

5.6. Reaktionen von (1,3-Dioxo-2,3-dihydro-2-indanylidene)propandinitril (**6**) mit cyclischen Amidinen und *N,N'*-Bisarylacetamidinen

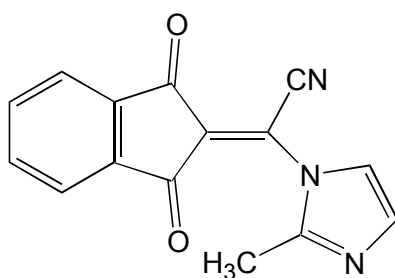
5.6.1. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**)

Zu einer Lösung aus 0.6g (7mmol) 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) in siedendem Ethylacetat, tropft man eine Lösung aus 0.5g (2.4mmol) DCID (**6**). Nach Erhitzen unter Rückfluß für 48 bis 72 Stunden wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 als Laufmittel oder mit reinem Ethylacetat mittels PSC getrennt. Dabei konnte kein charakterisierbares Produkt isoliert werden.

5.6.2. Umsetzung von DCID (**6**) mit 2-Methylimidazol (**17**)

Zu einer Lösung aus 0.04g (0.5mmol) 2-Methylimidazol (**17**) in Ethylacetat tropft man eine Lösung von 0.1g (0.5mmol) DCID (**6**) in Ethylacetat. Nach 1 Stunde bis 5 Tage unter Rückfluß wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Hauptprodukt fiel jeweils nach Abkühlen als bräunlich gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert. So konnten 36mg (27%) eines Feststoffs isoliert werden, der wahrscheinlich **92** repräsentiert.

[2-Methylimidazol-1-yl-(1,3-dioxo-2-indanylidene)]acetonitril (**92**)



Summenformel: C₁₅H₉N₃O₂ Formelgewicht: 263.26 g/mol, Schmelzpunkt

(Ethylacetat): 168-171°C

MS (EI, 70 eV, 190 °C): m/z (%) = 264 (M+1)⁺ (17), 263 (M)⁺ (100), 262 (M⁺-H⁺, 9), 238 (M⁺-CN, 26), 237 (M⁺-CN, 5), 223 (13), 222 (89), 197 (12), 196 (12), 195 (86), 170 (13), 167 (11), 139 (6), 139 (20), 138 (10), 113 (6), 104 (10), 88 (7), 82 (29), 81 (14), 77 (6), 76 (18), 74 (6), 63 (6), 54 (19), 50 (8), 44 (7), 42 (14), 40 (6), 40 (5)

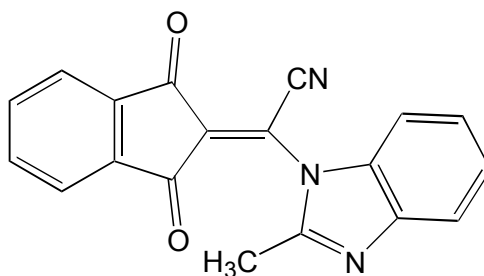
500 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 2.26 (s, 3H), 7.15-7.17 (m, 2H), 7.29-7.32 (m, 2H), 7.48 (s, 2H)

125 MHz ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 11.51, 13.78, 33.01, 91.33, 114.54 (Arom.-CH), 115.91, 117.42 (Arom.-CH), 119.04 (Arom.-CH), 123.03 (Arom.-CH), 129.67 (Arom.-CH), 133.52, 136.09 (Arom.-CH), 139.23, 144.03, 144.46, 185.38

IR: ν [cm⁻¹] = 3175, 3150, 3113, 2991, 2914, 2847, 2725, 2245 (CN), 1826, 1732, 1661, 1611, 1551, 1452, 1416, 1396, 1341, 1318, 1299, 1264, 1243, 1232, 1165, 1153, 1143, 1127, 1105, 1082, 1066, 1009, 998, 978, 914, 857, 806, 790, 782, 762, 726, 707, 697, 686, 669, 662, 648, 578, 524, 483, 428

5.6.3. Umsetzung von DCID (6) mit 2-Methylbenzimidazol (18)

Zu einer Lösung aus 0.13g (1mmol) 2-Methylbenzimidazol (**18**) in Ethylacetat tropft man eine Lösung von 0.2g (1mmol) DCID (**6**). Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei konnten 168 mg (54%) eines braunen Feststoffs, der aus der Reaktionslösung ausgefallen war, und wahrscheinlich **93** repräsentiert, isoliert werden. Die Aufarbeitung der Mutterlauge mittels PSC brachte kein weiteres Produkt.

