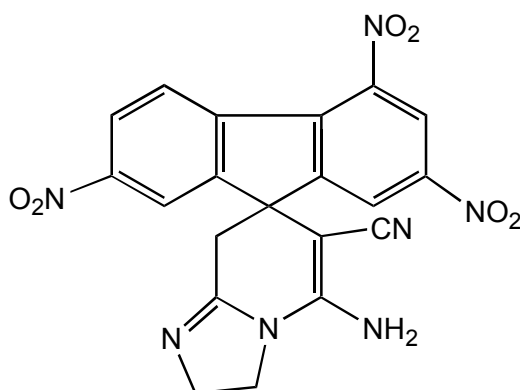


## 5.5 Umsetzung von Imidazolderivaten und Acetamidinen mit (2,4,7-Trinitro-9H-yliden)propandinitril (5)

### 5.5.1. Umsetzung von 5 mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (16)

Zu einer Lösung aus 0.04 g (0.5 mmol) 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) in 10 ml Ethylacetat tropft man eine Lösung 0.18 g (0.5 mmol) DTF (**5**) in 20 ml Ethylacetat. Nach 24 Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Chloroform/Methanol im Verhältnis 95:5 getrennt. Nach zweimaliger Entwicklung der Platten wird eine orangefarbene Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.19-0.22 abgenommen. Der aus dieser Zone erhaltene rotbraune Feststoff (**78**) wiegt 38.5 mg (17%). Der Rest wird nochmals mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 getrennt. Davon wird eine weitere Zone abgetrennt. Diese Zone hat einen  $R_f$ -Wert von 0.84-0.92 und ist gelb. Die Analysedaten stimmen mit den Analysedaten der Zone 1 aus der Umsetzung von DTF (**5**) mit **16** überein (Kapitel 5.5.2.). Die Spiroverbindungen halten häufig Ethylacetat auch nach Trocknen bis zum Schmelzpunkt im Hochvakuum fest, so dass der Wert 44.04 bei den Elementaranalysen einem halben Molekül Ethylacetat entspricht (siehe auch S. 107, 119, 121, 122, 128).

### 5'-Amino-2,4,7-trinitrospiro{fluoren-9,7'-(2',3',7',8'-tetrahydroimidazo-[1,2-a]pyridin)}-6'-carbonitril (78)



## 78

**Summenformel:**  $C_{20}H_{13}N_7O_6$ , **Formelgewicht:** 447 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat):  $>290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , **Ausbeute:** 38.5 mg (17%)

**MS** (EI 70 eV,  $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 448 ( $M+1$ )<sup>+</sup>(20), 447 ( $M$ )<sup>+</sup> (86), 446 ( $M^+ - H^+$ , 7), 430 ( $M^+ - NH_2$ , 5), 412 (7), 401(7), 400 (10), 363 (6), 333 (18), 315 (8), 287 (6), 285 (6), 241 (7), 240 (5), 239 (6), 214 (8), 213 (9), 212 (5), 188 (5), 96 (6), 84 (18), 83 (16), 82 (13), 81 (8), 71 (15), 70 (7), 69 (28), 68 (18), 66 (19), 55 (34), 54 (19), 44 (100), 43 (16), 42 (22), 41 (16), 40 (8),

**500-MHz  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) = AB-System ( $\delta_B$  3.01,  $\delta_A$  3.09  $|^2J| = 15$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (m, 4H), 6.91 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 8.1, 8.2, 8.4, 8.5, 8.8 (m, 5 Aryl-Protonen)

**125-MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) = 12.01, 15.11, 23.63, 24.47, 29.59, 31.02, 31.90, 35.50 ( $\text{CH}_2$ ), 46.67 ( $\text{CH}_2$ ), 51.36, 53.02, 54.81 ( $\text{CH}_2$ ), 67.57 ( $\text{CH}_2$ ), 120.08 (CH), 121.05, 121.67 (CH), 123.84 (CH), 125.62 (CH), 127.66 (CH), 129.80 (CH), 129.88, 130.83, 132.81, 132.94, 133.92, 135.44, 139.52, 145.95, 148.89, 150.08, 155.59, 156.24, 156.53, 157.41,

