

**Neuartige zweistufige Redoxsysteme
basierend auf 4*H*-Imidazolen**

Dissertation

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

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

von Diplomchemiker Tillmann Gebauer
geboren am 03. November 1976 in Erfurt

Gutachter:

1. Prof. Dr. R. Beckert

2. Prof. Dr. D. Walther

Tag der öffentlichen Verteidigung: 04. Mai 2005

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung, Stand der Forschung und Zielstellung	5
2. Synthesen der Ausgangsstoffe	8
2.1. Oxalsäure-bis-imidoylchloride und –amidine	8
2.2. Säurechloride	10
3. Synthesen der 4 <i>H</i> -Imidazole	11
3.1. 4 <i>H</i> -Imidazole aus Benzamidinhydrochlorid und N ¹ ,N ² -Diaryl-oxalsäure-diimidoyl-dichloriden	11
3.2. 4 <i>H</i> -Imidazole aus Säurechloriden und N ¹ ,N ² -Diaryl-oxalsäure-bis-diamidinen	13
3.3. Umaminierungen an 4 <i>H</i> -Imidazolen	15
3.4. Kreuzkupplungsreaktionen an 4 <i>H</i> -Imidazolen	18
4. Der Chromophor der 4 <i>H</i> -Imidazole	20
5. Reduktion der 4 <i>H</i> -Imidazole	22
5.1. Reduktions-Reoxidations-Cyclus	22
5.2. Nachweis von Wasserstoffperoxid bei der Reoxidations-Reaktion	26
6. Boracyclen der 4 <i>H</i> -Imidazole – Mesoionische Boratetraazapentalene	28
6.1. Boracyclen cyclischer Nitrone	34
6.2. Raman-Spektroskopie der Boracyclen	35
7. Elektrochemische Untersuchungen	37
7.1. 4 <i>H</i> -Imidazole 7X und 7Y	39
7.2. 1,3,2-Diazaborolidine 15	44
8. Zusammenfassung	47

9.	Experimenteller Teil	49
9.1.	Darstellung der Oxalsäure-bis-amidine	50
9.2.	Darstellung der 4 <i>H</i> -Imidazole 7X	52
9.3.	Darstellung der 4 <i>H</i> -Imidazole 7Y	55
9.4.	Umaminierungen an 4 <i>H</i> -Imidazolen 7	59
9.5.	Reduktion der 4 <i>H</i> -Imidazole 7X zu den 1 <i>H</i> -Imidazolen 14	62
9.6.	Darstellung der 1,3,2-Diazaborolidine 15	64
9.7.	Nachweis von Wasserstoffperoxid bei der Reoxidations- Reaktion	69
9.8.	Cyclovoltammogramme	70
I	Literaturverzeichnis	76
II	Abkürzungsverzeichnis	78
III	Verbindungsverzeichnis	79
IV	Tabellenverzeichnis	80
V	Abbildungsverzeichnis	81
VI	Danksagung	83
VII	Selbständigkeitserklärung	84
VIII	Lebenslauf	85

1. Einleitung, Stand der Forschung und Zielstellung

Zweistufige Redoxsysteme sind spätestens seit der durch Weitz vorgenommenen Strukturzuordnung der Wurster'schen Radikalkationen des Phenylendiamins bekannt. Etwa zur gleichen Zeit konnte durch Michaelis der Radikalanionencharakter von bei der Reduktion von Chinonen gebildeten Zwischenstufen nachgewiesen werden. Doch erst viel später erfolgte durch Hünig^[1] die in **Abb. 1** gezeigte Ableitung eines allgemeinen Strukturprinzips für organische zweistufige Redoxsysteme.

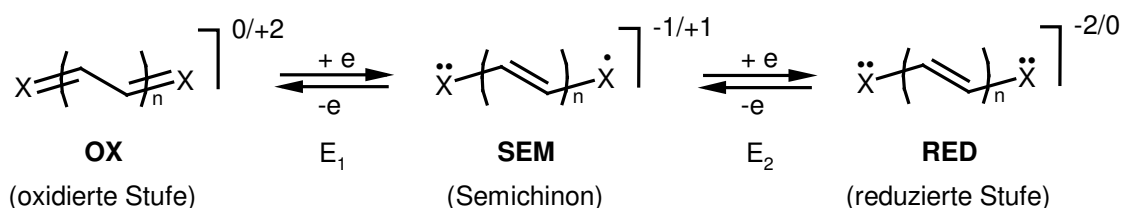


Abb. 1: Allgemeines Strukturprinzip organischer reversibler zweistufiger Redoxsysteme

Zeigen solche Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen auffällige Veränderungen ihrer Absorptionsspektren, so spricht man von elektrochromem Verhalten^[2]. Die Radikationen $\text{SEM}^{+/-}$ werden Violene genannt. Sie zeigen immer die größten Extinktionskoeffizienten und die langwelligste Absorption. Um hohe Farbintensität zu erreichen, müssen diese Violene besonders hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Die Semichinonbildungskonstante

$$K_{\text{SEM}} = \frac{2 \cdot [\text{SEM}]}{[\text{OX}] + [\text{RED}]}$$

sollte möglichst groß sein.

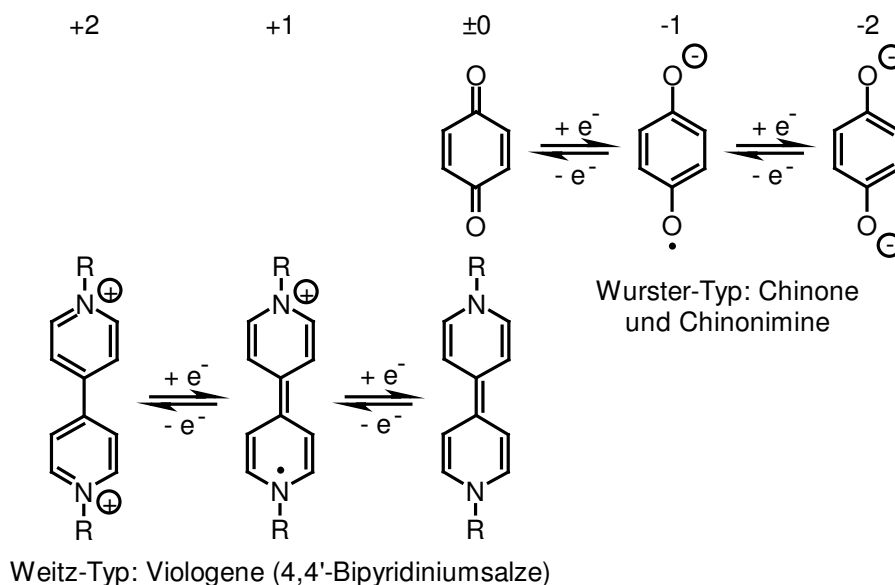


Abb. 2: Grundtypen der organischen Zwei-Elektronen-Redoxsysteme

Auf der Basis des allgemeinen Strukturprinzips und der in **Abb. 2** gezeigten Grundtypen konnten in der Folgezeit eine Vielzahl neuer Derivate in großer Variation zugänglich gemacht werden. Vielseitige Anwendungen in Material- und Biowissenschaften machten diese Verbindungstypen für kommerzielle Applikationen attraktiv. Unter anderem werden Zwei-Elektronen-Redoxsysteme großtechnisch für die Herstellung von Wasserstoffperoxid verwendet. Intensiv erforscht werden sie aber auch als Grundlage für organische LEDs, „organische Metalle“ mit möglicher Hochtemperatursupraleitung oder als molekulare Drähte. Als prominente Vertreter seien hier die Tetrathiafulvalene^[3], die Viologene^[4] und die Akzeptorbausteine in „organischen Metallen“ - Tetracyanochinodimethane (TCNQ) und N,N'-Dicyanochinodiimine (DCNQI)^[5] herausgestellt. Eine aktuelle Zusammenstellung über neue Wasserstoffperoxid-Generatoren findet man bei Thiel^[6]. Den wenigen organischen Systemen ist dabei gemeinsam, dass in vielen Cyclen ein zweifacher Elektronen-Transfer auf Sauerstoff stattfindet. Dies geschieht beim Anthrachinon-Verfahren^[7] durch das im Zuge von Reduktionen mit Wasserstoff stets neu generierbare Anthrahydrochinon. In jüngster Zeit wurden Erfolg versprechende Ansätze publiziert^[8], in denen die biologische Funktion der Galaktoseoxidase unter Zuhilfenahme von Cu-Komplexen nachgeahmt wurde. Weitere synthetisch zugängliche organische Systeme, die zerstörungsfrei in mehreren Cyclen in zwei aufeinander folgenden *Single Electron Transfer*-Schritten Sauerstoff zu reduzieren vermögen, sind meines Wissens nicht bekannt.

Cyclische Amidine (**Abb. 3**) wie die 4*H*-Imidazole **1**, die Tetraazafulvalene **2** und die Pyrido[1,2-*a*]-pyrazine **3** stellen Klassen von Verbindungen dar, die bislang nur anhand weniger Beispiele beschrieben sind^[9] und prinzipiell erst durch Arbeiten in unserer Forschungsgruppe erschlossen wurden. Diese Verbindungen vereinen die Eigenschaften von Chromphoren mit denen von Zwei-Elektronen-Redoxsystemen. Sie sind in hoher struktureller Vielfalt und durch einfache Reaktionen zugänglich.

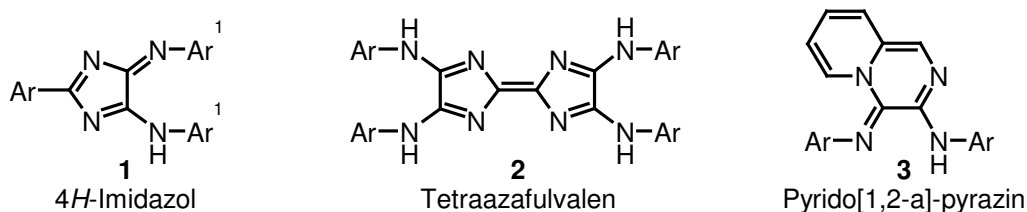


Abb. 3: Heterocyclen mit Oxalamidin-Substruktur

Reduziert man die 4*H*-Imidazole **1** und protoniert die reduzierte Spezies, kann man als Folgereaktion mit Luftsauerstoff die Bildung von Wasserstoffperoxid unter der Rückbildung des 4*H*-Imidazols beobachten. Interessanterweise sind Reduktion und Reoxidation mit einem drastischen Farbwechsel der entsprechenden Spezies verbunden. Die Beeinflussung dieses Redoxverhaltens durch Parameter wie Natur der Reste Ar/Ar¹, Art des Reduktionsmittels, Lösungsmittel, pH-Wert u.a.m. war allerdings bislang wenig untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit sollen detailliertere Kenntnisse gewonnen werden, mit dem Ziel Grundlagen für neue redoxschaltbare Materialien z.B. für Signalaufzeichnungen und für die biochemische Analytik als hochempfindlicher Sauerstoffnachweis oder als Ersatz von Peroxidasen als Label zu schaffen. Gleichzeitig besteht Interesse an einer *in situ*-Generierung von Wasserstoffperoxid, welches für präparative Anwendungen in Form selektiver Oxidationsprozesse nutzbar ist.

An der Verbindungsklasse **1** wird exemplarisch für Heterocyclen mit Oxalamidin-Substruktur die Cyclovoltammetrie als Untersuchungsmethode etabliert. Dazu sollen neuartige Derivate synthetisiert, spektroskopisch und elektrochemisch charakterisiert und in Folgereaktionen involviert werden. Es schließt sich ein Studium des Reduktions-Reoxidationsprozesses an, um einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Elektronentransfers zu erhalten. Folgende Fragestellungen sind Forschungsgegenstand: Lässt sich die Lage der Redoxpotentiale gezielt durch die Veränderung der Struktur beeinflussen? Was sind optimale Reduktionsmittel zur Generierung von Wasserstoffperoxid und zum Isolieren wichtiger Intermediate? Sind die Redoxcyclen reversibel, wie oft lassen sie sich wiederholen? Lassen sich die wichtigen Zwischenstufen bei der Reduktion insbesondere die Radikaldianionen isolieren? Kann man damit den postulierten Mechanismus beweisen? Welche Folgereaktionen ermöglichen die Intermediate?

2. Synthesen der Ausgangsstoffe

Die 4*H*-Imidazole **1** sind über mehrere Synthesewege (**Abb. 4**) zugänglich. Der von Büchel et. al.^[10] beschriebene **Weg 1** wurde wegen der schlechten Zugänglichkeit am Phenylrest substituierter 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2*H*-imidazole nicht verfolgt. Für die anderen Synthesewege (**Weg 2, 3 und 4**) benötigt man substituierte Oxalsäure-bis-imidoylchloride **4**, die Oxalsäure-bis-amidine **5** und die Säurechloride **6**. Diese Verbindungen sind leicht synthetisch zugänglich oder wurden im Falle der Säurechloride **6** kommerziell bezogen.

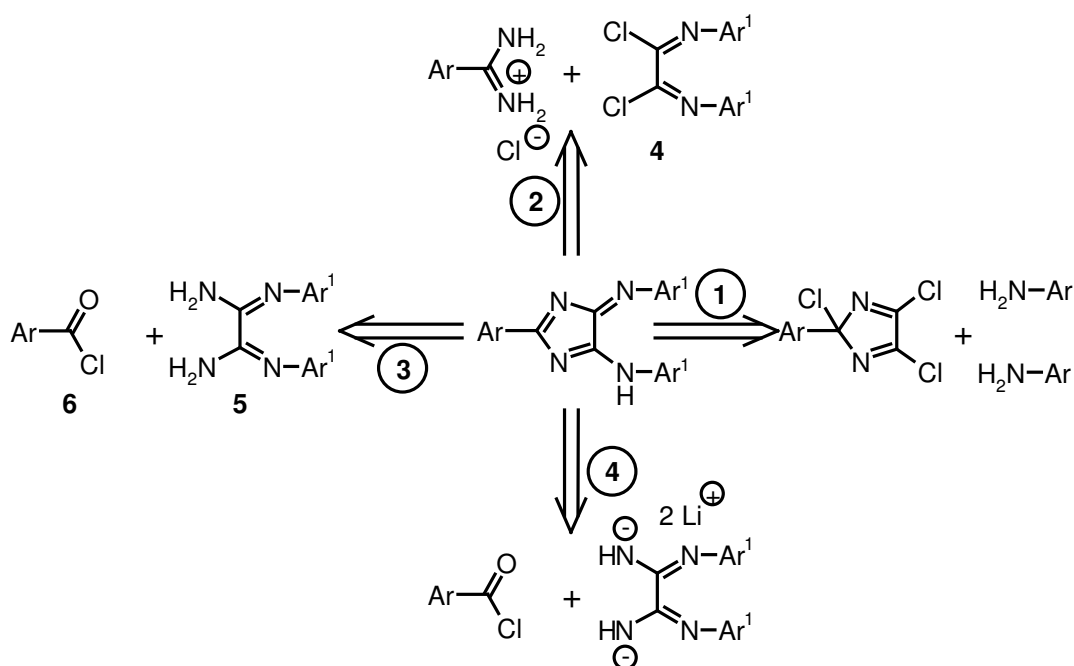
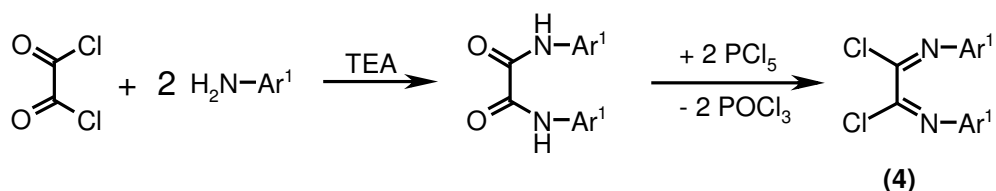


Abb. 4: Synthesewege zur Darstellung von 4*H*-Imidazolen

2.1. Oxalsäure-bis-imidoylchloride und -amidine

Die Oxalsäure-bis-imidoylchloride **4** sind wesentliche Bausteine zur Synthese der 4*H*-Imidazole (**Weg 2** in **Abb. 4**). Sofern nicht auf in der Arbeitsgruppe vorhandene Substanzen zurückgegriffen wurde, wurden diese aus den substituierten Anilinen mit Oxalylchlorid und durch anschließende Chlorierung der Oxalanilide mit Phosphorpentachlorid^[11] hergestellt (**Abb. 5**).

**Abb. 5:** Synthese der Oxalsäure-bis-imidoylchloride **4****Tabelle 1:** Synthetisierte Oxalsäure-bis-imidoylchloride **4**

Produkt	Ar ¹	Ausbeute
4a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	85% ^[11]
4b	4-C ₂ H ₅ -O-CO-C ₆ H ₄	70% ^[12]
4c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	^[13]
4d	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄	57%
4e	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	kein Produkt

Als zweiter wichtiger Synthesebaustein für die Variation der Substituenten aller Reste am 4*H*-Imidazol (**Weg 2** in **Abb. 4**) sind die Oxalsäure-bis-amidine aus dem Oxalsäure-bis-imidoylchlorid und gasförmigen Ammoniak im Autoklaven entsprechend der Vorschrift von Müller et. al. ^[14] synthetisiert worden. Das N,N'-Bis-3,5-di-(trifluormethyl)-phenyl-oxalsäure-diimidoylchlorid **4d** ist wegen der stark elektronenziehenden Trifluormethylreste sehr reaktiv. Es ist hydrolyseempfindlich und zersetzt sich im Gegensatz zu den elektronenreichen Imidoylchloriden (**4a-4c**) relativ schnell mit Luftfeuchtigkeit unter Chlorwasserstoffentwicklung zum Amid. Durch verstärkte Nebenreaktionen des reaktiven Imidoylchlorids **4d**, durch schlechte Kristallisation und langsame Zersetzung des Amidins ist die Ausbeute an **5d** sehr niedrig.

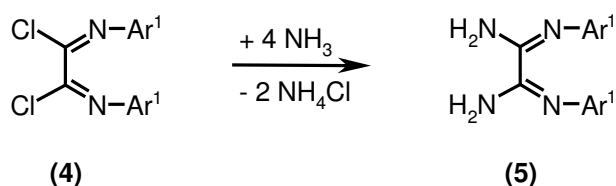
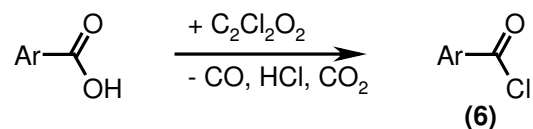
**Abb. 6:** Synthese der Oxalsäure-bis-amidine **5**

Tabelle 2: Synthetisierte Oxalsäure-bis-amidine **5**

Produkt	Ar ¹	Ausbeute
5a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	70% ^[14]
5b	4-C ₂ H ₅ -O-CO-C ₆ H ₄	97% ^[14]
5c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	67%
5d	3,5-(CF ₃) ₂ -C ₆ H ₄	19%

2.2. Säurechloride

Als zweiter Baustein zur Synthese der 4*H*-Imidazole kamen oft Säurechloride zum Einsatz (**Weg 2** und **3** in **Abb. 4**). Sie wurden aus den entsprechenden Säuren durch Umsetzung mit Oxalylchlorid hergestellt^[15]. Diese Reaktion verläuft unter sehr milden Bedingungen und ist sowohl im kleinen als auch im großen Maßstab einfach durchzuführen.

**Abb. 7:** Synthese der Säurechloride **6****Tabelle 3:** Synthetisierte Säurechloride **6**

Produkt	Ar
6a	9-Anthracenyl
6b	1-Naphthyl
6c	4-F-C ₆ H ₄
6d	4-Cl-C ₆ H ₄
6e	4-C ₅ H ₁₁ -Cyclohexyl-C ₆ H ₄
6f	CH ₃ -O-CO-C ₆ H ₄

3. Synthesen der 4*H*-Imidazole

3.1. 4*H*-Imidazole aus Benzamidinhydrochlorid und N¹,N²-Diaryl-oxalsäure-diimidoyl-dichloriden

Die einfachste Synthese, die 4*H*-Imidazole mit Oxalamidin-Substruktur in sehr guten Ausbeuten liefert, geht vom Oxalsäure-bis-imidoylchlorid und Benzamidinhydrochlorid aus (**Abb. 8**)^[16]. Nach Zugabe des Triethylamins zu den in Toluol gelösten Edukten kann man meist schon eine Rotverfärbung beobachten. Der Reaktionsverlauf wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt und nach vollständigem Umsatz des Imidoylchlorids chromatographisch aufgearbeitet. Problemlos sind auch große Ansätze bis zu 0,1 mol möglich, bei denen die Reinigung meist durch Umkristallisation aus Acetonitril erfolgt.

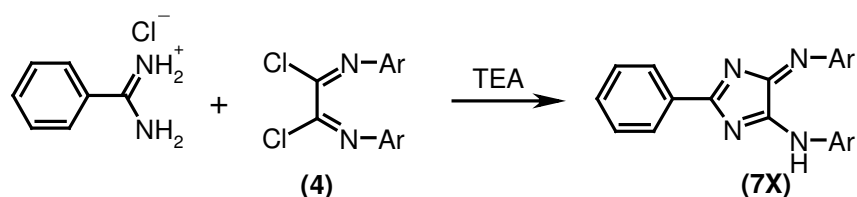


Abb. 8: Synthese der 4*H*-Imidazole aus Benzamidinhydrochlorid und Oxalsäure-bis-imidoylchlorid

Tabelle 4: Synthetisierte 4*H*-Imidazole **7X**

Produkt	Ar	Ausbeute
7Xa	4-CH ₃ C ₆ H ₄	(80%) ^[16]
7Xb	4- <i>tert</i> C ₄ H ₉ C ₆ H ₄	(58%) ^[17]
7Xc	4-BrC ₆ H ₄	65%
7Xd	4-(C ₂ H ₅ -O-CO)C ₆ H ₄	54%
7Xe	3,5-(CF ₃)C ₆ H ₄	(21%) ^{[16][18]}
7Xf	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	(27%) ^[16]

3.1. 4*H*-Imidazole aus Benzamidin*HCl und N¹,N²-Diaryl-oxalsäure-diimidoyl-dichloriden

Bei den Derivaten **7X** handelt es sich um an Licht und Luft stabile Verbindungen, die sich unzersetzt schmelzen lassen. Als feines Pulver erscheinen sie rot, kristallin zeigen sie oft metallischen Glanz. Im UV/Vis-Spektrum liegt die langwellige Bande um 470 bis 500 nm mit relativ hohen Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon = 4$ bis 4,3). Die entstehenden 4*H*-Imidazole sind spektroskopisch gut identifizierbar. Typisch ist die Lage des zu tiefen Feldern verschobenen Amidin-Kohlenstoffatoms in 2-Position im ¹³C-NMR bei 185 bis 190 ppm, wogegen die Oxalamidin-Kohlenstoffatome (4 und 5-Position) ein Signal bei 165 ppm erzeugen. Das Signal des Amidinkohlenstoffs im Ausgangsstoff Benzamidinhydrochlorid erscheint bei etwa 172 ppm. Die Prototropie zum Vorzugs-Tautomer mit exocyclischer NH-Struktur erfolgt sehr schnell. Durch vorrangig intermolekularen Protonen-Austausch erscheinen bei NMR-Experimenten beide Arylreste Ar¹ äquivalent und erzeugen somit einen einfachen Signalsatz^{[16][19]}.

Aus dem käuflich erhältlichen 2-Amidinopyridinium-hydrochlorid und dem N¹,N²-Ditolyl-oxalsäure-diimidoyl-dichlorid **4a** ist auf analogem Weg das 2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **8** sehr leicht zugänglich (**Abb. 9**).

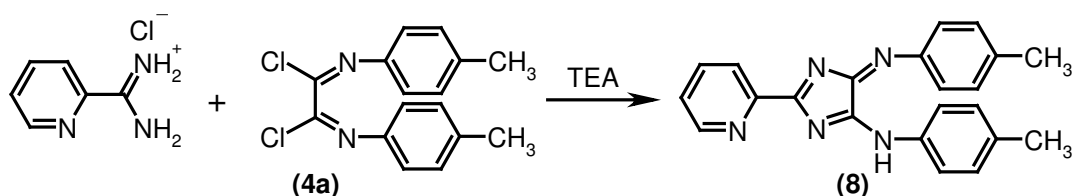


Abb. 9: Synthese des 2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazols **8**

Aufgrund ihrer zwei unterschiedlichen Ligandsphären und dem redoxaktiven Grundkörper bietet sie sich zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen zwischen zwei koordinierten Metallen und dem 4*H*-Imidazol an. Die Verbindung **8** wird zum aktuellen Zeitpunkt in der Arbeitsgruppe Dr. S. Rau (Teilprojekt A10 im SFB 436; IAAC FSU-Jena) als Ligand für Rutheniumkomplexe untersucht. Es konnten verschiedene Komplexe hergestellt werden, deren Charakterisierung aber noch nicht abgeschlossen ist. Um Veränderungen im Liganden vor und nach der Koordination beurteilen zu können, wurde die in **Abb. 10** gezeigte Kristallstruktur angefertigt.

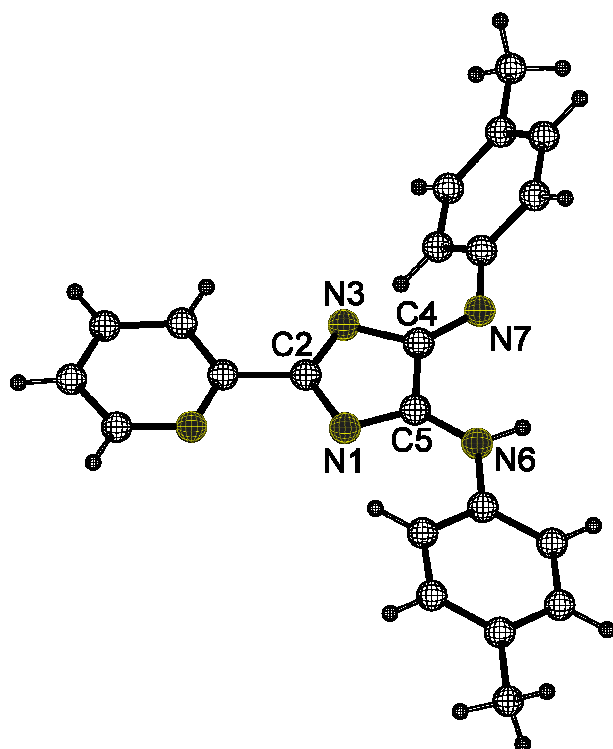


Abb. 10: Kristallstruktur von **8**

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen der Kristallstruktur von **8**

Bindung	Bindungslänge in Å
N7 - C4	1.276(5)
C4 - N3	1.407(5)
N3 - C2	1.311(5)
C2 - N1	1.403(5)
N1 - C5	1.314(5)
C5 - N6	1.337(5)
C4 - C5	1.506(5)

Verbindung **8** verhält sich in allen beobachteten Aspekten wie die an C2 carbocyclisch substituierten 4*H*-Imidazole. Sie ist ein stabiler roter kristalliner Feststoff (UV/Vis: $\lambda_{\max} = 496$ nm; $(\lg \epsilon) = 4.23$) mit den typischen tieffeldverschobenen NMR-Signalen des C2, C4 und C5-Kohlenstoffs (siehe Experimenteller Teil). In der Kristallstruktur liegt ein Merocyanin-Chromophor als konjugiertes System mit alternierenden Bindungslängen vor. Der Bindungsausgleich ist gering, abwechselnd liegen Einfach- und Doppelbindungen vor.

3.2. 4*H*-Imidazole aus Säurechloriden und N¹,N²-Diaryl-oxalsäure-*bis*-diamidinen

Setzt man die Oxalsäure-*bis*-imidoylchloride zum jeweiligen Oxalsäure-*bis*-amidin um, kann man aus diesen mit verschiedensten Säurechloriden **6** die 4*H*-Imidazole (**Weg 3** in **Abb. 4**) darstellen (**Abb. 3**). Man benötigt zwei Äquivalente des Säurechlorids, da ein intermediär entstehendes 2-Hydroxyimidazolidin vom zweiten Mol Säurechlorid acyliert und damit erst die Hydroxygruppe zur Abgangsgruppe funktionalisiert wird. Deshalb ist auch der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Säurechloriden oder kostspieligen wie Acridin-9-carbonsäurechlorid problematisch. Diese von Müller et. al. ausgearbeitete Synthese^[14] umgeht die Beschränkung der schlechten Zugänglichkeit kernsubstituierter Benzamide. Diese

Synthesevariante bietet somit die Möglichkeit, unterschiedliche Reste X und Y im 4*H*-Imidazol zu platzieren.

Sehr schnell reagieren elektronenarme Säurechloride mit elektronenreichen Oxalsäure-*bis*-amidinen. Im Dünnschichtchromatogramm erkennt man meist schon bei noch nicht vollständig abgeschlossener Reaktion viele Nebenprodukte. Fast immer ist deshalb die Ausbeute bei dieser Reaktion geringer als bei dem Weg 2 in **Abb. 8**. Auch Versuche mit anderen Basen wie Triethylamin und DBU oder der Phosphazenen-Base P₂Et lieferten keine signifikant besseren Ergebnisse.

