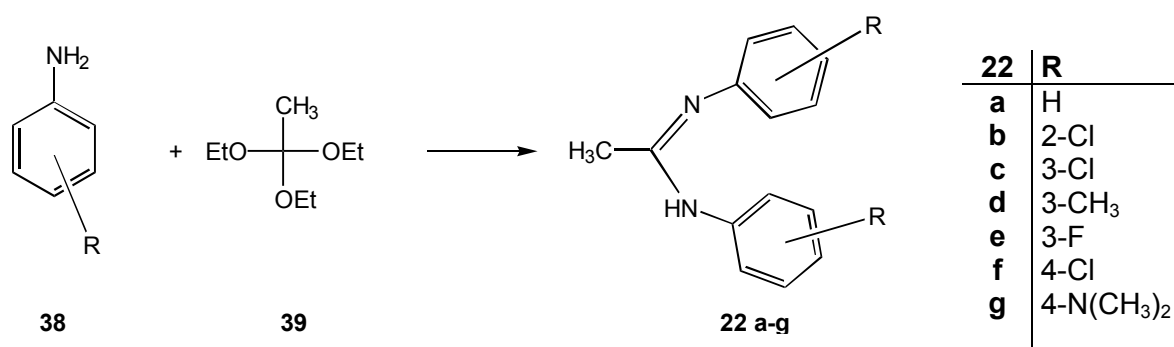


3. Ergebnisse und Diskussion

Innerhalb dieser Arbeit sind erstmalig unterschiedliche cyclische Acetamide, Sulfanylimidazolderivate und in *p*-Stellung unsubstituierte *N,N'*-Diarylacetamide mit verschiedenen Elektronenakzeptoren umgesetzt worden.

3.1. Darstellung von *N,N'*-Diarylacetamiden (22a-g)

Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, können *N,N'*-Diarylacetamide nach einer Methode von *Taylor* und *Erhardt* [42] dargestellt werden. In dieser Arbeit sind neben den schon bekannten *N,N'*-Diarylacetamiden (22a-d,f) erstmalig die *N,N'*-Diarylacetamide (22e,g) nach dieser Methode aus dem entsprechenden Anilinderivat und Triethylorthoacetat hergestellt (Schema 31) und vollständig charakterisiert worden.