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3447, 2927, 2334, 2174, (1631), (1571), 1522, 1467, 1343, (1311), 1262, 1091, (899), (810), 735

### $C_{20}H_{13}N_7O_6$ (447.33) und ein halbes Molekül Ethylacetat

**Berechnet:** C 53.77 H 3.48 N 19.95

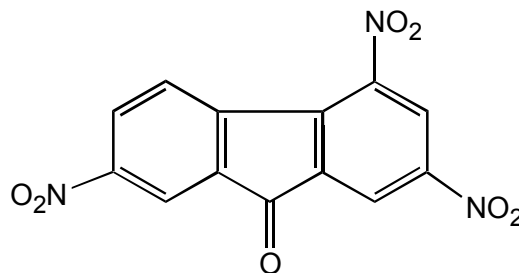
**Gefunden:** C 53.19 H 3.29 N 19.55

#### 5.5.2. Reaktion von DTF (5) mit 2-Methylimidazol (17)

Zu einer Lösung aus 0.098g (0.0012 mol) 2-Methylimidazol (17) tropft man in der Hitze eine Lösung aus 0.44 g (0.0012 mol) DTF (5) in 40 ml Ethylacetat. Beim Zutropfen verfärbt sich die Reaktionsmischung grün. Im weiteren Verlauf ändert sich die Farbe nach violett. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird die violette Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Konzentration der Lösung wird eine

Plattentrennung mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 durchgeführt. Aus dieser Plattentrennung kann man aus der gelben Zone ( $R_f = 0.81-0.9$ ) 131 mg (35%) eines gelben Feststoffes (**45**) isolieren, der bei 148°C schmilzt.

### 2,4,7-Trinitro-fluoren-9-on (**45**)



**45**

**Summenformel:**  $C_{13}H_5N_3O_7$ , **Formelgewicht:** 315 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 148°C Lit.[ 27]: 246-248 °C

**500 MHz  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) = 8.15 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.59 (d, 2H), 8.97 (s, 1H)

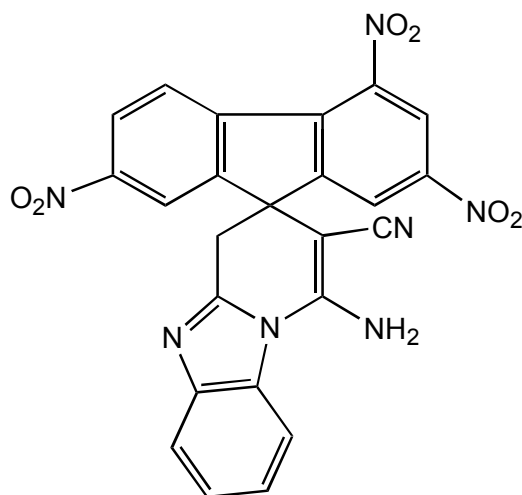
**$^{13}C$ -NMR ( 125 MHz) (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$ (ppm) = 118.88 (Ar-CH), 122.08 (Ar-CH), 125.88 (Ar-CH), 127.89 (Ar-CH), 130.70 (Ar-CH), 136.03, 137.72, 138.70, 143.19, 144.69, 148.80, 149.57, 186.24(C=O)

### 5.5.3. Umsetzung von DTF (**5**) mit 2-Methylbenzimidazol (**18**)

Zu einer Lösung aus 0.13 g (0.001 mol) 2-Methylbenzimidazol (**18**) in 10 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze 0.36 g (0.001 mol) DTF (**5**) in 40 ml Ethylacetat. Nach 48 Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und einer Plattentrennung unterworfen. Als Elutionsmittel dient Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1. Eine Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.18-

0.23 kann isoliert werden. Diese Zone wiegt 20 mg (4%) und der gelbockerfarbene Feststoff (**83**) hat einen Schmelzpunkt von 296-298 °C.

