Reaktionen elektronenarmer Propandinitrile mit *N,N'*-Diarylacetamidinen und Imidazolderivaten

Von der Fakultät für Naturwissenschaften
der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg
zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

Joachim Leven
aus Tönisvorst

Duisburg, Juni 2001

Referent: Prof. Dr. D. Döpp

Korreferent: Prof. Dr. M. Tausch

Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 2001

Diese Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Juni 2001 im Fachgebiet Organische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität-Duisburg unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.D.Döpp.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof.Dr.D.Döpp für die Überlassung des interessanten Themas und für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof.Dr. M.Tausch danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Mein Dank gilt auch Frau R.Brülls für die Anfertigung der Elementaranalysen , Herrn W. van Hoof für die Erstellung der Massenspektren und den Herren J.Gündel-Graber, M.Zähres und D.Teilmanns für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn J.Grabowski danke ich für seine Hilfe und Unterstützung bei technischen Problemen.

Nicht zuletzt sei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern im Fachgebiet Organische Chemie für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft gedankt.

TIMOR DEI PRINCIPIUM SAPIENTAE

Meinen Eltern und

Britta

Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit Fragezeichen.

Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.

Hermann Hesse

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung 1

2. Theoretischer Teil 7

2.1. Eingesetzte Elektronendonatoren 7

2.1.1. Chemie der Imidazol-Derivate 7

2.1.1.1. Synthese,Eigenschaften und Reaktionen von Imidazolen 7

2.1.1.2 Eigenschaften und Reaktionen der Benzimidazolderivate 12

2.1.2. Eingesetzte *N,N'*-Diarylacetamidine 18

2.2. Eingesetzte Elektronenakzeptoren 20

2.2.1. (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF,**5**) 21

2.2.2. 2-(1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID,**6**) 24

2.2.3. 2-(2-Oxo-2,3—dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO,**7**) 26

2.3. Charge-Transfer-Wechselwirkungen 28

2.4. Materialien für die nichtlineare Optik 29

3. Ergebnisse und Diskussion 31

3.1. Darstellung von *N,N'*-Diarylacetamidinen (**22a-g**) 31

3.2. Reaktion von Imidazol und Amidinderivaten mit (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF,**5**) 32

3.2.1 Reaktionen von 2-methylierten Imidazolen und Benzimidazolen mit DTF (**5**) 32

3.2.1.1. Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) mit DTF (**5**) 32

3.2.2. Umsetzung von 2-Methylimidazol (**17**) mit DTF (**5**) 36

3.2.3. Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (**19**) mit DTF (**5**) 38

3.2.4. Versuchte Umsetzung von 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) mit DTF (**5**) 38

3.2.5. Umsetzung von 2-Methylbenzimidazol (**18**) mit DTF (**5**) 39

3.2.6. Versuchte Reaktion von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) mit DTF (**5**) 40

3.2.7. Versuchte Umsetzung von 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benz-imidazol (**23**) mit DTF (**5**) 41

3.2.8. Reaktionen der *N,N'*-Diarylacetamidine (**22a,c,e**) mit DTF (**5**) 42

3.3. Reaktionen von 2-methylierten Imidazolen und Acetamidinen mit 2-(1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID,6) 45

3.3.1. Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**), 2-Methyl-imidazol (**17**) und 2-Methylbenzimidazol (**18**) mit DCID (**6**) 47

3.3.2. Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (**19**) mit DCID (**6**) 49

3.3.3. Versuchte Umsetzung von 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) mit DCID (**6**) 50

3.3.4. Versuchte Umsetzung von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) mit DCID (**6**) 51

3.3.5. Versuchte Umsetzung von 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benz-imidazol (**23**) mit DCID (**6**) 52

3.3.6. Umsetzung von *N,N'*-Diarylacetamidinen (**22a,c-e**) mit DCID (**6**) 53

3.4. Reaktionen von Imidazol- und Amidinderivaten mit 2-(2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO,**7**) 57

3.4.1. Reaktion von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) mit DMIO (**7**) 57

3.4.2. Reaktion von 2-Methylimidazol (**17**) mit DMIO (**7**) 58

3.4.3. Versuchte Umsetzung von 2-Methylbenzimidazol (**18**) mit DMIO (**7**) 60

3.4.4. Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (**19**) mit DMIO (**7**) 61

3.4.5. Versuchte Umsetzung von 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) mit DMIO (**7**) 61

3.4.6. Versuchte Umsetzung von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) mit DMIO (**7**) 62

3.4.7. Reaktion der acyclischen *N,N'*-Diarylacetamidine (**22a,c,d,g**) mit DMIO (**7**) 63

3.5 Bewertung der Ergebnisse 68

4. Zusammenfassung 74

5. Experimenteller Teil 78

5.1. Analysenmethoden 78

5.1.1. Schmelzpunkte 78

5.1.2. Infrarot-Spektren 78

5.1.3. Kernresonanzspektren 78

5.1.4. Massenspektren 79

5.1.5. Elementaranlysen 79

5.1.6. Chromatographie 79

5.2. Lösungsmittel 80

5.3. Eingesetzte Propandinitrile 80

5.3.1. (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF,**5**) 80

5.3.2. Darstellung von (1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propan-dinitril (DCID, **6**) nach *Chatterjee* [29] 81

5.3.3. Darstellung von (2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propan-dinitril (DMIO, **7**) nach *A.Fatiadi* [45] 82

5.4. Eingesetzte Imidazolderivate und Acetamidine 83

5.4.1. 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) 83

5.4.2. 2-Methylimidazol (**17**) 84

5.4.3. 2-Methylbenzimidazol (**18**) 85

5.4.4. 1,2-Dimethylimidazol (**19**) 86

5.4.5. 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**) 86

5.4.6. 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) 87

5.4.7. Darstellung der *N,N'*-Bisarylacetamidine (**22a-g**) nach *Taylor* und *Erhardt* [42] 88

5.4.7.1. *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**) 88

5.4.7.2. *N,N'*-Bis(2-chlorphenyl)acetamidin (**22b**) 89

5.4.7.3. *N,N'*-Bis(3-chlorphenyl)acetamidin (**22c**) 90

5.4.7.4. *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)acetamidin (**22d**) 91

5.4.7.5. *N,N'*-Bis(3-fluorphenyl)acetamidin (**22e**) 92

5.4.7.6. *N,N'*-Bis(p-chlorphenyl)acetamidin (**22f**) 93

5.4.7.7. *N,N'*-Bis(p-[*N,N*-dimethyl]phenyl)acetamidin (**22g**) 94

5.4.8. Darstellung von 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benzimidazol (**23**) nach *Reppe* [43] 95

5.5. Umsetzung von Imidazolderivaten und Acetamidinen mit (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF,**5**) 96

5.5.1. Umsetzung von DTF (**5**) mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) 96

5.5.2. Reaktion von DTF (**5**) mit 2-Methylimidazol (**17**) 97

5.5.3. Umsetzung von DTF (**5**) mit 2-Methylbenzimidazol (**18**) 98

5.5.4. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 2,3-Dihydro-1*H*-cyclo-penta[a]benzimidazol (**23**) 100

5.5.5. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 1,2-Dimethylimidazol (**19**) 101

5.5.6. Versuchte Umsetzung von DTF (**5**) mit 1-Methyl-2-sulfanyl-imidazol (**20**) 101

5.5.7. Versuchte Umsetzung von DTF(**5**) mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) 101

5.5.8. Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a,b,c,e**) 102

5.5.8.1 Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**) 102

5.5.8.2 Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)acet-amidin (**22b**) 104

5.5.8.3 Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)-acetamidin (**22c**) 105

5.5.8.4 Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Bis(3-Fluorphenyl)-acetamidin (**22e**) 106

5.5.9. Umsetzung von DTF (**5**) mit *N,N'*-Bis(4-Chlorphenyl)-acetamidin (**22f**) nach *Gomaa* [13] 108

5.6. Reaktionen von (1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propan-dinitril (DCID, **6**) mit cyclischen Amidinen und *N,N'*-Bisarylacet-amidinen 110

5.6.1. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 4,5-Dihydro-2-methyl-imidazol (**16**) 110

5.6.2. Umsetzung von DCID (**6**) mit 2-Methylimidazol (**17**) 110

5.6.3. Umsetzung von DCID (**6**) mit 2-Methylbenzimidazol (**18**) 111

5.6.4. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 2,3-Dihydro-1*H*-cyclo-penta[a]benzimidazol (**23**) 112

5.6.5. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 1,2-Dimethylimidazol (**19**) 113

5.6.6. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 1-Methyl-2-sulfanyl-imidazol (**20**) 114

5.6.7. Versuchte Umsetzung von DCID (**6**) mit 2-Sulfanylbenz-imidazol (**21**) 115

5.6.8. Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a-e**) 115

5.6.8.1. Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**) 115

5.6.8.2 Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)-acetamidin (**22b**) 117

5.6.8.3 Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)-acetamidin (**22c**) 118

5.6.8.4 Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Bis(3-Methylphenyl)-acetamidin (**22d**) 120

5.6.8.5 Umsetzung von DCID (**6**) mit *N,N'*-Bis(3-Fluorphenyl)-acetamidin (**22e**) 121

5.7. Reaktionen cyclischer Amidine und *N,N'*-Bisarylacetamidine (2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, **7**) 123

5.7.1. Umsetzung von DMIO (**7**) mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) 123

5.7.2. Umsetzung von DMIO (**7**) mit 2-Methylimidazol (**17**) 124

5.7.3. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit 2-Methylbenz-imidazol (**18**) 126

5.7.4. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit 1,2-Dimethylimidazol (**19**) 126

5.7.5. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit 1-Methyl-2-sulfanyl-imidazol (**20**) 126

5.7.6. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit 2-Sulfanylbenz-imidazol (**21**) 126

5.7.7. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bisarylacetamidinen (**22a-e,g**) 127

5.7.7.1. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Diphenylacetamidin (**22a**) 127

5.7.7.2. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)-acetamidin (**22b**) 128

5.7.7.3. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bis(3-Chlorphenyl)-acetamidin (**22c**) 129

5.7.7.4. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bis(3-Methylphenyl)-acetamidin (**22d**) 130

5.7.7.5. Versuchte Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bis(3-Fluorphenyl)-acetamidin (**22e**) 131

5.7.7.6. Umsetzung von DMIO (**7**) mit *N,N'*-Bis[4-(*N,N*-dimethyl)phenyl]-acetamidin (**22g**) 132

6. Literatur 134

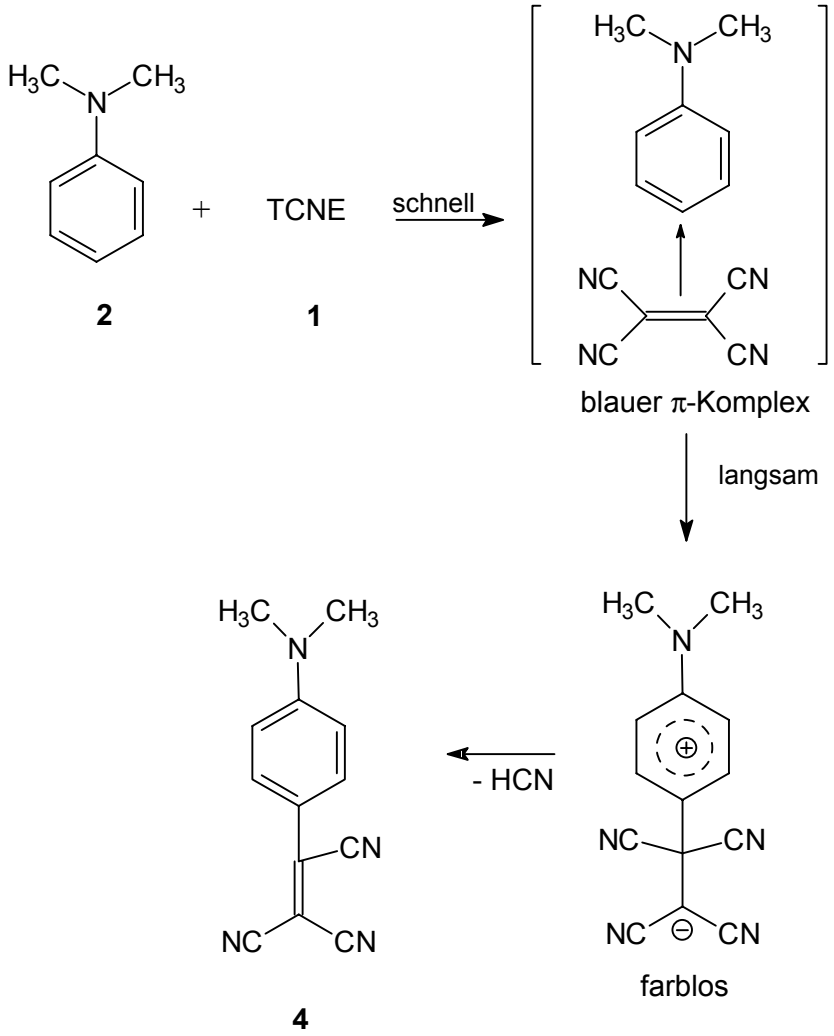
7. Anhang 139

7.1. Abkürzungen 139

7.2. Abbildungsverzeichnis 139

1. Einleitung und Aufgabenstellung

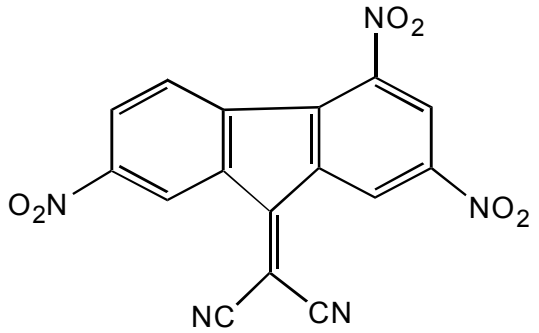
Reaktionen von starken Elektronenakzeptoren mit Amidinen und Aminen sind seit den Arbeiten von *Rappoport et al*. [1] in den 60-er Jahren von großem Interesse und Gegenstand vieler wissenschaftlicher Arbeiten [2-7]. So beschreibt *Rappoport* die Reaktion von Tetracyanoethylen (TCNE, **1**) mit aromatischen Aminen als eine elektrophile aromatische Substitution in para-Stellung am Phenylring des Donormoleküls. Schema 1 zeigt folgende Reaktionsschritte:



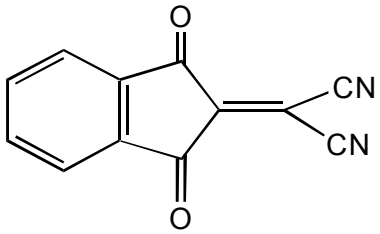
Schema 1: *Verlauf der para-Tricyanvinylierung von N,N-Dimethylanilin (**2**) [1]*

Als Elektronenakzeptoren bezeichnet man Verbindungen, die aufgrund eines Elektronenmangels Elektronen von Donormolekülen abstrahieren können. Dabei bilden sich häufig zunächst Charge-Transfer-Komplexe oder Donor-Akzeptor-Komplexe. Bei einer vollständigen Ladungsübertragung werden Kontakt-Ionenpaare gebildet. Meist ist die Ausbildung eines solchen Komplexes nur der erste Schritt in einer Reihe von bekannten Reaktionen in der organischen Chemie, wie zum Beispiel elektrophilen aromatischen Substitutionen [8,9], photochemischen Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen und anderen Cycloadditionen [10] .

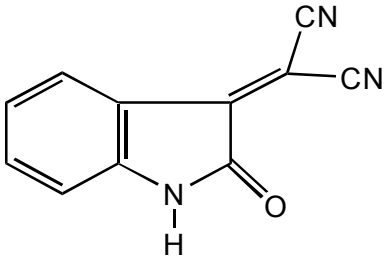
Mehrfach durch Akzeptoren „captiv“ substituierte Olefine, wie zum Beispiel das in Schema 2 gezeigte (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, **5**), 2-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandintril (DCID, **6**), 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, **7**), oder das schon in Schema 1 verwendete Tetracyanoethylen (**1**), sind starke Elektronenakzeptoren im oben genannten Sinne.



5



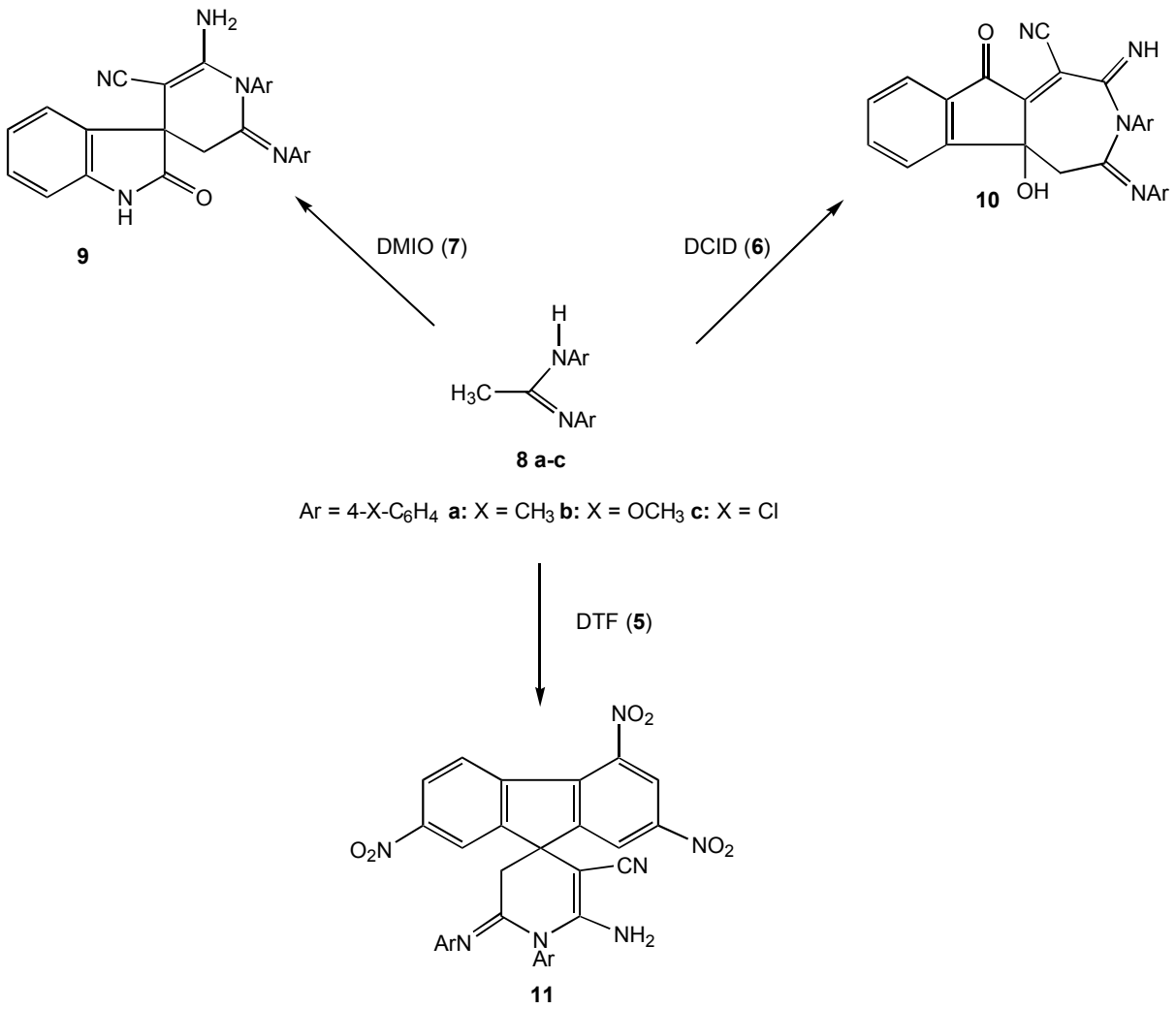
6



7

Schema 2: *In dieser Arbeit verwendete Elektronenakzeptoren*

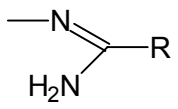
Reaktionen von Elektronenakzeptoren mit N^1,N^2-Diarylamidinen sind in den Arbeiten von *Gomaa* und *Döpp* untersucht worden. [11-13] .



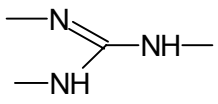
Schema 3: *Reaktionen mit Arylacetamidinen nach Gomaa und Döpp [11-13]*

Dabei reagieren die Akzeptoren mit den Amidinen unter Substitution einer Cyano-Gruppe oder auch Addition an einen Nitrilkohlenstoff. In einem weiteren Schritt findet dann ein Ringschluß an C-9 bei DTF (**5**) unter Bildung einer Spiroverbindung **11** oder im Fall von **6** auch durch Reaktion an einer Carbonylfunktion zur Verbindung **10** statt. *N*,*N*'-Diarylacetamidine (**8a-c**) bilden mit DMIO (**7**) auch spiroverknüpfte Verbindungen **9** an C-3 des Indolgerüstes. Den im Fall der Reaktion mit DTF (**5**) und DMIO (**7**) gebildeten Spiroderivaten **9** und **11** kommt eine besondere Bedeutung zu. Hier ist ein elektronenreicher Ring mit einem elektronenarmen Ring spiroverknüpft. Für solche Verbindungen sind Anwendungen in der nicht linearen Optik denkbar. Verbindungen dieser Art sind bislang kaum synthetisiert und somit auch nicht

untersucht worden. Desweiteren wäre auch ein Einsatz der Produkte in der Pharmazie möglich, da man, bedingt durch die Amidinstruktur Wirkstoffeigenschaften [21] erwarten kann. Amidine sind Carbonsäurederivate, die durch die Partialstruktur **I** wiedergegeben werden können.

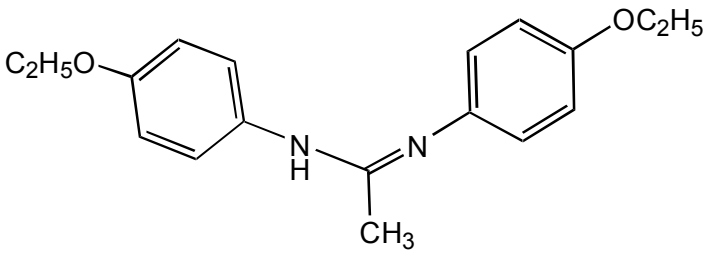


I



II

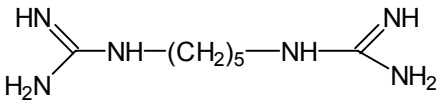
Die Amidingruppierung (I) und auch die Guanidinfunktion (II) spielen in der Arzneimittelchemie eine Doppelrolle [21]. Einmal sind sie, wie schon erwähnt, ausschlaggebend für den therapeutischen Effekt einer Vielzahl von Wirkstoffen [21]. Zum anderen sind sie unentbehrlich bei Ausgangsmaterialien oder Zwischenprodukten in der Synthese von weiterentwickelten Arzneistoffen [21]. Die Anzahl der bekannten Naturstoffe mit einer Amidingruppierung ist seit der Isolierung und Identifizierung des Kreatins (α-Methylguanidinoessigsäure) aus Fleischextrakt stark angestiegen [21].
Für die außergewöhnlich gute Eignung der amidinstrukturierten Stoffe zu therapeutischen Zwecken zeugt die bereits im Jahr 1897 erfolgte Einführung des *N,N'*-Bis-(4-ethoxyphenyl)-acetamidins (**12**), eines Lokalanästhetikums, das unter dem Namen Holocain bekannt wurde. [14]



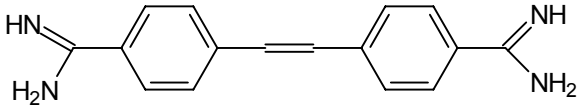
12

Weitere nennenswerte Beispiele sind die Untersuchungen zur Klärung der Rolle des Arginins [15] bei der Harnstoffbildung oder auch die Untersuchungen der Funktion des Phosphokreatins [16] und des Phosphoarginins [17,18] bei der Muskelkontraktion.

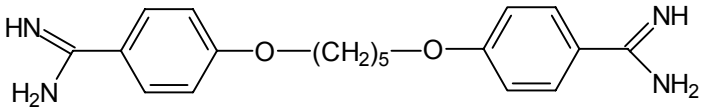
Heute werden Amidine in den unterschiedlichsten Pharmazeutika verwendet. So zum Beispiel das Synthalin (**13**) als oral applizierbares Antidiabetikum [19], oder das Stilbamidin (**14**) und das Pentamidin (**15**) zur Bekämpfung der Erreger der Trypanosomiasis, der afrikanischen Schlafkrankheit [20]. Aber auch als Antimalariamittel und als Antimycotica finden Arzneistoffe mit Amidinstruktur Verwendung [21].



13

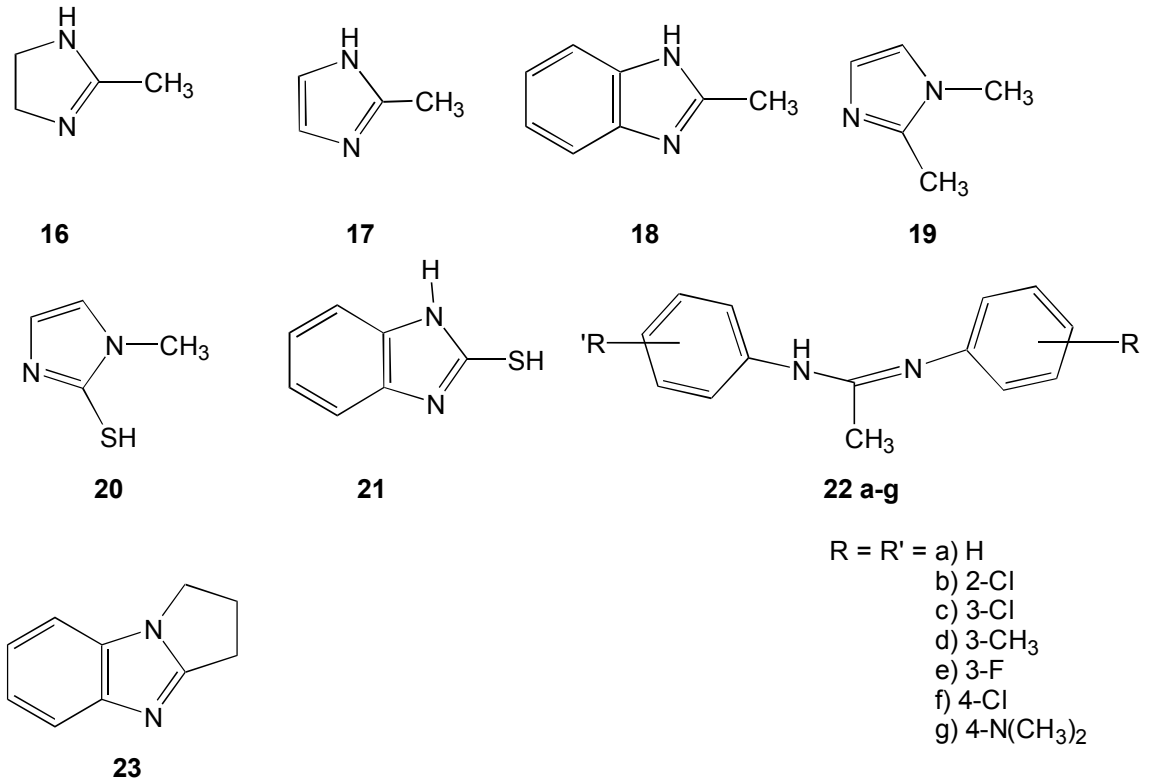


14



15

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Reaktivität ausgewählter Elektonen-akzeptoren gegenüber repräsentativen Amidinderivaten zu untersuchen. Dabei wurden die folgenden in Schema 4 dargestellten Amidine und Imidazolderivate, die formal cyclische Amidine sind, mit den in Schema 2 genannten Elektronenakzeptoren **5-7** umgesetzt.



Schema 4: *In dieser Arbeit verwendete Elektronendonatoren*

Interessant ist dabei die Aufklärung des Reaktionsweges anhand der gebildeten Produkte. Aufgrund theoretischer Vorüberlegungen werden vergleichbare Reaktionsmuster wie bei Reaktionen von Elektronenakzeptoren mit Aminen erwartet. Die 2-methylsubstituierten Heterocyclen **16**-**18** sollten sich ebenfalls wie Acetamidine verhalten und deshalb Reaktionen ergeben, die denen der „offenen“ Acetamidine **22 a-g** mit den verwendeten Elektronenakzeptoren ähnlich sind. Dabei ist die Methylenaktivität der Methylgruppe von zentraler Bedeutung. Diese Befähigung der Methylgruppe, sich wie ein Nucleophil einzubringen, sollte in der Nucleophilie der Mercaptogruppen in **20** und **21** ihre Entsprechung finden, weshalb auch diese beiden Verbindungen in die Versuche einbezogen werden sollen.

2. Theoretischer Teil

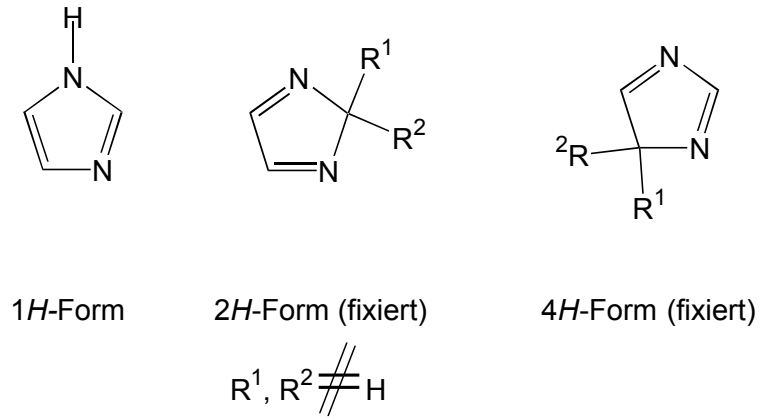
2.1 Eingesetzte Elektronendonatoren

Wie schon in Kapitel 1 erwähnt, kommt den Amidinen und dem Imidazol-Ring eine besondere Bedeutung in der Arzneimittelchemie zu. Als Bestandteil zahlreicher Naturstoffe wie z.B. Histidin, Histamin, Azomycin, gewinnt die Chemie des Imidazols und seiner Derivate im industriellen Bereich zunehmende Bedeutung für die Synthese biologisch aktiver Substanzen. Zahlreiche Pflanzenschutz- und Pharmawirkstoffe enthalten den Imidazol-Ring als essentiellen Bestandteil. Neben dem Wirkstoffsektor liegen weitere industrielle Anwendungsgebiete für Imidazole auf dem Kunststoffsektor (Alkyl-imidazole als Härter für Epoxidharze und Polyurethane; 1-Ethenylimidazol als Comonomer), dem Farbstoff- und dem Photosektor [22].

