nm und in einer Konzentration von 0,1 g Substanz in 100 ml Chloroform bestimmt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIO-RAD, die der UV-Vis-Spektren an einem Lambda-19-Spektrometer der Firma PERKIN-ELMER. Alle aufgenommenen Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Automaten CHNS-832 der Firma LECO angefertigt und bewegen sich innerhalb der geforderten Toleranzbereiche. Die Massenspektren wurden an einem Gerät der Marke FINNIGAN MAT SSQ 710, die hochaufgelösten Massenpektren mit einem FINNIGAN MAT 95 XL-Trap aufgenommen. Die ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-Spektren wurden an einem AC-250 (250 MHz)- bzw. DRX-400 (400 MHz)-Spektrometer der Firma BRUKER gemessen (NMR-Shift relativ zum verwendeten deuterierten Lösungsmittel). Die EPR-Untersuchungen wurden an einem Spektrometer ESP 300E der Firma BRUKER (X-Band-Spektrometer bei ν= 9,4 GHz) durchgeführt. Falls nicht anders vermerkt, erfolgten alle Messungen bei Raumtemperatur.

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte auf einem ENRAF-NONIUS CAD4-Diffraktometer mit MoKα-Strahlung (λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator) mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ Werten von 25 ausgewählten Reflexen. Reflexintensitäten wurden in ω-2θ Abtastung gemessen. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. [76] Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst (SHELXS [77]), 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^2 verfeinert. [78] Die Wasserstoffatome wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop in die abschließende Verfeinerung einbezogen.

6.2. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der BINOL-Ether

Es werden 0,7 g BINOL (2,4 mmol), 3,3 g Kaliumcarbonat (0,024 mol) und 4,9 mmol der Halogenverbindung in wasserfreiem Aceton 5 Stunden bei Raumtemperatur[12] bzw. bei Siedehitze unter einer Inertgasatmosphäre gerührt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert den entstandenen gelben Feststoff mit Chloroform. Die entstandene Verbindung wird säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel, Toluen/Hexan = 8/2).

2,2'-Bis-(4-isothiocyanato-benzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 3a [1]
Summenformel: $C_{36}H_{24}N_2O_2S_2$; **M** = 580,73 g/mol; **Ausbeute**: 40 %, weißer Feststoff; **[α]** = -20,7 °[13]; **[α]** = +20,7 °[14]; **m.p.**: 182 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2929, 2877 (w, CH_2), 2109 (s, N=C=S), 1623, 1586, 1504 (s, C=C), 1238, 1223, 1046 (s, C-O-C/C=S); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 580 (18) [M], 505 (25), 439 (30), 336 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 4,96 (s, 4H, CH_2-O), 6,78 (d, J = 8,5 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,86 (d, J = 8,5 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,10 - 7,20 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,30 - 7,39 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,87 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 8,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 70,6 (CH_2-O), 115,9, 120,0, 125,4, 126,5, 127,9, 128,0, 129,5 ($CH_{arom.}$), 120,9, 129,6, 130,2, 134,1, 136,7 ($C^q_{arom.}$), 153,7 (C=S);

[12] Im Falle des 4-Brommethylphenylisothiocyanates
[13] *R*-Derivat
[14] *S*-Derivat

2,2'-Bis-(4-Nitrobenzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 3b
Summenformel: $C_{34}H_{24}N_2O_6$; **M** = 556,57 g/mol; **Ausbeute**: 56 %, schwefelgelber Feststoff; **m.p.**: 198 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3068, 3044 (w, $CH_{arom.}$), 2869 (w, CH_2), 1620, 1592, 1507 (s, C=C/NO_2), 1350, 1328 (s, NO_2), 1264, 1068 (s, C-O-C); **MS (EI) m/e (%)**: 556 (50) [M], 421 (100) [M-Nitrobenzyl], 285 (80) [M- 2 Nitrobenzyl]; **^{1}H-NMR (400 MHz, Pyridin-d$_5$):** δ**/ppm** = 5,13 - 5,26 (m, 4H, CH_2-O), 7,09 (d, J = 8,8 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,25 - 7,39 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,65 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,84 - 7,87 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,99 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,12 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, Pyridin-d$_5$):** δ**/ppm** = 69,4 (CH_2-O), 115,5, 123,3, 124,2, 125,5, 126,9, 127,3, 128,4, 129,9 ($CH_{arom.}$), 120,4, 125,8, 134,3, 145,0, 147,1, 153,8 ($C^q_{arom.}$);

2,2'-Bis-(4-Brombenzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 3c
Summenformel: $C_{34}H_{24}Br_2O_2$; **M** = 624,37 g/mol; **Ausbeute**: 84 %, weiße Kristalle **[α]** = +29,7 °*R*-Derivat; **[α]** = -29,7 °*S*-Derivat; **m.p.**: 102 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3052 (w, $CH_{arom.}$), 2929, 2877 (w, CH_2), 1622, 1588, 1507 (m, C=C), 1262 (s, C-O-C), 1052, 798 (s, C-Br); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 625 (100) [M+1], 469 (35) [M-PhBr], 171 (40); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 4,94 (s, 4H, CH_2), 6,73 (d, J = 7,5 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,39 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,87 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 70,6 (CH_2), 115,9, 123,9, 125,5, 126,5, 127,9, 128,5, 129,4, 131,2 ($CH_{arom.}$), 120,9, 121,3, 129,0, 134,2, 136,4, 153,8 ($C^q_{arom.}$);

2,2'-Bis-(3-Iodbenzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 3d
Summenformel: $C_{34}H_{24}I_2O_2$; **M** = 718,37 g/mol; **Ausbeute**: 80 %, weißer bis gelber Feststoff; **m.p.**: 105 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3052 (w, $CH_{arom.}$), 2921, 2873 (w, CH_2), 1618, 1586, 1566, 1503 (m, C=C), 1236 (s, C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 718 (40) [M], 592 (10), 502 (15), 439 (20), 336 (100), 301 (80), 287 (70); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 4,91 - 4,98 (m, 4H, CH_2-O), 6,79 (t, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,88 (d, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,26 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,35 (t, J = 7,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,36 - 7,45 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,96 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 70,3 (CH_2), 115,7, 123,9,

125,2, 126,5, 128,0, 128,2, 129,6, 129,7, 135,5 ($CH_{arom.}$), 94,1, 120,7, 134,0, 136,3, 139,7, 153,7 ($C^q_{arom.}$);

2,2'-Bis-(4-Nitrilobenzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 3e
Summenformel: $C_{36}H_{24}N_2O_2$; **M** = 516,60 g/mol; **Ausbeute**: 67 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 170 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3044 (w, $CH_{arom.}$), 2952, 2894, 2865 (w, CH_2), 2227 (s, CN), 1623, 1591, 1507 (C=C), 1262, 1212 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 535 (70) [M+H_2O], 517 (100) [M+1], 400 (35); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 5,04 (s, 4H, CH_2-O), 6,90 (d, J = 9,0 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,40 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,90 (d, J = 7,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,01 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 70,3 (CH_2-O), 115,5, 124,6, 125,3, 126,4, 126,9, 128,0, 129,6, 131,8 ($CH_{arom.}$), 111,2, 120,8, 133,98, 133,99, 142,6, 153,5 ($C^q_{arom.}$), 118,6 (CN);

2,2'-Bis-(2,4-Dinitrophenoxy)-[1,1']binaphthyl 9
Summenformel: $C_{32}H_{18}N_4O_{10}$; **M** = 618,51 g/mol; **Ausbeute**: 24 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 95 °C; **IR (KBr):** ν**/cm^{-1}** = 3106 (m, $CH_{arom.}$), 1608, 1535, 1481 (s, C=C/NO_2), 1348, 1268 (s, NO_2/C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 619 (70) [M+1], 268 (15), 241 (15), 93 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 7,15 - 7,33 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,46 - 7,51 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,91 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,18 (d, J = 6,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,50 (s, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 118,6, 119,3, 121,5, 125,5, 126,6, 127,6, 128,4, 128,5, 131,5 ($CH_{arom.}$), 122,8, 133,4, 137,9, 138,9, 141,4, 149,1, 155,1 ($C^q_{arom.}$);

2,2'-Bis-(4-Nitrophenoxy)-[1,1']-binaphthyl 11
Summenformel: $C_{32}H_{20}N_2O_6$; **M** = 528,52 g/mol; **Ausbeute**: 18 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 194 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3107, 3077 (w, $CH_{arom.}$), 1611, 1583, 1512 (s, C=C), 1486, 1339 (s, NO_2), 1231 (s, C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 528 (10) [M], 512 (10), 505 (20), 469 (15), 451 (20), 439 (30), 391 (25), 348 (20), 336 (100), 317 (75), 301 (70), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 6,86 - 6,90 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,13 (d, J = 9,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,36 (t, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,42 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,50 (t, J = 7,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,94 - 7,98 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,04

(d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,15 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 117,2, 120,2, 122,4, 125,2, 125,7, 125,9, 127,4, 130,9 ($CH_{arom.}$), 128,5, 131,0, 133,3, 141,9, 149,7, 162,3 ($C^q{}_{arom.}$);

6.2.1. Reduktion von 2,2'-Bis-(4-Nitrophenoxy)-[1,1']-binaphthyl

Es werden 0,07 g ($1{,}3 \cdot 10^{-4}$ mol) 2,2'-Bis-(4-Nitrophenoxy)-[1,1']-binaphthyl in einem Gemisch aus 40 ml Ethanol und 10 ml Chloroform gelöst und mit 0,01 g Pd (absorbiert auf Aktivkohle) versetzt. Man läßt im Autoklaven unter einem Druck von 4 bar Wasserstoff einen Tag rühren (DC-Kontrolle). Nach dem Abfiltrieren des Katalysators detstilliert man das Lösungsmittel ab. Anschließend kristallisiert man aus Ethanol um.

2,2'-Bis-(4-Aminophenoxy)-[1,1']-binaphthyl 12

Summenformel: $C_{32}H_{24}N_2O_2$; **M** = 468,55 g/mol; **Ausbeute**: 33 %, weißer Feststoff; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 469 (60) [M+1], 376 (10), 234 (20), 129 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 6,84 (d, J = 8,8 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,49 (m, 12H, $H_{arom.}$), 8,01 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,07 (d, J = 9,0 Hz, 2H. $H_{arom.}$), 10,00 ($s_{br.}$, 4H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 118,6, 119,4, 124,2, 125,0, 125,2, 127,1, 128,3, 130,4 ($CH_{arom.}$), 121,7, 126,9, 130,3, 133,4, 151,1, 156 ($C^q{}_{arom.}$);

6.3. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von Thioharnstoffen ausgehend von 3a [1]

Zu einer Lösung von 0,1 mmol 2,2'-Bis-(4-isothiocyanato-benzyloxy)-[1,1']binaphthyl in Chloroform oder Nitromethan gibt man 0,2 mmol des entsprechenden Amins. Anschließend rührt man diese Mischung bei Raumtemperatur oder bei Siedehitze, bis die Reaktion abgeschlossen ist (DC-Kontrolle). Man destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und reinigt säulenchromatographisch (Silicagel, Toluen/Ethylacetat).

6.3.1. Umsetzung von 3a mit einfachen Monoaminen

2,2'-Bis-(4-(Amino-1-carbothioylamino)-benzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 6a
Summenformel: $C_{36}H_{30}N_4O_2S_2$; **M** = 614,79 g/mol; **Ausbeute**: 69 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 241 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3495, 3337, 3159, 3119 (m, NH), 3017 (m, $CH_{arom.}$), 2877 (w, CH_2), 1584, 1551, 1509 (s, C=C/NH), 1233, 1053 (s, C=S/C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 598 (20) [M-NH_3], 580 (20) [M- 2 NH_3], 451 (20), 304 (20), 106 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 5,09 (s, 4H, CH_2-O), 6,94 (d, J = 5,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,98 (d, J = 5,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,10 (d, J = 5,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,24 (t, J = 5,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,34 (t, J = 4,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,61 (d, J = 5,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 5,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 5,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 5,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,58 (s, 2H, NH), 6, 90 - 7,61 ($s_{br.}$, 4H, NH_2); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 69,6 (CH_2-O), 115,6, 122,6, 123,6, 124,7, 126,4, 127,2, 128,0, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,3, 128,9, 133,3, 133,4, 138,3, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,9 (C=S);

Thioharnstoff 6b
Summenformel: $C_{50}H_{42}N_4O_2S_2$; **M** = 795,04 g/mol; **Ausbeute**: 38 %, weißer Festsoff; **m.p.**: 185 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3385, 3262, 3155 (w, NH), 3008 (w, $CH_{arom.}$), 2929 (w, CH_2), 1618, 1588, 1543, 1511 (s, C=C/NH), 1261, 1234, 1046 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 795 (20) [M], 505 (20), 469 (15), 451 (15), 439 (30), 336 (100), 317 (80), 301 (70), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 5,07 (s, 4H, CH_2-O), 5,48 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 7,34 (t, J = 9,4 Hz, 6H, $H_{arom.}$), 7,57 - 7,75 (m, 18H, $H_{arom.}$), 8,00 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,32 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,42 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,52 ($s_{br.}$, 2H, NH), 9,92 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 47,2 (CH_2), 69,7 (CH_2-O), 115,7, 122,9, 123,6, 124,7, 126,4, 126,9, 127,2, 127,4, 128,1, 128,3, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 133,2, 133,5, 138,5, 139,0, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,7 (C=S);

Thioharnstoff 6c
Summenformel: $C_{52}H_{46}N_4O_2S_2$; **M** = 823,09 g/mol; **Ausbeute**: 68 %, gelbe, speckige Kristalle (Diastereomerengemisch); **m.p.**: 92 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3242 (m, NH),

3056, 3028 (m, $CH_{arom.}$), 2957, 2924, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1620, 1591, 1507 (s, C=C/NH), 1263, 1218, 1016 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 823 (95) [M], 537 (40), 391 (60), 336 (80), 317 (70), 287 (60), 269 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 1,45 - 1,48 (m, 6H, CH_3), 1,65 ($s_{br.}$, 2H, CH), 4,90 - 5,00 (m, 4H, CH_2-O), 5,59 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,76 (s, 2H, NH), 6,75 - 6,82 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,15 - 7,34 (m, 16H, $H_{arom.}$), 7,37 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,85 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,90 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 21,4/21,6 (CH_3), 54,18/54,2 (CH), 70,5 (CH_2-O), 115,8, 123,9, 124,59, 124,64, 125,4, 126,1, 126,5, 127,9, 128,8, 129,0, 129,4 ($CH_{arom.}$), 120,8, 125,3, 129,5, 134,0, 136,1, 142,2, 153,6 ($C^q{}_{arom.}$), 179,7 (C=S);

Thioharnstoff 6d

Summenformel: $C_{50}H_{42}N_4O_2S_2$; **M** = 795,04 g/mol; **Ausbeute**: 19 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 77 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3349, 3218 (w, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2972, 2879 (w, CH_2), 1698, 1620, 1591, 1507 (s, C=C/NH), 1218, 1014 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 796 (25) [M+1], 646 (100), 336 (95), 317 (80), 301 (80), 287 (75); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 2,34 (s, 6H, CH_3), 3,49 ($s_{br.}$, 2H, NH), 4,81 - 5,04 (m, 4H, CH_2-O), 6,32 (d, J = 8,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,68 (d, J = 8,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,9 (d, J = 8,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,0 (d, J = 8,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,16 - 7,44 (m, 16H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,82 - 7,92 (m, 6H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 21,0 (CH_3), 70,6 (CH_2-O), 114,7, 123,6, 124,8, 125,4, 126,2, 127,8, 128,2, 128,6, 129,2, 130,1 ($CH_{arom.}$), 120,8, 121,1, 125,0, 128,7, 134,1, 134,4, 137,1, 145,7 ($C^q{}_{arom.}$);

Thioharnstoff 6e

Summenformel: $C_{48}H_{40}N_6O_2S_2$; **M** = 797,01 g/mol; **Ausbeute**: 64 %, gelblichbrauner Feststoff; **m.p.**: 93 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3206 (m, NH), 3052, 3012 (m, $CH_{arom.}$), 2956, 2924, 2861 (m, CH_2), 1592, 1571, 1507 (s, C=C/NH), 1217, 1043 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 797 (70) [M], 706 (20), 689 (25), 647 (25), 391 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 4,84 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 4,94 - 5,07 (m, 4H, CH_2-O), 6,88 - 6,97 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,04 - 7,34 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,40 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,56 - 7,62 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,70 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,84 (d, J = 8,1 Hz, 2H,

$H_{arom.}$), 7,91 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,17 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 49,7 (CH_2), 70,5 (CH_2-O), 115,9, 122,1, 122,4, 123,9, 124,2, 125,5, 126,4, 127,9, 128,3, 129,4, 136,9, 148,6 ($CH_{arom.}$), 120,8, 128,8, 129,5, 134,1, 135,7, 153,8, 155,4 ($C^q{}_{arom.}$), 180,1 (C=S);

Thioharnstoff 6f

Summenformel: $C_{46}H_{38}N_4O_4S_2$; **M** = 774,96 g/mol; **Ausbeute**: 97 %, weißer bis gelber Feststoff; **m.p.**: 171 °C; **IR (ATR):** **ν/cm^{-1}** = 3384, 3274, 3156 (m, NH), 3060, 3008 (m, $CH_{arom.}$), 2955, 2924, 2857 (m, CH_2), 1618, 1588, 1540, 1508 (s, C=C/NH), 1234, 1042 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 775 (25) [M+1], 505 (30), 439 (35), 391 (40), 336 (100), 317 (85), 287 (75); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 4,66 (d, J = 5,21 Hz, 4H, CH_2), 5,09 (s, 4H, CH_2-O), 6,28 (d, J = 3,3 Hz, 2H, H^{Furan}), 6,40 (d, J = 3,0 Hz, 2H, H^{Furan}), 6,91 - 7,00 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,37 (m, 12H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,58 - 7,64 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 5,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,48 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 40,6 (CH_2), 69,6 (CH_2-O), 107,3, 110,5, 142,2 (H^{Furan}), 115,7, 122,7, 123,5, 124,6, 126,3, 127,1, 128,0, 128,9 ($H_{arom.}$), 119,4, 129,2, 133,1, 133,4, 138,4, 151,6, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,5 (C=S);

