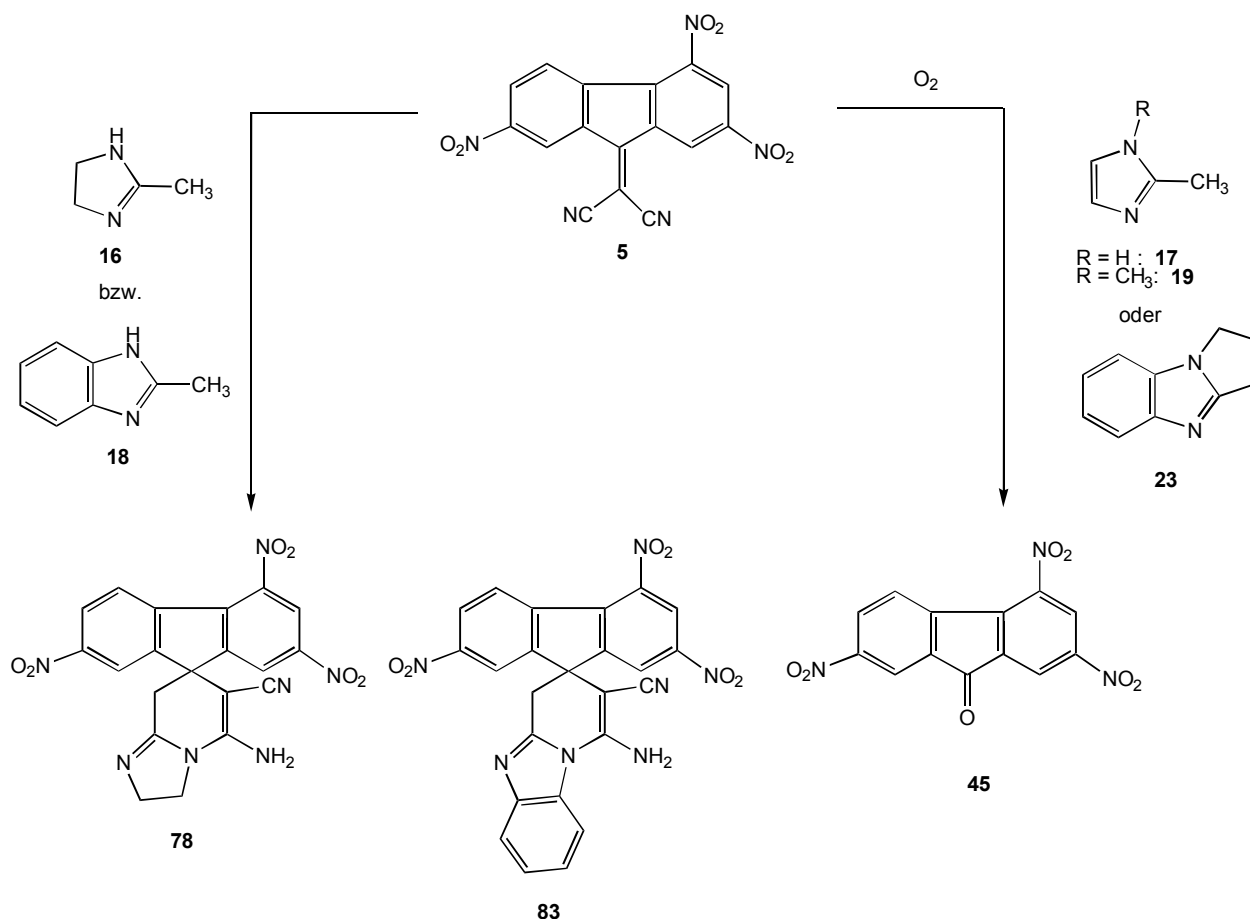


3.5. Bewertung der Ergebnisse

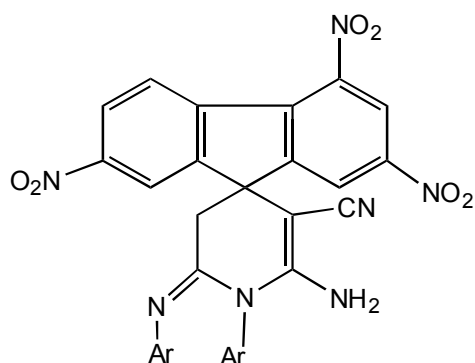
Reaktionen von 2-Methylimidazolen (**16**, **18**) mit DTF (**5**) ergeben die neuen Spiroverbindungen **78** und **83**, während bei der Reaktion von **5** mit **17**, **19** und **23** nur das Keton **45** entsteht, bei dem faktisch kein Imidazol verbraucht wird (Schema 63).