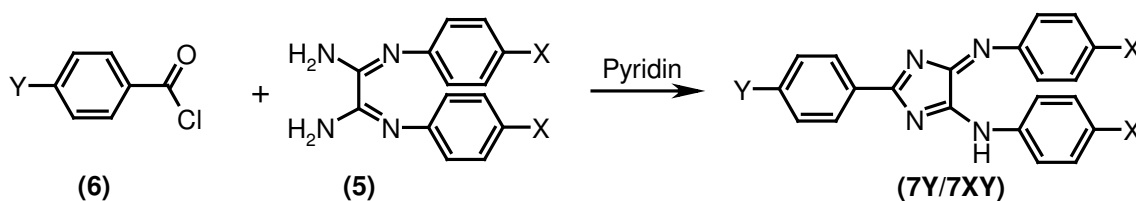


Abb. 11: Synthese der 4*H*-Imidazole aus Säurechlorid und Oxalsäure-*bis*-amidin

Tabelle 6: Synthetisierte 4*H*-Imidazole **7Y**

Produkt	Y	X	Ausbeute
7Ya	F	CH ₃	54%
7Yb	Cl	CH ₃	12%
7Yc	Br	CH ₃	36%
7Yd	I	CH ₃	49%
7Ye	CN	CH ₃	15%
7Yf	4-C ₅ H ₁₁ -Cyclohexyl	CH ₃	56%
7Yg	CH ₃ -O-CO	CH ₃	15%
7Yh	CH ₃ -O-CO-C ₂ H ₂	CH ₃	5%
7Yi	NO ₂	CH ₃	54%
7XYa	Br	OCH ₃	12%
7XYb	CH ₃ -O-CO	OCH ₃	15%

Dieser Syntheseweg versagte allerdings bei 4-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorid und gelang auch nicht mit dessen Hydrochlorid. Es wurde versucht das Oxalsäure-bis-amidin mit n-BuLi zu deprotonieren und anschließend bei -78°C mit einem Äquivalent Säurechlorid umzusetzen (**Weg 4** in **Abb. 4**). Doch selbst im Dünnschichtchromatogramm war kein 4*H*-Imidazol erkennbar. Wahrscheinlich ist das 4-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorid wegen des starken elektronenschiebenden Effekts der Dimethylaminogruppe nicht electrophil genug für diese Reaktion. Mit dem Hydrochlorid des 4-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorids erfolgte wahrscheinlich zu schnell die Reprotonierung des Dianions vom Oxalsäure-bis-amidin und damit die Desaktivierung beider Spezies.

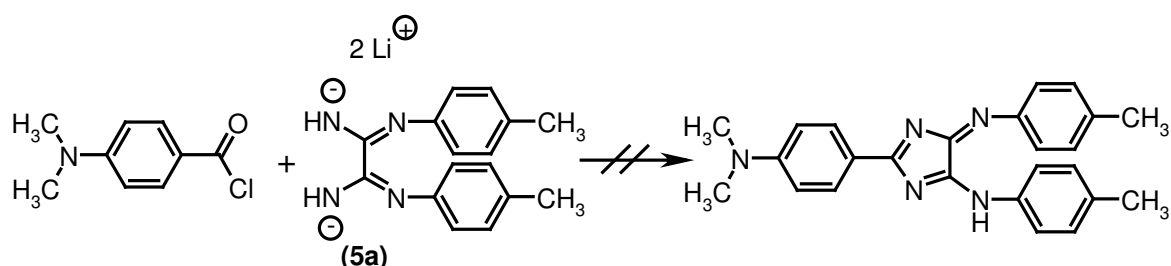


Abb. 12: Cyclisierungsversuch mit 4-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorid

3.3. Umaminierungen an 4*H*-Imidazolen

Das Oxalsäure-bis-imidoylchlorid **4e** ist auf dem beschriebenen Weg (**Abb. 5**) über die Umsetzung des Oxalsäurediamids mit Phosphorpentachlorid nicht darstellbar. Man kann jedoch den Dimethylaminorest als Substituent **X** durch Umaminierung des 4*H*-Imidazols **7Xa** mit 4-N,N-Dimethyl-phenylendiamin einführen. Wie schon beschrieben^{[20][18]}, kann man auf diesem Weg auch aliphatische Substituenten einführen.

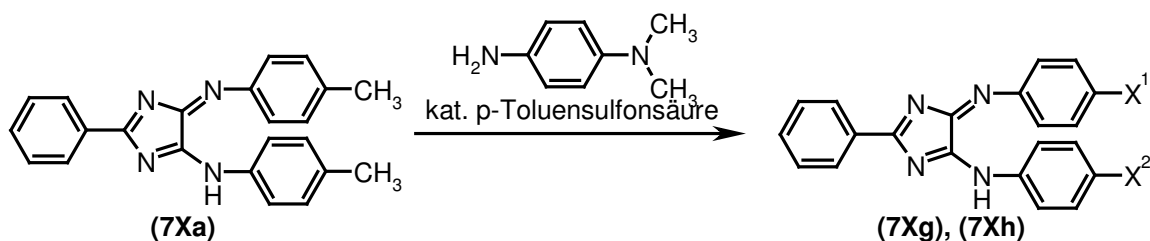


Abb. 13: Umaminierung von **7Xa** mit 4-N,N-Dimethyl-phenylendiamin

Tabelle 7: Produkte der Umsetzung von **7Xa** mit 4-*N,N*-Dimethyl-phenylendiamin

Produkt	X ¹	X ²	
7Xg	(CH ₃) ₂ N	CH ₃	[18]
7Xh	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	[16]

Nach Lösen der Edukte in Toluol setzte bei Zugabe geringer Mengen *p*-Toluensulfonsäure sofort die Reaktion ein. Das lässt sich sehr gut am Farbumschlag nach intensiv blau-violett beobachten. Die Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie ermöglicht das Abbrechen der Reaktion auf der Stufe des einfach oder des zweifach umaminierten Produktes. Die Reinigung erfolgt über Säulenchromatographie. Das einfach umgesetzte Produkt ist tief rot-violett, das Zielmolekül ist dunkelblau. Die Ausbeute dieser Reaktion wurde nicht optimiert, in diesem Fall stand die Verfügbarkeit eines sauberen Produktes für die elektrochemischen Untersuchungen im Vordergrund.

Um einen einfachen Zugang zu einem wasserlöslichen 4*H*-Imidazol zu erhalten, wurde mit Glycinethylesterhydrochlorid umgesetzt. Wegen seiner höheren Basizität wird das Amidin protoniert und so in eine bessere Abgangsgruppe umgewandelt (**Abb. 13**). Man benötigt keine Säure und die Reaktion läuft sehr schnell, vollständig und reproduzierbar ab. Die in hoher Ausbeute und sehr saubere entstehende Verbindung ist wider Erwarten tief violett. Auch die durch MS, ¹H- und ¹³C-NMR und zweidimensionale NMR-Techniken erhaltenen Daten widersprechen einem einfach oder doppelt umaminierten 4*H*-Imidazol. Es erfolgt eine Öffnung des heterocyclischen Systems. Die Auswertung aller Daten ergibt das Guanidin **17** als Produkt dieser Reaktion. Der Reaktionsweg müsste eine Reduktions-Oxidations-Reaktion enthalten. Man sollte in zukünftigen Arbeiten die Reaktion von 4*H*-Imidazolen mit α-, β- und höheren homologen Aminosäureestern untersuchen.

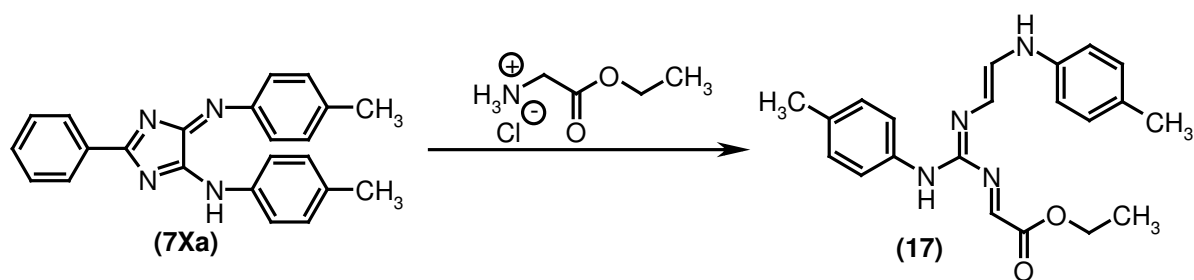


Abb. 14: Umaminierung von **7Xa** mit Glycineethylesterhydrochlorid

Eine weitere Umaminierungsreaktion kann mit Ammoniak durchgeführt werden. Im Autoklaven wird **7X** mit Ammoniak (5 bar) umgesetzt und dadurch einer der exocyclisch gebundenen aromatischen Reste ausgetauscht.

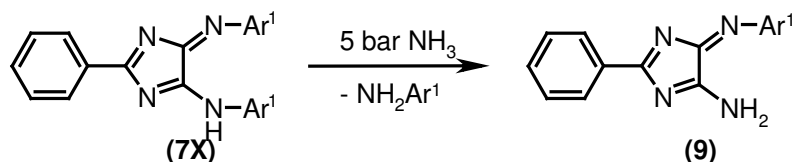


Abb. 15: Umaminierung der 4*H*-Imidazole vom Typ **7X** mit gasförmigem Ammoniak

Tabelle 8: Produkte der Umsetzung der 4*H*-Imidazole **7X** mit Ammoniak

Produkt	Ar ¹	Ausbeute
9a	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	58% ^[18]
9b	1-Naphthyl	73%

Die Reaktion läuft innerhalb weniger Stunden ab, es vollzieht sich eine Farbveränderung von rot-orange nach gelb. Die Aufarbeitung durch Säulenchromatographie liefert die 2-Phenyl-4-amino-5-aryl-imino-4*H*-imidazole vom Typ **9** in guten Ausbeuten. Aufgrund der Konjugation mit dem Rest Ar¹ ist in **Abb. 14** das Vorzugs-Tautomer dargestellt. Der Vorteil der Umsetzung im Autoklaven zur schon von Atzrodt et. al.^[18] beschriebenen Umsetzung mit wässrigem Ammoniak liegt in der schnelleren und vollständigeren Bildung und einfacheren Aufarbeitung des Produktes.

Die gebildeten Derivate **9** bieten sich für viele weitere Derivatisierungen an. Kondensationsreaktionen mit Aldehyden zum Imin sollten z.B. das konjugierte System des

4*H*-Imidazols vergrößern und das oft störende acide NH-Proton entfernen. Als Nebenprodukt in orientierenden Versuchen wurden oft geringe Mengen des tiefgrünen „di-Imidazolylamins“ **10** erhalten. Dieser neue Typ eines internen Donor-Akzeptor-Moleküls wurde schon als Nebenprodukt der Umaminierungsreaktionen^{[18][20]} beschrieben, die spektroskopische Charakterisierung des Grundsystems wird jedoch durch Prototropie gekoppelt mit Redoxverhalten erschwert. Eine Kristallstruktur würde sicherlich den Strukturbeweis endgültig liefern. Die Verbindung **10** konnte zwar mehrfach kristallisiert werden, doch die Kristallstruktur konnte nicht gelöst werden.

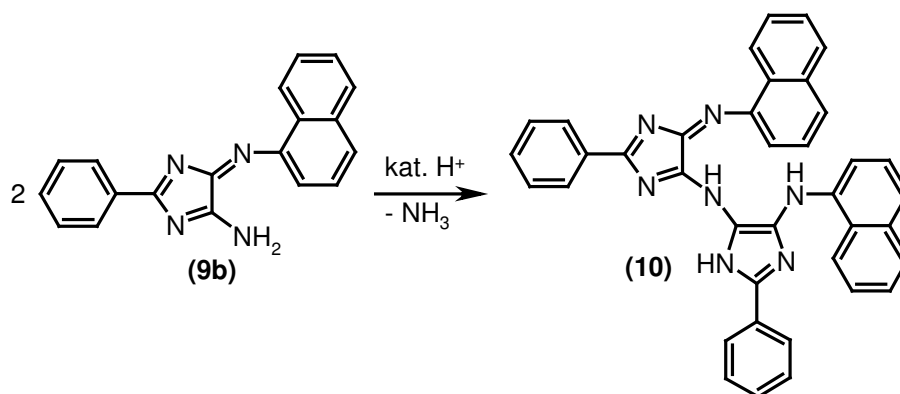


Abb. 16: Vermutlicher Reaktionsweg zum „di-Imidazolyl-amin“ **10**

3.4. Kreuzkupplungsreaktionen an 4*H*-Imidazolen

Die verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen wie *Suzuki*-, *Sonogashira*-, *Heck*- und *Hartwig-Buchwald*-Reaktion sind etablierte Methoden um die in unserer Arbeitsgruppe bearbeiteten, konjugierten Systeme auszuweiten und zusätzliche funktionelle Reste einzuführen. In meiner Diplomarbeit wurde gezeigt, dass die *Sonogashira*-Reaktion bei den 4*H*-Imidazolen **7Yc** und **7Yd** mit Iod und Brom als Rest **Y** am 2-Phenylring nicht stattfindet. Auch die Umsetzung von **7Yb** mit Chlor als **Y** in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Beller (IFOK; Universität Rostock) gelang nicht. Durch die inzwischen erweiterten Kenntnisse bei den Umsetzungen anderer cyclischer Amidine ermutigt^[21], sollten die Synthesen noch einmal mit anderen Substituenten untersucht werden. Zuvor wurde die Reaktivität erst anhand von Modellreaktionen überprüft.

Die *Heck*-Reaktion wurde mit Acrylsäureethylester und *p*-Bromacetophenon mit (PdAcac)₂TTOA als Katalysator und Natriumacetat als Base in *N,N*-Dimethylacetamid durchgeführt (**Abb. 16**).

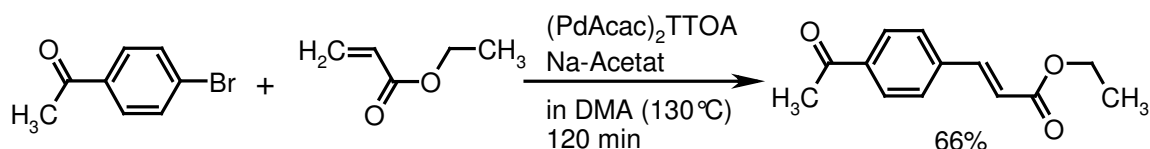


Abb. 17: Modellreaktion für die *Heck*-Kupplung

Übertragen auf das Dibromderivat **7Xc** und das entsprechende Diiodderivat konnte selbst im Dünnschichtchromatogramm kein Produkt gefunden werden. Das Edukt lag unverändert vor. Die Zersetzung des Edukts findet erst bei Temperaturen um 160°C und längeren Reaktionszeiten (> 8 Stunden) statt, doch auch unter diesen drastischen Bedingungen fand keine Umsetzung im gewünschten Sinne statt.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der *Sonogashira*-Reaktion festgestellt. Die Reaktion von 9,10-Dibromanthracen mit Phenylacetylen oder Trimethylsilylacetylen in Triethylamin mit *bis*-Triphenylphosphinpalladium(II)-chlorid als Katalysator und Kupfer(I)-iodid als Cokatalysator findet bei 80°C in sehr guten Ausbeuten statt. Überträgt man die Reaktionsbedingungen auf das Diiodderivat von **7X**, findet man einzig bei der Umsetzung mit Phenylacetylen im Massenspektrum das Mono- und Bis-Kopplungsprodukt (**Abb. 18**). Eine Isolierung gelang jedoch nicht. Das Brom-substituierte 4*H*-imidazol **7Xc** verhält sich unter analogen Bedingungen völlig inaktiv. Wir vermuten als Grund für ein solches Verhalten die Desaktivierung der katalytisch aktiven Metallspezies durch Koordination an das den Substraten immanente Diazadien- bzw. Amidinsystem. Für zukünftige Arbeiten könnte man versuchen die Koordination zu verhindern. Man könnte die Kupplungsreaktion an dem von Atzrodt beschriebenen Zinkkomplex^[22] oder an den später in dieser Arbeit beschriebenen Boratetraazapentalenen durchführen und dann die 4*H*-Imidazole wieder freisetzen.

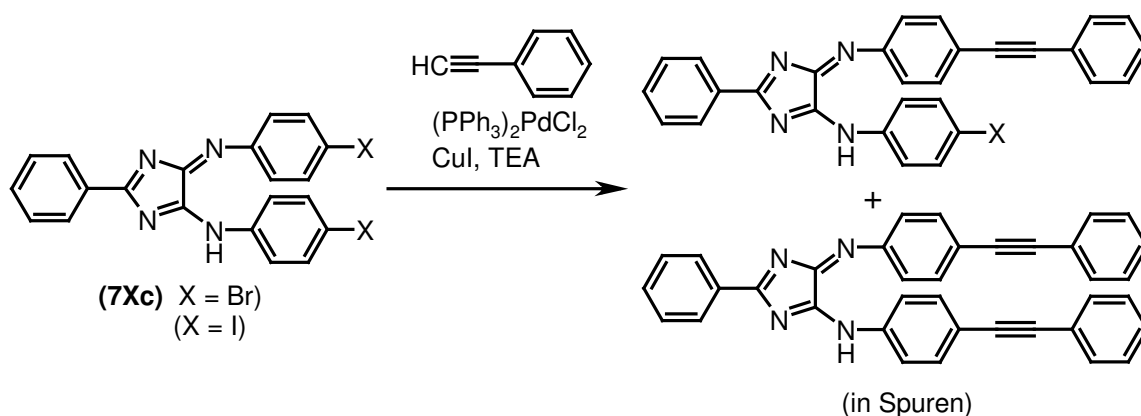


Abb. 18: *Sonogashira*-Reaktion an 4*H*-Imidazolen

4. Der Chromophor der 4*H*-Imidazole

Die 4*H*-Imidazole können den Polymethinen zugeordnet werden und besitzen eine ungerade Anzahl (5) an Methinkohlenstoffen, von denen zwei durch Stickstoff ersetzt sind. Die Methinkette wird von jeweils einem Stickstoffatom als Donor (Amin) und Akzeptor (Imin) terminiert. Sie gehören demzufolge zu den Pentamethin-Merocyaninen^{[19][23]}. Für Merocyanine sind alternierende Einzel- und Doppelbindungen typisch, da die alternative mesomere Grenzstruktur zwitterionisch vorliegt und energetisch nicht begünstigt ist. Typisch sind auch die mäßig hohen Extinktionskoeffizienten mit $\lg(\epsilon)$ zwischen 4 und 4,5.

Die 4*H*-Imidazole **7X** und **7Y** sind als Neutalmoleküle stabile, orange-rote Feststoffe. Die langwellige Absorptionsbande liegt fast immer um 480 bis 500 nm. Nur sehr elektronenziehende Reste wie die insgesamt vier Trifluormethylgruppen in **7Xe** bewirken eine sichtbare hypsochrome Verschiebung um 30 nm. Auch erzeugen nur starke Donorgruppen einen bathochromen Shift. So ist von allen synthetisierten Verbindungen nur **7Xh** mit zwei Dimethylaminogruppen als aktive Auxochrome blau, λ_{\max} ist um fast 170 nm verschoben. Die Substituenten X an den exocyclischen Arylresten (Ar^1) beeinflussen die Farbe wie man gemäß ihrer elektronischen Eigenschaften erwarten würde. Donatoren (Auxochrome) verschieben die langwelligste Absorptionsbande zu größeren Wellenlängen (bathochrom) und wirken farbvertiefend (hyperchrom).

Tabelle 9: Ausgewählte UV/Vis-Absorptionsmaxima

Nr	X	Y	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)
7Xh	H	N(CH ₃) ₂	567 nm (4.49)	
7Xf	H	OCH ₃	505 nm (4.33)	
7Xb	H	<i>tert</i> C ₄ H ₉	490 nm (4.27)	
7Xc	H	Br	487 nm (4.24)	
7Xe	H	3,5- <i>m</i> -CF ₃	458 nm (3.93)	
7Ye	CN	CH ₃	528 nm (4.01)	501 nm (4.13)
7Yb	Cl	CH ₃	519 nm (4.09)	491 nm (4.22)
7Yi	NO ₂	CH ₃	511 nm (4.22)	424 nm (4.02)
7Yg	CH ₃ -O-CO	CH ₃	502 nm (4.16)	416 nm (3.96)
7XYb	CH ₃ -O-CO	OCH ₃	518 nm (4.26)	431 nm (4.09)

Interessant ist auch das Verhalten in sauren und basischen Lösungen: allein durch Protonierung oder Deprotonierung ändert sich der Typ des Chromophors und folglich auch die Farbe sehr stark. Die stabilen Anionen gehören zu den Oxonolen und sind intensiv violett. Die Kationen sind den Cyaninen zuzuordnen (**Abb. 19**), sie sind tiefgrün.

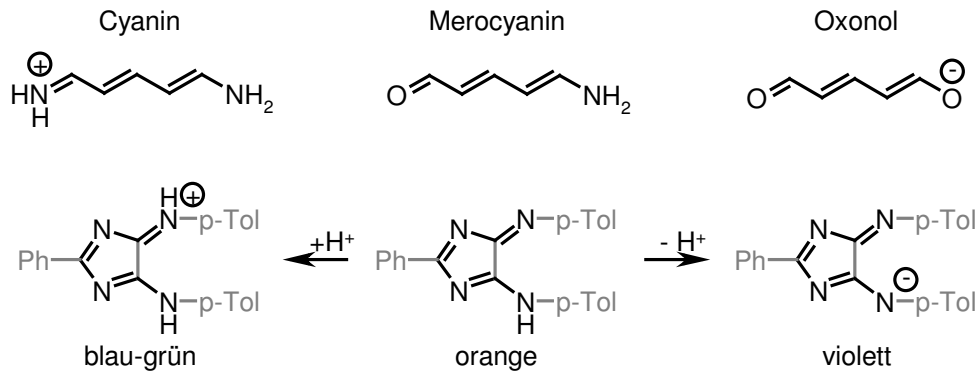


Abb. 19: Vergleich der Chromophore im protonierten, neutralen und deprotonierten 4*H*-Imidazol

5. Reduktion der 4*H*-Imidazole

5.1. Reduktions-Reoxidations-Cyclus

Die 4*H*-Imidazole des Typs **7** sind redoxaktive Verbindungen. Auf das Studium besonders der elektrochemischen Reduktion, aber auch der präparativen Reduktion wurde in dieser Arbeit besonderer Wert gelegt. Auch dürften das Isolieren und Charakterisieren von Intermediaten wertvolle Beiträge zum besseren Verständnis des Mechanismus liefern.

Aus früheren Arbeiten^[22] ist bekannt, dass sich die 4*H*-Imidazole mit metallischem Lithium reduzieren lassen. Die einzelnen Reduktionsschritte lassen sich visuell gut verfolgen, die violette Farbe des Anions **11** geht bald in die dunkelgrüne Lösung des Radikaldianions **12** über, schließlich bildet sich die gelbbraune Lösung des Trianions **13** (Abb. 20).

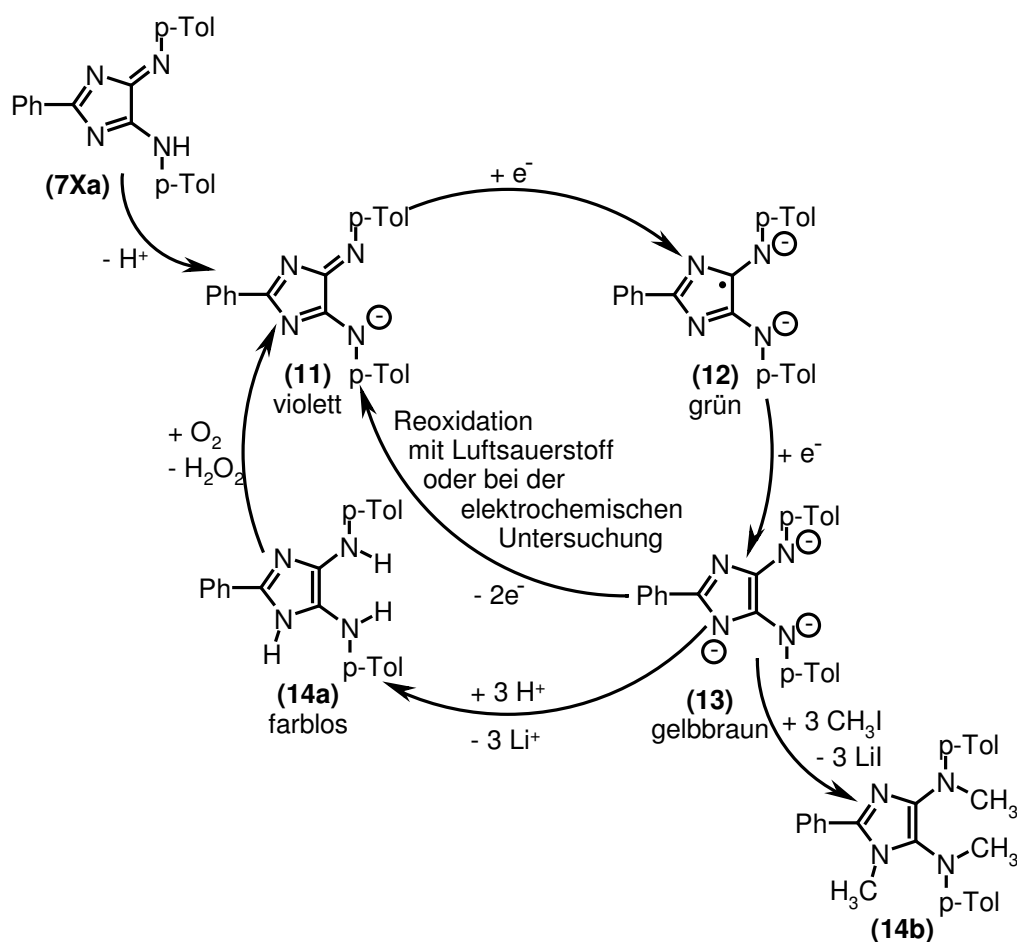


Abb. 20: Reduktions-Oxidations-Cyclus

Das Monoanion **11** lässt sich verhältnismäßig leicht isolieren. Unter Luftabschluss bestrahlt man eine mit metallischem Lithium versetzte Lösung des 4*H*-Imidazols **7Xa** mit Ultraschall. Das Monoanion **11** kann mit Hexan ausgefällt werden und sogar aus mit Hexan versetztem THF umkristallisiert werden. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **11** zeigen breite, schlecht aufgelöste Linien, was auf die Delokalisation des Anions über die vier Stickstoff-Atome hindeutet. Einen weiteren Grund bilden auch intramolekulare Aggregationseffekte, z.B. Stapelbildung in konzentrierter Lösung. Da schon gezeigt wurde, dass es bei Abfangreaktionen am Monoanion zu einer Bildung von schwer trennbaren Produktgemischen kommt^[22], wurden keine weiteren Versuche zur Derivatisierung unternommen. Für die elektrochemischen Untersuchungen wäre es auf diesem Wege auch möglich, das Anion separat zu erzeugen. Man kann allerdings das Monoanion leicht mit Deuteronen protonieren. Man lässt eine Lösung des Monoanions **11** direkt in etwas deuteriertes Methanol (CH_3OD) fließen und fällt dann durch Zugabe von Hexan wieder aus. Das entstehende 4*H*-Imidazol **7Xi** trägt am exocyclischen Stickstoff ein Deuterium- statt eines Wasserstoffatoms.

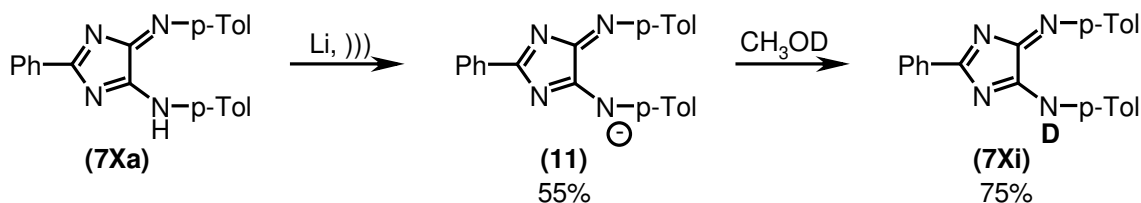


Abb. 21: Synthese von einem mit Deuterium markierten 4*H*-Imidazol

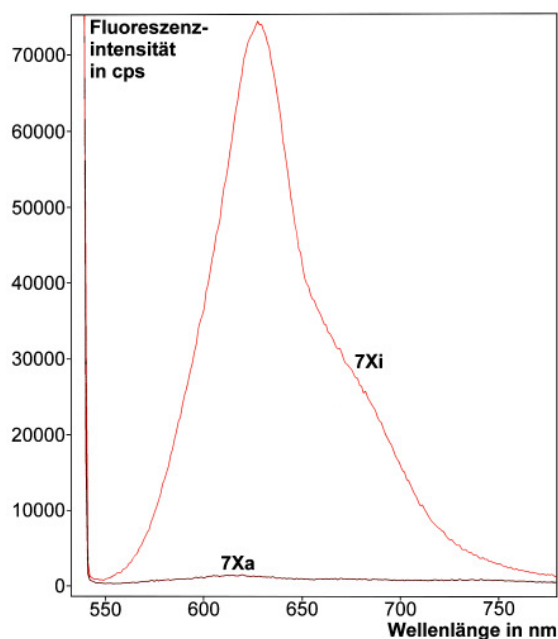


Abb. 22: Feststoff-Fluoreszenz von **7Xi**

Wie zu erwarten, unterscheidet es sich in seinen ^1H - und ^{13}C -spektroskopischen Daten nicht vom undeuterten **7Xa**, bis auf das fehlende NH-Signal im Protonen-NMR. **7Xi** zeigt als Feststoff überraschenderweise rote Fluoreszenz mit einem Maximum bei 628 nm. Die Desaktivierung des angeregten Zustands von **7Xa** erfolgt vermutlich über die Schwingung der NH-Funktion.