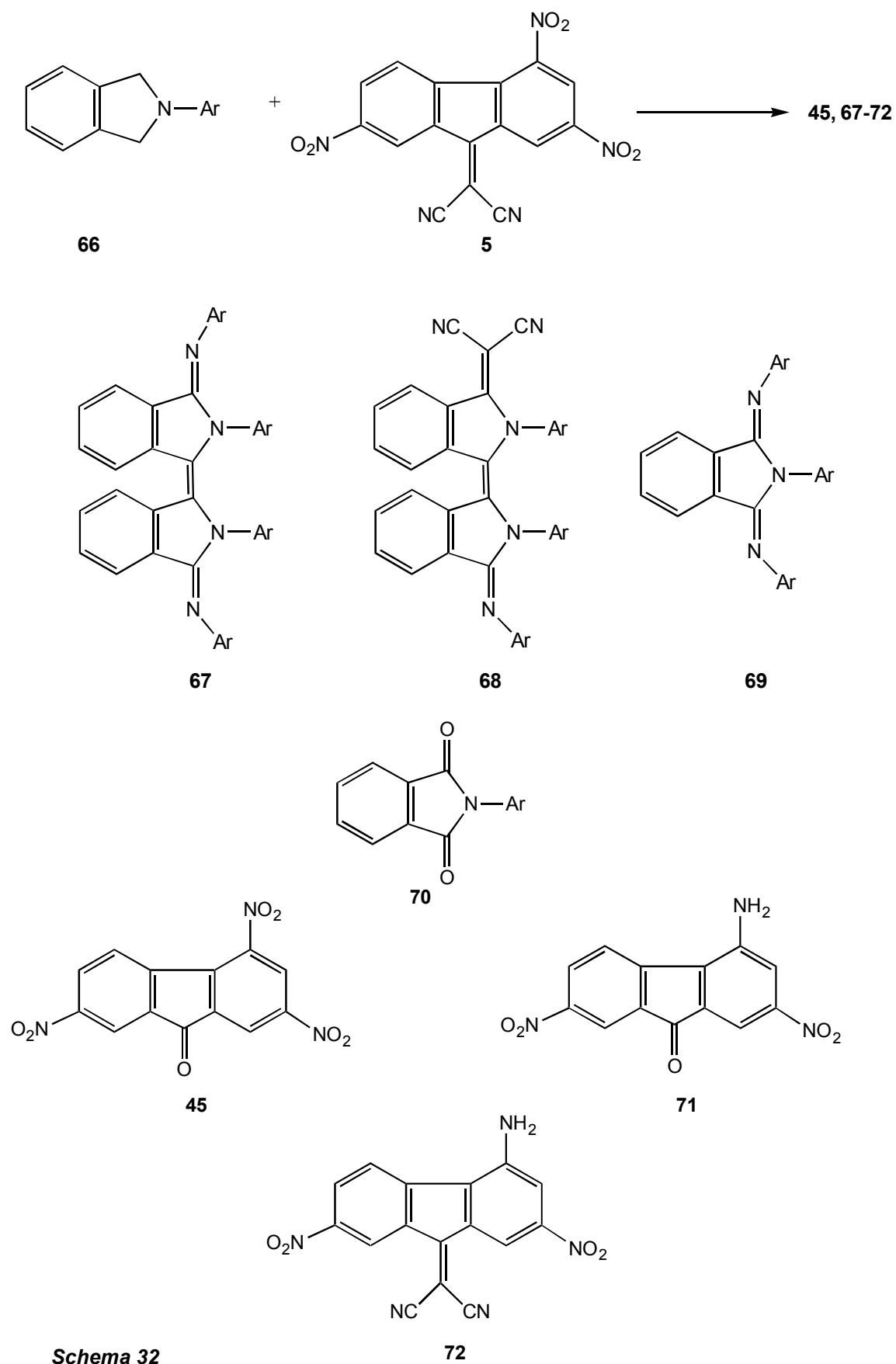


Schema 31

3.2. Reaktion von Imidazol- und Amidinderivaten mit (2,4,7-Trinitro-9H-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, 5)

3.2.1. Reaktionen von 2-methylierten Imidazolen und Benzimidazolen mit DTF (5)

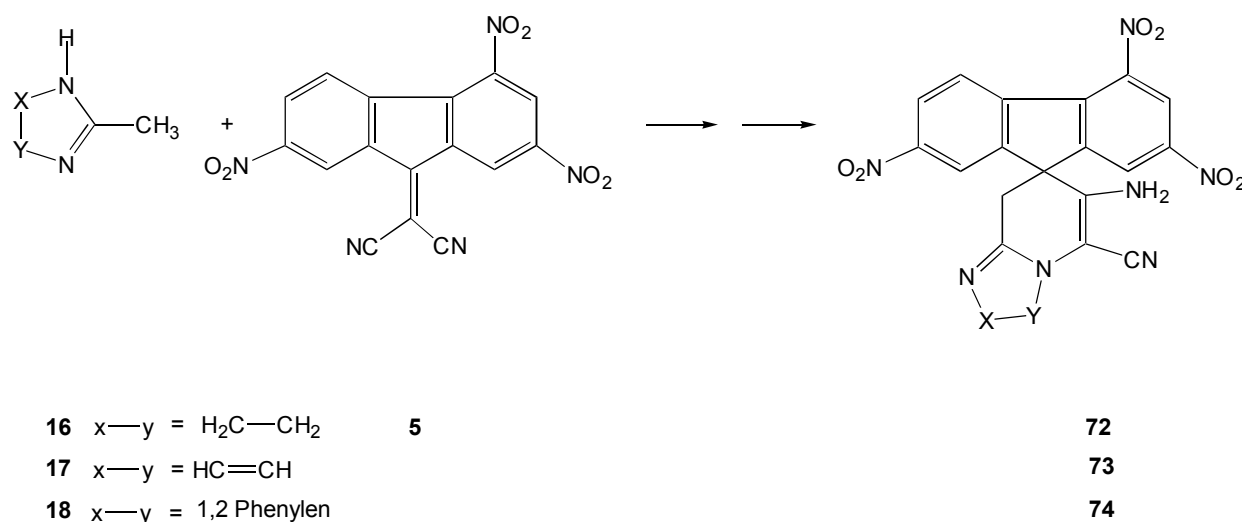
Basierend auf in der Literatur beschriebenen Reaktionen von DTF (5) mit Elektronendonatoren ist es naheliegend, diesen Akzeptor für die Untersuchungen in dieser Arbeit zu verwenden. Wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, verfügt DTF (5) zum einen über eine Vielzahl von Reaktionszentren für einen nucleophilen Angriff, zum anderen ist auch denkbar, dass es einfach oxidierend (im Sinne von elektronenabziehend) auf elektronenreiche Verbindungen wirkt. So erhielt man bei der Reaktion von DTF(5) mit N-Arylisoindolinen (66) neben den gewohnten und als Produkte plausiblen Phthalimiden neuartige Dehydroprodukte des Donors, in denen zusätzliche N-Aryleinheiten eingebaut sind [107]. Außerdem sind bei diesen Reaktionen weitere Produkte isoliert worden, die nur aus dem Akzeptor 5 durch Spaltung, Oxygenierung und Reduktion gebildet worden sind. Eine Übersicht über die Reaktionsprodukte gibt Schema 32.



Schema 32

Bei Reaktionen des Akzeptors mit Acetamidinen kann man derartige Oxygenierungs- bzw. Reduktionsprodukte nicht unter den Hauptprodukten finden. Statt dessen reagieren die Acetamide über einen Angriff von N² an eine Nitrilfunktion. Über ein intermediär gebildetes Ketenaminal erfolgt die Abreaktion zur 9-Spiro-Verbindung **52**, s. Schema 24 auf Seite 23 [13].