Thioharnstoff 6g

Summenformel: $C_{42}H_{38}N_4O_2S_2$; **M** = 694,92 g/mol; **Ausbeute**: 54 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 172 °C; **IR (ATR):** **ν/cm^{-1}** = 3385, 3267, 3192, 3160 (w, NH), 3053, 3017 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2854 (m, CH_2), 1620, 1589, 1510 (s, C=C/NH), 1234, 1042 (s, C=S/C-O-C); **MS (CI in H_2O) m/e (%)**: 696 (30) [M+2], 460 (70), 409 (60), 307 (100), 289 (65), 205 (40); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 4,08 (m, 4H, CH_2-N), 5,05 - 5,17 (m, 8H, CH_2-O/=CH_2), 5,93 - 5,78 (m, 2H, -CH=), 6,92 - 7,00 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,18 - 7,37 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,62 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,78 (m, 2H, NH), 7,93 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,43 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 46,0 (CH_2-N), 69,7 (CH_2-O), 115,6 (=CH_2), 134,7 (-CH=), 115,7, 122,8, 123,5, 124,7, 126,3, 127,1, 128,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 133,1, 133,4, 138,5, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,4 (C=S);

Thioharnstoff 6h

Summenformel: $C_{58}H_{58}N_4O_8S_2$; **M** = 1003,25 g/mol; **Ausbeute**: 29 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 95 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3361 (w, NH), 3004 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2925, 2857 (w, CH_2/CH_3), 1507 (m, NH/C=C), 1234 (s, C=S/C-O-C), 1124 (s, Ph-O-CH_3); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1003 (15) [M], 718 (10), 505 (20), 391 (65), 336 (100), 317 (85); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 2,78 (t, J = 6,8 Hz, 4H, CH_2-Ph), 3,69 (s, 18H, OCH_3), 3,75 - 3,83 (m, 4H, CH_2-N), 4,98 - 5,02 (m, 4H, CH_2-O), 5,96 (m, 2H, NH), 6,69 (d, J = 8,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,81 (d, J = 8,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,12 - 7,41 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,77 - 7,95 (m, 6H, $H_{arom.}$ + 2 NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 35,1 (CH_2-N), 46,2 (CH_2-Ph), 56,0 (OCH_3), 70,5 (CH_2-O), 105,5, 115,9, 124,0, 124,6, 125,4, 126,5, 127,9, 128,3, 129,0 ($CH_{arom.}$), 120,8, 129,5, 134,0, 134,1, 135,2, 136,4, 136,6, 153,3, 153,7 ($C^q_{arom.}$), 180,4 C=S;

Verbindung 13

Summenformel: $C_{40}H_{34}N_4O_2S_2$; **M** = 666,87 g/mol; **Ausbeute**: 25 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 132 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}**= 3385 (m, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2854 (s, CH_2), 1631, 1592, 1505 (s, C=C/NH), 1213, 1013 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 667 (20) [M+1], 505 (20), 469 (15), 451 (20), 439 (35), 336 (100), 317 (80), 301 (70), 287 (65); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):**δ**/ppm** = 3,23 (t, J = 7,0 Hz, 4H, CH_2-S), 3,76 (t, J = 7,0 Hz, 4H, CH_2-N), 4,81 - 4,98 (m, 4H, CH_2-O), 6,89 - 7,14 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,20 - 7,40 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,60 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 32,3 (C-S), 51,9 (C-N), 71,2 (CH_2-O), 116,4, 120,6, 123,7, 125,6, 126,2, 127,8, 129,2, 149,9 ($CH_{arom.}$), 120,9, 129,5, 132,2, 134,2, 145,6, 154,2 ($C^q_{arom.}$), 160,9 (S-C=N);

Thioharnstoff 6i

Summenformel: $C_{40}H_{38}N_4O_2S_2$; **M** = 670,90 g/mol; **Ausbeute**: 25 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 120 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** =3238 (w, NH), 3052, 3012 (w, $CH_{arom.}$),2944 (w, CH_2/CH_3), 1618, 1591, 1529 (s, C=C/NH), 1261, 1221, 1015 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 671 (100) [M+1], 439 (30), 391 (60), 359 (60), 336 (95), 317 (95), 287 (95); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 3,06 (s, 12H, CH_3), 4,94 - 5,06 (m, 4H, CH_2-O), 6,83 - 6,88 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,17 - 7,30 (m, 10H, $H_{arom.}$ + 2

NH), 7,39 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,89 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 21,4, 41,3 (CH_3), 70,4 (CH_2-O), 115,6, 123,8, 125,2, 125,4, 126,4, 127,0, 127,9, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,5, 129,3, 134,1, 134,5, 139,0, 153,8 ($C^q{}_{arom.}$), 181,6 (C=S);

Thioharnstoff 6k

Summenformel: $C_{44}H_{46}N_4O_2S_2$; **M** = 727,00 g/mol; **Ausbeute**: 32 %, weißer, kristalliner Feststoff; **m.p.**: 135 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3254 (w, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2972, 2978, 2873 (m, CH_2/CH_3), 1519, 1506 (s, NH), 1263 (s, C=S); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 727 (30) [M], 654 (15) [M-NEt_2], 441 (25), 336 (80), 221 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 1,20 (t, J = 7,2 Hz, 12H, CH_3), 3,66 (q, J = 7,2 Hz, 8H, CH_2-N), 4,94 - 5,07 (m, 4H, CH_2-O), 6,84 - 6,98 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,17 - 7,41 (m, 10H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,85 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,91 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 12,6 (CH_3), 45,7 (CH_2-N), 70,5 (CH_2-O), 115,7, 123,7, 125,4, 125,6, 126,3, 127,0, 127,9, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,6, 125,3, 129,4, 134,2, 138,9 ($C^q{}_{arom.}$), 180,6 (C=S);

Thioharnstoff 6l

Summenformel: $C_{48}H_{46}N_4O_2S_2$; **M** = 775,05 g/mol; **Ausbeute**: 58 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 78 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3369, 3270 (m, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2924, 2857 (m, CH_2), 1620, 1591, 1507 (s, C=C/NH), 1326, 1216, 1016 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 775 (100) [M], 741 (40), 678 (45), 245 (95); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 4,33 ($s_{br.}$, 8H, CH_2-N), 4,98 - 5,00 (m, 4H, CH_2-O), 5,23 - 5,29 (m, 8H, =CH_2), 5,84 - 5,88 (m, 4H, -CH=), 6,87 (d, J = 8,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,0 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,15 - 7,33 (m, 8H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,39 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,84 (d, J = 8,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,90 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 53,5 (CH_2-N), 70,5 (CH_2-O), 118 (=CH_2), 115,8, 123,7, 125,1, 125,4, 126,3, 127,0, 127,9, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,6, 129,3, 134,1, 134,9, 138,6, 153,9 ($C^q{}_{arom.}$), 132,1 (-CH=), 182,3 (C=S);

Thioharnstoff 6m

Summenformel: $C_{64}H_{54}N_4O_2S_2$; **M** = 975,29 g/mol; **Ausbeute**: 60 %, gelber bis weißer Feststoff; **m.p.**: 85 °C; **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3379 (w, NH), 3065, 3029 (w, $CH_{arom.}$), 2923, 2854 (w, CH_2), 1623, 1591, 1509 (s, C=C/NH), 1328, 1210, 1016 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 976 (40) [M+2], 942 (38), 689 (50), 631 (60), 391 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 4,92 - 5,00 (m, 12H, CH_2-O/CH_2-Ph), 6,80 - 6,86 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,12 -7,37 (m, 30H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,82 (d, J = 5,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 5,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 54,2 (CH_2-Ph), 70,5 (CH_2-O), 115,9, 123,6, 125,3, 125,4, 126,3, 127,0, 127,1, 127,9, 128,0, 129,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,7, 129,4, 134,1, 135,0, 135,6, 138,6, 153,9 ($C^q_{arom.}$), 183,1 (C=S);

Thioharnstoff 6n

Summenformel: $C_{44}H_{42}N_4O_4S_2$; **M** = 754,97 g/mol; **Ausbeute**: 58 %, weißer, kristalliner Feststoff; **m.p.**: 172 °C; **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3163 (w, NH), 3036 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2917, 2897 (w, CH_2), 1525, 1511 (s, NH), 1206 (s, C=S); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 755 (15) [M+1], 505 (20) 469 (20), 439 (25), 336 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 3,59 - 3,62 (m, 8H, CH_2-O), 3,79 - 3,81 (m, 8H, CH_2-N), 5,08 (s, 4H, CH_2-OPh), 6,87 - 7,08 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,16 -7,47 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,60 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,93 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,02 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,23 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 48,5 (CH_2-N), 65,8 (CH_2-O), 69,8 (CH_2-OPh), 115,7, 123,6, 124,8, 126,4, 126,6, 128,1, 128,9, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,3, 133,3, 133,5, 140,1, 153,8 ($C^q_{arom.}$), 181,6 (C=S);

Thioharnstoff 6o

Summenformel: $C_{46}H_{42}N_8O_2S_2$; **M** = 803,02 g/mol; **Ausbeute**: 99,5 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 165 °C; **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3406 (m, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2964, 2921, 2853 (m, CH_2), 1621, 1592, 1538, 1511 (s, C=C/NH), 1263, 1024, 1004 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 803 (30) [M], 765 (20), 692 (15), 287 (25), 239 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 2,79 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 3,67 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 3,99 ($s_{br.}$, 4H, NH_2), 5,08 (s, 4H, CH_2-O), 6,90 - 7,04 (m, 7H, $H_{arom.}$), 7,18 - 7,37 (m, 7H, $H_{arom.}$), 7,62 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,01 - 8,05 (m, 6H, $H_{arom.}$), 9,75 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** **δ/ppm** = 43,2 (CH_2-N), 45,4 (CH_2), 69,7 (CH_2-O), 115,7, 122,30, 122,31, 123,5, 124,6, 126,31, 127,1, 128,0, 129,2, 146,5 ($CH_{arom.}$), 119,4, 126,30, 128,8, 132,8, 133,4, 138,6, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,2 (C=S);

Thioharnstoff 6p

Summenformel: $C_{52}H_{50}N_4O_6S_2$; **M** = 867,10 g/mol; **Ausbeute**: 60 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 147 °C; **IR (ATR):** **ν/cm^{-1}** = 3167 (w, NH), 3020 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2924, 2877 (s, CH_2), 1592, 1522 (s, C=C/NH), 1257, 1218, 1096 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 867 (65) [M], 834 (40), 724 (60), 613 (60), 391 (70), 307 (100), 289 (70); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 1,70 (t, J = 5,5 Hz, 8H, CH_2), 3,80 - 3,82 (m, 8H, CH_2-N), 3,94 ($s_{br.}$, 8H, CH_2-O), 4,88 - 5,05 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,67 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,79 (d, J = 8,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,40 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,46 (s, 2H, NH), 7,85 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,90 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 34,6 (CH_2), 47,6 (CH_2-N), 64,5 (CH_2-O), 70,3 (CH_2-OPh), 106.6 (C^q), 115,7, 123,0, 123,8, 125,3, 126,4, 127,6, 127,9, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,7, 129,0, 129,4, 134,2, 139,3, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 183,7 (C=S);

Thioharnstoff 6q

Summenformel: $C_{62}H_{78}N_4O_{14}S_2$; **M** = 1167,45 g/mol; **Ausbeute**: 47 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 65 °C; **IR (ATR):** **ν/cm^{-1}** = 3298 (m, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2869 (s, CH_2), 1619, 1592, 1535, 1510 (s, C=C/NH), 1245, 1104 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 1168 (5) [M+1], 727 (15), 613 (20), 460 (10), 307 (100), 289 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 1,20 (t, J = 7,0 Hz, 4H, CH_2-N), 3,54 - 3,91 (m, 46H, CH_2), 4,91 - 5,03 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,87 (d, J = 8,2 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,32 (m, 12H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,38 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,89 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,58 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** **δ/ppm** = 45,8 (CH_2-N), 68,2, 69,9, 70,2, 70,5, 70,7, 72,0, 76,1 (CH_2-OPh/CH_2-O), 116,0, 123,7, 123,9, 125,4, 126,3, 127,5, 127,9, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,7, 129,4, 134,1, 134,5, 137,5, 153,9 ($C^q{}_{arom.}$), 181,0 (C=S);

Thioharnstoff 6r

Summenformel: $C_{60}H_{74}N_4O_{12}S_2$; **M** = 1107,40 g/mol; **Ausbeute**: 42 %, weißer bis gelber Feststoff; **m.p.**: 72 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3278 (m, NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2923, 2858 (m, CH_2), 1612, 1592, 1550, 1510 (s, C=C/NH), 1332, 1218, 1103 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 1108 (10) [M+1], 697 (15), 411 (85), 391 (45), 307 (100), 289 (75), 264 (70); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 3,57 - 3,66 (m, 32H, CH_2), 3,88 ($s_{br.}$, 8H, CH_2), 4,03 - 4,14 (m, 8H, CH_2-N), 4,97 (s, 4H, CH_2-OPh), 6,88 (d, J = 8,3 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,11 - 7,32 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,40 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,34 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 54,2 (CH_2-N), 70,4 (CH_2-OPh), 70,5, 70,9, 71,1 (CH_2), 116,3, 123,6, 124,2, 125,6, 126,2, 126,9, 127,8, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,8, 129,4, 133,8, 134,1, 139,7, 154,2 ($C^q{}_{arom.}$), 182,9 (C=S);

6.3.2. Umsetzung von 3a mit komplexen, naturrelevanten Aminen

Thioharnstoff 6s

Summenformel: $C_{40}H_{38}N_4O_4S_2$; **M** = 702,90 g/mol; **Ausbeute**: 30 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 95 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3365, 3258 (s, NH/OH), 3055 (m, $CH_{arom.}$), 2925, 2856 (s, CH_2), 1619, 1591, 1536, 1508 (s, C=C/NH), 1218, 1041 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 703 (80) [M+1], 391 (100), 307 (60), 289 (60), 279 (50); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 3,48 - 3,50 (m, 8H, CH_2), 4,81 ($s_{br.}$, 2H, OH), 5,08 (s, 4H, CH_2-OPh), 6,91 - 6,99 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,19 - 7,34 (m, 8H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,59 - 7,64 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,02 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,50 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 46,4 (CH_2-N), 59,2 (CH_2-OH), 69,7 (CH_2-O), 115,7, 122,5, 123,6, 124,7, 126,3, 127,2, 128,0, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 132,9, 133,5, 138,6, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,4 (C=S);

Thioharnstoff 6t

Summenformel: $C_{44}H_{46}N_4O_6S_2$; **M** = 791,00 g/mol; **Ausbeute**: 99 %, weißer bis gelber Feststoff; **m.p.**: 151 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3276, 3211 (s, NH/OH), 3070 (m, $CH_{arom.}$), 2940, 2909, 2838 (s, CH_2), 1623, 1591, 1563, 1511 (s, C=C/NH), 1358 (s, C-OH), 1229, 1199, 1048 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 791 (30) [M], 613 (30), 460 (15), 307 (100), 289 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 3,68 ($s_{br.}$, 8H, CH_2-N), 3,76 - 3,78 (m, 8H, CH_2-OH), 5,08 (s, 4H, CH_2-O), 5,28 ($s_{br.}$, 4H, OH), 6,88 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,99 (d, J = 8,3 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,08 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,22 - 7,37 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,61 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,60 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 54,3 (CH_2-N), 59,4 (CH_2-OH), 69,7 (CH_2-O), 115,7, 123,6, 123,8, 124,7, 126,3, 126,7, 128,0, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 132,8, 133,5, 140,1, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 181,6 (C=S);

Thioharnstoff 6u

Summenformel: $C_{48}H_{52}N_6O_4S_2$; **M** = 841,11 g/mol; **Ausbeute**: 94 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 137 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3262 (m, OH/NH), 3047 (w, $CH_{arom.}$), 2940, 2881, 2820 (m, CH_2), 1592, 1531, 1510 (s, C=C/NH), 1307, 1214, 1044, 1004 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 842 (20) [M+1], 505 (20), 439 (30), 336 (100), 317 (80), 301 (70), 287 (55); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 2,32 - 2,49 (m, 12H, CH_2-N), 3,49 - 3,52 (m, 4H, CH_2-OH), 3,81 ($s_{br.}$, 8H, CH_2-N), 4,46 ($s_{br.}$, 2H, OH) 5,09 (s, 4H, CH_2-OPh), 6,88 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,99 - 7,06 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,23 - 7,37 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,60 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,02 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,16 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 48,0, 52,8, 58,5 (CH_2-N), 59,8 (CH_2-OH), 69,7 (CH_2-OPh), 115,7, 123,5, 124,6, 124,9 126,3, 126,5, 128,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 133,0, 133,4, 140,2, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 181,1 (C=S);

Thioharnstoff 6v

Summenformel: $C_{44}H_{46}N_4O_4S_2$; **M** = 759,00 g/mol; **Ausbeute**: 49 %, weißer Feststoff (Diastereomerengemisch); **m.p.**: 103 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3260 (m, NH/OH), 3055 (w, $CH_{arom.}$), 2962, 2928, 2874 (m, CH_2/CH_3), 1619, 1591, 1509 (s, C=C/NH), 1218, 1043 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 759 (20) [M], 473 (15), 439 (15), 391 (100), 336 (50), 317 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, CDCl$_3$):** δ**/ppm** = 0,88 (t, J = 4,6 Hz, 6H, CH_3), 1,37 - 1,45 (m, 4H, CH_2), 2,34 ($s_{br.}$, 2H, CH), 3,52 - 3,75 (m, 4H, CH_2-O), 4,41 ($s_{br.}$, 2H, OH), 4,95 (m, 4H, CH_2-O), 6,26 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,84 - 6,86 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,37 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,83 - 7,97 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,17 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 10,5 (CH_3), 24,1 (CH_2), 58,0 (CH), 70,3 (CH_2-O), 115,7, 123,9, 124,4, 125,4, 126,5, 127,9, 128,2 ($CH_{arom.}$), 120,7, 125,3, 129,5, 134,1, 135,9, 153,7 ($C^q{}_{arom.}$), 180,5 (C=S);