**1'-Amino-2,4,7-trinitrospiro{fluoren-9,3'-(3',4'-dihydrobenzimidazo[1,2-a]-pyridin)}-2'-carbonitril (**83**)**



**83**

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>, **Formelgewicht:** 495.38 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 296-298°C

**MS(EI 70 eV ,295°C):** *m/z* (%) = 495 (M<sup>+</sup>, 11), 466 (4), 364(8), 363 (38), 333 (17), 287 (5), 271 (6), 270 (4); 241 (8), 229 (7), 225 (10), 224 (10), 214 (5), 213 (13), 199 (5), 198 (7), 188 (4), 186 (5), 174 (5), 133(10), 132 (100), 131(65), 118 (4), 104(10), 99 (4), 92 (6), 91 (6), 90 (7), 77(6), 66 (8), 65 (9), 64 (10), 63 (13), 52 (6), 51(5), 44 (18), 40 (15), 39 (6)

**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = AB-System (δ<sub>B</sub> 3.75, δ<sub>A</sub> 3.81, |<sup>2</sup>J| = 15 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.66 (NH<sub>2</sub>, 2H), 7.44, 7.74-7.85, 8.06-8.14, 8.39-8.42, 8.86 (9-Aryl-Protonen)

**125 MHz <sup>13</sup>C-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = 34.46 (CH<sub>2</sub>), 50.25 (C-9), 63.79 (C-2'), 113.71 (Ar-CH), 117.53 (CN), 118.71 (Ar-CH), 119.59 (Ar-CH), 120.76 (Ar-CH), 122.54 (Ar-CH), 124.14 (Ar-CH), 124.37 (Ar-CH), 124.47 (Ar-CH), 126.54 (Ar-CH), 130.61, 134.42, 138.46, 142.35, 144.71, 147.45, 148.59, 149.83, 152.24, 152.73, 153.78

**IR:**  $\nu$  [  $\text{cm}^{-1}$  ] = 3441, 2925, 2334, 2194, 1640, 1596, 1527, 1458, 1345, 1231, 1094, 802, 736

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

Zu einer Lösung aus 0.079 g (0.5 mmol) 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]-benzimidazol (**23**) in 10 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze eine Lösung aus 0.18g (0.0005 mol) DTF (**5**) in 20 ml Ethylacetat. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung orange/braun. Nach drei Tagen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mittels PSC und Toluol als Trennmittel getrennt. So ergeben sich zwei Zonen. Aus der ersten orangefarbenen Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.84-0.88 lässt sich ein Feststoff isolieren, der bei 163-165°C schmilzt und 28 mg wiegt. Analysedaten der orangefarbenen Zone stimmen mit den Daten für die Verbindung (**45**) aus der Umsetzung mit **17** überein.

### 5.5.5. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 1,2-Dimethylimidazol (**19**)

Zu einer Lösung aus 0.070 g (0.5 mmol) 1,2-Dimethylimidazol (**19**) in 10 ml Acetonitril tropft man eine Lösung aus 0.194 g (0.5 mmol) **5** in 20 ml Acetonitril. Nach 22 Stunden Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und schließlich konzentriert. Eine Plattentrennung mit Chloroform/Methanol im Verhältnis 90:10 ergibt drei Zonen, der aber nur die schnellste gelbe Zone isoliert werden kann. So ergeben sich 60 mg (38%) der Verbindung **45**. Analysedaten zu dieser Verbindung befinden sich in Kapitel 5.5.2

### 5.5.6. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**)

Zu einer Lösung aus 0.06g (0.5mmol) 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) in Diethylenglykoldiethylether tropft man eine Lösung von 0.18g (0.5mmol) **5**. Nach 40 Stunden unter Rückfluß wird der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Einengen des Lösungsmittels und anschließender Trennung auf 3 Platten kann man die 0.045g von **20** und 0.15g von **5** zurückgewinnen.