Bei der Reaktion von in Zweistellung methylierten Imidazolderivaten muss man eine ähnliche Reaktion erwarten:

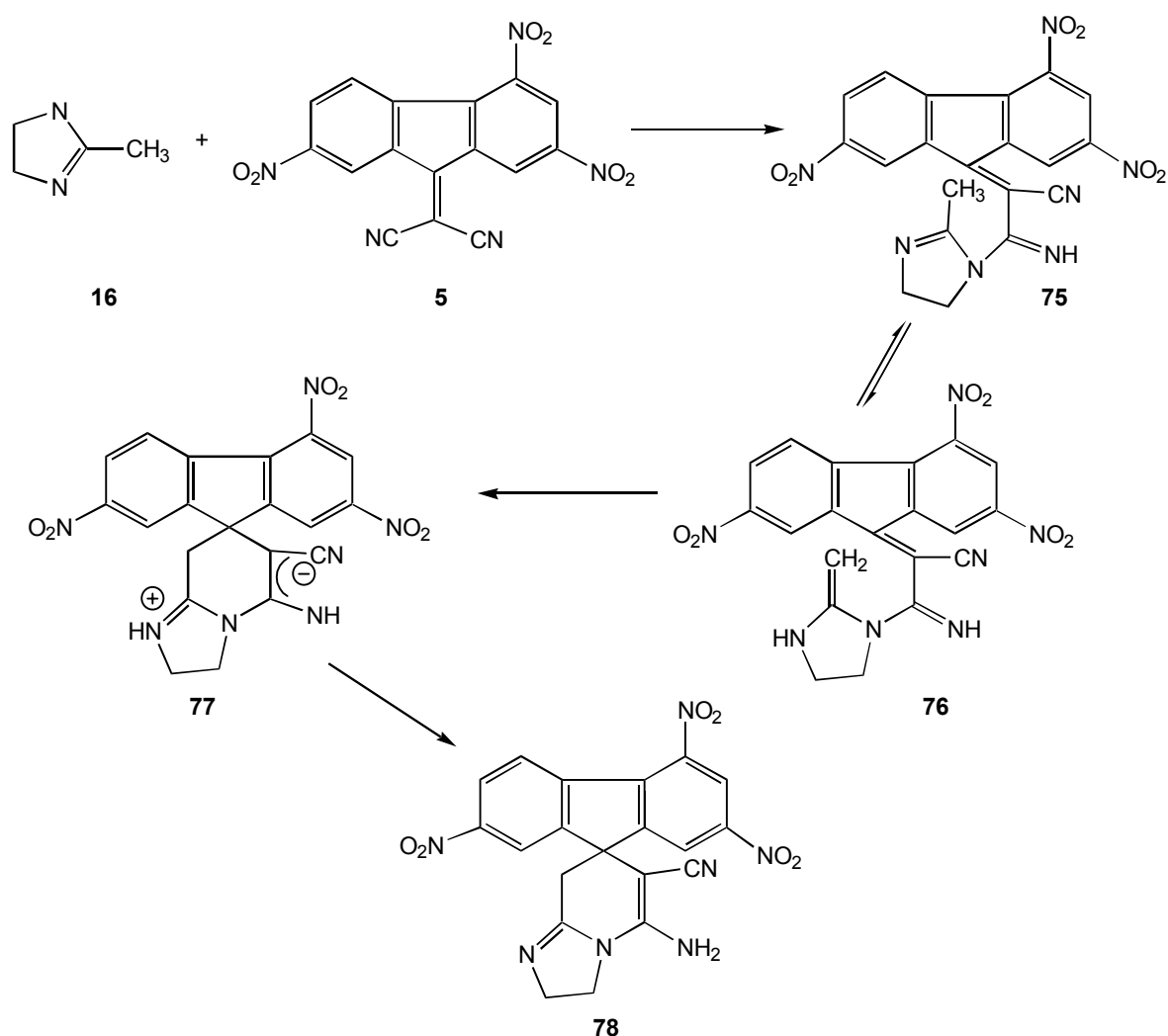


Schema 33: Erwartete Reaktionsprodukte aus der Reaktion von **16-18** mit DTF (**5**)

Hierzu werden nachstehend Ergebnisse mitgeteilt.

3.2.1.1 Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) mit DTF(**5**)

4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) wurde mit **5** in verschiedenen Lösungsmitteln im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Dabei wurde die Reaktionszeit zwischen 24 Stunden und 3 Tagen variiert. Darüberhinaus wurde auch in Pyridin die Reaktionstemperatur zwischen Raumtemperatur und 100 °C variiert. Die Aufarbeitung erfolgte mittels präparativer Schichtchromatographie. Dabei konnte erstmalig das Spiroprodukt **78** in Ausbeuten bis zu 20% isoliert werden. Weitere Produkte oder Edukte konnten nicht isoliert werden. Die Bildung der Spiroverbindung kann man sich analog dem von *Gomaa* [13] vorgeschlagenen Ablauf vorstellen, wie im nachfolgendem Schema 34 dargestellt wird.