Thioharnstoff *S*-6w [1]

Summenformel: $C_{46}H_{24}N_2O_2S_2$; **M** = 783,03 g/mol; **Ausbeute**: 42 %, weißer Feststoff (Diastereomerengemisch[15]); **m.p.**: 135 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3256 (m, NH/OH), 3053 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2856 (s, CH_2), 1614, 1592, 1509 (s, C=C/NH), 1336, 1219, 1039 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 783 (18) [M], 505 (20), 439 (25), 336 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 1,66 - 1,92 (m, 10 H, CH_2/OH), 3,60 - 3,73 (m, 6H, CH_2-N/CH-N), 4,08 - 4,11 (m, 4H, CH_2-O), 4,87 - 5,10 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,79 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,94 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,05 - 7,28 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,44 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 7,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,92 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 10,18 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 62,7 (CH), 23,3, 28,6, 52,3, 66,0, 70,2 (CH_2), 115,7, 122,0, 123,6, 125,3, 126,3, 127,0, 127,9, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,6, 124,0, 132,3, 134,2, 138,8, 139,7 ($C^q{}_{arom.}$), 179,0 (C=S);

Thioharnstoff 6x

Summenformel: $C_{40}H_{38}N_4O_2S_4$; **M** = 735,03 g/mol; **Ausbeute**: 35 %, weißer Feststoff (als Hydrochlorid); **m.p.**: 149 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3369, 3167 (m, NH), 3056 (m, $CH_{arom.}$), 2924, 2857 (m, CH_2), 1621, 1592, 1510 (C=C/NH), 1221, 1018 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 808 (30) [M+ 2 HCl], 658 (95), 439 (30), 336 (100), 317 (80), 301 (70), 287 (60); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 1,20 - 1,23 (m, 2H, SH), 3,50 - 3,70 (m, CH_2-S), 4,95 - 5,05 (m, 4H, CH_2-N), 5,06 - 5,41 (m, 4H, CH_2-O), 6,89 - 6,97 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,17 - 7,31 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,55 (d, J = 9,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,87 - 7,90 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,97 - 7,99 (m, 4H, $H_{arom.}$), 9,54 ($s_{br.}$, 2H, NH), 11,60 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 22,9 (CH_2-S), 68,8 (CH_2-N), 70,1 (CH_2-O), 115,4, 116,1, 124,0, 124,7, 126,9, 127,5, 128,4,

[15] ausgehend von *S*-BINOL

129,7 ($CH_{arom.}$), 119,4, 123,9, 129,2, 133,9, 134,3, 153,7 ($C^{q}_{arom.}$), 180,0 (C=S);

Thioharnstoff 14

Summenformel: $C_{56}H_{49}N_4O_5S_2$; **M** = 922,16 g/mol; **Ausbeute**: 27 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 105 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3340 (m, NH), 3060, 3028 (w, $CH_{arom.}$), 2957, 2924, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1731 (s, C=O), 1621, 1591, 1509 (s, C=C/NH), 1268, 1197, 1084, 1017 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 922 (15) [M], 774 (5) [M-Phenylalanin], 580 (20), 439 (30), 391 (50), 336 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 1,19 - 1,26 (m, 3H, CH_3), 2,96 - 3,31 (m, 4H, CH_2-Ph), 4,11 - 4,19 (m, 2H, CH), 4,34 ($s_{br.}$, 1H, NH), 4,53 -4,55 (m, 2H, CH_2OCO), 4,94 - 5,11 (m, 4H, CH_2-O), 5,33 - 5,36 (m, 1H, NH), 6,61 - 7,35 (m, 26H, $H_{arom.}$), 7,84 - 7,99 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,10 - 8,21 (m, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 14,1 (CH_3), 37,5 (CH_2-Ph), 58,1 (CH), 61,0 (CH), 61,6 (CH_2OCO), 69,7, 70,4 (CH_2-O), 120,2, 120,8, 123,8, 125,3, 125,5, 126,5, 127,0, 127,3, 127,9, 128,4, 129,0, 129,4 ($CH_{arom.}$), 123,9, 123,6, 127,7, 131,3, 134,2, 135,6, 138,7, 153,8 ($C^{q}_{arom.}$), 173,3, 179,6 (C=O), 185,0 (C=S);

Thioharnstoff 15a

Summenformel: $C_{54}H_{62}N_4O_{12}S_2$; **M** = 1023,24 g/mol; **Ausbeute**: 39 %, weißer Feststoff (Diastereomerengemisch); **m.p.**: 123 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3377, 3308 (m, OH/NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2928, 2905, 2833 (m, CH_2/CH_3), 1620, 1552, 1534, 1510 (s, C=C/NH), 1240, 1045, 1017 (s, C=S/C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 1023 (5) [M], 991 (10), 949 (95), 907 (20), 585 (20), 452 (20), 287 (55), 264 (55), 232 (100), 190 (70); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 2,90 -3,10 (m, 4H, 5-CH^{Zucker} + 2 OH), 3,26 - 3,48 (m, 18H, CH_3-O), 4,07 - 4,12 (m, 4H, CH_2-N), 4,40 - 4,62 (m, 8H, CH^{Zucker}), 4,93 - 5,05 (m, 4H, CH_2-O), 6,22 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,85 - 6,93 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,24 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,34 - 7,41 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,85 - 7,94 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,10 - 8,30 (m, 2H, NH); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 45,3, 45,2 (CH_2-N), 55,2, 58,8, 58,9, 61,3 (CH_3-O), 70,4 (CH_2-O), 70,3, 70,6, 81,5, 82,0, 82,1 (CH), 97,6 (CH^{Zucker}), 115,6, 115,9, 124,0, 124,7, 125,4, 126,6, 128,5, 127,9, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,6, 120,9, 127,8, 129,4, 134,1, 153,6 ($C^{q}_{arom.}$), 181,1 (C=S);

Thioharnstoff 15b

Summenformel: $C_{54}H_{62}N_4O_{12}S_2$; **M** = 1023,24 g/mol; **Ausbeute**: 82 %, gelber Feststoff (Diastereomerengemisch); **m.p.**: 147 °C; **IR (ATR):** $\nu/\mathbf{cm^{-1}}$ = 3377, 3283 (s, OH/NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2931 (m, CH_2/CH_3), 1538, 1510 (s, C=C/NH), 1264, 1220, 1078, 1017 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1024 (25) [M+1], 738 (20), 673 (20), 359 (100), 336 (70), 317 (50), 287 (50); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 3,10 - 3,20 (m, 10H, CH + 2 OH), 3,46 - 3,51 (m, 18H, CH_3-O), 3,96 (s, 4H, CH_2-N), 4,05 (s, 2H, CH^{Zucker}), 4,90 - 5,10 (m, 4H, CH_2-O), 6,63 - 6,54 (m, 2H, NH), 6,87 - 6,90 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,16 - 7,36 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,85 - 7,94 (m, 6H, $H_{arom.}$ + 2 NH); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 45,3 (CH_2-N), 56,7, 57,9, 60,8 (CH_3-O), 71,4 (CH_2-O), 66,0, 69,7, 70,1, 79,9, 80,0, 82,3, 104,3 (CH^{Zucker}), 115,4, 123,9, 124,8, 125,3, 126,7, 127,9, 128,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 120,6, 134,0, 135,4, 136,5, 153,4 ($C^q_{arom.}$), 180,7 (181,0) (C=S);

Thioharnstoff *S*-15c

Summenformel: $C_{74}H_{80}N_4O_4S_2$; **M** = 1153,60 g/mol; **Ausbeute**: 91 %, weißer Feststoff [16]; **[α]** = 50 °; **m.p.**: 170 °C; **IR (ATR):** $\nu/\mathbf{cm^{-1}}$ = 3255 (w, NH), 3048 (w, $CH_{arom.}$), 2955, 2923, 2856 (s, CH_2/CH_3), 1609, 1594, 1534, 1503, 1460 (s, C=C/NH), 1250, 1038, 1014 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1153 (10) [M], 720 (10), 539 (30), 391 (20), 307 (100), 289 (70); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 0,53 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,54 ($s_{br.}$, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 3,75 (s, 6H, OCH_3), 4,48 ($s_{br.}$, 2H, NH), 4,92 - 5,05 (m, 4H, CH_2-OPh), 5,96 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,60 - 6,72 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6,80 - 6,86 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,19 - 7,24 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,24 - 7,41 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,84 (d, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,91 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 12,6 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 64,4 (17-$CH^{Ster.}$), 70,5 (CH_2-OPh), 111,5, 113,8, 115,8, 124,0, 124,7, 125,4, 126,3, 126,5, 127,9, 128,5, 129,4 ($CH_{arom.}$), 120,9, 129,5, 132,4, 134,1, 135,6, 136,1, 137,8, 153,7 ($C^q_{arom.}$), 157,5 (3-$C^{Ster.}$), 180,6 (C=S);

Thioharnstoff *R*-15c

Summenformel: $C_{74}H_{80}N_4O_4S_2$; **M** = 1153,60 g/mol; **Ausbeute**: 55 %, weißer Feststoff [17]; **[α]** = 113,6 °; **m.p.**: 172 °C; **IR (ATR):** $\nu/\mathbf{cm^{-1}}$ = 3652 - 3391 (m, NH), 3053

[16] ausgehend von *S*-BINOL

[17] ausgehend von *R*-BINOL

(w, $CH_{arom.}$), 2924, 2866 (s, CH_2/CH_3), 1611, 1591, 1531, 1507, 1461 (s, C=C/NH), 1242, 1039 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1153 (30) [M], 505 (20), 439 (30), 336 (100), 317 (80), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 0,53 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,82 ($s_{br.}$, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 3,75 (s, 6H, OCH_3),. 4,48 ($s_{br.}$, 2H, NH), 4,92 - 5,06 (m, 4H, CH_2-OPh), 5,96 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,60 - 6,71 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6,80 - 6,90 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,16 - 7,45 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,84 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,91 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 12,6 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 64,3 (17-$CH^{Ster.}$), 70,5 (CH_2-OPh), 111,5, 113,8, 115,8, 124,0, 124,7, 125,4, 126,3, 126,5, 127,9, 128,5, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,9, 129,5, 132,4, 134,1, 136,1, 137,8, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 157,5 (3-$C^{Ster.}$), 180,5 (C=S);

Thioharnstoff *R*-15d

Summenformel: $C_{74}H_{78}N_4O_6S_2$; **M** = 1183,59 g/mol; **Ausbeute**: 56 %, weißer Feststoff [18]; **[α]** = 144,2 °; **m.p.**: 165 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3287 (m, OH/NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2924, 2856 (s, CH_2/CH_3), 1611, 1503, 1456 (s, C=C/NH), 1236, 1037, 1017 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1184 (10) [M+1], 505 (20), 439 (30), 336 (100), 317 (75), 301 (70), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 0,84 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,82 ($s_{br.}$, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,75 (s, 6H, OCH_3), 4,50 ($s_{br.}$, 2H, NH), 5,04 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-OPh), 6,61 - 7,14 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,15 - 7,37 (m, 14H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,84 - 7,87 (m, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 14,1 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 77,5 (CH_2-OPh), 111,6, 113,8, 124,0, 124,4, 125,4, 126,3, 126,6, 127,4, 128,0, 129,4 ($CH_{arom.}$), 120,1, 128,0, 132,1, 134,2, 137,7, 138,8, 141,9, 154,0 ($C^q_{arom.}$), 157,6 (3-$C^{Ster.}$), 180,4 (C=S);

Thioharnstoff *S*-15d

Summenformel: $C_{74}H_{78}N_4O_6S_2$; **M** = 1183,59 g/mol; **Ausbeute**: 63 %, weißer Feststoff [19]; **[α]** = 50 °; **m.p.**: 180 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3286 (m, NH/OH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1614, 1566, 1501, 1454 (s, C=C/NH), 1257, 1226, 1036 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1184 (30) [M+1], 767 (20), 735 (30), 307 (100), 289 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 0,71 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,72 ($s_{br.}$, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,66 (s, 6H, OCH_3), 4,97 ($s_{br.}$, 2H, NH), 5,88 (s, 4H,

[18] ausgehend von *R*-BINOL
[19] ausgehend von *S*-BINOL

CH_2-OPh), 6,57 - 6,66 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6,90 - 7,00 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,11 - 7,37 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,62 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,02 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,32 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 12,0 ($CH_3^{Ster.}$), 54,9 (OCH_3), 69,8 (CH_2-OPh), 111,5, 113,5, 115,7, 122,3, 123,6, 124,7, 126,1, 126,4, 127,2, 128,1, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 132,1, 132,7, 133,5, 137,5, 138,9, 153,7 ($C^q_{arom.}$), 157,1 (3-$C^{Ster.}$), 180,4 (C=S);

Thioharnstoff *S*-15e [1]

Summenformel: $C_{74}H_{80}N_4O_6S_2$; **M** = 1185,60 g/mol; **Ausbeute**: 63 %, gelber Feststoff [20]; **[α]** = -25 °; **m.p.**: 170 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3346 (s, NH/OH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1611, 1591, 1501, 1461 (s, C=C/NH), 1237, 1019 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1185 (25) [M], 735 (20), 505 (20), 336 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 0,77 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,46 - 2,48 (m, 2H, 9-$H^{Ster.}$), 2,78 - 2,82 (m, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,74 (s, 6H, OCH_3), 3,81 - 3,82 (m, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 4,84 - 5,00 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,58 - 6,86 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,14 - 7,24 (m, 16H, $H_{arom.}$ + 4 NH), 7,33 - 7,39 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,84 - 7,87 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,92 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 16,9 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 70,4 (CH_2-OPh), 79,1 (17-$C^{Ster.}$), 111,5, 113,8, 115,8, 123,9, 125,5, 126,2, 126,5, 127,9, 128,4, 129,4 ($CH_{arom.}$), 120,8, 129,5, 132,3, 134,1, 135,7, 135,8, 137,9, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 157,4 (3-$C^{Ster.}$), 179,0 (C=S);

Thioharnstoff *R*-15e [1]

Summenformel: $C_{74}H_{80}N_4O_6S_2$; **M** = 1185,60 g/mol; **Ausbeute**: 71 %, gelber Feststoff [21]; **[α]** = 72,1 °; **m.p.**: 178 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3347 (s, NH/OH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2923, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1611, 1590, 1502, 1463 (s, C=C/NH), 1237, 1018 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1185 (20) [M], 763 (15), 449 (50), 336 (85), 207 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 0,76 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,58 - 2,60 (m, 2H, 9-$H^{Ster.}$), 2,78 - 2,80 (m, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,74 (s, 6H, OCH_3), 3,75 - 3,78 (m, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 4,87 - 5,03 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,59 - 6,70 (m, 4H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 6,80 - 6,88 (m, 8H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,09 - 7,41 (m, 14H, $H_{arom.}$), 7,83 - 7,86 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,92 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm**

[20] ausgehend von *S*-BINOL
[21] ausgehend von *R*-BINOL

= 17,0 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 70,3 (CH_2-OPh), 78,9 (17-$C^{Ster.}$), 111,5, 113,8, 115,7, 123,9, 125,5, 126,2, 126,5, 127,9, 128,5, 129,4 ($CH_{arom.}$), 120,7, 129,4, 132,3, 134,1, 135,6, 135,7, 137,9, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 157,5 (3-$C^{Ster.}$), 179,1 (C=S);

Thioharnstoff *S*-15f [1]

Summenformel: $C_{74}H_{78}N_4O_6S_2$; **M** = 1183,59 g/mol; **Ausbeute**: 93 %, gelber Feststoff [22]; **[α]** = -50 °; **m.p.**: 160 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3298 (m, NH/OH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2954, 2923, 2855 (s, CH_2/CH_3), 1592, 1503, 1457 (s, C=C/NH), 1237, 1078, 1038, 1017 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1184 (20) [M+1], 736 (15), 449 (50), 336 (85), 207 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 0,63 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,80 - 2,82 (m, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,15 - 3,16 (m, 2H, 16-$H^{Ster.}$), 3,76 ($s_{br.}$, 6H, OCH_3), 3,82 - 3,90 (m, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 4,89 - 5,05 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,47 - 6,90 (m, 14H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,06 - 7,37 (m, 12 H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,83 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,90 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 12,2 ($CH_3^{Ster.}$), 55,3 (OCH_3), 70,3 (CH_2-OPh), 80,8 (17-$C^{Ster.}$), 11,6, 113,8, 115,7, 124,0, 124,2, 125,3, 126,3, 126,5, 127,9, 128,4, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,8, 129,5, 132,3, 134,1, 135,7, 136,0, 137,8, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 157,5 (3-$C^{Ster.}$), 180,2 (C=S);

Thioharnstoff *R*-15f [1]

Summenformel: $C_{74}H_{78}N_4O_6S_2$; **M** = 1183,59 g/mol; **Ausbeute**: 35 %, gelber Feststoff [23]; **[α]** = 52,1 °; **m.p.**: 165 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3314 (m, NH/OH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2921, 2857 (s, CH_2/CH_3), 1697, 1610, 1594, 1503 (s, C=C/NH), 1235, 1019 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1184 (20) [M+1], 735 (40), 391 (50), 336 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 0,61 (s, 6H, $CH_3^{Ster.}$), 2,49 - 2,52 (m, 2H, 9-$H^{Ster.}$), 2,80 - 2,82 (m, 4H, 6-$CH_2^{Ster.}$), 3,75 (s, 6H, OCH_3), 3,86 - 3,89 (m, 2H, 17-$H^{Ster.}$), 4,90 - 5,04 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,60 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,70 (d, J = 8,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,80 - 6,87 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,35 (m, 12H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,81 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 12,2 ($CH_3^{Ster.}$), 55,2 (OCH_3), 70,3 (CH_2-OPh), 80,5 (17-$C^{Ster.}$), 111,5, 113,7, 115,7, 123,8, 125,3, 126,3, 126,4, 127,9, 128,3, 128,8, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,6, 130,9, 132,3,