Schema 63

Bei Reaktionen von **5** mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) beziehungsweise mit 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**), die aufgrund der Nucleophilie des Schwefels mit dem Tautomerem der methylenaktiven Acetamide verglichen werden können, werden keine Reaktionsprodukte isoliert. Wahrscheinlich ist die Aktivierungsenergie zu hoch, um einen Angriff von N^3 des Imidazols an eine Nitrilgruppe zu erreichen, oder das Thion-S-Atom ist als weiches Nucleophil für einen Angriff auf das harte β -Kohlenstoffatom nicht geeignet. Auch bei längeren Reaktionszeiten lassen sich nur die Edukte nach Aufarbeitung mittels PSC zurückgewinnen.

Mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a,c,e**) bilden sich aus **5** die neuen Spiroheterocyclen **85a,c,e**, wobei **5** nicht in einer der *para*-Tricyanvinylierung analogen Reaktionsweise am *p*-Kohlenstoffatom des Arylrestes angreift (Schema 64). Auffällig ist bei diesen Reaktionen, daß offensichtlich nicht nur der Elektronenreichtum des Donors ein entscheidendes Kriterium ist, sondern daß das freie Elektronenpaar am N¹ nicht in ein aromatisches System eingebunden sein darf, weil es dann für eine Reaktion nicht zur Verfügung steht.