[2-Methylbenzimidazol-1-yl-(1,3-dioxo-2-indanyliden)acetonitril (93)**93**

Summenformel: $C_{19}H_{11}N_3O_2$ **Formelgewicht:** 313.33 g/mol, **Schmelzpunkt**
(Ethylacetat): $>300^{\circ}C$

MS (EI, 70 eV, 215°C) : m/z (%) = 314, 313, 257, 248, 247, 246, 232, 211, 210, 201, 200, 199, 172, 171, 143, 133, 132, 131, 130, 127, 126, 115, 114, 105, 104, 103, 92, 91, 90, 88, 78, 77, 76, 75, 74, 66, 65, 64,

500 MHz 1H -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 2.755 (s, 3 H, CH_3), 7.46, 7.64, 7.72, 7.78, 7.87, 7.94 (m, 8 Aryl-Protonen)

125 MHz ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 12.57 (CH_3), 91.74 (), 113.57 ($-CN$), 119.14 (), 124.78, 125.39, 126.04, 131.37, 131.41, 131.66, 134.01, 134.65, 151.29, 173.39, 178.93, 182.95

IR: ν [cm^{-1}] = 3041, 2925, 2882, 2211, 1687, 1624, 1586, 1527, 1474, 1461, 1394, 1369, 1314, 1276, 1220, 1155, 1137, 1112, 1096, 1043, 1026, 1015, 929, 894, 831, 822, 766, 733, 722, 690, 665, 621, 581, 514, 474, 445, 417

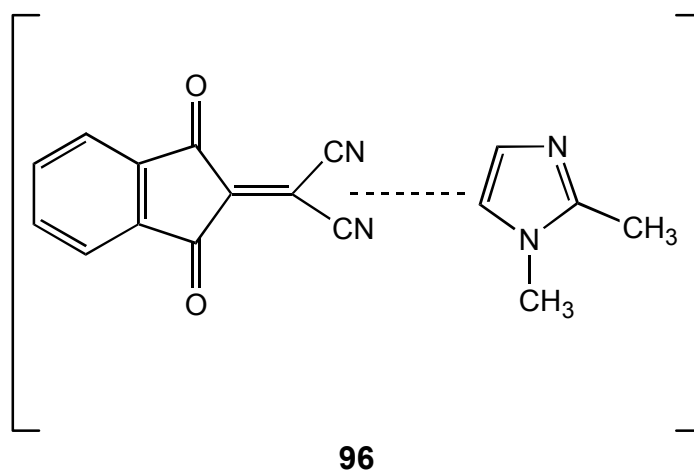
5.6.4. Versuchte Umsetzung von DCID (6) mit 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[a]-benzimidazol (23)

0.15 g DCID(6) werden in 25 ml Ethylacetat vorgelegt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur 0.3 g 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[a]benzimidazol (22) in 25 ml

Ethylacetat zugetropft. Die gelbe Lösung verfärbt sich sofort nach Zutropfen bräunlich. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die bräunliche Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt. Der braune Feststoff wird bei 70 °C und einem Druck von $1.6 \cdot 10^{-2}$ mbar sublimiert. Dieser Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 109-111°C und wiegt 1.5 mg. Dabei handelt es sich um nicht umgesetztes Edukt **23**. Weitere Produkte konnten auch durch präparative Schichtchromatographie nicht isoliert werden.