[22] ausgehend von *S*-BINOL
[23] ausgehend von *R*-BINOL

134,1, 135,6, 135,9, 137,8, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 157,7 (3-$C^{Ster.}$), 179,5 (C=S);

6.3.3. Umsetzung mit Diaminen

Thioharnstoff 7a

Summenformel: $C_{40}H_{36}N_4O_2S_2$; **M** = 668,88 g/mol; **Ausbeute**: 37 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 203 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3376, 3338, 3164 (m, NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2927, 2857 (m, CH_2), 1620, 1591, 1509 (s, C=C/NH), 1262, 1243, 1218, 1015 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 669 (25) [M+1], 505 (20), 451 (20), 439 (30), 391 (25), 348 (20), 336 (100), 317 (80), 301 (70), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 1,52 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 3,45 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 4,96 - 5,26 (m, 4H, CH_2-O), 6,98 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,10 - 7,34 (m, 12H, $H_{arom.}$), 7,50 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,69 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,89 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,96 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,41 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 25,9 (CH_2), 43,1 (CH_2-N), 69,5 (CH_2-O), 115,4, 123,0, 123,4, 124,5, 126,3, 127,4, 127,8, 129,1 ($CH_{arom.}$), 119,2, 125,2, 128,1, 133,5, 138,0, 153,5 ($C^q_{arom.}$), 179,7 (C=S);

Thioharnstoff 7b

Summenformel: $C_{42}H_{40}N_4O_2S_2$; **M** = 696,94 g/mol; **Ausbeute**: 57 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 210 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3294, 3218 (m, NH), 3045 (m, $CH_{arom.}$), 2933, 2917, 2854 (m, CH_2), 1622, 1595, 1545, 1508 (s, C=C/NH), 1268, 1242, 1019 (s, C=S, C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 697 (20) [M+1], 505 (20), 451 (20), 439 (25), 391 (40), 348 (20), 336 (100), 317 (80), 301 (75), 287 (60); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 1,31 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 1,51 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 3,44 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 4,94 - 5,23 (m, 4H, CH_2-O), 6,96 - 7,35 (m, 14H, $H_{arom.}$), 7,54 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,68 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,91 (d, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,99 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,27 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 25,3, 27,8 (CH_2), 43,1 (CH_2-N), 69,6 (CH_2-O), 115,6, 122,7, 123,5, 124,5, 126,4, 127,0, 128,0, 128,8 ($CH_{arom.}$), 119,3, 129,2, 133,0, 133,5, 138,6, 153,6 ($C^q_{arom.}$), 180,1 (C=S);

Thioharnstoff 7c

Summenformel: $C_{44}H_{44}N_4O_2S_2$; **M** = 724,99 g/mol; **Ausbeute**: 29 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 75 °C; **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 725 (20) [M+1], 558 (10), 505 (15), 439 (30), 391 (100), 336 (70), 317 (60), 301 (55), 287 (55); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 1,21 - 1,28 (m, 8H, CH_2), 1,49 - 1,50 (m, 4H, CH_2), 3,40 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 7,03 - 7,30 (m, 14H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,53 - 7,56 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,92 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,00 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,35 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 10,8, 13,9, 22,4, (CH_2), 28,3 (CH_2-N), 69,6 (CH_2-O), 115,6, 123,5, 124,6, 126,4, 127,0, 128,0, 128,8, 129,2 ($CH_{arom.}$), 119,3, 129,6, 133,0, 133,5, 138,5, 153,6 ($C^q{}_{arom.}$), 180,1 (C=S);

Thioharnstoff 7d

Summenformel: $C_{42}H_{40}N_4O_4S_2$; **M** = 728,93 g/mol; **Ausbeute**: 48 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 140 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3263 (m, NH), 3056 (m, $CH_{arom.}$), 2924, 2860 (m, CH_2), 1617, 1592, 1534, 1508 (s, C=C/NH), 1268, 1217, 1084, 1014 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 729 (70) [M+1], 504 (30), 443 (50), 336 (100), 317 (90), 301 (80), 284 (70); **^{1}H-NMR (250 MHz, CDCl$_3$): δ/ppm** = 3,57 ($s_{br.}$, 12H, CH_2), 4,86 - 4,96 (m, 4H, CH_2-OPh), 6,55 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,94 - 7,30 (m, 14H, $H_{arom.}$), 7,42 (d, J = 8,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,85 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 8,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,60 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, CDCl$_3$): δ/ppm** = 44,6 (CH_2-N), 60,3 (CH_2-O), 69,7 (CH_2-OPh), 115,8, 123,8, 124,0, 125,4, 126,4, 127,9, 129,4, 130,0 ($CH_{arom.}$), 120,7, 134,2, 135,1, 136,1, 137,0, 153,5 ($C^q{}_{arom.}$), 180,6 (C=S);

Thioharnstoff 7e

Summenformel: $C_{46}H_{48}N_4O_2S_2$; **M** = 753,04 g/mol; **Ausbeute**: 40 %, gelber bis weißer Feststoff; **m.p.**: 199 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3367, 3266 (w, NH), 3054 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2854 (s, CH_2), 1619, 1692, 1533, 1509 (s, C=C/NH), 1268, 1210 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 753 (15) [M], 505 (20), 439 (25), 336 (100), 317 (80); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 1,23 - 1,25 (m, 16H, CH_2), 1,47 - 1,49 (m, 4H, CH_2-N), 4,95 - 5,18 (m, 4H, CH_2-O), 6,98 - 7,01 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,15 - 7,33 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,53 - 7,62 (m, 4H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,92 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,99 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,34 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62**

MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 25,9 (CH_2), 28,2 (CH_2-N), 69,7 (CH_2-O), 115,7, 122,5, 123,6, 124,6 126,5, 127,0, 128,1, 129,3 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,9, 133,5, 133,6, 138,5, 153,8 ($C^q{}_{arom.}$), 180,1 (C=S);

Thioharnstoff 7f

Summenformel: $C_{40}H_{34}N_4O_2S_2$; **M** = 666,87 g/mol; **Ausbeute**: 88 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 225 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3230 (m, NH), 3052 (m $CH_{arom.}$), 2984, 2877 (m, CH_2), 1619, 1592, 1507 (s, C=C/NH), 1320, 1268, 1199, 1011 (s, C=S/C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 667 (25) [M+1], 234 (100), 173 (50), 148 (40); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 3,96 - 4,06 (m, 8H, CH_2-N), 4,97 - 5,28 (m, 4H, CH_2-O), 6,88 - 7,11 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,24 - 7,36 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,50 - 7,62 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,01 ($s_{br.}$, 2H, $H_{arom.}$), 9,17 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 46,7 (CH_2-N), 69,7 (CH_2-O), 115,6, 123,5, 124,5, 125,4, 126,1, 126,5, 128,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 119,3, 128,9, 133,4, 139,7, 139,9, 153,6 ($C^q{}_{arom.}$), 180,8 (C=S);

6.3.4. Umsetzung mit Hydrazin und dessen Derivaten

Verbindung 18

Summenformel: $C_{40}H_{40}N_6O_2S_2$; **M** = 700,93 g/mol; **Ausbeute**: 36 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 117 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3242, 3151 (w, NH), 3056 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2865 (w, CH_2/CH_3), 1619, 1591, 1527 (s, C=C/NH), 1262, 1014 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 701 (60) [M+1], 686 (100) [M-CH_3], 439 (20), 349 (20), 336 (95), 317 (90), 301 (80); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 2,56 (s, 6H, CH_3), 3,18 (s, 6H, CH_3), 4,93 - 5,05 (m, 4H, CH_2-O), 6,77 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,85 - 6,95 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,09 - 7,41 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,83 - 7,93 (m, 4H, $H_{arom.}$), 9,05 ($s_{br.}$, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 41,4 (CH_3), 47,2 (CH_3), 70,6, 70,7 (CH_2-O), 115,9, 123,4, 123,5, 123,7, 124,7, 125,3, 125,5, 126,3, 127,0, 127,1, 127,16, 127,23, 127,9, 128,2, 129,0, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,7, 120,8, 134,2, 134,5, 134,8, 134,9, 136,9, 137,0, 137,8, 139,0, 153,8, 154,0 ($C^q{}_{arom.}$), 178,2, 182,2 (C=S);

Verbindung 19

Summenformel: $C_{42}H_{40}N_6O_2S_2$; **M** = 724,95 g/mol; **Ausbeute**: 35 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 167 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3187 (s, NH), 3052 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2921, 2869 (m, CH_2/CH_3), 1619, 1591, 1526, 1507 (s, C=C/NH), 1270, 1210, 1016 (C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 725 (50) [M+1], 673 (50), 613 (90), 505 (20), 439 (30), 336 (100), 317 (70), 287 (65); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 1,91 - 1,97 (m, 9H, CH_3), 5,09 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-O), 6,69 - 6,91 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6,89 - 7,01 (m, 6H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,22 - 7,40 (m, 8H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,62 (d, J = 9,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 17,8 (CH_3^{trans}), 24,7 (CH_3^{cis}), 69,6 (CH_2-O), 115,6, 123,5, 124,2, 124,6, 126,3, 126,5, 128,0, 129,2 ($CH_{arom.}$), 119,4, 128,8, 132,8, 133,6, 138,5, 152,7 ($C^q_{arom.}$), 153,7 (C=N), 176,1 (C=S);

6.4. Synthese von Komplexen mit Thioharnstoffsubstruktur

6.4.1. Allgemeine Synthesevorschrift

Man löst 0,02 mmol des Thioharnstoffs in 50 ml Chloroform, THF oder Ethanol. Diese Mischung wird mit 1 ml Triethylamin versetzt. Unter Rühren trägt man anschließend 0,02 mmol des Metallsalzes unter Rühren ein. Dabei kann man bei den Kupferverbindungen eine Farbveränderung nach grün bis violett feststellen. Man engt die Lösung ein und reinigt die Verbindung durch Extraktion mit Chloroform. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol.

6.4.2. Darstellung von Kupferkomplexen

Komplex 6eCu

Summenformel: $CuC_{48}H_{38}N_6O_2S_2$; **M** = 858,94 g/mol; **Ausbeute**: 70 %, brauner Feststoff; **m.p.**: 150 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3250 (w, NH), 3052 (m, $CH_{arom.}$), 2927, 2853 (s, CH_2), 2677, 2494 (m, NH-Chelat), 1618, 1592, 1508 (s, C=C/NH), 1221, 1264, 1036 (s, C=S/C-O-C); **UV-VIS ($CHCl_3$):** λ/**nm (lgε)** = 695,2 (m, 2,7), 336,8 (m, 3,7), 280,0 (m, 4,1); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 859 (40) [M+1], 797 (20) [Ligand], 604

(30), 493 (20), 391 (100); **EPR (Feststoff bzw. in $CDCl_3$)**: *Spinconc.*: Cu · Ligand; $g_{||}$ = 2,27086; $g_{|}$ = 2,05881; g_{Cu} = 2,12949; A_{Cu} = 1,9072 e+1; **CV: U/V** = 1,52, 1,10, 0,70, -1,24, -1,26 (rev.);

Komplex 6nCu$_3$

Summenformel: $Cu_3C_{44}H_{36}N_4O_4S_2$; **M** = 939,56 g/mol; **Ausbeute**: 40 %, brauner Feststoff; **m.p.**: 92 °C; **IR (KBr): ν/cm^{-1}** = 3430 (vs, NH), 3052 (m, $CH_{arom.}$), 2972, 2937 (s, CH_2), 2740, 2678 (s, NH-Chelat), 1626, 1564, 1509 (s, C=C/NH), 1239, 1114, 1036 (m, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 721 (10) [Ligand-32], 439 (20), 336 (60), 317 (60), 270 (100); **EPR (Feststoff)**: *Spinconc.*: 3 Cu · Ligand; $g_{|}$ = 2,0937; A_{Cu} = 2,3948 e+2;

Komplex 6tCu

Summenformel: $CuC_{44}H_{44}N_4O_6S_2$; **M** = 852,53 g/mol; **Ausbeute**: 52 %, braunes Öl; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3370 (s, OH/NH), 3056 (m, $CH_{arom.}$), 2980, 2933, 2881 (s, CH_2), 2677 (m, OH/NH-Chelat), 1646 (vs, C(S)=N), 1218, 1036, 1014 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 947 (15) [M+ 2 EtOH], 821 (15), 723 (60), 219 (100); **EPR (Feststoff)**: *Spinconc.*: Cu · Ligand; $g_{||}$ = 2,28353; $g_{|}$ = 2,06847; g_{iso} = 2,14019; A_{Cu} = 1,2068 e+2;

Komplex 6uCu

Summenformel: $CuC_{48}H_{50}N_6O_4S_2$; **M** = 902,64 g/mol; **Ausbeute**: 60 %, brauner Feststoff; **m.p.**: 127 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3167 (s, OH/NH), 3052 (m, $CH_{arom.}$), 2924 (s, CH_2), 2852, 2678 (m, OH/NH-Chelat), 1620, 1592, 1508 (s, C=C/NH), 1218, 1011 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in nba) m/e (%)**: 903 (30) [M+1], 840 (25) [Ligand], 625 (40), 613 (40), 391 (20), 307 (100); **EPR (Feststoff)**: *Spinconc.*: Cu · Ligand; $g_{||}$ = 2,24429; $g_{|}$ = 2,054; g_{Cu} = 2,1124; A_{Cu} = 3,837 e+1;

Komplex 15fCu

Summenformel: $CuC_{74}H_{76}N_4O_6S_2$; **M** = 1245,11 g/mol; **Ausbeute**: 5 %, grüner Feststoff; **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1246 (60) [M+1], 797 (100), 391 (40), 317 (60), 285 (95);

6.4.3. Darstellung weiterer Metallkomplexverbindungen

Komplex 6qK$_2$

Summenformel: $[K_2C_{62}H_{78}N_4O_{14}S_2]Cl_2$; **M** = 1316,56 g/mol; **Ausbeute**: 41 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 127 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3250 (w, NH), 3052 (w, $CH_{arom.}$), 2913, 2873 (m, CH_2), 1593, 1546, 1510, 1457 (m, C=C/NH), 1245, 1100 (s, C=S/C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 1244 (10) [Ligand+2 K], 836 (20), 765 (30), 420 (20), 336 (100), 317 (80); **^{1}H-NMR (250 MHz, CDCl$_3$):** δ**/ppm** = 1,16 - 1,30 (m, 4H, CH_2-N), 3,00 - 4,00 (m, 46H, CH_2-O), 4,95 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-OPh), 6,86 - 6,90 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,13 - 7,47 (m, 16H, $H_{arom.}$ + 4 NH), 7,81 ($s_{br.}$, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, CDCl$_3$):** δ**/ppm** = 43,3 (CH_2-N), 68,2, 69,9, 70,3, 71,4 (CH_2-O/CH_2-OPh), 115,9, 122,6, 123,5, 125,4, 126,2, 126,8, 127,8, 129,1 ($CH_{arom.}$), 120,5, 129,2, 132,8, 134,1, 139,2, 154,0 ($C^q{}_{arom.}$), 181,6 (C=S);

6.5. Derivatisierung nach *Suzuki* bzw. *Hartwig*

Allgemeine Synthesevorschrift für die Umsetzung nach *Suzuki*

Es werden die Halogenverbindung zusammen mit der äquivalenten Menge des Boronsäureesters eingewogen. Diese Mischung wird in einem Gemisch aus Ethanol und Dioxan gelöst und mehrere Stunden mit Argon luftfrei gespült. Anschließend setzt man Palladiumtriphenylphosphin und Kaliumcarbonat zu. Diese Mischung wird bis zum vollständigen Umsatz (DC-Kontrolle) bei Siedehitze gerührt. Nach erfolgter Reaktion versetzt man mit wässriger Natronlauge und läßt weitere 5 Stunden rühren. Man filtriert den entstandenen Feststoff ab, neutralisiert und engt das Filtrat ein. Man extrahiert den Feststoff mit Toluen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat reinigt man die Verbindung säulenchromatographisch über Silicagel (Tol/Heptan = 8/2).