Eine Isolierung des Radikaldianions **12** und auch des Trianions **13** ist wegen der sehr hohen Affinität zu Luftsauerstoff und Spuren von Wasser nicht gelungen. Beide Spezies sind im geschlossenen Schlenkgefäß als Lösung in THF mit überschüssigem metallischen Lithium über ein Jahr haltbar, doch erfolgte keine Kristallisation.

Das Trianion **13** weist mit 6 π -Elektronen zwar aromatischen Charakter (Diazacyclopentadienid) auf, wird jedoch an Luft sofort wieder zum „antiaromatischen“ 4π -System des Anions **11** reoxidiert. Die zentrale C-C-Doppelbindung ist sehr elektronenreich. Im Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen ist die Doppelbindung von vier neutralen Dimethylaminogruppen als Donor umgeben. Diese Verbindung oxidiert an Luft innerhalb einiger Minuten. Im Trianion sind drei dieser Stickstoffatome Amid-Ionen. An der Doppelbindung herrscht demzufolge eine noch höhere Elektronendichte, deshalb erfolgt die Reoxidation auch viel schneller.

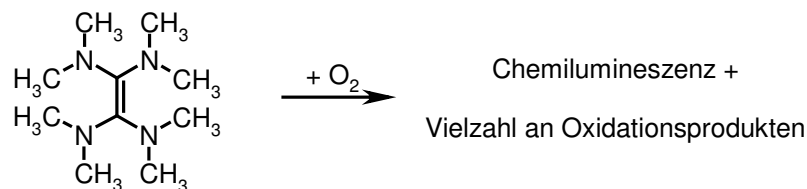


Abb. 23: Oxidation von Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen

Das Abfangen des Trianions mit Iodmethan wurde nach der in der Literatur^[221] beschriebenen Methode durchgeführt. Die Lösung des Trianions wird filtriert, auf -78°C abgekühlt, mit Iodmethan versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das stabile Produkt **14b** kann durch Chromatographie gereinigt werden und ist ein gelbliches Öl, das in verdünnter Lösung blau fluoresziert. Führt man die Reaktion bei Raumtemperatur oder mit großem Überschuss Iodmethan durch, erhält man das vierfach methylierte Imidazoliumsalz **14c**.

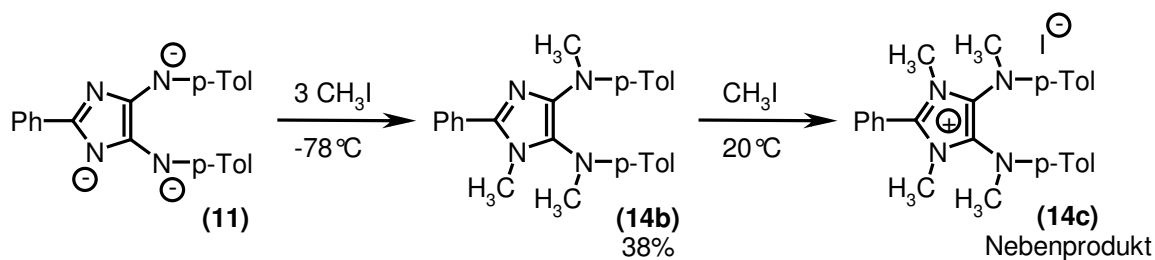


Abb. 24: Abfangen des 1*H*-Imidazols

Tabelle 10: Derivate des 1*H*-Imidazols

Produkt	Ausbeute
14b	38%
14c	3% (Nebenprod.)

Fängt man das Trianion **11** mit Protonen ab, gelangt man zum 1*H*-Imidazol **14a**. Dieses reoxidiert mit Luftsauerstoff zum 4*H*-Imidazol unter Bildung von Wasserstoffperoxid.

Man kann den Reduktions-Oxidations-Cyclus auch mit Zink und Salzsäure in wässrigem THF durchführen. Schüttelt man die Edukte unter Luftabschluss, entfärbt sich die Lösung bei der Reduktion des 4*H*-Imidazols, da sofort die protonierte Form des 1*H*-Imidazols **14a** gebildet wird. Belüftet man vorsichtig die farblose Lösung, bilden sich sofort rote Schlieren des 4*H*-Imidazols. Dieser Cyclus ist mehrfach wiederholbar.

5.2. Nachweis von Wasserstoffperoxid bei der Reoxidations-Reaktion

In der biochemischen Analytik besteht ein ausgeprägter Bedarf an Markern, die sich durch extrem hochempfindliche Nachweismethoden, wie z.B. Fluoreszenzmikroskopie, im Ultraspurenbereich in der komplexen Matrix in der Zelle detektieren lassen. Das Freiwerden von Wasserstoffperoxid bei einer Redoxreaktion wäre ein viel versprechendes System für Lumineszenzuntersuchungen. Die Farbveränderung bei der Reduktion/Reoxidation im Zusammenhang mit einstellbarem Redoxpotential würde im UV/Vis leicht detektierbare Nachweisreaktionen ermöglichen.

Ein Ziel der Arbeit ist es, das bei der Reoxidation des protonierten Trianions **14a** mit Luftsauerstoff entstehende Wasserstoffperoxid durch Lumineszenz nachzuweisen. Als Reagenz wurde eine Lucigeninlösung verwendet, da dieses mit Wasserstoffperoxid direkt zum N-Methylacridon reagiert und im Überschuss eine Reaktion pseudo-erster Ordnung sowie nur geringere Nebenreaktionen (im Vergleich mit z.B. Luminol) verspricht (**Abb. 25**).

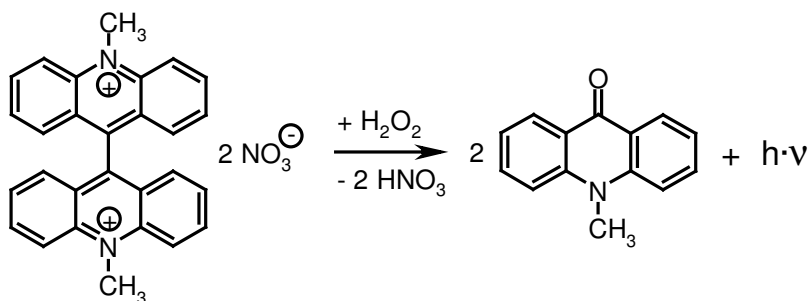


Abb. 25: Chemilumineszenz von Lucigenin mit Wasserstoffperoxid

Bei der Messung konnte kein Signal beobachtet werden, erst durch die Zugabe von wenig Natriumcarbonat ($\text{pH} > 7$) wurde ein starkes Signal beobachtet. Im basischen Bereich erhöht sich die Nucleophilie des Wasserstoffperoxids und die entstehende Salpetersäure wird neutralisiert. Das Oxidationspotential von Wasserstoffperoxid ist stark pH-abhängig.

Die Lösung des Anions **11** zeigte reproduzierbar nur ein winziges, sofort auf Null absinkendes Signal. Die Lösung des Trianions **13** ergab dagegen immer ein deutliches, logarithmisch abklingendes Signal mit einem Maximalausschlag von etwa 0,3 V, dessen Halbwertszeit etwa sechs Stunden beträgt.

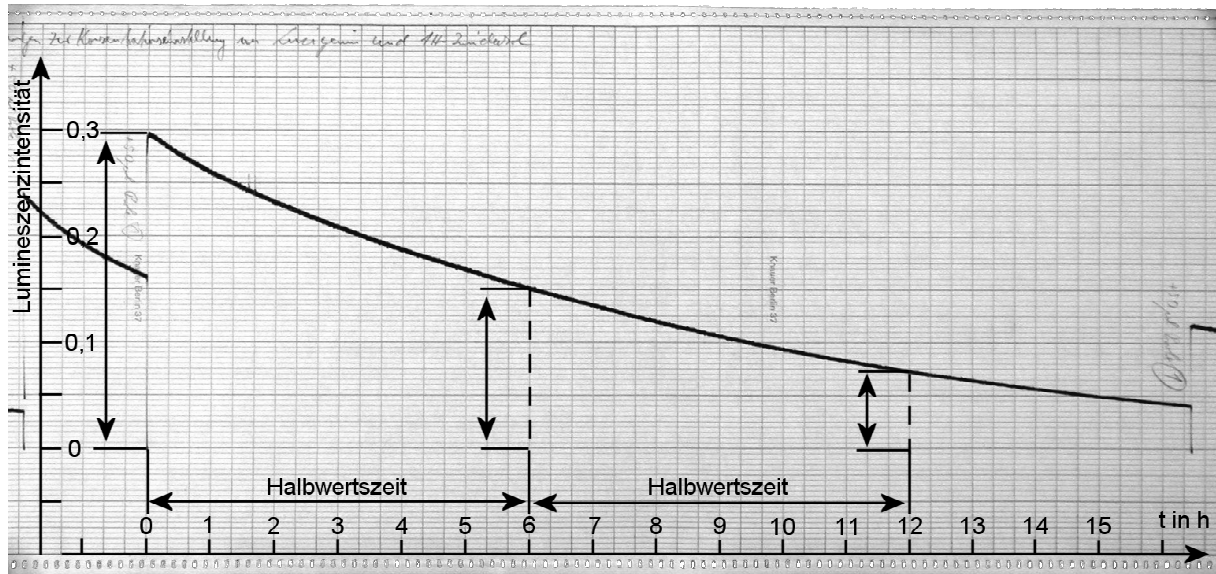


Abb. 26: Lumineszenz von Lucigenin mit *in-situ* erzeugtem Wasserstoffperoxid

Die Lichtintensität bei Zugabe des Trianions **13** war immer gut detektierbar, schwankte aber teilweise sehr stark. Vergleichskurven, aufgenommen mit handelsüblicher verdünnter Wasserstoffperoxidlösung, zeigten das gleiche Phänomen.

Eine Quantifizierung des Lumineszenzsignals und damit des Anteils an Wasserstoffperoxid gelang nicht. Für solche Messungen wären umfangreiche Voruntersuchungen und andere Messvorrichtungen notwendig. Die sehr geringe Menge des Wasserstoffperoxids kann durch die vorhandenen Verunreinigungen bzw. Begleitsubstanzen katalytisch zersetzt werden. Zusätzlich beeinflusst der pH-Wert der Lösung die Oxidationskraft des gebildeten Wasserstoffperoxids stark. Daher sollte ein Puffer der weder die Disproportionierung des Wasserstoffperoxids katalysiert noch einen Einfluss auf die Lumineszenz hat, entwickelt werden. In Zukunft könnte versucht werden das Wasserstoffperoxid mit Hilfe der Raman-Spektroskopie quantitativ nachzuweisen. Dessen Bande wird etwa bei 870 cm^{-1} erwartet und lässt daher auch Messungen in konzentrierten Lösungen zu.

6. Boracyclen der 4*H*-Imidazole – Mesoionische Boratetraazapentalene

Es wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die bei der Elektrochemie störende Protonenabstraktionsreaktion zu eliminieren. Die Ambidenz des Anions **11** erschwert einfache Alkylierungen oder Acylierungen. Selbst wenn sie erfolgreich sind, erhält man meist Mischungen von Regioisomeren. Bei unserer Suche nach geeigneten Derivaten stellten wir fest, dass die 4*H*-Imidazole **7X/7Y** in Gegenwart von Basen mit verschiedenen Boranen unter Bildung von 1,3,2-Diazaborolidinen^[25] **15** reagieren (**Abb. 27**). In unserer Arbeitsgruppe wurde vor kurzem auch über ähnliche Boracyclen der Tetraazafulvalene^[24] berichtet.

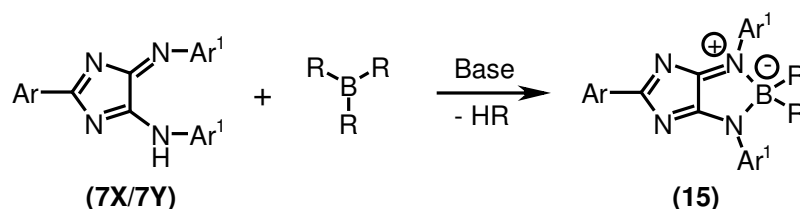


Abb. 27: Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine **15**

Tabelle 11: Synthetisierte 1,3,2-Diazaborolidine **15**

Nr.	Ar	Ar ¹	R	Ausbeute
15a	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	32%
15b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	79%
15c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	48%
15d	C ₆ H ₅	3,5-CF ₃ -C ₆ H ₄	F	61%
15e	4-F-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	51%
15f	4-I-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	20%
15g	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	F	11%
15h	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	61%

Die 4*H*-Imidazole werden dazu mit einer Base wie Triethylamin, DBU oder auch einem Phosphazen (P₂Et) deprotoniert, dann wird eine Borverbindung wie Bortrifluorid, Triphenylboran, Triethylboran oder Boracetat zugegeben. Nun erfolgt die Reaktion meist

schon bei Raumtemperatur sehr schnell. Im Dünnschichtchromatogramm kann man die Bildung der unpolaren und (meist stark) rot fluoreszierenden Zielverbindung verfolgen. Die Farbe der Lösung verändert sich von orange-rot zu entweder tiefrot oder grün bis intensiv blau. Im Durchlicht erscheinen dünne Lösungen rot-violett. Im Dünnschichtchromatogramm kann man die teilweise recht schnelle Zersetzung der gebildeten 1,3,2-Diazaborolidine **15** beobachten. Besonders instabil sind elektronenarme Verbindungen, gebildet aus Bortrifluorid oder Boracetat und mit elektronenziehenden Resten an den 4*H*-Imidazolen. Diese Verbindungen müssen umkristallisiert werden. Die anderen stabileren werden chromatographisch gereinigt. Mit Boracetat als Rest R = OAc konnten keine Boracyclen isoliert werden, obwohl ein fast quantitativer Umsatz vorlag. Die mit Borsäure, tris-Dimethylaminoboran, Bortribromid und Bortriiodid studierten Reaktionen führten zu anderen schwer isolierbaren Produkten.

Alle neuen Verbindungen sind stark farbig und weisen im UV/Vis-Spektren zwei strukturierte Banden auf. Die langwelligste Absorption liegt zwischen 510 und 620 nm mit hohen Extinktionskoeffizienten ($\log(\epsilon)$ zwischen 4,0 und 4,4). Die andere strukturierte Bande zwischen 390 und 430 nm ($\log(\epsilon)$ 4,4 – 4,5) entspricht wahrscheinlich einem Übergang des Chromophors in einen zweiten angeregten Zustand. Je nach Lage und Intensität der Banden ergibt sich daraus die Farbe: Überwiegt die Absorption im Kurzwelligen, ist also die zweite Bande intensiver, so erscheint die Verbindung rot. Sind dagegen beide Banden etwa gleich intensiv, erscheint die Verbindung grün. Bei hoher Intensität der langwelligsten Bande resultiert daraus eine blaue Verbindung.

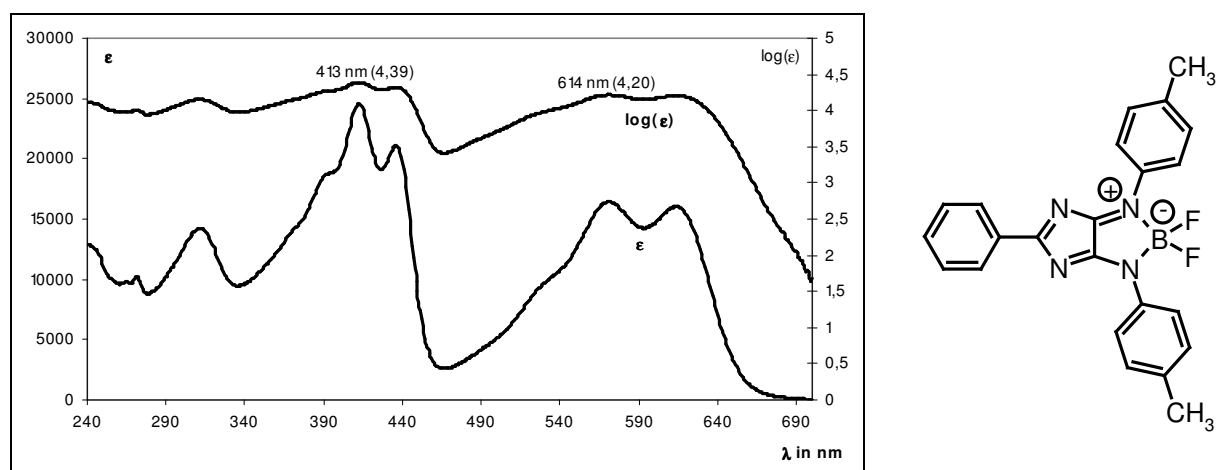


Abb. 28: UV/Vis-Spektrum von **15a**

Alle Boracyclen sind als bicyclische Systeme eben und durch die Konjugation starr, sie zeigen langwellige Fluoreszenz (576 bis 656 nm) mit Ausläufern bis ins nahe Infrarot. Die Quantenausbeuten sind für diese langwellige Fluoreszenz beachtlich hoch, sie liegen zwischen 8 und 64%. Der Stokes-Shift beträgt etwa 50 nm, doch gemäß der Kasha-Regel erfolgt die Fluoreszenz auch bei Anregung in die kurzwellige Absorptionsbande.

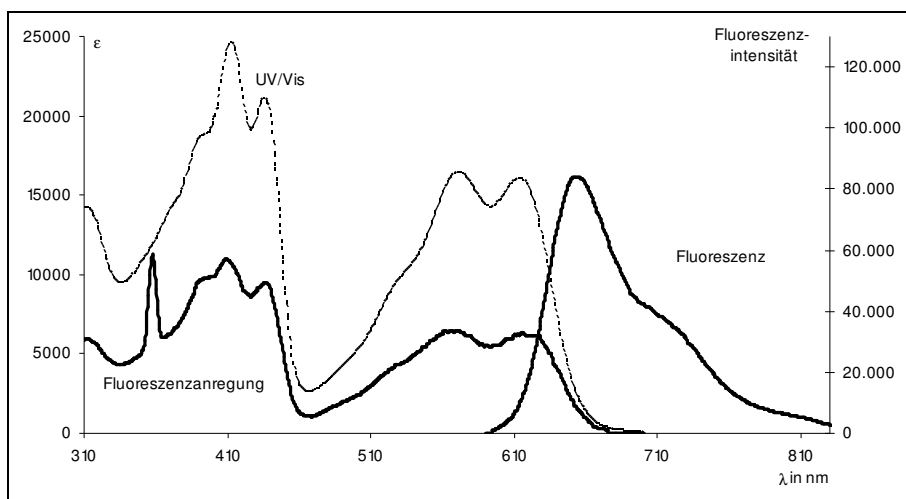
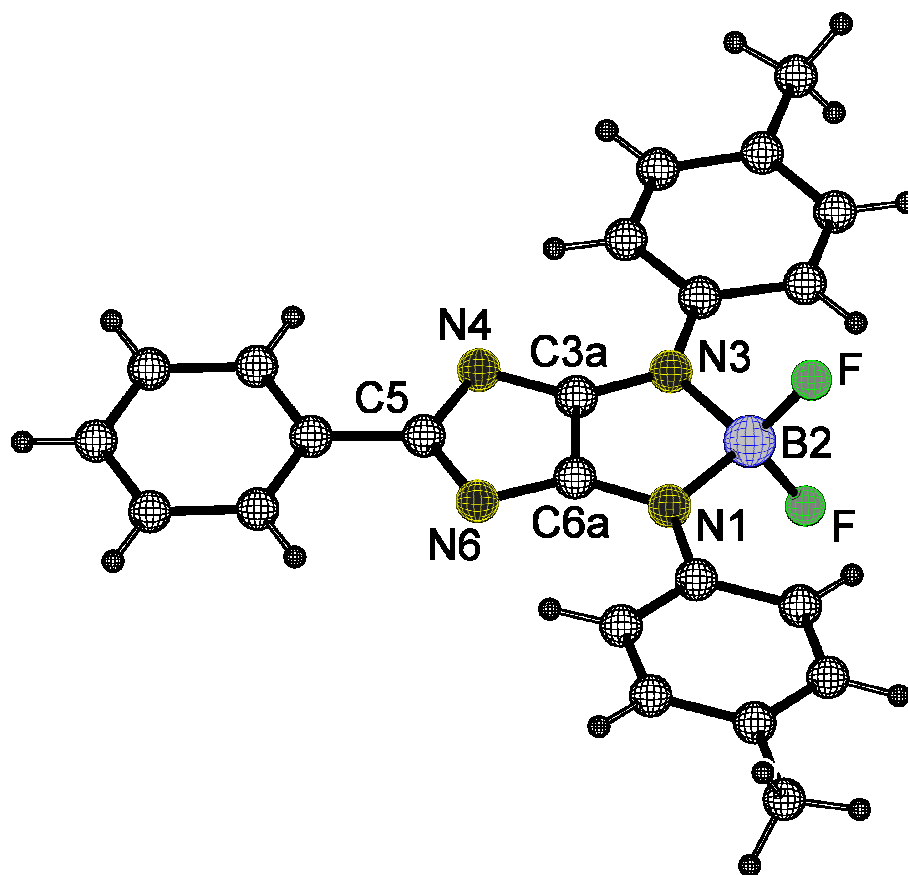


Abb. 29: UV/Vis-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von **15a**

Eine Röntgenkristallstruktur von **15a** zeigt, dass die Verbindungen als symmetrische mesoionische Betaine betrachtet werden können. Das Molekül besitzt eine Symmetrieebene (C_{2v}), in der alle delokalisierten C-N Bindungen Bindungslängen im Bereich von etwa 1,31 bis 1,38 Å aufweisen. Im Gegensatz zum 4*H*-Imidazol sind die Bindungen nicht alternierend. Der Chromophor entlang der Peripherie des Ringes kann folglich den Cyaninen zugeordnet werden. Die Bindung zwischen den beiden Oxalamidin-Kohlenstoffatomen (C3a–C6a) liegt im Bereich von Einfachbindungen und ist am konjugierten System nicht beteiligt. Die Bindungen zwischen Stickstoff und Bor sind besonders lang. Das wird durch die Donor-Acceptor-Wechselwirkung des Lewis-Säure-Base-Systems verursacht, der Auslöser für das mesoionische System.

Abb. 30: Röntgenkristallstruktur von **15a**Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen aus der Kristallstruktur von **15a**

Bindungslängen entlang des Chromophors in Å	andere ausgewählte Bindungslängen in Å
N3–C3a 1,309(3)	N1–B2 1,602(4)
C3a–N4 1,339(3)	B2–N3 1,607(4)
N4–C5 1,379(3)	C3a–C6a 1,475(4)
C5–N6 1,377(3)	B2–F(2) 1,366(4)
N6–C6a 1,332(3)	B2–F(1) 1,370(4)
C6a–N1 1,318(3)	

Die NMR-spektroskopischen Daten befinden sich gut im Einklang mit den kristallographischen Daten. Im ^{13}C -NMR erscheint das Signal von C5 deutlich zu tiefem Feld verschoben. Bei **15a** erscheint es bei 203,9 ppm anstelle von 188,3 ppm im 4*H*-Imidazol **7Xa** (15,6 ppm Differenz). Auch das Signal von C3a/C6a erscheint bei tieferem Feld in dem eben genannten Beispiel um 3,5 ppm verschoben. Die positive Ladung ist also delocalisiert und mit

einer gewissen Wahrscheinlichkeit am C5-Atom. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum macht sich eine Verschiebung der Signale bemerkbar. Das Signal der *ortho*-Protonen am 2-Phenylring des 4*H*-Imidazols (der Phenylrest am C5 der Boracyclen) wird um 0,34 ppm von 8,42 auf 8,76 ppm verschoben.

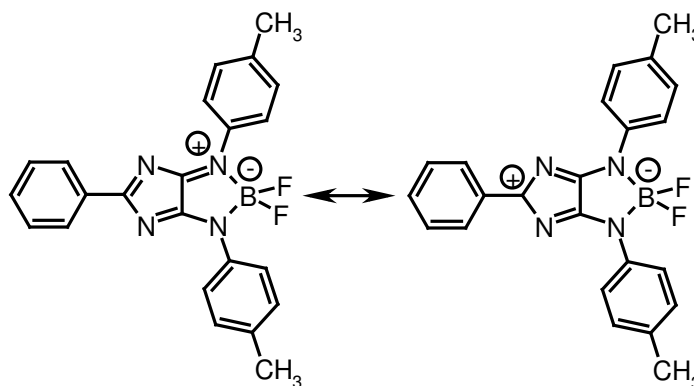


Abb. 31: Mesomere Grenzstrukturen und Ladungsverteilung von **15a**

Auf Grundlage der Kristallstruktur wurde in Kooperation mit Frau DC Diana Hampe ein vereinfachtes System mit zwei Methylgruppen anstelle der p-Tolyl-Reste ($\text{Ar}^1 = \text{CH}_3$) mittels Dichtefunktionaltheorie auf dem Niveau B3LYP/6-31+G(d) berechnet. Die berechneten Ladungsverteilungen, Bindungsordnungen und –längen stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein und erlauben weitergehende Diskussionen der Struktur.

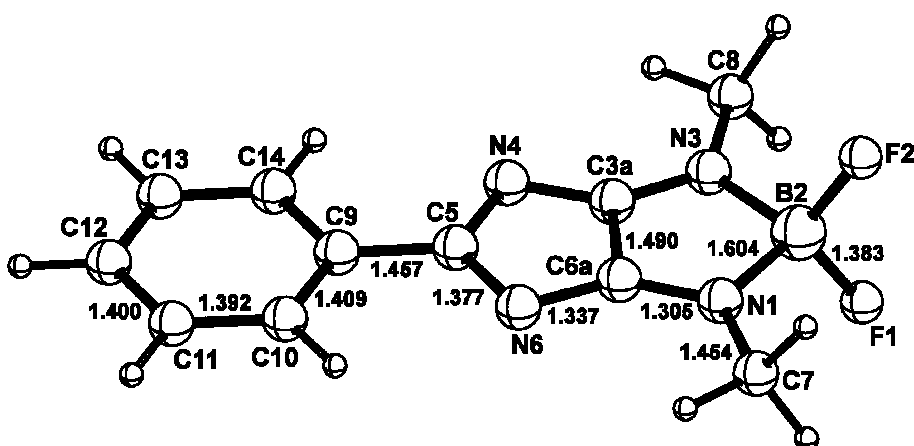


Abb. 32: Berechnete Molekülgeometrie des 1,3,2-Diazaborolidins mit Bindungslängen in Å

Tabelle 13: Berechnete Bindungslängen, Bindungsordnungen und Ladungsverteilungen

Bindung	Bindungs- länge in Å Kristall	Bindungs- länge in Å berechnet	Bindungs- ordnung ¹ berechnet	Atom	Ladungs- verteilung ²
N3-C3a	1,309(3)	1,305	1,46	N1	-0,562
C3a-N4	1,339(3)	1,337	1,34	B2	1,313
N4-C5	1,379(3)	1,377	1,29	F1	-0,542
C5-N6	1,377(3)	1,377	1,29	F2	-0,542
N6-C6a	1,332(3)	1,337	1,34	N3	-0,562
C6a-N1	1,318(3)	1,305	1,46	C3a	0,453
N1-B2	1,602(4)	1,604	0,58	N4	-0,589
B2-N3	1,607(4)	1,604	0,58	C5	0,490
C3a-C6a	1,475(4)	1,490	0,95	N6	-0,589
B2-F1	1,366(4)	1,383	0,72	C6a	0,453
B2-F2	1,370(4)	1,383	0,72		

¹Wiberg-Bondindex; ²NBO-Analyse, Version 5.0

Die Bindungsordnung und Bindungslängen entlang der Atome N3-C3a-N4-C5-N6-C6a-N1 entsprechen weitgehend dem konjugierten System in einem Cyanin, wobei alle Bindungen etwa gleichlang sind. Die Bindungen zwischen Stickstoff und Bor sind deutlich schwächer als Einfachbindungen, wogegen die Bindung zwischen den Oxalamidin-Kohlenstoffatomen (C3a-C6a) sehr gut einer Einfachbindung entspricht. Die mesoionische Struktur und damit die Partiaalladungen sind allerdings nicht im Sinne einer lokalisierten Ladung zu verstehen. Es liegen keine kovalenten Bindungen zwischen Fluor bzw. Stickstoff und Bor vor. Die koordinative Bindung erfolgt durch Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an Stickstoff und Fluor mit den leeren Orbitalen des Bors. Durch die stark zu den Donoratomen polarisierten Bindungen weist das Boratom eine geringe Elektronendichte auf, was sich in der positiven Partiaalladung widerspiegelt. Auch die Kohlenstoffatome sind relativ stark positiviert und wie das ¹³C-NMR-Spektrum signalisierte, ist die positive Ladung am C5 am stärksten lokalisiert. Erstaunlicherweise sind die Boracyclen **15** trotz ihrer betainischen Struktur immer unpolarer als die Ausgangsverbindungen und lösen sich leicht in Lösungsmitteln wie Toluol oder Methylchlorid.