5.6.5. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 1,2-Dimethylimidazol (**19**)

Zu einer Lösung aus 0.05g (0.5mmol) 1,2-Dimethylimidazol (**19**) in Ethylacetat oder DMF tropft man eine Lösung aus 0.1g (0.5mmol) DCID (**6**) in Ethylacetat oder DMF. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten fällt ein ockerfarbener Niederschlag **96** aus, der 73 mg (48%) wiegt und bei 232-235 °C schmilzt.



Schmelzpunkt (Ethylacetat): 232-235 °C

MS (EI, 70 eV, 185°C) : m/z (%) = 209 (17), 200 (8), 199 (63), 171 (13), 170 (25), 155 (3), 143 (6), 130 (11), 127 (10), 126 (4), 115 (16), 114 (4), 105 (8), 104 (30), 103

(6), 97 (6), 96 (100), 95 (47), 88 (7), 81 (10), 77 (7), 76 (27), 75 (5), 74 (5), 68 (7), 66 (4), 62 (4), 57 (4), 55 (14), 54 (29), 52 (7), 51 (5), 50 (14), 42 (23), 41 (5), 40 (8), 39 (5), 38 (3)

500 MHz $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 2.56 und 3.72 (s, je 3 H), 7.47-7.98 (6 Aryl-H)

125 MHz $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): δ [ppm] = 10.32 und 33.75 (jeweils CH_3 -Gruppe), 117.68, 122.85, 125.42, 126.09, 131.49, 134.07 (6 Aromaten-C), 91.78, 119.17, 131.39, 134.63, 173.47, 179.03, 182.92

IR: ν [cm^{-1}] = 3443, 3183, 3137, 2675, 2211, 1686, 1617, 1594, 1553, 1473, 1383, 1358, 1308, 1278, 1226, 1163, 1104, 1016, 968, 923, 893, 824, 795, 760, 735, 722, 690, 662, 635, 587, 421

5.6.6. Versuchte Umsetzung von DCID (6) mit 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (20)

Zu einer Lösung aus 0.06g (0.5 mmol) 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) in Ethylacetat, DMF, Acetonitril, Essigsäure, tropft man eine Lösung von 0.1g (0.5mmol) DCID (**6**) und erhitzt 2 bis 24 Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen des Ansatzes auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in Ethylacetat oder Aceton aufgenommen. Die Aufarbeitung mittels Plattentrennung brachte keinen isolierbaren Produkte.

5.6.7. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**)

Zu einer Lösung aus aus 0.07g (0.4 mmol) 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) in 10ml Ethanol, tropft man eine Lösung von 0.1g (0.5 mmol) **6**. Nach einer Stunde Erhitzen unter Rückfluß wird die Lösung abgekühlt. Aus dieser Umsetzung kann man 0.05g (67%) 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) zurückgewinnen. Weitere Produkte konnten nicht isoliert werden.

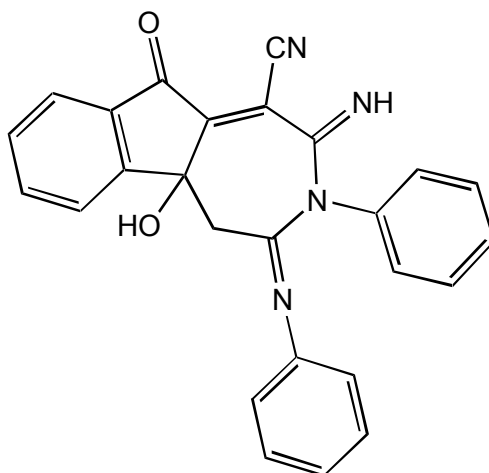
5.6.8. Umsetzung von **6** mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a-e**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung aus 1 mmol *N,N'*-Bisarylacetamidin (**22a-e**) in 15 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze eine Lösung aus 0.2g (1mmol) DCID (**6**) in 20 ml Ethylacetat. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung rotbraun bis braun. Nach mehreren Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Die Reaktionslösung wird bis auf 3 ml im Vakuum eingeeengt und mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat 5:1 als Trennmittel getrennt.