2-(4-Phenylbenzyloxy)-2'-Brombenzyloxy-[1,1']-binaphthyl 20a
Summenformel: $C_{40}H_{29}BrO_2$; **M** = 621,57 g/mol; **Ausbeute**: 20 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 55 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3032 (w, $CH_{arom.}$), 2921 (w, CH_2), 1952, 1884, 1813, 1749 (monosub. Aromat), 1620, 1587, 1503 (m, C=C), 1261, 1230 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 621 (5) [M+2], 541 (15) [M-Br], 464 (10), 441 (10), 299 (40), 93 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 5,09 - 5,11 (m, 4H, CH_2-O), 6,98 - 7,13 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,23 - 7,45 (m, 16H, $H_{arom.}$), 7,85 - 7,99 (m, 5H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 70,9, 71,0 (CH_2-O), 16,0, 123,7, 125,5, 126,3, 126,70, 126,71, 126,8, 126,95, 126,98, 127,2, 127,25, 127,26, 127,9, 128,1, 128,2, 128,3, 129,0, 129,2, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,7, 120,8, 120,9, 134,2, 136,56, 136,59, 137,5, 140,1, 140,7, 140,8, 154,07, 154,09, 154,1 ($C^q{}_{arom.}$);

2,2'-Bis-(4-Phenylbenzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 21a
Summenformel: $C_{46}H_{34}O_2$; **M** = 618,77 g/mol; **Ausbeute**: 42 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 70 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3055 (m, $CH_{arom.}$), 2873 (m, CH_2), 1621, 1588, 1503 (m, C=C), 1231 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 620 (10) [M+1], 543 (25) [M-Ph], 467 (80), 389 (25), 167 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 5,05 (s, 4H, CH_2-O), 6,99 - 7,13 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,24 - 7,48 (m, 20H, $H_{arom.}$), 7,87 - 7,95 (m, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 71,2 (CH_2-O), 116,1, 123,7, 125,5, 126,3, 126,7, 126,8, 127,0, 127,9, 128,1, 128,7, 129,3 ($CH_{arom.}$), 120,8, 134,2, 136,6, 137,5, 140,1, 140,8, 154,1 ($C^q{}_{arom.}$);

2,2'-Bis-(4-(3-Aminophenyl)benzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 21b
Summenformel: $C_{46}H_{36}N_2O_2$; **M** = 648,80 g/mol; **Ausbeute**: 64 %, gelblicher Feststoff; **m.p.**: 172 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3449, 3369 (m, NH), 3053 (w, $CH_{arom.}$), 2924, 2855 (s, CH_2), 1619, 1592 (s, C=C/NH), 1263, 1217, 1015 (s, C-O-C); **MS DCI in H_2O) m/e (%)**: 649 (25) [M], 468 (15), 391 (100), 279 (30), 185 (55), 93 (80); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 3,60 ($s_{br.}$, 4H, NH), 5,03 - 5,11 (m, 4H, CH_2-O), 6,60 ($s_{br.}$, 2H, $H_{arom.}$), 6,72 (s, 2H, $H_{arom.}$), 6,85 (d, J = 7,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 6,98 (d, J = 8,0 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,20 - 7,27 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,30 - 7,33 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,43 (d, J = 9,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,87 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,93 (d, J = 8,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 113,6, 113,9, 115,9, 117,4, 123,7,

125,5, 126,3, 126,7, 127,0, 127,8, 129,2, 129,5 ($CH_{arom.}$), 120,7, 129,4, 134,2, 136,5, 140,2, 141,9, 146,6, 154,0 ($C^q{}_{arom.}$);

Allgemeine Synthesevorschrift für die Umsetzung nach *Hartwig-Buchwald*

Man versetzt 1 mol der Bis-Halogenverbindung mit 2,5 mol Natrium-*tert*-butanolat und 50 ml wasserfreiem Toluen unter einer Argonatmosphäre. Zu dieser Mischung gibt man 2,5 mol abolutiertes und luftfreies Amin. Anschließend versetzt man mit 1 mmol Palladiumtriphenylphosphin und erhitzt zum Sieden. Nach vollständigem Reaktionsablauf (DC-Kontrolle) versetzt man mit einer wässrigen Natriumsulfatlösung. Man trennt die Phasen und wäscht die organische Phase nochmals mit Wasser. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Silicagel (Tol/EA = 8/2).

2,2'-Bis-(4-(N-1,4-Morpholino)-benzyloxy)-[1,1']-binaphthyl 22
Summenformel: $C_{42}H_{40}N_2O_4$; **M** = 636,79 g/mol; **Ausbeute**: 49 %, weißer Feststoff; **m.p.**: 171 °C; **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3056 (m, $CH_{arom.}$), 2857, 2960 (m, CH_2), 1514 (s, C-N), 1222, 1120 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 638 (20) [M+1], 526 (10), 287 (60) [BINOL], 178 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 3,03 (t, J = 4,6 Hz, 8H, CH_2-N), 3,80 (t, J = 4,61, 8H, CH_2-O), 4,95 (s, 4H, CH_2-OPh), 6,62 (d, J = 8,5 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 6,87 (d, J = 8,4 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,15 - 7,43 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7,84 - 7,92 (m, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 49,2 (CH_2-N), 66,8 (CH_2-O), 71,1 (CH_2-OPh), 115,2, 116,4, 123,6, 125,6, 126,2, 127,8, 128,1, 129,1 ($CH_{arom.}$), 121,0, 128,9, 129,4, 134,2, 150,5, 154,2 ($C^q{}_{arom.}$);

6.6. Synthese von substituierten Chinoxalinen

6.6.1. Darstellung der 2,3-Dichlorchinoxaline

Man versetzt 0,1 mol des Diaminobenzens mit 150 ml Oxalsäurediethylester. Nach der Zugabe von wenig Schwefelsäure (2 Tropfen) destilliert man das sich bei der Umesterung bildende Ethanol ab. Anschließend engt man im Vakuum ein, wobei ein anthrazitfarbener Feststoff erhalten wird.

Nach dem Trocknen löst man die Verbindung in ca. 170 ml phosphoroxychloridhaltigem Toluen und versetzt mit 0,22 mol Phosphorpentachlorid. Nach erfolgter Umsetzung (Siedetemperatur, 2 Tage) destilliert man das Lösungsmittel ab und reinigt den so erhaltenen Feststoff durch Umkristallisation aus Tol/Heptan. Eine weitere Reinigung ist durch Sublimation möglich.

6-Methyl-2,3-dichlorchinoxalin 4b

Summenformel: $C_9H_6Cl_2N_2$; **M** = 213,07 g/mol; **Ausbeute**: 90 %, weißer, kristalliner Feststoff; **m.p.**: 110 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3062, 3028 (m, $CH_{arom.}$), 2923, 2861 (m, CH_3), 1618, 1546, 1491 (s, C=C/C=N), 1251, 1180, 1122, 990, 827 (s, C-Cl); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 213 (45) [M+1], 177 (100) [M-Cl], 155 (25), 127 (30); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 2,52 (s, 3H, CH_3), 7,54 (d, J = 8,6 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,71 (s, 1H, $H_{arom.}$), 7,82 (d, J = 8,6 Hz, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 22,3 (CH_3), 127,5, 128,1, 138,8 ($CH_{arom.}$), 139,4, 141,1, 142,6, 144,7, 145,6 ($C^q_{arom.}$);

6-Chlor-2,3-dichlorchinoxalin 4c

Summenformel: $C_8H_3Cl_3N_2$; **M** = 233,48 g/mol; **Ausbeute**: 46 %, beiger bis weißer Feststoff; **m.p.**: 145 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3091, 3072, 3040 (w, $CH_{arom.}$), 1598, 1550, 1466 (m, C=C/C=N), 1269, 1000, 832 (s, C-Cl); **MS (CI in H_2O) m/e (%)**: 233 (100) [M+1], 197 (20), 179 (10), 100 (10); **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 7,72 (d, J = 9,0 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,94 (d, J = 9,0 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,99 (s, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 127,2, 129,3, 132,2 ($CH_{arom.}$), 137,3, 139,1, 140,8, 145,7, 146,6 ($C^q_{arom.}$);

6-Nitro-2,3-dichlorchinoxalin 4d

Summenformel: $C_8H_3Cl_2N_3O_2$; **M** = 244,04 g/mol; **Ausbeute**: 57 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 147 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3091, 3040 (m, $CH_{arom.}$), 1612, 1565, 1523 (s, C=C/NO_2^{as}), 1350, 1272 (s, NO_2^{sy}), 1010 (vs); **UV-VIS (0,243 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lgε)**: 260,8 (4,3), 296,0 (3,9), 332,0 (3,8), 345,6 (3,8); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 244 (100) [M]; **^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 8,26 (d, J = 9,2 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 8,55 (dd, J^1 = 9,2 Hz, J^2 = 2,5 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 8,83 (d, J = 2,5 Hz, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 124,3, 125,3, 130,3 ($CH_{arom.}$), 139,5, 143,0, 147,9, 148,7, 148,8 ($C^q_{arom.}$);

Bromierung des 6-Methyl-2,3-dichlorchinoxalins

Die Einführung der Bromgruppe in allylischer Position des 6-Methyl-2,3-dichlorchinoxalins erfolg nach Lit. [79].

6-Brommethyl-2,3-dichlorchinoxalin 25

Summenformel: $C_9H_5BrCl_2N_2$; **M** = 291,96 g/mol; **Ausbeute**: 89 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 129,7 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3065, 3032 (w, $CH_{arom.}$), 1692, 1617, 1554 (m, C=C/C=N), 1260, 1184, 1008, 650 (s, C-Br/C-Cl); **MS (DEI) m/e (%)**: 291 (60) [M], 213 (100) [M-Br], 177 (40), 141 (20); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 4,58 (s, 2H, CH_2-Br), 7,18 - 7,57 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7,70 (s, 1H, $H_{arom.}$), 7,83 (d, J = 8,6 Hz, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 32,5 (CH_2-Br), 127,5, 128,1, 133,9 ($CH_{arom.}$), 139,5, 141,1, 142,6, 144,7, 145,6 ($C^q_{arom.}$);

Reduktion des 6-Nitro-2,3-Dichlorchinoxalins

Die Reduktion der Nitrogruppe erfolgt nach der Vorschrift [36].

6-Amino-2,3-dichlorchinoxalin 26

Summenformel: $C_8H_5Cl_2N_3$; **M** = 214,05 g/mol; **Ausbeute**: 64 %, oranger Feststoff; **m.p.**: >160 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3430, 3338, 3227 (vs, NH_2), 1639, 1610, 1492 (vs, C=C/C=N/C-N), 1245, 1127, 998, 827 (vs, C-Cl); **UV-VIS (0,521**

mg/25ml MeOH) λ/nm (-lgε): 220,8 (4,5), 269,6 (4,5), 408,8 (3,9); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 214 (100) [M]; **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 6,43 (s, 2H, NH_2), 6,84 (d, J = 2,4 Hz, 1H, $CH_{arom.}$), 7,29 (dd, J^1 = 9,1 Hz, J^2 = 2,4 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,70 (d, J = 9,1 Hz, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 103,8, 123,9, 128,9 ($CH_{arom.}$), 134,3, 137,3, 143,4, 144,0, 152,6 ($C^q{}_{arom.}$);

6.6.2. Allgemeine Synthesevorschrift von 2,3-substituierten Chinoxalinen

Variante A: Man versetzt 1 g (5 mmol) 2,3-Dichlorchinoxalin mit dem korrespondierenden Amin (im Überschuß im Falle von leicht flüchtigen Aminen; bei Verwendung von Hydrochloriden setzt man TEA als Hilfsbase zu; bei festen Aminen kann die Reaktion in inerten Lösungsmittel wie Toluen oder Diglycolmethylether erfolgen). Anschließend erwärmt man dieses Gemisch bis zum vollständigen Reaktionsumsatz (DC-Kontrolle). Man destilliert das überschüssige Amin unter vermindertem Druck ab und reinigt durch Umkristallisation aus Ethanol.

Variante B: Es werden 1g (5 mmol) 2,3-Dichlorchinoxalin zusammen mit der entsprechenden Menge des Amins in einem Reagenzglas eingewogen. Man erhitzt diese Mischung vorsichtig in Substanz, bis Reaktion auftritt. Anschließend extrahiert man mit heißem Ethanol, engt ein und fällt gegebenenfalls das sich gebildete Chinoxalin als Hydrochlorid mit wasserfreier HCl. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation.

Variante C: Man versetzt eine Lösung von 1 g (5 mmol) 2,3-Dichlorchinoxalin in wasserfreiem Toluen mit Tris-(Dibenzylidenaceton)-Palladium-(0), Di-*tert.*-butylphosphinobiphenyl und Natrium-*tert.*-butanolat. Anschließend erhitzt man unter Inertgasbedingungen zum Sieden. Nach beendigter Reaktion (DC-Kontrolle) filtriert man die Lösung, wäscht sie mit Wasser und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Eine weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch über Kieselgel (Tol).

Variante D (Umsetzung der Oxalamidine): Man versetzt 5 mmol des Oxalamidines mit 70 ml THF. Nach dem Zusatz von 10 mmol BuLi setzt man 1g (5 mmol)

Dichlorchinoxalin zu. Man erhitzt einen Tag und engt im Vakuum ein. Eine weitere Reinigung kann säulenchromatographisch erfolgen.

6.6.3. Umsetzung mit primären und sekundären Aminen

2,3-Di-(-N-4-Bromaminobenzen)-chinoxalin 27a

Summenformel: $C_{20}H_{14}Br_2N_4$; **M** = 470,17 g/mol; **Ausbeute**: 30 %, grüner Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 237 °C; **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3341, 3214 (s, NH), 3079 (m, $CH_{arom.}$), 1639, 1562, 1511 (s, C=C/C=N/NH), 1485, 1450 (s, C-N); **UV-VIS (0,348 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 217,6 (4,5), 248,8 (4,4), 276,0 (4,6), 353,6, 367,2 (4,3), 382,4; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 471 (100) [M+1], 390 (10); ^{1}**H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 3,79 ($s_{br.}$, NH/H_2O^{DMSO}), 7,33 - 7,37 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,55 (d, J = 8,7 Hz, 6H, $H_{arom.}$), 7,95 (d, J = 8,8 Hz, 4H, $H_{arom.}$); ^{13}**C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 123,1, 125,4, 126,0, 131,8 ($CH_{arom.}$), 114,8, 135,6, 139,9, 141,5 ($C^{q}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-3,4-Dimethoxyaminobenzen)-chinoxalin 27b

Summenformel: $C_{24}H_{24}N_4O_4$; **M** = 432,48 g/mol; **Ausbeute**: 12 %, gelblicher Feststoff (*Varinate B*); **m.p.**: 214 °C; **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3282, 3222, 3143 (m, NH), 3068, 3000 (m, $CH_{arom.}$), 2937, 2829 (m, CH_3), 1623, 1568, 1511 (s, C=C/NH/C=N), 1456 (s, C-N), 1219 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 433, (80) [M+1], 401 (10), 266 (100); ^{1}**H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 3,71 (s, 12H, CH_3), 4,13 ($s_{br.}$, 2H, NH), 6,73 - 6,78 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,03 -7,07 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,25 - 7,30 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,49 - 7,53 (m, 4H, $H_{arom.}$); ^{13}**C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 55,8, 65,5 (CH_3), 110,0, 113,1, 125,6, 126,7, 128,0 ($CH_{arom.}$), 129,2, 132,0, 141,7, 145,8, 153,6 ($C^{q}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-3-hydroxymethyl-aminobenzen)-chinoxalin 27c

Summenformel: $C_{22}H_{20}N_4O_2$; **M** = 372,43 g/mol; **Ausbeute**: 31 %, gelber Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 231 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm**$^{-1}$ = 3320 (s, NH/OH), 3048 (m, $CH_{arom.}$), 2877 (s, CH_2), 1635, 1551, 1525 (s, C=C/C=N), 1482, 1457 (s, C-N), 1038 (m, C-OH); **UV-VIS (0,200 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 204,8 (5,0), 244,0 (4,8), 272,8 (4,8), 351,2, 366,4 (4,6), 382,4; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 391 (10) [M+H_2O], 373 (100) [M+1], 355 (70) [M-H_2O]; **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 4,56 (m, 4H, CH_2-Ph), 5,80 ($s_{br.}$, 4H, OH/NH), 7,11 (d, J = 7,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,33 - 7,43 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,43 - 7,61 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,86 (d, J = 6,1 Hz, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 63,3 (CH_2-Ph), 120,0, 120,3, 122,4, 124,1, 125,9, 128,9 ($CH_{arom.}$), 133,7, 139,2, 141,5, 143,8 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Benzylamino)-chinoxalin 27d

Summenformel: $C_{22}H_{20}N_4$; **M** = 340,42 g/mol; **Ausbeute**: 19 %, weißer Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 230 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 2970, 2877 (vs, NH/$CH_{arom.}$/CH_2), 1670, 1596 (s, C=N/C=C), 1497, 1467 (s, C-N); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 341 (45) [M+1], 276 (100), 270 (40), 251 (40) [M-Benzyl], 249 (40), 215 (70); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 3,97 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 5,18 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,27 - 7,42 (m, 10H, $H_{arom.}$), 7,46 - 7,51 (m, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm** = 123,0, 126,7, 128,2, 128,5, 128,9 ($CH_{arom.}$), 134,7, 143,5, 155,2 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Propenylamino)-chinoxalin 27e

Summenformel: $C_{14}H_{16}N_4$; **M** = 240,31 g/mol; **Ausbeute**: 79 %, oranger Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 102 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3360, 3183, 3143 (s, NH), 3064 (w, $CH_{arom.}$), 2984, 2909 (w, CH/CH_2), 1596, 1555, 1502 (s, C=C/NH/C=N), 1456 (s, C-N); **UV-VIS (0,200 mg/25ml MeOH) λ/nm (lgε)**: 208,0 (4,4), 249,6, 237,0 (4,6), 398,8, 340,0 (4,2), 356,0 (4,1); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 241 (100) [M+1], 225 (10), 199 (15); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 4,14 - 4,19 (m, 4H, CH_2-N), 4,56 ($s_{br.}$, 2H, NH), 5,13 -5,31 (m, 4H, CH_2=), 5,95 - 6,10 (m, 2H, CH), 7,26 - 7,33 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,59 - 7,66 (m, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm** = 44,3 (CH_2-N), 117,1 (CH_2=), 134,7 (CH), 124,9, 125,7 ($CH_{arom.}$), 137,1, 144,1 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-4-Methoxyphenethylamino)-chinoxalin 27f

Summenformel: $C_{26}H_{28}N_4O_2$; **M** = 428,53 g/mol; **Ausbeute**: 43 %, roter Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 174,3 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3327, 3274, 3222, 3147, 3111 (s, NH), 3024 (s ($CH_{arom.}$), 2960, 2932 (s, CH_2), 1643, 1580, 1549, 1513, 1511 (s, CN/C=C/NH), 1244, 1034 (s, C-O-C); **UV-VIS (0,37 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 227,2 (4,6), 248,8, 330,4 (4,1), 341,6 (4,2), 356,8 (4,1); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 429 (100) [M+1], 415 (10), 296 (10),257 (10), 173 (15), 65 (30); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 2,99 (t, J = 7,4 Hz, 4H, CH_2-Ph), 3,55 (s, 6H, OCH_3), 3,76 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 6,85 (d, J = 8,6 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,26 (d, J = 8,5 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7,29 - 7,33 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,66 ($s_{br.}$, 2H, $H_{arom.}$), 9,45 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 32,7 (CH_2-N), 44,0 (CH_2-Ph), 55,0 (OCH_3), 113,8, 113,79, 125,3, 129,8 ($CH_{arom.}$), 115,2, 130,7, 142,0, 157,9 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-3,4-Dimethoxyphenethylamino)-chinoxalin 27g