6.1. Boracyclen cyclischer Nitrone

Aus einem von Atzrodt^[22] synthetisiertem Nitron des 2-Phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-amino-4-(4-tert-butylphenyl)-imino-4*H*-imidazols konnte ein 1,3,6,2-Oxadiazaborinan (**Abb. 33**), d. h. ein zu den 1,3,2-Diazaborolidinen analoger Cyclus synthetisiert und charakterisiert werden. Die Synthese erfolgt unter den gleichen Bedingungen. Zu einer Lösung des Nitrons wurde DBU und Bortrifluorid-Etherat gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

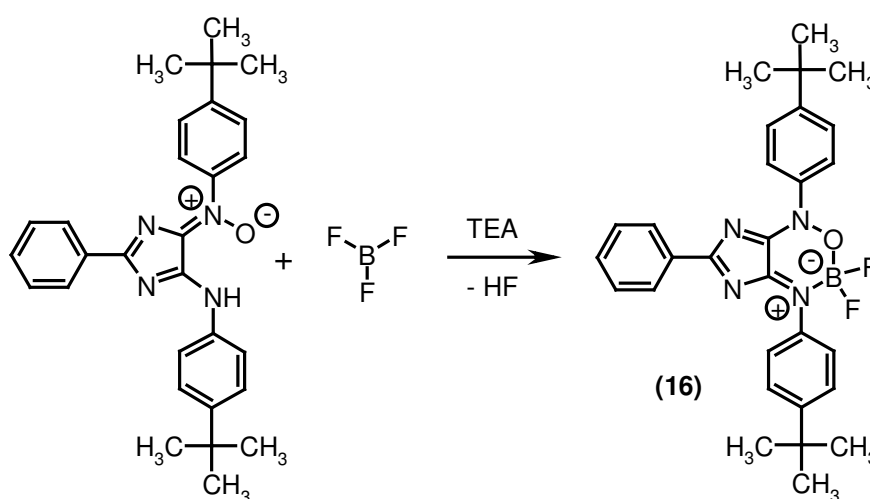


Abb. 33: Synthese des Boracyclus aus dem Nitron eines 4*H*-Imidazols

Man erhält das Imidazo[4,5-d]-[1,3,6,2]-oxadiazaborinan **16** in Form eines bräunlichen Feststoffes. Im ¹H und ¹³C-NMR sind die beiden aromatischen Reste voneinander klar unterscheidbar und im Massenspektrum ist der Molpeak das intensivste Signal. Die Struktur der langwelligsten Banden im UV/Vis (540 nm) ist weniger gut aufgelöst als bei den 1,3,2-Diazaborolidinen. Die Verbindung zeigt auch Fluoreszenz mit einem Maximum bei 590 nm und eine Fluoreszenzquantenausbeute von ca. 36%, zersetzt sich aber bei der Messung.

Bedingt durch die geringe Menge an Ausgangsstoff konnten auch nur sehr geringe Mengen des Produktes erhalten werden, so dass eine elektrochemische Charakterisierung nicht möglich war.

6.2. Raman-Spektroskopie der Boracyclen

Im Rahmen einer Kooperation wurden von Frau DC U. Uhlemann die Raman-Spektren der 1,3,2-Diazaborolidine **15a-d** und des 4*H*-Imidazols **7Xa** gemessen.

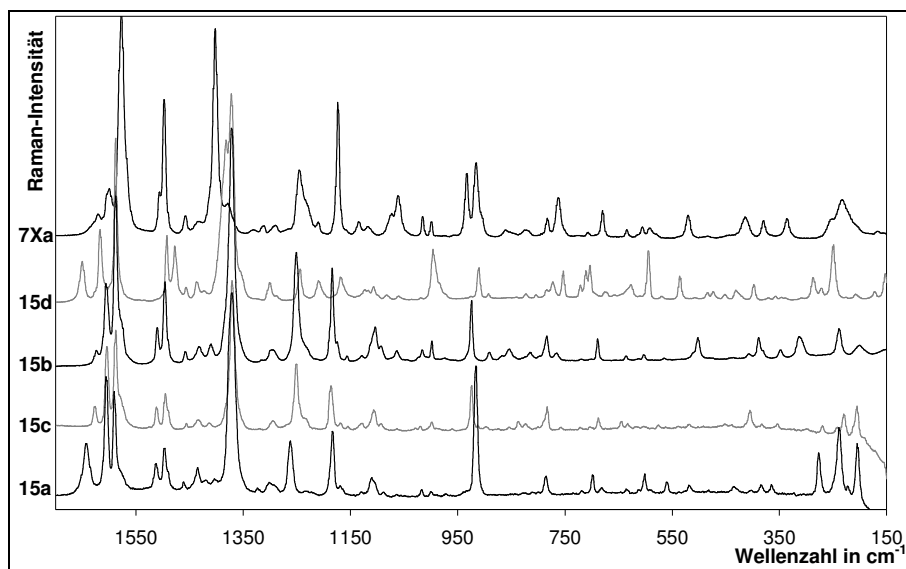


Abb. 34: Raman-Spektren der Verbindungen **7Xa** und **15a-d**

Um die Zuordnung der Raman-Banden zu den Schwingungsmodi zu ermöglichen, wurde für **15a** eine Simulation des Spektrums mit Hilfe von DFT-Rechnungen durchgeführt. Ausgehend von der Kristallstruktur wurde die Geometrie in Gaussian 98^[26] mit B3PW91/6-31+G(d) optimiert. An dieser Struktur wurden die Schwingungswellenzahlen und Raman-Streuintensitäten berechnet. Die Wellenzahlen wurden mit dem Faktor 0,9614 skaliert^[27] (siehe **Tabelle 14**). Um die Spektren zu simulieren wurden die berechneten Linien mit einem 1:1 Gauss-Lorentz-Profil mit fester Linienbreite (10 cm^{-1}) gefaltet. Wie in **Abb. 36** ersichtlich, ergibt sich eine gute Übereinstimmung von gemessenem und experimentellem Spektrum.

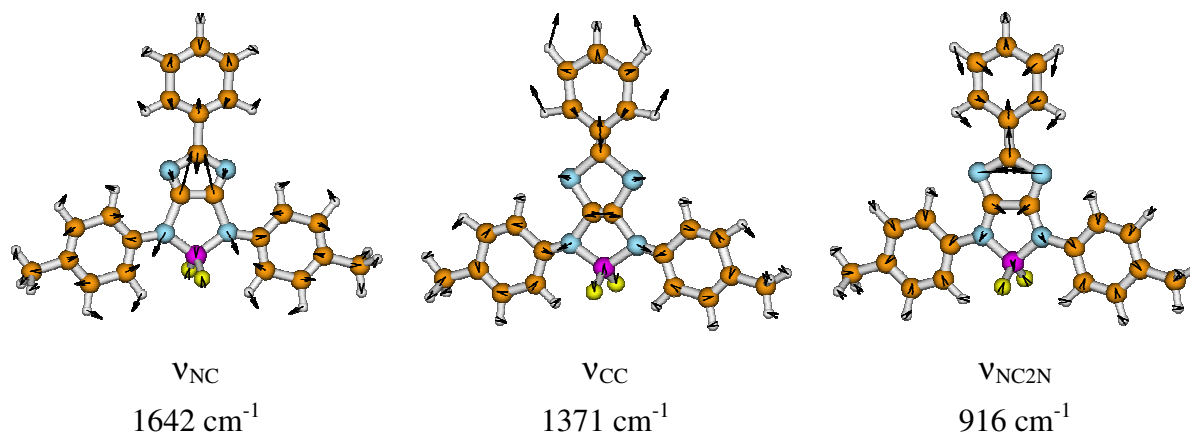
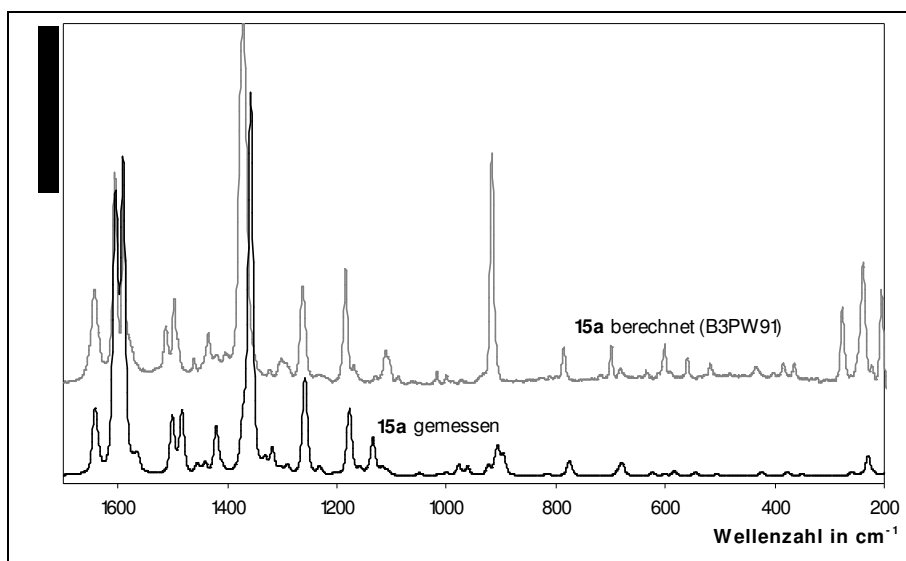


Abb. 35: Raman-aktive Schwingungen des Boracyclus **15a**
(die Länge des Pfeils entspricht der Intensität der Schwingung)

Tabelle 14: Zuordnung der Raman-Banden zu den Molekülschwingungen von **15a**

calc (orig.)	calc (skal.)	mess. (in cm^{-1})	Schwingung
1708	1642	1642 m	ν_{NC} (Boraazapentalen)
1668	1604	1606 s	$\nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}$ (Aromat) (Phenyl/Tolyl)
1654	1591	1591 s	$\nu_{\text{CC}} + \nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{CH}}$
1561	1501	1513 w	δ_{CH} symm. (Tolyl)
1543	1483	1496 m	δ_{CH} symm. (Phenyl)
1412	1357	1371 vs	ν_{CC} (Boraazapentalen) + ν_{CC} (Phenyl)
1309	1258	1262 m	$\nu_{\text{CN}} + \nu_{\text{CC}} + \delta_{\text{CH}}$
1224	1177	1184 m	δ_{CH} (Tolyl)
1180	1135	1110 w	Gerüstschwingung
943	907	916 vs	$\delta_{\text{NC}_2\text{N}}$ (Boraazapentalen)
238	231	239 m	Molekül atmung

Die Cyclisierung des 4*H*-Imidazols **7Xa** zu den 1,3,2-Diazaborolidinen bewirkt eine Verschiebung einzelner Raman-Banden. Wie die Streckschwingungen ν_{NC} bei 1642 cm^{-1} oder der symmetrischen C-C-Streckschwingung des Oxalamidins (1371 cm^{-1}).

**Abb. 36:** Vergleich des gemessenen und berechneten Raman-Spektrums von **15a**

7. Elektrochemische Untersuchungen

Die in den letzten Jahren gefundenen Synthesen erlaubten den Zugang zu einem breiten Spektrum an unterschiedlich substituierten 4*H*-Imidazolen. Eine elektrochemische Charakterisierung dieses Pools an Substanzen sollte eine Einordnung in bestehende Systeme erlauben und eventuell den Zugang zu „maßgeschneiderten“ Redoxsystemen ermöglichen.

Der Redoxcyclus (**Abb. 20**) wurde besonders intensiv durch cyclovoltammetrische Messungen untersucht. Da die redoxaktive Oxalamidin-Untereinheit in vielen in der Arbeitsgruppe bearbeiteten Heterocyclen präsent ist, kam einer Optimierung der Cyclovoltammetrie besondere Bedeutung zu.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ wurde ein elektrochemischer Messplatz der Firma Metrohm zur Verfügung gestellt. Es wurden die für dieses Gerät und die untersuchten Verbindungen am besten geeigneten Elektrodentypen herausgefunden und die Messbedingungen optimiert.

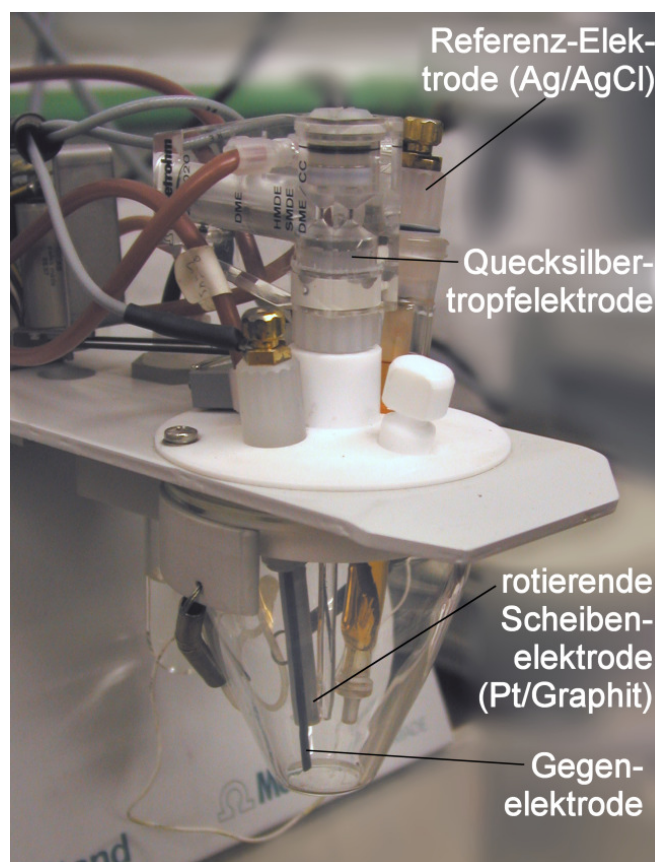


Abb. 37: VA Stand 663

Mit der in **Abb. 37** gezeigten Anordnung kann ohne Umbau der Arbeitselektrode die Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode und Oxidation und Reduktion an einer Platin- oder Graphit-Feststoffelektrode („glassy carbon“) erfolgen. Die Feststoffelektroden können als Rührer oder als „rotierende Scheibenelektrode“ durch einen Elektromotor gedreht werden. Die Gegenelektrode besteht aus Graphit und die Referenzelektrode ist eine Silber/Silberchloridelektrode, deren äußerer Teil mit 0,1 molarer Tetrabutylammoniumchloridlösung in Methylenchlorid gefüllt wurde. Die besten Signal-Rauschverhältnisse wurden mit der Quecksilbertropfelektrode erzielt. Durch die stets neue, aktive Oberfläche und die hohen Elektronenübertragungsgeschwindigkeiten ist sie bei der Reduktion den alternativen Graphit- bzw. Platinelektroden weit überlegen. Bei langen Messungen stellt manchmal das Herabfallen des hängenden Tropfens ein Problem dar. Statt Differenz-Puls-Messungen wurden wegen des hohen Quecksilberverbrauchs und des starken Rauschens Square-Wave-Messungen durchgeführt. Die Frequenzen wurden in den Grenzen des Gerätes bei jeder Messung verdoppelt (8, 16, 32, 64, 128 und 256 Hz). Teilweise konnte nur durch die differentielle Messung das Redoxpotential bestimmt werden, da bei der Reduktion die Signale oft nicht weiter als 0,1 V auseinander lagen bzw. sogar zu Überlagerungen tendierten.

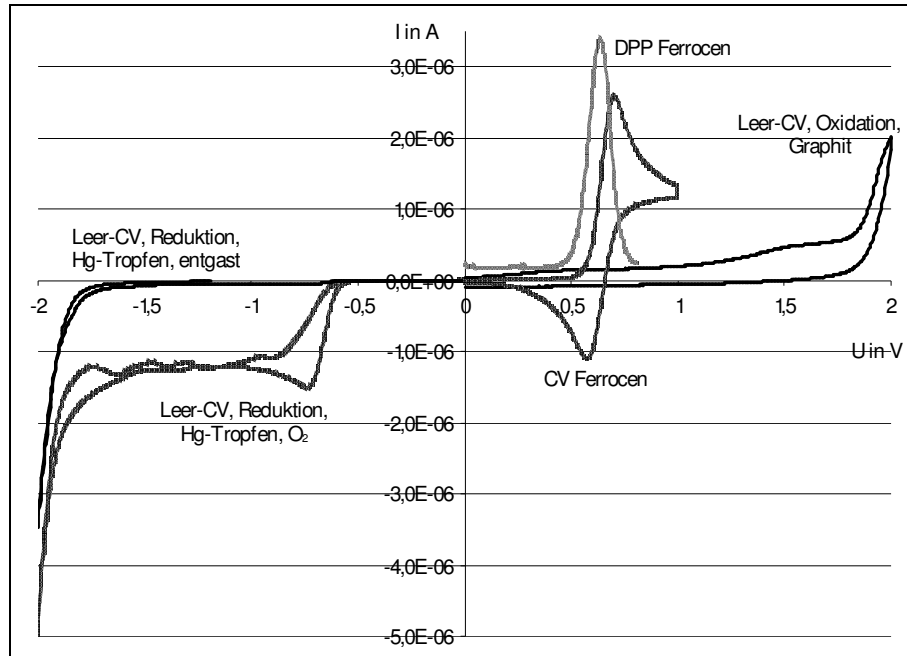


Abb. 38: Cyclovoltammogramm (CV) ($v = 33 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) von Methylenchlorid/[TBA]ClO₄ vs. Ag/AgCl

Auf der Grundlage eigener früherer Messungen an *4H*-Imidazolen war bekannt, dass die Reduktion in Anwesenheit des aciden NH-Protons zu einer Folgereaktion in Form einer Protonenabstraktion führt. Dadurch entsteht ein breites, irreversibles und unspezifisches Signal und zusätzlich werden in vielen Fällen die beiden Elektronenübertragungsschritte schlecht aufgelöst (**Abb. 39**) und sind nicht reversibel. Es wurde also nach einem schwer deprotonierbaren Lösungsmittel mit breitem Potentialbereich gesucht. Die Wahl fiel auf Methylenchlorid. Es löst die zu untersuchenden Verbindungen sehr gut, ist weitgehend inert gegen Oxidation und Reduktion und außerdem getrocknet verfügbar (wasserfrei 99,8%, Aldrich). Zusätzlich ist Methylenchlorid unter den basischen Bedingungen bei der Deprotonierung stabil. Nach einigen Vorversuchen mit Basen wie Kalium-*tert*-butanolat oder DBU fiel schließlich die Wahl auf Lithiumhydrid. Dieses erzeugt keine Signale, scheint die Amid-Ionen etwas zu stabilisieren und wirkt zusätzlich als Trockenmittel bei Anwesenheit von Wasserspuren.

Eine eventuelle systembedingte Verschiebung der Potentiale wurde nach jeder Messung durch Zugabe von Ferrocen und Bestimmung des Potentials in der Lösung ausgeschlossen. Das Potential (Cyclovoltammetrie und Differenz-Puls-Messung) von Ferrocen erscheint unter diesen Bedingungen bei $+0,63 \pm 0,01$ V. Da Quecksilber ab etwa $+0,4$ V oxidiert wird, wurde diese Messung an der Graphitelektrode durchgeführt. Aus diesem Grund werden die Werte immer in Bezug auf die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode angegeben. Wegen der Verwendung der Quecksilbertropfelektrode und des guten Potentialbereichs wurde Lithiumperchlorat als Leitsalz eingesetzt. Mit dieser Anordnung kann man mit Graphit- bzw. Platinelektrode im Bereich von -2 V bis $+2$ V und am Quecksilbertropfen von -2 V bis $+0,4$ V messen.

7.1. *4H*-Imidazole 7X und 7Y

Die Konzentration des Leitsalzes betrug etwa $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, die der Substanz etwa $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Es wurde immer zuerst mit Stickstoff entgast (ca. 15 min), bis kein Signal der Reduktion des Luftsauerstoffes (irreversibles Signal bei etwa $-0,75$ V) mehr zu erkennen war, dann wurde die Substanz zugegeben und im protonierten Zustand gemessen. Danach wurde eine Spatelspitze (ca. 5-10 mg) Lithiumhydrid hinzugefügt, gerührt und entgast. Wenn der Farbumschlag nach violett abgeschlossen ist und die NH-Bande (breit, zwischen 0 V und -1 V) im Cyclovoltammogramm nicht mehr beobachtet werden kann, ist die Deprotonierung abgeschlossen. Die Zeitspanne bis zur Deprotonierung entspricht den Substituenteneffekten

an den aromatischen Resten am 4*H*-Imidazol, sie ist kurz (ca. 5 bis 10 min) für elektronenziehende Gruppen, wie Cyano oder Trifluormethyl. Bei stark elektronenschiebenden Gruppen, wie Dimethylamino oder Methoxy, erreicht man selbst nach drei Stunden keine vollständige Deprotonierung, jedoch überwiegt dann der Anteil des Anions (**Abb. 39**).

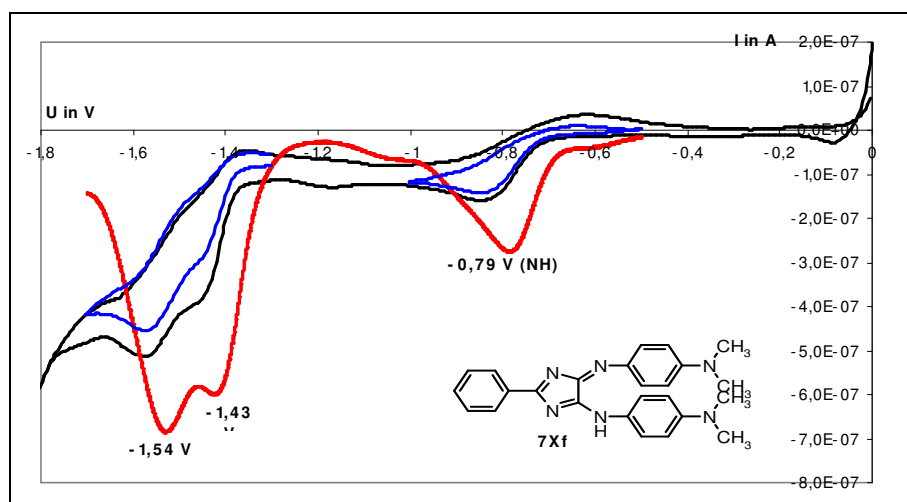


Abb. 39: Cyclovoltammogramm von unvollständig deprotoniertem **7Xh** ($v = 33 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) in Methylenechlorid/[TBA]ClO₄ vs. Ag/AgCl

Die Lösung des Anions wird gemessen, dann wird etwas Ferrocen zugegeben und dessen Oxidationspotential bestimmt. Die gemessenen Substanzen aus den Reihen **7X** und **7Y** wurden selbst synthetisiert oder waren als Rückstellproben in unserer Arbeitsgruppe vorhanden.

Für die *para*-Substituenten **X** an den aromatischen Resten in 4 und 5 Position des 4*H*-Imidazols **7X** ergeben sich folgende Werte:

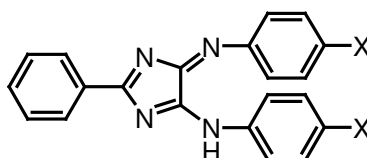


Abb. 40: 4*H*-Imidazole vom Typ **7X**

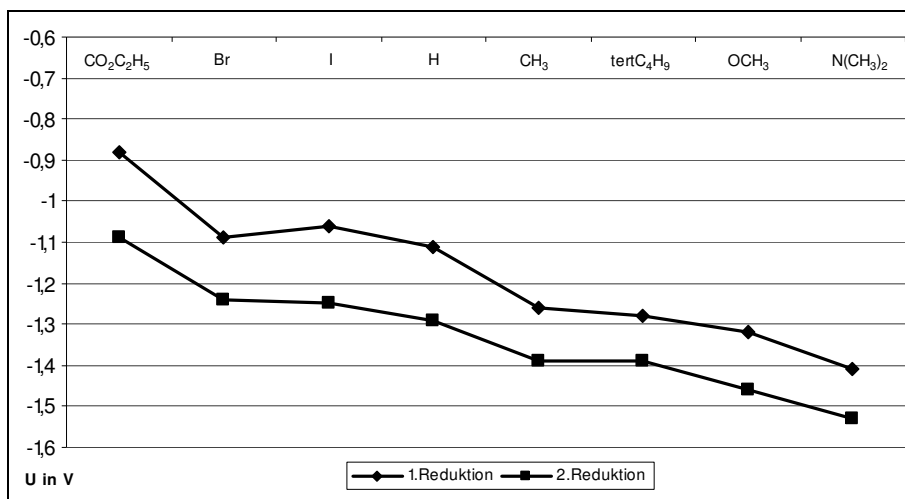


Abb. 41: Graphische Darstellung der Reduktionspotentiale in Abhängigkeit von den Substituenten **X**

Tabelle 15: Redoxpotentiale der 4*H*-Imidazole **7X**

Nr.	Substituent X	1. Red. in V	2. Red. in V	σ_p Hammett
7Xd	CO ₂ C ₂ H ₅	-0,88	-1,09	0,45
7Xc	Br	-1,09	-1,24	0,23
	I	-1,06	-1,25	0,18
	H	-1,11	-1,29	0
7Xa	CH ₃	-1,26	-1,39	-0,17
7Xb	tertC ₄ H ₉	-1,28	-1,39	-0,2
	OCH ₃	-1,32	-1,46	-0,27
7Xh	N(CH ₃) ₂	-1,41	-1,53	-0,83

Durch Variation der Reste **Y** in *para*-Position am Phenylrest in 2-Position am 4*H*-Imidazol **7Y** (X = CH₃) erhält man folgende Werte:

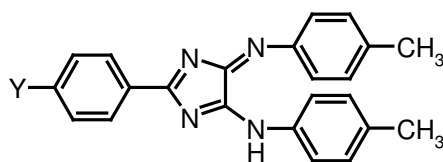


Abb. 42: 4*H*-Imidazole vom Typ **7Y**

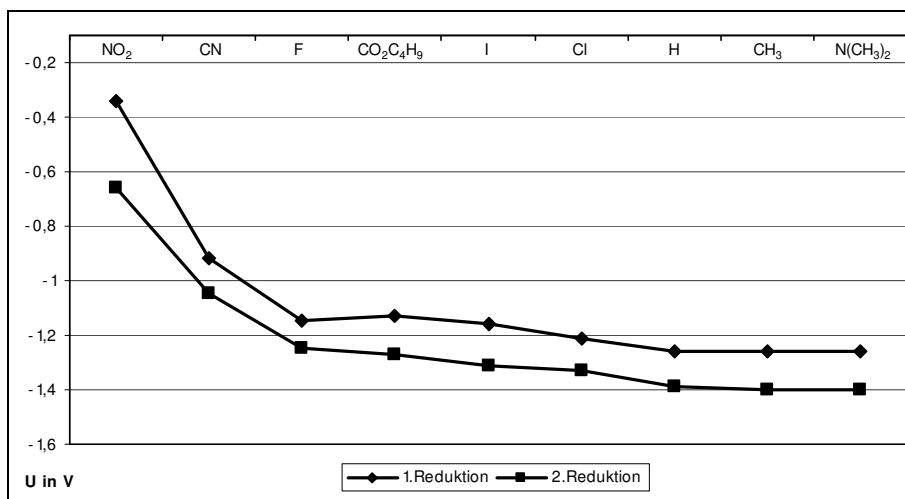


Abb. 43: Graphische Darstellung der Reduktionspotentiale in Abhängigkeit von den Substituenten **Y**

Tabelle 16: Redoxpotentiale der 4*H*-Imidazole **7Y**

Nr.	Substituent Y	1. Red. in V	2. Red. in V	σ_p Hammett
	NO ₂	-0,34	-0,66	0,78
7Ye	CN	-0,92	-1,05	0,66
7Ya	F	-1,15	-1,25	0,06
	CO ₂ C ₄ H ₉	-1,13	-1,27	0,45
7Yd	I	-1,16	-1,31	0,18
7Yb	Cl	-1,21	-1,33	0,23
7Xa	H	-1,26	-1,39	0
	CH ₃	-1,26	-1,40	-0,17
	N(CH ₃) ₂	-1,26	-1,40	-0,83

Die ermittelten Reduktionspotentiale zeigen ein Verhalten, wie man es vom elektronischen Einfluss der Substituenten erwarten kann. Elektronenziehende Reste stabilisieren die negativen Ladungen, wodurch die Absolutwerte der Potentiale kleiner werden. Bei elektronenliefernden Resten ist der Effekt invers. Der Abstand zwischen den beiden einzelnen Elektronenübertragungsschritten ist mit einem Mittelwert von 0,15 V relativ konstant. Die Semichinonbildungskonstante – ein Wert für die thermodynamische Stabilität der

Radikale – liegt etwa zwischen 100 und 4000. Sie wird nach Michaelis^[28] durch $K_{SEM} = 10^{((E2-E1)/0,059 \text{ V})}$ berechnet. Diese Werte sind sehr gering, verglichen mit typischen Akzeptoren in „organischen Metallen“, wie z.B. Tetracyanochinodimethanen (TCNQ) oder N,N'-Dicyanochinodiimin (DCNQI)^[29]. Deren Semichinonbildungskonstanten liegen zwischen 10^7 und 10^{11} . Interessant ist, dass die Substituenten **X** einen stärkeren Einfluss ausüben, dabei beträgt die Differenz zwischen Carboethoxy und Dimethylaminoresten 0,53 bzw. 0,44 V für die beiden Reduktionen. Bei den Substituenten **Y** differieren die Carboethoxy von den Dimethylaminoresten nur um jeweils 0,13 V. Die Substituenten **Y** sind eine Bindungslänge weiter vom redoxaktiven Zentrum des Oxalamidins entfernt als die Substituenten **X**. Außerdem scheint nur ein Akzeptor **Y** einen starken Einfluss auf die Lage der Redoxpotentiale zu haben. Bei den verschiedenen Donoren verändert sich die Potentiallage nur wenig.

