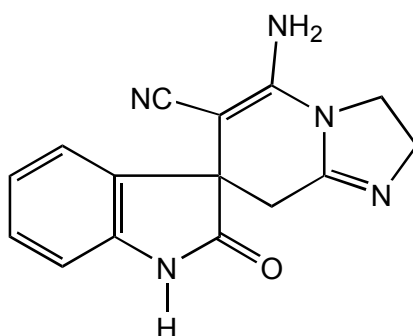


## 5.7 Reaktionen cyclischer Amidine und *N,N'*-Bisarylacetamide mit (2oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (7)

### 5.7.1. Umsetzung von DMIO (7) mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (16)

Zu einer Lösung aus 0.12 g (1.4 mmol) 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) in 10 ml Ethylacetat tropft man eine Lösung aus 0.1g (0.5 mmol) DMIO (**7**) in 30 ml Ethylacetat. Nach 30-minütigem Rühren bei Raumtemperatur entsteht ein rosafarbener Niederschlag, der abgesaugt wird. Dieser Niederschlag repräsentiert Verbindung **105** und wiegt 100 mg (72%).

### 5-Amino-2'-oxospiro{2,3,7,8-tetrahydroimidazo[1,2-*a*]-pyridin-7,3'-(2,3-dihydro-1*H*-indol)-6-carbonitril (**105**)



**105**

**Summenformel:**  $C_{15}H_{13}N_5O$ , **Formelgewicht:** 279.30 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 310-312 °C

**MS( EI, 70 eV, 285°C):**  $m/z$  (%) = 280 ( $M+1$ )<sup>+</sup> (16), 279 ( $M$ )<sup>+</sup> (88), 278 ( $M^+ - H^+$ ) (21), 254 (10), 253 (60), 251 (21), 250 ( $M^+ - C - NH_2$ ) (100), 235 (7), 233 (7), 213 (16), 212 (11), 183 (15), 170 (8), 155 (8), 140 (8), 128 (8), 118 (8), 109 (8), 84 (7), 69 (22), 55 (10), 54 (7), 44 (11), 43 (12), 42 (16)

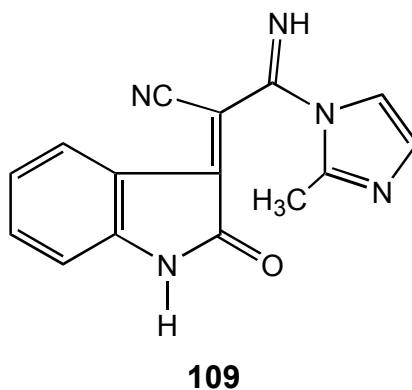
**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):**  $\delta$ [ppm] = AB-System ( $\delta_a = 2.6$ ,  $\delta_b = 2.71$ ,  $|^2J| = 15$ Hz) 3.83 (s, 4H, 2\*CH<sub>2</sub>), 6.55 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.83-6.85 (d, 1H), 6.97-6.99 (t, 1H), 7.13-7.19 (d, 1H), 7.20-7.22 (t, 1H), 10.46 (s, 1H, NH)

**125 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 32.95 (CH<sub>2</sub>), 45.11 (CH<sub>2</sub>), 46.81, 52.96, 53.23 (CH<sub>2</sub>), 109.64 (CH), 120.49, 121.97 (CH), 123.85 (CH), 128.51 (CH), 132.47, 141.3, 154.93, 155.10, 179.01

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3431, 3302, 3215, 3179, 3068, 3018, 2879, 2822, 2681, 2174, 1952, 1696, 1658, 1636, 1601; 1565, 1483, 1469, 1414, 1369, 1334, 1312, 1278, 1220, 1197, 1170, 1153, 1105, 1047, 1026, 1014, 982, 948, 934, 900, 871, 849, 789, 773, 758, 747, 716, 688, 676, 640, 617, 531, 495, 480, 438,

### 5.7.2. Umsetzung von DMIO (7) mit 2-Methylimidazol (17)

In einem 250ml Zweihalskolben werden 1g (12 mmol) 2-Methylimidazol (**17**) in 50 ml Ethylacetat vorgelegt. In die siedende Lösung werden 0.5 g (2.56 mmol) DMIO (**7**) in 30ml Ethylacetat innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 48 Stunden erhitzt und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der verbleibende schwarze Rückstand in Chloroform gelöst. Es entsteht eine bräunliche Lösung. Aus dieser Plattentrennung mit Toluol/ Ethylacetat im Verhältnis 1:3 kann man die zweite Zone mit einem R<sub>F</sub>-Wert von 0.28-0.18 isolieren. Diese Zone ergibt einen aus Chloroform umkristallisierten farblosen Feststoff (**109**), der bei 203°C schmilzt. Ausbeute an **109** ist 40 mg ( 5.6 %).