Summenformel: $C_{28}H_{32}N_4O_4$; **M** = 488,58 g/mol; **Ausbeute**: 21 %, hellgelber Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 120 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3365, 3272 (m, NH), 3004 (m, $CH_{arom.}$), 2944, 2837 (m, CH_2/CH_3), 1653 (s, C=N), 1572, 1515, 1464 (s, C=C/NH/C-N), 1261, 1141 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 489 (100) [M+1], 475 (20), 324 (30), 173 (40); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 2,99 (t, J = 7,3 Hz, 4H, CH_2-Ph), 3,67 (s, 6H, O-CH_3), 3,75 (s, 6H, O-CH_3), 3,92 ($s_{br.}$, 4H, CH_2-N), 6,83 ($s_{br.}$, 4H, $H_{arom.}$), 7,01 (s, 2H, $H_{arom.}$), 7,27 - 7,34 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,67 ($s_{br.}$, 2H, $H_{arom.}$), 9,57 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 33,6, 44,4 (CH_2), 55,9, 65,0 (CH_3), 112,4, 113,3, 121,1, 125,77, 125,8 ($CH_{arom.}$), 131,8, 138,9, 142,5, 147,9, 149,1 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Hydroxyethylamino)-chinoxalin 27h

Summenformel: $C_{12}H_{16}N_4O_2$; **M** = 248,28 g/mol; **Ausbeute**: 66 %, gelber Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 183 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3367, 3321, 3198 (s, OH/NH), 2962, 2861 (m, CH_2), 1603, 1551, 1501 (s, C=C/NH/CN), 1446 (s, C-N), 1050 (s, C-OH); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 249 (100) [M+1], 231 (5), 217 (10), 173 (10); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 3,49 - 3,54 (m, 4H, CH_2-N), 3,60 - 3,64 (m, 4H, CH_2-O), 4,79 ($s_{br.}$, 2H, OH), 6,98 (t, J = 5,0 Hz, 2H, NH), 7,09 - 7,12 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,32 - 7,36 (m, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 44,1 (CH_2-N), 59,9 (CH_2-O), 123,7, 125,0 ($CH_{arom.}$), 136,9, 144,3 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Furfurylamino)-chinoxalin 27i
Summenformel: $C_{18}H_{16}N_4O_2$; **M** = 320,35 g/mol; **Ausbeute**: 23 %, schwarz glänzender Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 191,2 °C; **IR (ATR):** ν/**cm**$^{-1}$ = 3333 (s, NH), 3064 (w, $CH_{arom.}$), 2873 (w, CH_2), 1603, 1559, 1502 (s, C=C/NH/C=N), 1474, 1452 (s, C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 321 (100) [M+1], 239 (60); ^{1}**H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 4,67 (d, J = 5,0 Hz, 4H, CH_2), 6,37 - 6,41 (m, 4H, H^{Furan}), 7,16 - 7,21 (m, 2H, H^{Furan}), 7,30 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,42 - 7,47 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,57 - 7,58 (m, 2H, $H_{arom.}$); ^{13}**C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 37,7 (CH_2), 108,0, 110,8, 124,0, 125,1, 142,5 ($CH_{arom.}$), 136,7, 143,3, 152,6 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Adamantylamino)-chinoxalin 27j
Summenformel: $C_{28}H_{36}N_4$; **M** = 428,62 g/mol; **Ausbeute**: 1,8 %, weißer bis gelber Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 89,2 °C; **IR (ATR):** ν/**cm**$^{-1}$ = 3385, 3348, 3144 (s, NH), 2908, 2846 (vs, CH/CH_2), 1492, 1456 (vs, C=N/C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 429 (10) [M+1], 295 (100) [M-Ad]; ^{1}**H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 1,79 ($s_{br.}$, 12H, $CH_2{}^{Ad}$), 2,10 ($s_{br.}$, 12H, $CH_2{}^{Ad}$), 2,26 ($s_{br.}$, 6H, CH^{Ad}), 6,01 (s, 2H, NH), 7,06 - 7,15 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,43 (d, J = 6,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$); ^{13}**C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ/**ppm** = 30,1 (CH^{Ad}), 37,0 ($CH_2{}^{Ad}$), 42,1 ($CH_2{}^{Ad}$), 124,8, 125,9 ($CH_{arom.}$), 138,7, 144,9 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Morpholino)-chinoxalin 27k
Summenformel: $C_{16}H_{20}N_4O_2$; **M** = 300,36 g/mol; **Ausbeute**: 80 %, farblose Nadeln (*Variante A*); **m.p.**: 222 °C; **IR (ATR):** ν/**cm**$^{-1}$ = 3064, 3000 (m, $CH_{arom.}$), 2889, 2846 (s, CH_2), 1550 (s, C=N), 1442 (s, C-N), 1031 (s, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 301 (100) [M+1]; ^{1}**H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 3,57 (t, J = 4,7 Hz, 8H, CH_2-N), 3,85 (t, J = 4,7 Hz, 8H, CH_2-O), 7,38 - 7,45 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,67 - 7,74 (m, 2H, $H_{arom.}$); ^{13}**C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ/**ppm** = 48,0 (CH_2-N), 66,7 (CH_2-O), 126,5, 126,6 ($CH_{arom.}$), 137,9, 148,1 ($C^q{}_{arom.}$);

2,3-Di-(-N-Dibenzylamino)-chinoxalin 27l
Summenformel: $C_{36}H_{32}N_4$; **M** = 520,68 g/mol; **Ausbeute**: 1,2 %, gelber Feststoff

(*Variante B*); **m.p.**: 187 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3060, 3032, 3005 (w, $CH_{arom.}$), 2901 (w, CH_2), 1669, 1580, 1495 (m, C=C/C=N), 1453 (s, C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 521 (10) [M+1], 378 (70), 288 (70), 210 (100), 196 (50), 91 (70); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 4,20 ($s_{br.}$, 8H, CH_2), 7,30 - 7,40 (m, 14 H, $H_{arom.}$), 7,48 - 7,59 (m, 10H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 56,67 (CH_2), 128,9, 129,1, 129,7 ($CH_{arom.}$), 128,8, 129,3, 130,3 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 28

Summenformel: $C_{14}H_9N_3O$; **M** = 235,24 g/mol; **Ausbeute**: 23 %, gelbroter Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 240 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3346 (m, NH), 3016 (w, $CH_{arom.}$), 1681, 1619, 1571 (s, C=C/NH/C=N), 1456 (s, C-N), 1239 (m, C-O-C); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 254 (100) [M+H_2O], 236 (30) [M+1], 199 (20), 163 (20); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 6,88 - 6,98 (m, 3H, $H_{arom.}$), 7,21 - 7,26 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,52 - 7,56 (m, 1H, $H_{arom.}$), 8,76 - 8,80 (m, 1H, $H_{arom.}$), 8,97 ($s_{br.}$, 1H, $H_{arom.}$), 12,55 (s, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 114,7, 115,7, 118,7, 119,7, 123,2, 124,1, 125,3, 125,9 ($CH_{arom.}$), 127,7, 128,6, 132,7, 146,5, 146,8, 152,0 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 29

Summenformel: $C_{10}H_9N_3S$; **M** = 203,27 g/mol; **Ausbeute**: 8,4 %, gelber Feststoff (als Hydrochlorid; *Variante A*); **m.p.**: 241 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3234 (s, NH), 3012 (w, $CH_{arom.}$), 2980, 2948, 2921 (m, CH_2), 2604 (NH^+), 1673, 1577, 1559 (s, C=C/NH/C=N), 1480 (s, C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 204 (100) [M+1], 170 (10); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 3,26 - 3,30 (m, 2H, CH_2-S), 3,65 - 3,69 (m, 2H, CH_2-N), 7,28 - 7,33 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7,44 - 7,47 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,62 (d, J = 7,9 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,80 (s, 2H, NH^+); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 26,2 (CH_2-S), 45,9 (CH_2-N), 124,4, 125,3, 127,0, 128,7 ($CH_{arom.}$), 137,1, 140,3, 144,9, 148,2 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 30

Summenformel: $C_{16}H_{13}N_3O_2$; **M** = 279,30 g/mol; **Ausbeute**: 26 %, gelbgrüner Feststoff (Hydrochlorid; *Variante A*); **m.p.**: 285 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3246 - 2606 (vs, NH), 3056 (m, $CH_{arom.}$), 2959 (s, CH_2), 1607, 1511 (s, C=C/NH/CN), 1431 (s, C-N/C-O); **MS (ESI in MeOH) m/e (%)**: 280 (100) [M+1], 263 (50); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 2,84 (t, J = 7,9 Hz, 2H, CH_2-Ph), 2,98 - 3,03 (m, 2H, CH_2-N), 6,98 (d, J = 6,2 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,12 (d, J = 8,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,55 - 7,60 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,69 - 7,72 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,05 ($s_{br.}$, 3H, NH_3^+); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 32,5 (CH_2-Ph), 40,2 (CH_2-N), 117,2, 117,4, 125,6, 127,2, 128,9, 129,0 ($CH_{arom.}$), 135,0, 138,96, 139,00, 139,5, 140,6, 145,6, 145,7 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 31

Summenformel: $C_{14}H_{17}ClN_4O$; **M** = 292,77 g/mol; **Ausbeute**: 25 %, farbloser Feststoff (*Varainte C*); **m.p.**: 96 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3218 (s, OH), 3064 (w, $CH_{arom.}$), 2948, 2815 (s, CH_2), 1539 (s, C=C/C=N), 1423 (s, C-N), 725 (s, C-Cl); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 293 (100) [M+1], 274 (10), 261 (15), 257 (20) [M-Cl], 206 (40); **MS (DCI in H$_2$O) m/e (%)**: 293 (100) [M+1], 275 (20) [M-OH], 261 (50), 257 (35) [M-Cl], 100 (40); **^{1}H-NMR (250 MHz, CDCl$_3$):** δ**/ppm** = 1,66 ($s_{br.}$, 1H, OH), 2,59 (t, J = 5,4 Hz, 2H, CH_2-OH), 2,68 (t, J = 4,8 Hz, 4H, CH_2-N), 3,54 (t, J = 4,7 Hz, 4H, CH_2-N), 3,62 (t, J = 5,3 Hz, 2H, CH_2-N), 7,43 - 7,61 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,77 - 7,82 (m, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, CDCl$_3$):** δ**/ppm** = 49,5, 52,9, 58,1, 59,7 (CH_2), 127,5, 127,8, 128,1, 130,5 ($CH_{arom.}$), 138,7, 140,6, 142,1, 158,0 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 32

Summenformel: $C_{12}H_{13}N_3O_2$; **M** = 231,25 g/mol; **Ausbeute**: 35 %, gelber Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 159 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3280 (s, OH), 3064 (w, $CH_{arom.}$), 2956, 2921, 2865 (m, CH_2), 1622, 1591, 1566, 1526, 1491 (s, C=C/NH/CN), 1203, 1057 (C-O-C); **MS (FAB in dmba) m/e (%)**: 232 (100) [M+1], 214 (10), 200 (20); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 3,65 - 3,74 (m, 6H, CH_2-N/CH_2-OH), 4,44 (t, J = 4,8 Hz, 2H, CH_2-O), 4,83 (t, J = 5,0 Hz, 1H, OH), 7,25 - 7,29 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7,35 - 7,41 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7,46 - 7,50 (m, 2H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$):** δ**/ppm** = 46,1, 49,9 (CH_2-N), 58,0 (CH_2-OH), 64,3 (CH_2-O), 123,9, 124,7, 126,1, 126,8 ($CH_{arom.}$), 134,9, 139,2, 142,8, 147,6 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 33

Summenformel: $C_{13}H_9N_4$; **M** = 221,24 g/mol; **Ausbeute**: 32 %, grünlicher Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 230 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3224 (m, NH), 3063 (m, $CH_{arom.}$), 2877, 2825 (m, NH^+), 1673, 1642, 1606, 1568 (vs, C=C/NH/C=N), 1478 (vs, C-N), 746 (s); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 239 (20) [M+H_2O], 221 (100) [M]; **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 7,21 - 7,33 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,79 - 7,97 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,20 (t, J = 8,1 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,12 (d, J = 6,8 Hz, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 112,8, 117,3, 128,0, 128,7, 128,9, 129,5, 138,3, 142,9 ($CH_{arom.}$), 137,0, 137,5, 150,3, 151,1, 154,6 ($C^q_{arom.}$);

Verbindung 35

Summenformel: $C_{14}H_8N_4$; **M** = 231,98 g/mol; **Ausbeute**: 24 %, hellbrauner Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: 160 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3356 (s, NH), 3058 (w, $CH_{arom.}$), 2917 (w, CH_2), 1609, 1578, 1514 (s, C=C/NH/C=N); 1456, 1432 (s, C-N), 1056, 1032, 752; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 235 (100) [M+3]; **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 4,81 (d, J = 5,7 Hz, 2H, CH_2), 7,24 - 7,29 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7,38 - 7,47 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,55 - 7,63 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,70 - 7,79 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,03 ($s_{br.}$, 1H, $H_{arom.}$), 8,55 (t, J = 4,8 Hz, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 46,2 (CH_2), 121,5, 122,5, 125,1, 125,9, 127,8, 130,6, 137,0, 149,2 ($CH_{arom.}$), 136,1, 138,2, 141,2, 148,5, 158,2 ($C^q_{arom.}$);

6.6.4. Umsetzung mit Hydrazinen und Diaminen

2,3-Di-Hydrazinochinoxalin 36 [80]

Summenformel: $C_8H_{10}N_6$; **M** = 190,21 g/mol; **Ausbeute**: 90 %, gelbe Nadeln (*Variante A*); **m.p.**: 300 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3349, 3302, 3258, 3182 (s, NH), 3028 (m, $CH_{arom.}$), 1696, 1633 (s, C=N), 1604, 1561, 1502 (s, NH/C=C/C-N); **UV-VIS (0,331 mg/25ml MeOH) λ/nm (lgε)**: 280,8 (4,3), 241,6, 255,2, 280,0, 356,8 (3,9); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 191 (100) [M+1], 177 (10), 161 (10), 118 (10), 65 (20); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 3,40 ($s_{br.}$, 4H, NH_2), 6,95 - 6,99 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,30 - 7,34 (m, 2H, $H_{arom.}$), 6,00 - 8,00 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62**

MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm = 118,2, 122,8 ($CH_{arom.}$), 129,1, 138,8 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 37

Summenformel: $C_{12}H_{18}N_6$; **M** = 246,31 g/mol; **Ausbeute**: 9 %, gelber Feststoff (*Variante A*); **m.p.**: 151,4 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3300 - 2442 (s, NH), 2909, 2885 (s, CH_2), 1678, 1601 (s, C=C/NH/C=N), 1500 (s, C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 247 (100) [M+1], 216 (10), 187 (30); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 2,21 -2,49 (m, 4H, CH_2), 2,54 ($s_{br.}$, 4H, CH_2), 3,94 ($s_{br.}$, NH_2 + H_2O^{DMSO}), 7,02 - 7,33 (m, 6H, $CH_{arom.}$ + 2 NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 43,8, 44,5 (CH_2), 115,6, 123,4 ($CH_{arom.}$), 126,2, 155,7 ($C^q{}_{arom.}$);

N,N'-Bis-(3-Chlor-chinoxalin-2-yl)-pentan-1,5-diamin 38a

Summenformel: $C_{20}H_{26}Cl_2N_6$; **M** = 413,31 g/mol; **Ausbeute**: 66 %, gelber Feststoff (*Variante C*); **m.p.**: 45,1 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3358 (m, NH), 3047 (m, $CH_{arom.}$), 2939, 2870 (m, CH_2), 1577, 1554, 1521 (s, C=C/NH/C=N), 1461 (s, C-N), 1088, 873, 757 (vs, C-Cl); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 413 (15) [M], 339 (10), 315 (70), 251 (40), 241 (80), 211 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 1,69 - 1,81 (m, 8H, CH_2), 7,12 - 7,25 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,38 - 7,47 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,55 - 7,65 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,73 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 26,5, 41,1 (CH_2), 123,3, 124,8, 125,8, 130,5 ($CH_{arom.}$), 136,8, 138,2, 144,1, 148,7 ($C^q{}_{arom.}$);

N,N'-Bis-(3-Chlor-chinoxalin-2-yl)-octan-1,8-diamin 38b

Summenformel: $C_{24}H_{26}Cl_2N_6$; **M** = 469,42 g/mol; **Ausbeute**: 42 %, weißer Feststoff (*Variante C*); **m.p.**: 135,4 °C; **IR (ATR): ν/cm^{-1}** = 3333 (m, NH), 3036 (w, $CH_{arom.}$), 2931, 2853 (m, CH_2), 1577, 1553, 1517 (vs, C=C/NH/C=N), 1462 (s, C-N), 755 (s, C-Cl); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 469 (100) [M], 307 (30); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 1,32 - 1,62 (m, 16H, CH_2), 7,30 - 7,39 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,51 - 7,59 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,69 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d$_6$): δ/ppm** = 26,8, 28,6, 29,0 (CH_2), 40,2 (CH_2-N), 124,6, 125,7, 127,7, 130,4 ($CH_{arom.}$), 135,7, 138,2, 141,4, 148,6 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 39
Summenformel: $C_{14}H_{10}N_4$; **M** = 234,26 g/mol; **Ausbeute**: 60 %, rotbrauner Feststoff (*Variante B*); **m.p.**: >370 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3503, 3336 (s, NH), 3068 (w, $CH_{arom.}$), 1650, 1578 (s, C=C/NH/C=N), 1489, 1441 (s, C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 234 (100) [M], 117 (10); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 6,98 - 7,06 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,08 - 7,16 (m, 4H, $H_{arom.}$), 8,74 ($s_{br.}$, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 118,8, 125,5, 131,0, 143,6 ($CH_{arom.}$), 113,9, 115,5, 123,4 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 40a [75]
Summenformel: $C_{24}H_{20}N_6$; **M** = 392,46 g/mol; **Ausbeute**: 15 %, gelber Feststoff (*Variante D*); **m.p.**: 260,9 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3379, 3219 (m, NH), 3063, 3028 (w, $CH_{arom.}$), 2917, 2865 (w, CH_3), 1580, 1533, 1508, 1437 (S, C=N/C-N); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**:393 (100) [M+1], 267 (20), 93 (80); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 2,38 (s, 3H, CH_3), 2,55 (s, 3H, CH_3), 7,20 - 7,28 (m, 5H, $H_{arom.}$), 7,48 - 7,65 (m, 6H, $H_{arom.}$ + 2 NH), 7,97 (d, J = 8,4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 8,08 (d, J = 8,0 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 9,42 (s, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 21,4, 21,8 (CH_3), 121,2, 127,8, 127,9, 128,5, 129,0, 129,3, 129,4, 130,1, 130,14, 131,3, 131,8 ($CH_{arom.}$), 132,1, 134,7, 135,7, 139,0, 139,7, 140,3, 140,4, 143,0, 147,2, 150,3 ($C^q{}_{arom.}$);