### 5.5.7. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**)

Zu einer Lösung aus 0.12 g (0.8 mmol) 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) in 15 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze eine Lösung aus 0.3g (0.83 mmol) DTF (**5**) in 30 ml Ethylacetat. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung sofort grün. Nach 24 Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt und mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat 3:1 als Trennmittel getrennt. So ergeben sich zwei Zonen. Aus der ersten gelben Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.9 lässt sich ein Feststoff isolieren, der bei 148°C schmilzt und 250 mg wiegt. Aus der zweiten farblosen Zone mit einem  $R_f$ -Wert von 0.58-0.77 lässt sich mit 105 mg eines Feststoffs isolieren, der bei 305 °C schmilzt. Die Analysedaten der ersten Zone stimmen mit Verbindung **45** überein. Die zweite Zone repräsentiert das Edukt **21**.

### 5.5.8. Umsetzung von DTF (5) mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (22 a,b,c,e)

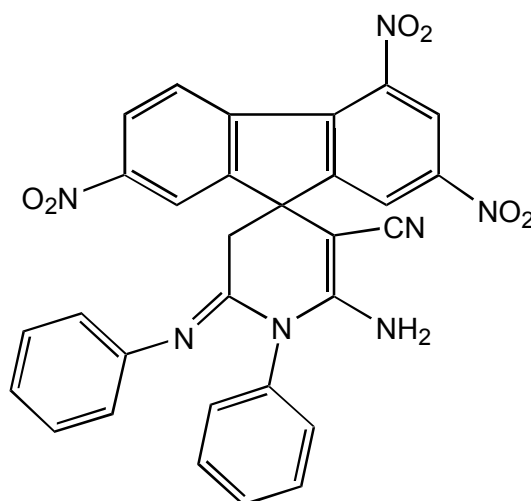
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung aus 0.5 mmol *N,N'*-Bisarylacetamidin (22a,b,c,e) in 15 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze eine Lösung aus 0.5 mmol DTF (5) in 20 ml Ethylacetat. Nach 6 Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Die Reaktionslösung wird bis auf 3 ml im Vakuum eingengt und mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat 5:1 als Trennmittel getrennt.

#### 5.5.8.1 Umsetzung von 5 mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (22a)

Bei dieser Umsetzung fiel ein orange-farbener Niederschlag aus. Dieser wog 134 mg (47%) und hat einen Schmelzpunkt von 280-282°C.

#### 6'-Amino-1'-phenyl-2'-phenylimino-2,4,7-trinitrospiro[fluoren-9,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (85a)



85a

**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>, **Formelgewicht:** 573 g/mol, **Schmelzpunkt:** 280-282 °C ( Toluol/Ethylacetat)

**MS( EI, 70 eV, 285 °C ) :  $m/z$  (%) = 574 (M+1)<sup>+</sup>(4), 573 (M)<sup>+</sup>(13), 572 (9), 569 (4), 363 (4), 211 (3), 210 (18), 209 (19), 119 (12), 118 (100), 117 (12), 93 (9), 78 (4), 77 (53), 51 (13), 44 (17)**

**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_B$  3.13,  $\delta_A$  3.26,  $|^2J|$  = 14.86 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.16 (NH<sub>2</sub>, 2H) , 6.35, 6.80, 7.05, 7.55 , 7.68, 8.11, 8.42, 8.56, 8.81 8.84 (15 Aryl-H)