Generell ist der Einfluß der Reste X stärker ausgeprägt und lässt sich zum Abschätzen neuer Substituenteneffekte sogar mit den σ_p -Hammett-Konstanten korrelieren^[30]. Ursprünglich dienten sie dazu die Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydrolyse substituierter Benzoesäuren abzuschätzen. Heute werden diese benutzt, um die Reaktivitäten von Aromaten bei verschiedenen Reaktionen vorherzusagen.

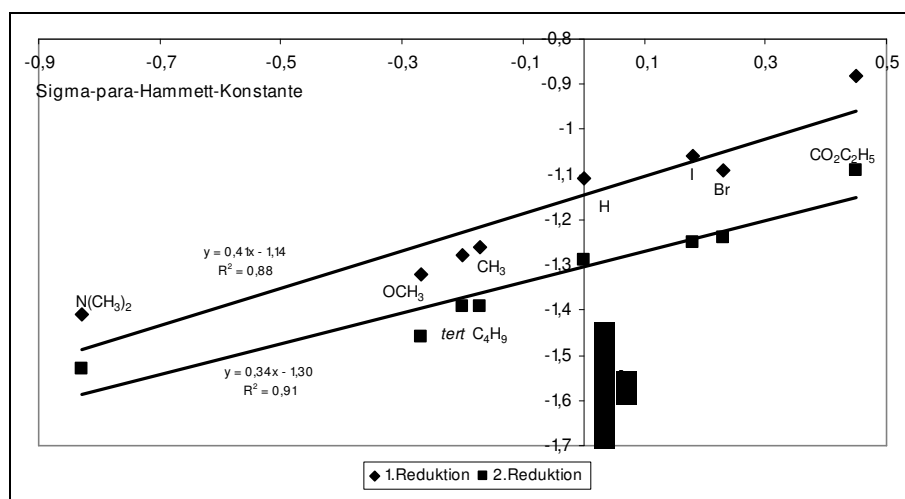


Abb. 44: Korrelation der Redoxpotentiale der 4*H*-Imidazole (Substituent X) mit den σ_p -Hammett-Konstanten

Die Korrelation der σ_p -Hammett-Konstanten mit den gemessenen Redoxpotentialen liefert für die erste Reduktion als Funktion $y = 0,41 \cdot x - 1,14$ mit $R^2 = 0,88$ und für die zweite $y = 0,34 \cdot x - 1,30$ mit $R^2 = 0,91$. Diese Gleichungen sind nicht als analytische Funktionen zu deuten, sondern sollen eine Hilfe zur Abschätzung von Substituenteneffekten auf das

Redoxverhalten der 4*H*-Imidazole bieten. Bei den Substituenten Y am 2-Phenylring ist die Korrelation deutlich schlechter (erste Reduktion: $y = 0,19 \cdot x - 1,18$ mit $R^2 = 0,56$; zweite Reduktion: $y = 0,19 \cdot x - 1,31$ mit $R^2 = 0,56$). Das kann wie oben beschrieben am größeren Abstand zum Redoxzentrum u.a.m. liegen. Wegen der flacheren Kurve ist auch der Anstieg der linearen Funktion geringer, die Reste Y haben einen geringeren Einfluss auf die Lage des Redoxpotentials des gesamten 4*H*-Imidazols.

7.2. 1,3,2-Diazaborolidine 15

Die elektrochemischen Messungen wurden unter den für die 4*H*-Imidazole optimierten Bedingungen aufgenommen. Cyclovoltammetrische Messungen, untermauert durch Square-Wave-Techniken, zeigen zwei deutlich separierte Signale bei der Reduktion. Die Abwesenheit der Protonen bedingt gut aufgelöste reversible Ein-Elektronen-Reduktionen. Außerdem ist der Abstand zwischen den Signalen viel größer als in den 4*H*-Imidazolen. Das spricht für eine stärkere Stabilisierung des zwischenzeitlich gebildeten Radikalanions gegenüber der weiteren Reduktion.

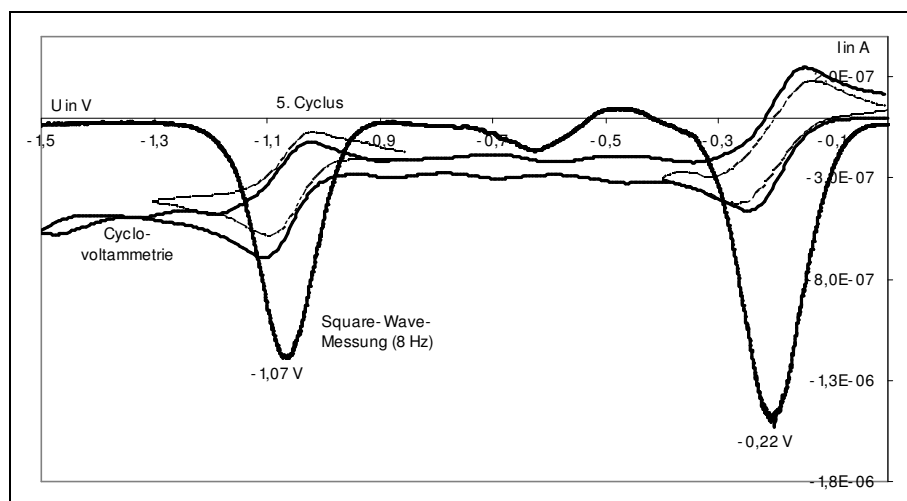


Abb. 45: Cyclovoltammogramm von **15a** in Methylenchlorid/[TBA]ClO₄ vs. Ag/AgCl

Bei den 1,3,2-Diazaborolidinen lässt sich die Potentiallage viel stärker beeinflussen, da noch der zusätzliche Tuning-Faktor in Gestalt des Restes am Bor besteht. Tauscht man beispielsweise nur das Fluor in **15a** gegen Ethyl in **15c**, verschiebt sich das erste Reduktionspotential um 0,72 V! Dies bedeutet einen größeren Potentialshift als innerhalb der Reihe der 4*H*-Imidazole **7X** von Carboethoxy zu Dimethylamino. In den neuartigen Verbindungen des Typs **15** kann die Potentiallage durch die Reste am Bor stark beeinflusst

werden, wogegen das „Feintuning“ durch die Substituenten an den Arylresten des 4*H*-Imidazols realisierbar ist.

Während die Fluoreszenz der Boracyclen **15** die Verwandtschaft mit den Difluorboradiaza-s-indacenen (“BODIPY[®]”)^[31] unterstreicht, zeigen die elektrochemischen Daten Ähnlichkeit zu den mit Bor überbrückten Violenen.

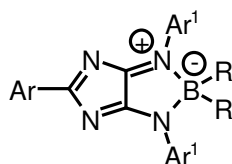


Tabelle 17: Redoxpotentiale einiger 1,3,2-Diazaborolidine **15**

Nr.	Ar	Ar ¹	R	Potential (E ₁ ,E ₂)	Differenz	K _{SEM}
15a	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	-0.21V/-1.07V	0.86V	3.8·10 ¹⁴
15b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-0.50V/-1.28V	0.78V	1.7·10 ¹³
15c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	-0.64V/-1.39V	0.75V	5.2·10 ¹²
15d	C ₆ H ₅	3,5-CF ₃ -C ₆ H ₃	F	+0.22V/-0.61V	0.83V	1.2·10 ¹⁴
15e	4-F-C ₆ H ₄	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	F	-0.18V/-1.08V	0.90V	1.8·10 ¹⁵

Dieser von uns beobachtete Effekt steht im Einklang mit den Literaturdaten: Beispielsweise ist die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} im verdrillten N,N'-Dimethyl-2,2'-bipyridylum mit einem Wert von 10² viel niedriger als im Ethylen-verbrückten N,N'-2,2'-Bipyridylum (K_{SEM} = 10⁸)^[32]. Die noch rigideren N,N'-2,2'-Bipyridylboronium-Kationen weisen sogar K_{SEM} Konstanten bis zu 10¹² auf^[33]. Die Semichinonbildungskonstanten der 1,3,2-Diazaborolidine **15** liegen sogar über denen der Tetracyanochinodimethane (TCNQ) oder N,N'-Dicyanochinodiimine (DCNQI)^[29] (zwischen 10⁷ und 10¹¹).

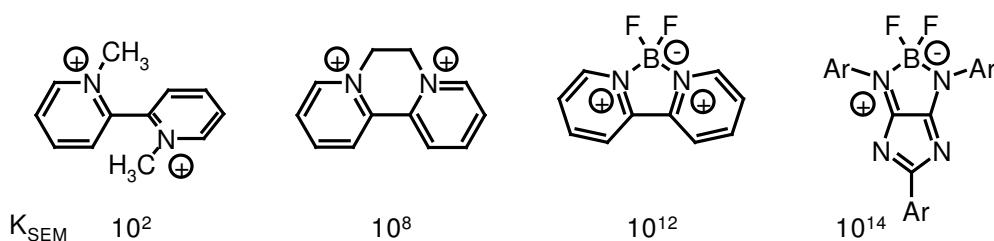


Abb. 46: Reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme mit Semichinonbildungskonstanten

Eine Übertragung des elektrochemischen Verhaltens auf den präparativen Sektor scheiterte allerdings bislang. So führt die Reduktion der Boracyclen mit metallischem Lithium im Ultraschallbad zur Abspaltung der Lewis-Säure-Substruktur unter Rückbildung des Monoanions **11**. Die Isolierung von Intermediaten eines Einzelelektronentransfers erscheint vielversprechend, doch bedeutet eine hohe Semichinonbildungskonstante nur, dass das gebildete Radikal eine hohe thermodynamische Stabilität gegenüber der nächsten Reduktionsstufe und damit gegenüber der Bildung einer reduzierten Form mit gepaarten Elektronen aufweist. Möglicherweise sind die neuartigen Boracyclen **15** auch als Ein-Elektronen-Transfer-Reagenzien einsetzbar.

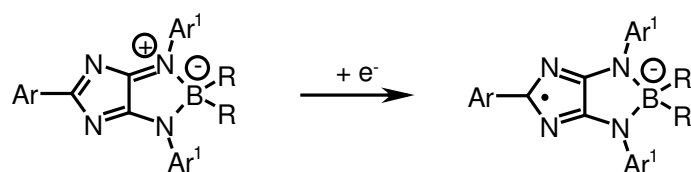


Abb. 47: Ein-Elektronen-Transfer auf die Boracyclen **15**

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Redoxverhalten der 4*H*-Imidazole des Typs **1** mit elektrochemischen Methoden untersucht. Die Untersuchung mittels Cyclovoltammetrie, Square-Wave- und Differenz-Puls-Methoden wurde für diese Verbindungen optimiert. Zusätzlich wurden zwei Reihen von Verbindungen **7X** und **7Y** hergestellt. Mit Hilfe dieser und schon früher in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. Beckert hergestellter 4*H*-Imidazole konnte gezeigt werden, dass sich der Effekt der Substituenten auf das Redoxpotential mit Hilfe der Hammett-Konstanten abschätzen lässt. Der Einfluss der Reste an den Aromaten in 2-Position und an 4/5-Position ist unterschiedlich stark. 4*H*-Imidazole des Typs **1** lassen sich demzufolge angepasst an ein gewünschtes Redoxpotential herstellen. Die Semichinonbildungskonstante K_{SEM} wird von den Substituenten kaum verändert.

Das Verständnis des Redoxcyclus (**Abb. 20**) bei der Reduktion der 4*H*-Imidazole **1** mit metallischem Lithium wurde erweitert, obwohl keine grundlegend neuen Zwischenprodukte isoliert werden konnten. Eine eindeutige Detektion des bei der Reoxidation freigesetzten Wasserstoffperoxids war möglich, die Quantifizierung gelang jedoch nicht.

Zur Umaminierung der 4*H*-Imidazole des Typs **1** mit gasförmigen Ammoniak wurde ein verbesserter Syntheseweg gefunden, der leichteren Zugang zu der bis jetzt noch wenig untersuchten Gruppe der 4*H*-Imidazole **9** mit freier Aminogruppe in 5-Position bietet.

Zusätzlich konnte auch ein 4*H*-Imidazol mit 2-Pyridylrest in 2-Position **8** synthetisiert werden, das ein viel versprechender Ligand für Komplexe darstellt, an denen Elektronentransferprozesse untersucht werden können.

Kreuzkupplungsreaktionen sollten an den 4*H*-Imidazolen **1** durchgeführt werden. Die *Heck*-Reaktion führte zu keinem Produkt, bei der *Sonogashira*-Reaktion konnten nur Spuren der gewünschten Produkte nachgewiesen werden.

Die Boracyclen der 4*H*-Imidazole, die 1,3,2-Diazaborolidine **15** stellen eine neue Verbindungsklasse dar. Über sehr einfache Reaktionen sind die Boracyclen mit unterschiedlichen Resten sowohl am Boratom als auch an den verschiedenen Aromaten zugänglich. Eine Reihe von Verbindungen konnte dargestellt und umfassend charakterisiert werden, sie zeigen vielfältige interessante Eigenschaften. Die Verbindungen sind mesoionisch, aber recht unpolar. Obwohl die Farbe der Verbindung je nach Intensität der zwei Absorptionsmaxima

von rot über grün bis blau variiert, fluoreszieren alle synthetisierten Verbindungen im Roten. Zusätzlich weisen die Boracyclen **15** noch das Zwei-Elektronen-Redoxsystem auf. Außerdem konnte aus dem Nitron eines 4*H*-Imidazols Imidazo[4,5-d]-[1,3,6,2]-oxadiazaborinan **16** hergestellt werden. Dieses verhält sich ähnlich den analogen Imidazo[4,5-d]-[1,3,2]-diazaborolidinen **15**.

Cyclovoltammetrische und Square-Wave-Messungen an den 1,3,2-Diazaborolidinen **15** zeigen zwei sehr gut aufgelöste und weit separierte Potentiale von Ein-Elektronen-Reduktionen. Die daraus berechenbare Semichinonbildungskonstante K_{SEM} deutet auf eine sehr hohe Stabilität des Radikals gegenüber dem nächsten Reduktionsschritt hin. Sie liegt sogar deutlich höher als in den Tetracyanochinodimethanen (TCNQ) oder N,N'-Dicyanochinodiimininen (DCNQI), die Verwendung als Akzeptor in „organischen Metallen“ finden. Zudem kann man die Reduktionspotentiale über die Reste am Bor stark beeinflussen. Eine feinere Einstellmöglichkeit ist über die Reste an den Aromaten außerhalb des Heterocyclus gegeben.

9. Experimenteller Teil

Alle Reagenzien waren von kommerzieller Qualität (Aldrich, Fluka, Merck) und wurden wie erhalten eingesetzt oder mit Standardtechniken gereinigt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Glasplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ von Merck verfolgt, Säulenchromatographische Trennungen auf Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, 0,040-0,060 mm) durchgeführt. Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT SAQ 710 Massenspektrometer, Elementaranalysen an einem LECO CHNS 932 gemessen, UV/Vis Spektren auf einem Perkin-Elmer Lambda 19 Spektrometer, die ¹H, ¹¹B und ¹³C-NMR Spektren auf Bruker DRX 400 (400 MHz) und Bruker AC 250 (250 MHz) Spektrometern aufgenommen. Die Verschiebungen sind relativ zum Signal des Lösungsmittels. Schmelzpunkte wurden mit einem Galen III (Boetius System) von Cambridge Instruments gemessen und sind unkorrigiert. Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten an einem VA Stand 663 (Metrohm) mit Autolab PGSTAT20 unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode in Dichlormethan (wasserfrei, 99,8%, Aldrich) mit Tetrabutylammoniumperchlorat gegen eine Silber/Silberchlorid-Elektrode. Bei *in-situ* Messung von Ferrocen mit einer Platinelektrode erscheint dessen Oxidationspotential bei +0,63 V.

Die Raman-Spektren wurden auf einem LabRam HR Spektrometer aufgenommen. Als Anregungswellenlänge dienten die cw-Strahlung bei 532 nm eines frequenzverdoppelten Nd:YAG Lasers, 633 nm von einem HeNe Laser und 830 nm einer Laser-Diode. Das Laserlicht wurde durch ein Mikroskop (100x Objektiv) auf die Probe fokussiert, die Messung des Raman-Signals mit einer CCD Camera (1024x512 Pixel) durchgeführt.

In eckigen Klammern steht die laufende Nummer unter der die Substanz im Labortagebuch zu finden ist.

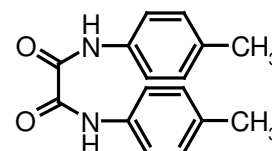
9.1. Darstellung der Oxalsäure-bis-amidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxalsäurediamide

1 mol des Anilins wird mit 1 mol Triethylamin in 1 L Toluol gelöst und unter starkem Rühren langsam mit 0,5 mol Oxalylchlorid versetzt. Nach ca. drei Stunden Rühren saugt man die Emulsion ab, wäscht den Feststoff gut mit Methanol und trocknet bis zur Gewichtskonstanz. Von den Oxalsäurederivaten (Amide, Imidoylchloride und Amidine) bestimmt man meist nur die Identität, dann setzt man sie weiter um.

N,N'-Bis-(4-tolyl)-oxalsäurediamid

Ausbeute: 75.4 g (86 %; 0.33 mol Ansatz); weißes Pulver; **Smp:** 273°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.23 (s, 1H, NH), 7.49 (d, 2H), 7.13 (d, 2H), 2.29 (s, 3H)

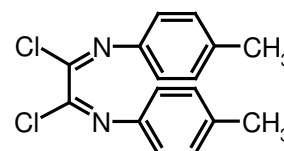


Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxalsäure-bis-imidoylchloride

0,5 mol des Oxalsäurediamids wird in 500 mL Toluol suspendiert und mit 1 mol Phosphorpentachlorid zum kräftigen Sieden erhitzt. Nach Aufklaren der gelben Lösung destilliert man das Toluol gemischt mit Phosphoroxychlorid ab und kristallisiert das Oxalsäure-bis-imidoylchlorid aus Heptan um. Überschüssiges Amid und Phosphor-pentachlorid entfernt man durch Filtration der heißen Umkristallisationslösung.

N,N'-Bis-(4-tolyl)-oxalsäure-diimidoylchlorid (4a)

Ausbeute: 45.7 g (53%, 0.28 mol Ansatz); gelbe nadelige Kristalle; **Smp:** 107°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 2.10 (s, 3H);



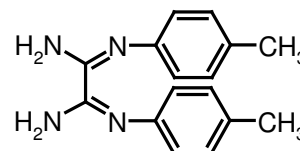
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxalsäure-bis-amidine

30 mmol des Imidoylchlorids werden in 100 mL destilliertem Tetrahydrofuran im Autoklaven mit 5 bar Ammoniak begast. Es bildet sich schnell ein Niederschlag aus Ammoniumchlorid. Nach Verschwinden der gelben Färbung der Suspension lässt man den überschüssigen

Ammoniak verdampfen, filtriert die Lösung heiß und wäscht den Rückstand mehrmals mit heißem Tetrahydrofuran. Die vereinigten Filtrate werden etwas eingengt und man lässt das Amidin auskristallisieren.

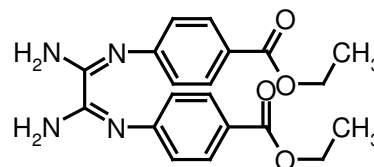
N,N'-Bis(4-tolyl)-oxalamidin (5a) [TG161]

Ausbeute: 7.5 g (86%, 33 mmol Ansatz); weiße glänzende Plättchen; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.18 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 2.10 (s, 3H);



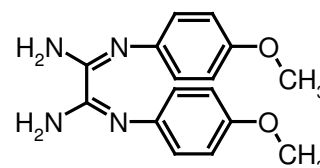
N,N'-Bis-[4-(ethoxycarbonyl)-phenyl]-oxalamidin (5b) [TG215]

Ausbeute: 5.64 g (89%, 16.6 mmol Ansatz); leicht gelbliche Plättchen; **MS:** m/z (%) = 382 (100, M⁺), 353 (20), 337 (25), 309 (20), 292 (15); **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): 8.13 (d, 4H), 8.02 (d, 4H), 4.43 (q, 4H), 1.44 (t, 6H);



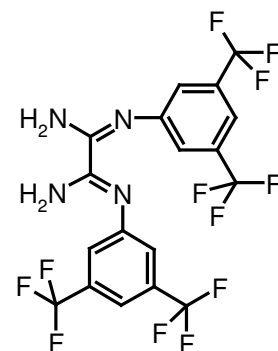
N,N'-Bis-4-methoxyphenyl-oxalamidin (5c) [TG216]

Ausbeute: 5.64 g (89%, 16.6 mmol Ansatz); leicht gelbliche plättchenförmige Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (d, 4H), 7.01 (d, 4H), 3.89 (s, 6H)



N,N'-Bis-3,5-di-(trifluormethyl)-phenyl-oxalamidin (5d) [TG307]

Ausbeute: 1.74 g (19%, 18.2 mmol Ansatz); gelbliche plättchenförmige Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.65 (s, 2H), 7.46 (s, 4H), 5.74 (breit, NH); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.94, 149.33, 133.90, 133.37, 132.84, 132.31, 125.35, 121.78, 121.01, 117.43



9.2. Darstellung der 4*H*-Imidazole 7X

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4*H*-Imidazole 7X aus Imidoylchlorid und Benzamidinhydrochlorid

In 30 mL Tetrahydrofuran wird je 1 mmol des Imidoylchlorids und des Benzamidinhydrochlorids mit 3 mmol Triethylamin suspendiert und zum Sieden erhitzt. Den Reaktionsfortschritt verfolgt man mit Dünnschichtchromatographie und kann die Reaktion nach einigen Stunden abbrechen. Das Reaktionsgemisch versetzt man mit 100 mL Toluol, die organische Phase wäscht man mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat und engt sie ein. Durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Toluol/Essigester 9:1 wird das Produkt isoliert. Bei großen Ansätzen bietet sich die Reinigung durch Umkristallisation aus Acetonitril an.

2-Phenyl-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazol (7Xa) [TG339/TG341]

Ausbeute: 12.1 g (80%, 43 mmol Ansatz); dunkel

orangerote, metallisch grün schimmernde Kristalle; **Smp:**

198-200°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 8.42

(d, 2H), 7.88 (d, 4H), 7.49 (t, 1H), 7.39 (t, 2H), 7.12 (d,

4H), 2.25 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 188.29 q, 164.84 q, 140.84 q,

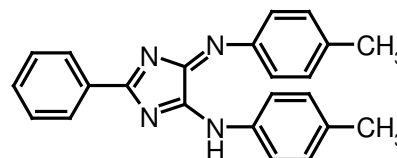
136.22, 132.94 q, 130.47, 129.57, 128.59, 124.23, 120.21 q, 20.63; **MS:** m/z (%) = 352 (100,

M⁺), 337 (75, M-CH₃), 234 (20), 132 (35), 117 (60); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 627 nm

(3.33), 576 nm (3.29), 489 nm (4.21), 408 nm (4.02), 387 nm (4.02), 343 nm (4.17), 267 nm

(4.19); **EA:** C₂₃H₂₀N₄ (352.44 g/mol): ber. C 78.38, H 5.72, N 15.90; gemessen: C 77.49, H

5.70, N 16.04; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.26, - 1.39



2-Phenyl-5-(4-*tert*-butylphenyl)-amino-4-(4-*tert*-butylphenyl)-imino-4*H*-imidazol (7Xb) [TG228]

Ausbeute: 2.541 g (58%; 10 mmol Ansatz); hellrote,

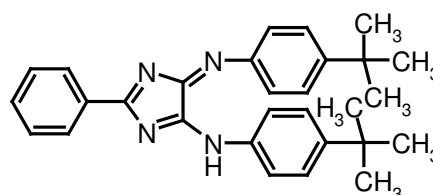
nadelige Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 8.57 (d, 2H), 7.93 (d, 4H), 7.60 (t, 1H), 7.51

(t, 2H), 7.48 (d, 4H), 1.35 (s, 18H); **¹³C-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 188.57 q, 163.68 q, 149.83 q, 139.50 q, 133.50, 132.10,

130.49, 128.42, 126.08, 123.38 q, 34.67 q, 31.30; **MS:** m/z (%) = 437 (100, M+1), 381 (30),



379 (80), 203 (10), 159 (15), 144 (10); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 490 nm (4.27), 336 nm (4.21), 263 nm (4.23); **EA** C₂₉H₃₂N₄ (436.61 g/mol); **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.28, - 1.39

2-Phenyl-5-(4-bromphenyl)-amino-4-(4-bromphenyl)-imino-4*H*-imidazol (7Xc) [TG356]

Ausbeute: 3.134 g (65%; 10 mmol Ansatz); rotes Pulver;

Smp: 223-226°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =

8,57 (d, 2H), 7,89 (d, 4H), 7,68 (t, 1H), 7,61 (d, 4H), 7,56 (t,

2H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 189.17 q,

163.97 q, 142 q, 134.21 q, 132.31, 131.55, 130.74, 128.65, 125.25 q, 120.21 q; **MS:** m/z

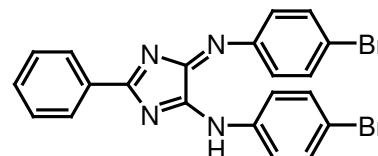
(%) = 482 (40, M⁺), 403 (45, M-; ⁷⁹Br), 401 (50, M-⁸¹Br), 300 (20), 298 (25), 218 (45), 216

(40), 198 (30) 196 (25), 183 (60), 181 (60), 157 (35), 155 (35), 102 (100); **UV/Vis** (CHCl₃):

λ_{\max} (lg ϵ) = 487 nm (4.24), 341 nm (4.25), 264 nm (4.25); **EA** C₂₁H₁₄Br₂N₄ (482.18 g/mol):

ber. C 52.31, H 2.93, N 11.62, Br 33.14; gemessen: C 52.79, H 3.24, N 11.55, Br 33.89; **CV**

(vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.09, - 1.24



2-Phenyl-5-(3,5-di-trifluormethyl-phenyl)-4-(3,5-di-trifluormethyl-phenyl)-4*H*-imidazol (7Xe) [TG311]

Ausbeute: 3.067 g (21%; 25 mmol Ansatz); orange voluminöse

Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.42 (breit,

1H; NH), 8.53 (d, 2H), 8.48 (s, 3H), 8.16 (s, 1H), 7.77 (s, 1H),

7.72 (d, 1H), 7.58 (t, 2H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 190.46 q, 165.16 (breit), 157.13 q, 145 q, 137.31,

135.26, 132.98 (5 Signale), 131.26, 130.68, 128.92, 127.10,

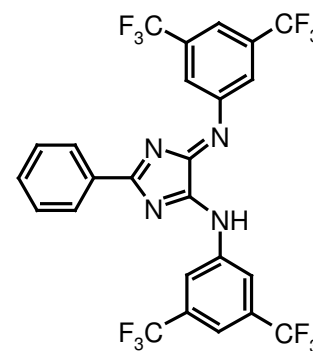
124.38, 123.50 (breit), 121.68, 121.42, 119.71, 119.22

(Kopplung ¹³C mit ¹⁹F); **MS** (DCI mit Wasser): m/z (%) = 597 (35, M+H), 577 (5, M-HF),

513 (100), 493 (53, 513-HF), 368 (12), 343 (15), 257 (45), 256 (45), 236 (72), 229 (90, 3,5-

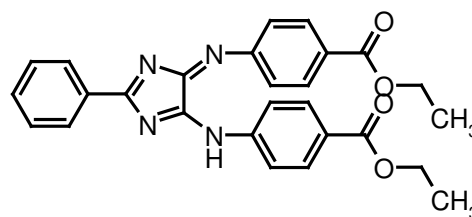
bis-CF₃-Anilin), 213 (58, 1,3-bis-CF₃-Benzol), 168 (25); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max}

(lg ϵ) = 458 nm (3.93), 351 nm (4.19), 259 nm (4.21); **EA** C₂₅H₁₂F₁₂N₄ (586.38 g/mol);



2-Phenyl-5-(4-ethoxycarbony-phenyl)-4-(4-ethoxycarbony-phenyl)-4*H*-imidazol (7Xd)

Ausbeute: 0.508 g (54%, 2 mmol Ansatz); orange-rote nadelige Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.58 (d, 2H), 8.17 (d, 4H), 7.99 (d, 4H), 7.68 (t, 1H), 7.57 (t, 2H), 4.43 (q, 4H), 1.44 (t, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

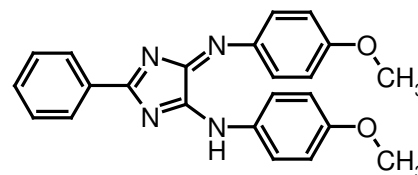


δ (ppm) = 188.26 (q), 164.35, 162.88, (q), 143.73, 132.80, 129.65, 129.25, 129.04, 127.00, 126.39, 121.35, 59.37, 12.67; **EA:** C₂₇H₂₃N₄O₄ (470.50 g/mol); **CV** (vs. Ag/AgCl): *U* (V) = -0.88, -1.09

2-Phenyl-5-(*p*-methoxyphenyl)-amino-4-(*p*-methoxyphenyl)-imino-4*H*-imidazol (7Xf)

[TG434]

Ausbeute: 0.104 g (27%; 1 mmol Ansatz); braunrotes Pulver; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.55 (d, 2H), 7.99 (d, 4H), 7.55 (t, 1H), 7.52 (d, 2H), 6.96 (d, 4H), 6.36 (breit, NH), 3.84 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz,



CDCl₃): δ (ppm) = 187.65 q, 162.72 q, 158.35, 135.41, 133.27, 132.25, 130.28, 128.41, 125.46, 114.43, 55.47; **MS:** *m/z* (%) = 384 (90, M⁺), 369 (10, M-CH₃), 353 (35, M-OCH₃), 300 (100), 280 (20), 250 (15), 148 (40), 133 (80); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 505 nm (4.33), 421 nm (4.13), 346 nm (4.08), 278 nm (4.31); C₂₃H₂₀N₄O₂ (384.44 g/mol)

Arbeitsvorschrift zur Darstellung des 2-(2-Pyridyl)-5-*p*-tolylamino-4-*p*-tolylimino-4*H*-imidazols 8

1 mmol des 2-Amidinopyridinium-hydrochlorid (Monohydrat) werden mit 1 mmol N¹,N²-Ditolyl-oxalsäure-diimidoyl-dichlorid in 10 mL THF suspendiert und mit 3 mmol Triethylamin 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung verfärbt sich tiefrot und der Reaktionsfortschritt wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Das Reaktionsgemisch nimmt man mit Chloroform auf, wäscht dreimal mit Wasser, engt ein und lässt auskristallisieren. Das erhaltene Rohprodukt (ca. 60%) wird nochmals aus Chloroform mit etwas Hexan umkristallisiert.