Verbindung 40b [75] **Summenformel**: $C_{30}H_{32}N_6$; **M** = 476,62 g/mol; **Ausbeute**: 37,7 %, gelber Feststoff (*Variante D*); **m.p.**: 278 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3321 (m, NH), 3060 (w, $CH_{arom.}$), 2959, 2901, 2867 (m, CH_3), 1581, 1229 (vs, C=N/C-N); **UV-VIS (0,263 mg/25ml $CHCl_3$) λ/nm (lgε)**: 263,2 (4,3), 296,0 (4,2), 393,6 (4,3), 411,2 (4,3); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 477 (30) [M+1], 351 (80), 73 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 1,24 - 1,28 (m, 18H, CH_3), 5,54 ($s_{br.}$, NH_2), 6,84 (d, J = 8,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,12 - 7,20 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,29 (d, J = 6,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,36 - 7,43 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,57 - 7,62 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,88 (d, J = 8,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,31 (s, 1H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$):** δ**/ppm** = 30,3, 30,5 (CH_3), 33,3, 34,0 (C^q), 119,8, 125,0, 125,4, 126,4, 126,96, 126,97, 127,1, 127,7 ($CH_{arom.}$), 130,6, 134,1, 137,6, 138,4, 145,3, 145,8, 16,6, 148,4, 149,1, 151,9 ($C^q{}_{arom.}$);

6.6.5. Darstellung der Hydrazone

Man löst unter Erwärmen 0,2 g ($1 \cdot 10^{-3}$ mol) 2,3-Dihydrazinochinoxalin in 70 ml Ethanol auf. Zu dieser Lösung gibt man $2 \cdot 10^{-3}$ mol der Carbonylverbindung und wenige Tropfen Salzsäure. Nach dem Abkühlen engt man ein und saugt den ausgefallenen Feststoff ab.

Hydrazon 41a

Summenformel: $C_{24}H_{22}N_6O_2$; **M** = 426,48 g/mol; **Ausbeute**: 64 %, oranger Feststoff; **m.p.**: 166 °C; **IR (ATR):** $\nu/\mathbf{cm^{-1}}$ = 3349 (w, NH), 3044 (w, $CH_{arom.}$), 2929, 2841 (w, CH/CH_3), 1657, 1594, 1509 (vs, C=C/NH/C=N), 1492, 1420 (m, C-N), 1251, 1165, 1025 (vs, C-O-C); **UV-VIS (0,458 mg/25ml EtOH) λ/nm (lgε)**: 235,2 (4,4), 297,6, 312,8, 358,4 (4,5), 403,2, 428,0, 457,6; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 427 (100) [M+1], 294 (10), 269 (30), 205 (10); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 3,85 (s, 6H, CH_3), 7,01 - 7,10 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,21 - 7,27 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,77 - 7,85 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,05 (d, J = 8,8 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 8,76 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 53,6 (CH_3), 112,5, 115,3, 122,6, 128,0, 128,9, 154,8 ($CH_{arom.}$), 123,5, 124,2, 139,8, 158,5 ($C^q_{arom.}$), 160,2 (CH=N);

Hydrazon 41b

Summenformel: $C_{22}H_{18}N_6O_2$; **M** = 398,42 g/mol; **Ausbeute**: 61 %, roter Feststoff; **m.p.**: 172 °C; **IR (ATR):** $\nu/\mathbf{cm^{-1}}$ = 3429, 3346 (s, OH/NH), 3060 (m, $CH_{arom.}$), 2933, 2829, 2726 (m, CH), 1654, 1627, 1604 (s, C=C/C=N), 1550, 1455 (s, C-N), 1250 (s, C-OH); **UV-VIS (0,202 mg/25ml MeOH) λ/nm (lgε)**: 235,2 (4,5), 276,0 (4,3), 368,8 (4,5), 404,0 (4,3), 427,2 (4,2); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 399 (30) [M+1], 241 (30), 123 (25), 80 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 4,07 ($s_{br.}$, NH/OH/H_2O^{DMSO}), 6,95 (t, J = 7,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,04 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,23 - 7,27 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,36 (t, J = 7,0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,74 - 7,78 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,19 (d, J = 6,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,12 (s, 2H, CH=N); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 116,5, 117,3, 119,5, 124,7, 128,5, 133,1 ($CH_{arom.}$), 119,52, 125,6, 141,6, 158,0 ($C^q_{arom.}$), 154,5 (CH=N);

Hydrazon 41c

Summenformel: $C_{22}H_{18}N_6O_4$; **M** = 430,42 g/mol; **Ausbeute**: 39 %, roter Feststoff; **m.p.**: 230 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3006 (m, OH/NH), 2972 (w, CH), 1671, 1654, 1639, 1597 (s, C=C/NH/C=N), 1517 (m, C-N), 1283, 805 (m, C-OH); **UV-VIS (0,432 mg/25ml EtOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 204,8 (4,5), 238,4 (4,4), 284,8 (4,2), 383,2 (4,5), 404,0, 428,8; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 431 (10) [M+1], 311 (20), 296 (30), 207 (30), 153 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 4,17 ($s_{br.}$, 6H, OH/NH), 6,71 (d, J = 8,2 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,00 - 7,12 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,35 (s, 2H, $H_{arom.}$), 7,50 - 7,54 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,41 (s, 2H, CH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 115,7, 116,1, 117,3, 122,9, 124,8 ($CH_{arom.}$), 125,3, 125,6, 141,9, 146,1, 150,0 ($C^q_{arom.}$), 156,0 (CH);

Hydrazon 41d

Summenformel: $C_{22}H_{18}N_6O_4$; **M** = 430,42 g/mol; **Ausbeute**: 70 %, orangeroter Feststoff; **m.p.**: 235 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3058 (vs, OH/NH/CH), 1674, 1619, 1600 (vs, C=C/NH/C=N), 1473 (s, C-N), 1236, 1211, 1161 (s, C-OH); **UV-VIS (0,358 mg/25ml EtOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 225,6 (4,6), 292,8 (4,3), 307,2 (4,3), 361,6 (4,5), 405,6 (4,3), 430,4 (4,1); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 431 (65) [M+1], 273 (100), 257 (40), 133 (20); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 3,90 ($s_{br.}$, 6H, OH/NH), 6,77 -6,83 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,00 (d, J = 7,5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,24 - 7,28 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,56 (d, J = 7,7 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,70 - 7,74 (m, 2H, $H_{arom.}$), 9,11 (s, 2H, CH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 118,7, 119,3, 119,8, 121,5, 125,0 ($CH_{arom.}$), 120,4, 141,8, 146,2, 147,1, 147,7 ($C^q_{arom.}$), 163,6 (CH);

Hydrazon 41e

Summenformel: $C_{20}H_{16}N_8$; **M** = 368,40 g/mol; **Ausbeute**: 65 %, ziegelroter, schwerlöslicher Feststoff; **m.p.**: 245 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3371 (vs, NH), 3016 (w, $CH_{arom.}$), 2921 (w, CH), 1652, 1602, 1535, 1453 (vs, C=N/C-N); **UV-VIS (0,315 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 212,0 (4,6), 259,2 (4,4), 308,8, 364,8, 376,8 (4,5), 428,0; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 423 (20) [M+3 H_2O], 369 (55) [M+1], 319 (40), 265 (70), 237 (50), 176 (50), 146 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 5,19 ($s_{br.}$, NH), 7,29 - 7,41 (m, 3H, $H_{arom.}$), 7,91 - 8,04 (m, 2H, CH), 8,17 -

8,21 (m, 3H, $H_{arom.}$), 8,58 - 8,64 (m, 3H, $H_{arom.}$), 8,89 - 8,95 (m, 3H, $H_{arom.}$);

Hydrazon 41f

Summenformel: $C_{24}H_{22}N_6$; **M** = 394,48 g/mol; **Ausbeute**: 54 %, gelber Feststoff; **m.p.**: 223 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3209 (s, NH), 3056 (s, $CH_{arom.}$), 2966, 2921 (s, CH_3), 1661, 1623, 1603, 1539 (vs, C=C/NH/C=N), 1492 (s, C-N), 758, 689; **UV-VIS (0,345 mg/25ml EtOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 232,8 (4,4), 263,2 (4,3), 302,4 (4,2), 348,8 (4,4), 380,0, 428,0; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 395 (100) [M+1], 307 (10), 279 (10), 237 (10); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 2,60 (s, 6H, CH_3), 7,20 - 7,24 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,44 - 7,47 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,51 - 7,53 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,77 - 7,81 (m, 2H, $H_{arom.}$), 8,14 - 8,19 (m, 4H, $H_{arom.}$ + 2NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 27,0 (CH_3), 117,7, 125,0, 127,8, 128,9, 133,5 ($CH_{arom.}$), 125,7, 137,2, 141,4 ($C^q_{arom.}$), 165,2 (C=N-N);

Hydrazon 41g

Summenformel: $C_{24}H_{22}N_6O_2$; **M** = 426,48 g/mol; **Ausbeute**: 91 %, oranger Feststoff; **m.p.**: 233,9 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3405 (s, OH/NH), 3073 (s, $CH_{arom.}$), 2722 (m, CH_3), 1661, 1598 (vs, C=N/C-N), 1280 (vs, C-O); **UV-VIS (0,378 mg/25ml MeOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 292,0 (4,3), 366,4 (4,3); **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 427 (20) [M], 295 (50), 268 (30), 205 (20), 177 (95), 151 (100); **^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 2,46 ($s_{br.}$, 6H, CH_3), 4,77 ($s_{br.}$, NH/OH), 6,81 - 6,89 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7,66 (d, J = 8,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,76 (d, J = 8,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,96 (d, J = 8,8 Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7,99 (d, J = 8,8 Hz, 1H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (100 MHz, DMSO-d_6):** δ**/ppm** = 26,7 (CH_3), 115,6, 128,9, 129,4, 131,1 ($CH_{arom.}$), 155,6, 161,3, 161,5, 162,6 ($C^q_{arom.}$), 196,6 (C=N);

Hydrazon 41h

Summenformel: $C_{34}H_{26}N_6$; **M** = 518,62 g/mol; **Ausbeute**: 47 %, oranger Feststoff; **m.p.**: 248 °C; **IR (ATR):** ν**/cm^{-1}** = 3246 (m, NH), 3055 (m, $CH_{arom.}$), 1649, 1591, 1550 (s, C=C/NH/C=N), 1488, 1443 (s, C-N), 755, 696 (s); **UV-VIS (0,272 mg/25ml EtOH)** λ**/nm (lg**ε**)**: 234,4 (4,5), 268,8 (4,4), 360,8 (4,3), 404,8, 437,6; **MS (DCI in**

H_2O) m/e (%): 519 (70) [M+1], 409 (20), 361 (100), 183 (50); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 4,36 ($s_{br.}$, 2H, NH), 7,12 (d, J = 7,9 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,28 - 7,48 (m, 18H, $H_{arom.}$), 7,62 - 7,93 (m, 4H, $H_{arom.}$); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 124,9, 128,4, 128,6, 128,7, 129,1, 129,2, 130,3, 130,8 ($CH_{arom.}$), 132,7, 135,5, 137,8, 141,4 ($C^q{}_{arom.}$), 159,3 (C=N);

Hydrazon 41i

Summenformel: $C_{34}H_{22}N_6$; **M** = 514,59 g/mol; **Ausbeute**: 35 %, organger Feststoff; **m.p.**: 295 °C (Zersetzung); **IR (ATR):** ν/**cm^{-1}** = 3332 (m, NH), 3052, 3032 (m, $CH_{arom.}$), 1623, 1600, 1562, 1535 (vs, C=C/NH/C=N), 1427 (s, C-N); **UV-VIS (0,305 mg/25ml EtOH) λ/nm (lgε)**: 241,6 (4,7), 260,0 (4,7), 292,0 328,0, 417,6 (4,3), 445,6, 474,4; **MS (DCI in H_2O) m/e (%)**: 515 (90) [M+1], 193 (40), 180 (100); **^{1}H-NMR (250 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 7,08 - 7,12 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,32 (t, J = 7,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7,44 - 7,53 (m, 6H, $H_{arom.}$), 7,61 - 7,64 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7,89 (t, J = 7,27 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 8,31 (d, J = 6,8 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 9,20 (d, J = 7,6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 11,04 (s, 2H, NH); **^{13}C-NMR (62 MHz, DMSO-d_6):** δ/**ppm** = 116,0, 120,7, 123,1, 123,6, 128,2, 128,4, 130,7, 130,8, 131,5 ($CH_{arom.}$), 126,1, 131,6, 137,3, 140,2, 141,6, 146,7 ($C^q{}_{arom.}$), 156,6 (C=N);

Literatur

[1] O. Hampel, R. Beckert, B. Schönecker, M. Rost, M. Kötteritzsch, and H. Görls. *Sulfur Letters*, 24:39, 2000.

[2] C. Rosini, L. Franzini, A. Raffaelli, and P. Salvadori. *Synthesis*, page 503, 1992.

[3] O. Hampel. *Thesen zur Diplomarbeit*, 1998.

[4] M. Htay and O. Meth-Cohn. *Tetrahedron Lett.*, page 469, 1976.

[5] K. Keppeler and E. DeClerq. *Arch. Pharm.*, 320:271, 1987.

[6] S. Carter and G. Cheeseman. *Tetrahedron*, 34:891, 1978.

[7] T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring J. Brandenburg, H. Görls, and P. Langer. *J. Heterocyclic Chem.*, 36:627, 1999.

[8] G. Löffler. *Grundzüge in der physiologischen Chemie, Springerverlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo*, 1. Auflage:274, 1983.

[9] P. Buu-Hoi, G. Xuong, and H. Nam. *J. Chem. Soc.*, page 1573, 1955.

[10] L. Doub, L M. Richardson, D. R. Herbst, M. L. Black, O. L. Stevenson, L. L. Bambas, G. P. Younmans, and A. S. Youmans. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:2205, 1958.

[11] P. Buu-Hoi, D. Xuong, and H. Nam. *J. Chem. Soc.*, page 2160, 1956.

[12] H. Herbst. *Schwefelorganische Verbindungen und ihre Verwendung in der Therapie, Akadem. Verlagsges. Geest u. Portig KG*, page 77, 1953.

[13] H. Herbst. *Schwefelorganische Verbindungen und ihre Verwendung in der Therapie, Akadem. Verlagsges. Geest u. Portig KG*, page 111, 1953.

[14] V. Kohlschütter. *Chem. Ber.*, 36:1151, 1903.

[15] U. Kraatz. *Houben-Weyl, Thiemeverrlag Stuttgart*, E 4:484, 1983.

[16] Autorenkollektiv. *Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Gmelininst. für anorganische Chemie*, 14:58, 1978.

[17] W.Kumler and G. Fohlen. *J. Am. Chem. Soc.*, 64:1944, 1942.

[18] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, and R. Kirmse. *J. prakt. Chem.*, 317:829, 1975.

[19] G. Bähr and E. Schleitzer. *Z. anorg. allg. Chem.*, 278:136, 1955.

[20] K. Ding, Y. Wang, L. Zhang, and Y. Wu. *Tetrahedron*, 52:1005, 1996.

[21] K. Ding, Y. Wang, H. Yun, J. Liu, Y. Wu, M. Terada, Y. Okubo, and K. Mikami. *Chem. Eur. J.*, 5:1734, 1999.

[22] Y. Lin and L.-C. Chien. *Tetrahedron asymm.*, 9:63, 1998.

[23] S. Miyano, S. Handa, K. Shimizu, K. Tagami, and H. Hashimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57:1943, 1984.

[24] M. Takeuchi, S. Yoda, T. Imada, and S. Shinkai. *Tetrahedron*, 53:8335, 1997.

[25] K. Simonsen, N. Svenstrup, M. Roberson, and K. Jorgensen. *Chem. Eur. J.*, 6:123, 2000.

[26] M. Shibasaki, H. Sasai, and T. Arai. *Angew. Chem.*, 109:1291, 1997.

[27] A. Blake, A. Cunningham, A. Ford, S. Teal, and S. Woodward. *Chem. Eur. J.*, 6:3587, 2000.

[28] R. Ewalds, E. Eggeling, A. Hewat, P. Kamer, P. Leeuwen, and D. Vogt. *Chem. Eur. J.*, 6:1496, 2000.

[29] W. Goert, P. Ramer, P. Leeuwen, and D. Vost. *Chem. Eur. J.*, 7:1614, 2001.

[30] X. Hu, H. Chen, and X. Zhang. *Angew. Chem.*, 111:3720, 1999.

[31] H. Gröger and B. Hammer. *Chem. Eur. J.*, 6:943, 2000.