Schema 34: Bildung der Spiroverbindung **78** aus **16**

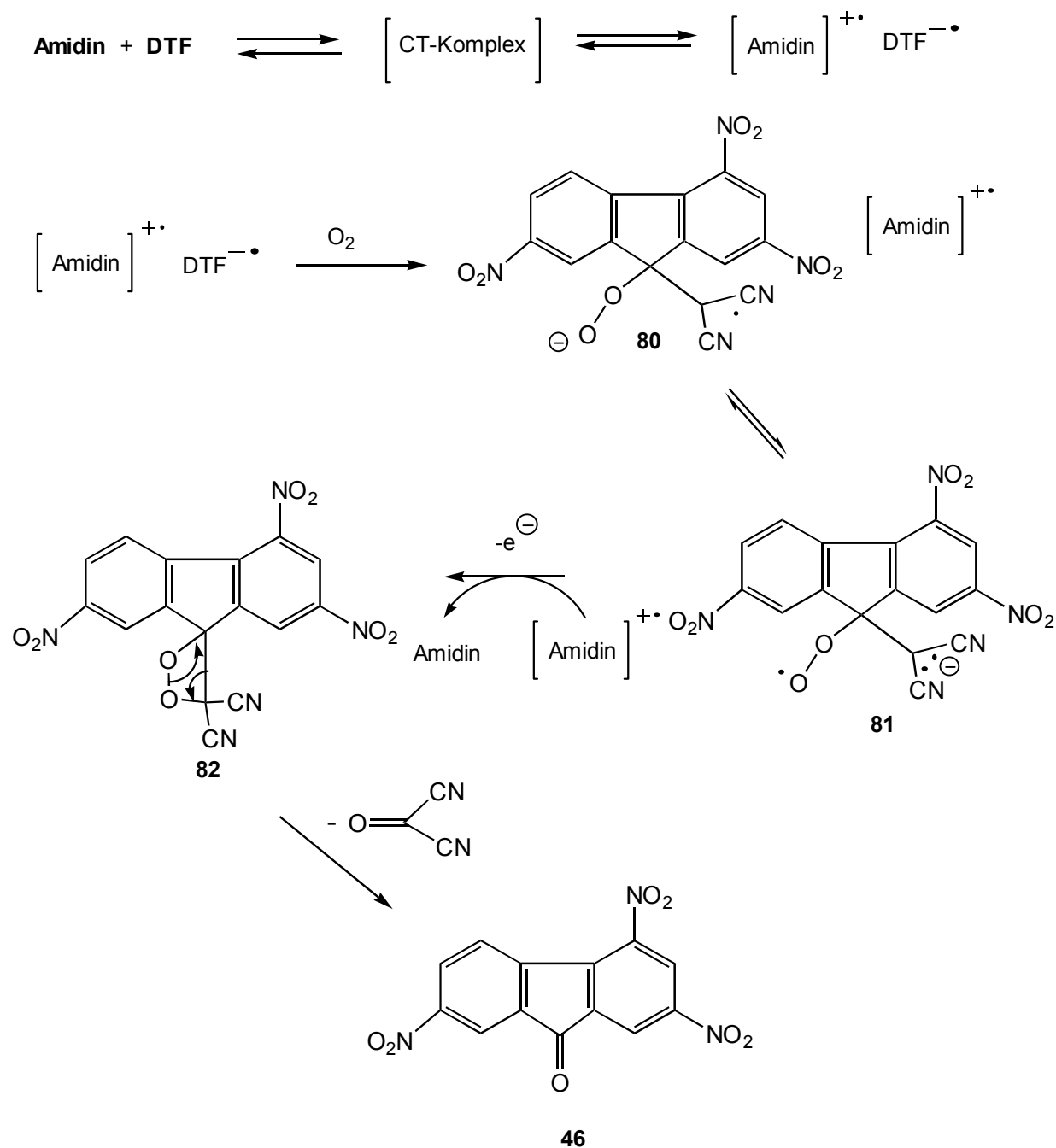
Dabei greift der Imino-Stickstoff, der eine höhere Elektronendichte hat, am Nitrilkohlenstoff unter Bildung der Verbindung **75** an. Über das dazu tautomere Ketenaminal **76** bildet sich die 9-Spiroverbindung **78**.

Diese Verbindung ist eindeutig durch Kernresonanzspektren, IR und Massenspektrometrie charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ sieht man fünf aromatische Protonen, die Protonen der Amin-Funktion, sowie die Methylen-Protonen des Imidazolin-Rings und die Methylen-Gruppe als AB-System bei 3.01 und 3.09 ppm an C-9 mit einer charakteristischen Kopplungskonstante von 15 Hz (ohne Festlegung auf

ein Vorzeichen). Im ^{13}C -Spektrum erkennt man die fünf Aromaten-C, sowie drei Methylengruppen und sieben quartäre Kohlenstoffatome. Auch im Infrarot-Spektrum sind eindeutige Absorptionen, die für die Struktur sprechen, zu erkennen. Zum einen gibt es eine starke Absorption bei 3447 cm^{-1} für NH und eine schwächere Absorption der Nitril-Gruppe bei 2174 cm^{-1} . Das Massenspektrum zeigt erwarteten den Molekülionenpeak bei $m/z = 447$.