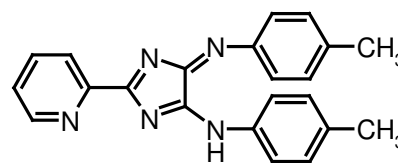
2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (8) [TG401]**Ausbeute:** 2.095 g (42%; 14 mmol Ansatz); dunkelroteKristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.32

(breit, 1H, NH), 8.94 (d, 1H), 8.66 (d, 1H), 8.63 (d, 0,5H),

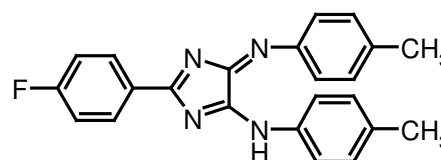
8.44 (d, 0,5H), 7.93 (d, 4H), 7.79 (d, 1H), 7.57 (d, 0,5H),

7.50 (dd, 1H), 7.27 (d, 4H), 7.15 (t, 0,5H), 2.41 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 187.53 q, 163.31 q, 157.44 q, 150.69, 139.26, 137.19, 136.61, 130.13, 129.21,126.51, 126.26, 123.96, 121.34, 119.77, 21.30, 21.00 (Konformere); **MS** (DEI): *m/z*(%) = 354 (40, M+1), 353 (100, M⁺), 352 (95, M-1), 338 (100, M-CH₃), 268 (25), 132 (35),107 (45), 91 (50), 78 (25); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 496 nm (4.23), 265 nm (4.32); **EA**C₂₂H₁₉N₅ (353.43 g/mol): ber. C 74.77, H 5.42, N 19.82; gemessen: C 74.43, H 5.55, N

19.72;

**9.3. Darstellung der 4*H*-Imidazole 7Y****Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4*H*-Imidazole aus Säurechlorid und Oxalsäure-bis-amidin**

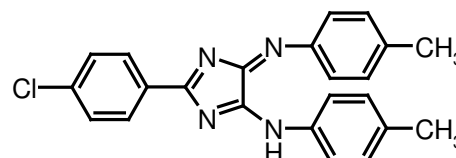
2 mmol des Säurechlorids suspendiert man mit 1 mmol Oxalamidin in 30 mL Toluol, mit 2 mmol Pyridin versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt und die Reaktion nach acht bis 24 Stunden abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wäscht man mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, engt ein und isoliert das orange-rote 4*H*-Imidazol durch Säulenchromatographie mit Toluol/Essigester 9:1 auf Kieselgel.

2-(4-Fluorphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Ya) [TG203]**Ausbeute:** 0.609 g (54%; 8 mmol Ansatz); glänzenderote Nadeln; **Smp:** 220-222°C; **¹H-NMR** (250 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 8.61 (dd, 2H), 7.92 (d, 4H), 7.29 (d,4H), 7.22 (d, 2H), 2.43 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 185.06 q, 166.06 q, 162.00 q, 161.16 q, 137.11 q, 134.42, 130.71, 127.50,126.13 q, 113.56, 113.21, 18.92; **MS** (DEI): *m/z* (%) = 370 (100, M⁺), 369 (70, M-1), 355 (65,M-CH₃), 234 (40), 132 (50), 117 (75), 116 (70), 91 (60), 90 (45); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} 

(lg ϵ) = 487 nm (4.24), 404 nm (3.98), 341 nm (4.20), 264 nm (4.21); **EA** C₂₃H₁₉FN₄ (370.43 g/mol): ber. C 74.58, H 5.17, N 15.12, F 5.13; gemessen: C 74.59, H 5.26, N 15.50; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.29, - 0.57

2-(4-Chlorphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol (7Yb) [TG128]

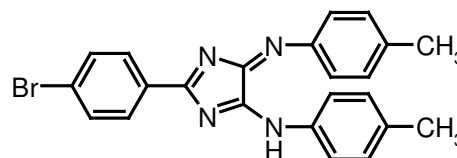
Ausbeute: 0.139 g (12%; 3 mmol Ansatz); dunkelrotes Pulver; **Smp:** 219°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.53 (d, 2H), 7.92 (d 4H), 7.52 (d, 2H), 7.30 (d, 4H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃):



δ (ppm) = 187.87 q, 163.84 q, 140.18, 137.25 q, 132.09, 131.60, 130.23, 129.22, 124.08, 21.65; **MS** (DEI): m/z (%) = 386 (50, M⁺), 371 (70, M-CH₃), 234 (20), 132 (55), 117 (100), 91 (90), 65 (45); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 519 nm (4.09) – Schulter, 491 nm (4.22), 407 nm (4.00), 344 nm (4.23), 273 nm (4.20); **EA** C₂₃H₁₉ClN₄ (386.98 g/mol): ber. C 71.40, H 4.95, Cl 9.16, N 14.48; gemessen: C 71.69, H 5.36, N 13.88; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.38, - 1.22;

2-(4-Bromphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol (7Yc) [TG301]

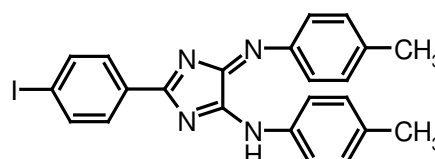
Ausbeute: 1.553 g (36%, 10 mmol Ansatz); hellrote Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.34 (d, 2H), 7.81 (d, 4H), 7.56 (d, 2H), 7.19 (d, 4H), 2.32 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃):



δ (ppm) = 187.61 q, 163.42 q, 139.35 q, 136.9 q, 131.81, 131.07, 129.86, 128.81, 123.68 q, 21.27; **MS** (DEI): m/z (%) = 432 (45, M⁺ ⁸¹Br), 430 (45, M⁺ ⁷⁹Br), 417 (50, M-CH₃), 415 (50, M-CH₃), 234 (60), 132 (50), 117 (70), 91 (100), 65 (40); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 633 nm (3.55), 582 nm (3.49), 523 nm (3.93), 480 nm (4.08), 413 nm (3.94), 391 nm (3.93), 350 nm (4.09), 266 nm (4.07); **EA** C₂₃H₁₉BrN₄ (431.34 g/mol);

2-(4-Iodphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4H-imidazol (7Yd) [TG129]

Ausbeute: 0.375 g (49%, 1,6 mmol Ansatz); dunkelrotes Pulver; **Smp:** 239-240°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.17 (d, 2H), 7.79 (d, 4H), 7.78 (d, 2H), 7.17 (d, 2H), 2.32 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz,



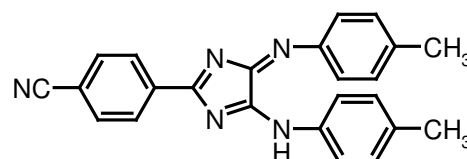
CDCl₃): δ (ppm) = 187.83 q, 163.41 q, 139.40, 138.38, 137.83, 136.89, 131.61, 129.86, 123.69, 103.13, 21.28; **MS** (DEI): m/z (%) = 478 (35, M⁺), 463 (30, M-CH₃), 234 (35), 231 (90), 132 (30), 117 (50), 76 (40), 65 (25); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 492 nm (4.22), 411 nm (4.08), 353 nm (4.31), 257 nm (4.23); **EA** C₂₃H₁₉IN₄ (478.34 g/mol): ber. C 57.75, H 4.00, N 11.71, I 26.53; gemessen: C 56.46, H 3.74, N 9.75, I 29.48; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 1.31, - 1.16

2-(4-Cyanophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Ye) [TG220]

Ausbeute: 0.4 g (15%; 7 mmol Ansatz); dunkelrote

nadelige Kristalle; **Smp:** 253-255°C; **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.53 (d, 2H), 7.81 (d, 4H), 7.71 (d, 2H), 7.20 (d, 4H), 2.33 (s, 6H); **¹³C-**



NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 180.02 q, 163.58 q, 139.55 q, 137.82 q, 136.64 q,

132.51, 130.91, 130.33, 124.26, 118.94 q, 116.42 q, 21.70; **MS** (DEI): m/z (%) = 377 (65,

M⁺), 362 (100, M-CH₃), 268 (39), 248 (8), 234 (20), 132 (16), 117 (20), 107 (33), 91 (23);

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 528 nm (4.01), 501 nm (4.13), 413 nm (3.88), 283 nm (4.34);

EA C₂₄H₁₉N₅ (377.45 g/mol): ber. C 76.37, H 5.07, N 18.55; gemessen: C 75.49, H 5.11, N 17.29; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 0.92, - 1.05

{2-[4-(4-Pentyl-cyclohexyl)-phenyl]-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Yf)

[TG343]

Ausbeute: 0.370 g (56%; 2 mmol Ansatz);

rotes Pulver; **Smp:** 146-152°C; **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.52 (d, 2),

7.93 (d, 4H), 7.40 (d, 2H), 7.30 (d, 4H), 2.43

(s, 6H), 2.61 (m, 1H), 1.91 (m, 4H), 1.54 (m,

2H), 1.33 (m, 8H), 0.97 (m, 3H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 188.52 q, 163.63

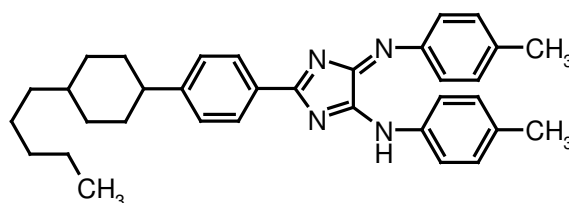
q, 154 q, 139.58, 136.46, 130.71, 129.57, 127.12, 123.59, 119.76 q, 45.07, 37.27, 34.05,

33.49, 32.23, 26.66, 22.74, 21.25, 14.16; **MS:** m/z (%) = 504 (25, M⁺), 489 (20, M-CH₃), 274

(35), 257 (100), 148 (50), 131 (35), 107 (40), 91 (70); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 513 nm

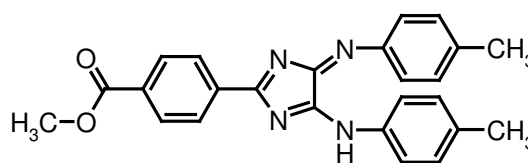
(3.96), 486 nm (4.10), 405 nm (3.97), 352 nm (4.19), 260 nm (4.21); **EA** C₃₄H₄₀N₄

(504.72 g/mol): ber. C 80.91, H 7.99, N 11.10; gemessen: C 80.53, H 8.27, N 9.45;



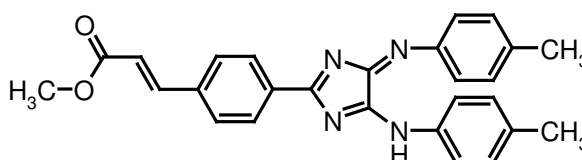
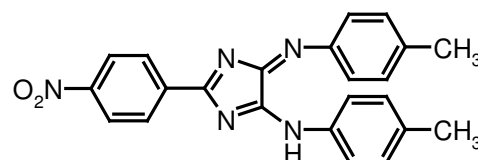
2-(4-Carbomethoxyphenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Yg) [TG415]**Ausbeute:** 0.155 g (15%; 2 mmol Ansatz);schwarz-rotes Pulver; **¹H-NMR** (200 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 8.57 (d, 2H), 8.15 (d, 2H),

7.88 (d, 4H), 7.25 (d, 4H), 3.95 (s, 3H), 2.39 (s,

6H); **¹³C-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 187.56 q, 166.58 q, 163.38 q, 139.33, 137.06,136.14, 133.98, 129.86 (Triplett, J = 66 Hz), 123.78, 121.41, 119.77, 52.34, 21.23; **MS:** *m/z*(%) = 410 (100, M⁺), 395 (60, M-CH₃), 234 (20), 164 (20), 132 (35), 117 (60), 91 (55);**UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 502 nm (4.16), 416 nm (3.96), 395 nm (3.96), 332 nm (4.17),288 nm (4.31); **EA** C₂₅H₂₂N₄O₂ (410.48 g/mol);**2-(4-(2-Methoxycarbonyl-vinyl)-phenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Yh) [TG332]****Ausbeute:** 0.057 g (5%; 2,6 mmol Ansatz);dunkelrotes Pulver; **¹H-NMR** (250 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 9.31 (s, breit, NH), 8.62

(d, 2H), 7.95 (d, 4H), 7.80 (d, 1H,

J = 15 Hz), 7.71 (d, 2H), 7.31 (d, 4H), 6.61 (d, 1H, J = 15 Hz), 3.87 (s, 3H), 2.44 (s, 6H);

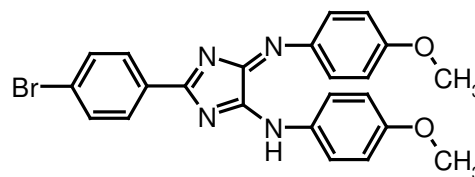
¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = ~185 q, 166.96 q, 166.43 q, 143.44, 142.42,138.58, 132.66, 131.40, 128.40, 127.91, 121.38, 118.34, 113.43, 52.03, 21.27; **MS:** *m/z*(%) = 436 (10, M⁺), 421 (10, M-CH₃), 382 (5), 268 (20), 220 (20), 189 (25), 187 (30), 156(100), 128 (65); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 642 nm (2.87), 585 nm (2.87), 497 nm (3.77),422 nm (3.77), 366 nm (3.91), 288 nm (4.65); C₂₇H₂₄N₄O₂ (436.52 g/mol)**2-(4-Nitrophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (7Yi) [TG204]****Ausbeute:** 0.213 g (54%; 1 mmol Ansatz); dunkelrotbraune Kristalle; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.72 (d, 2H), 8.37 (d, 2H), 7.93 (d, 4H),7.32 (d, 4H), 2.45 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 186.28 q, 163.16 q, 150.52 q, 137.98 q, 137.51 q, 131.01, 129.95, 129.84,123.92 q, 123.50; 21.29; **MS:** *m/z* (%) = 397 (60, M⁺), 382 (100, M-CH₃), 234 (15), 158 (20),132 (40), 117 (55), 91 (85); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 511 nm (4.22), 424 nm (4.02),404 nm (4.01), 333 nm (4.26), 287 nm (4.26); **EA** C₂₃H₁₉N₅O₂ (397.44 g/mol)

2-p-Bromphenyl-5-(p-methoxyphenyl)-amino-4-(p-methoxyphenyl)-imino-4*H*-imidazol (7XYa) [TG426]**Ausbeute:** 0.373 g (12%; 6,7 mmol Ansatz); dunkelbraunrotes Pulver; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.44 (d, 2H), 8.03 (d, 4H), 7.68 (d, 2H),

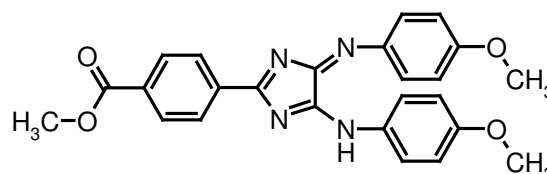
7.02 (d, 4H), 3.89 (s, 6H);

¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 186.69 q, ~170 q, 158.47, 135.31, 129.04, 127.13,125.55, 125.31, 115.13, 114.50, 55.55; **MS:** *m/z* (%) = 462 (45, M⁺), 433 (15, -OCH₃), 300(35), 185 (40), 183 (38), 148 (40), 133 (100), 123 (70), 108 (50); **EA** C₂₃H₁₉BrN₄O₂

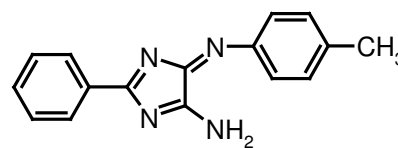
(463.34 g/mol);

**2-(4-Carbomethoxyphenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-amino-4-(p-methoxyphenyl)- imino-4*H*-imidazol (7XYb) [TG419]****Ausbeute:** 0.128 g (15%; 2 mmol Ansatz);dunkelrotes Pulver; ¹H-NMR (200 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 8.57 (d, 2H), 8.14 (d, 2H),

8.00 (d, 4H), 6.97 (d, 4H), 3.95 (s, 3H), 3.84 (s,

6H); ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 186.65 q, 166.61 q, 162.49 q, 158.64 q,136.32 q, 135.28 q, 133.77 q, 130.01, 129.52, 125.65, 114.53, 55.52, 53.33; **MS:** *m/z*(%) = 442 (65, M⁺), 411 (40, M-OCH₃), 395 (25), 148 (20), 133 (100), 103 (40), 90 (55);**UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 518 nm (4.26), 431 nm (4.09), 413 nm (4.05), 291 nm (4.36);**EA** C₂₃H₁₉BrN₄O₂ (463.34 g/mol);**9.4. Umaminierungen an 4*H*-Imidazolen 7****Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umaminierung mit Ammoniak**

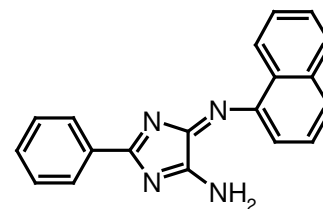
3 mmol 4*H*-Imidazol werden in 50 mL Tetrahydrofuran im Autoklaven für drei Stunden bei Raumtemperatur mit 5 bar Ammoniak begast, dabei hellt die Farbe von anfänglich dunkel orange-braun zu einem gelb-braun auf. Beim Erwärmen in dieser Lösung bildet sich relativ schnell das unpolarere Edukt zurück. Es wird eingengt und mit Toluol/Essigester 1:1 chromatographisch gereinigt.

2-Phenyl-5-amino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol (9a) [TG403]**Ausbeute:** 0.432 g (58%; 2.8 mmol Ansatz); gelb-braunesPulver; **Smp:** 164°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.30 (d, 2H), 7.74 (d, 2H), 7.45 (t, 1H), 7.35 (d, 2H), 7.08 (d, 2H), 2.69 (breit, 2H, NH), 2.23 (s, 3H); **¹³C-****NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 186.35 q, 171.75 q, 159.49 q, 143.01 q, 135.20 q,130.88, 127.96, 127.13, 126.83, 125.21, 117.96, 18.51; **MS:** m/z (%) = 262 (100, M⁺), 247(60, M-CH₃/NH), 117 (30), 90 (10) **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 447 nm (4.05), 392 nm(3.90), 311 nm (4.25), 247 nm (4.11); **EA** C₁₆H₁₄N₄ (262.32 g/mol): ber. C 76.23, H 5.38, N 21.36; gemessen: C 72.84, H 5.39, N 21.55;**2-Phenyl-5-amino-4-(1-naphthyl)-imino-4*H*-imidazol (9b)** [TG410]**Ausbeute:** 0.270 g (73%; 1.25 mmol Ansatz); dunkelrotesPulver; **Smp:** 173-174°C; **¹H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.48 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.24 (d, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.52 (m, 3H), 6.7 (breit NH); **¹³C-NMR** (200 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 187.08 q, 171.63 q, 160.28 q, 142.32,

134.50, 133.96, 133.40, 131.00, 130.50, 129.70, 128.35, 127.74, 127.50, 125.87, 125.81,

123.72, 121.04; **MS:** m/z (%) = 298 (100, M⁺), 168 (40), 153 (35), 143 (15); **UV/Vis**(CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 479 nm (4.04), 311 nm (4.33), 216 nm (4.64); **EA** C₁₉H₁₄N₄

(298.35 g/mol): ber. C 76.49, H 4.73, N 18.78; gemessen: C 76.31, H 4.80, N 18.62;

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umaminierung mit p-N,N-Dimethylamino-phenylendiamin**

1 mmol des 4*H*-Imidazols wird mit 4 mmol frisch destilliertem (fast farblosen) p-N,N-Dimethylamino-phenylendiamin in 20 mL Toluol gelöst. Nach Zugabe einer Spatelspitze p-Toluensulfonsäure (ca. 5 mg) erwärmt man die Lösung auf 80°C. Den Reaktionsverlauf verfolgt man mit Dünnschichtchromatographie (Toluol/Essigester 4:1). Je nach gewünschtem Anteil an einfach oder doppelt umgesetztem Produkt kann die Reaktion abgebrochen werden. Es wird dreimal mit Wasser gewaschen, die organische Phase eingeeengt und mit Toluol/Essigester 9:1 chromatographisch gereinigt. Zur Verbesserung der Reinheit kann die Hauptfraktionen beider Produkte nochmals säulenchromatographisch gereinigt werden.

2-Phenyl-5-p-tolylamino-4-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-imino-4H-imidazol (7Xg)

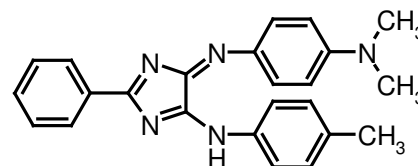
[TG325]

Ausbeute: 0.130 g (8%; 3,7 mmol Ansatz); schwarzes inLösung blau-violettes Pulver; **¹H-NMR** (250 MHz,CDCl₃): δ (ppm) = 9.20 (s, breit, NH), 8.49 (d, 2H), 8.07

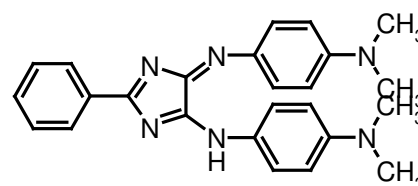
(d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.45 (m, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.12

(t, 1H), 6.67 (d, 2H), 2.96 (s, 6H), 2.29 (s, 3H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) =

184.98 q, 165.35 q, 157.59, 150.40, 136.42, 135.31, 134.37, 132.72 (breit), 129.96, 129.82

(breit), 129.72, 128.04, 120.30, 119.78, 112.15, 40.41, 21.07; **MS:** m/z (%) = 381 (100, M⁺),366 (15, M-CH₃), 352 (15 M-CH₃-CH₃), 366 (20, M-N(CH₃)₂); 268 (80), 145 (30), 107 (95),106 (80); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 566 nm (4.40), 537 nm (4.40), 283 (4.33); **EA**C₂₄H₂₃N₅ (381.48 g/mol);**2-Phenyl-5-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-amino-4-(p-N,N-dimethylaminophenyl)-imino-4H-imidazol (7Xh)** [TG326]**Ausbeute:** 0.335 g (22%); stark grün-metallischglänzender Feststoff, in Lösung tiefblau; **¹H-NMR**(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.58 (d, 2H), 8.04 (d, 4H),

7.53 (d, 2H), 7.19 (t, 1H), 6.79 (d, 4H), 3.03 (s, 12H);

¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 184.99 q, 161.14 q, 149.08, 132.93, 132.17,129.83, 129.02, 128.31, 128.21, 125.57, 112.56, 40.52; **MS:** m/z (%) = 410 (25, M⁺), 268(20), 107 (80), 106 (100); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 567 nm (4.49), 480 nm (4.21),294 nm (4.44); **EA** C₂₅H₂₆N₆ (410.53 g/mol);**Umaminierung der 4H-Imidazole mit Glycinethylesterhydrochlorid**

1 mmol des 4H-Imidazols erhitzt man zusammen mit 6 mmol Glycinethylesterhydrochlorid in 30 mL THF zum Sieden. Die Lösung verfärbt sich dunkelbraun. Im Dünnschichtchromatogramm in Toluol/Essigester 5:1 sind vier Hauptfraktionen zu erkennen. Die erste (rote) Fraktion ist das nicht umgesetzte 4H-Imidazol, die nächste ist grün und zersetzt sich an der Luft, die dritte bräunlich, die vierte ist violett und enthält die größte Substanzmenge. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie mit Toluol/Essigester 5:1 wird die violette Fraktion aus Toluol umkristallisiert. Die violetten Kristalle zersetzen sich langsam in Lösung und auch

auf den Säulenmaterialien Kieselgel und Aluminiumoxid. Das ^{13}C -NMR-Signal des 2-Kohlenstoffs im Imidazol ist verschwunden. Die postulierte Struktur ist mit allen spektroskopischen Daten vereinbar.

[N-p-Tolyl-N'-(2-p-tolylamino-vinyl)-carbamidoylimino]-essigsäureethylester (17)

[TG223]

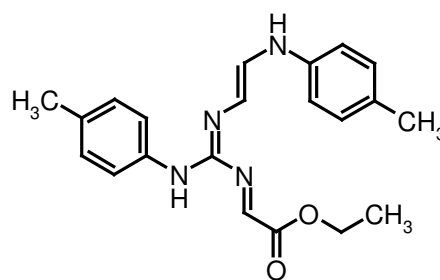
Ausbeute: ca. 0.280 g; violette, metallisch schimmernde

Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) =

11.29 (s, breit, 1-NH), 7.61 (d, 2H), 7.26 (m, 4H), 7.18 (m, 2H), 6.98 (d, 1H), 6.66 (s, 1H), 6.27 (d, 1H), 5.96 (s, 1 NH), 4.08 (q, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.22 (t, 3H);

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 mit DEPT):

δ (ppm) = 165.57 q, 152.88 q, 151.49 q, 147.20 q, 144.36 q, 137.90 q, 133.46 CH, 132.81 CH, 129.64 q, 129.56 CH, 129.36 CH, 128.09 CH, 125.78 q, 125.17 q, 125.01 CH, 124.52 q, 120.24, 61.74 CH_2 , 21.05 CH_3 , 19.90 CH_3 , 13.70 CH_3 ; **MS:** m/z (%) = 364 (60), 347 (55), 301 (50), 261 (30), 260 (30), 192 (30), 122 (100), 121 (60), 104 (55), 93 (50); $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ (364,45 g/mol);



9.5. Reduktion der 4H-Imidazolen 7X

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Reduktion des 4H-Imidazols mit metallischem Lithium

3 mmol der Modellverbindung werden im Schlenkgefäß in 20 mL ketyliertem THF gelöst und mit etwa 300 mg granuliertem Lithium versetzt. Das verschlossene Schlenkgefäß wird dann im Ultraschallbad bestrahlt, wobei die Badtemperatur nicht über 45°C steigen sollte. Man kann nach ca. 10 bis 30 Minuten die dunkelgrüne Farbe des Radikaldianions beobachten. Nach etwa 20 bis 60 min liegt nur noch das gelbbraune Trianion vor. Das überschüssige Lithium filtriert man ab. Lange Reaktionszeiten, bedingt durch geringe Überschüsse Lithium, erzeugen sehr viel fein verteiltes Lithium, welches Schwierigkeiten beim Filtrieren verursacht. Die Lösung wird mit Trockeneis auf -78°C abgekühlt, das Iodmethan (9 mmol) zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nun engt man das Gemisch ein und isoliert das gelbliche Öl von (**10a**) chromatographisch mit Toluol/Essigester 19:1. Eluiert man

danach mit Essigester kann man eine braun-gelbliche Fraktion isolieren, die sich als das vierfach methylierte Imidazoliumsalz herausstellt.