**3-Imino-3(2-methylimidazol-1-yl)-2-[2-oxo-2,3-dihydro-1H-indol-3-yliden]propan-nitril (109)**

**Summenformel:** C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O, **Formelgewicht:** 277.09 g/mol, **Schmelzpunkt**

(Chloroform): 203 °C

**MS (EI, 70 eV, 205°C):**  $m/z$  (%) = 277 (7), 213 (19), 212 (100), 184 (4), 171 (8), 143 (4), 128 (4), 116 (11), 115 (3), 106 (4), 89 (5), 66 (4), 42 (4)

**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$ [ppm] = 2.25 (s, 3H), 5.94 (s, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.96-6.97 (d, 1H), 7.08-7.11 (t, 1H), 7.32-7.36 (t, 1H), 7.5-7.52 (d, 1H), 11.03 (s, 1H), 11.89 (1H, s),

**125 MHz <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$ [ppm] = 14.18, 29.77, 52.08, 79.18, 110.25, 114.00, 122.38, 124.99, 127.44, 129.97, 133.82, 141.97, 144.94, 174.00, 175.42,

**IR:**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 3276, 3066, 2933, 2808, 1710, 1681, 1619, 1567, 1532, 1472, 1412, 1330, 1222, 1178, 1109, 1009, 891, 753, 669, 642, 605

**MS (Hochauflösung; Referenz PFK; Auflösung: 8000):** 277.09636 = C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O

### 5.7.3. Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit 2-Methylbenzimidazol (18)

Zu einer Lösung aus 0.13g (1mmol) 2-Methylbenzimidazol (**18**) in Ethylacetat tropft man eine Lösung von 0.2g (1mmol) **7**. nach 24 Stunden unter Rückfluß fällt ein brauner Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wiegt 0.2g und repräsentiert eingesetztes **7**.

### 5.7.4. Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit 1,2-Dimethylimidazol (19)

Zu einer Lösung aus 0.7g (7mmol) 1,2-Dimethylimidazol (**19**) tropft man eine Lösung von 0.1g (5mmol) **7**. Nach 17 Stunden unter Rückfluß wurden die Ansätze auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ansätze wurden jeweils mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 als Laufmittel oder mit reinem Ethylacetat mittels PSC getrennt. Dabei konnte man nur das eingesetzte 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)-propandinitril (**7**) zurückgewinnen.

### 5.7.5. Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (20)

Zu einer Lösung aus 0.06g (0.5mmol) 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) in Ethylacetat, Eisessig, Acetonitril oder DMF, tropft man eine Lösung von 0.1g (0.5mmol) DMIO (**7**). Die Ansätze wurden jeweils mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 als Laufmittel mittels PSC getrennt. Dabei konnte nur das Edukt **7** zurückgewonnen werden.

### 5.7.6. Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit 2-Sulfanylbenzimidazol (21)

Zu einer Lösung aus 0.07g (0.5mmol) 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) in Ethylacetat oder Acetonitril, tropft man eine Lösung von 0.1g (0.5mmol) DMIO (**7**). Nach 48 Stunden unter Rückfluß werden die Ansätze auf Raumtemperatur

abgekühlt jeweils mit Toluol/Ethylacetat im Verhältnis 3:1 als Laufmittel mittels PSC getrennt. Dabei konnte die Edukte **7** und **21** zurückgewonnen werden.

### 5.7.7. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a-e,g**)

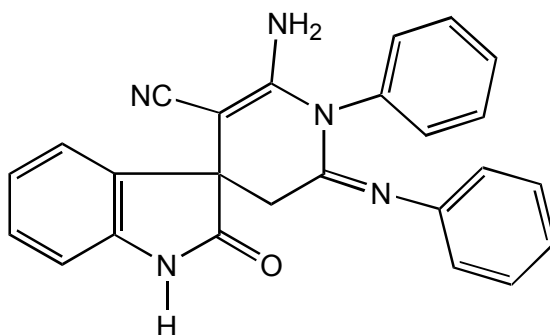
#### Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung aus 1 bis 1.5 mmol *N,N'*-Bisarylacetamidin (**22a-e,g**) in 15 ml Ethylacetat tropft man in der Siedehitze eine Lösung aus 1-1.5 mmol DMIO (**7**) in 20 ml Ethylacetat. Nach 6 Stunden unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Aus der abgekühlten Lösung fallen die jeweiligen Produkte aus. Der Rest der Reaktionslösung wird bis auf 3 ml im Vakuum eingeeengt und mittels PSC mit Toluol/Ethylacetat 3:1 als Trennmittel getrennt.