3.2.2 Umsetzung von 2-Methylimidazol (17) mit DTF (5)

Im Gegensatz zur Reaktion von **16** kann man bei der Umsetzung des Aromaten 2-Methylimidazol (**17**) keine spiroverknüfte Verbindung finden. Man isoliert bei der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Reaktionsdauern dagegen stets das (vermutlich wie bei *Hassan* [107] entstandene) Oxygenierungsprodukt TNF (**45**). Schema 35 zeigt, wie man sich dessen Bildung vorstellen muß: Bei allen Reaktionen bildet sich aus den Reaktanden zunächst ein Charge-Transfer-Komplex, der dann zum Radikationenpaar weiter reagiert. Der bei diesen Reaktionsbedingungen immer vorhandene Disauerstoff greift das DTF-Radikalanion an und bildet **79**, das im Gleichgewicht mit **80** steht. Das hypothetische Intermediat **80** kann ein Elektron auf das Amidin-Radikalkation rückübertragen (dabei entsteht neutrales Amidin und faktisch wird kein Amidin verbraucht) und in das Dioxetan **81** übergehen, das unter Abspaltung von Mesoxalsäuredinitril das Keton **45** bildet.



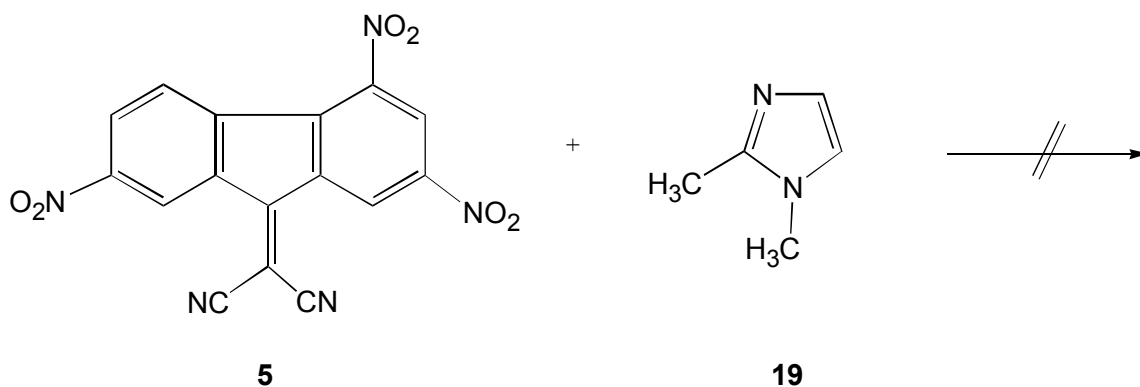
Schema 35: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des TNF (**45**)

Das TNF (**45**) ist durch sein Massenspektrum charakterisiert, in dem der Molekülionenpeak bei $m/z = 315$ auftritt. Darüberhinaus findet man im Protonenspektrum nur die fünf erwarteten Aryl-Protonen zwischen 8.15 und 8.97 ppm. Das DEPT-Spektrum zeigt ebenfalls nur fünf aromatische tertiäre Kohlenstoffatome. Im breitbandenkoppelten ^{13}C -Spektrum findet man 13 Kohlenstoffatome, davon ist dasjenige bei $\delta=186.24$ ppm eindeutig dem

Carbonylkohlenstoff zuzuordnen. Im IR-Spektrum findet man lediglich die Carbonylbande bei 1724 cm^{-1} und nicht wie im Edukt die Nitrilbande bei 2194 cm^{-1} .

3.2.3 Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (19) mit DTF (5)

Obwohl eine zusätzliche Methylgruppe an N-1 keine Erhöhung der Basizität des Imidazols bewirkt, sollte die Reaktivität der Verbindung **19** gegenüber DTF (**5**) untersucht werden. Bei Umsetzungen in Ethylacetat, Acetonitril und Diethylenglykoldiethylether und Temperaturen zwischen 20°C und 180°C konnte man kein erwartetes Reaktionsprodukt finden.