[32] H. Sellner, C. Faber, P. Rheine, and D. Seebach. *Chem. Eur. J.*, 6:3692, 2000.

[33] J. Ostrowski, R. Hudack, M. Robinson, S. Wang, and G. Bazan. *Chem. Eur. J.*, 7:4500, 2001.

[34] H. Deussen, C. Boutton, N. Thorup, T. Geisler, H. Hendrickx, K. Bechgaard, A. Persoons, and T. Bjornholm. *Chem. Eur. J.*, 4:240, 1998.

[35] O. Hampel and R. Beckert. *Synthese von Achsenchiralen Thioharnstoffen mit Binaphthylsubstruktur, Organic-Online (www.organic-online.de)*, 2001.

[36] Yu. G. Boreskov and Yu. A. Berlin. *Rus. J. Bioorg. Chem.*, 21:689, 1995.

[37] R. Schröter. *Houben-Weyl, Thiemeverlag Stuttgart*, XI.1 Amine:394, 1957.

[38] S. Kiyooka, M. Tada, S. Kan, and M. Fujio. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69:2595, 1996.

[39] Y. Nakatsuij, T. Nakamura, M. Yonetani, H. Yuya, and M. Okahara. *J. Am. Chem. Soc.*, 110:531, 1988.

[40] E. Ishow, A. Credi, V. Balzani, F. Spadola, and L. Mandolini. *Chem. Eur. J.*, 5:984, 1999.

[41] W. Donald and J. Cram. *Angew. Chem.*, 98:1041, 1986.

[42] T. Wieland. *Houben-Weyl, Thiemeverlag Stuttgart*, XI.2:368, 1958.

[43] F. Raschig. *Chem. Ber.*, 43:1927, 1910.

[44] T. Curtius and L. Pflug. *J. Prakt. Chem.*, 44:535, 1891.

[45] T. Curtius and K. Thun. *J. Prakt. Chem.*, 43:161, 1891.

[46] E. Fischer and F. Ach. *Liebigs Analen der Chemie*, 253:57, 1889.

[47] W. Ried and G. Mühle. *Liebigs Analen der Chemie*, 656:119, 1962.

[48] A. Kaufmann and L. Valette. *Chem. Ber.*, 46:49, 1913.

[49] T. Oh-e, N. Miyaura, and A. Suzuki. *J. Org. Chem.*, 58:2201, 1993.

[50] N. Miyaura and A. Suzuki. *Chem. Rev.*, 95:2457, 1995.

[51] G. Smith, G. Dezeny, D. Hughes, A. King, and T. Verhoeven. *J. Org. Chem.*, 59:8151, 1994.

[52] J. Wolfe and S. Buchwald. *J. Org. Chem.*, 61:1133, 1996.

[53] T. Yamamoto, M. Nishiyama, and Y. Koie. *Tetrahedron Lett.*, 39:2367, 1998.

[54] G. Tanoury, C. Senanayake, R. Hett, A. Kuhn, D. Kessler, and S. Wald. *Tetrahedron Lett.*, 39:6845, 1998.

[55] J. Sadghi, R. Singer, and S. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:4960, 1998.

[56] R. Singer, J. Sadghi, and S. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:213, 1998.

[57] B. Witulski, S. Senft, and A. Thum. *Syn. Lett.*, page 504, 1998.

[58] J. Louie and J. Hartwig. *Tetrahedron Lett.*, 36:3609, 1995.

[59] F. Diederich and P. Stang. *Metal-catalyzed cross-coupling reactions, Wiley-VCH Verlagsgesellschaft Weinheim*, 1998.

[60] R. Haworth and S. Robinson. *J. Chem. Soc.*, page 777, 1948.

[61] D. Rani, P. Ananthalakshmi, and V. Jayatyagaraju. *Ind. J. Chem.*, 38 A:843, 1999.

[62] K. Asano and S. Asai. *Chem. Abst.*, 5:18427, 1958.

[63] C. Quint, A. F. P. Temmel andT. Hummel, and K. Ehrenberger. *Abstract zur Tagung für Olfaktologie und Gustologie, Erlangen*, 9, 1999.

[64] J. Armand, L. Boulares, C. Bellex, and J. Pinson. *Can. J. Chem.*, 60, EN:2797, 1982.

[65] E. Ford, A. Brewster, G. Jones, J. Bailey, and N. Sumner. *Tetrahedron Lett.*, 41:3197, 2000.

[66] R. Beckert, K. Waisser, C. Käpplinger, D. Lindauer, and R. Walther. *Pharmazie*, 52:638, 1997.

[67] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, and H. Görls. *J. Prakt. Chem.*, 337:143, 1995.

[68] M. Dewar and P. Spanninger. *Tetrahedron*, 28:959, 1972.

[69] D. Ames and M. Brohi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1,EN:1384, 1980.

[70] D. Müller and R. Beckert. *N,N'-disubstituierte Oxalamidine als C2-Baustein für Heterocyclen, Organic-Online (www.organic-online.de)*, 2001.

[71] J. Stevens, K. Pfister, and F. Wolf. *J. Am. Chem. Soc.*, 68:1035, 1946.

[72] D. Mueller and R.Beckert H. Görls. *Synthesis*, page 601, 2001.

[73] D. Müller. *Dissertation, FSU-Jena*, 2002.

[74] T. Billert, R. Beckert, P. Fehling, M. Döring, J. Brandenburg, H. Görls, and P. Langer. *J. Heterocyclic. Chem.*, 36:627, 1999.

[75] O. Hampel, R. Beckert, C. Rode, and D. Walther. *J. Cat. Chem.*

[76] Z. Otwinowski and W. Minor. Processing of x-ray diffraction data collected in oscillation mode. *Methoden in Enzymology, Macromolecular Crystallography*, 276,Part A, ed. by C.W. Carter and R.M. Sweet, Academic Press:307.

[77] G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr. Sect. A*, 46:467, 1990.

[78] G.M. Sheldrick. Shelxl-97. *University of Göttingen, Germany*, 1993.

[79] Autorenkollektiv. *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin:167, 1990.

[80] V. Dziomko, M. Stopnikova, and Y. Ryabokobylko. *Chem. Hetrocycl. Compd.*, 16 (EN):653, 1980.

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ad.	Adamantyl
Ar	aromatischer Rest
arom.	aromatisch
as	asymmetrisch
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
BINAM	2,2'-Diamino-[1,1']-binaphthyl
BINAP	2,2'-Diphosphino-[1,1']-binaphthyl
BINOL	2,2'-Dihydroxy-[1,1']-binaphthol
br.	breit
CI	chemische Ionisation
COSY	correlation spectroscopy
d	Dublett
D	Deuterium
DC	Dünnschichtchromatographie
DCI	direkte chemische Ionisation
de	diastereomeric excess
DEI	direkte Elektronenstoßionisation
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
$-d_x$	Deuterierungsgrad
EPR	paramagnetische Elektronenresonanz
EtOH	Ethanol
FAB	fast atom bombardement
HMQC	hetero multiple quqntum correlation
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
Lit.	Literatur
m	Multiplett
M	Molmasse
MeOH	Methanol
m.p.	Schmelzpunkt
MS	Massenspektroskopie

NMR	kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl
Py	Pyridyl
q	Quartett
s	Singulett bzw. stark
$s_{br.}$	breites Singulett bzw. nichtaufgelöstes Multiplett
ster.	Steroid
sy	symmetrisch
t	Triplett
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluen
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbares Licht
vs	sehr stark
w	schwach
XKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse

A. Anhang

Daten zur Röntgenkristallstrukturanalyse

Bindungslängen und -winkel

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungslänge in Å
S(1)-C(18)	1,583(5)	O(1)-C(1)	1,382(4)
O(1)-C(11)	1,434(4)	N(1)-C(18)	1,152(6)
N(1)-C(15)	1,399(6)	C(1)-C(2)	1,374(5)
C(1)-C(10)	1,415(5)	C(2)-C(3)	1,431(5)
C(3)-C(8)	1,434(5)	C(3)-C(4)	1,413(5)
C(5)-C(6)	1,410(5)	C(4)-C(5)	1,366(5)
C(7)-C(8)	1,420(5)	C(6)-C(7)	1,360(6)
C(9)-C(10)	1,357(5)	C(8)-C(9)	1,404(5)
C(12)-C(17)	1,377(6)	C(11)-C(12)	1,500(6)
C(13)-C(14)	1,379(6)	C(12)-C(13)	1,392(6)
C(15)-C(16)	1,374(7)	C(14)-C(15)	1,383(6)
C(16)-C(17)	1,390(6)		

Tabelle 12: Bindungslängen des 2,2'-Diisothiocyanatobenzyloxy-1,1'-binaphthyls

Atome	Winkel in °	Atome	Winkel in °
C(1)-O(1)-C(11)	116,8(3)	C(2)-C(1)-C(10)	121,5(3)
C(2)-C(1)-O(1)	116,3(3)	C(1)-C(2)-C(3)	118,9(3)
O(1)-C(1)-C(10)	122,2(3)	C(4)-C(3)-C(8)	118,6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122,3(3)	C(5)-C(4)-C(3)	121,3(3)
C(2)-C(3)-C(8)	119,2(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120,3(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120,2(4)	C(9)-C(8)-C(7)	122,6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	121,3(3)	C(7)-C(8)-C(3)	118,3(3)
C(9)-C(8)-C(3)	119,1(3)	C(9)-C(10)-C(1)	120,1(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121,2(3)	C(17)-C(12)-C(13)	118,9(4)
O(1)-C(11)-C(12)	108,5(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120,0(4)
C(17)-C(12)-C(11)	121,1(4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,4(4)
C(14)-C(13)-C(12)	120,7(4)	C(16)-C(15)-N(1)	119,3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120,9(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119,1(4)
C(14)-C(15)-N(1)	119,8(5)	N(1)-C(18)-S(1)	176,9(5)
C(12)-C(17)-C(16)	121,0(4)	C(18)-N(1)-C(15)	163,8(6)

Tabelle 13: Bindungswinkel des 2,2'-Diisothiocyanatobenzyloxy-1,1'-binaphthyls

Atome	Bindungslänge in Å	Atome	Bindungslänge in Å
N(1)-C(8)	1,303(3)	N(1)-C(1)	1,389(4)
N(2)-C(7)	1,325(4)	N(2)-C(6)	1,388(3)
N(3)-C(7)	1,358(3)	N(4)-C(8)	1,375(4)
N(4)-C(9)	1,489(3)	C(1)-C(2)	1,398(4)
C(1)-C(6)	1,399(4)	C(2)-C(3)	1,373(4)
C(3)-C(4)	1,395(5)	C(4)-C(5)	1,367(4)
C(5)-C(6)	1,415(4)	C(7)-C(8)	1,457(4)
C(9)-C(12)	1,535(4)	C(9)-C(10)	1,535(4)
C(9)-C(11)	1,538(4)	C(10)-C(16)	1,531(4)
C(11)-C(17)	1,537(4)	C(12)-C(13)	1,543(4)
C(13)-C(14)	1,528(4)	C(13)-C(18)	1,536(4)
C(14)-C(16)	1,535(4)	C(15)-C(17)	1,528(4)
C(15)-C(16)	1,532(4)	C(17)-C(18)	1,526(4)

Tabelle 14: Bindungslängen von 27j'

Atome	Winkel in °	Atome	Winkel in °
C(8)-N(1)-C(1)	117,2(2)	C(7)-N(2)-C(6)	116,6(2)
C(8)-N(4)-C(9)	125,3(2)	N(1)-C(1)-C(2)	119,0(3)
N(1)-C(1)-C(6)	120,9(2)	C(2)-C(1)-C(6)	120,1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119,9(3)	C(2)-C(3)-C(4)	120,3(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121,0(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119,5(3)
N(2)-C(6)-C(1)	121,7(2)	N(2)-C(6)-C(5)	119,1(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119,2(3)	N(2)-C(7)-N(3)	118,7(2)
N(2)-C(7)-C(8)	121,2(2)	N(3)-C(7)-C(8)	120,1(2)
N(1)-C(8)-N(4)	120,8(2)	N(1)-C(8)-C(7)	122,3(3)
N(4)-C(8)-C(7)	116,8(2)	N(4)-C(9)-C(12)	111,3(2)
N(4)-C(9)-C(10)	106,2(2)	C(12)-C(9)-C(10)	108,7(2)
N(4)-C(9)-C(11)	111,5(2)	C(12)-C(9)-C(11)	110,4(2)
C(10)-C(9)-C(11)	108,4(2)	C(16)-C(10)-C(9)	110,2(2)
C(17)-C(11)-C(9)	109,6(2)	C(9)-C(12)-C(13)	109,4(2)
C(14)-C(13)-C(18)	109,3(3)	C(14)-C(13)-C(12)	109,3(2)
C(18)-C(13)-C(12)	109,4(2)	C(13)-C(14)-C(16)	109,6(3)
C(17)-C(15)-C(16)	109,5(2)	C(10)-C(16)-C(15)	109,7(2)
C(10)-C(16)-C(14)	109,1(2)	C(15)-C(16)-C(14)	109,3(2)
C(18)-C(17)-C(15)	109,5(3)	C(18)-C(17)-C(11)	109,8(2)
C(15)-C(17)-C(11)	109,1(2)	C(17)-C(18)-C(13)	110,0(2)

Tabelle 15: Bindungswinkel von 27j'

Kristallographische Daten

Verbindung	**3a**	**27j'**
Kristallmorphologie	farblos	farblos
Summenformel	$C_{36}H_{24}N_2O_2S_2$	$C_{18}H_{22}N_4$
M/(g/mol)	580,69	294,40
Meßtemperatur/°C	-90(2)	-90(2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	$P2_1/m$
Gitterparameter		
a/Å	30,2044(3)	8,6290(10)
b/Å	8,7045(5)	7,4861(9)
c/Å	11,2600(8)	12,7110(10)
α/°	90,00	90,00
β/°	107,312	105,602
γ/°	90,00	90,00
Elementarzellenvolumen/$Å^3$	2826,3(3)	790,84(15)
Kristallgröße/mm^3	0,22 x 0,20 x 0,12	0,12 x 0,10 x 0,09
Moleküle pro Elementarzelle	4	2
$\rho_{ber.}$/g·cm^{-3}	1,365	1,236
Absorptionskoeffizient μ/cm^{-1}	2,26	0,76
Θ_{max}/°	28,35	27,48
Zahl der gemessenen Reflexe	8605	3159
symmetrieunabh. Reflexe	3439	3159
beob. Reflexe	2515	2321
Anzahl der verfeinerten Parameter	190	211
$R1_{obs}$	0,1527	0,0606
$wR2_{obs}$	0,1844	0,1309
Differenz Elektronendichte min/max/(e·$Å^{-3}$)	0,263/-0,442	0,207/-0,238
$R1_{all}$	0,2033	0,0949
$wR2_{all}$	0,2000	0,1498

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1998 bis Januar 2002 am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter der Leitung von

Prof. Dr. Rainer Beckert.

Ihm danke ich an dieser Stelle, und zwar nicht nur für die interessante Themenstellung, sondern auch für die wichtigen Ratschläge in vielen fruchtbaren Diskussionen, die stete Unterstützung, das hohe Maß an wissenschaftlicher Freiheit und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Darüberhinaus bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Beckert für die freundschaftliche Arbeitsatmophäre und die redlichen Bemühungen, aus mir einen Chemiker zu machen. Vor allem ist hier mein ehemaliger Kollege Herr Dr. Atzrodt sowie mein Kollege Herr Müller zu nennen. Ohne die stete Zusammenarbeit und das gemeinsame Sinieren, wären sicherlich einige Fragestellungen offen geblieben. Aber auch den Mitarbeitern Frau Darsen, Frau Frank, Herrn Gebauer und Herrn Dr. Weiß bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Weiterhin danke ich meinen studentischen Hilfskräften, Frau Adam, Frau Schwikal und Herrn Nagel, für die präparative Unterstützung.

Für die vielen angefertigten NMR-Spektren bedanke ich mich bei Hernn Dr. Günther und seinem Team. Herrn Dr. Popitz und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. Friedrich für die EPR-spektroskopischen Untersuchungen und Herrn Dr. Görls für die Röntgenkristallstrukturanalysen, die bei der Strukturaufklärung unerläßlich waren. Bei Frau Schneider bedanke ich mich für die angefertigten IR- und UV-VIS-Untersuchungen und bei Herrn Volta für die angefertigten Cyclovoltammetrien.

Mein Dank gilt auch meinem privaten Umfeld für das mir während der gesamten Zeit entgegengebrachte Verständnis.

«Last but not least» bedanke ich mich besonders bei meinen Eltern und meiner Familie, die mich - nicht nur finanziell - unterstützt und motiviert haben.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Jena im März 2002

Lebenslauf

Name:	Hampel
Vorname:	Oliver
Geboren am:	14.01.1974
Geburtsort:	Kraiburg a. Inn
Familienstand:	ledig
1980 - 1984	Grundschule am Goetheplatz, Waldkraiburg
1984 - 1993	Ruperti-Gymnasium, Mühldorf
07/1993	Allgemeine Hochschulreife
1993 - 1998	Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität, Jena
09/1997 - 10/1997	Aufenthalt an der Karlsuniversität, Prag
08/1998	Abschluß als Diplomchemiker
seit 10/1998	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. R. Beckert am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena

Liste der Veröffentlichungen

- O. Hampel, R. Beckert, B. Schönecker, M. Rost, M. Kötteritzsch, H. Görls, *Sulphur Letters*, 39, (24), 2000
- O. Hampel, R. Beckert, *Organic-Online (www.organic-online.de)*, **Synthese von Achsenchiralen Thioharnstoffen mit Binaphthylsubstruktur**, 2001
- O. Hampel, R. Beckert, C. Rode, D. Walther, H. Görls, *Z. f. Naturforschung*, in press, 2002
- O. Hampel, R. Beckert, **On the synthesis of atropisomeric 2,2'-diisothiocyanato-1,1'-binaphthyl and their reaction with selected nucleophiles**, ORCHEM 2001