#### 5.7.7.1 Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**)

Nach 3 Stunden unter Rückfluß wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fallen 52 mg (9%) des rosafarbenen Feststoffs **118a** aus .

#### 6'-Amino-2-oxo-1'-phenyl-2'-phenyliminospiro[(2,3-dihydro-1*H*-indol)-3,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (**118a**)



**118a**

**Summenformel:**  $C_{25}H_{19}N_5O$ , **Formelgewicht:** 405 g/mol, **Schmelzpunkt**

(Ethylacetat): 288-290°C

**MS ( EI, 70 eV, °C ) :**  $m/z$  (%) = 406 (M+1)<sup>+</sup> (28), 405 (M)<sup>+</sup> (100), 404 (M<sup>+</sup> -H<sup>+</sup> 30), 379 (23), 377 (25), 376 (60), 313 (14), 301 (9), 287 (10), 286 (12), 285 (18), 273 (8), 272 (9), 268 (7), 259 (13), 258 (9), 209 (9), 183 (16), 181 (11), 119 (13), 118 (34), 117 (14), 93 (26), 85 (11), 83 (16), 77 (56), 66 (10), 51 (14), 44 (32), 43 (15)

**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_B$  2.66,  $\delta_A$  2.87 [<sup>2</sup>J] = 15 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.75 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 7.05-7.54 (m, 14 Aryl-Protonen), 10.48 (s, 1H, NH)

**125 MHz <sup>13</sup>C-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):**  $\delta$  [ppm] = 33.25 (CH<sub>2</sub>), 45.61, 56.35, 79.05, 109.76 (CH), 119.46, 120.19 (CH), 122.08 (CH), 122.61 (CH), 123.72 (CH), 128.38 (CH), 28.75 (CH), 129.46 (CH), 129.73 (CH), 131.36, 137.28, 141.00, 148.23, 152.83, 156.13, 178.0 (C=O)

**IR:**  $\nu$  [ cm<sup>-1</sup> ] = 3469, 3341, 3309, 3223, (3059), (3026), (2333), 2175, 1725, 1660, 1628, 1592, 1565, 1485, 1470, 1430, (1393), (1265), 1224, 1210, (1180), (1159), 1104, 1070, 1022, 1013, 976, 919, 904, 850, 826, 797, 769, 760, 744, 704, 620, 574, 559, 529, 505, 490, 465, 444,

**C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O (405.44)\*und ein halbes Molekül Ethylacetat**

Berechnet: C 73.05 H 4.95 N 16.38

Gefunden: C 72.66 H 4.84 N 16.85

### 5.7.7.2 Umsetzung von DMIO (7) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)acetamidin (22b)

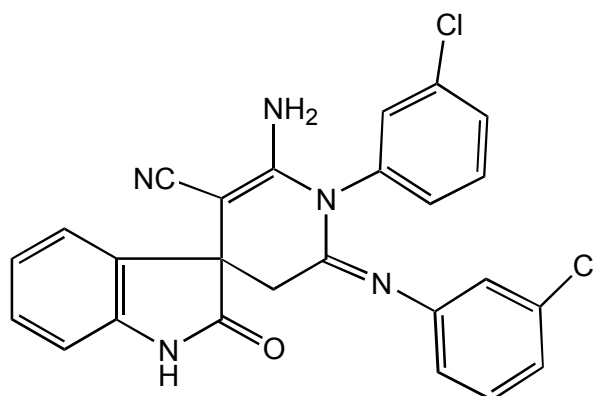
Bei dieser Umsetzung konnte nur das Edukt 7 isoliert werden.