2.1.1 Chemie der Imidazol-Derivate

2.1.1.1 Synthese, Eigenschaften und Reaktionen von Imidazolen

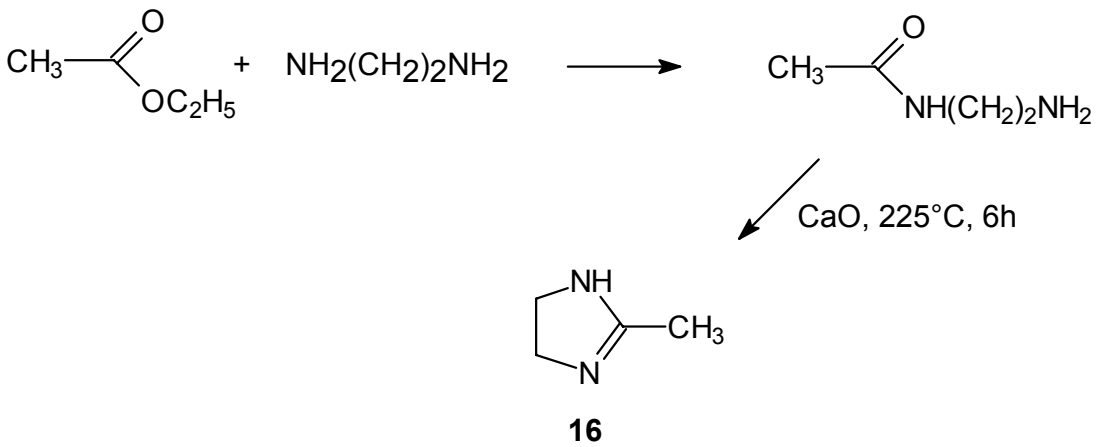
Imidazol wurde erstmals 1858 von *Debus* aus Glyoxal und Ammoniak hergestellt und ohne Angabe der Struktur als Glyoxalin bezeichnet [23]. Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte sich ein lebhafter Streit um die Struktur der Glyoxaline bis sich die von *Japp, Marckwald* und *Radziszewski* favorisierte richtige Strukturformel des 1,3-Diazol-Rings endgültig durchsetzte. Der Name Imidazol für den Grundkörper wurde von *Hantzsch* eingeführt [24]. Imidazole liegen stets in der 1*H*-Form vor, sofern die 2*H*- oder 4*H*-Form nicht durch das diese Formen fixierende Substitutionsmuster erzwungen wird.



Schema 5: *Tautomere Formen des Imidazols*

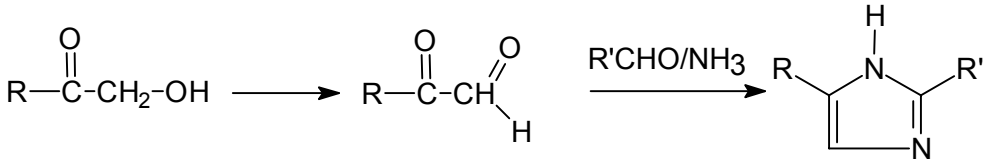
1*H*-Imidazole besitzen einen ausgeprägten aromatischen Charakter und sind thermisch sehr stabil. Imidazol zeigte in einer Untersuchung von 26 verschiedenen Heterocyclen die größte thermische Stabilität. Am N-Atom unsubstituierte Imidazole sind amphoter, während die *N*-substituierten Derivate ausschließlich basischen Charakter besitzen. Die Schmelz- und Siedepunkte von *N*-substituierten Imidazolen liegen im allgemeinen deutlich niedriger als bei den entsprechenden NH-Derivaten, die durch N-H---N-Wasserstoffbrücken assoziiert sind.

Imidazole können auf verschiedene Weise erhalten werden. Das 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) kann man nach *Hill und Aspinall* aus Ethylacetat und Ethylendiamin in 85%iger Ausbeute herstellen [32].



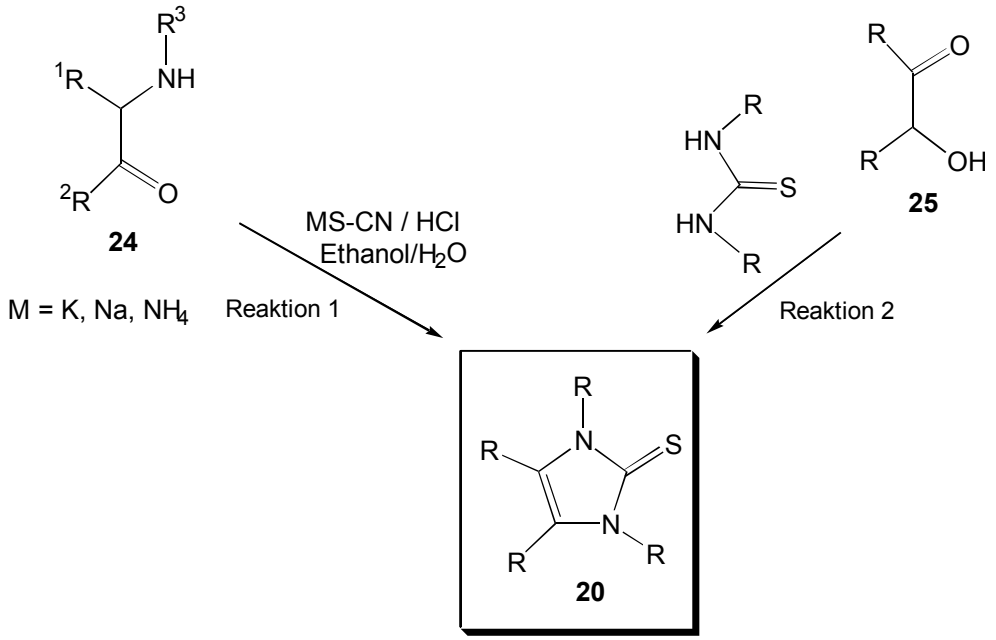
Schema 6: *Bildung des 4,5-Dihydro-2-methylimidazols (**16**)*

Präparativ wertvoll ist die *Weidenhagen*'sche Imidazol-Synthese, wonach in einem Eintopfverfahren Acylcarbinole mit Ammoniak, einem Aldehyd (vorzugsweise Formaldehyd) und Kupferacetat erhitzt werden [33]. Dabei kommt es zur in Schema 7 beschriebenen Reaktion



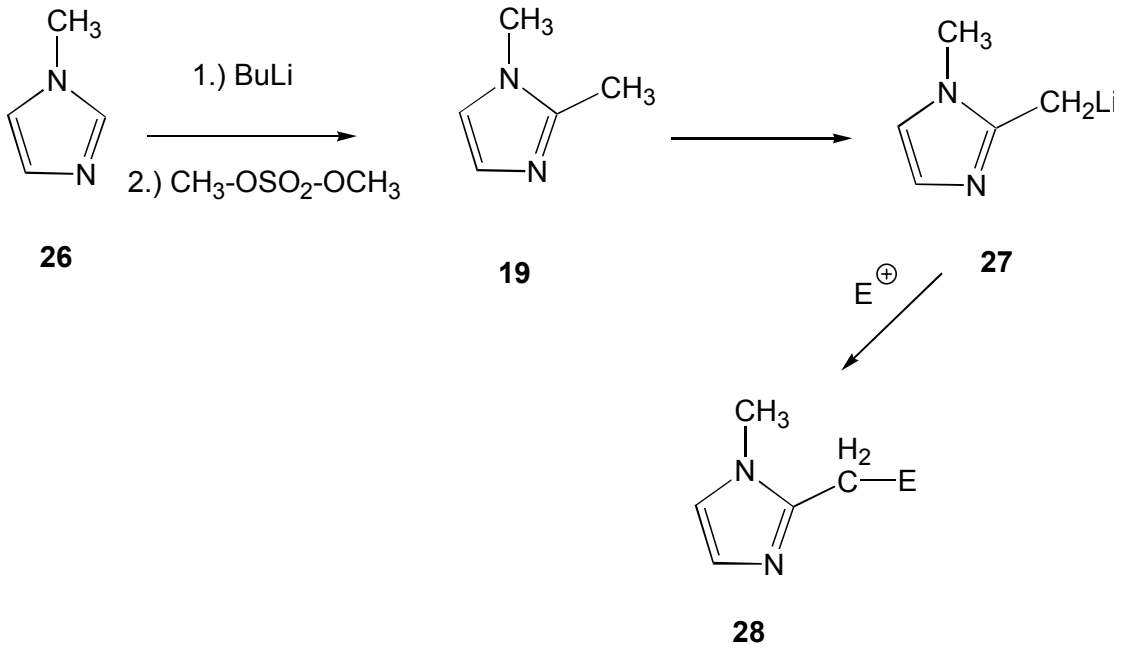
Schema 7: *Weidenhagen'sche Imidazolsynthese [33]*

Durch Kondensation von Harnstoffen oder Thioharnstoffen mit α-Hydroxyketonen (**25**) erhält man 2-Hydroxy- bzw. 2-Sulfanylimidazole, die für R^1 = H oder R^1 = R^2 = H als tautomere 2-Oxo-2,3-dihydro- [60-63] bzw. 2-Thioxo-2,3-dihydro-imidazole [64,65] vorliegen (Reaktion 2). Die Umsetzung wird durch Säuren wie Chlorwasserstoff [65] oder Trifluoressigsäure [63] katalysiert. Essigsäure wird oft gleichzeitig als Lösungsmittel und als Katalysator eingesetzt [60-62]. Die häufigste Methode zum Aufbau des Imidazol-Rings ist die Reaktion von α-Aminocarbonylverbindungen (**24**) mit Thiocyanaten und Isothiocyanaten in Wasser oder Wasser/Ethanol-Gemischen in Gegenwart von Salzsäure (Reaktion 1). Auf diese Weise erhält man 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (**20**).



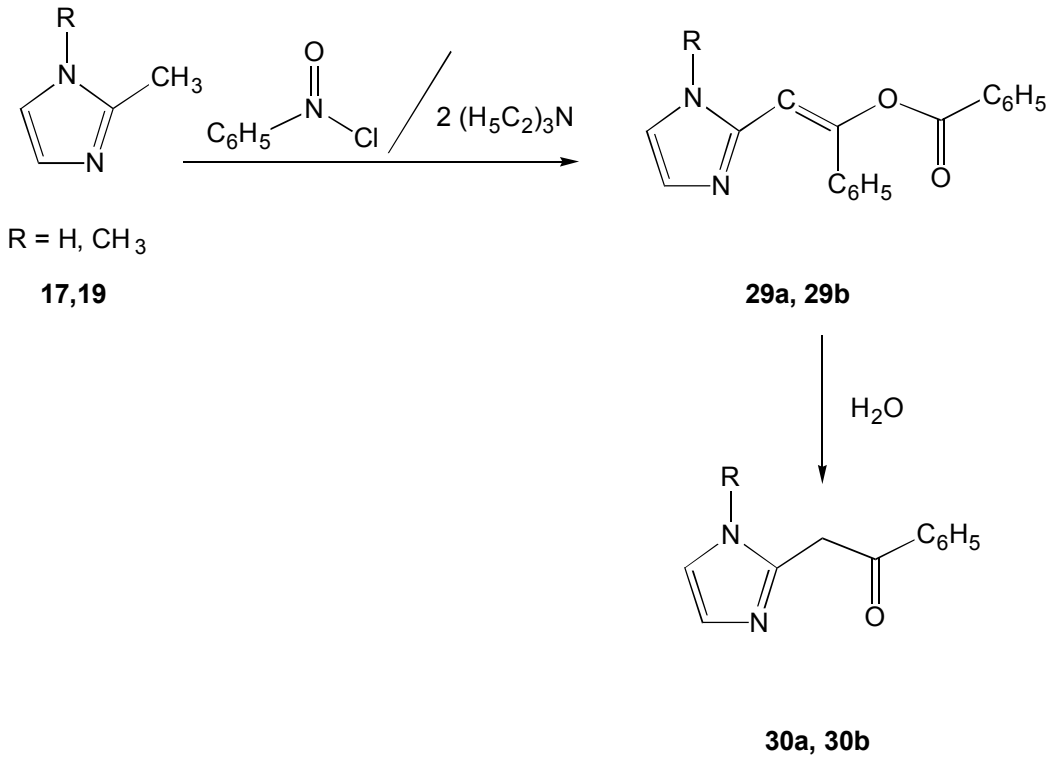
Schema 8: *Darstellung von 2-Sulfanylimidazol (**20**)*

Durch den Austausch des Metall-Atoms mit Elektrophilen können zahlreiche Reste eingeführt werden, wie in Schema 9 beschrieben [66].



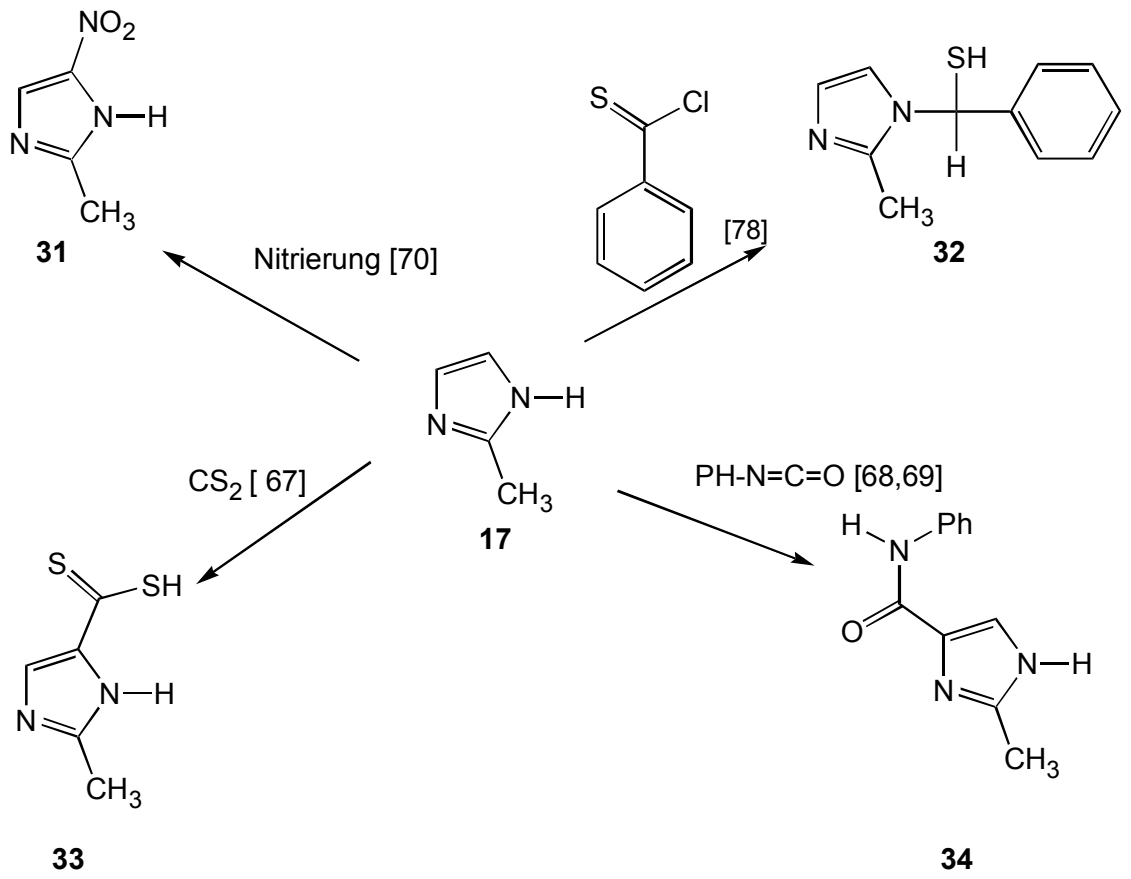
Schema 9: *Methylierung von C-2 und Funktionalisierung der 2-Methylgruppe*

Die Einführung von Substituenten in die 2-Methylgruppe von Imidazolen gelingt auch, indem man 2-Methylimidazole (**17**) mit Acylchloriden und Triethylamin umsetzt [71-74]. Dabei entsteht aus 1,2-Dimethylimidazol (**19**) und Benzylchlorid das 2-(2-Benzyloxy-2-phenyl-ethenyl)-1-methyl-imidazol (**29a**) , das zu 1-Methyl-2-(2-oxo-2-phenyl-ethyl)-imidazol (**30a**) hydrolysiert werden kann [75-77]. Analog liefert die Reaktion von 2-Methylimidazol (**17**) mit Benzoesäurechlorid das 1-Benzoyl-2-(2-Benzyloxy-2-phenyl-ethenyl)-imidazol (**29b**)[76].



Schema 10: *Reaktion von 2-Methylimidazolen (**17,19**) mit Benzoesäurechlorid [75-77]*

2-Methylimidazole (**17**) reagieren an N-1 oder Ring-C-Atomen auf vielfältige Weise [67-70, 78]. Im nachfolgenden sind einige Reaktionen dargestellt.



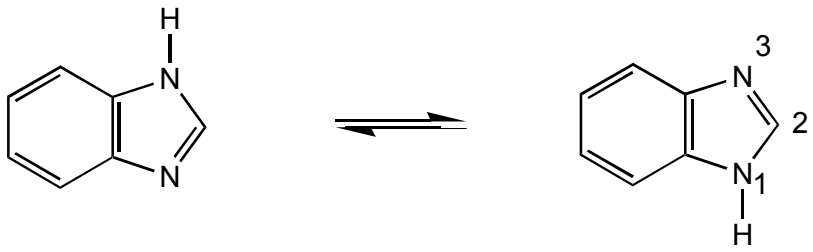
Schema 11: *Einige Reaktionen von 2-Methylimidazol (**17**) mit Elektrophilen*

2.1.1.2 Eigenschaften und Reaktionen der Benzimidazolderivate

Benzimidazol und seine Derivate sind wegen ihrer pharmazeutischen Bedeutung ein seit langem bearbeitetes Gebiet. Die Synthesen, die Reaktionen und die pharmakologische Wirksamkeit des Benzimidazol-Systems sind in einer Reihe von Übersichten zusammengefasst [79]. Benzimidazolderivate überdecken einen weiten Bereich biologischer Aktivität. Sie werden unter anderem verwendet als Antitumor-Agentien, Entzündungshemmer, Fungizide etc. [31].

Eine Analyse von Benzimidazol zeigt ein vollständig planares und somit aromatisches Molekül [80]. Das Benzimidazol-Ringsystem besitzt zwei unterschiedliche N-Atome, ein sp^3- und ein sp^2-hybridisiertes. Das Proton am N-Atom N-1 ist acid. Gleichzeitig wirkt das sp^2-hybridisierte Imin-N-Atom als Base und kann

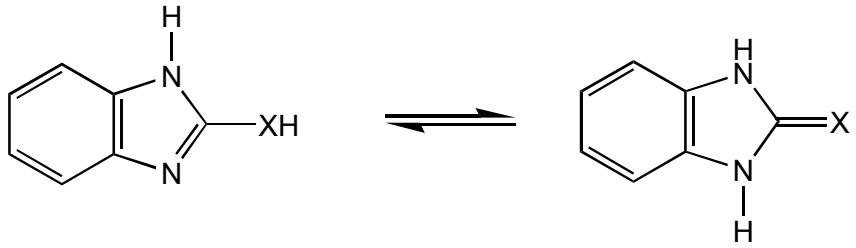
protoniert werden. Alkylsubstituenten im Aryl-Teil oder am Imidazol-Ring (auch in 1-Stellung) steigern die Basizität nicht nennenswert. Eine deutliche Steigerung der Acidität, gekoppelt mit einer Senkung der Basizität, wird bei Anwesenheit von Acetyl-Trifluormethyl-Gruppen oder Heterosubstituenten wie Halogen- oder Nitro-Gruppen beobachtet [81].



I II

Bei NH-Benzimidazolen existiert ein schneller Austausch des Protons zwischen N^1 und N^3. Die Tautomeren I und II sind bei Abwesenheit jedweder Markierung ununterscheidbar. Das Gleichgewicht stellt sich intermolekular ein, entweder durch Protonen-Transfer von einem Benzimidazol-Molekül zum anderen, oder über ein protisches Lösungsmittel. Dadurch ergibt sich auch eine chemische Äquivalenz der Positionen 4/7 und 5/6 am Benzol-Ring, Isomere sind nicht isolierbar. Bei N-substituierten Benzimidazolen können die Isomeren dagegen getrennt erhalten werden [82,83].

Hydroxy-, Mercapto- oder Aminobenzimidazole besitzen weitere acide Protonen, die am folgenden Gleichgewicht teilnehmen [81]:



I II

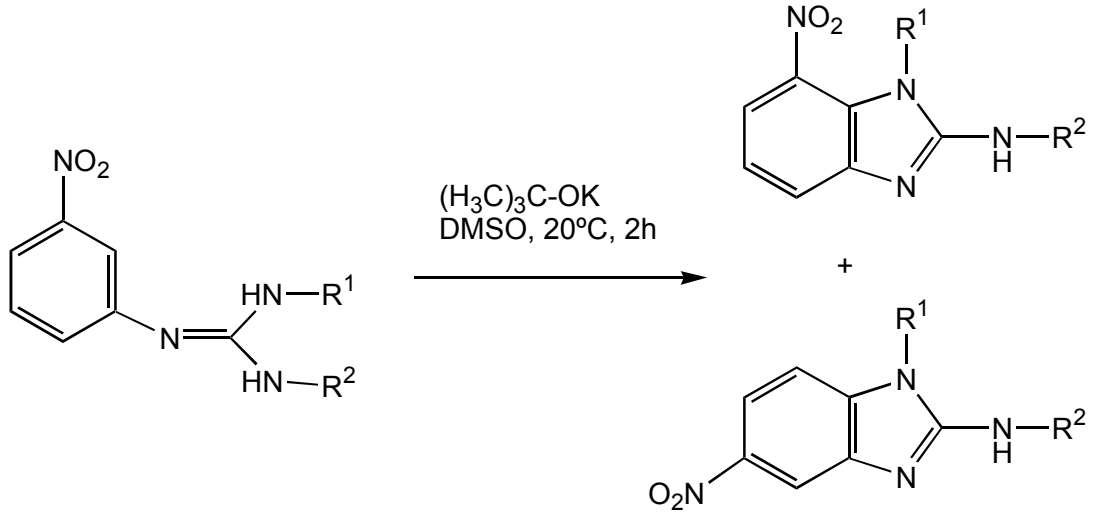
X = N, S, O

Das Gleichgewicht liegt bei X=O bei II und bei X=N bei I [84]. 2-Sulfanyl-benzimidazol nimmt eine Mittelstellung ein [84] und existiert im kristallinen Zustand als planares Thioharnstoff-Derivat mit 80% (C=S)-Doppelbindungsanteil [84, 85].

Benzimidazole lassen sich generell nach drei verschiedenen Syntheseprinzipien aufbauen.

1.) Aufbau des Imidazolrings durch N-C_2 Verknüpfung ausgehend von entsprechenden N-acylsubstituierten 1,2-Diaminoarenen (wird in den Schemata 13, 14, 15 näher illustriert)

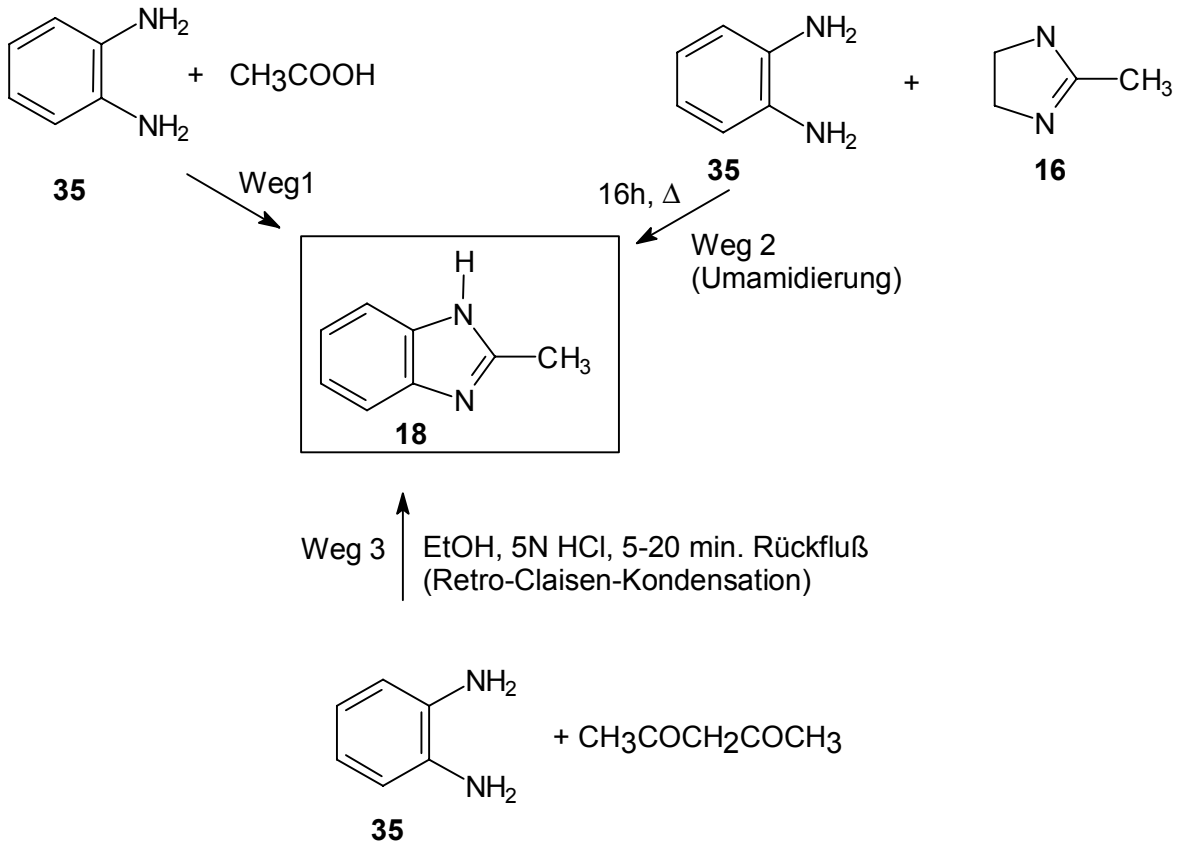
2.) N-Aryl-Verknüpfung (ausgehend von entsprechenden N-Arylamidinen oder Guanidinen) [94]. Ein Beispiel liefert nachfolgendes Reaktionsschema 12.



Schema 12

3.) Da der Aufbau des Benzol-Rings aus entsprechend substituierten Imidazolen sehr selten ist, soll auf ein Beispiel verzichtet werden.

Bei der Reaktion von 1,2-Diaminobenzol (**35**) in Essigsäure in Gegenwart von Sauerstoff erhält man das erwartete Kondensationsprodukt 2-Methylbenz-imidazol (**18**)(Weg 1) [34]. Auch die Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (**16**) mit 1,2-Phenylendiamin (**35**) führt zu 2-Methylbenzimidazol (**18**) (Weg 2)[35].

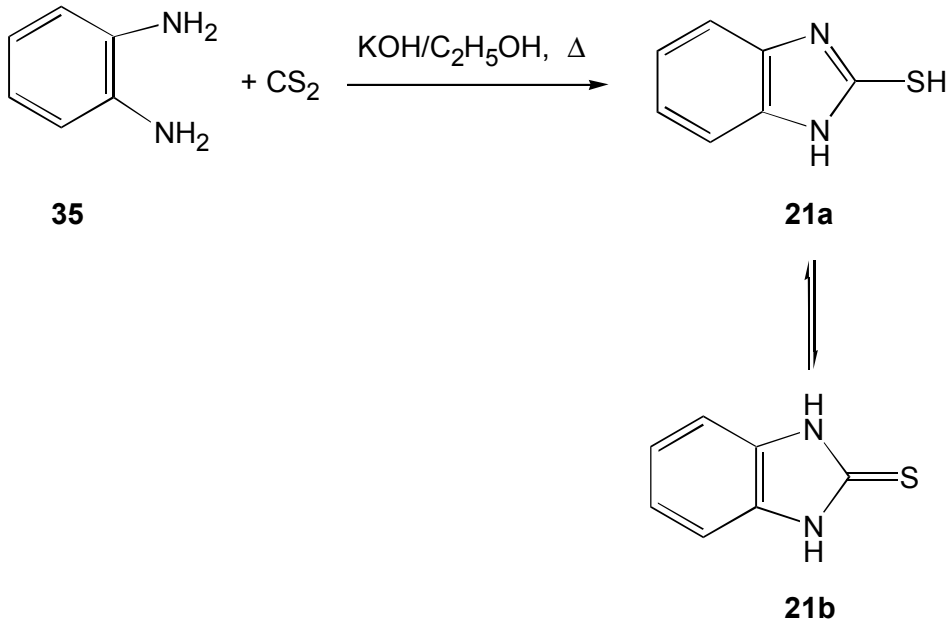


Schema 13: *Darstellung von von 2-Methylbenzimidazol (**18**)*

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 2-Methylbenzimidazol stellt die Cyclisierung von o-Diaminoarenen (**35**) mit 1,3-Dicarbonylverbindungen dar. Im Eliminierungsschritt findet eine Säurespaltung (Retro-Claisen-Kondensation) statt.