5.6.8.1 Umsetzung von **6** mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**)

Bei dieser Umsetzung fiel bereits nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden ein brauner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 229-231°C aus.

5a-Hydroxy-2-imino-10-oxo-3-phenyl-4-phenylimino-2,3,4,5,5a,10-hexahydroindeno-[1,2-d]azepin-1-carbonitril (101a)**101a**

Summenformel: $C_{26}H_{18}N_4O_2$ **Molekulargewicht:** 418.45 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 229-231°C, **Ausbeute:** 85mg (21%)

MS (EI, 70 eV, 245°C) : m/z (%) = 419 (M+1)⁺ (23), 418 (M)⁺ (81), 417 (58), 391 (18), 376 (29), 375 (100), 374 (52), 298 (19), 274 (10), 272 (18), 271 (53), 270 (11), 248 (15), 242 (15), 216 (11), 210 (23), 208 (21), 207 (11), 179 (10), 127 (13), 119 (21), 118 (29), 117 (11), 104 (18), 93 (55), 92 (10), 91 (12), 77 (70), 76 (21), 66 (23), 65 (13), 51 (26), 50 (11), 44 (24), 43 (32)

500 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = AB-System ($\delta_B = 2.65$, $\delta_A = 3.21$, $|^2J| = 17.25$ Hz, d, CH₂), 6.76-6.79, 6.81, 6.98, 7.22-7.24, 7.44-7.49, 7.51-7.67, 7.86-7.88 (m, 14 Aryl-Protonen), 7.72 (2H, br, OH und NH)

125 MHz ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 33.62 (CH₂), 121.04, 122.59, 124.40, 124.92, 127.89, 128.54, 128.85, 129.16, 131.63, 135.93 (alle Aromaten-CH), 53.34, 61.15, 107.48, 117.21 (CN), 134.85, 136.85, 145.31, 150.08, 159.98, 166.19, 198.27 (C=O)

IR: ν [cm⁻¹] = 3421, 3067, 2925, 2333, 2188, 1727, 1652, 1593, 1492, 1428, 1370, 1336, 1296, 1216, 1160, 1093, 1024, 1000, 922, 863, 780, 760, 724, 696, 673, 541

C₂₆H₁₈N₄O₂ (418.45)

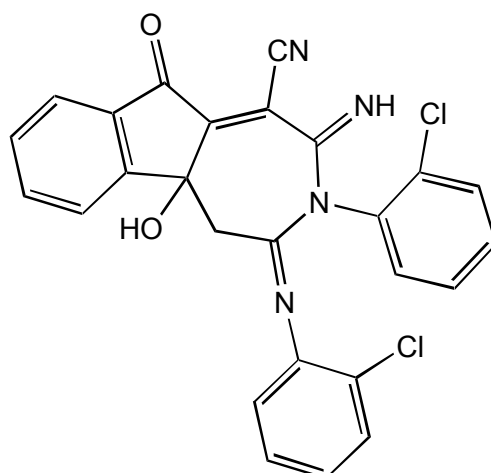
Berechnet: C 74.62 H 4.34 N 13.39

Gefunden: C 73.81 H 4.01 N 13.51

5.6.8.2 Umsetzung von DCID (6) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)acetamidin (22b)

Zu einer Lösung aus 0.14g (0.5 mmol) *N,N'*-Bis(2-chlorphenyl)acetamidin (**22b**) in Ethylacetat tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung aus 0.12 g (0.5mmol) **6**. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur ergab sich keine Reaktion, so daß die Reaktionsmischung erhitzt wurde. Nach 4 Stunden unter Rückfluß wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Trennung mittels PSC konnte man aus der Zone mit einem R_f -Wert 0.38-0.24 25 mg (9%) eines braunen Feststoffs isolieren, der bei 175-178°C schmilzt und wahrscheinlich **101b** ist.