### 5.7.7.3 Umsetzung von DMIO (7) mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)acetamidin (22c)

Nach 24 Stunden unter Rückfluß wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der ausgefallene Feststoff **118c** wiegt 70 mg (15%)

#### **6'-Amino-1'-(3-chlorphenyl)-2'-(3-chlorphenylimino)-2-oxospiro[(2,3-dihydro-1*H*-indol)-3,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (118c)**



**118 c**

**Summenformel:** C<sub>25</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>OCl<sub>2</sub>, **Formelgewicht:** 474.32 g/mol, **Schmelzpunkt**

(Ethylacetat): 272-275°C

**MS (EI, 70 eV, 285°C) :**  $m/z$  (%) = 475 (M+1)<sup>+</sup> (1), 474 (M)<sup>+</sup> (1), 473 (2), 447 (1), 446 (1), 445 (1), 444 (1), 405 (1), 403 (1), 377 (1), 347 (1), 342 (1), 341 (1), 307 (1), 306 (1), 288 (1), 282 (1), 281 (2), 279 (2), 278 (5), 277 (2), 264 (1), 263 (1), 262 (6), 261 (1), 260(1), 243 (1), 235 (1), 234 (5), 209 (1), 206 (1), 205 (2), 203 (1), 196 (11), 195 (79), 171 (12), 170 (100), 169 (36), 168 (42), 167 (21), 154 (11), 152 (36), 144 (19), 143 (18), 142 (41), 141 (8), 140 (26), 127 (13), 115 (55), 114 (22), 113 (19), 111 (13), 90 (8), 89 (11), 88 (25), 87 (12), 76 (9), 75 (13), 71 (10), 63 (11), 62 (11), 60 (8), 45 (11), 44 (37), 43 (14), 39 (10)

**500 MHz <sup>1</sup>H-NMR ( DMSO-d<sub>6</sub>):** δ [ppm] = AB-System (δ<sub>B</sub> 2.68, δ<sub>A</sub> 2.92 |<sup>2</sup>J| = 14.95 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.08 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 6.56-7.58 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.58 (s, 1H, NH)

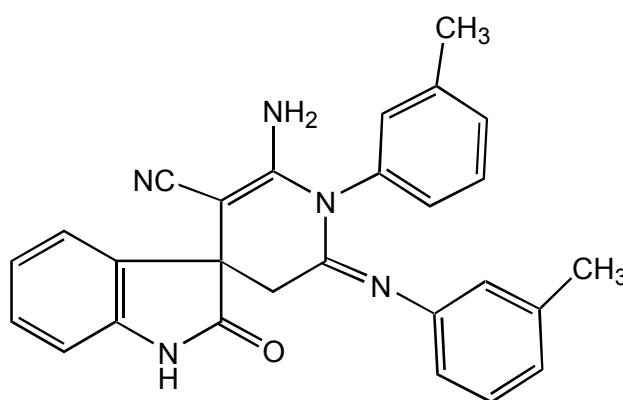
**125 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 33.49 ( $\text{CH}_2$ ), 45.65, 57.00, 109.93 (CH), 110.14, 112.20 (CH), 119.21 (CH), 120.18 (CH), 122.22 (CH), 122.76 (CH), 124.69 (CH), 128.65 (CH), 129.76 (CH), 130.55 (CH), 130.97 (CH), 133.18, 133.35, 138.37 (CH), 141.19, 149.77, 153.86, 155.98, 178.62 (C=O)

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3471, 3341, 3309, 3263, (3109), 2182, 1729, 1619, 1584, 1467, 1417, (1341), (1264), 1213, (1188), (1154), 1107, 1074, 1023, 967, 925, 879, 793, 756, 686, 642, 626, 498, 471, 442

#### 5.7.7.4 Umsetzung von DMIO (7) mit *N,N'*-Bis(3-Methylphenyl)acetamidin (22d)

Nach Einengen des Lösemittels, fällt der braune Feststoff **118d** mit einer Masse von 47 mg (11%) und einem Schmelzpunkt von 208-211°C aus.

#### 6'-Amino-1-(3-methylphenyl)-2'-(3-methylphenylimino)-2-oxospiro[[2,3-dihydro-1*H*-indol]-3,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (118d)



**118d**

**Summenformel:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$ , **Formelgewicht:** 433.49 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat): 208-210°C



**MS (EI, 70 eV, 260°C) :**  $m/z$  (%) = 434 (32), 433 (100), 432 (28), 406 (22), 405 (29), 326 (13), 315 (9), 301 (9), 300 (10), 299 (16), 287 (8), 286 (8), 273 (14), 272 (7), 261(7), 195 (14), 183 (14), 133 (11), 132 (31), 107 (13), 106 (9), 91 (43), 65 (21)

**500 MHz  $^1\text{H-NMR}$  ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 2.13 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), AB-System ( $\delta_B$  2.67,  $\delta_A$  2.86  $|\text{}^2\text{J}|$  = 14.95 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 5.72 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.24-7.43 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.54 (s, 1H, NH)