Mit 2,4-Dioxopentan erhält man nach dieser Methode 2-Methylbenzimidazol (Weg 3) [36].

2-Sulfanylbenzimidazole (**21**) werden generell aus o-Diaminoarenen (**35**) mit Schwefelkohlenstoff in ethanolischer Kalilauge hergestellt. Reaktives Agens ist das Kaliumsalz von Dithiokohlensäure-o-ethylester [37].



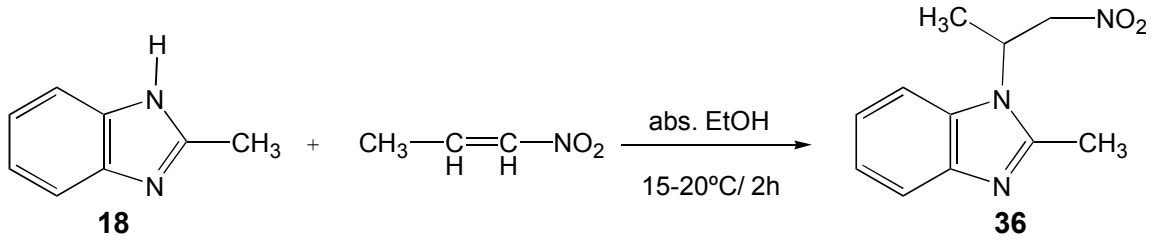
Schema 14: *Darstellung von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) [37]*

2-Thioxo-2,3-dihydro-benzimidazol (**21b**) steht mit 2-Sulfanylbenzimidazol (**21a**) im Tautomerie-Gleichgewicht. Sowohl das Ring-N-Atom, als auch das S-Atom sind nucleophile Reaktionszentren. Für präparative Zwecke lassen sich die Reaktivitätsdifferenzen zwischen dem weichen S-Atom und dem harten N-Atom ausnutzen. Weiche Elektrophile wie Alkyl- oder Arylhalogenide [86], speziell Bromide und Iodide reagieren bevorzugt am S-Atom [87]. Mit dem Lösungsmittel kann man entscheidend die Alkylierungsrichtung beeinflussen. Unter wasserfreien Bedingungen [88] greift das Elektrophil am N-Atom an, ebenfalls bei Phasentransfer-Katalyse. Bei alkoholischer NaOH findet man wie auch in Gegenwart tertiärer Amine als Base S-Alkylierung [89]. Die Ambivalenz bzw. Tautomerie von 2-Sulfanylbenzimidazol (**21**) ist verantwortlich für seine Fähigkeit, elektrophile Alkine sowohl am S- als auch am

N-Atom zu addieren. In protischen Lösungsmitteln ist der Angriff am S-Atom bevorzugt [90]. Unter wasserfreien, aprotischen Bedingungen reagiert ausschließlich die NH-Bindung in einer Michael-Addition mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen [91,92]. 3-Phenylpropionsäurenitril addiert sich in Gegewart verdünnter Kalilauge an das mesomere Anion von 2-Sulfanylbenzimidazol primär an das N-Atom und cyclisiert schließlich intramolekular [91].

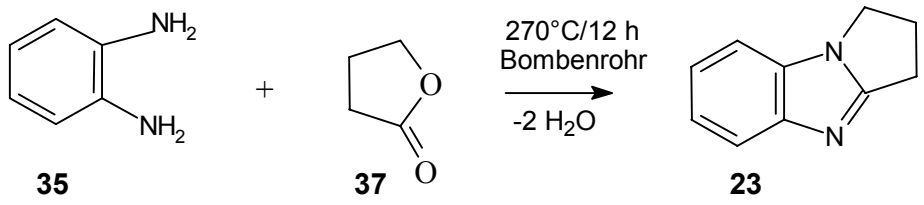
Benzimidazol selbst ist ausreichend basisch für einen elektrophilen Angriff am N-Atom. In der Mehrzahl der Fälle werden die *NH*-Benzimidazole allerdings unter Zusatz von Basen deprotoniert und anschließend mit dem Elektrophil umgesetzt.
Die Wahl des Lösungsmittels ist entscheidend, da sonst eine konkurrierende Deprotonierung in 2-Stellung Komplikationen verursacht [92].
2-Sulfanylbenzimidazol wird von Allylbromid in Gegenwart von $NaHCO_3$ zunächst am S-Atom angegriffen, bei Erwärmen findet eine Wanderung zum N-Atom statt
(Claisen-Umlagerung).

NH-Benzimidazole addieren elektronenarme Alkene glatt zu den entsprechenden *N*-Alkylbenzimidazolen. Nucleophile Zentren in 2-Stellung sind dabei störend, da diese zuerst angegriffen werden [38]. (Schema 15)



Schema 15: *Nucleophiler Angriff von 2-Methylbenzimidazol (**18**) auf 1-Nitropropen*

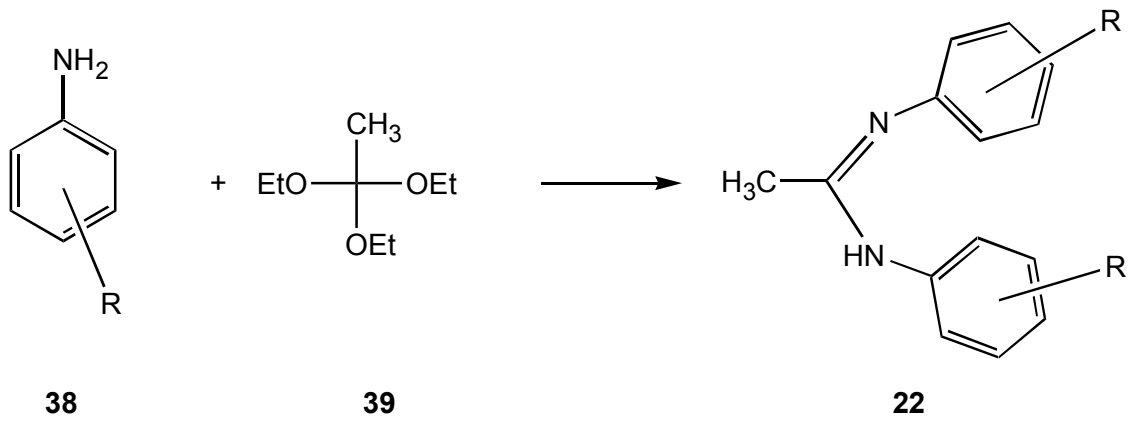
2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benzimidazol (**23**) kann man nach einer Vorschrift von *Reppe* erhalten [43]. Dabei wird 1,2-Phenylendiamin (**35**) mit γ-Butyrolacton (**37**) im Bombenrohr 7 Stunden bei 270°C erhitzt. Man erhält so nach Aufarbeitung einen farblosen Feststoff, der bei 114-115°C schmilzt (Schema 16).



Schema 16: *Darstellung von 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[a]benzimidazol (**23**) [43]*

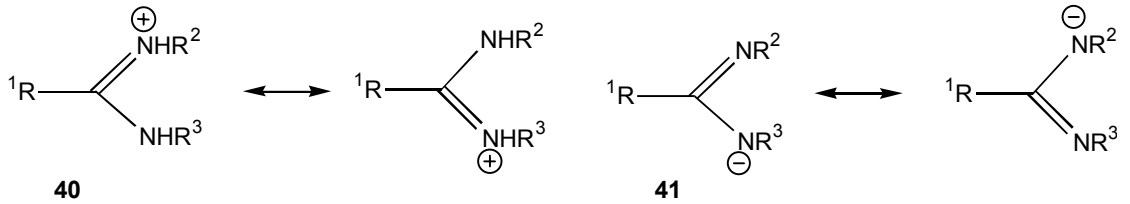
2.1.2. Eingesetzte *N*,*N*'-Diarylacetamidine (22a-g)

Die Amidin-Gruppe (s. Seite 4, Struktur I), die sowohl einen Aminostickstoff mit einem freien Elektronenpaar als auch einen Iminostickstoff besitzt, ist das Bis-Stickstoffanalogon der Carboxylgruppe [39]. Es beinhaltet die Eigenschaften der azomethinartigen C=N-Doppelbindung als auch der amidartigen C-N-Einfachbindung mit partiellem Doppelbindungscharakter [41]. In Amidinen können alle drei NH-Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylreste ersetzt werden. Somit gibt es viele verschiedene Amidintypen [40]. In dieser Arbeit werden vielfach *N*,*N*'-Diarylacetamidine eingesetzt, die nach einer Vorschrift von *Taylor* und *Erhardt* dargestellt werden [42].



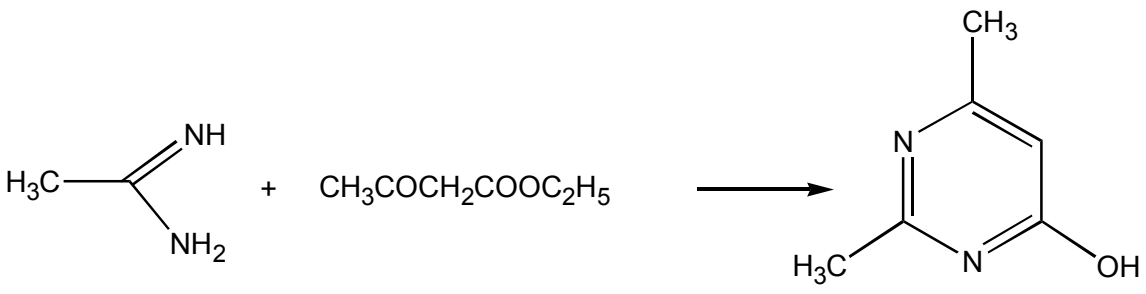
Schema 17: *Darstellung der N,N'-Diarylacetamidine* ***22***

Amidine sind starke Basen. Ein Angriff eines Elektrophils, also auch eine Protonierung findet immer am Iminostickstoff statt, so daß sich das symmetrische Amidinium-Ion bildet, das wie das Carboxylat-Ion mesomeriestabilisiert ist. In starken Säuren bildet sich ein Kation (**40**) mit lokalisierter Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung. In starken Basen bildet sich das N-Anion (**41**).



Schema 18: *Durch Mesomerie stabilisierte Kationen und Anionen von Amidinen*

Amidine reagieren in vielfältiger Weise. Ein Beispiel stellvertretend für viele Kondensationsreaktionen ist die Darstellung von 2,6-Dimethyl-4-hydroxypyrimidin (**44**) aus Acetamidin (**42**) und Ethylacetoacetat (**43**).



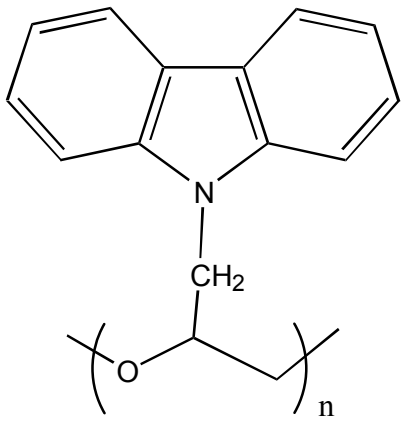
42 **43** **44**

Schema 19: *Eine typische Kondensation von Acetamidin (**42**) mit einer Dicarbonylverbindung*

2.2 Eingesetzte Elektronakzeptoren

2.2.1 (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, 5)

Bei der Untersuchung von intermolekularen Charge-Transfer-Komplexen, die spezifische intramolekulare elektrophysikalische Eigenschaften haben, werden Elektronenakzeptoren mit Fluorengerüst als elektronenleitendes Material und als Sensibilisatoren für photoleitende carbazolhaltige Polymere wie Poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazol (PEPC) eingesetzt [95,96].



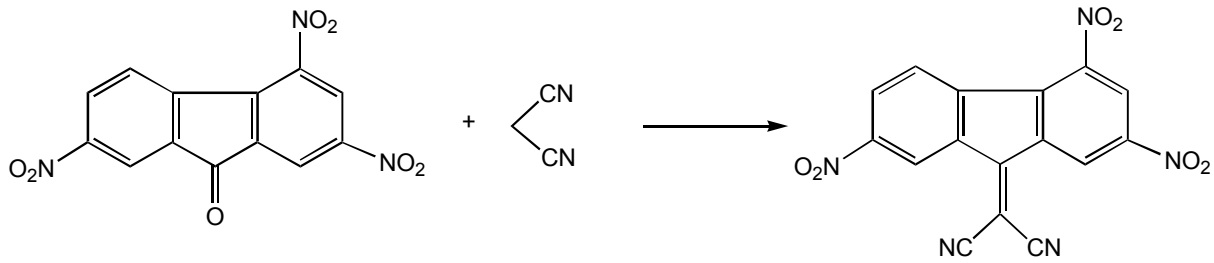
PEPC

Schema 20: *Struktur des Poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazols (PEPC)*

Früher ist schon gezeigt worden [97,98], daß halbleitende Polymere , die als Sensibilisatoren Elektronenakzeptoren der Fluoren-Serie mit intramolekularem charge transfer (ICT) enthalten, eine Vergrößerung der Photoleitfähigkeit in der ICT-Region des Akzeptors zeigen. Deshalb ist eine Untersuchung der Struktur von Fluoren-Verbindungen mit captiven und dativen Substituenten von Interesse.

Starke Elektronenakzeptoren, die ein Dicyanomethylenfragment besitzen, wie Tetracyanochinodimethan (TCNQ) (E_A = 2.22 eV) und Tetracyanoethylen (TCNE, **1**) (E_A = 2.75 eV) reagieren mit aliphatischen Aminen unter Substitution mindestens einer Nitrilfunktion [25,26].

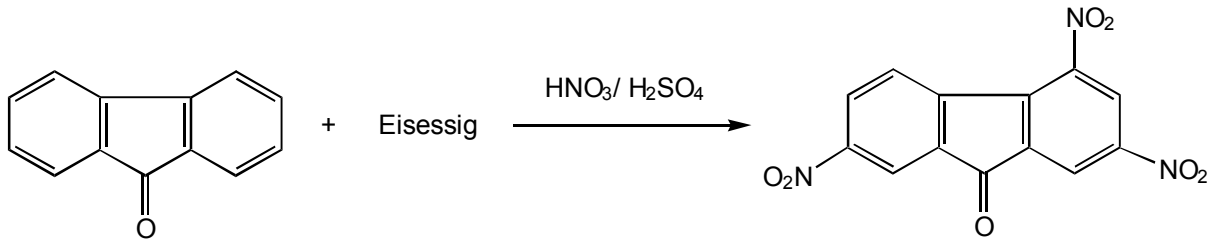
Bei DTF (5) handelt es sich um den stärksten in dieser Arbeit verwendeten Elektronenakzeptor. Erstmals wurde DTF (5) 1968 von *T.K. Mukerjee* dargestellt [27].



45 **46** **5**

Schema 21: *Darstellung von DTF (**5**)*

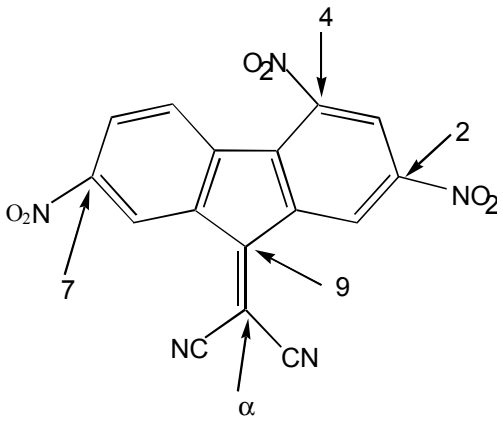
Das für die Knoevenagel-Kondensation benötigte Edukt 2,4,7-Trinitofluoren-9-on (**45**) wurde durch Nitrierung aus 9-Fluorenon (**47**) gewonnen.



47 **45**

Schema 22: *Nitrierung von 9-Fluorenon (**47**) [28]*

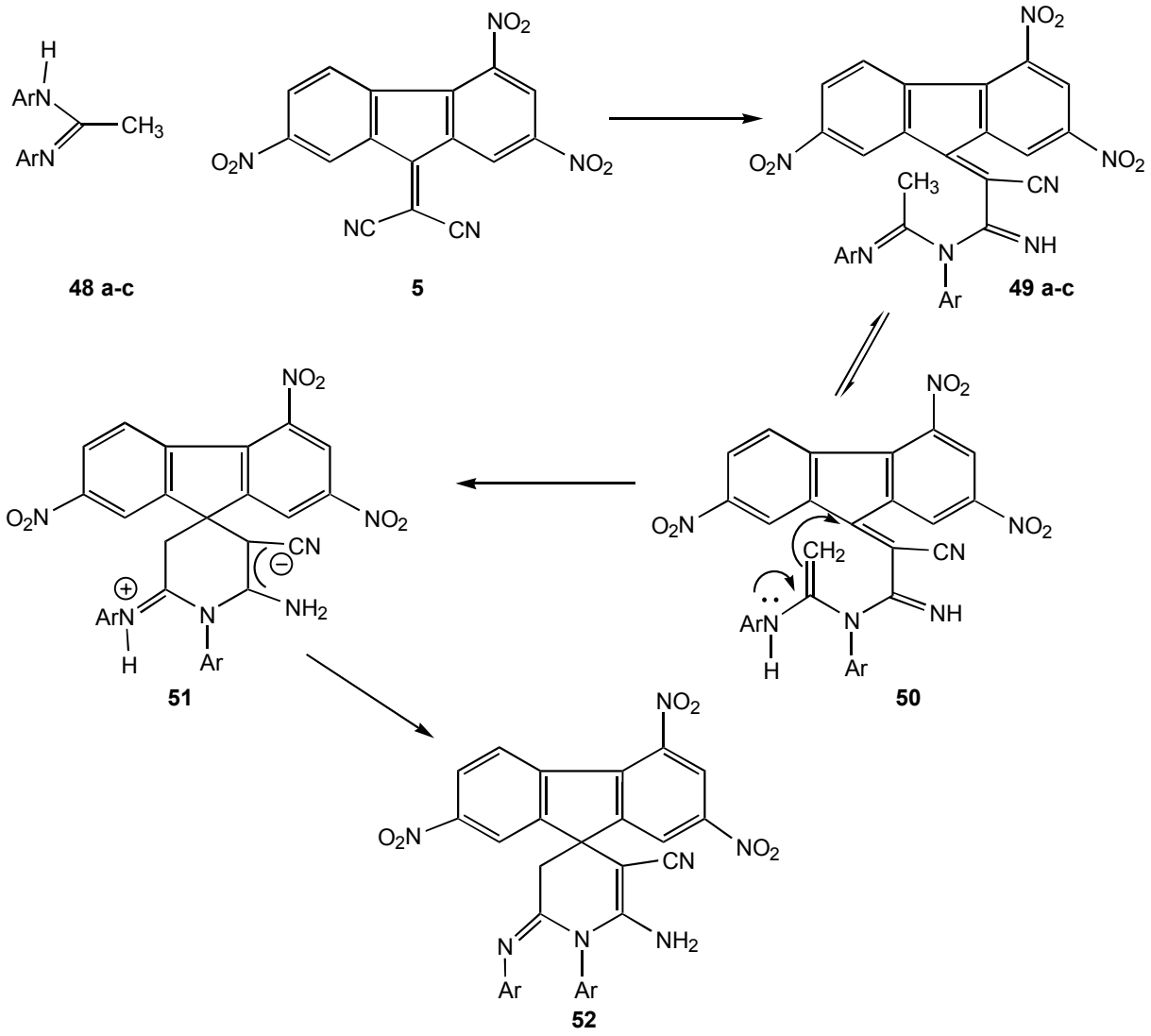
Woolfolk und *Orchin* untersuchten CT-Komplexe dieser Verbindung. Seit diesem Zeitpunkt ist diese Verbindungsklasse von besonderen Interesse [28].
Das DTF (**5**) besitzt mehrere elektronenarme Positionen, an denen ein nucleophiler Angriff stattfinden kann. (Schema 23)



5

Schema 23: *Elektronenarme Positionen im DTF (**5**) für einen nucleophilen Angriff*

In der Literatur sind viele solcher Angriffe beschrieben. So greifen Amine an C-2 und am α-Kohlenstoff an [99], das Hydoxid-Ion an C-2 und C-4 [100], das Thiophenolat-Ion an C-4 [101], Butanthiolat an C-2 und C-7 [102]. *Döpp* und *Gomaa* beschreiben den Angriff von Acetamidinen am Nitrilkohlenstoff unter Bildung neuartiger 9-Spiro-Verbindungen [13]. Beim Angriff von N^2 des Donors am Nitrilkohlenstoff bildet sich ein Zwitterion , das sich durch Wasserstoffverschiebungen zum neutralen Molekül **49a-c** umlagert. Dessen Tautomer **50** greift mit der Methylengruppe die exocyclische Doppelbindung an C-9 an und bildet so das spiroanellierte Fluoren **52**.

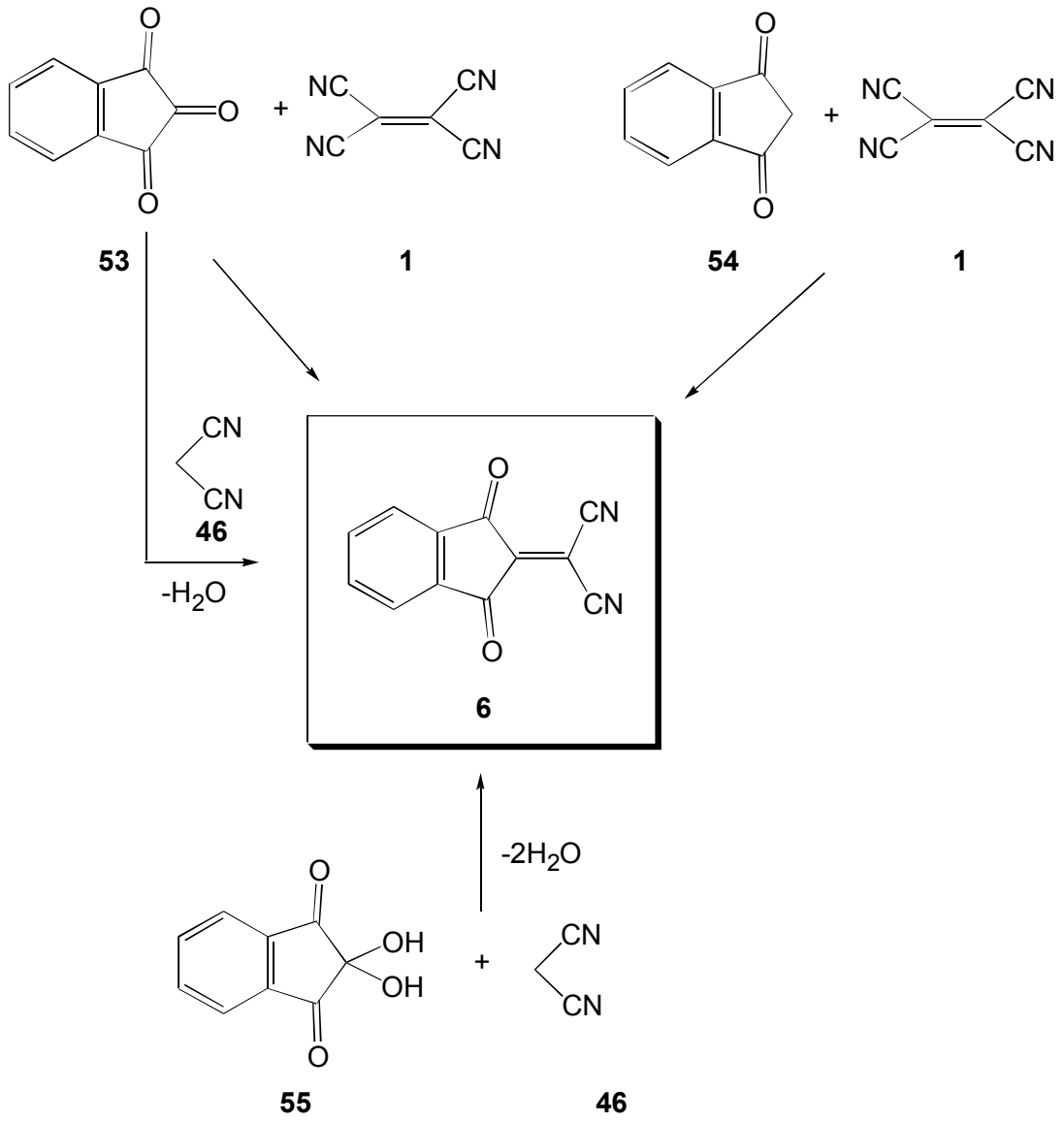


Schema 24: *Reaktion von Acetamidinen (**48a-c**) mit DTF (**5**) zu Spiroverbindungen [13]*

Außerdem können 9-Dicyanomethylenfluorene als starke Elektronenakzeptoren Radikal-Ionen-Salze mit Aminen bilden, wie zum Besipiel der Komplex aus Triethylamin und DTF [27].

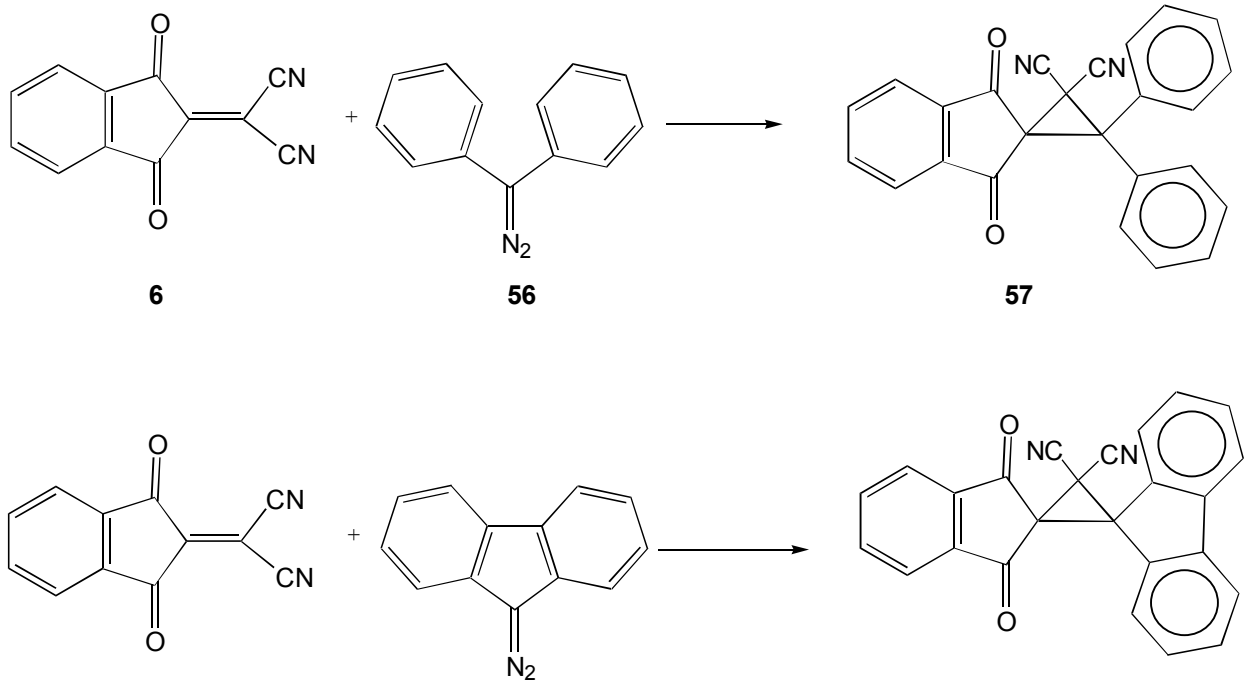
2.2.2 2-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID,6)

Einen schwächeren Akzeptor als DTF (**5**) stellt 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (DCID, **6**) dar, das erstmals 1967 von *Chatterjee* [29] durch Umsetzung von Indantrion (**53**) mit Malonsäuredinitril (**46**) dargestellt worden ist. Weitere Synthesemöglichkeiten stellen die Umsetzungen von Indantrion (**53**) oder Indan-1,3-dion (**54**) mit Tetracyanoethylen (TCNE, **1**) nach *Junek* et al. [30] , sowie die Reaktion von Ninhydrin (**55**) mit Malonsäuredinitril (**46**) dar [45]. Letztgenannte Synthese wird auch in dieser Arbeit verwendet. Eine Übersicht über mögliche Synthesewege bietet nachfolgendes Schema 25.



Schema 25 : *Synthesewege zur Darstellung von DCID (**6**)*

DCID (**6**) ist ein intensiv gelber, gegen Licht und Luft unempfindlicher Feststoff, der bei 281 °C schmilzt [30]. Die Doppelbindung dieser Verbindung **6** ist durch die elektronenziehenden Substituenten Nitril und den α-ständigen Carbonylfunktionen elektronenarm, so daß sie Elektronen oder Hydridionen abstrahieren kann. Es finden somit die meisten Reaktionen mit nucleophilen Partnern an der exocyclischen Doppelbindung statt. So läßt sich die Doppelbindung sehr leicht durch Erhitzen mit 35%iger Wasserstoffperoxidlösung in Aceton in das entsprechende Epoxid überführen. Diese Reaktion entspricht dem bekannten Verhalten elektronenarmer Olefine beim Angriff von Hydroperoxid-Anionen [47]. 1,3-Dioxo-spiro[indan-2,2'-oxiran]-3,3'-dicarbonitril ist gegenüber protischen Lösungsmitteln stabil. Erst bei längerem Erhitzen in Eisessig entsteht die Dihydroxyverbindung. Diese Verbindung kann man auch über eine Umsetzung von DCID (**6**) mit Wasserstoffperoxid in Eisessig herstellen. Auch die Bildung mit dem Indandionteil spiroverknüpfter Cyclopropane aus DCID (**6**) ist bekannt. So entstehen bei der Einwirkung von Diphenyldiazomethan (**56**) (nucleophiles α-C-Atom) und 9-Diazofluoren (**58**) auf **6** die Verbindungen **57** und **59** [44] (Schema 26).