1-Methyl-2-phenyl-4,5-di-N-(p-tolyl)-N-methyl-amino-1*H*-imidazol (14a) [TG337]

Ausbeute: 0.453 g (38%; 1.2 mmol Ansatz); gelbes in verdünnter Lösung blau fluoreszierendes Öl; **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.79 (d, 2H), 7.50 m (2+1H), 2.24 (d, 2H), 7.12 (d, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.80 (d,

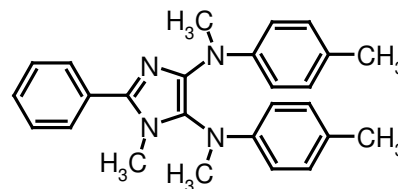
2H), 6.62 (d, 2H), 3.51 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.30 (s, 3H); **¹³C-**

NMR (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.46, 145.62, 141.66, 138.60, 137.90, 131.04,

129.83, 129.15, 128.54, 128.28, 127.66, 126.94, 125.36, 114.63, 112.94, 39.02, 38.70, 31.47,

21.52, 20.46; **MS:** m/z (%) = 396 (100, M⁺), 381 (15, M-CH₃), 264 (20), 120 (20), 118 (55);

EA C₂₆H₂₈N₄ (396.54 g/mol);



1,3-Dimethyl-2-phenyl-4,5-di-N-(p-tolyl)-N-methyl-amino-imidazolium-iodid (14b)

[TG124]

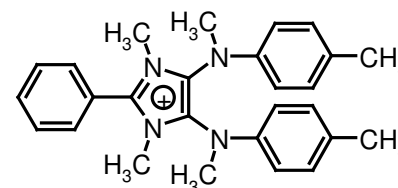
Ausbeute: 0.032 g (3% Nebenprodukt); dunkelbrauner kristalliner Feststoff; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃):

δ (ppm) = 7.82 (d, 2H), 7.66 (m, 3H), 7.09 (d, 4H), 6.72

(d, 4H), 3.51 (s, 6H), 3.25 (s, 6H), 2.25 (s, 6H); **¹³C-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.7, 140.6, 133.3, 132.0, 131.6, 131.1, 130.8, 130.4, 121.6,

115.3, 40.4, 34.2, 20.9; C₂₇H₃₁N₄I (538.47 g/mol)



9.6. Darstellung der 1,3,2-Diazaborolidine 15

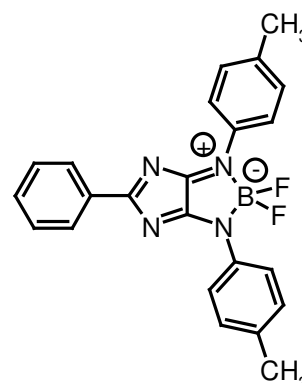
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1,3,2-Diazaborolidine

1 mmol des 4*H*-Imidazols wird in 30 mL Toluol mit 3 mmol Triethylamin für 10 min gerührt und dann mit 5 mmol des jeweiligen Borans versetzt. Reaktive Borane sind Bortrifluorid-Etherat, Triphenylboran und Triethylboran, als nicht reaktiv erwiesen sich *tris*-(Dimethylamino)-boran, Bortribromid und Borsäuretriethylester. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie mit Toluol verfolgt. Falls beim Rühren bei Raumtemperatur nach fünf Minuten im DC kein Produkt als farbiger fluoreszenter Fleck oberhalb des 4*H*-Imidazols nachweisbar ist, wird die Reaktionstemperatur erhöht. Nach Abschluss der Reaktion wäscht man mit Wasser, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat, engt ein und isoliert das 1,3,2-Diazaborrolidin durch Chromatographie mit Toluol auf Kieselgel.

1,3-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15a) [TG312]

Ausbeute 0.125 g (32%; 1 mmol Ansatz); violette, metallisch grün schimmernde Kristalle; **Smp**: 217-219°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.76 (d, 2H), 8.14 (d, 4H), 7.80 (t, 1H), 7.64 (t, 2H), 7.35 (d, 4H), 2.46 (s, 6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 203.90, 168.37, 138.44, 136.65, 134.76, 132.84, 131.45, 130.22, 128.95, 122.87, 21.41; **MS**: m/z (%) = 400 (77, M⁺), 399 (70, M-1), 385 (100, M-CH₃), 381 (2, M-F), 200 (28), 180 (55), 179 (48), 117 (38),

91 (85); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 413 nm (4.39), 614 nm (4.20); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ) = 656 nm (8%); **EA**: C₂₃H₁₉BF₂N₄ (400.24): ber. C 69.02, H 4.78, N 14.00, F 9.49, B 2.70; gemessen: C 69.03, H 4.92, N 14.10; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 0.21, - 1.07



1,3-di-p-Tolyl-2-diphenyl-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15b) [TG318]

Ausbeute 0.406 g (79%; 1 mmol Ansatz); violette, metallisch rot scheinende Kristalle; **Smp**: 260-262°C; **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ = 8.74 (d, 2H), 7.73 (d, 4H), 7.62 (t, 1H), 7.53 (m, 4H), 7.27 (m, 6H), 7.10 (d, 4H), 2.31 (s, 6H);

¹³C-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 201.81, 168.98, 137.88,

136.25, 135.14, 133.57, 132.33, 131.61, 129.45, 129.78,

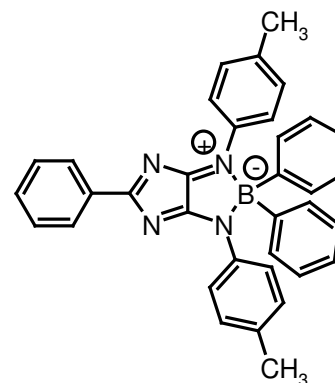
128.24, 127.88, 127.33, 124.59, 21.21; **¹¹B-NMR**: δ = 13.66

ppm; **MS**: m/z (%) = 516 (55, M⁺), 501 (10, M-CH₃), 439 (85, M-C₆H₅), 91 (100, C₆H₄CH₃);

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 397 nm (4.40), 528 nm (4.19); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ)

= 598 nm (48%); **EA**: C₃₅H₂₉BN₄ (516.46): ber. C 81.40, H 5.66, N 10.85, B 2.09; gemessen:

C 81.90, H 5.77, N 10.62; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 0.50, - 1.28

**1,3-di-p-Tolyl-2-diethyl-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15c)** [TG322]

Ausbeute 0,203 g (48%; 1 mmol Ansatz); dunkelrote

glänzende Kristalle; **Smp**: 213-215°C; **¹H-NMR** (250 MHz,

CDCl₃): δ (ppm) = 8.69 (dt, 2H), 8.06 (d, 4H), 7.70 (tt, 1H),

7.59 (tt, 2H), 7.35 (d, 4H), 2.46 (s, 6H), 1.08 (q, 4H), 0.48 (t,

6H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ = 200.58, 167.68,

137.89, 136.92, 134.54, 132.57, 131.14, 129.94, 128.67,

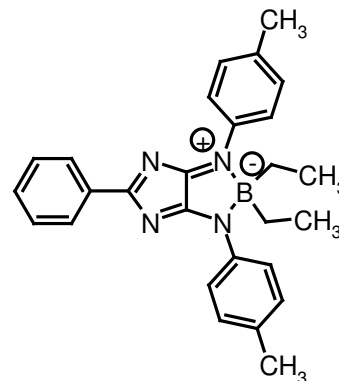
123.63, 21.28, 16.00 (breit), 7.91; **¹¹B-NMR**: δ = 16,074 ppm;

MS: m/z (%) = 420 (4, M⁺+H), 391 (100, M-Et), 363 (35, M-2Et), 143 (13), 91 (18, TolyI);

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 390 nm (4.49), 512 nm (4.28); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ)

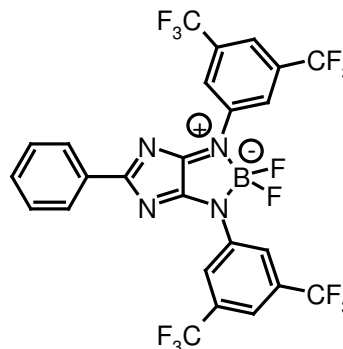
= 576 nm (64%); **EA** C₂₇H₂₉BN₄ (420.37): ber. C 77.15, H 6.95, N 13.33, B 2.57; gemessen:

C 76.30, H 6.74, N 13.23; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = - 0.64, - 1.39;



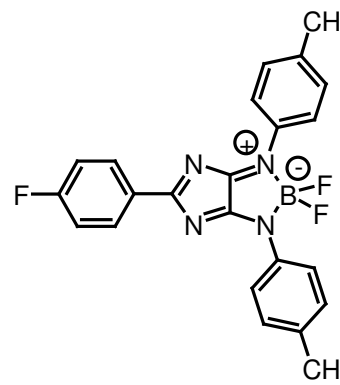
1,3-di-(3,5-Ditrifluormethyl-phenyl)-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15d) [TG314]

Ausbeute 0,467 g (61%; 1,2 mmol Ansatz); rote glänzende Kristalle; **Smp:** 248-250°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.83 (d, 2H), 8.72 (s, 4H), 7.99 (t, 1H), 7.93 (s, 2H), 7.76 (t, 2H), 1.58 (s, 8H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 207.09, 169.89, 147.46, 138.72 - 122.89 mehr als 25 Signale (Kopplung mit ¹⁹F), 113.76; **¹¹B-NMR:** δ (ppm) = 7.06 (t), 10.12 (t); **MS:** m/z (%) = 644 (100, M⁺), 625 (25, M-F), 575 (35, M-CF₃), 302 (35), 103 (65); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 397 nm (3.99), 570 nm (3.57); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ) = 598 nm (43%); **EA** C₂₅H₁₁BF₁₄N₄ (644.18): ber. C 46.61, H 1.72, N 8.70, B 1.68, F 41.29; gemessen: C 45.36, H 1.89, N 8.47; **CV** (vs. Ag/AgCl): U (V) = + 0.22, - 0.61;



1,3-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-4-fluorphenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15e) [TG424]

Ausbeute 0.212 g (51%; 1 mmol Ansatz); dunkel blau-violette Kristalle; **Smp:** 196-202°C; **¹H-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.69 (dd, 2H), 8.00 (d, 4H), 7.22 (d, 4H), 7.19 (m, 2H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 202.26 q, 170.33 q, 168.26 q, 166.17 q, 138.50, 135.77 q, 135.61 q, 134.71 q, 130.22, 129.04 q, 128.23 q, 127.81 q, 122.82, 116.66, 116.31, 21.41; **MS:** m/z (%) = 418 (100, M⁺), 403 (80, M-CH₃), 209 (25), 180 (60), 117 (50), 91(65); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 604 nm (4.28), 563 nm (4.29), 427 nm (4.36), 406 nm (4.44); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ) = 653 nm (11%); **EA** C₂₃H₁₉BF₂N₄ (400.24 g/mol): ber. C 66.05, H 4.34, B 2.58, F 13.63, N 13.40; gemessen: C 66.52, H 4.97, N 12.83;

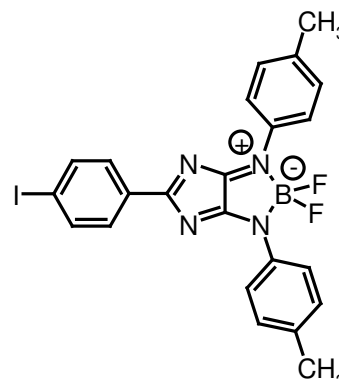


1,3-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-4-iodphenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15f)

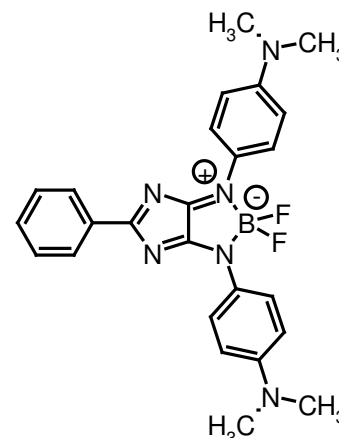
[TG427]

Ausbeute: 0.105 g (20%; 1 mmol Ansatz); dunkel blau-violette

Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.98 (d, 2H), 7.85 (d, 4H); 7.36 (d, 4H), 7.22 (d, 2H), 2.34 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 202.99 q, 168.18 q, 144.19, 138.44, 133.49, 130.76, 130.33, 129.05, 125.48, 122.88, 106.21; 21.45; **EA** $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{IN}_4$ (526.14 g/mol)

**1,3-di-(p-Dimethylamino-phenyl)-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15g) [TG315]****Ausbeute:** 0.010 g (11%, 0.2 mmol Ansatz); violetter

Feststoff; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.57 (d, 2H), 8.06 (d, 4H), 7.58 (t, 1H), 7.49 (t, 2H), 6.73 (d, 4H), 2.99 (s, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 198.55, ~175, 149.47, 134.81, 132.29, 131.58, 128.67, 127.43, 124.15, 112.55, 40.35; $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{BF}_2\text{N}_6$

**1,3-di-4-Bromphenyl-2-diphenyl-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-1,3,2-diazaborolidin (15h)**

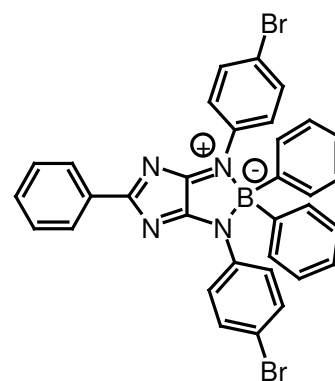
[TG431]

Ausbeute 0.394 g (61%; 1 mmol Ansatz); dunkelblaue

Kristalle; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.72 (d, 2H), 7.72 (d, 4H), 7.62 (t, 1H), 7.48 (m, 4H), 7.40 (d, 4H), 7.30-7.17 (m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 202.83 q, 169.40 q, 137.85, 135.89, 133.38, 132.02, 131.95, 129.02, 128.95, 128.19, 127.77, 126.22, 125.29, 121.85;

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 553 nm (4.25), 526 nm (4.26),421 nm (4.41), 399 nm (4.48), 326 nm (4.21), 263 nm (4.14); **EA** $\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{BBr}_2\text{N}_4$

(646.20 g/mol);



Synthese des 3,6-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-[1,3,6,2]oxadiazaborinans (16)

0,115 mmol des Nitrons des 2-Phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-amino-4-(4-tert-butylphenyl)-imino-4*H*-imidazols wird in 10 mL Toluol gelöst und mit 0,2 mmol DBU (ca. 30 μ L) versetzt. In die Lösung gibt man 0,45 mmol Bortrifluorid-Etherat und rührt für drei Tage bei Raumtemperatur. Der Reaktionsverlauf wird durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Waschen mit Wasser, Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat, Einengen und Chromatographie mit Toluol/Essigester 9:1.

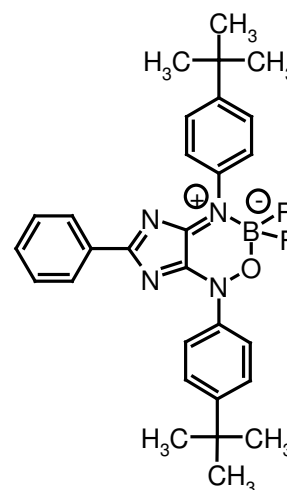
3,6-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5-d]-[1,3,6,2]-oxadiazaborinan (16)

[TG407]

Ausbeute 0,020 g (36%, 0,115 mmol Ansatz); violette, metallisch braun schimmernde Kristalle; **Smp**: 206-210°C; **¹H-NMR**

(250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.54 (d, 2H), 8.42 (d, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.67 (t, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.51 (d, 2H), 1.37 (s, 18H); **¹³C-NMR** (250 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 191.94 q, 164.99 q, 156.60, 153.34, 152.05, 137.81, 136.36, 135.58, 131.95, 131.05, 128.99, 128.77, 128.17, 126.30, 126.01, 125.52, 124.16, 122.43, 35.09 q, 34.83 q, 31.21; davon Triplet wegen Kopplung mit ¹¹B: δ (ppm) = 164.99, 135.05, 125.52; **MS** (DEI): m/z (%) = 500 (100, M⁺), 443 (25, M-C₄H₉), 435 (35, M-BF₂O), 379

(30, M-BF₂O-C₄H₉), 276 (15); **UV/Vis** (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 533 nm (3.89), 509 nm (3.89), 378 nm (4.03), 284 nm (4.12); **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{\max} (ϕ) = 590 nm (36%, schnelle Zersetzung bei der Messung); C₂₉H₃₁BF₂N₄O (500.40 g/mol);



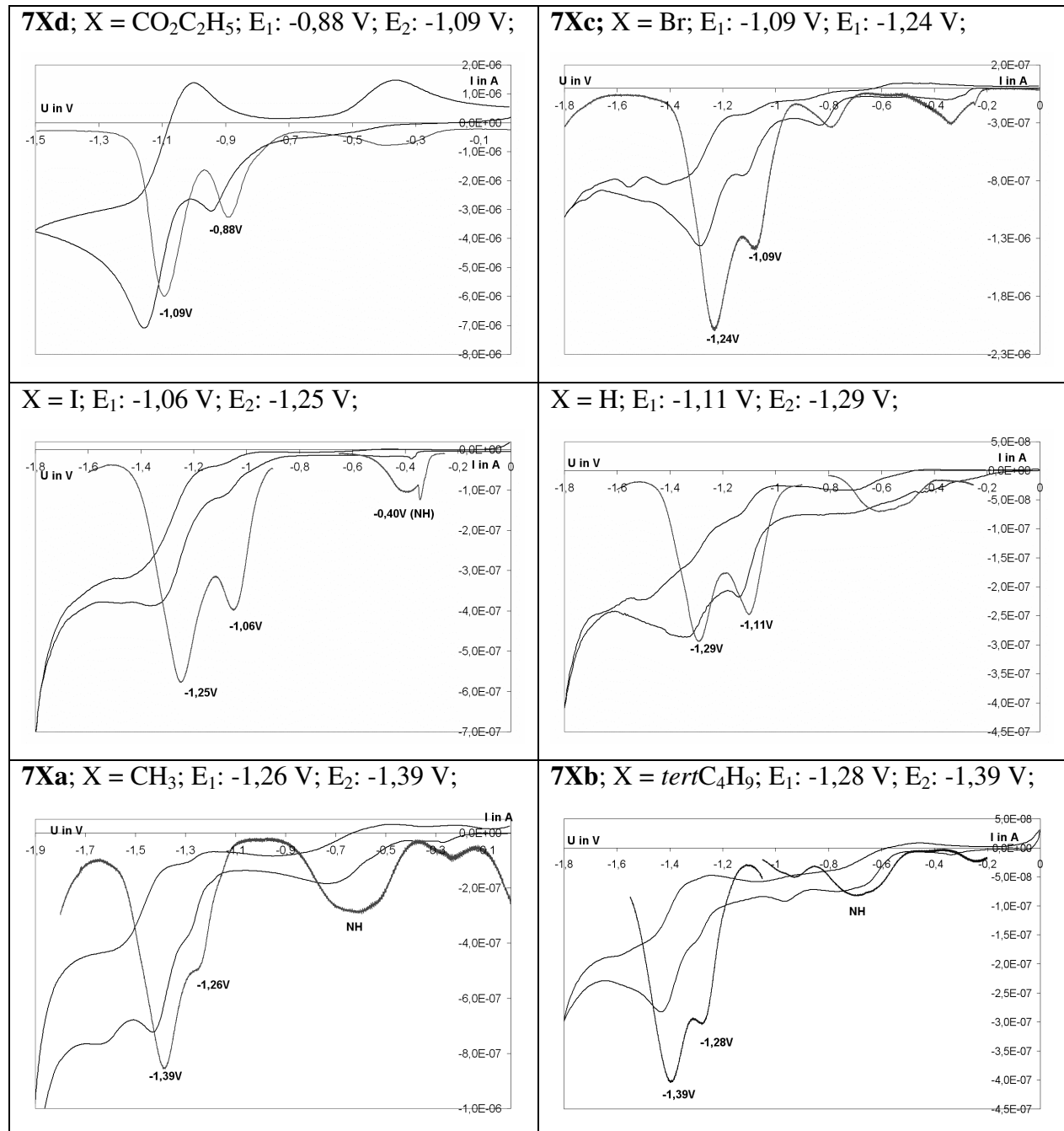
9.7. Nachweis von Wasserstoffperoxid bei der Reoxidations-Reaktion

Die Messungen wurden am Berthold Luminat LB 9500 T vorgenommen. Es wurde eine 0,001 molare Stammlösung von Lucigenin hergestellt (10,2 mg in 20 mL) aus der 2 mL einer $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Messlösung hergestellt wurden (40 μl in 2 mL Wasser). Zum Vergleich der Intensität sollte eine Wasserstoffperoxidlösung vermessen werden. Aus handelsüblicher Lösung (35 % = $11,63 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $1,13 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) wurde durch zweimaliges Verdünnen (1:1000; 100 μl in 100 mL gelöst) eine $1,16 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung hergestellt.

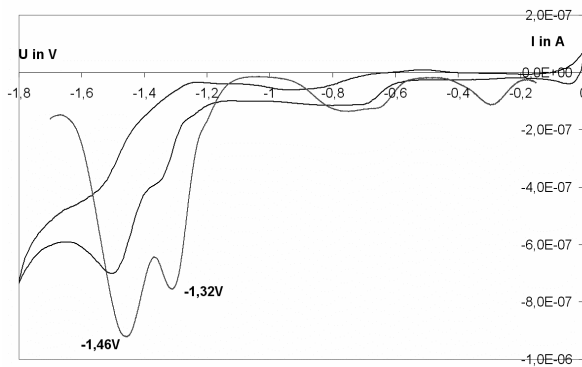
Als Analysenlösung wurden wässrige Probenlösungen des Trianions **13** und des Monoanions **11** (als Blindwert unter sonst gleichen Bedingungen) wie folgt hergestellt:

20 mL der $1 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen von **11** und **13** wurden in THF mit ca. 0,3 g granuliertem metallischen Lithium im Ultraschallbad behandelt bis die Farbe violett **11** (Anion) bzw. orangebraun **13** (Trianion) war. Aus diesen Lösungen wurde jeweils 1 mL entnommen mit 5 mL Chloroform versetzt, mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt und geschüttelt. Die Hydrolyse erfolgt sofort, das 4*H*-Imidazol löst sich im Chloroform, das Wasserstoffperoxid sollte sich zum größten Teil im Wasser lösen. Das ergibt eine maximal $1 \cdot 10^{-5}$ molare Wasserstoffperoxidlösung in Wasser (0,1 mmol **11** bzw. **13** in 1 mL; 1:1 Hydrolyse; Verdünnung auf 100 mL = $0,01 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} = 1 \cdot 10^{-5}$ molar). Die wässrige Phase wurde abgenommen um die Zersetzung des Wasserstoffperoxids mit den organischen Lösungsmitteln zu unterbinden. Von diesen Lösungen wurden 100 μl in die Lucigeninlösung im Spektrometer eingespritzt und die Abklingkurven aufgenommen. Als Geräteparameter wurden Verstärkung 10^5 ; Vorschub $30 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ und Maximalausschlag 1 V eingestellt.

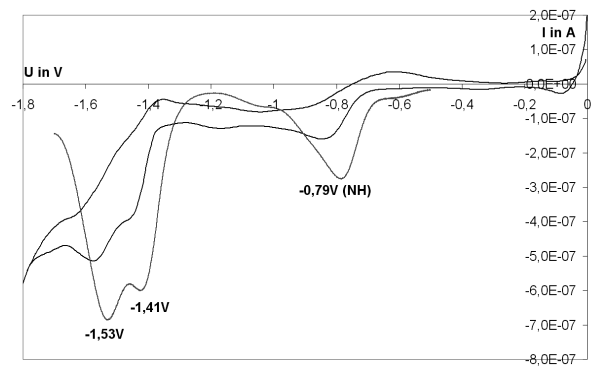
9.8. Cyclovoltammogramme

Cyclovoltammogramme der 4*H*-Imidazole 7X

X = OCH₃; E₁: -1,32 V; E₂: -1,46 V;

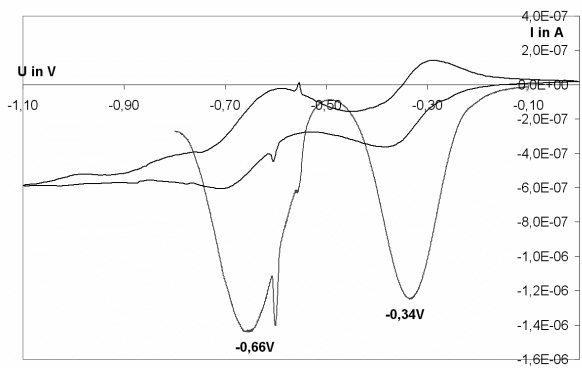


7Xf; X = (CH₃)₂N; E₁: -1,41 V; E₂: -1,53 V;

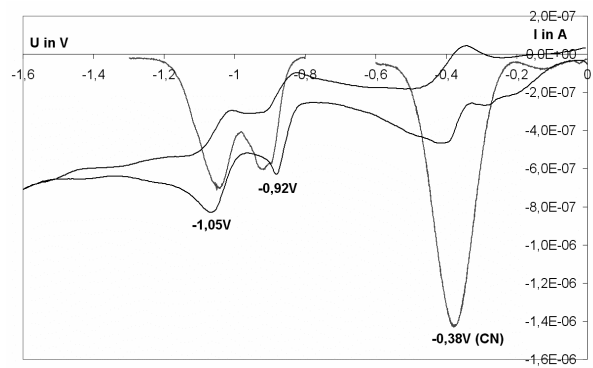


Cyclovoltammogramme der 4H-Imidazole 7Y

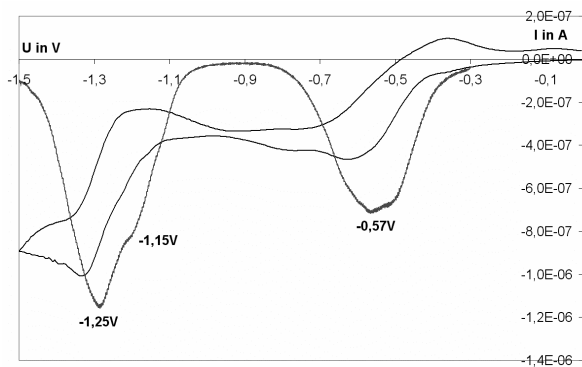
Y = NO₂; E₁: -0,34 V; E₂: -0,66 V;



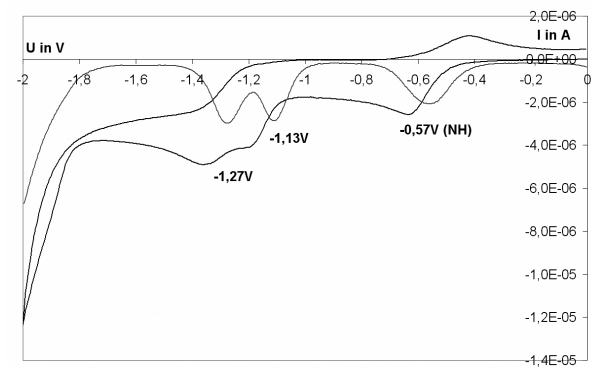
7Ye; Y = CN; E₁: -0,92 V; E₂: -1,05 V;