5.6.8.2.1. 5a-Hydroxy-2-imino-3-(2-chlorphenyl)-4-(2-chlorphenylimino)-10-oxo-2,3,4,5,5a,10-hexahydroindeno[1,2-d]azepin-1-carbonitril (96b)



101b

Summenformel: $C_{26}H_{16}N_4Cl_2O_2$ **Formelgewicht:** 487.32 g/mol **Schmelzpunkt**
(Ethylacetat): 175-178 °C

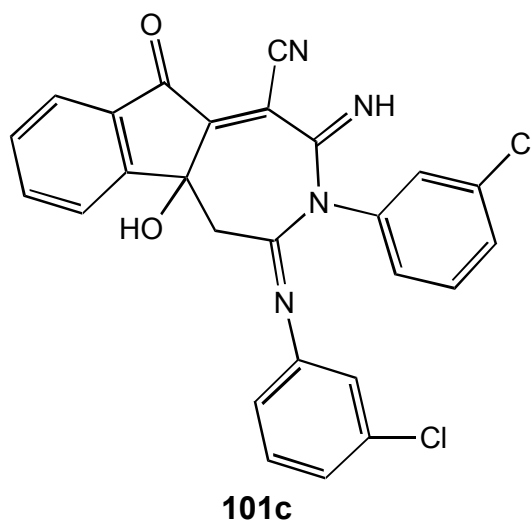
MS (EI, 70 eV, 240 °C) : m/z (%) = 488(M+1)⁺ (3), 486 (6), 471(3), 470(9), 469 (4), 468 (14), 451 (7), 448 (3), 447 (10), 446 (14), 445 (49), 444 (29), 443 (70), 442 (14), 423 (5), 411 (6), 410 (21), 409 (20), 408 (58), 407 (17), 406 (30), 405 (13), 404 (44), 373 (16), 271 (15), 266 (15), 243 (23), 232 (21), 204 (14), 154 (20), 153 (16), 152 (53), 129 (36), 128 (16), 127 (98), 111 (24), 104 (15), 76 (16), 75 (29), 65 (25), 64 (13), 63 (15)

IR: ν [cm^{-1}] = 3349, 3195, 3153, (2333), 2191, 1727, 1654, 1585, 1482, 1470, 1430, 1379, 1338, 1304, 1279, 1181, 1164, 1095, 1082, 1055, 1035, 1021, 1000, 948, 924, 889, 870, 816, 799, 778, 748, 733, 720, 705, 661, 639, (549), (465), (423)

5.6.8.3 Umsetzung von DCID (6) mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)acetamidin (22c)

Nach 48 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung eingeeengt. Der ausgefallene Feststoff (**101c**) wiegt 297 mg (61%) und wird aus Chloroform umkristallisiert.

5a-Hydroxy-2-imino-3-(3-chlorphenyl)-4-(3-chlorphenylimino)-10-oxo-2,3,4,5,5a,10-hexahydroindeno[1,2-d]azepin-1-carboniril (101c)



Summenformel: C₂₆H₁₆N₄Cl₂O₂ Formelgewicht: 487.32 g/mol Schmelzpunkt
(Ethylacetat): 260-263 °C

MS (EI, 70 eV, 270 °C) : m/z (%) = 488(M+1)⁺ (25), 487(M)⁺ (24), 486 (37), 485 (21), 446 (19), 445 (68), 444 (37), 443 (100), 407 (16), 406 (40), 405 (17), 404 (57), 305 (19), 297 (18), 278 (18), 266 (26), 232 (16), 154 (26), 153 (20), 152 (78), 129 (31), 127 (98), 111 (38), 92 (15), 75 (25), 65 (16)

500 MHz ¹H-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = AB-System (δ_B = 2.68, δ_A = 3.25, |²J| = 17.2 Hz, d, CH₂), 6.81-6.83, 6.98-6.99, 7.03-7.04, 7.24-7.27, 7.49-7.59, 7.66-7.71, 7.88-7.89 (m, 12 Aryl-Protonen), 7.76 (2H, br, OH und NH)