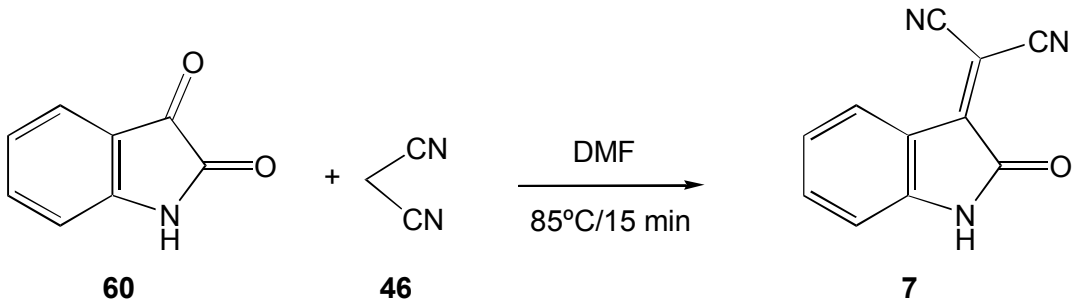


***Schema 26**: Spiroverknüpfte Cyclopropane*

Am häufigsten werden jedoch Substitutionsreaktionen beschrieben. So reagiert DCID (**6**) analog zu TCNE (**1**) mit Aminen unter Eliminierung von Cyanwasserstoff [48].

2.2.3 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, 7)

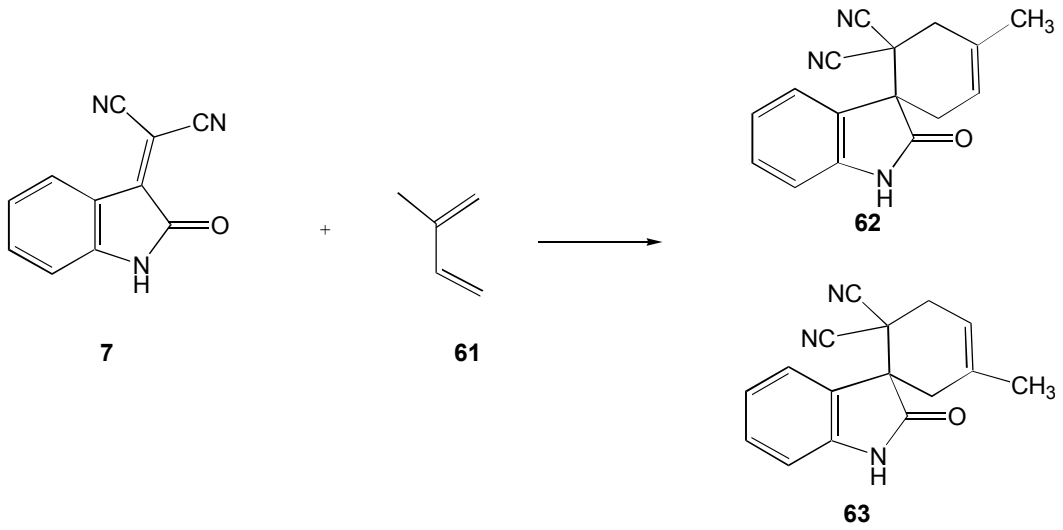
Der dritte Vertreter der in dieser Arbeit verwendeten Dicyanomethylen-verbindungen ist das Isatinderivat **7**, das aus Isatin (**60**) und Malodinitril (**46**) über eine Knoevenagel-Kondensation dargestellt werden kann (Schema 27).



Schema 27: *Darstellung von DMIO (**7**)*

2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (**7**) wird als roter, kristalliner, gegen Licht und Luft unempfindlicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 235-237 °C durch die Reaktion von Malodinitril (**46**) und Isatin (**60**) in absolutem Ethanol erhalten [45].

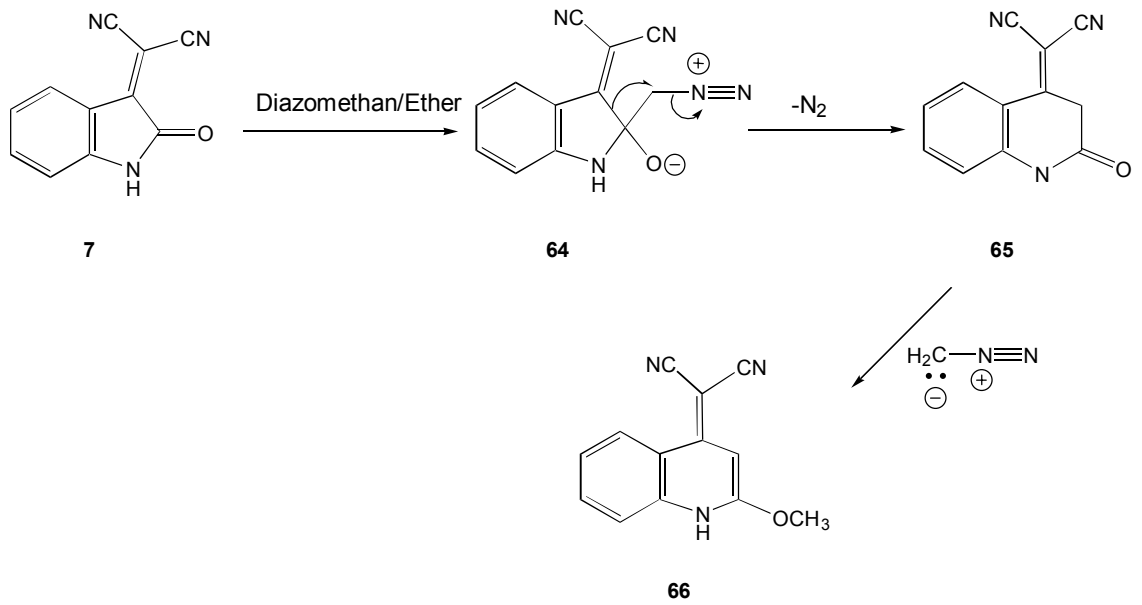
In der Literatur sind meist Reaktionen mit elektronenreichen bzw. nucleophilen Partnern an der exocyclischen Doppelbindung beschrieben, wobei in den meisten Fällen an C-3 über einen Michael-Additions-Mechanismus Spiroindolderivate entstehen. So liefert die Umsetzung von **7** mit Isopren (**61**) über einen Diels-Alder-Mechanismus ebenfalls Spiroindolone **62** und **63** [49] (Schema 28).



Schema 28: *Reaktion von Isopren (**61**) mit **7***

Mahran et al. beschreiben die 1,2-Addition von Alkylphosphiten an 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (**7**) [50] .

Eine weitere interessante Reaktion ist die Ringerweiterung aus der Reaktion von Diazomethan mit DMIO (**7**), wie sie von *Jain et al.* formuliert wird [51] (Schema 29) .



Schema 29: *Ringerweiterung nach Jain [51]*

Durch einen fünffachen Überschuß an Diazomethan findet zunächst ein Angriff der Methylengruppe des Diazomethan auf den Carbonylkohlenstoff statt. Unter Stickstoffverlust kommt es zur für cyclische Ketone bekannten Ringerweiterung um die CH_2-Gruppe, und es bildet sich Verbindung **65**. In einem weiteren Schritt wird die Carbonylfunktion methyliert und so das Produkt **66** gebildet.

2.3 Charge-Transfer-Wechselwirkungen

Seit 1948 sind Charge-Transfer-Komplexe Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen. *Benesi* und *Hildebrand* [52] beobachteten im Absorptionsspektrum der violett-roten Lösung von Iod in Benzol ein neues Absorptionsmaximum im nahen UV bei einer Wellenlänge von $\lambda = 297$ nm.
Diese zusätzliche Absorption tritt nicht bei Iod in Hexan oder in Tetrachlorkohlenstoff auf, so daß die Autoren auf einen Iod-Benzol-Komplex schlossen, den sie auf eine Donor-Akzeptor-Wirkung zurückführten. Bei solchen Charge-Transfer-Übergängen wird durch Absorption eines Photons geeigneter Energie eine intramolekulare Übertragung von Elektronenladung zwischen den Bestandteilen der Komplexverbindung angeregt. Charge-Transfer-Banden erkennt man im allgemeinen an der großen Intensität, an der breiten Form und häufig auch an der ausgeprägten Lösungsmittelabhängigkeit (Solvatochromie) [53]. Das wichtigste Merkmal eines Charge-Transfer-Komplexes ist, wie schon erwähnt, die Existenz einer neuen Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum oberhalb von ν = 30.000 cm $^{-1}$, die bei den Spektren der einzelnen Partner nicht auftritt [54]. *Mulliken* [55] beschreibt CT-Wechselwirkungen mit Hilfe der MO-Theorie. Dabei ist der CT-Übergang ein Übergang des neutralen Grundzustands ψ_n in den angeregten, dipolaren Singulettzustand ψ_s. Diese Zustände werden mathematisch wie folgt beschrieben:

$$\psi_n = a\,\psi_0\,(D, A) + b\,\psi_1\,(D^+ A^-) \qquad \text{Gl.1}$$

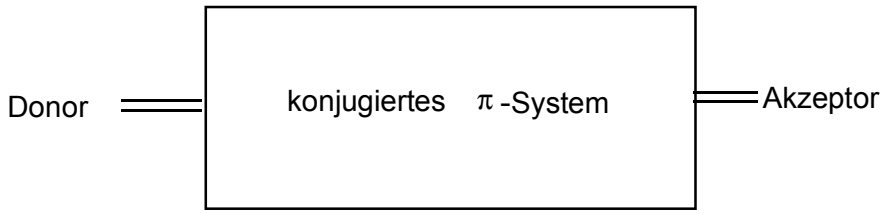
$$\psi_s = a\,\psi_1\,(D^+ A^-) - b\,\psi_0\,(D, A) \qquad \text{Gl.2}$$

ψ_0 (D, A) beschreibt dabei den Beitrag aller Bindungswechselwirkungen, und ψ_1 (D^+ A^-) beschreibt den Beitrag der Form, bei der ein vollständiger Elektronentransfer

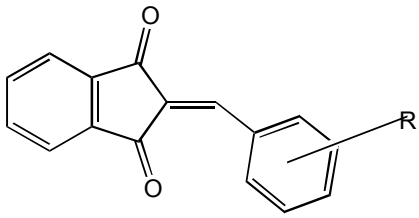
eines Elektrons von Donor zu Akzeptor stattgefunden hat. Bei schwachen CT-Wechsel-wirkungen sind $|a^2|$ und $|b^2|$ nahezu gleich eins. Ist $a^2 >> b^2$, folgt für ψ_n keine Bindungsbeteiligung, und ψ_s hat nahezu ionischen Charakter. Das heißt, daß das Donor-Molekül ein doppelt besetztes energiereiches π-Orbital besitzt, in dem die Elektronen nur schwach gebunden sind. Dieses HOMO bedingt somit ein niedriges erstes Ionisierungspotential. Das Akzeptormolekül hat ein energiearmes LUMO. Bei der Bildung des CT-Komplexes entsteht über einen Ein-Elektronen-Transfer (SET) das Radikal-Anion, wobei das ungepaarte Elektron das niedrigste leere Orbital besetzt. Durch Überlappung des HOMO´s des Donors und des LUMO´s des Akzeptors kommt es zu einer Ladungsübertragung, die nur einem Bruchteil der Elektronenladung entspricht. Bedingt durch die Bildung dieser CT-Komplexe und der damit verbundenen räumlichen Annäherung, wird eine Reaktion häufig erst ermöglicht. CT-Komplexe sind nicht nur für mechanistische Untersuchungen von Bedeutung, sondern haben in vielen Bereichen der Chemie Bedeutung [97,98].

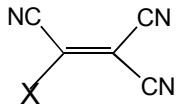
2.4. Materialien für die nichtlineare Optik

Nichtlineare optische organische Materialien werden Schlüsselelemente der zukünftigen Lichttechnologien sein. Das Feld der nichtlinearen Optik ist interdisziplinär, da es Erkenntnisse aus der Mathematik, Chemie, Material-wissenschaft, Physik, Elektrotechnik und Optik miteinander verbindet [56]. Lichttechnologien basieren auf der Tatsache, das Informationen mittels Photonen in Lichtgeschwindigkeit übertragen werden können. Eine wichtige Entwicklung in der Geschichte nichtlinearer optischer Materialien war die Arbeit von *Davydov et al.[57],* in der über eine starke „second harmonic generation“ (SHG) in organischen Molekülen berichtet wird. Bei der Untersuchung verschieden substituierter Benzole, stellten *Davydov et al.*[57] in den 70er Jahren fest, dass in diesen organischen Molekülen die SHG von starken intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ausgelöst wird und formulierten dazu das nachfolgende allgemeine Schaubild:

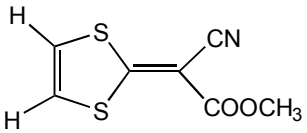


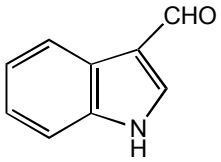
Allgemein sind Donor-Akzeptor-Systeme ohne Symmetriezentrum für SHG geeignet. Beispiele sind die nachfolgend dargestellten Strukturelemente.





Verbindungen mit einer oder mehreren Tricyanovinylgruppen





Schema 30: *Für SHG geeignete Strukturelemente [56]*

Organische Materialien für die NLO haben einen weiten Einsatzbereich. Sie werden unter anderem in der Herstellung und Entwicklung von Laser-Dioden, Modulatoren, Optischen Verbindungen, Laserdruckern und Kopierern verwendet. Die organischen Materialien finden als Einkristalle, Langmuir-Blodgett- (LB) Filme, polaren Polymere, Gast (NLO-Verbindung)-host (polymer matrix)-systeme, bis hin zu selbstorganisierenden Systemen oder Flüssigkristallen Anwendung [58].

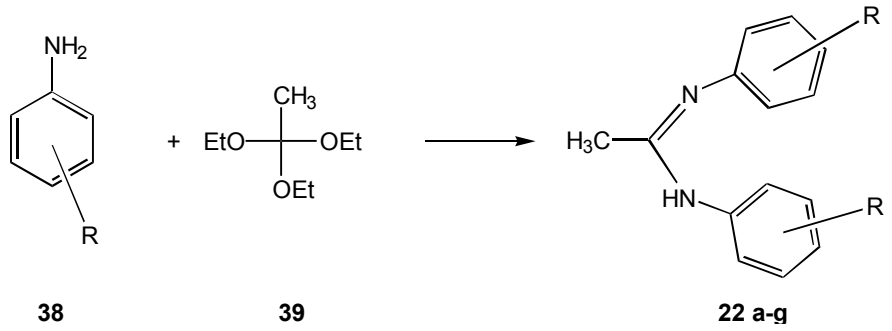
Sollte es also in dieser Arbeit gelingen, Verbindungen mit ähnlichen Stukturelementen zu isolieren, so ist eine Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Verbindungen im Hinblick auf etwaige Nichtlinearität sinnvoll.

3. Ergebnisse und Diskussion

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

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

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



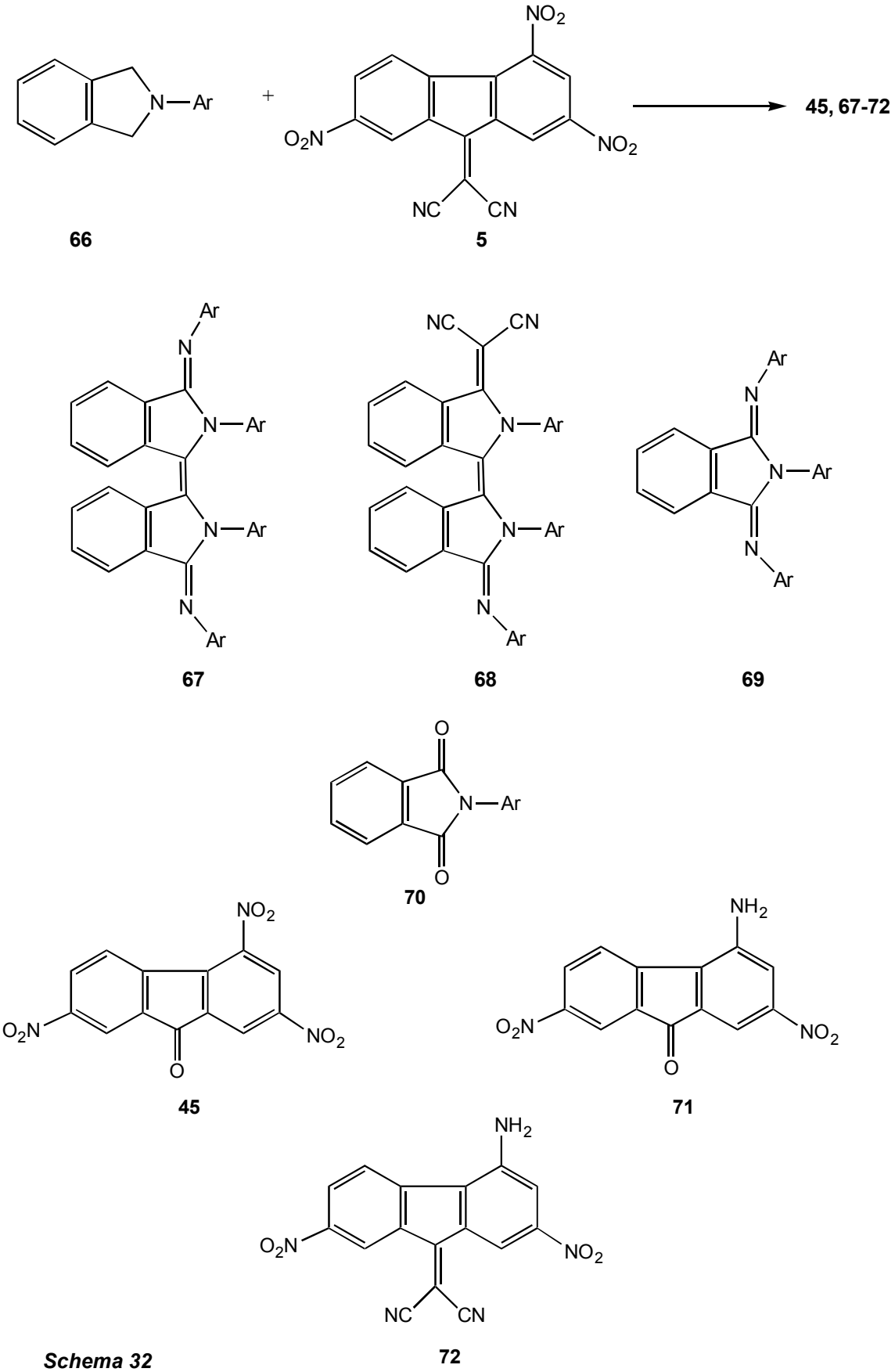
22	R
a	H
b	2-Cl
c	3-Cl
d	3-CH_3
e	3-F
f	4-Cl
g	4-$N(CH_3)_2$

Schema 31

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

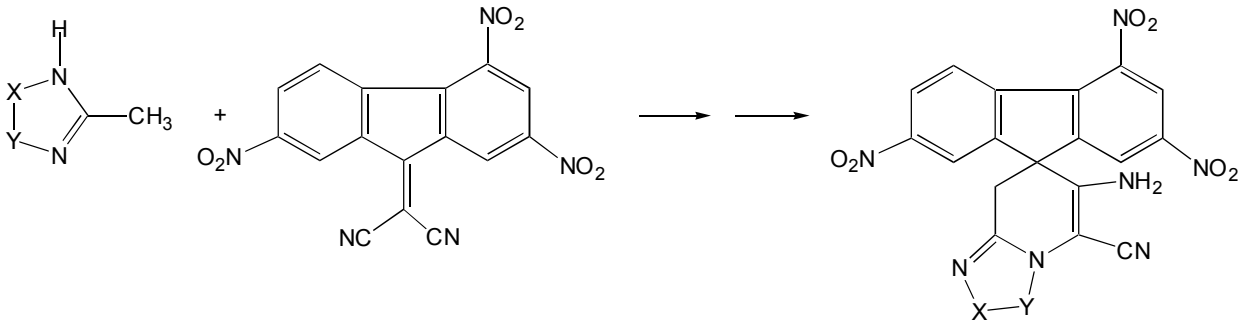
3.2.1. Reaktionen von 2-methylierten Imidazolen und Benzimidazolen mit DTF (5)

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 elektronen-abziehend) 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.


N—Ar
+
NO_2
O_2N
NO_2
NC
CN
45, 67-72
66
5
Ar
N
N—Ar
N—Ar
N
Ar
67
NC
CN
N—Ar
N—Ar
N
Ar
68
Ar
N
N—Ar
N
Ar
69
O
N—Ar
O
70
NO_2
O_2N
NO_2
O
45
NH_2
O_2N
NO_2
O
71
NH_2
O_2N
NO_2
NC
CN
72

Schema 32

Bei Reaktionen des Akzeptors mit Acetamidinen kann man derartige Oxygenierungs- bzw. Reduktionsprodukte nicht unter den Hauptprodukten finden. Statt dessen reagieren die Acetamidine über einen Angriff von N^2 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 Imidazolderviaten muss man eine ähnliche Reaktion erwarten:



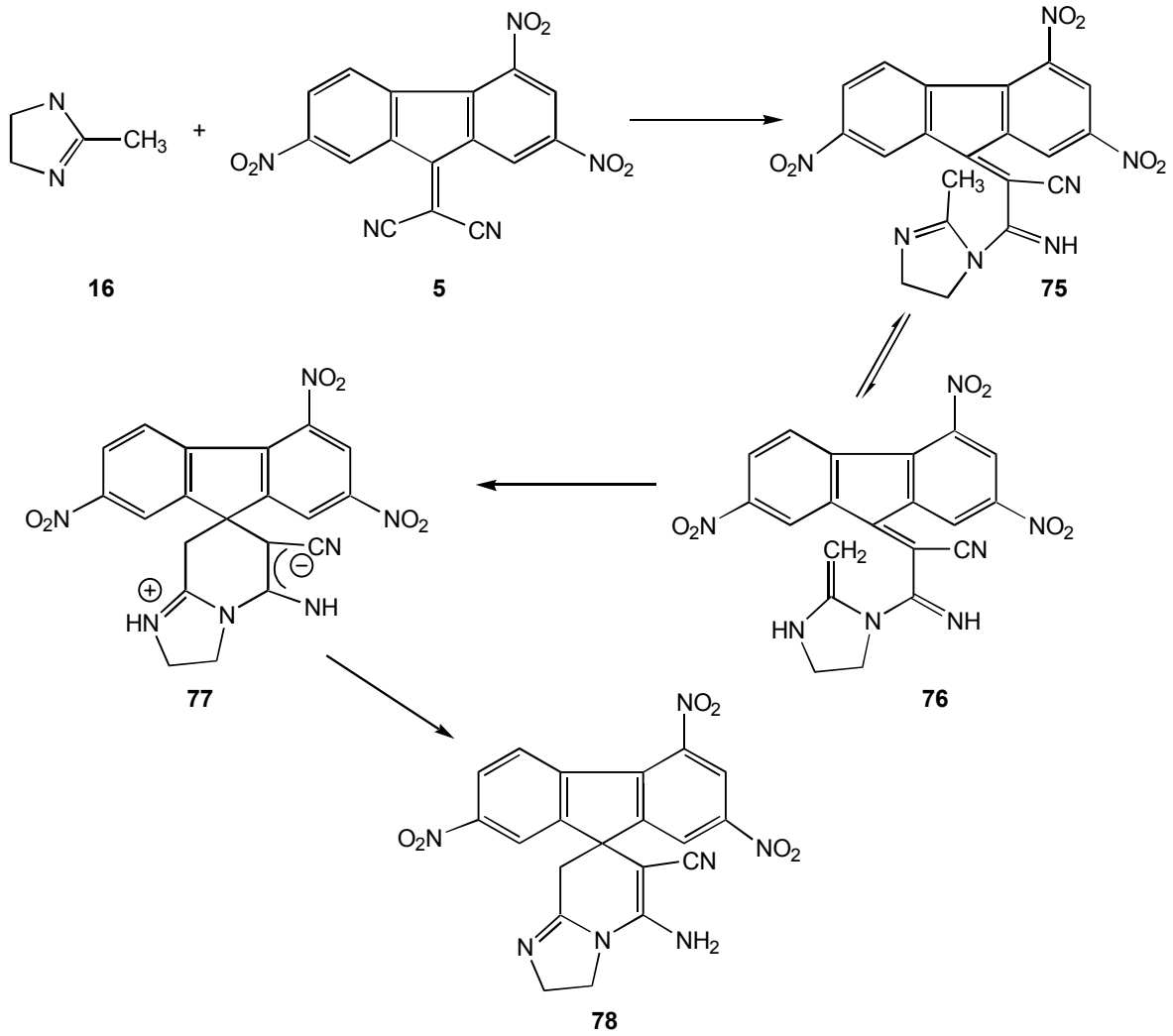
16 x—y = $H_2C—CH_2$ **5** **72**
17 x—y = HC═CH **73**
18 x—y = 1,2 Phenylen **74**

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***

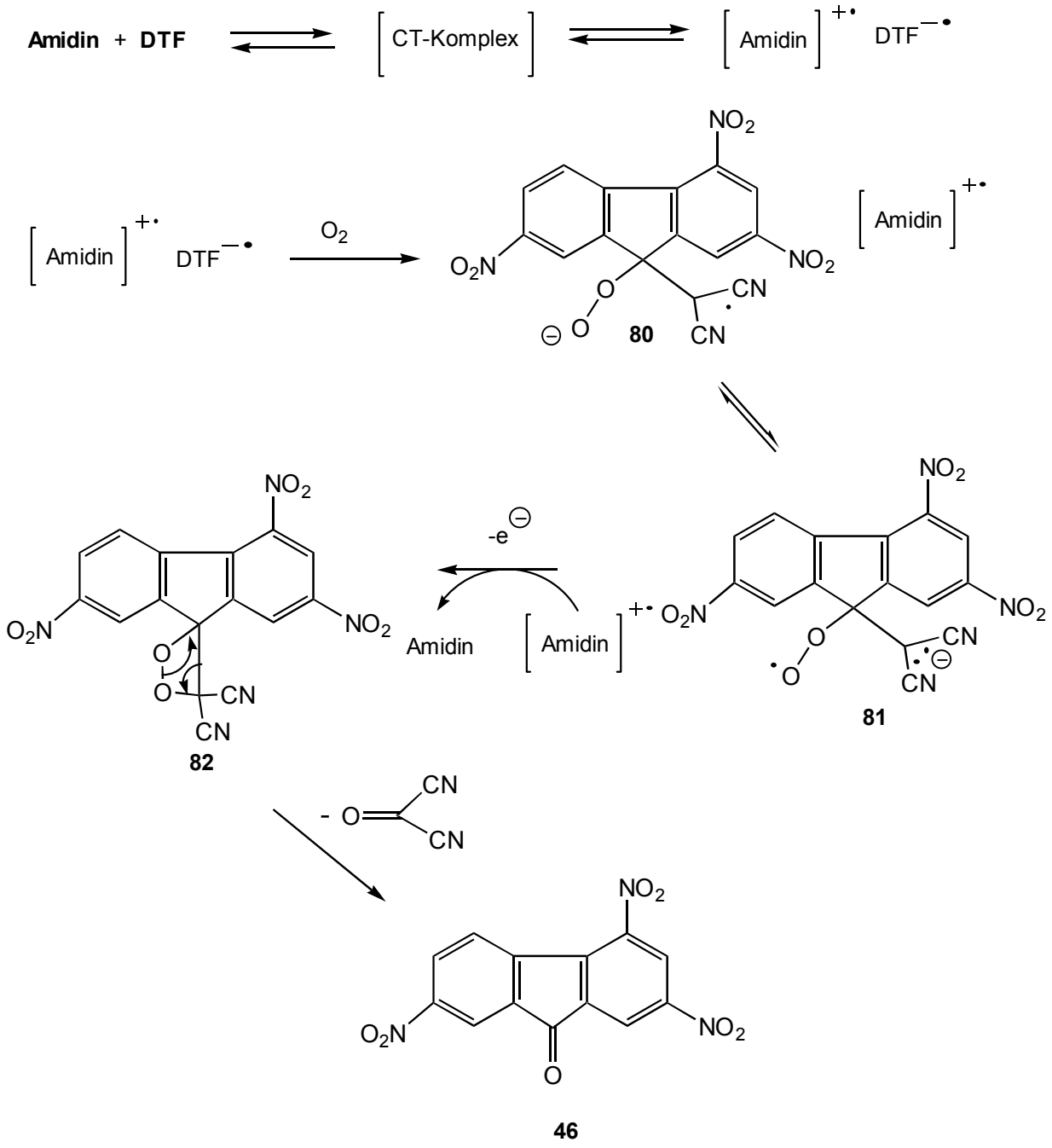
Dabei greift der Imino-Stickstoff, der eine höhere Elektronendichte hat, am Nitrilkohlenstoff unter Bildung der Verbindung **75** an**.** Über das dazu tautomere Ketenaminal **76** bildet sich die 9-Spiroverbindung **78**.

Diese Verbindung ist eindeutig durch Kernresonanzspektren, IR und Massenspektrometrie charakterisiert. Im ^{1}H-NMR sieht man fünf aromatische Protonen, die Protonen der Amin-Funktion, sowie die Methylen-Protonen des Imidazolin-Rings und die Methylengruppe als AB-System bei 3.01 und 3.09 ppm an C-9 mit einer chrakteristischen 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 Infarot-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 Radikalionenpaar 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.