**125 MHz <sup>13</sup>C-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 34.48 (CH<sub>2</sub>), 48.51(C-9), 55.14(C-2'), 118.73 (Ar-CH), 119.06 (CN), 120.02 (Ar-CH), 120.73 (Ar-CH), 122.81 (Ar-CH), 122.92 (Ar-CH), 124.55 (Ar-CH), 125.30 (Ar-CH), 126.91 (Ar-CH), 128.19 (Ar-CH), 128.89 (Ar-CH), 128.94 (Ar-CH), 129.59 (Ar-CH), 129.96 (Ar-CH), 134.43, 136.85, 137.33, 138.32, 144.84, 147.57, 147.70, 148.85, 153.13, 153.45, 155.06, 156.43

**IR:**  $\nu$  [ cm<sup>-1</sup> ] = 3481, 3387, 3093, 2925, 2360, 2333, 2183, 1657, 1623, 1592, 1566, 1525, 1489, 1432, 1343, 1310, 1219, 1091, 1023, 905, 841, 814, 796, 778, 754, 736, 703, 531

**C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> (573.55)**

**Berechnet:** C 62.82 H 3.34 N 17.09

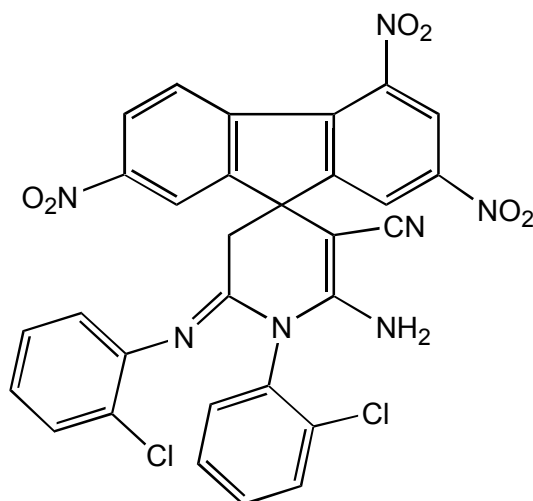
**Gefunden:** C 62.56 H 3.38 N 17.03



### 5.5.8.2 Umsetzung von 5 mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)acetamidin (22b)

Aus dieser Umsetzung konnten nur 4 mg (1.3%) eines orangen Feststoffs, der bei 207-209°C schmilzt isoliert werden. Aufgrund der niedrigen Ausbeute konnte diese Verbindung nur durch MS charakterisiert werden. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Verbindung **85b**. Außerdem konnten 34 mg (22%) der Verbindung **45** aus der gelben Zone mit einem R<sub>f</sub>-Wert von 0.84 isoliert werden. Die Analysedaten dieser Verbindung findet man unter 5.5.1.

#### **6'-Amino-1'-(2-chlorphenyl)-2'-(2-chlorphenylimino)-2,4,7-trinitrospiro-[fluoren-9,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (85b)**



**85b**

**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> **Formelgewicht:** 642 g/mol **Schmelzpunkt:** 207-209 °C

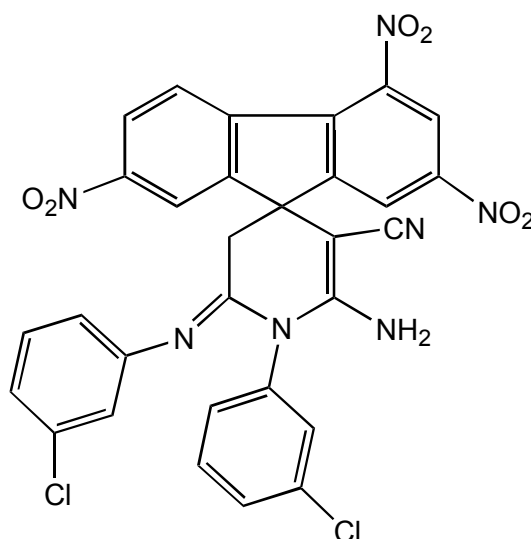
**Ausbeute:** 4mg (1%)