125 MHz ¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ [ppm] = 33.67 (CH₂), 119.92, 120.96, 122.45, 124.28, 124.95, 127.07, 128.03, 128.33, 130.42, 130.82, 131.73, 135.99 (alle Aromaten-CH), 53.32, 61.24, 107.29, 117.08 (CN), 133.12, 133.22, 134.99, 138.2, 144.88, 151.58, 160.8, 166.1, 197.96 (C=O)

IR: ν [cm⁻¹] = 3338, 3143, (2334), 2189, (1941), 1725, 1654, 1586, 1476, 1417, 1367, 1335, 1294, 1281, 1216, (1198), (1182), 1160, 1088, (1042), (1021), 1001, 951, 933, 896, 877, (841), (806), 786, 760, 745, (721), (702), 689, 662, (556), (536), (511), (422)

C₂₆H₁₆N₄O₂Cl₂ (487.32)*C₂H₄O (44.04)

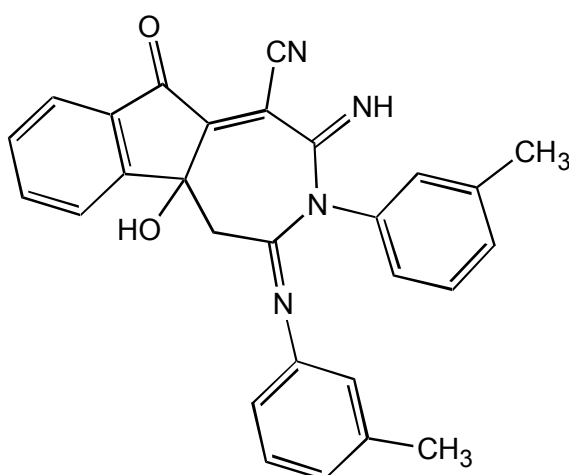
Berechnet: C 63.41 H 3.79 N 10.54

Gefunden: C 63.14 H 3.55 N 10.87

5.6.8.4 Umsetzung von DCID (6) mit *N,N'*-Bis(3-Methylphenyl)acetamidin (22d)

Aus der Reaktionslösung fallen 193 mg (29%) des gelben Feststoffs (**101d**) aus.

5a-Hydroxy-2-imino-3-(3-methylphenyl)-4-(3-methylphenylimino)-10-oxo-2,3,4,5,5a,10-hexahydroindeno-[1,2-d]-azepin-1-carbonitril (**101d**)



101d

Summenformel: $C_{28}H_{22}N_4O_2$ **Formelgewicht:** 446.50 g/mol, **Schmelzpunkt**
(Ethylacetat): 245-246 °C

MS (EI, 70 eV, 265°C) : m/z (%) = 447 ($M+1$)⁺ (20), 446 (M)⁺, 62), 445 (26), 404 (31), 403 (100), 402 (58), 387 (8), 374 (9), 373 (6), 364 (11), 329 (6), 312 (13), 297 (8), 286 (12), 285 (43), 284 (7), 271 (20), 257 (6), 256 (6), 255 (5), 246 (6), 242 (7), 241 (5), 236 (8), 235 (6), 230 (5), 223 (5), 194 (6), 132 (7), 131 (7), 107 (11), 106 (7), 91 (28), 65 (19), 43 (6)

500 MHz ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.65, δ_A 3.21 [²J] = 17.25 Hz, d, CH₂), 6.61, 6.8, 6.81, 7.11, 7.26, 7.31, 7.39, 7.66, 7.72, 7.87 (m, 12 Aryl-Protonen), 7.72 (2H, br, OH und NH)

125 MHz ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 20.97, 21.02 (2xCH₃), 33.6 (CH₂), 118.0, 123.3, 124.5, 124.9, 125.6, 128.5, 128.7, 128.9, 128.93, 131.59, 134.8, 135.9 (alle Aromaten-CH), 53.32, 61.14, 107.47, 117.23 (CN), 121.6, 128.3, 134.8, 136.7, 138.1, 138.5, 145.3, 150.0, 159.8, 166.2, 198.3 (C=O)