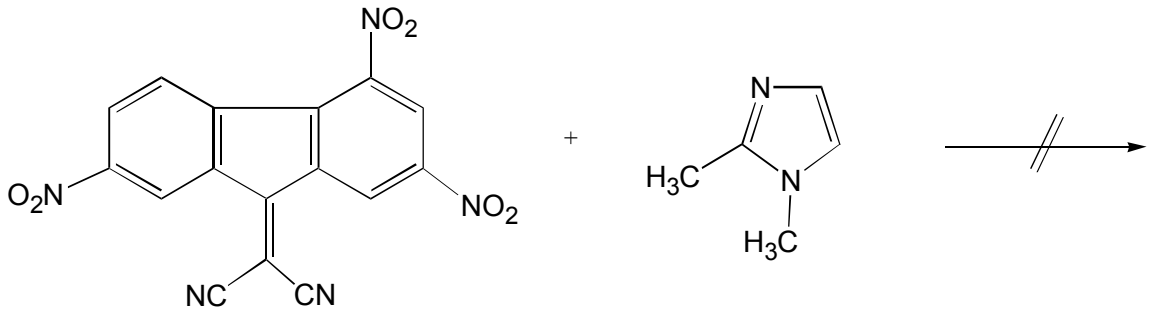
Schema 35: *Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des TNF (**45**)*

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 breitbandentkoppelten ^{13}C-Spektrum findet man 13 Kohlenstoffatome, davon ist dasjenige bei δ=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 Diethylenglykol-diethylether und Temperaturen zwischen 20°C und 180°C konnte man kein erwartetes Reaktionsprodukt finden.



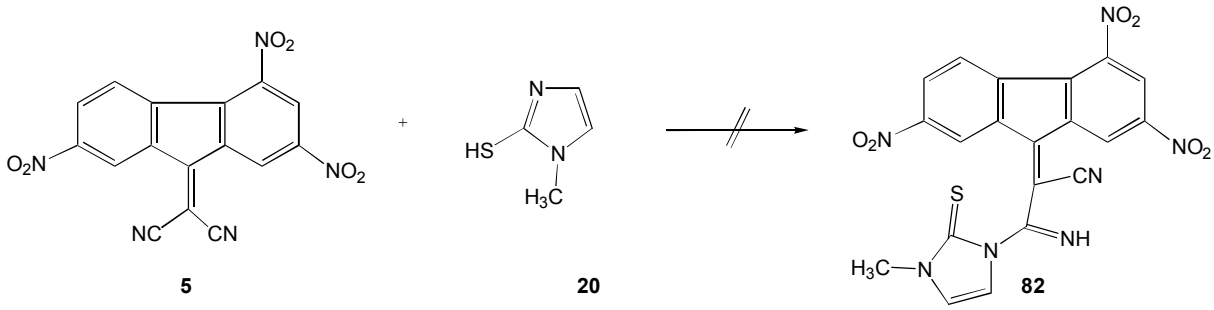
5 **19**

Schema 36

Weder ein Spiroderviat 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.

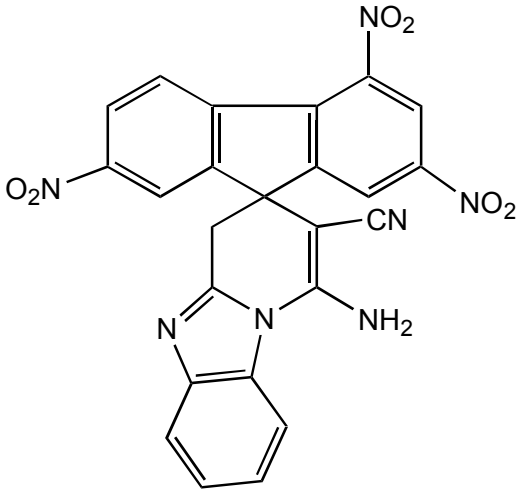


Schema 37

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.

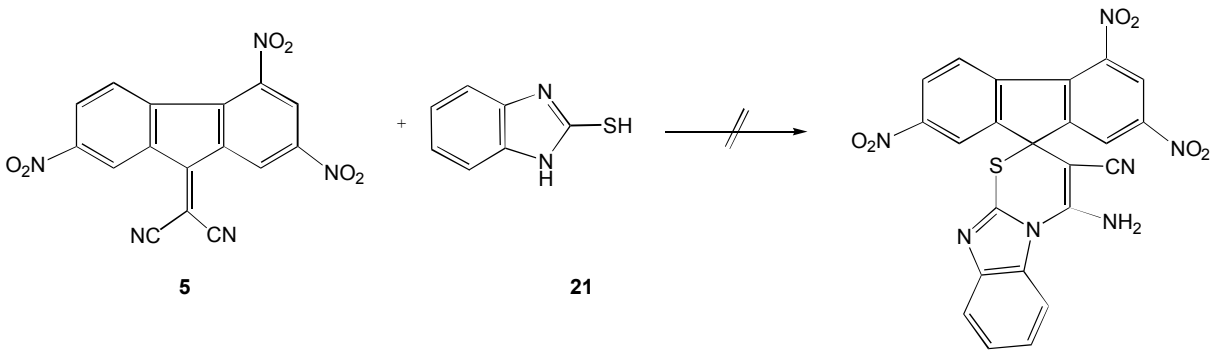


83

Der ockergelbe Feststoff hat einen Schmelzpunkt von 296-298 °C. Das Massenspektrum indiziert mit einem Molekülionenpeak von *m/z* = 495 die Struktur. Das ^{1}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}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).



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**)*

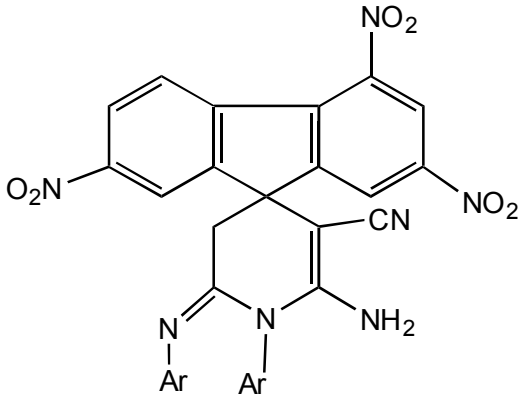
Lösungsmittel	Zeit/h	Temperatur/°C
Ethylacetat	24	77
Diethylenglykoldiethylether	4	180
Ethylacetat mit Hünig-Base	24	78
Ethanol	48	25

3.2.7 Versuchte Umsetzung von 2,3-Dihydro-1*H*-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 Trinitrofluorenon **45**.

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

In den Arbeiten von *Gomaa* und *Döpp* [13] waren in *p*-Stellung substituierte *N,N'*-Diarylacetamidine 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 unsubstituerte *N,N'*-Diarylacetamidine (**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).



85 a,c,e,f

85	Ar
a	C_6H_5
c	3-Cl-C_6H_4
e	3-F-C_6H_4
f	4-Cl-C_6H_4

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 ^{13}C-NMR-Spektrum ist allen Verbindungen ein Signal für die die Methylengruppe gemeinsam. Bei allen Verbindungen erkennt man im IR die charakteristischen Absorptionen für die NH_2- 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***

	^{13}C-NMR			**^{1}H-NMR**		**IR**	**MS**
Verbindung	CH_2 δ[ppm]	CN δ[ppm]	Spiro-C δ[ppm]	AB-System δ{ppm] $\|^2J\|$ [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 ^{1}H-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 NH_2.

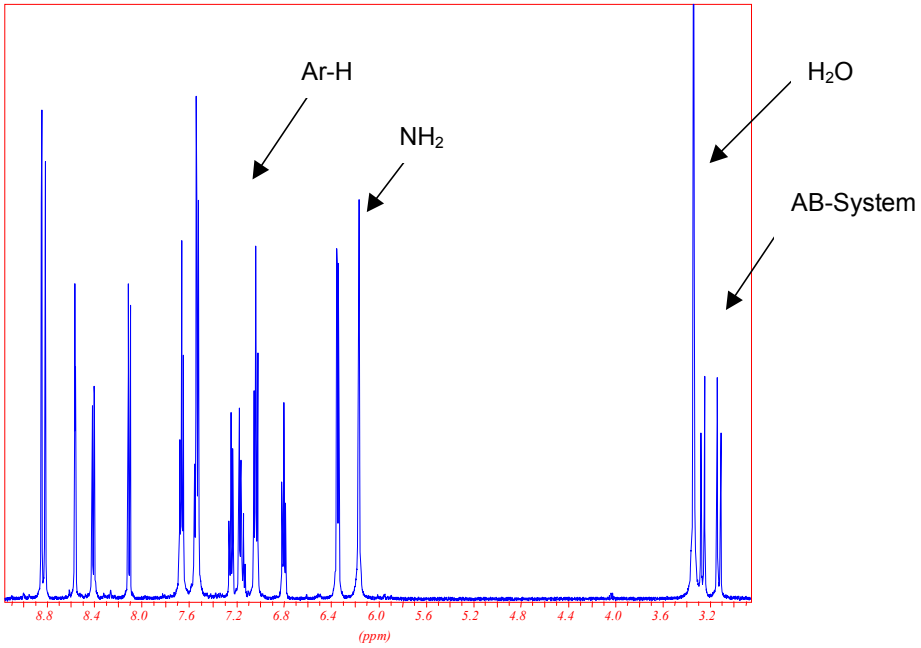
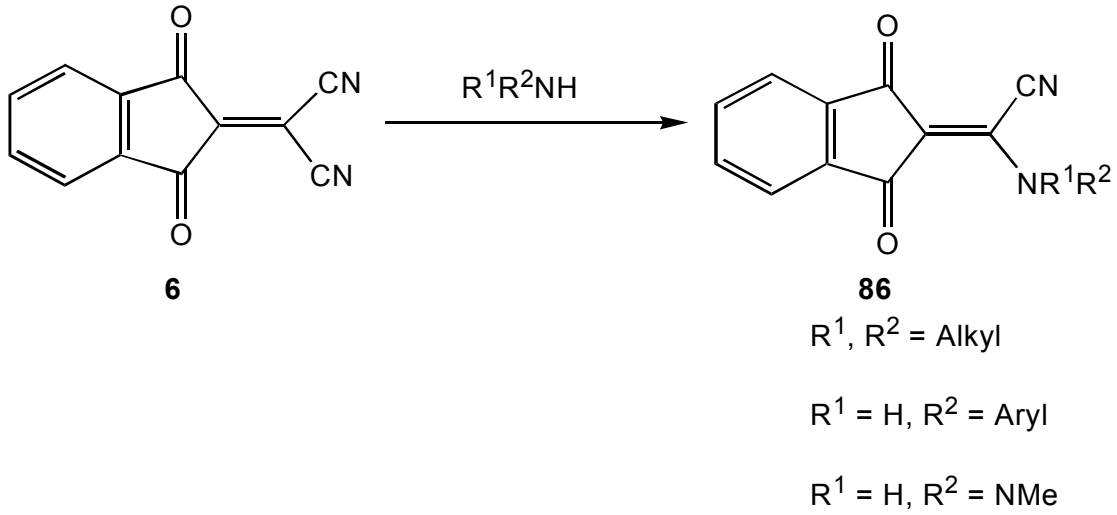


Abbildung 3.1: *^{1}H-NMR-Spektrum [500 MHz] für* ***85a****, typisch für die Spiroverbindungen* ***85a,c,e,f***

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

3.3. Reaktionen von 2-methylierten Imidazolen und Acetamidinen mit 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID, 6)

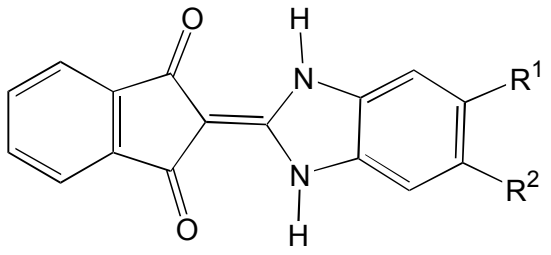
Junek et al. hatten gezeigt, daß DCID (**6**) mit Diethylamin [2], primären aromatischen Aminen[108], 2-Aminonaphtho-1,4-chinon, 1-Aminoanthrachinon [109] und Hydrazinen [110] über einen Michael-Addition-Eliminierungs-Mechanismus unter Substitution einer Cyano-Gruppe reagiert und so die Mono-Amine gebildet werden (Schema 40).



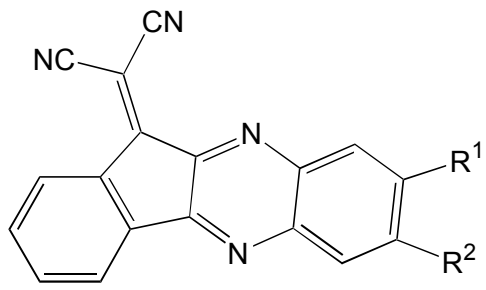
Schema 40

o-Phenylendiamin reagiert analog unter Substitution beider CN-Gruppen unter Bildung des Produktes **87** wie in Schema dargestellt [111].

Einfache MO-Rechnungen zeigen, daß die Sequenz Michael-Addition-Eliminierung vor dem Angriff von NH_2 auf die Carbonylgruppen unter Bildung des Chinoxalins **88** [112] bevorzugt ist (Schema 41).



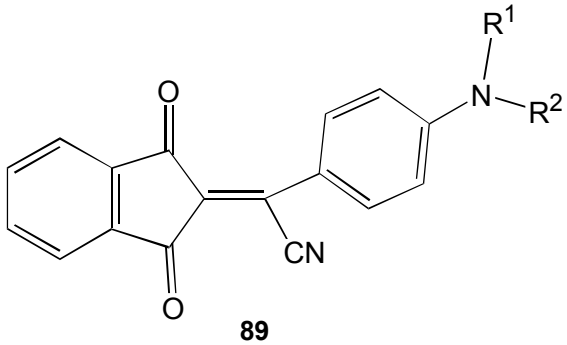
87



88

Schema 41

Auf der anderen Seite reagieren sekundäre und tertiäre Arylamine mit freier *p*-Stellung am *p*-Kohlenstoff durch Ersatz einer Nitrilfunktion (im Wege einer Addition und HCN-Eliminierung) und ergeben so das nachfolgende Produkt, das dem einer *p*-Tricyanvinylierung entspricht [112] (Schema 42).



89

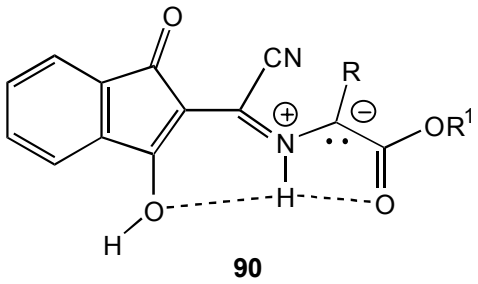
R^1= H, R^2 = CH_3

R^1= R^2= CH_3

R^1= R^2= C_2H_5

Schema 42

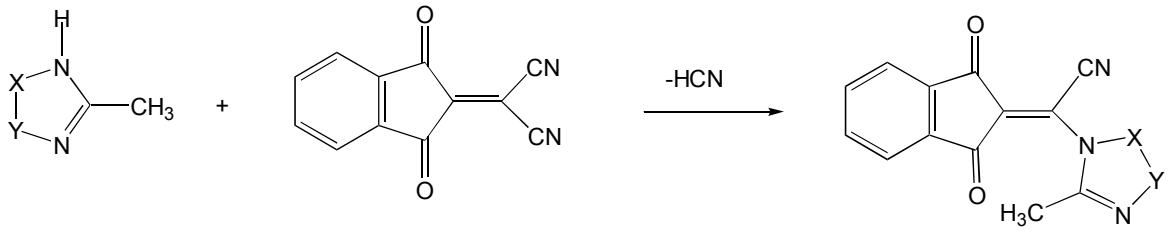
Grigg et al. fanden [113], daß DCID mit Aminosäuren und ihren Salzen über einen Michael-Additions-Eliminierungs-Mechanismus reagiert und so das korrespondierende Azomethinylid **90**, wie in Schema 43 gezeigt, gebildet wird.



Schema 43

3.3.1. Umsetzung von 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (16), 2-Methylimidazol (17) und 2-Methylbenzimidazol (18) mit DCID (6)

2-Methylimidazolderivate **17-18** reagieren mit DCID (**6**) in verschiedenen polaren Lösungsmitteln unter Rückfluß zu den 2-Imidazolyl(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitrilen **91-93** in Ausbeuten zwischen 27 und 54 % (Schema 44). Lediglich bei der versuchten Umsetzung von **16** mit DCID (**6**) zu **91** konnte kein plausibles Produkt isoliert werden.



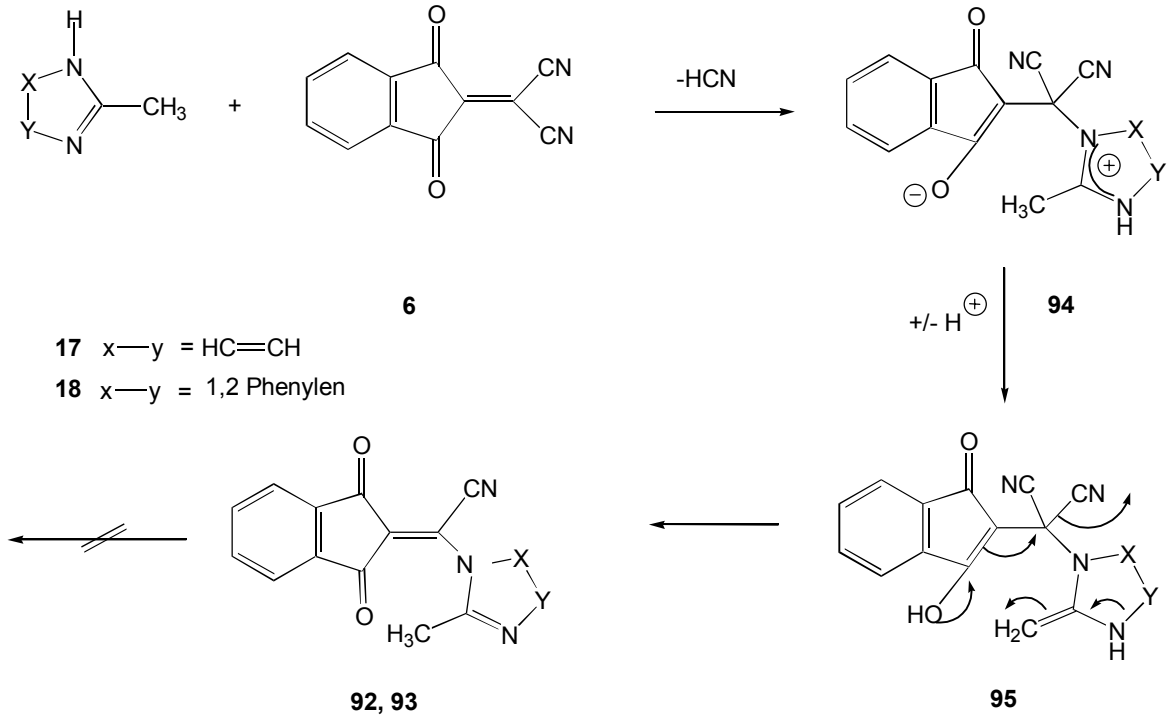
17 x—y = HC═CH **6** **92, 93**

18 x—y = 1,2 Phenylen

Schema 44

Die Strukturen der Produkte wurden aus ihren ^{1}H-NMR-Spektren abgeleitet. Diese zeigen kein NH-Proton, aber eine Methylgruppe, wodurch die Beteiligung der Methylgruppe an einer Spiroannellierung ausgeschlossen wird. Die ^{13}C-Spektren zeigen zwei Carbonylgruppen an C-1 und C-3 des Indans mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen. Auch die IR-Spektren unterstreichen den Strukturvorschlag, da die Absorptionen für eine Nitrilgruppe bei 2230 cm^{-1} vorhanden

sind. Auch hier findet man die für cyclische Ketone typische Carbonylbande um 1700 cm^{-1}, wogegen die NH-Bande der Imidazolderivate fehlt. Zuletzt sei erwähnt, daß auch die Massenspektren diesen allgemeinen Strukturvorschlag stützen aber leider keine brauchbare Elementaranalyse erhalten werden konnte. Die Bildung der Produkte kann man sich wie im nachfolgenden Schema 45 dargestellt vorstellen.



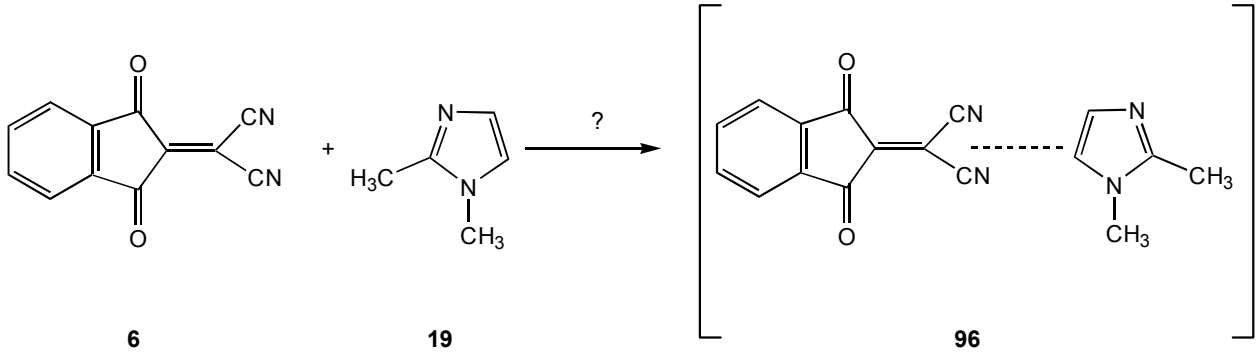
Schema 45

Dabei greift das Imidazolderivat mit N^3 am α-Kohlenstoff nucleophil an und es bildet sich die ionische Zwischenstufe **94**, die zum Intermediat **95** weiterreagiert, woraus dann schließlich durch HCN-Abspaltung das Endprodukt **92,93** entsteht.

3.3.2 Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (19) mit DCID (6)

Nachdem die 2-Methylimidazole **17** und **18** mit DCID (**6**) die Substitutionsprodukte **92,93** ergaben, sollte nun auch die Reaktivität des 1,2-Dimethylimidazols **19** gegenüber DCID (**6**) untersucht werden. Bei Umsetzungen in Ethylacetat und DMF fielen jeweils braune Feststoffe aus, die bei 232-235°C schmelzen.

Das ^{1}H-Spektrum des Ansatzes zeigt 6 Aryl-Protonen zwischen 7.47 und 7.98 ppm, sowie Singuletts von zwei Methylgruppen bei 3.72 und bei 2.56 ppm. Im Gegensatz dazu haben die Methylgruppen der Verbindung **19** chemische Verschiebungen von 3.51 und 2.24 ppm, die Aryl-Protonen geben Signale zwischen 6.69 und 6.97 ppm. Auch das ^{13}C-Spektrum spricht für eine neue Verbindung. Die beiden Methylgruppen findet man bei 10.32 und 33.75 ppm. Die Aryl-Kohlenstoffatome haben δ-Werte bei 117.99, 122.79, 125.4, 126.07, 131.47 und 134.05 ppm, während die Aryl-Kohlenstoffatome der Verbindung **19** Signale bei 120.83 und 126.01 ppm geben und die Methylgruppen bei 12.56 und 32.36 ppm zu finden sind. Das IR-Spektrum der neuen Verbindung zeigt eine NH- oder OH-Bande bei 3443 cm^{-1}, die Nitrilbande bei 2211 cm^{-1}und eine langwellig verschobene Carbonylbande bei 1686 cm^{-1}. Demgegenüber liegen laut Massenspektrum die Edukte nebeneinander vor. Wahrscheinlich handelt es sich bei der Verbindung um einen CT-Komplex oder Molekülkomplex **96** (Schema 46), der auch beim Erwärmen auf 180 °C in Diethylenglykoldiethylether nicht zum gewünschten Produkt weiter reagiert.

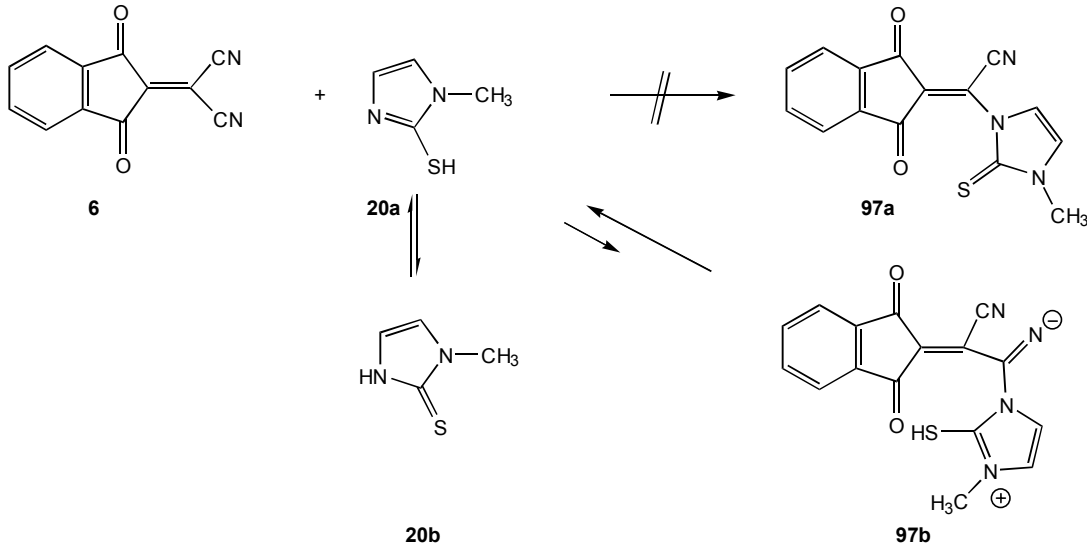


Schema 46

Dieses Reaktionsverhalten verwundert nicht. In allen eingesetzten reaktiven Imidazolderivaten befindet sich ansonsten eine NH-Gruppe, die an der Reaktionssequenz beteiligt ist. Im Fall von **19** ist die NH-Gruppe durch eine Methylfunktion blockiert und das Addukt **96** kann nicht weiterreagieren.

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

Sowohl in der Sulfanyl- als auch in der Thion-Form sollte **20** hinreichende Nucleophilie am Schwefel aufweisen, um mit einem methylenaktiven Acetamidin verglichen werden zu können, wenn nur die erste Teilreaktion, nämlich der Ersatz einer CN-Gruppe in **6** durch das unsubstituierte N-Atom des Heterocyclus **20,** gelingt.

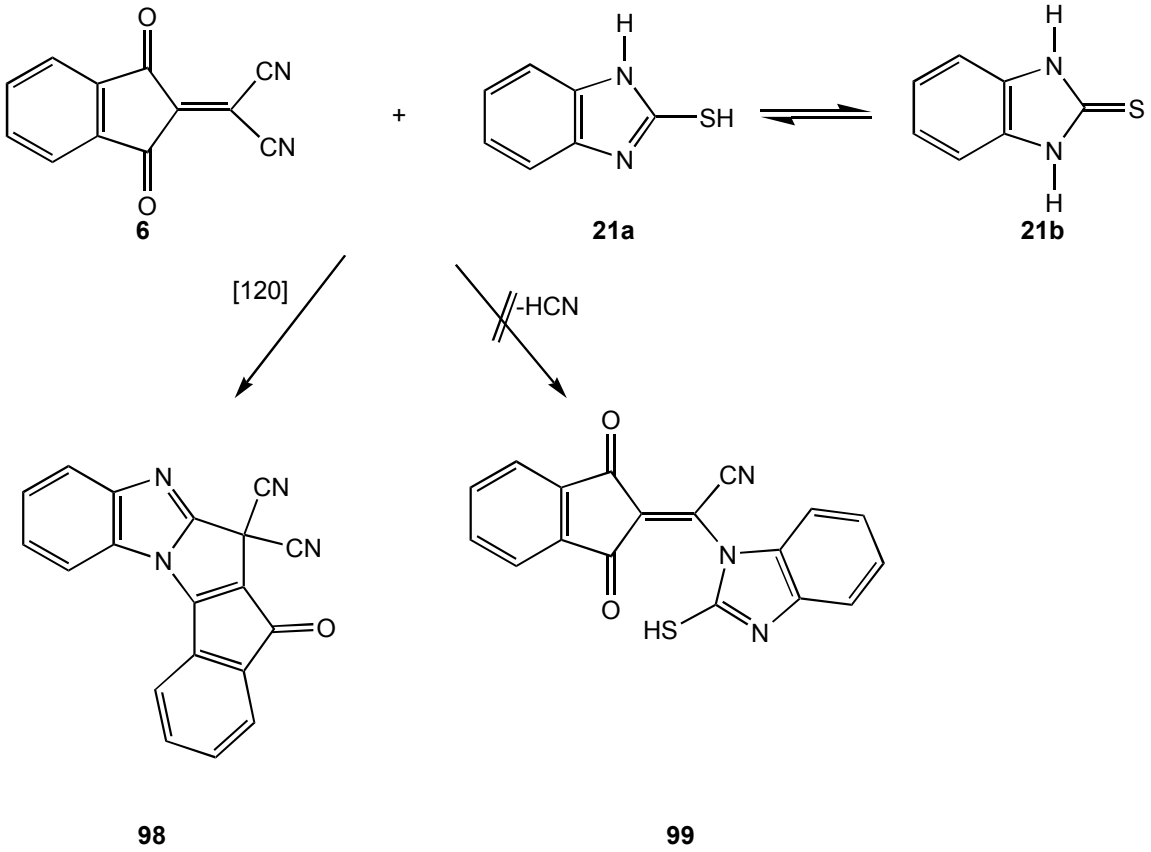


Schema 47

Denkbar wäre auch eine Addition von N^3 des Imidazolderivats an eine Nitrilgruppe des Akzeptors zum Primäraddukt **97b**, wie in Schema 47 dargestellt. Da für die Cyclisierung ein hartes Nucleophil benötigt wird (S ist zu weich) reagiert das Zwitterion zu den Edukten zurück. Weiterhin kann die erste Addition aber schon wegen der *N*-Methylgruppe behindert sein. Somit konnte man bei Umsetzungen in Ethylacetat, Acetonitril und Eisessig die Edukte zurückgewinnen.