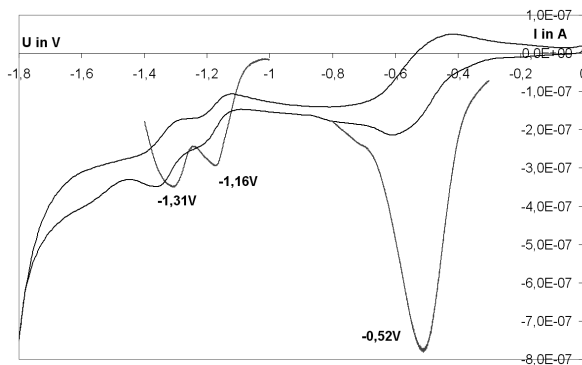
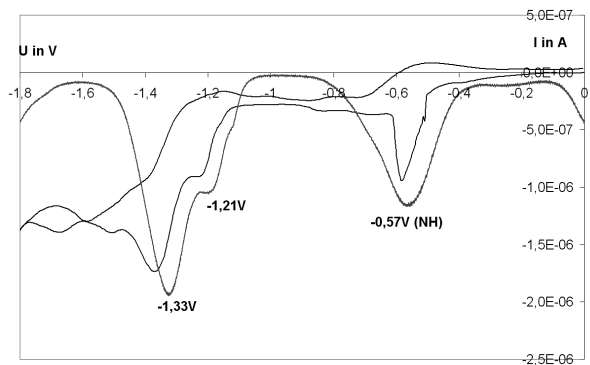
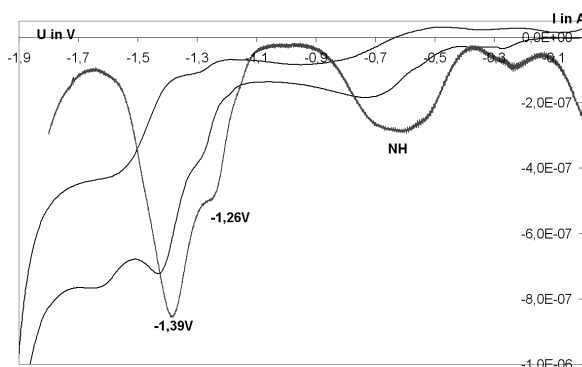
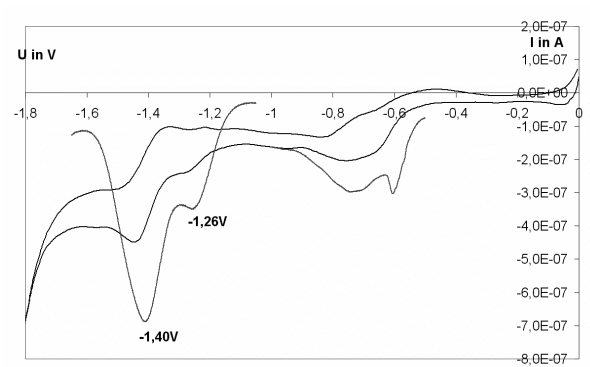
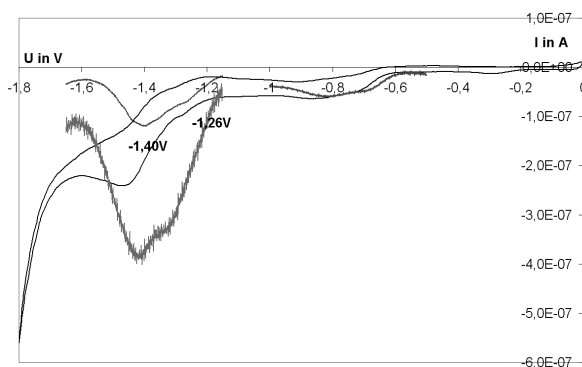


7Ya; Y = F; E₁: -1,15 V; E₂: -1,25 V;

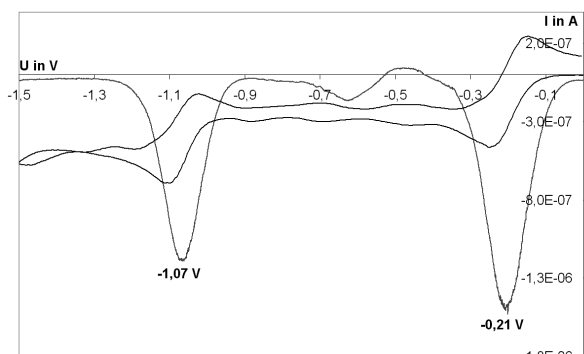
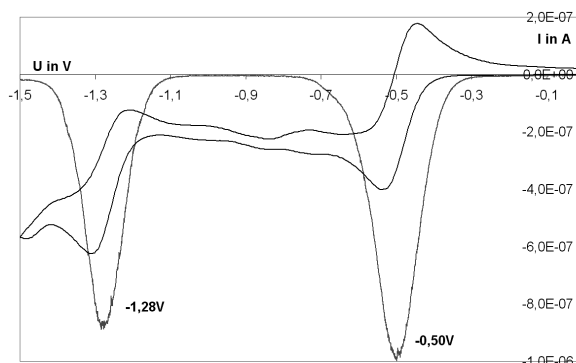
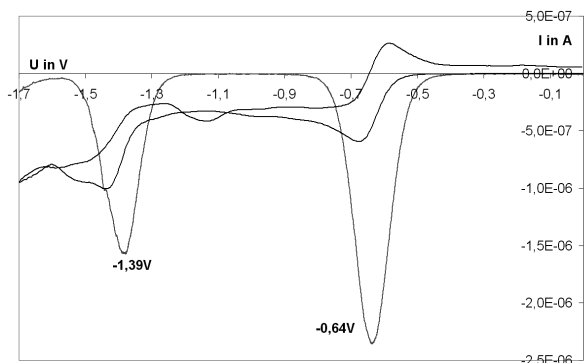
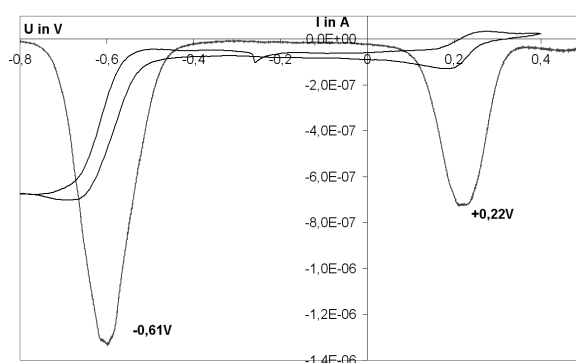
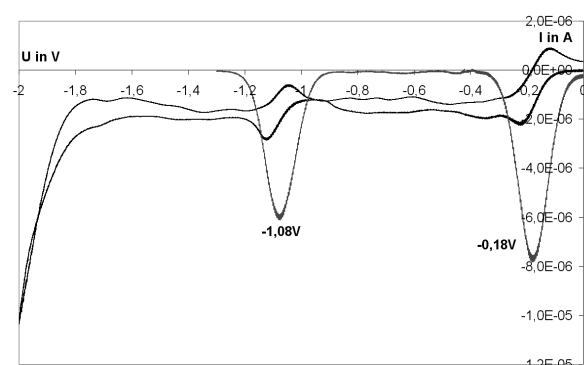


Y = CO₂nBu; E₁: -1,13 V; E₂: -1,27 V;



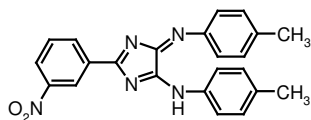
7Yd; Y = I; E₁: -1,16 V; E₂: -1,31 V;**7Yb; Y = Cl; E₁: -1,21 V; E₂: -1,33 V;****7Xa; Y = H; E₁: -1,26 V; E₂: -1,39 V;****Y = CH₃; E₁: -1,26 V; E₂: -1,40 V;****Y = (CH₃)₂N; E₁: -1,26 V; E₂: -1,40 V;**

Cyclovoltammogramme der 1,3,2-Diazaborolidine 15a-15d

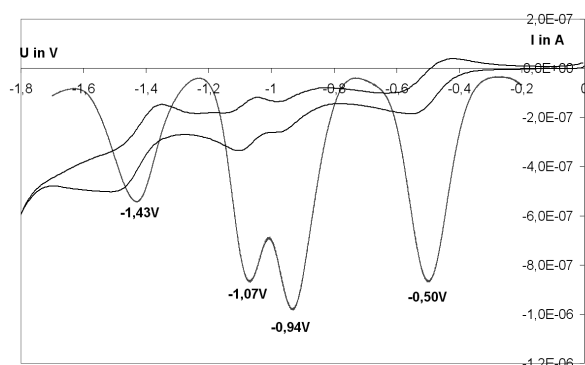
15a; E_1 : -0,21 V; E_2 : -1,07 V;Ar = C₆H₅; Ar¹ = 4-CH₃-C₆H₄; R = F;**15b**; E_1 : -0,50 V; E_2 : -1,28 V;Ar = C₆H₅; Ar¹ = 4-CH₃-C₆H₄; R = C₆H₅;**15c**; E_1 : -0,64 V; E_2 : -1,39 V;Ar = C₆H₅; Ar¹ = 4-CH₃-C₆H₄; R = C₂H₅;**15d**; E_1 : +0,22 V; E_2 : -0,61 V;Ar = C₆H₅; Ar¹ = 3,5-(CF₃)₂C₆H₃; R = F;**15e**; E_1 : -0,18 V; E_2 : -1,08 V;Ar = 4-F-C₆H₄; Ar¹ = 4-CH₃-C₆H₄; R = F;

Cyclovoltammogramme sonstiger 4*H*-Imidazole

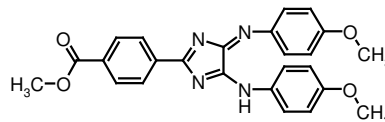
2-(3-Nitrophenyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol



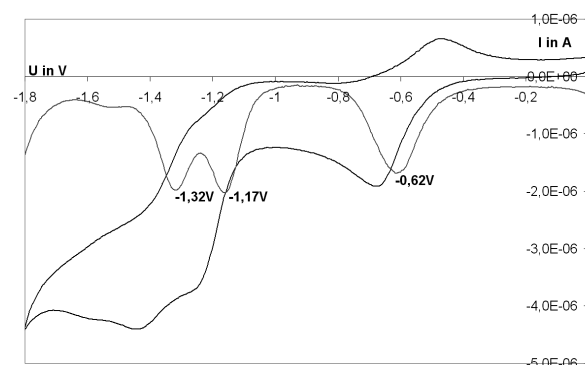
-0,50 V (NO₂); E₁: -0,94 V; E₂: -1,07 V;
-1,43 V;



2-(4-Carbomethoxyphenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-amino-4-(p-methoxyphenyl)-imino-4*H*-imidazol

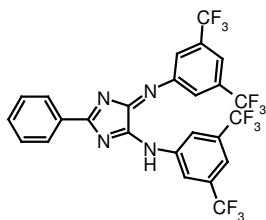


E₁: -1,17 V; E₂: -1,32 V;

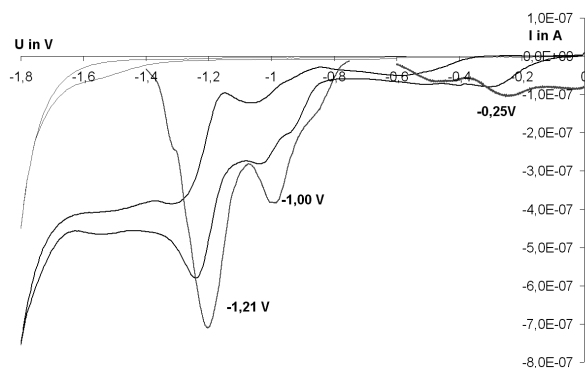


2-Phenyl-5-(3,5-di-trifluormethyl-phenyl)-4-(3,5-di-trifluormethyl-phenyl)-4*H*-imidazol

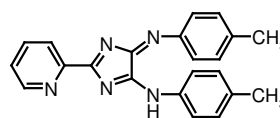
7Xe



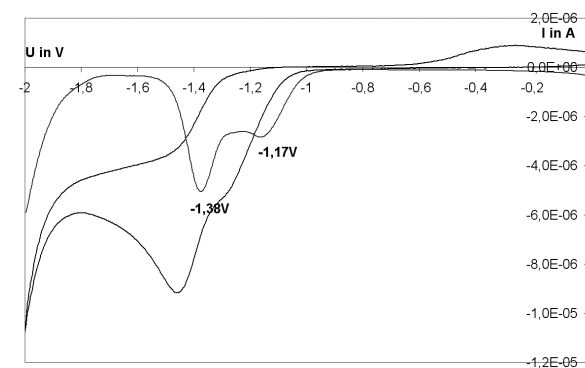
E₁: -1,00 V; E₂: -1,21 V

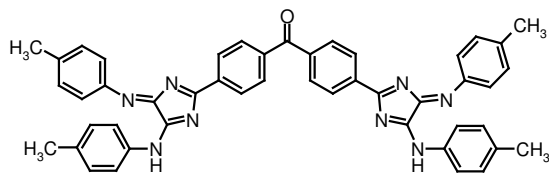


2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol **8**;

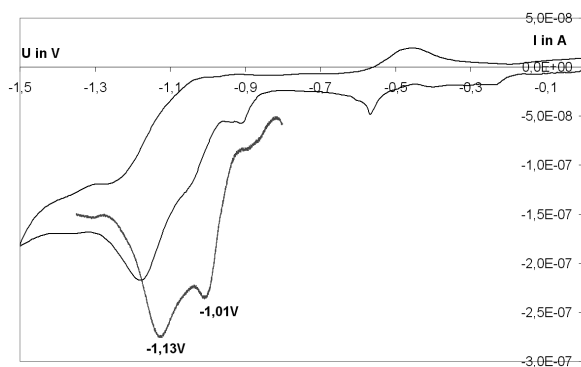


E₁: -1,17 V; E₂: -1,38 V;



Bis-[4-(5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4*H*-imidazol-2-yl)-phenyl]-methanon

$E_1: -1,01 \text{ V}; E_2: -1,13 \text{ V};$



I Literaturverzeichnis

- [1] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **90** (1978) 927
- [2] S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheid, *Chem. Eur. J.* **5** (1999), 1969-1973
- [3] J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem.* **113** (2001) 1417
- [4] S. Hünig, H. Berneth, *Topics in Curr. Chem.* **92** (1980) 3
- [5] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1986) 165-176
- [6] W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3349
- [7] O. von Schinckh, *Chem. Ing. Tech.* **32** (1960) 462
- [8] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **110** (1998) 2340
Y. Wang, J. L. Dubois, B. Hedman, T. P. D. Stark, *Science* **279** (1998) 537
- [9] M. P. Sammes, A. R. Katritzky „The 4*H*-Imidazoles“ in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **35**, Hrsg. A. R. Katritzky, Academic Press 1984; R. Beckert „The Chemistry of Azafulvalenes“, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **77**, 115-181 Hrsg. A. R. Katritzky, Academic Press 2000
- [10] K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1638; K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3226]
- [11] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **337 2** (1995) 143-152
- [12] V. Fueloep, A. Kalman, R. Beckert, J. Fabian, *Monatsh. Chem.* **120** (1989) 561-570
- [13] Bauer, *Chem. Ber.* **42** (1909) 2110
- [14] D. Müller, R. Beckert, H. Görls, *Synthesis* **4** (2001) 601-606
- [15] Organikum 21. Auflage Wiley-VCH ISBN: 3527299858
- [16] J. Atzrodt, J. Brandenburg, C. Käßplinger, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, J. Fabian, *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **339** (1997) 729-734
- [17] J. Atzrodt, R. Beckert, H. Goerls, *J. Prakt. Chem.* **342 3** (2000) 245-248
- [18] J. Atzrodt, R. Beckert, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **8** (2000) 1661-1668
- [19] J. Fabian, R. Beckert, J. Atzrodt, *J. Prakt. Chem./Chemiker-Ztg.* **339** (1997) 735
- [20] C. Hippius, *Diplomarbeit* (2002) FSU Jena
- [21] C. Kühn, R. Beckert, U.-W. Grummt, C. Käßplinger, E. Birckner, *Z. Naturforsch.* **59b** (2004) 406-413
- [22] J. Atzrodt, R. Beckert, H. Görls, *Heterocycles* **51 4** (1999) 763-783
- [23] H. Zollinger, *Color Chemistry*; WILEY-VCH; ISBN: 3-906390-23-3

- [24] C. Käpplinger, T. Gebauer, R. Beckert, D. Weiß, W. Günther, H. Görls, M. Friedrich, *Tetrahedron* **60** (2004) 3847-3853
- [25] T. Gebauer, R. Beckert, D. Weiß, K. Knop, C. Käpplinger, H. Görls, *Chem. Comm.* **16** (2004) 1860-1861
- [26] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuna, D. K. Malick., A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzales, M. Head-Gordon, Gaussian 98 Revision A.7. and Gaussian Inc.: Pittsburg PA, (1998).
- [27] A. P. Scott, L. Radon, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 16502-16513
- [28] L. Michaelis, *Chem. Rev.* **16** (1935) 243
- [29] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* (1986) 165-176
- [30] Organikum (Hammett)
- [31] M. Kollmannsberger, T. Gareis, S. Heintl, J. Daub, J. Breu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36** (1997) 1333-1335
- [32] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* **92** (1980) 1-44
- [33] F. Fabrizi de Biani, T. Gmeinwieser, E. Herdtweck, F. Jaekle, F. Laschi, M. Wagner, P. Zanello, *Organometallics* **16** (22) (1997) 4776-4787

II Abkürzungsverzeichnis

Acac	Acetylacetonat
BuLi	Butyllithium
CV	Cyclovoltammetrie/Cyclovoltammogramm
CyH	Cyclohexyl
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undecen
DMF	N,N-Dimethylformamid
DPP	Differenz-Puls-Polarogramm
EA	Elementaranalyse
J	Kopplungskonstante (NMR)
MS	Massenspektrometrie
P2Et	Phosphazen-Base der Summenformel $C_{12}H_{35}N_7P_2$
Ph	Phenyl
q	quartär (^{13}C -NMR)
s, d, t, q, m	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett (1H -NMR)
Smp	Schmelzpunkt
[TBA]ClO ₄	tetra- <i>n</i> -Butyl-ammoniumperchlorat
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
p-Tol	4-Methyl-Phenyl (4-Tolyl)
TTOA	N,N,N',N'-Tetratolyloxamidin
v	Scangeschwindigkeit/„Sweep“/Vorschubgeschwindigkeit in $V \cdot s^{-1}$ (CV)

III Verbindungsverzeichnis

- | Nr. | Verbindung |
|------------|--|
| 1 | 4 <i>H</i> -Imidazole vom allgemeinen Typ 1 |
| 2 | Tetraazafulvalene vom allgemeinen Typ 2 |
| 3 | Pyrido[1,2- <i>a</i>]-pyrazin vom allgemeinen Typ 3 |
| 4 | Oxalsäure-bis-imidoylchloride 4a-e |
| 5 | Oxalsäure-bis-amidine 5a-d |
| 6 | Säurechloride 6a-f |
| 7 | 2-Phenyl-5- <i>p</i> - X/Y -arylamino-4- <i>p</i> - X/Y -arylimino-4 <i>H</i> -imidazole 7Xa-e und 7Ya-h |
| 8 | 2-(2-Pyridyl-)-5- <i>p</i> -tolylamino-4- <i>p</i> -tolylimino-4 <i>H</i> -imidazol |
| 9 | 2-Phenyl-5-amino-4-arylimino-4 <i>H</i> -imidazole 9a,b |
| 10 | „di-Imidazolyl-amin“ |
| 11 | Anion von 7Xa |
| 12 | Radikaldianion von 7Xa |
| 13 | Trianion von 7Xa |
| 14 | substituierte 4,5-Diamino-1 <i>H</i> -imidazole 14a-c |
| 15 | substituierte Imidazo-[4,5- <i>d</i>]-1,3,2-diazaborolidine 15a-j |
| 16 | 3,6-di-4-Tolyl-2-difluoro-5-phenyl-imidazo[4,5- <i>d</i>]-[1,3,6,2]-oxadiazaborinan |
| 17 | Produkt der Umaminierung von 7Xa mit Glycinethylesterhydrochlorid |

IV Tabellenverzeichnis

Nr.	Titel	Seite
Tabelle 1:	Synthetisierte Oxalsäure-bis-imidoylchloride 4	9
Tabelle 2:	Synthetisierte Oxalsäure-bis-amidine 5	10
Tabelle 3:	Synthetisierte Säurechloride 6	10
Tabelle 4:	Synthetisierte <i>4H</i> -Imidazole 7X	11
Tabelle 5:	Ausgewählte Bindungs-längen der Kristallstruktur von 8	13
Tabelle 6:	Synthetisierte <i>4H</i> -Imidazole 7Y	14
Tabelle 7:	Produkte der Umsetzung von 7Xa mit 4-N,N-Dimethyl-phenylendiamin	16
Tabelle 8:	Produkte der Umsetzung der <i>4H</i> -Imidazole 7X mit Ammoniak	17
Tabelle 9:	Ausgewählte UV/Vis-Absorptionsmaxima	20
Tabelle 10:	Derivate des <i>1H</i> -Imidazols	25
Tabelle 11:	Synthetisierte 1,3,2-Diazaborolidine 15	28
Tabelle 12:	Ausgewählte Bindungslängen aus der Kristallstruktur von 15a	31
Tabelle 13:	Berechnete Bindungslängen, Bindungsordnungen und Ladungsverteilungen	33
Tabelle 14:	Zuordnung der Raman-Banden zu den Molekülschwingungen von 15a	36
Tabelle 15:	Redoxpotentiale der <i>4H</i> -Imidazole 7X	41
Tabelle 16:	Redoxpotentiale der <i>4H</i> -Imidazole 7Y	42
Tabelle 17:	Redoxpotentiale einiger 1,3,2-Diazaborolidine 15	45

V Abbildungsverzeichnis

Nr.	Titel	Seite
Abb. 1:	Allgemeines Strukturprinzip organischer reversibler zweistufiger Redoxsysteme	5
Abb. 2:	Grundtypen der organischen Zwei-Elektronen-Redoxsysteme	5
Abb. 3:	Heterocyclen mit Oxalamidin-Substruktur	6
Abb. 4:	Synthesewege zur Darstellung von 4 <i>H</i> -Imidazolen	8
Abb. 5:	Synthese der Oxalsäure-bis-imidoylchloride 4	9
Abb. 6:	Synthese der Oxalsäure-bis-amidine 5	9
Abb. 7:	Synthese der Säurechloride 6	10
Abb. 8:	Synthese der 4 <i>H</i> -Imidazole aus Benzamidinhydrochlorid und Oxalsäure-bis-imidoylchlorid	11
Abb. 9:	Synthese des 2-(2-Pyridyl)-5-p-tolylamino-4-p-tolylimino-4 <i>H</i> -imidazols 8	12
Abb. 10:	Kristallstruktur von 8	13
Abb. 11:	Synthese der 4 <i>H</i> -Imidazole aus Säurechlorid und Oxalsäure-bis-amidin	14
Abb. 12:	Cyclisierungsversuch mit 4-N,N-Dimethylaminobenzoylchlorid	15
Abb. 13:	Umaminierung von 7Xa mit 4-N,N-Dimethyl-phenylendiamin	15
Abb. 14:	Umaminierung von 7Xa mit Glycinethylesterhydrochlorid	17
Abb. 15:	Umaminierung der 4 <i>H</i> -Imidazole vom Typ 7X mit gasförmigem Ammoniak	17
Abb. 16:	Vermutlicher Reaktionsweg zum „di-Imidazolyl-amin“ 10	18
Abb. 17:	Modellreaktion für die <i>Heck</i> -Kupplung	19
Abb. 18:	<i>Sonogashira</i> -Reaktion an 4 <i>H</i> -Imidazolen	19
Abb. 19:	Vergleich der Chromophore im protonierten, neutralen und deprotonierten 4 <i>H</i> -Imidazol	21
Abb. 20:	Reduktions-Oxidations-Cyclus	22
Abb. 21:	Synthese von einem mit Deuterium markierten 4 <i>H</i> -Imidazol	23
Abb. 22:	Feststoff-Fluoreszenz von 7Xi	23
Abb. 23:	Oxidation von Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen	24
Abb. 24:	Abfangen des 1 <i>H</i> -Imidazols	25
Abb. 25:	Chemilumineszenz von Lucigenin mit Wasserstoffperoxid	26
Abb. 26:	Abklingkurve der Lumineszenz von Lucigenin mit Wasserstoffperoxid	27
Abb. 27:	Synthese der 1,3,2-Diazaborolidine 15	28
Abb. 28:	UV/Vis-Spektrum von 15a	29
Abb. 29:	UV/Vis-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzanregungsspektrum von 15a	30

Abb. 30: Röntgenkristallstruktur von 15a	31
Abb. 31: Mesomere Grenzstrukturen und Ladungsverteilung von 15a	32
Abb. 32: Berechnete Molekülgeometrie des 1,3,2-Diazaborolidins mit Bindungslängen in Å	32
Abb. 33: Synthese des Boracyclus aus dem Nitron eines 4 <i>H</i> -Imidazols	34
Abb. 34: Raman-Spektren der Verbindungen 7Xa und 15a-d	35
Abb. 35: Raman-aktive Schwingungen des Boracyclus 15a	35
Abb. 36: Vergleich des gemessenen und berechneten Raman-Spektren von 15a	36
Abb. 37: VA Stand 663	37
Abb. 38: Cyclovoltammogramm (CV) ($v = 33 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) von Methylenchlorid/[TBA]ClO ₄ vs. Ag/AgCl	38
Abb. 39: Cyclovoltammogramm von unvollständig deprotoniertem 7Xh ($v = 33 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) in Methylenchlorid/[TBA]ClO ₄ vs. Ag/AgCl	40
Abb. 40: 4 <i>H</i> -Imidazole vom Typ 7X	40
Abb. 41: Graphische Darstellung der Reduktionspotentiale in Abhängigkeit von den Substituenten X	41
Abb. 42: 4 <i>H</i> -Imidazole vom Typ 7Y	41
Abb. 43: Graphische Darstellung der Reduktionspotentiale in Abhängigkeit von den Substituenten Y	42
Abb. 44: Korrelation der Redoxpotentiale der 4 <i>H</i> -Imidazole (Substituent X) mit den σ_p -Hammett-Konstanten	43
Abb. 45: Cyclovoltammogramm von 15a in Methylenchlorid/[TBA]ClO ₄ vs. Ag/AgCl	44
Abb. 46: Reversible Zwei-Elektronen-Redoxsysteme mit Semichinonbildungskonstanten	45
Abb. 47: Ein-Elektronen-Transfer auf die Boracyclen 15	46

VI Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. Beckert danke ich für seine langjährige Unterstützung, die stets vorhandene Diskussionsbereitschaft, die zahlreichen Anregungen zur interessanten Themenstellung, die mehrfachen Möglichkeiten zur Teilnahme an internationalen Tagungen und nicht zu Letzt für den guten Zusammenhalt in unserer Arbeitsgruppe.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei Herrn PD Dr. D. Weiß für die Hinweise und die Unterstützung in vielen praktischen Dingen, alle gemeinsamen Gespräche und Aktivitäten mit nicht nur chemischen Inhalten! Man lernt nie aus. ;-)

Zusätzlich möchte ich auch allen „Mitsreitern“ in unserer Arbeitsgruppe für das ausgezeichnete Arbeitsklima, besonders Frau A. Darsen unserer guten Seele, DC B. Frank, DC C. Kühn und DC F. Stöckner danken. Vielen Dank auch an K. Knop die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Mein Dank gilt weiterhin allen Mitarbeitern der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben: vor allem Dr. W. Günther und Frau Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau G. Sentis für NMR, IR und UV/Vis-Messungen, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dr. E. Birckner, Frau E. Kielmann und Frau H. Müller für die Fluoreszenzmessungen, Dr. W. Poppitz, Frau S. Schönau und Frau M. Heineck für die Aufnahme der Massenspektren, Frau DC. U. Uhlemann für die Messung der Raman-Spektren, Frau DC U. Neugebauer für die Berechnung und Zuordnung der Raman-Banden, sowie Frau DC D. Hampe für die Berechnung der Bindungslängen und Molekülgeometrie der Boracyclen.

Abschließend möchte ich mich auch bei meiner Familie bedanken, deren immerwährende Unterstützung diese Arbeit ermöglichte.

VII Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den

Tillmann Gebauer

VIII Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name: Gebauer, Tillmann
Geburtsdatum: 03.11.1976
Geburtsort: Erfurt

Ausbildung:

September 1983 bis Juli 1991 Polytechnische Oberschule, Erfurt

September 1991 bis Juni 1995 Gymnasium Am Buchenberg, Erfurt, Abschluss Abitur (Abiturnote 1,6; Leistungskurse Mathematik, Physik)

Juli 1995 bis April 1996 Grundwehrdienst

Oktober 1996 bis Juli 2001 Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Abschluss Diplom (Schwerpunktfach Organische Chemie; Wahlpflichtfach Metallorganische Chemie und Katalyse; Analytik; Diplomarbeit zu Redoxuntersuchungen an 4*H*-Imidazolen; Diplomnote 1,1)

seit 01.10.2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DFG-Projekt, Promotionsstudent (Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, AG Prof. Beckert; WS 2001/02 und 2002/03 Grundpraktikum Chemie Diplom; SS 2003 Grundpraktikum und Seminar Chemie Lehramt)