IR (v [cm⁻¹]): 3364, 3055, 2925, 2335, 2188, 1724, 1653, 1599, 1584, 1489, 1463, 1426, 1371, 1335, 1295, 1278, 1240, 1183, 1161, 1139, 1093, 1044, 1021, 1000, 948, 906, 808, 783, 753, 734, 694, 670, 657, 622, 557, 538, 513, 444

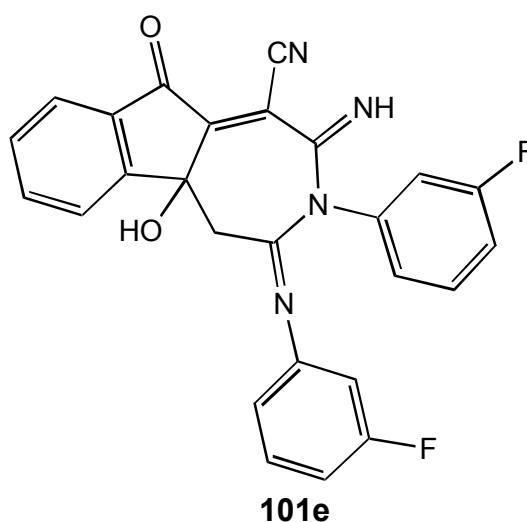
C₂₈H₂₂N₄O₂ (446.52)* und ein halbes Molekül Ethylacetat

Berechnet: C 73.45 H 5.34 N 11.42

Gefunden: C 73.35 H 5.20 N 11.72

5.6.8.5 Umsetzung von DCID (6) mit N,N'-Bis(3-Fluorphenyl)acetamidin (22e)

5a-Hydroxy-2-imino-3-(3-fluorphenyl)-4-(3-fluorphenylimino)-10-oxo-2,3,4,5,5a,10-hexahydroindeno-[1,2-d]-azepin-1-carbonitril (101e)



Summenformel: $C_{26}H_{16}N_4F_2O_2$ **Formelgewicht:** 454 g/mol, **Schmelzpunkt**

(Ethylacetat): 254-256 °C

Ausbeute: 113mg (25%)

MS (EI, 70 eV, 240°C) : m/z (%) = 455 (17), 454 (64), 453 (41), 412 (29), 411 (100), 410 (23), 382 (10), 381 (7), 372 (12), 333 (6), 317 (6), 316 (15), 290 (10), 289 (36), 288 (7), 261 (6), 260 (9), 250 (10), 244 (12), 243 (7), 234 (8), 234 (8), 223 (6), 222 (5), 196 (7), 140 (5), 136 (14), 135 (6), 130 (7), 111 (18), 95 (24), 84 (6), 75 (11)

500 MHz 1H -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.7, δ_A 3.25 [2J] = 17.25 Hz, d, CH_2), 6.70, 6.74, 6.81, 6.87, 7.30, 7.39, 7.60, 7.70, 7.8 (m, Aryl-Protonen), 7.75 (2H, br, OH und NH)

125 MHz ^{13}C -NMR (DMSO- d_6): δ [ppm] = 33.61 (CH_2), 108.2, 109.3, 115.4, 117.3, 124.9, 130.3, 131.7, 136.07 (alle CH), 53.31, 61.21, 107.47, 117.08 (CN), 134.94, 138.3, 144.96, 151.95, 152.03, 160.44, 161.07, 161.58, 163.02, 163.52, 166.09, 198.00 (C=O)

IR: ν [cm^{-1}] = 3383, 3307, 3258, 2421, 2334, 2186, 1936, 1724, 1653, 1596, 1490, 1449, 1430, 1379, 1336, 1293, 1280, 1265, 1238, 1184, 1161, 1137, 1124, 1095, 1085, 1070, 1042, 1020, 1000, 989, 964, 950, 934, 912, 892, 866, 814, 757, 734, 724, 694, 686, 672, 655, 621, 609, 571, 512, 460, 438, 421

$C_{26}H_{16}N_4F_2O_2$ (454.45)) und ein halbes Molekül Ethylacetat

Berechnet: C 67.47 H 4.07 N 11.24

Gefunden: C 67.49 H 4.04 N 11.34