**MS ( EI, 70 eV, 335°C ) :** *m/z* (%) = 644 (M+2)<sup>+</sup>(2), 643 (M+1)<sup>+</sup>(2), 642 (M)<sup>+</sup>(2), 641 (2), 639 (1), 609 (2), 608 (5), 607 (5), 606 (14), 604 (1), 603 (1), 602 (1), 595 (1), 577 (1), 576 (1), 570 (2), 569 (3), 568 (5), 567 (4), 561 (1), 560 (1), 557 (1), 542 (1), 541 (1), 540 (1), 352 (5), 333 (11), 245 (6), 244 (6), 243 (19), 242 (12), 241 (7), 213 (6), 207 (10), 155 (8), 154 (19), 153 (25), 152 (51), 151 (13), 137 (5), 129 (31), 128 (10), 127 (100), 125 (7), 113 (6), 111 (18), 103 (6), 102 (5), 100 (11), 99 (7)

### 5.5.8.3 Umsetzung von 5 mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)acetamidin (22c)

Nach 24 Stunden unter Rückfluß ist die ursprünglich gelb-braune Lösung tief grün. Nun wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Toluol/ Ethylacetat im Verhältnis 5:1 mittels PSC getrennt. Aus der Zone mit einem R<sub>f</sub>-Wert von 0.42-0.52 konnte man 90 mg (28%) eines orangefarbenen Feststoffs isolieren.

#### 6'-Amino-1'-(3-chlorphenyl)-2'-(3-chlorphenylimino)-2,4,7-trinitrospiro-[fluoren-9,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (85c)



85c

**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, **Formelgewicht:** 642 g/mol,

**Schmelzverhalten** (Ethylacetat): ab 190°C Zersetzung, kein Schmelzpunkt

**MS ( EI, 70 eV, 290°C ) :** *m/z* (%) = 643 (2), 642 (2), 641 (3), 640 (2), 363 (14), 333 (12), 287 (4), 280 (9), 279 (6), 278 (13), 277 (7), 241 (5), 229 (3), 213 (5), 154 (4), 153 (11), 152 (100), 151 (4), 129 (5), 127 (15), 113 (10), 112 (3), 111 (32), 103 (5), 103 (5), 76 (5), 75 (15), 65 (3), 44 (7)

**500 MHz  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_a$  3.1,  $\delta_b$  3.25,  $|^2J| = 14.75$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.47 ( $\text{NH}_2$ , 2H), 6.31, 6.49, 6.87, 7.06, 7.51, 7.64, 8.11, 8.31, 8.41, 8.49, 8.74, 8.85 (13 Aryl-H)

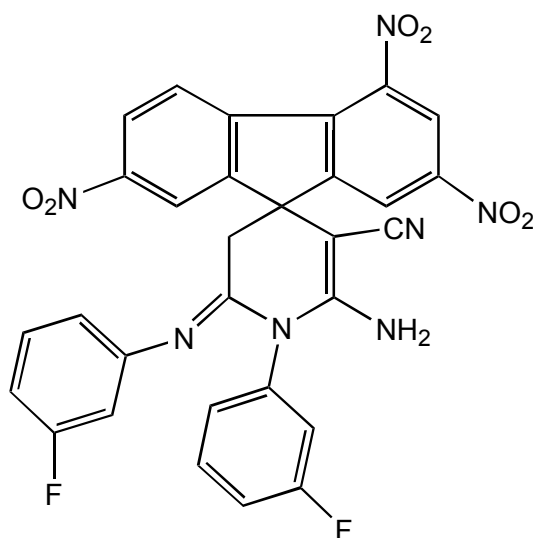
**125 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 34.72 ( $\text{CH}_2$ ), 48.47 (C-9), 55.51 (C-2'), 118.88 (Ar-CH), 118.94 (CN), 119.95 (Ar-CH), 120.69 (Ar-CH), 122.87 (Ar-CH), 124.58 (Ar-CH), 126.84 (Ar-CH), 128.53 (Ar-CH), 129.07 (Ar-CH), 129.85 (Ar-CH), 130.69 (Ar-CH), 131.35 (Ar-CH), 133.16, 133.78, 134.52, 138.15, 138.41, 144.83, 147.72, 148.89, 148.98, 153.20, 153.98, 154.83, 156.15