3.3.4 Versuchte Umsetzung von 2-Sulfanylbenzimidazol (21) mit DCID (6)

Da das 2-Methylderivat (**18**) mit DCID (**6**) zu 2-Benzimidazolyl-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (**93**) reagiert, sollte man für das 2-Sulfanylderivat (**21**), aufgrund der Nulcleophilie am Schwefel, eine ähnliche Reaktion erwarten. Darüberhinaus beschreibt *Hassan* [115] für diese Umsetzung in Acetonitril die Bildung der Verbindung **98** (Schema 48).

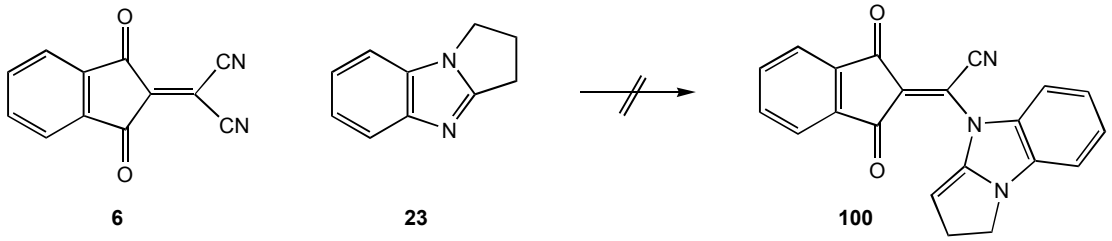


Schema 48

Reaktionen der Edukte in Ethylacetat, Acetonitril und Ethanol unter Rückfluß brachten keine Reaktionsprodukte. Das Sulfanylderivat (**20**) konnte vollständig zurückgewonnen werden.

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

Ein weiteres Benzimidazolderivat, dessen Reaktivität bezüglich DCID (**6**) untersucht wurde, ist das nach *Reppe* [43] dargestellte 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benzimidazol (**23**). Diese Verbindung besitzt an C-3 Methylenaktivität und somit sollte es prinzipiell möglich sein, ein Reaktionsprodukt wie in Schema 49 dargestellt zu finden.

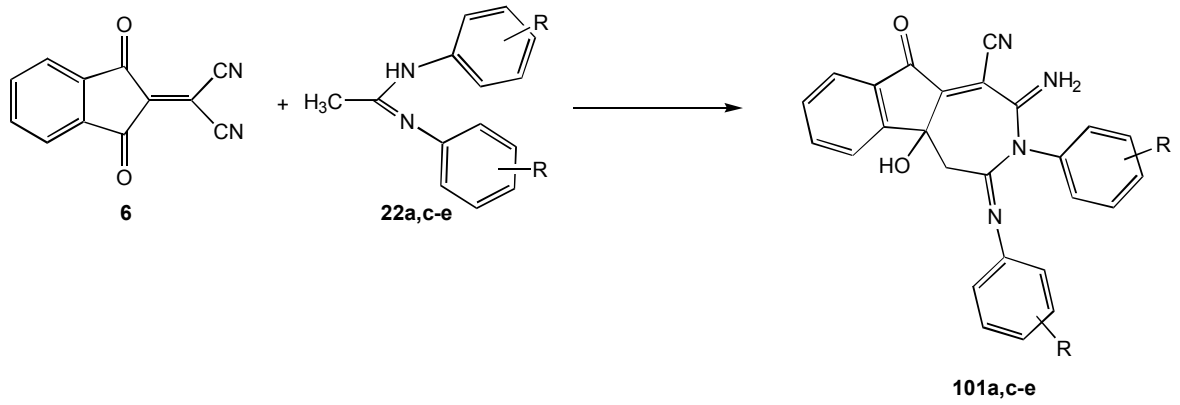


Schema 49

Bei Versuchen in Ethylacetat und Acetonitril, bei Raumtemperatur und unter Rückfluß konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Man muß annehmen, dass bereits das primäre Additionsprodukt an das Dicyanmethylen-Kohlenstoffatom instabil ist.

3.3.6 Umsetzung von *N,N'*-Diarylacetamidinen (22a,c-e) mit DCID (6)

Wie schon früher beschrieben (s.Seite 3), reagieren *N,N'*-disubsitiuierte Acetamidine mit Dicyanomethylenverbindungen wie **6** durch Addition des Imino-Stickstoffs an ein Nitril-C-Atom. In dieser Arbeit wurde gefunden, daß die *N,N'*-Diarylacetamidine **22a,c-e,** schnell (in einem Zeitraum von 1 Stunde bis 24 Stunden, zum Teil bei Raumtemperatur und zum Teil unter Rückfluß) mit **6** unter Bildung der Indenoazepin-6-one **101a,c-e** reagieren. (Schema 50)



Schema 50

Anilide, wie sie *Gomaa* [11] beschreibt, konnten nicht isoliert werden. Interessant ist die Tatsache, daß die in p-Stellung unsubstituierten Derivate **22a,c-e** nicht, wie man vermuten könnte, über eine der Tricyanvinylierung analoge elektrophile Substitution am Aromaten mit DCID (**6**) reagieren, sondern dass auch hier die Indenoazepin-6-one **101a,c-e** entstehen. Dies legt nahe, dass der nucleophile Angriff von N^2 als eines eher „harten“ Nucleophils auf das (eher harte) elektrophile C-Atom der Nitrilgruppe begünstigt, ist und die methylenaktive Methylgruppe des Amidins anschließend leichter ein Carbonyl-C-Atom als die β-Position zur verbliebenen Nitrilgruppe angreift. Die Strukturen der Verbindungen **101** werden durch die Elementaranalysen und den spektroskopischen Daten belegt. Signifikante Daten sind zur besseren Übersicht in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: *Signifikante Daten der Verbindungen* ***101a,c-e***

	^{13}C-NMR		^{1}H-NMR		IR	MS
Verbindung	CH_2 δ[ppm]	CN δ[ppm]	AB-System δ[ppm] $\lvert^2J\rvert$ [Hz]	Anzahl Aryl-H δ[ppm]	NH-und CN-Valenzen [cm^{-1}]	(M^+-Peak) m/z
101a	33.62	117.21	2.65, 3.21 $\lvert^2J\rvert$ = 17.25	14 Aryl-H 6.76-7.88	3421 2188	419.2
101c	33.67	117.08	2.68, 3.25 $\lvert^2J\rvert$ = 17.25	12 Aryl-H 6.81-7.88	3338 2189	488.1
101d	33.6	117.23	2.65, 3.21 $\lvert^2J\rvert$ = 17.25	12 Aryl-H 6.61-7.87	3364 2188	446.52
101e	33.6	117.3	2.7, 3.25 $\lvert^2J\rvert$ = 17.25	12 Aryl-H 6.70-7.8	3383 2186	454.45

Die IR-Spektren zeigen starke Absorptionen bei 2186 und 2189 cm^{-1} für die Nitrilgruppe und zwischen 1715 und 1720 cm^{-1} für die Carbonylgruppen. Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Protonen-NMR-Spektrum. Man erkennt das für diese Verbindung typische AB-System bei 2.65-2.7 und 3.21-3.25 ppm mit einer Kopplungskonstante $\lvert^2J_{AB}\rvert$ = 17.25 Hz, für die Methylengruppe in direkter Nachbarschaft zu einem chiralen Kohlenstoffatom. Das ^{13}C-DEPT-Spektrum zeigt diese Methylengruppe bei 33.6 ppm. Desweiteren erkennt man in den ^{13}C-Spektren jeweils ein Signal zwischen 59.5 und 61.20 ppm für ein aliphatisches quartäres Kohlenstoffatom, das eine Hydroxylgruppe trägt. Zwischen 115 und 117 ppm erscheinen die Signale für die Nitrilgruppe. Die Massenspektren zeigen die erwarteten Molekülionenpeaks und die typische Fragmentierung.

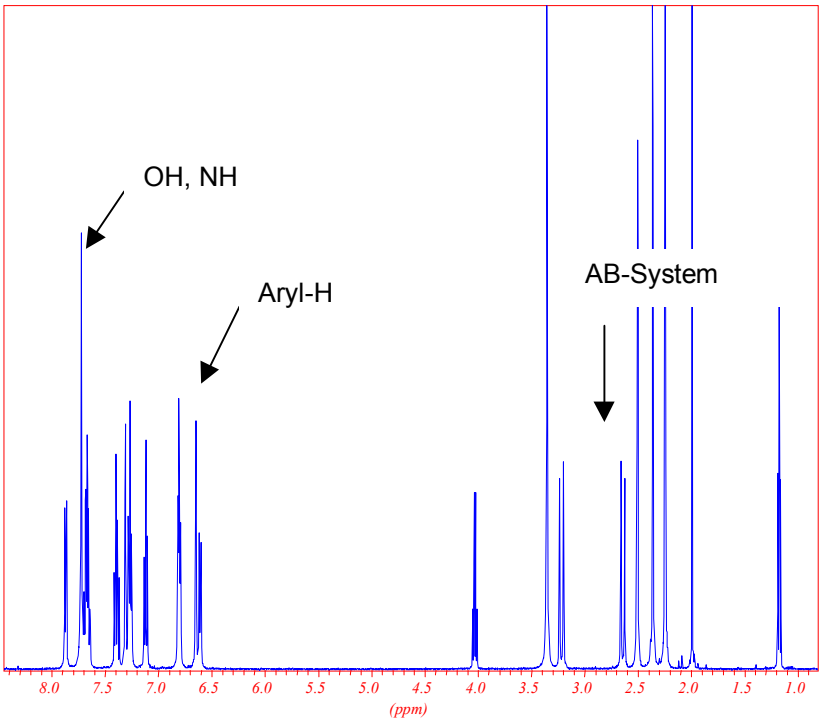
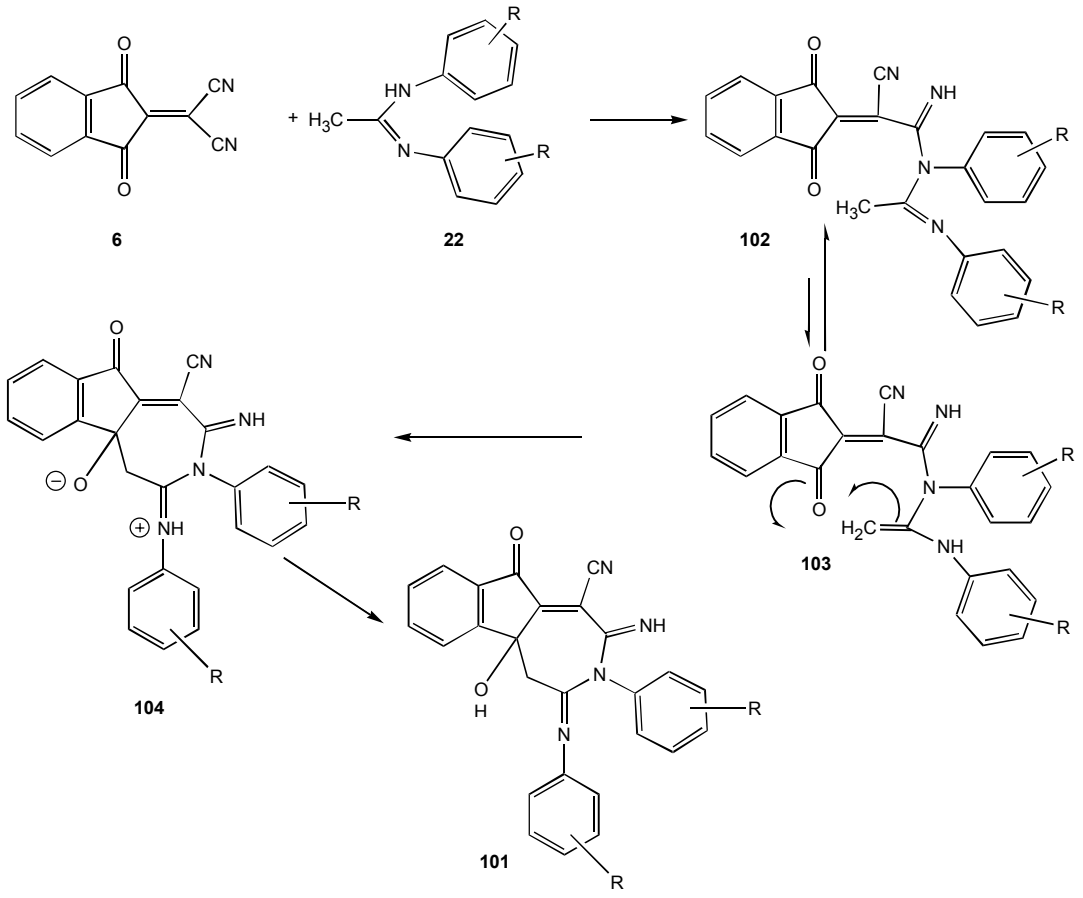


Abbildung 3.2: *Protonenspektrum des Indenoazepine-6-ons* ***101d****, typisch für die Indenoazepin-6-one* ***101a,c-e***

Die Bildung der Indenoazepin-6-one **101a,c-e** kann man sich wie in Schema 51 vorstellen. Durch einen nucleophilen Angriff von N^2 des Acetamidins an die Nitrilgruppe der Verbindung **6** bildet sich **102**, das im Gleichgewicht mit **103** steht. Die aktive Methylengruppe greift nun am Carbonyl-C-Atom an und bildet so über **104** schließlich die Indenoazepin-6one **101a,c-e**.



Schema 51: *Möglicher Reaktionsweg zur Bildung des Indenoazepins* ***101***

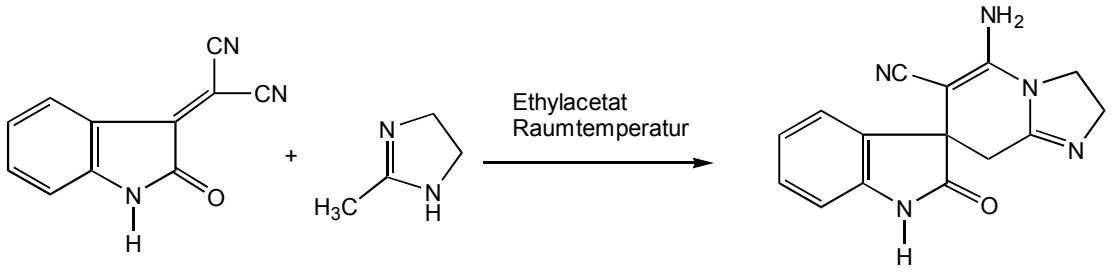
Es ist plausibel, die Verbindungen **101a,c-e** keine Spirotetrahydroindan-struktur haben können. Wären dieVerbindungen **101a,c-e** Spiroverbindungen, so würden die Methylengruppen im Protonen-NMR-Spektrum ein Singulett und nicht ein AB-Quartett ergeben, da die Spiro-Strukturen symmetrisch wären und somit die Methylenprotonen enantiotop und nicht wie im Falle von **101a,c-e** diastereotop.

3.4. Reaktionen von Imidazol- und Amidinderivaten mit 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO,7)

Als drittes Cyclo-Ylidenmalodinitril wurde 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (**7**) in seine Reaktionen mit verschiedenen Imidazolderivaten **16-21** und N,N'-Diarylacetamidinen (**22a,c,d,g**) untersucht.

3.4.1 Reaktion von 4,5-Dihydro-2-methyl-imidazol (16) mit DMIO (7)

Die Umsetzung der beiden Komponenten in Ethylacetat innerhalb von 30 Minuten bei Raumtemperatur liefert einen rosafarbenen Feststoff (**105**) mit einer Ausbeute von 71%. (Schema 52)



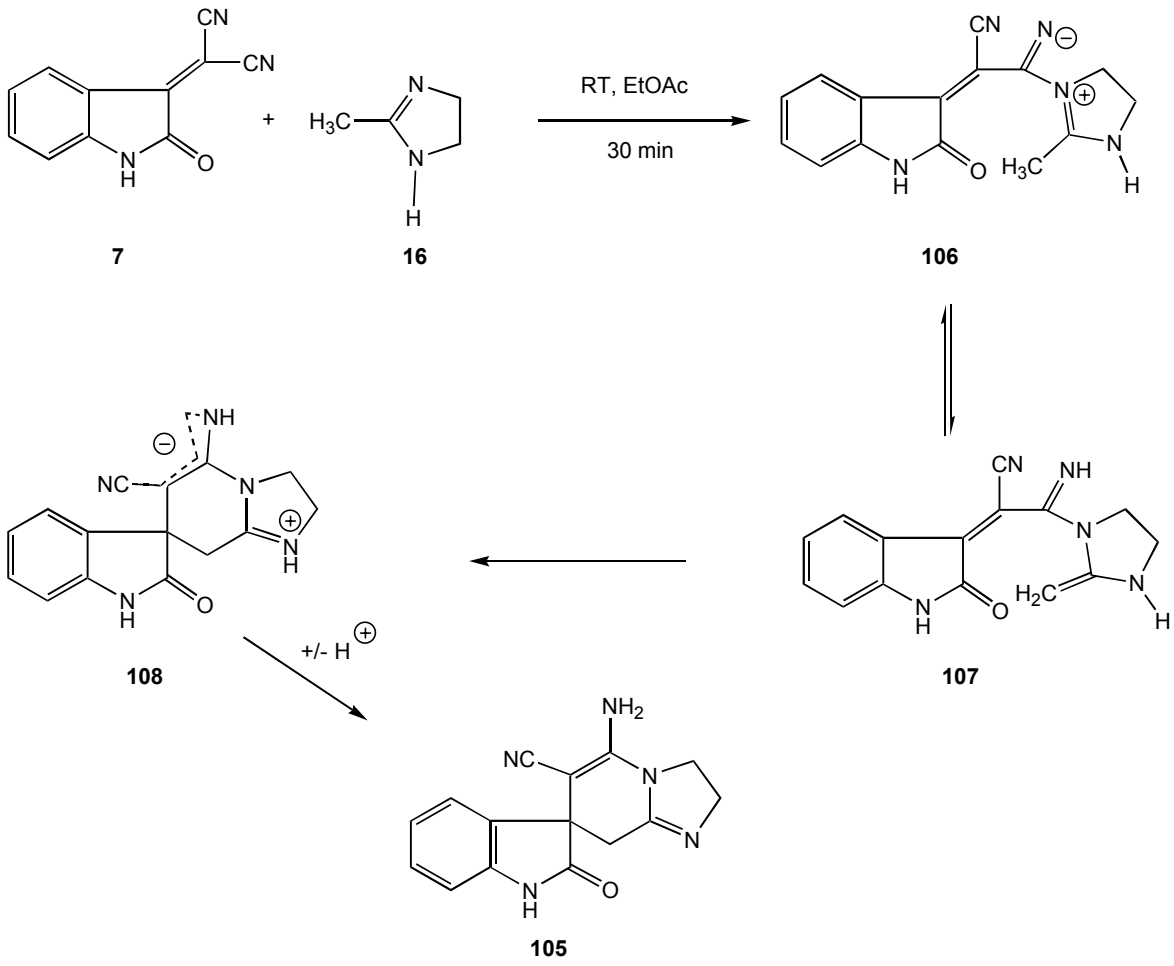
Schema 52

Das Hauptprodukt **105** zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum wegen der Nachbarschaft des Chiralitätszentrums C-3 ein AB-System bei δ_A = 2.6 und δ_B = 2.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von $|^2J_{AB}|$ = 15 Hz. Die weiteren Methylenprotonen des Imidazolins geben ein Multiplett bei 3.83 ppm. Bei 6.55 ppm findet man die Resonanz der NH_2-Protonen und bei 10.46 ppm das Proton am Indolon-Stickstoff. Zwischen 6.83 und 7.19 ppm zeigen sich die 4 Aryl-Protonen.

Im ^{13}C-DEPT-Spektrum findet man das Signal der Methylengruppe bei 32.95 ppm und die beiden weiteren Methylen-Kohlenstoffatome des Imidazolins bei 45.11 und 53.22 ppm, sowie die Carbonylfunktion bei 179.01 ppm.

Die Molekülmasse von 279.2 dieser Verbindung wird durch das Auftreten des Molekülionenpeaks im Massenspektrum bei m/z = 279 bestätigt. Im IR-Spektrum findet man Absorptionen bei 3431 und 3302 cm^{-1} für NH und NH_2. Darüberhinaus absorbiert die Verbindung bei 2174 cm^{-1} (CN) und bei 1696 cm^{-1}(C=O). Auch die

Elementaranalyse unterstützt die angenommene Zusammensetzung. Die Bildung dieser Verbindung kann man sich folgendermaßen vorstellen (Schema 53):

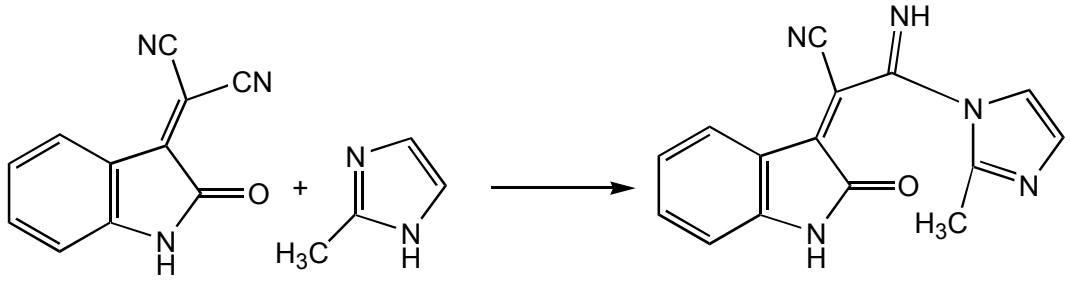


Schema 53

3.4.2 Reaktion von 2-Methylimidazol (17) mit DMIO (7)

Im Gegensatz zur Reaktion von **7** mit **16** findet bei der Reaktion mit dem aromatischen **17** kein Ringschluß statt (Schema 54). Die aus der Reaktion erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen bei 203 °C und zeigen im Protonen-NMR kein AB-System für eine Methylengruppe. Dafür erkennt man bei 2.25 ppm die Methylgruppe, sowie zwischen 5.94 und 7.36 ppm die 6 Aryl-Protonen. Zusätzlich dazu treten bei 11.03 und 11.89 ppm die NH-Signale auf.

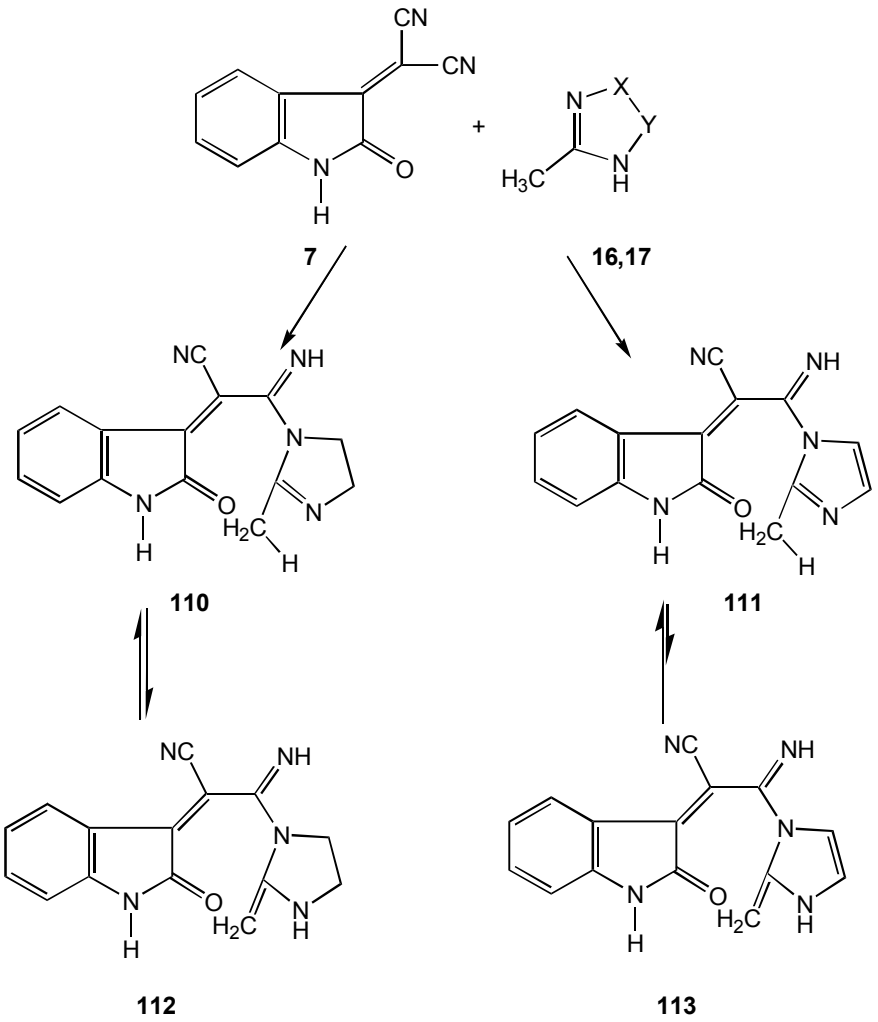
Das ^{13}C-Spektrum zeigt die Methylgruppe bei 14.18 ppm und darüberhinaus die Carbonylgruppe bei 175.42 ppm. Das hochaufgelöste Massenspektrum zeigt deutlich die für diese Verbindung postulierte Elementarzusammensetzung. Darüberhinaus stützt das Massenspektrum durch den Molekülionenpeak bei m/z = 277.3 und die für diese Verbindung charakteristische Fragmentierung, die Struktur. Im Infrarot-Spektrum findet man Absorptionen für NH bei 3276 cm^{-1} und bei 1710 cm^{-1} für die Carbonylgruppe. Die Reaktion dürfte also wie bei **15** beginnen, bleibt aber beim Addukt **109** stehen.



7 **16** **109**

Schema 54

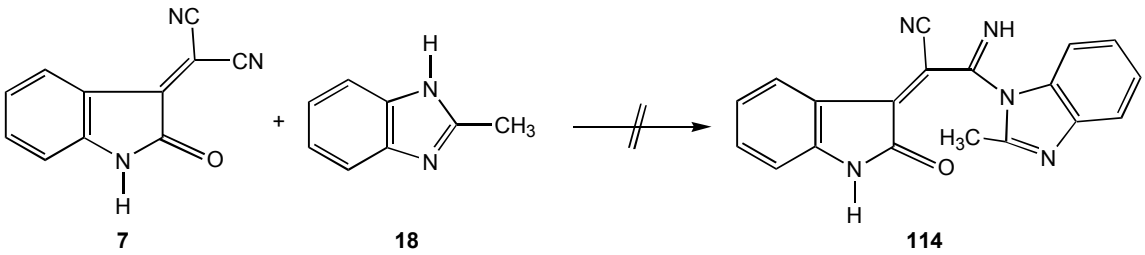
Wegen der Einbindung der Imin-Doppelbindung des Imidazolrings in das aromatische π-System wird offenbar das Methylen-Tautomer **113** von **111** energetisch zu ungünstig und steht für die Weiterreaktion nicht zur Verfügung (Schema 55)



Schema 55

3.4.3 Versuchte Umsetzung von 2-Methylbenzimidazol (18) mit DMIO (7)

Bedingt durch den Elektronenreichtum dieser Verbindung **18** sollte zumindest die erste Teilreaktion, die Addition an eine Nitrilgruppe möglich sein (Schema 56).

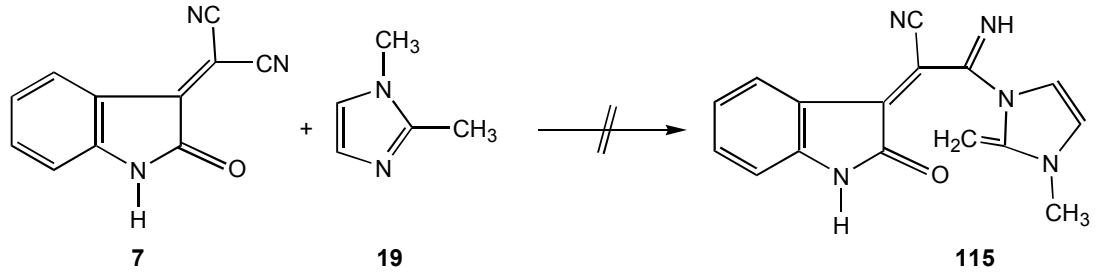


Schema 56

Reaktionen in Ethylacetat und Acetonitril bei Raumtemperatur und unter Rückfluß ergaben keine Reaktionsprodukte. Die eingesetzten Edukte konnten fast vollständig zurückgewonnen werden.

3.4.4 Versuchte Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol (19) mit DMIO (7)

Bei der Verbindung **19** ist N^1des Imidazols durch eine Methylgruppe blockiert, so daß das Tautomerie-Gleichgewicht nur bei Verbindung **115** liegen kann. Somit ergäbe sich eine methylenaktive Verbindungen, die einen neuen Heterocyclus bilden kann.