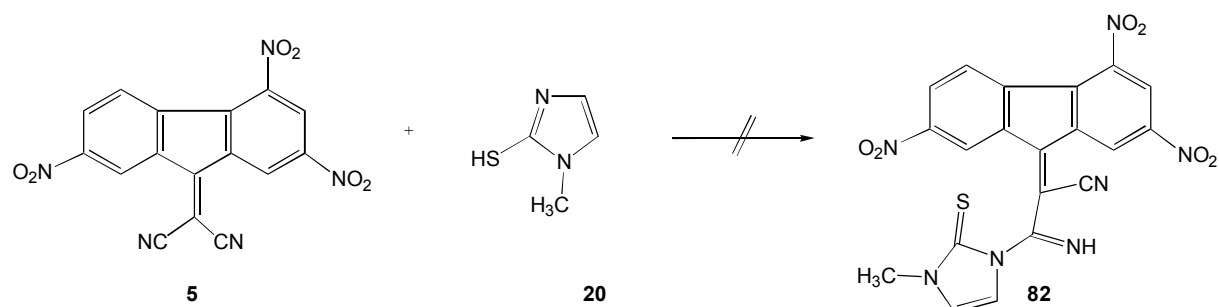


Schema 36

Weder ein Spirodervivat noch ein Substitutionsprodukt konnte isoliert werden. Lediglich das Keton **45** konnte in einer Ausbeute von 38% isoliert werden.

3.2.4 Versuchte Reaktion von 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (20) mit DTF (5)

Aufgrund der natürlichen Nucleophilie sowohl der Thio- als auch der Mercaptofunktion in der Verbindung **20**, sollte man eine Reaktion ähnlich eines methylenaktiven Amidins erwarten können. Addition von N^3 des Imidazolderivats an den Nitrilkohlenstoff würde das in Schema 37 beschriebene Umsetzungsprodukt des ersten Reaktionsschritts ergeben.

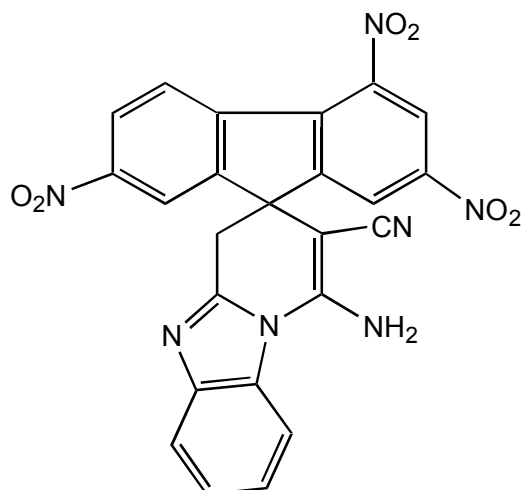


Schema 37

Die Thionofunktion müßte nun in der Lage sein, den Ringschluß an C-9 des Fluorengerüsts erfolgen zu lassen. Umsetzungen unter Basenzusatz wie in Eisessig brachten jedoch keine Reaktionsprodukte.

3.2.5 Umsetzung von 2-Methylbenzimidazol (**18**) mit DTF (**5**)

Das benzoannellierte 2-Methylimidazol (**18**) sollte aufgrund seines Elektronenreichtums mit DTF (**5**) reagieren. Bei der in Ethylacetat durchgeführten 48-stündigen Reaktion und anschließender Aufarbeitung mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 als Elutionsmittel konnte das Spiroderivat **83** aus der orangefarbenen Zone mit einem Retentionsfaktor von 0.18 bis 0.23 isoliert werden.

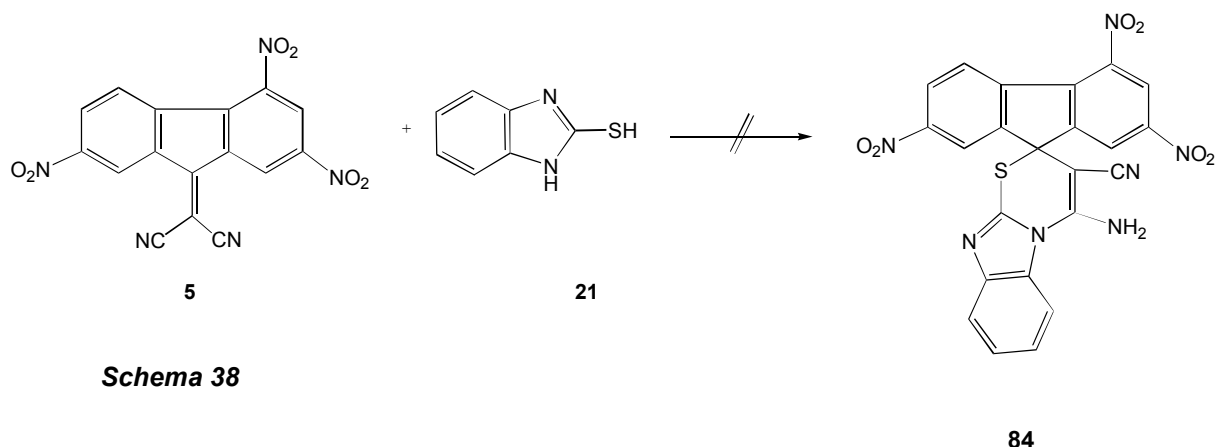


83

Der ockergelbe Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 296-298 °C. Das Massenspektrum indiziert mit einem Molekülionenpeak von $m/z = 495$ die Struktur. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit 9 Aryl-Protonen zwischen 7.42 und 8.86 ppm, dem Singulett für zwei Protonen bei 7.66 ppm und dem AB-System bei 3.74 bis 3.83 für die Methylengruppe unterstützt den Strukturvorschlag. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten 9 aromatischen CH-Kohlenstoffatome sowie den Methylenkohlenstoff bei 34.45 ppm. Insgesamt findet man 24 Kohlenstoffatome, wovon C-2 des Imidazolteils bei 50.25 ppm und der Spirokohlenstoff C-9 bei 63.79 ppm zu sehen sind. Im Infrarotspektrum zeigt sich bei 3441 cm^{-1} die NH_2 -Gruppe, bei 2194 cm^{-1} die Nitrilfunktion und bei 1640 cm^{-1} die Nitrobanden.