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3467, 3369, 3077, 2184, 1658, 1629, 1568, 1525, 1469, 1433, 1343, 1314, (1256), 1213, 1090, (1022), (1002), (955), (931), 899, (880), 843, 818, 807, 787, 753, 737, 693, (619), (590), (536), (445)

#### 5.5.8.4 Umsetzung von 5 mit *N,N'*-Bis(3-Fluorphenyl)acetamidin (22e)

Aus der Reaktionslösung fielen 333 mg (55%) eines orangefarbenen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 309 bis 311°C aus.

#### 6'-Amino-1'-(3-fluorphenyl)-2'-(3-fluorphenylimino)-2,4,7-trinitrospiro[fluoren-9,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (85e)



**85e**

**Summenformel:**  $C_{30}H_{17}N_7F_2O_6$ , **Formelgewicht:** 609 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 309-311°C

**MS (EI, 70eV, 305 °C) :**  $m/z$  (%) = 611(7), 610 (36), 609 (100), 608 (61), 592 (5), 562 (7), 516 (5), 433 (5), 363 (7), 341 (5), 333 (9), 295 (7), 258 (8), 246 (15), 245 (8), 216 (12), 213 (5), 137 (22), 136 (90), 122 (6), 111 (25), 96 (6), 95 (62), 84 (6), 83 (5), 75 (16), 44 (68), 43 (7), 40 (9)

**500 MHz  $^1H$ -NMR ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_B$  3.13,  $\delta_A$  3.25,  $|^2J|$  = 14.86 Hz,  $CH_2$ ), 6.43 ( $NH_2$ , 2H), 6.21, 6.25, 6.64, 7.05, 7.38, 7.70, 8.11, 8.42, 8.51, 8.75, 8.85 (13 Aryl-H)

**125 MHz  $^{13}C$ -NMR ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 34.71( $CH_2$ ), 48.44 (C-9), 55.49 (C-2'), 107.39 (Ar-CH), 109.73 (Ar-CH), 115.99 (Ar-CH), 116.16 (Ar-CH), 117.22 (Ar-CH), 118.78 (Ar-CH), 118.89, 120.71 (Ar-CH), 122.79 (Ar-CH), 124.58 (Ar-CH), 125.84 (Ar-CH), 126.83 (Ar-CH), 130.68 (Ar-CH), 131.38 (Ar-CH), 134.49, 138.17, 138.26, 138.40, 144.83, 147.74, 148.91, 149.46, 153.77, 154.86, 156.17, 161.65, 163.60,

**IR:**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3490, 3392, 3075, 2181, 1730, 1661, 1626, 1605, 1569, 1525, 1480, 1432, 1343, 1318, 1294, 1248, (1194), (1163), 1136, 1089, (1049), (1005), (972), (959), (943), 907, 865, (839), (816), 782, 736, 707, (689), (608), (540), (520)