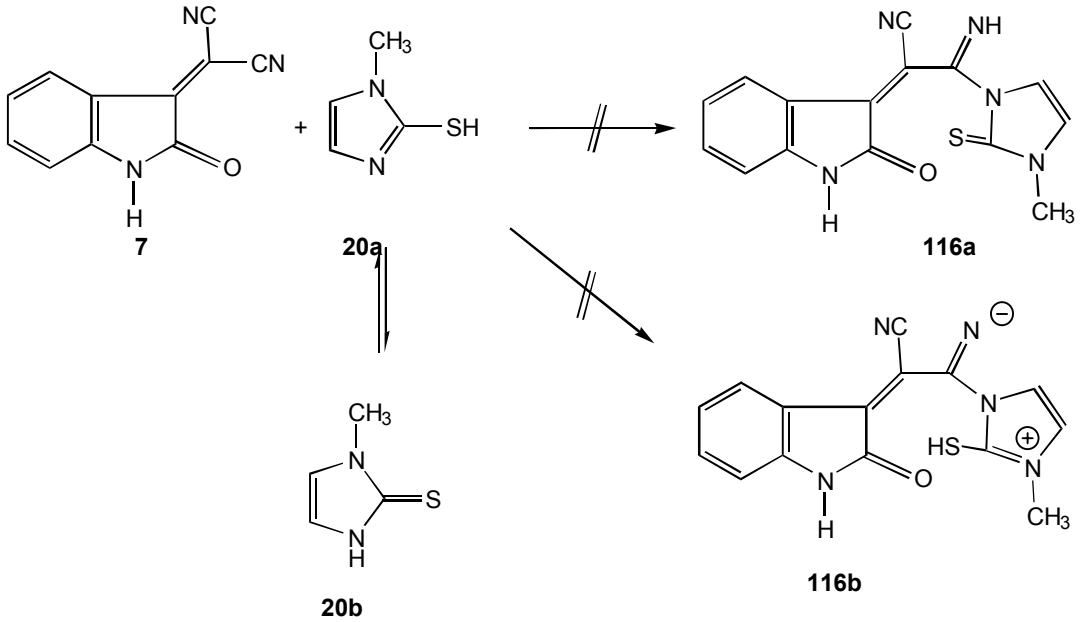


Schema 57

Bei Reaktionen in Ethylacetat ergab sich kein Reaktionsprodukt. Wahrscheinlich ist schon der Angriff von **19** auf **7** aufgrund der N-Methylgruppe energetisch zu ungünstig.

3.4.5 Versuchte Umsetzung von 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (20) mit DMIO (7)

Sowohl in der Sulfanyl- als auch in der Thion-Form sollte **20** hinreichende Nucleophilie am Schwefel aufweisen, um mit einem methylenaktiven Acetamidin verglichen werden zu können. Hierzu sollte die erste Teilreaktion, nämlich der Angriff an eine CN-Gruppe in **7** durch das unsubstituierte N-Atom des Heterocyclus **20** gelingen (Schema 58).

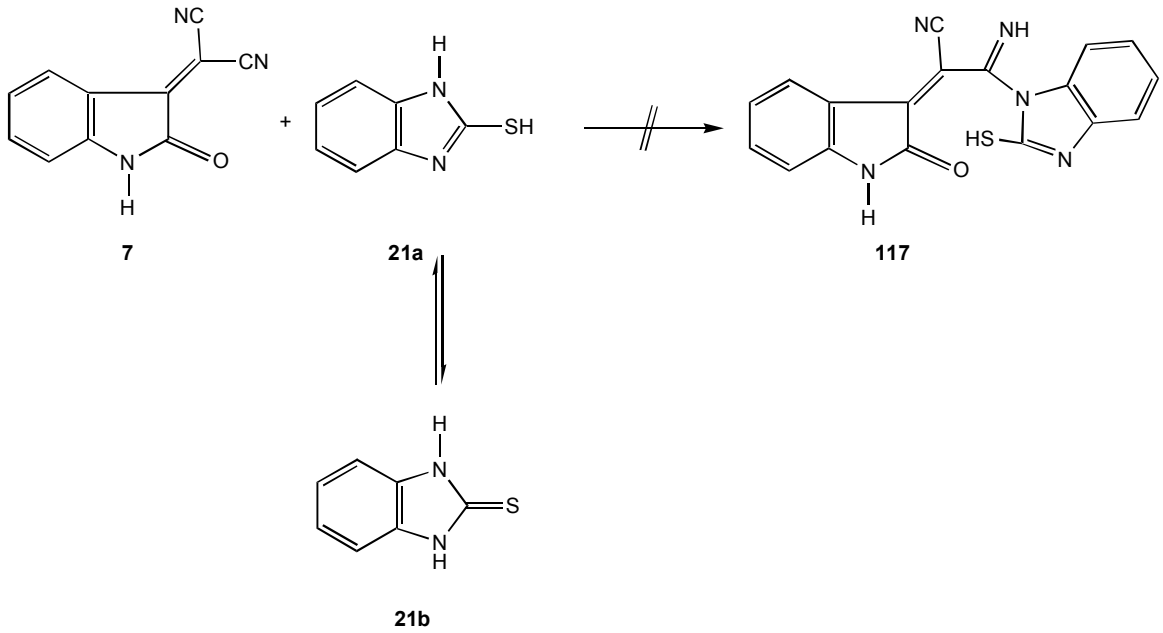


Schema 58

Die versuchte Umsetzung in siedendem Ethylacetat, Acetonitril, DMF und Eisessig ergaben jedoch auch nach 48 Stunden keine Reaktionsprodukte. Die Aromatizität von **20a**, die in der Thionform aufgegeben ist und die verminderte Verfügbarkeit des einsamen Elektronenpaares an N^1 machen eine Reaktion offenbar zu ungünstig.

3.4.6 Versuchte Umsetzung von 2-Sulfanylbenzimidazol (21) mit DMIO (7)

Aufgrund der Nucleophilie am Schwefel, sowohl in der Sulfanyl-, als auch in der Thion-Form, sollte es möglich sein, **21** mit einem methylenaktiven Acetamidin zu vergleichen, wenn nur die erste Teilreaktion, nämlich der Angriff an eine CN-Gruppe in **7** durch das unsubstituierte N-Atom des Heterocyclus **21** gelingt. Dabei ist die Thionform **21b** günstiger als im Falle von **20b**, weil auf jeden Fall die Aromatizität des Benzolringes erhalten bleibt.

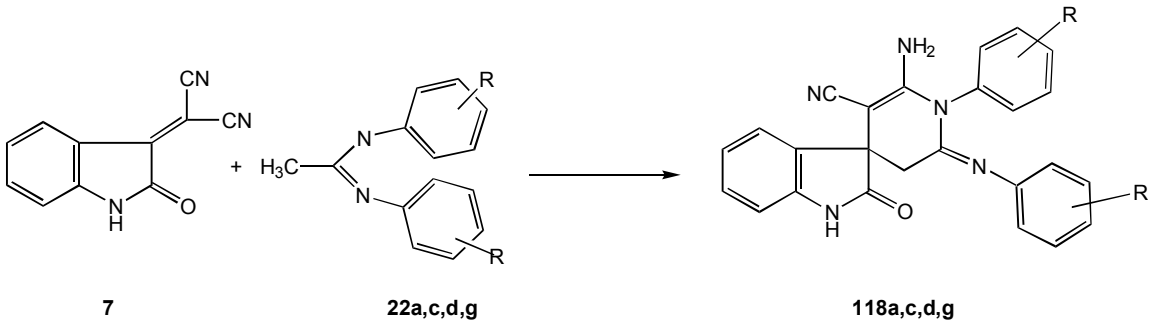


Schema 59

Aber auch hier scheint der Aromat aus energetischen Gründen einer Reaktion mit **7** auszuweichen. Aus Umsetzungen der Verbindungen **7** und **21** in siedendem Ethylacetat und Acetonitril konnten auch nach 48 Stunden keine Reaktionsprodukte isoliert werden. Es konnten ausschließlich die Edukte zurückgewonnen werden.

3.4.7 Reaktion der acyclischen *N,N'*-Diarylacetamidine (22a,c,d,g) mit DMIO (7)

Äquimolare Mengen des Akzeptors und der Amidine wurden in Ethylacetat 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Spiro[2,3-dihydroindol-3,4'-pyridino]-5'-carbonitrile **118a,c,d,g** fielen in Ausbeuten zwischen 9 und 15 % an (Schema 60).



Schema 60

Die IR-Spektren zeigen Absorptionen bei 3440 und 3310 cm^{-1} für die Amino-Gruppe und bei 3200 cm^{-1} für die NH-Gruppe, bei 2190 cm^{-1} für die Nitril-Gruppe und bei 1720 cm^{-1} für die Carbonylgruppe. Das ^{1}H-NMR zeigt wegen der Natur des Spiro-C-Atoms als stereogenes Zentrum ein AB-System (δ_A=2.66 ppm, δ_B= 2.87 ppm) mit einer Kopplungskonstante von $|^2J_{AB}|$= 14.95 Hz. Zusätzlich untermauert wird die Struktur durch die Signale bei 4.62 ppm und 8.67 ppm für die NH_2-und NH-Protonen. Das ^{13}C-NMR-DEPT-Spektrum zeigt ein negatives Signal bei δ= 33.60 ppm für die CH_2-Gruppe. Darüberhinaus tritt ein Signal für den Spirokohlenstoff bei 45.90 ppm auf. Die Massenspektren der Verbindungen zeigen jeweils die erwarteten Molekülionenpeaks, und auch das jeweilige Fragmentierungsmuster bestätigt den vorgeschlagenen Strukturtyp.

Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über signifikante spektroskopische Daten.

Tabelle 3.4: *Signifikante Daten der Verbindungen* ***118a,c,d,g***

	^{13}C-NMR			**^{1}H-NMR**		**IR**	**MS**
Verbindung	CH_2 δ[ppm]	CN δ[ppm]	Spiro-C δ[ppm]	AB-System δ[ppm] $\|^2J\|$ [Hz]	Anzahl Aryl-H δ[ppm]	NH-und CN-Valenzen [cm^{-1}]	(M^+-Peak) m/z
118a	33.25	119.46	45.61	2.66, 2.87 $\|^2J\|$ = 15	14 7.05-7.54	3469 2175	405.4
118c	33.49	119.21	45.65	2.68, 2.92 $\|^2J\|$ = 14.95	12 6.56-7.58	3471 2182	474.3
118d	33.37	119.63	45.78	2.67, 2.86 $\|^2J\|$ =14.94	12 6.24-7.43	3433 2200	433.2
118g	33.01	119.46	45.72	2.73, 2.83 $\|^2J\|$ = 14.81	12 6.32-7.3	3441 2179	491.4

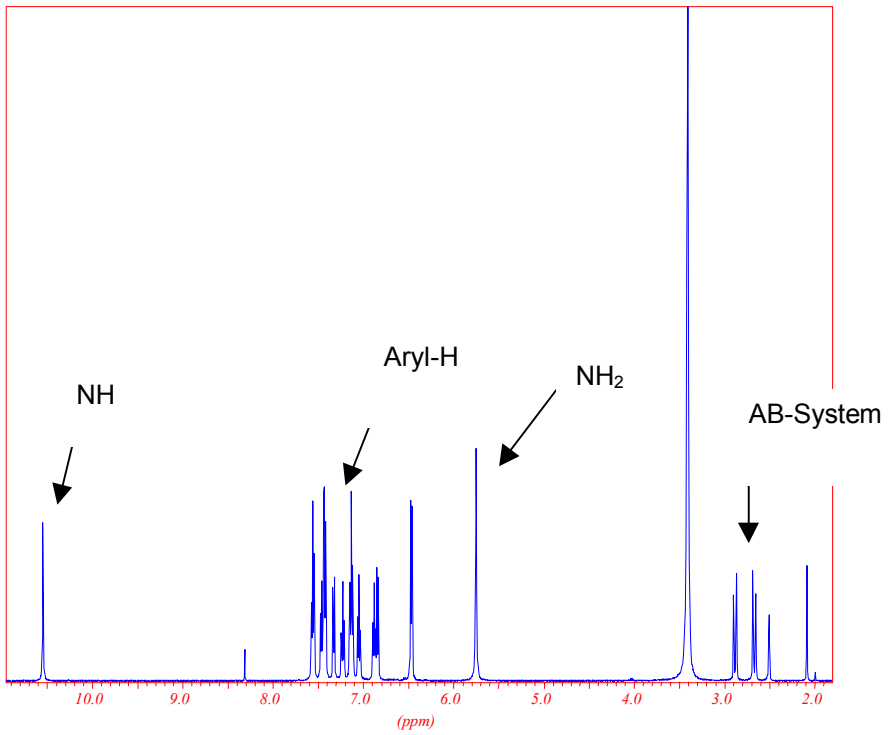
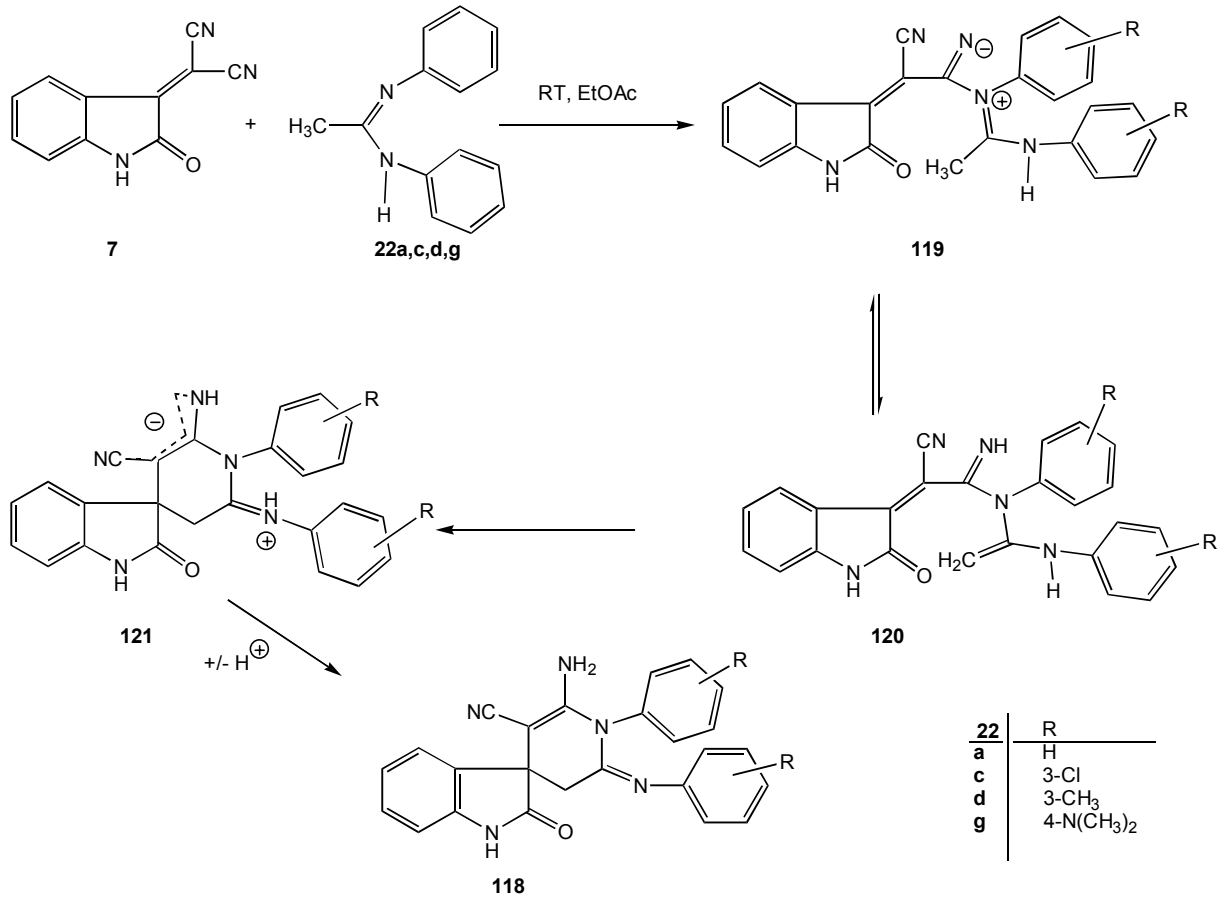


Abbildung 3.3: *Protonen-NMR eines Spiroindolons* ***118*** *am Beispiel von* ***118a***

Die Bildung dieser neuen Spiroheterocyclen kann man mit einem nucleophilen Angriff von N^2 der Acetamidine auf die Nitril-Gruppe von **7** beschreiben. Dabei bildet sich **119** , das im Gleichgewicht mit **120** steht. Die aktive Methylenfunktion von **120** greift dann unter Bildung **121** an C-3 des DMIO (**7**) an und bildet das stabile Produkt **118** (Schema 61).



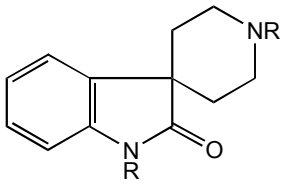
22	R
a	H
c	3-Cl
d	3-CH_3
g	4-$N(CH_3)_2$

Schema 61

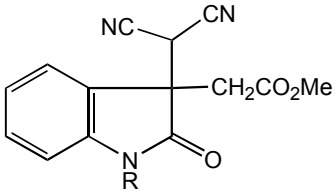
Es ist plausibel, daß die Reaktion analog wie in den bis jetzt behandelten Fällen durch N-Addition an die Nitril-Gruppe und anschließende C-Addition an ein elektrophiles Zentrum stattfindet. Ebenso tritt erwartungsgemäß die C-Addition an C-3 des Indolons und nicht am Carbonyl-Kohlenstoff C-2 auf, denn das C-2 des Isatinderivats **7** ist ein Carbonylkohlenstoffatom mit Amidcharakter. Dieses wird durch das benachbarte Stickstoffatom weniger elektronenarm. Im Gegensatz dazu ist die β-Position der Acrylnitril-Doppelbindung von drei elektronenziehenden Substituenten (C=O, C=NH, CN) beeinflusst und wird dadurch bevorzugt angegriffen. Bei DCID (**6**) hingegen haben die beiden Carbonylfunktionen den gleichen elektrophilen Charakter und somit die gleiche Reaktivität.

Spiro-[3*H*-indol]-3,4‘-pyridine sind pharmakologisch interessante Strukturen und werden als Antidepressiva, Antirheumatica etc. eingesetzt [116] und somit kann man auch für die in dieser Arbeit erstmalig dargestellten Spiro[2,3-dihydroindol-3,4‘-pyridino]-5‘-carbonitrile **118a,c,d,g** pharmeuzeutische Anwendbarkeit erwarten.

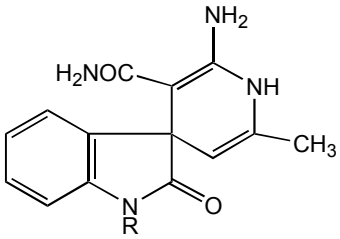
2-Oxindole reagieren mit Natriumamid zu den korrespondierenden Spiro[2-indol-3,4‘-piperidin]-2(1*H*)-onen **122**. Einige Spirodihydropyridine **124** wurden durch die Reaktion vom Cyanoderivat des 2-Oxindols **123** mit Hydroxylamin Hydrochlorid beobachtet [116] (Schema 62).



122



123

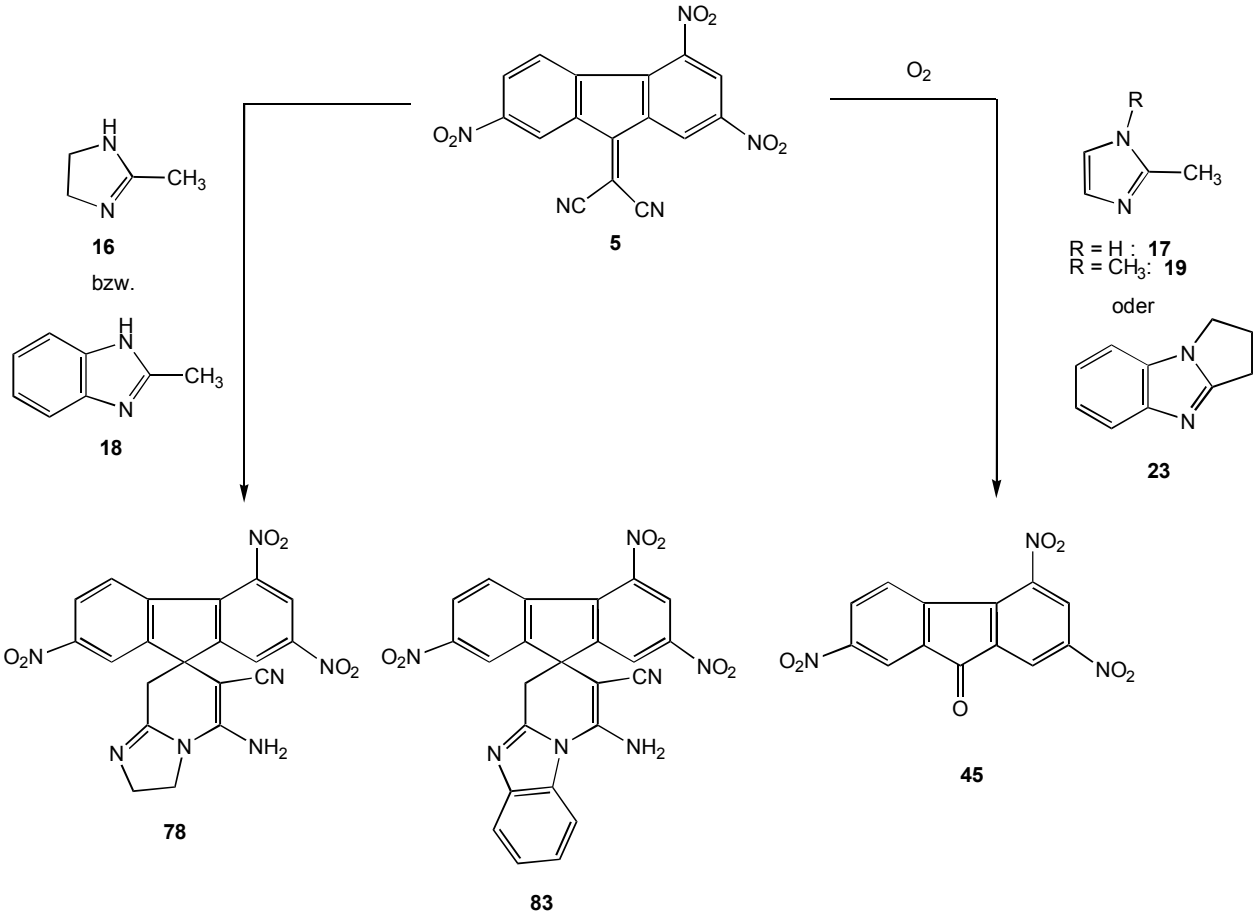


124

Schema 62

3.5.Bewertung der Ergebnisse

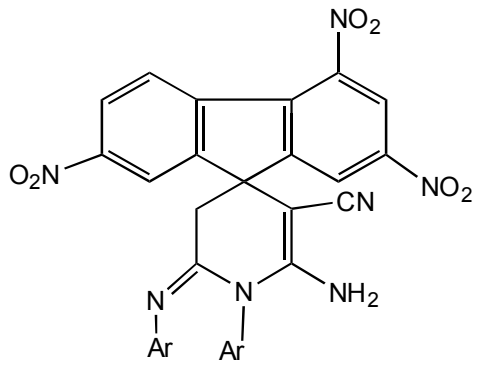
Reaktionen von 2-Methylimidazolen (**16**, **18**) mit DTF (**5**) ergeben die neuen Spiroverbindungen **78** und **83**, während bei der Reaktion von **5** mit **17**, **19** und **23** nur das Keton **45** entsteht, bei dem faktisch kein Imidazol verbraucht wird (Schema 63).



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 Tautomeren der methylenaktiven Acetamidine 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 entscheidenes Kriterium ist, sondern daß das freie Elektronenpaar am N^1 nicht in ein aromatisches System eingebunden sein darf, weil es dann für eine Reaktion nicht zur Verfügung steht.

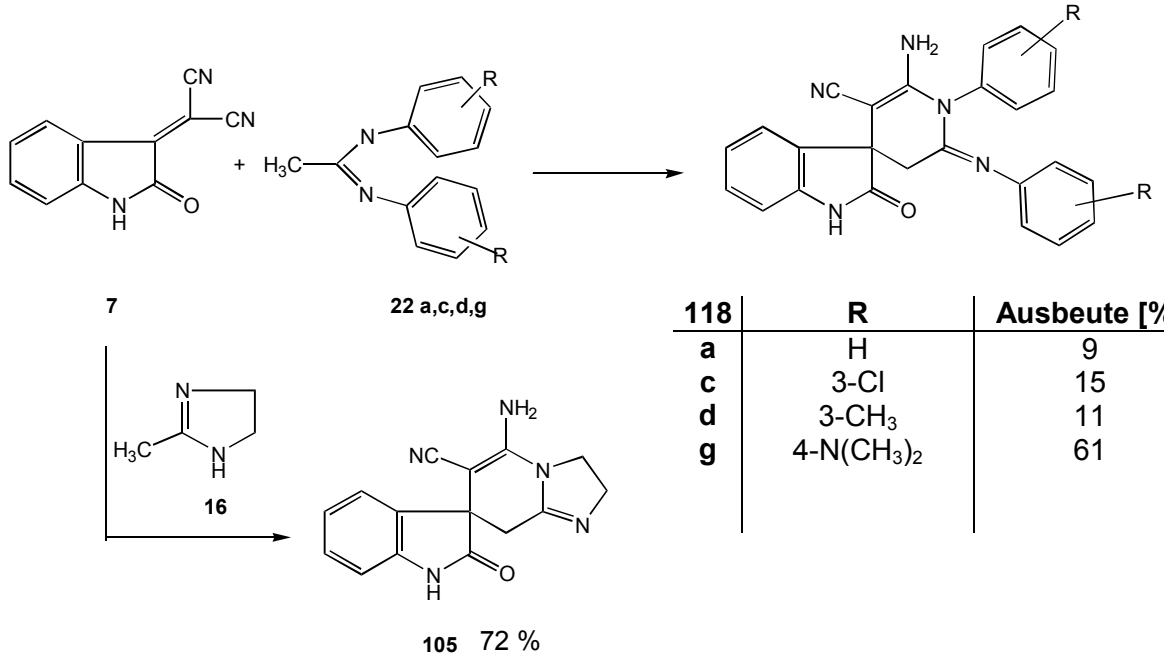


85 a,c,e

85	Aryl	Ausbeute [%]
a	C_6H_5	47
c	3-Cl-C_6H_4	28
e	3-F-C_6H_4	55

Schema 64

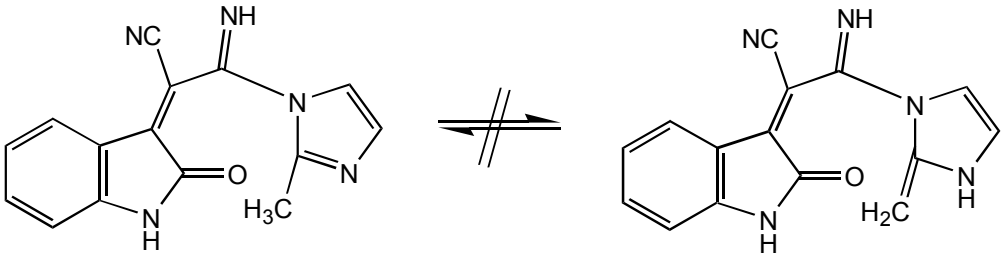
Darüberhinaus ist die Reaktivität des Elektronenakzeptors entscheidend abhängig von dessen Elektronenarmut. So erhält man bei Reaktionen von **7** mit **16** und **22a,c,d,g e**benfalls neue Spiroverbindungen (**105** und **118a,c,d,g)** allerdings in schlechteren Ausbeuten als mit **5**.



118	R	Ausbeute [%]
a	H	9
c	3-Cl	15
d	3-CH_3	11
g	4-$N(CH_3)_2$	61

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-N^2 bzw. Imidazol(in)-N^3 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).

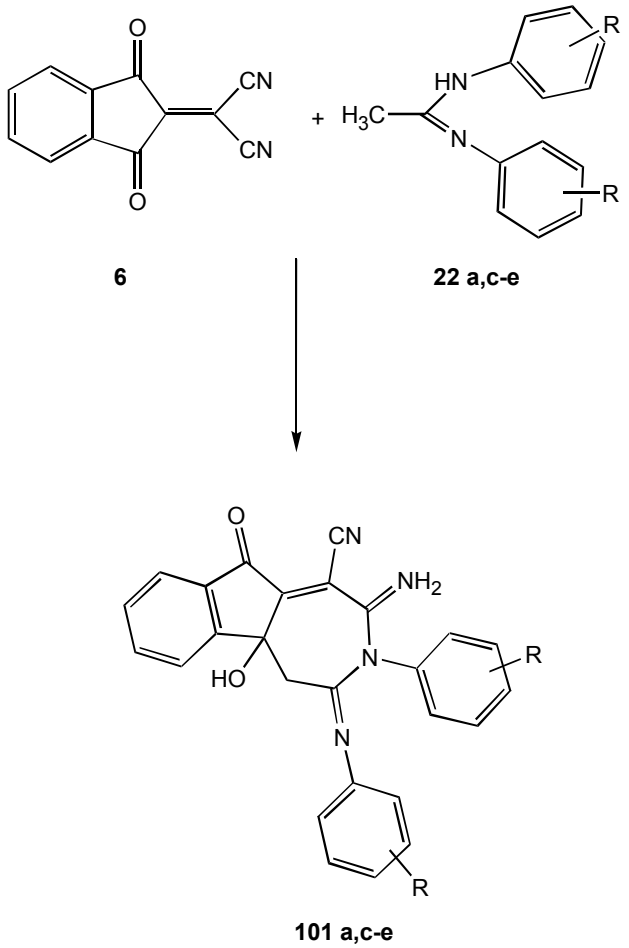


109

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.