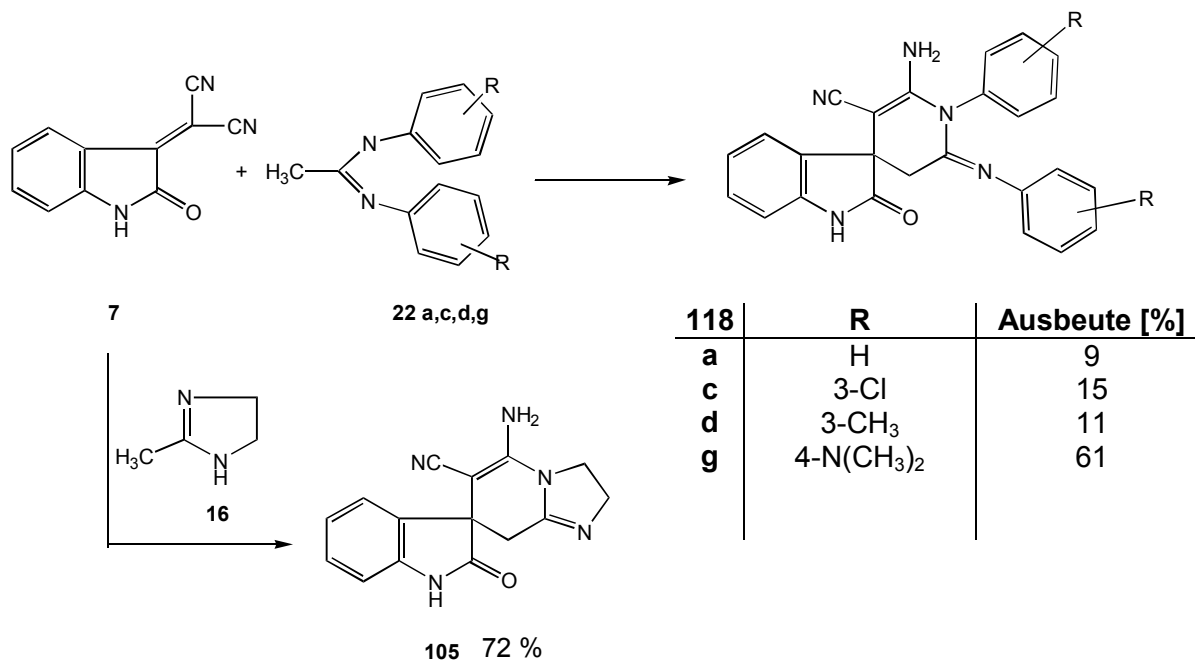


85 a,c,e

85	Aryl	Ausbeute [%]
a	C ₆ H ₅	47
c	3-Cl-C ₆ H ₄	28
e	3-F-C ₆ H ₄	55

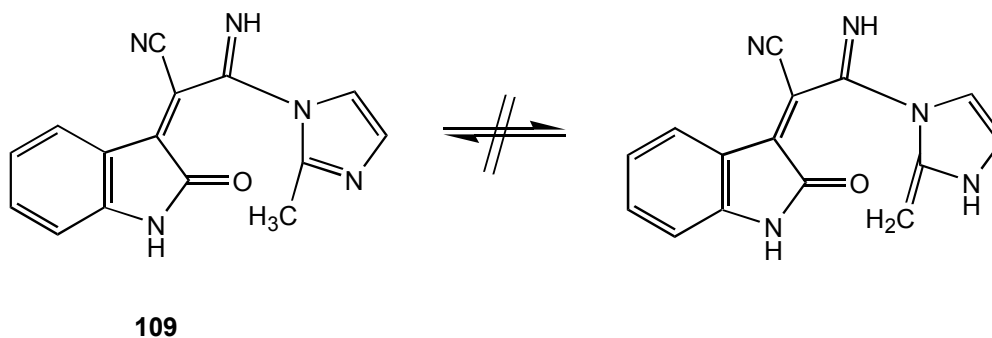
Schema 64

Darüberhinaus ist die Reaktivität des Elektronenakzeptors entscheidend abhängig von dessen Elektronenarmut. So erhält man bei Reaktionen von **7** mit **16** und **22a,c,d,g** ebenfalls neue Spiroverbindungen (**105** und **118a,c,d,g**) allerdings in schlechteren Ausbeuten als mit **5**.



Schema 65

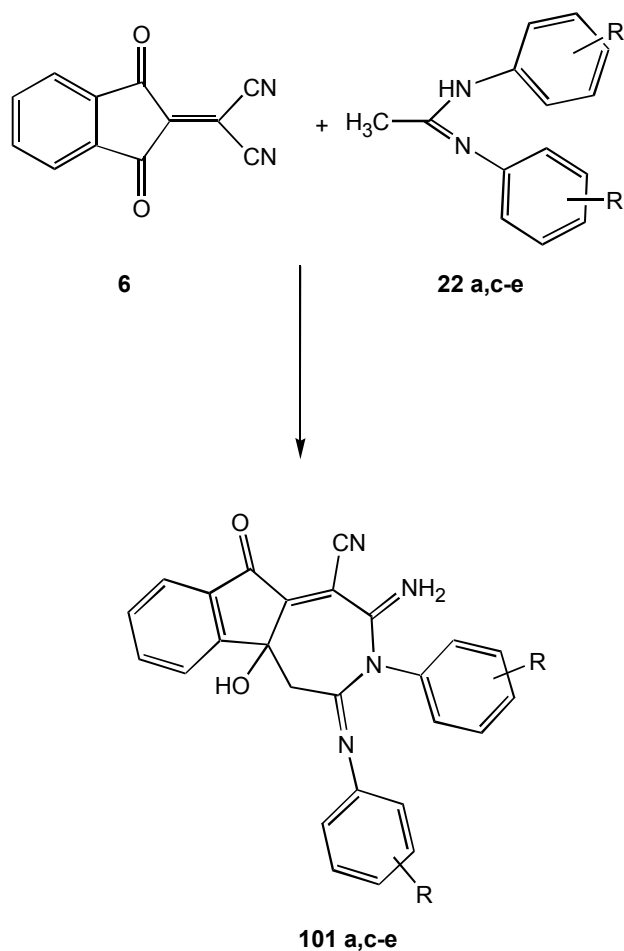
Für das Verständnis des Reaktionsablaufes ist es bedeutsam, dass man aus der Umsetzung von **7** mit **17** ein neuartiges Produkt **109** isoliert. Die darin enthaltene N-(Iminoformyl)-Substruktur dürfte analog bei allen erfolgreichen Additionen des Acetamidin-N² bzw. Imidazol(in)-N³ an ein Nitrilkohlenstoffatom durchlaufen werden. Eine Spiroverknüpfung kann jedoch wegen der Einbindung der Imin-Doppelbindung des Imidazolrings in das aromatische π -System nicht eintreten (Schema 55), da der Imidazolylsubstituent seinen cyclischen 6π -Elektronencharakter durch Tautomerisierung zur Ketenbisaminalform nicht aufgibt (Schema 66).



Schema 66

Aus den angestrebten Reaktionen von DMIO (7) mit **18**, **19** und **23** resultieren ebenso keine Umsetzungsprodukte wie auch aus den versuchten Reaktionen mit **20** und **21**. Bei allen Reaktionen hätte man zumindest den ersten Teilschritt, Angriff an ein Nitrilkohlenstoffatom, erwarten können. Möglicherweise ist der erste Teilschritt die langsamere Hin-Reaktion eines Gleichgewichts, aus dem durch rasche Rückreaktion die Edukte zurückerhalten werden, wenn die Weiterreaktion aus welchen Gründen auch immer, blockiert ist.