**$C_{30}H_{17}N_7F_2O_6$  (609.53) und ein halbes Molekül Ethylacetat**

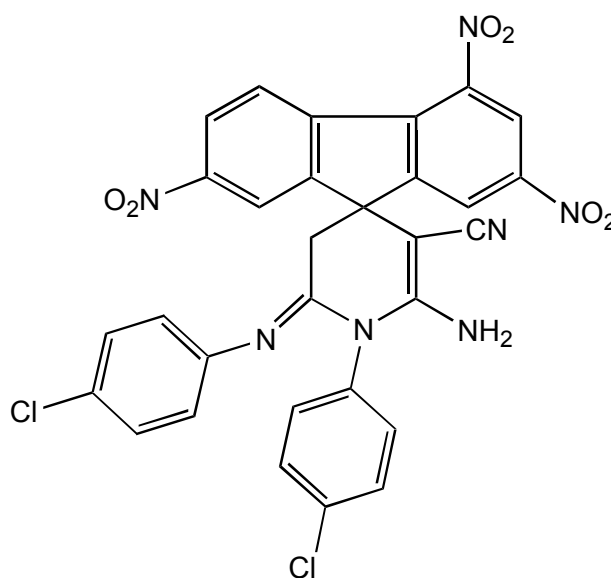
Berechnet: C 58.80 H 3.24 N 15.01

Gefunden: C 58.75 H 3.20 N 15.10

### 5.5.9. Umsetzung von 5 mit *N,N'*-Bis(4-Chlorphenyl)-acetamidin (**22f**) nach Goma [13]

In einem 250ml-Zweihalskolben werden 0.14g (0.5 mmol) *N,N'*-Bis-(*p*-chlorphenyl)-acetamidin (**22f**) in 5 ml Ethylacetat vorgelegt. Zu der Lösung tropft man eine Lösung aus 0.18g (0.5 mmol) DTF (**5**) in 10 ml Ethylacetat. Die sich tiefgrün färbende Lösung wird 2.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde diese Lösung 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Schließlich wurde die Reaktionslösung mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat als Laufmittel getrennt. Es ergeben sich mehrere Zonen, wovon nur die Substanz aus Zone 1 mit einem *R<sub>f</sub>*-Wert von 0.53-0.87 isoliert werden konnte.

### 6'-Amino-1'-(4-chlorphenyl)-2'-(4-chlorphenylimino)-2,4,7-trinitrospiro[fluoren-9,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (**85f**)



**85f**

**Summenformel:** C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>, **Formelgewicht:** 643.4 g/mol, **Schmelzpunkt:**

230°C, Literatur [13] : 220-222 °C

**Ausbeute:** 91mg (28%)

**MS ( EI, 70 eV, 325 °C ) :  $m/z$  (%) =** 643 (3), 642 (3), 641 (5), 640 (2), 363 (4), 333 (7), 315 (4), 286 (3), 280 (8), 279 (4), 278 (13), 276 (3), 276 (3), 264 (3), 262 (3), 240 (3), 214 (2), 213 (3), 154 (5), 154 (32), 152 (24), 151 (100), 136 (6), 128 (19), 127 (6), 126 (61), 112 (10), 110 (30), 107 (6), 106 (5), 100 (8), 99 (7), 92 (11), 90 (7), 89 (10), 78 (6), 77 (15), 76 (7), 75 (23), 65 (15), 64 (6), 63 (10), 51 (9), 50 (8), 44 (35), 43 (7), 38 (9)

**300 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_B$  3.11,  $\delta_A$  3.27,  $|^2J| = 14.86$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 6.39 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.36, 7.08, 7.51, 7.69, 8.10, 8.41, 8.49, 8.74, 8.85 (m, 13 Aryl-Protonen)

**75 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 34.6(C-3'), 48.62 (C-9= C-4'), 55.51(C-5'), 118.8, 120.78, 122.0, 122.81, 124.68, 126.91, 128.96, 130.15, 131.61 (Aryl-CH), 119.0 (CN ), 127.27, 133.64 (C-Cl), 134.6, 135.87 (C-N), 138.55 (C-4a), 144.96 (C-8a), 146.52 (C-9a), 147.83 (C-4b), 149.02, 153.47, 154.03 (C-2, C-4, C-7), 155.16 (C-6'), 156.2 (C-2')

**IR:**  $\nu$  [  $\text{cm}^{-1}$  ] = 3477, 3376, (3093), (2961), (2855), 2183, 1628, 1570, 1524, 1487, 1431, (1402), 1383, 1344, 1314, (1288), (1254), 1218, (1170), (1119), 1090, 1012, 931, 891, 873, 834, 815, (787), (768), 732, 702, (663), (614), 532, (490)