**125 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  ( DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 20.87 und 20.93 ( je  $\text{CH}_3$ ), 33.37 ( $\text{CH}_2$ ), 45.78, 56.20, 109.84 (CH), 117.31 (CH), 119.63, 120.97 (CH), 122.14 (CH), 123.38 (CH), 123.87 (CH), 126.83 (CH), 128.63 (CH), 128.8 (CH), 129.19 (CH), 129.32 (CH), 130.15 (CH), 131.54, 137.27, 138.11, 141.14, 148.28, 152.68, 156.23, 178.65 (C=O)

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3433, 3299, 3149, (2315), 2200, 1670, 1643, 1611, 1522, 1477, 1459, 1383, 1328, 1237, 1194, 1140, 1122, 1090, (1040), (1002), (980), (931), (871), 841, 785, 746, 694, (635), 607, 520, (438)

**$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$  (433.49)**

Berechnet: C 74.80 H 5.34 N 16.10

Gefunden: C 74.68 H 5.30 N 15.96

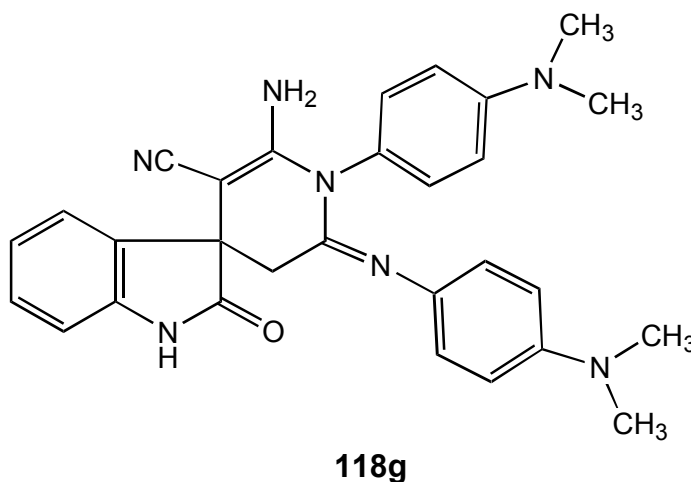
**5.7.7.5 Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit  $N,N'$ -Bis(3-Fluorphenyl)-acetamidin (22e)**

Unter ansonsten identischen Bedingungen wie bei 5.7.7.4 konnte man bei dieser Umsetzung, unter identischen Bedingungen, konnte man lediglich das eingesetzte (2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (7) zu 100 % zurückgewinnen.

### 5.7.7.6 Umsetzung von DMIO (7) mit N,N'-Bis[4-(N,N-dimethyl)phenyl]-acetamidin (22g)

Nach 2 Stunden unter Rückfluß fällt ein brauner Niederschlag aus, der bis 325 °C nicht schmilzt.

### 6'-Amino-1'-[4-(N,N-Dimethylphenyl)]-2'-[4-(N,N-Dimethylphenylimino)]-2-oxospiro[(2,3-dihydro-1H-indol)-3,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (118g)



**Summenformel:** C<sub>29</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>O, **Formelgewicht:** 491 g/mol, **Schmelzpunkt**  
(Ethylacetat): >325 °C

**MS (EI, 70 eV, 305°C) :** m/z (%) = 492 (M+1)<sup>+</sup> (8), 491 (M)<sup>+</sup> (26), 463 (7), 297 (9), 296 (39), 195 (15), 170 (16), 169 (7), 168 (8), 162 (16), 161 (83), 147 (6), 142 (7), 137 (10), 136 (100), 135 (23)

**500 MHz  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = AB-System ( $\delta_B$  2.73,  $\delta_A$  2.83  $|^2J| = 14.81$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.73 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.96 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 5.57 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 6.32-7.3 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.51 (s, 1H, NH)

**125 MHz  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):**  $\delta$  [ppm] = 30.58 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 33.01 ( $\text{CH}_2$ ), 45.72, 55.35, 109.71 (CH), 112.69 (CH), 112.91 (CH), 119.46 (CN), 121.05 (CH), 122.04 (CH), 123.56 (CH), 125.08, 128.59 (CH), 129.91 (CH), 131.89, 138.07, 140.94, 146.48, 149.89, 152.74, 156.55, 178.56 (C=O)

**IR:**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3441, 3331, (2883), (2805), (2333), 2179, 1723, (1676), 1626, 1558, 1517, 1471, 1432, 1358, 1323, 1289, 1267, 1222, 1188, 1099, 1061, 1021, 1007, 946, 911, 875, 828, 795, 783, 753, 698, 678, 617, 525, 489