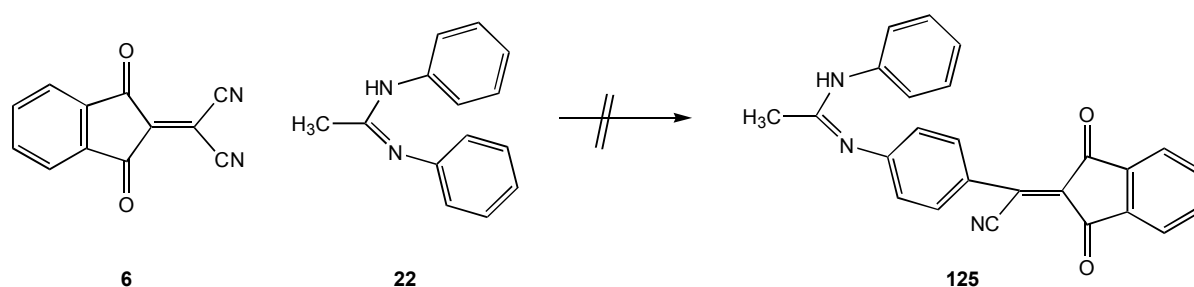
Indenoazepin-6-one **101a,c-e** ergeben sich aus den Umsetzungen von **22a,c-e** mit 2-(1,3-dioxo-2.3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (**6**) (Schema 67). Dieses Reaktionsverhalten überrascht zunächst, wird aber bei eingehender Abwägung aller bestehenden Optionen verständlich.



Schema 67

Im Fall der in *p*-Stellung unsubstituierten *N,N'*-Bisarylacetamidine **22a,c-e** hätte man auch wie bei der Reaktion von DCID (**6**) mit Dimethylanilin (**2**) eine *p*-

Tricyanvinylieung erwarten können (Schema 68), wie sie von Junek et al. für die Reaktion von DCID (**6**) mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen gefunden wurde. Diese scheint jedoch gegenüber dem Angriff von N² auf die exocyclische Doppelbindung bzw. auf das Nitrilkohlenstoffatom benachteiligt zu sein.



Schema 68

Bei Einsatz der cyclischen Amidine **17**, **18** kann man die jeweiligen 2-Indanylideneacetonitrile **92**, **93** isolieren. Dieses Reaktionsverhalten, nämlich die Substitution einer Nitrilgruppe, entspricht der Reaktion von primären aromatischen Aminen mit DCID (**6**) [108-110].

Wie schon bei den Reaktionen der Sulfanylimidazolderivate **20** und **21** mit DTF (**5**) und DMIO (**7**) erhält man auch hier keine Reaktionsprodukte, obwohl man zumindest die erste Teilreaktion, nämlich die Substitution einer Nitrilgruppe oder auch die Addition von N³ des Heterocyclus an eine Nitrilgruppe, hätte erwarten können. Auch konnte das von *Hassan et al.* [115] publizierte Ergebnis bei einer Umsetzung in Acetonitril nicht bestätigt werden.

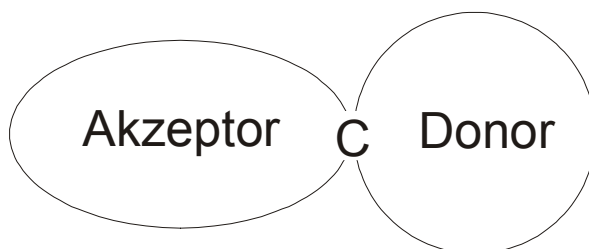
1,2-Dimethylimidazol (**19**) bildet mit **6**, bedingt durch das Fehlen von NH an N¹, einen Molekül- oder CT-Komplex. Dieses Reaktionsverhalten ist als Initialschritt durchaus logisch. Jedoch scheint eine Weiterreaktion auch durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeit ausgeschlossen zu sein, da in allen Fällen das als Komplex identifizierte Reaktionsprodukt aus der Lösung ausfällt und so zur Weiterreaktion nicht mehr zur Verfügung steht.

In allen erfolgreichen Reaktionen wurde Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet, da es sich bei Ethylacetat um einen Mittelweg in der Polarität und der CH-Acidität handelt. Es ist zum einen deutlich weniger polar als Ethanol oder

Acetonitril und trennt somit keine Ionen, und zum anderen hat es keine stark aciden Wasserstoffatome, wie es bei Ethanol oder Essigsäure der Fall ist.

Es dürfte sich lohnen, in die Verbesserung einzelner Ausbeuten noch etwas Zeit zu investieren, wozu im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit bestand.

Nicht untersucht wurden bislang die pharmakologischen Eigenschaften, die die synthetisierten Spiroverbindungen möglicherweise haben. Weiterhin wäre noch zu ermitteln, ob die erhaltenen Verbindungen für Anwendungen in der nichtlinearen Optik geeignet sind. Immerhin handelt es sich bei den Verbindungen **85a,c,e** und **118a,c,d,g** um Spiroverbindungen, in denen ein Donor-Ring mit einem Akzeptor-Ring spiroverknüpft ist:



Zu diesem Zweck müsste man allerdings die freien Aminogruppen methylieren, weil jeder Ladungstransfer vom Donor zum Akzeptor eine Deprotonierung der Aminogruppen nach sich zöge. Die Verbindungen **92** und **93** erfüllen die Bedingungen für potentielle NLO-„push-pull“-Verbindungen (s. Seite 48)