3.2.6 Versuchte Reaktion von 2-Sulfanylbenzimidazol (21) mit DTF (5)

Wenn das 2-Methylderivat (18) mit DTF (5) eine Spiroverbindung ergibt, dann sollte auch das 2-Mercaptoderivat (21), aufgrund der Nucleophilie der Mercaptofunktion, mit DTF (5) eine Spiroverbindung 84 ergeben (Schema 38).



Reaktionen in den in Tabelle 3.1 aufgeführten Lösemitteln ergaben jedoch keine neue Verbindung. 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) konnte vollständig nach Aufarbeitung zurückgewonnen werden.

Tabelle 3.1: Reaktionsbedingungen der Umsetzung von DTF (**5**) mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**)

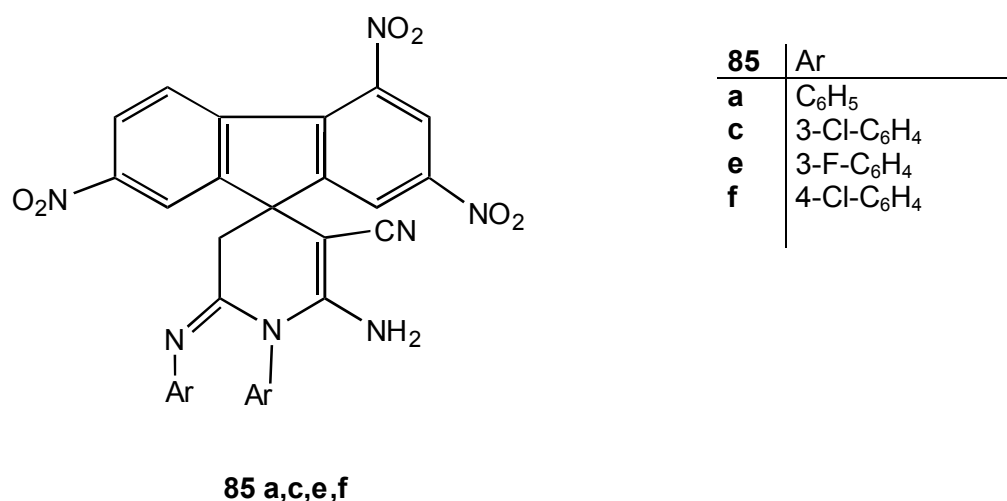
Lösungsmittel	Zeit/h	Temperatur/°C
Ethylacetat	24	77
Diethylenglykoldiethylether	4	180
Ethylacetat mit Hünig-Base	24	78
Ethanol	48	25

3.2.7 Versuchte Umsetzung von 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[a]benzimidazol (**23**) mit DTF (**5**)

Das nach *Reppe* [43] dargestellte Benzimidazolderivat **23** besitzt an C-3 Methylenaktivität. Somit sollte es im Prinzip möglich sein, eine Umsetzung zu einem Spiroderivat zu finden. Leider konnte auch hier kein positives Resultat erzielt werden, es bildete sich - wie in den vorgenannten ergebnislosen Versuchen - das Trinitrofluoren **45**.

3.2.8 Reaktionen der *N,N'*-Diarylacetamide (**22a-g**) mit DTF (**5**)

In den Arbeiten von *Gomaa* und *Döpp* [13] waren in *p*-Stellung substituierte *N,N'*-Diarylacetamide eingesetzt worden und hatten mit DTF (**5**) Spiroverbindungen gebildet [13]. Geklärt werden soll deshalb die Frage, wie in ortho- und meta-Stellung substituierte, aber in para-Stellung unsubstituierte *N,N'*-Diarylacetamide (**22**) mit DTF (**5**) reagieren. Besonders interessierte die Frage, ob wegen der freien para-Stellung eine der von *Rappoport* [1] bei der Reaktion von Dimethylanilin (**2**) mit Tetracyanethylen (**1**) gefundenen Tricyanvinylierung analoge Reaktion eintreten kann und damit die Addition des Amidins an eine CN-Gruppe des Akzeptors unterlaufen wird. In allen Fällen konnte man jedoch die Spiroverbindungen **85a,c,e,f** bei den in Ethylacetat durchgeführten Reaktionen isolieren (Schema 39).



Schema 39

Soweit sie nicht bereits aus dem Reaktionsansatz kristallin ausfielen, konnten diese Verbindungen mittels präparativer Schichtchromatographie (PSC) isoliert werden. Alle Vertreter von **85** sind farbig, die Halogenverbindungen **85c,e,f** orange, die Verbindungen **85a** ist gelb. Alle Verbindungen wurden anhand der NMR-, IR- und Massenspektren eindeutig identifiziert. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist allen Verbindungen ein Signal für die die Methylengruppe gemeinsam. Bei allen Verbindungen erkennt man im IR die charakteristischen Absorptionen für die NH₂- und CN-Gruppen. Die Massenspektren zeigen jeweils die erwarteten Molekülionenpeaks. Reaktionen von **22b** und **22d** brachten keine Reaktionsprodukte dieser Art. Lediglich bei der Reaktion

von **22b** mit DTF konnte man nach Aufarbeitung mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 aus der zweiten Zone mit einem R_f -Wert von 0.4 bis 0.54 einen orangen Feststoff isolieren, der bei 207-209°C schmilzt und dessen Massenspektrum auf eine Verbindung des Strukturtyps **85** hindeutet. Weitere spektroskopische Untersuchungen dieser Substanz brachten aber keinen weiteren Aufschluss und konnten die Konstitution nicht untermauern.

Zur besseren Übersicht sind diese Daten in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Signifikante spektroskopische Daten der Verbindungen **85a,c,e,f**

Verbindung	¹³ C-NMR			¹ H-NMR		IR	MS
	CH ₂ δ[ppm]	CN δ[ppm]	Spiro-C δ[ppm]	AB-System δ{ppm} ² J [Hz]	Aryl-H δ[ppm] Anzahl	NH-und CN- Valenzen [cm ⁻¹]	(M ⁺ -Peak) m/z
85a	34.48	119.06	48.51	3.13; 3.26 14.9	6.35-8.84 15	3481 (NH ₂) 2183 (CN)	573.3
85c	34.72	118.94	48.47	3.12; 3.25 14.75	6.31-8.85 13	3467 (NH ₂) 2184 (CN)	642.1
85e	34.71	118.89	48.44	3.13; 3.25 14.86	6.21-8.85 13	3490 (NH ₂) 2181 (CN)	609.2
85f	34.6	118.8	48.62	3.11, 3.27 14.86	6.36-8.85 13	3477 (NH ₂) 2183 (CN)	642.1

Abbildung 3.1 zeigt ein für diese Spiroverbindungen typisches ¹H-NMR-Spektrum. Man sieht im Bereich um 3.1 bis 3.3 ppm das typische AB-System, sowie die Aryl-Protonen und das Singulett bei 6.1 ppm für NH₂.

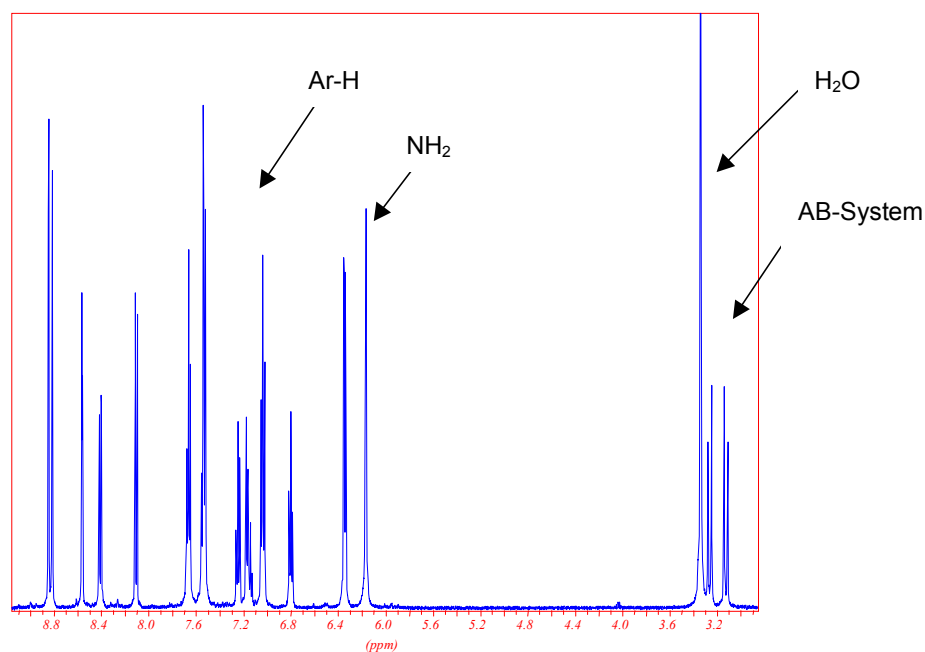


Abbildung 3.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [500 MHz] für **85a**, typisch für die Spiroverbindungen **85a,c,e,f**

Der Reaktionsverlauf bei der Bildung der Produkte **85a,c,e,f** wurde bereits in Schema 24, Seite 23 skizziert.