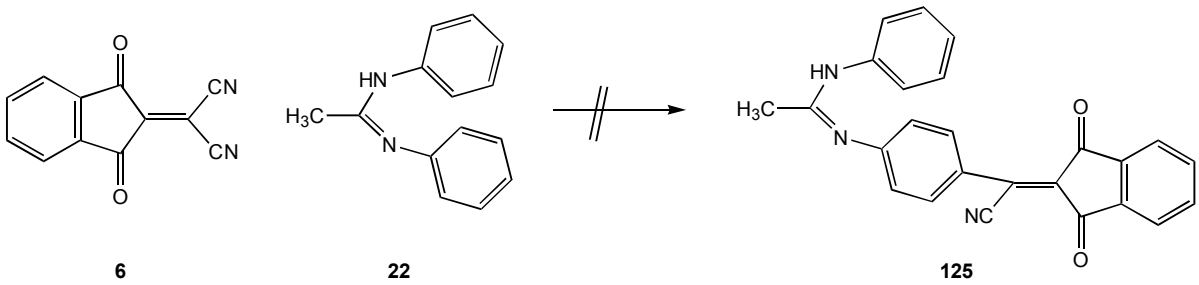
Indenoazepin-6-one **101a,c-e** ergeben sich aus den Umsetzungen von **22a,c-e** mit 2-(1,3-dioxo-2.3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (**6**) (Schema 67). Dieses Reaktionsverhalten überrascht zunächst, wird aber bei eingehender Abwägung aller bestehenden Optionen verständlich.



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*-

Tricyanvinylierung 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 N^2 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-Indanylidenacetonitrile **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 N^3 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.

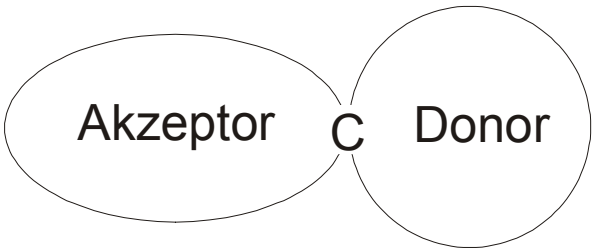
1,2-Dimethylimidazol (**19**) bildet mit **6**, bedingt durch das Fehlen von NH an N^1, einen Molekül- oder CT-Komplex . Dieses Reaktionsverhalten ist als Initialschritt durchaus logisch. Jedoch scheint eine Weiterreaktion auch durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Reaktionszeit ausgeschlossen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

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die elektronenarmen Propandinitrile (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, **5**), 2-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID, **6**) und 2(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, **7**) mit reaktionsfähigen Elektronendonatoren umgesetzt. Als Reaktionspartner werden sowohl cyclische Acetamidine, wie die Imidazolderivate **16-21**, als auch die *N*,*N'*-Diarylacetamidine (**22a-g**) eingesetzt. Die erfolgreichen Umsetzungen aus dieser Arbeit sind in der folgenden Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Umsetzungen in Ethylacetat-Lösung bei 77°C

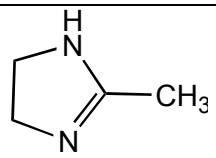
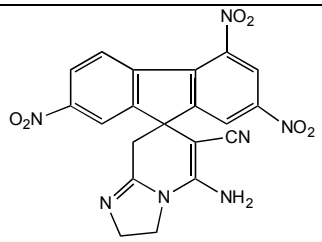
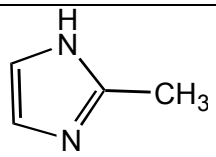
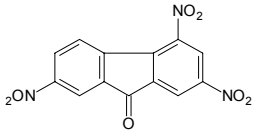
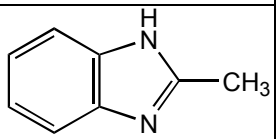
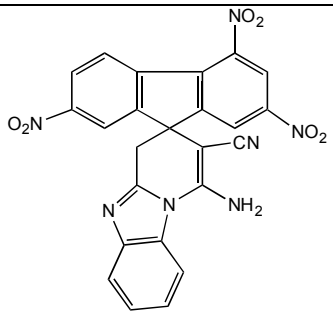
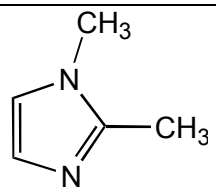
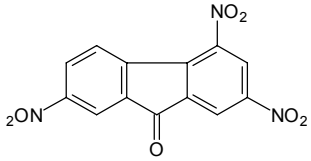
Elektronen-akzeptor	Elektronen-donor	Produkt	Reaktions-dauer	Ausbeute
DTF **5**	 **16**	 **78**	24 Stunden	17%
DTF **5**	 **17**	 **45**	48 Stunden	35%
DTF **5**	 **18**	 **83**	48 Stunden	4%
DTF **5**	 **19**	 **45**	22 Stunden	38%

Tabelle 4: *Fortsetzung*

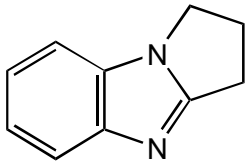
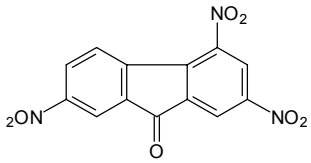
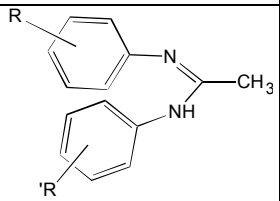
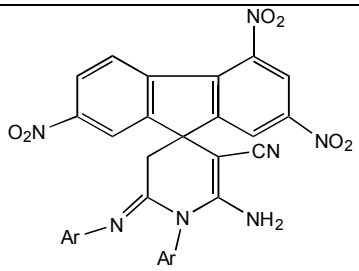
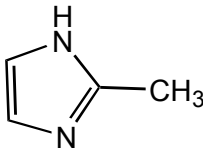
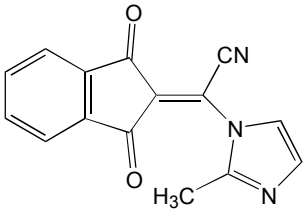
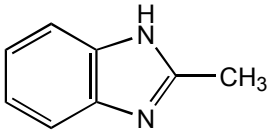
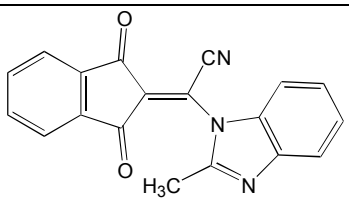
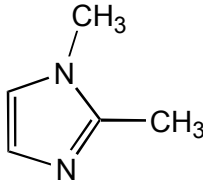
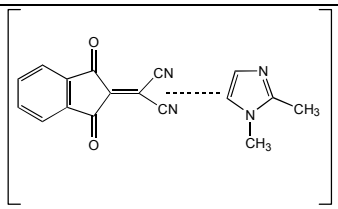
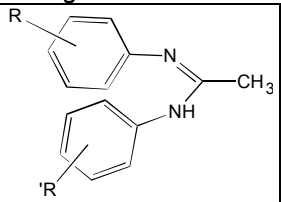
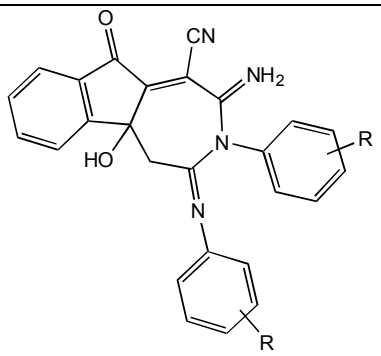
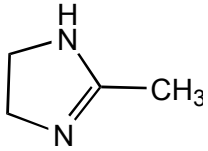
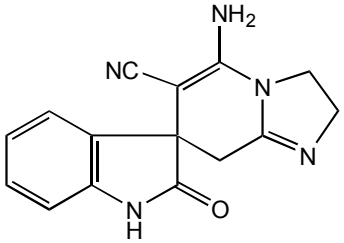
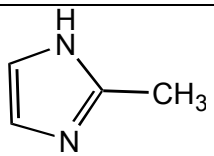
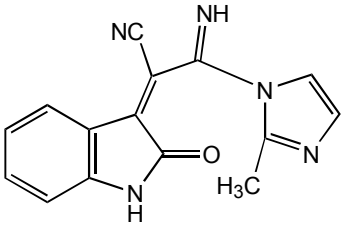
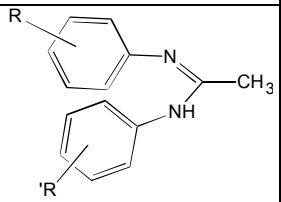
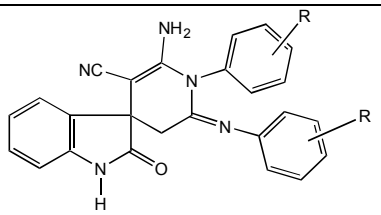
DTF 5	 **23**	 **45**	3 Tage	18%
DTF 5	 **22a,c,e**	 **85a,c,e**	6 Stunden	28-55 %
DCID 6	 **17**	 **92**	1 Stunde bis 5Tage	27%
DCID 6	 **18**	 **93**	28 Stunden bis 4Tage	54%
DCID 6	 **19**	 **96**	10 Minuten	48%

Tabelle 4: *Fortsetzung*

DCID 6	 **22a,c-e**	 **101a, c-e**	3 bis 48 Stunden	9-61 %
DMIO 7	 **16**	 **105**	30 Minuten	72 %
DMIO 7	 **17**	 **109**	48 Stunden	6%
DMIO 7	 **22a,c,d,g**	 **118a,c,d,g**	2-24 Stunden	9-15 %

Die bisherigen Erfahrungen lehren: Nur solche Amidine werden erfolgreich umgesetzt, in denen N^1 nicht durch einen weiteren Substituenten blockiert ist (NH erforderlich). Ferner darf das einsame Elektronenpaar an N^1 nicht für die Aufrechterhaltung eines Sextetts in Anspruch genommen sein.

Die Acetamidin-Gruppierung reagiert nach der anfänglichen Addition an eine CN-Gruppe über ihr Ketenaminal-Tautomer, in dem das Methylenkohlenstoffatom nucleophil ist, zu den Spiroheterocyclen (**85a,c,e; 118a,c,d,g**) beziehungsweise zu

den Indenoazepin-6-onen (**101a,c-e**) . Ein analoges Verhalten sollte der Schwefel in den Verbindungen **20** und **21** zeigen. Derartige Reaktionen mit 2-Sulfanylimidazolen sind trotz der Nucleophilie am Schwefel nicht erfolgreich. Dies wird auf die zu geringe Härte des Schwefel-Nucleophils zurückgeführt.

Alle neuen Verbindungen sind durch ihre NMR-Spektren, IR- und Massenspektren charakterisiert worden. Die Ausbeuten sind zum Teil noch nicht optimiert.

5. Experimenteller Teil

5.1. Analysenmethoden

5.1.1. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler Heizmikroskop, Modell Reichert Thermovar, gemessen und sind nicht korrigiert.

5.1.2. Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrometer, Modell 983, an KBr-Presslingen aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen NaCl-Fenstern gemessen. Der Meßbereich betrug 4000-400 cm^{-1}. Bei der Angabe der IR-Daten sind die intensiven Banden unterstrichen.

5.1.3 Kernresonanzspektren

Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren dienten die NMR-Spektrometer DRX 500 (500 MHz) und WM 300 (300 MHz) der Firma Bruker, sowie JNM-PM X60si (60 MHz) der Firma JEOL. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan (0 ppm) als inneren Standard [24]. ^{13}C-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der NMR-Spektrometer DRX 500 (125 MHz) und WM 300 (75 MHz) der Firma Bruker angefertigt. Als inneren Standard verwendete man ebenfalls Tetramethylsilan. Die chemischen Verschiebungen sind den breitbandentkoppelten NMR-Spektren entnommen. Als Zuordnungshilfe bezüglich der Signalmultiplizität dienten die entsprechenden DEPT-135/90-Spektren. Die chemischen Verschiebungen der Signale werden mit folgender Spezifikation der Multiplizität angegeben: s Singulett, d Dublett, t Triplett, m Multiplett .

5.1.4. Massenspektren

EI-Massenspektren wurden mit dem AMD 604 (EI-Ionenquelle 70eV) gewonnen. Angegeben sind die Ionisierungsenergie und die Temperatur des Einlaßsystems. Die Intensitäten der angegebenen Daten beziehen sich auf den Basispeak (100%).

5.1.5. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba, Modell 1106, und mit dem Elementaranalysator der Firma Hekatech GmbH, Modell 300, durchgeführt.

5.1.6. Chromatographie

a) Analytische Chromatographie

Für analytische Trennungen (DC) wurden DC-Alufolien (Merck 60 F_{254}) verwendet.

b.) Präparative Schichtchromatographie

Für die präparative Schichtchromatographie (PSC) verwendete man luft-getrocknete Kieselgelschichten (Merck PF_{254}) mit einer Schichtdicke von 1mm auf Glasplatten der Größe 48 x 20 cm. Die sowohl unter UV-Licht als auch visuell erkannten Zonen wurden ausgeschabt und mit Aceton oder Ethylacetat eluiert.

c) Säulenchromatographie

Präparative Trennungen wurden auch mittels der Flash-Säulen-chromatographie durchgeführt. Dazu verwendete man eine Säule mit einem

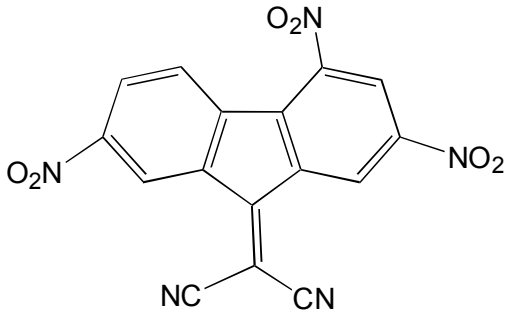
Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 250 mm, einem Teflonküken (NS 14.5/12.5) und einen aufgesetzten 250 ml-Rundkolben mit Schliff NS 29. Für die Trennung wurde jeweils 60 g Kieselgel 60 mit einer Korngröße zwischen 40µm und 63 µm (230-400 mesh) der Firma Merck verwendet.

5.2. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und, falls erforderlich, getrocknet [114].

5.3. Eingesetzte Propandinitrile

5.3.1 (2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril (DTF, 5)



5

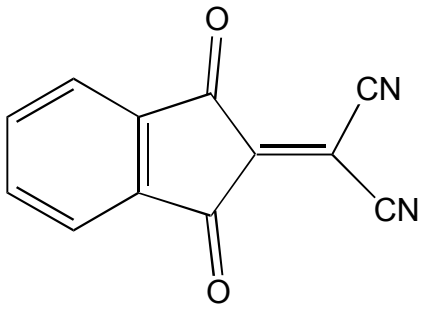
wurde von der Firma Acros Organics N.V., Geel, Belgien, bezogen.

Summenformel: $C_{16}H_5N_5O_6$, **Formelgewicht**: 363.15 **Schmelzpunkt:** 175-176°C, Lit. [27]: 176 °C

IR: ν [cm^{-1}] = 3493, 3095, 2230, 1611, 1599, 1584, 1522, (1463), (1412), 1344, 1311, (1214),1199, (1104), 1015, 955, (928), 911, (900), 851, 829, 782, 768, 730, 698, (444)

5.3.2. Darstellung von (1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril (DCID, 6) nach *Chatterjee* [29]

In einem 50 ml Erlenmeyerkolben werden 0.38 g (2.1 mmol) Ninhydrin und 1.6 g (24.2 mmol) Malonsäuredinitril vermischt. Diese Mischung wird erhitzt, bis eine homogene Schmelze entsteht. Nach kurzem Abkühlen wird die Schmelze mit wenig Methanol versetzt. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt werden. Die 0.4 g Rohprodukt werden aus Ethylacetat umkristallisiert. Es ergeben sich so 0.25 g (57%) 2-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)-propandinitril (DCID, **6**) mit einem Schmelzpunkt von 278-280 °C (Lit [29] Schmp.: 280-283°C).



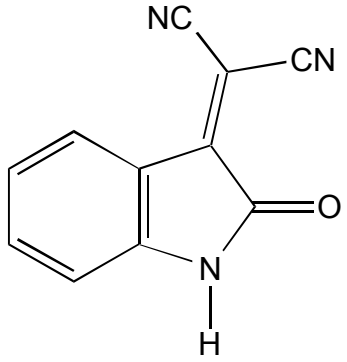
6

Summenformel: $C_{12}H_4N_2O_2$, **Formelgewicht**: 208.18 g/mol, **Schmelzpunkt:** 278-280 °C (Lit. [29]: 280-283 °C)

MS (EI, 70 eV, 150 °C) : *m/z* (%) = 210 $(M+2)^+$(10), 209 $(M+1)^+$(15), 208 $(M)^+$ (100), 207(6), 181 (4), 180 (26), 154 (3), 153 (10), 152 (86), 130 (6) , 129 (4), 127 (5), 126 (8), 125 (9), 105 (6), 104 (44), 101(3), 100 (5), 99 (8), 78 (3), 77 (5), 76 (49), 75 (12), 74 (13), 66 (6), 52 (3), 51 (3), 50 (24)

IR: ν [cm^{-1}] = 3094, 2954, 2229, 1862, 1749, 1703, 1677, 1611, 1580, 1467, 1358, 1327, 1292, 1252, 1236, 1223, 1180, 1069, 1005, 892, 870, 813, 791, 776, 746, 665, 628, 593, 555, 533, 429

5.3.3. Darstellung von (2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (DMIO, 7) nach *A. Fatiadi* [45]



7

In einem 100 ml-Rundkolben werden 1.5 g (0.01 mol) Isatin und 0.7 g (0.01 mol) Malonsäuredinitril in 60 ml absolutem Ethanol zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach zwei Stunden wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol und Trocknen des Rückstandes erhält man 1.6 g (80%) 2-(2-oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril (**7**).

Summenformel: $C_{11}H_5N_3O$, **Formelgewicht**: 195.19 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat)**:** 236 -238 °C, Lit. [45]: 237-239 °C

MS (EI, 70 eV, 155°C) : *m/z* (%) = 196 $(M+1)^+$ (13), 195 $(M)^+$ (100), 170 (5), 169 (34), 168 (53), 167 (27), 141 (7), 140 (33), 139 (6), 115 (9), 114 (7), 113 (18), 112 (4), 88 (6), 87 (9), 86 (5), 83 (6), 76 (5), 75 (4), 68 (17), 64 (4), 63 (5), 62 (7), 61 (3), 50 (4), 44(3), 41(7), 40 (4), 39 (4), 38 (4)

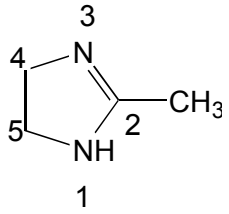
300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ[ppm] = 6.91-6.93 (d, 1H), 7.09-7.14 (t, 1 H), 7.53-7.58 (t, 1H), 7.83-7.85 (d, 1H), 11.21 (s, 1H, NH)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 80.71, 111.64, 111.81 (CH) , 113.14, 118.73, 123.08 (CH), 125.95 (CH), 137.99 (CH), 146.65, 150.68, 163.83 (C=O)

IR: ν [cm^{-1}] = 3258, (3109), (2871), (2779), 2232, (1943), (1832), 1716, 1619, 1585, 1465, (1390), 1342, 1289, 1265, 1213, (1187), 1107, 1026, 966,924, 879, 793, 756, 684, 642, 626, 498, (471),(443), (407)

5.4. Eingesetzte Imidazolderivate und Acetamidine

5.4.1. 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (16)



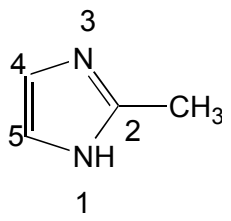
16

wurde von der Firma Aldrich, Steinheim, bezogen.

Summenformel: $C_4H_8N_2$, **Formelgewicht**: 84.13 g/mol, **Schmelzpunkt:** 105-106°C, Lit. [59]: 107 °C

IR: ν [cm^{-1}] = 3293, 1623, 1472, (1384), 1293, 1033, 945, (670), 591

5.4.2. 2-Methylimidazol (17)



17

wurde von der Firma Fluka bezogen

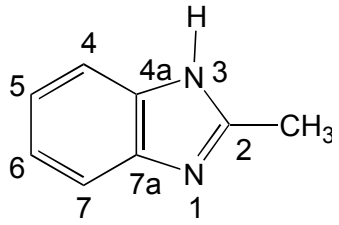
Summenformel: $C_4H_6N_2$, **Formelgewicht**: 82.11 g/mol, **Schmelzpunkt:**143-144°C, Lit. [117]: 145°C

300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 2.28 (s, 3H, CH_3), 6.87 (s, 2H), 11.5 (s, 1H, NH)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 13.91 (CH_3), 121.47 (C-4, C-5), 143.75 (C-2)

IR: ν [cm^{-1}] = 3177, 3027, 2657, 1844, 1675, 1595, 1436, 1367, 1302, (1208), 1154, 1129, 1114, (1046), 994, 944, 915, 743, 680, (628)

5.4.3. 2-Methylbenzimidazol (18)



18

wurde von der Firma Fluka bezogen.

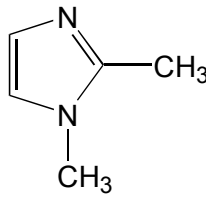
Summenformel: $C_8H_8N_2$, **Formelgewicht**: 132.17 g/mol, **Schmelzpunkt:** 176 °C, Lit. [59]: 176-177 °C

300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 2.49 (s, 3H, CH_3), 7.08-7.13 (q, 2H), 7.43-7.49 (q, 2H)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 14.79 (CH_3), 114.36 (C-5 und C-6), 121.17 (C-4 und C-7), 139.12 (C-4a und C-7a), 151.44 (C-2)

IR: ν [cm^{-1}] = 3432, 3098, 3063, 2995, 2917, 2876, 2849, (2789), (2724), (2680), (2538), 1621, 1592, 1554, 1486, 1450, 1416, 1386, 1361, 1272, 1219, 1044, 1028, 1021,1004, (925), (897), (835), (766), 737, (675), (618), (492), (481), (435)

5.4.4. 1,2-Dimethylimidazol (19)



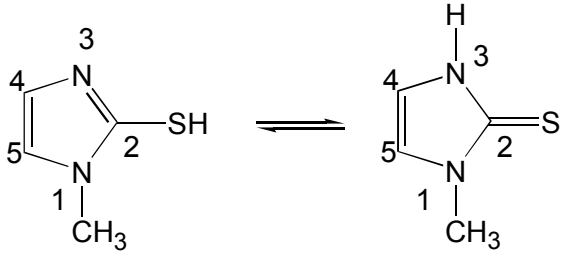
19

wurde von der Firma Aldrich bezogen und vor Gebrauch umkristallisiert.

300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 2.24 (s, 3H, CH_3), 3.51 (s, 3H, CH_3) 6.69 (s, 1H, 5-H), 6.97 (s, 1H, 4-H)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 12.56 (CH_3 an C-2), 32.36 (CH_3 an N-1), 120.83 (C-5), 126.1 (C-4), 144.28 (C-2)

5.4.5. 1-Methyl-2-sulfanylimidazol (20)



20

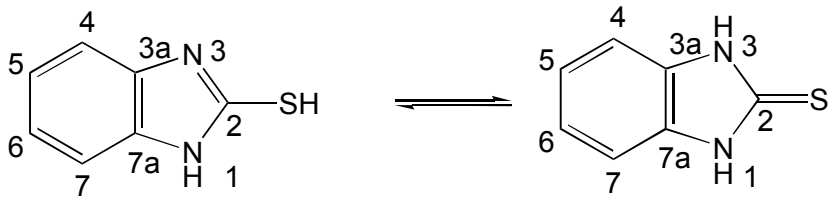
wurde von der Firma Aldrich bezogen.

300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 3.43 (s, CH_3) 6.88 (d, 1H), 7.05 (d,1H), 12.05 (s, 1H, SH)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 33.65 (CH_3), 114.17 (C-5), 119.58 (C-4), 161.33 (C-2)

IR: ν [cm^{-1}] = 3109, (1624), 1569, 1511, 1467, 1398, 1356, 1336, (1274), 1259, 1245, 1215, 1179, 1150, 1086, 1014, 978, 920, 850, 743, 676, 661, 601, 530, 481, 430, 415

5.4.6. 2-Sulfanylbenzimidazol (21)



wurde von der Firma Aldrich, Steinheim, bezogen.

300 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 7.13 - 7.23 (m, 4H), 12.58 (s, 2H, 2x NH)

75 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 109.67 (C-5 und C-6), 122.51 (C-4 und C-7), 132.45 (C-3a und C-7a), 168.36 (C=S)

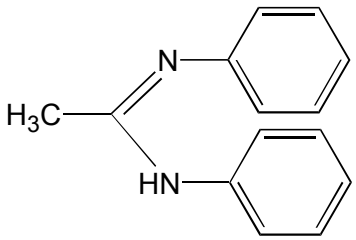
IR: ν [cm^{-1}] = 3161, (2878), (2569), (1920), (1874), 1645, 1511, 1467, 1380, 1356, 1338, (1273), 1259, 1231, 1215, 1179, 1016, 978, 920, (900), 744, 711, 661, (617), 600, 481, 430, 416

5.4.7. Darstellung der *N,N'*-Bisarylacetamidine (22a-g) nach *Taylor* und *Erhardt* [42]

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem 250 ml Zweihalskolben werden 16.22 g (0.1 mol) Triethylorthoacetat, 0.2 mol des entsprechenden Anilinderivats und 0.5 ml Essigsäure vereinigt und bei 140°C für zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Im Anschluss wird im Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Der Destillationsrückstand wird aus Petrolether und Toluol im Verhältnis 1:1 mehrmals umkristallisiert.

5.4.7.1. *N,N'*-Diphenylacetamidin (22a)



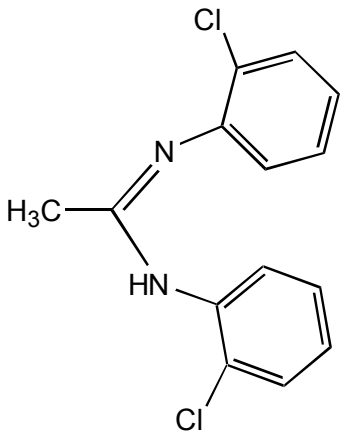
22a

Summenformel: $C_{14}H_{14}N_2$, **Formelgewicht**: 210 g/mol, **Schmelzpunkt** (Toluol/Petrolether)**:** 133-135 °C Lit. [42]: 134-136 °C
Ausbeute: 12 g (57%)

MS (EI, 70 eV, 90°C) : *m/z* (%) = 211 $(M+1)^+$ (4), 210 $(M)^+$ (22), 209 (M^+- H^+, 21), 167(2), 119 (9), 118 (100), 117 (3), 105 (2), 104 (1), 93 (8), 91 (1), 78 (3), 77 (45), 76 (1), 66 (1), 65 (2), 59 (1), 51(11), 50 (2), 44 (3), 42 (1), 40 (2), 39 (2)

IR: ν [cm^{-1}] = 3456, 3211, 3055, 1628, 1585, 1534, 1490, 1443, 1374, 1333, 1286, 1245, 1220, (1169), (1153), 1072, 1031, (899), 797, 764, 748, 700, 692, 603, (561), 516, (444)

5.4.7.2 *N,N'*-Bis(2-chlorphenyl)acetamidin (22b)



22b

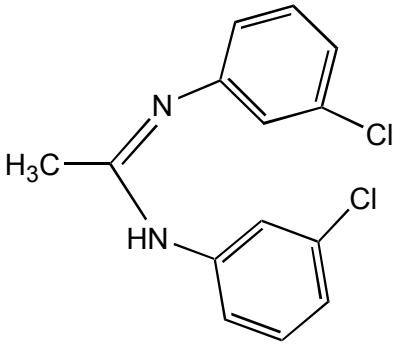
Summenformel: $C_{14}H_{11}N_2Cl_2$, **Formelgewicht**: 279 g/mol, **Schmelzpunkt** (Toluol/Petrolether)**:** 94-95 °C Lit. [42]: 94.5-95.5 °C

Ausbeute: 9.6 g (34%)

MS (EI, 70 eV, 85°C) : *m/z* (%) = 282 $(M+3)^+$(1), 281 $(M+2)^+$ (1), 280 $(M+1)^+$(6), 279 (3), 278 (10), 277 (2), 246 (2), 245 (9), 244 (5), 243 (26), 207 (2), 167 (2), 155 (3), 154 (31), 153 (10), 152 (100), 151 (3), 132 (1), 127 (3), 121 (2), 118 (4), 117 (2), 113 (8), 112 (2), 110 (23), 104 (2), 103 (6), 103 (7), 102 (1), 99 (1), 91 (1), 90 (2), 89 (1), 85 (1), 77 (4), 76 (3, $C_6H_4^+$),75 (15), 74 (1), 63 (2), 51 (3), 50 (2), 44 (1), 42 (2), 40 (2), 39 (2)

IR: ν [cm^{-1}] = 3510, (3180), (3010), (1998), (1910), (1845), 1710, 1633, 1578, 1511, 1488, (1441), 1373,1300,1268, 1208, 1172, 1105, 1080, (1011), (998), 982, 905, 897, 844, 805, 788, 755, 732, 708, 598, 580, 487

5.4.7.3 *N,N'*-Bis(3-chlorphenyl)acetamidin (22c)



22c

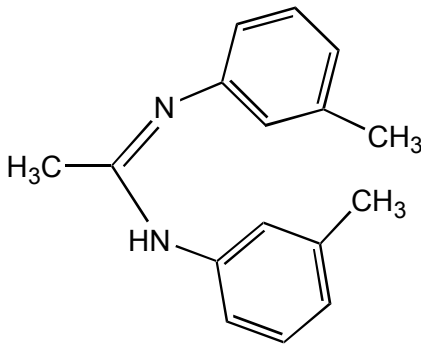
Summenformel: $C_{14}H_{11}N_2Cl_2$, **Formelgewicht**: 279 g/mol,**Schmelzpunkt** (Toluol/ Petrolether)**:** 85-86°C Lit. [118]: 85-86°C

Ausbeute: 10.2 g (37%)

MS (EI, 70 eV, 110°C) : *m/z* (%) = 280 $(M+2)^+$ (3), 280 $(M+1)^+$(11), 278 (7), 277 (16), 277 (6), 155 (3), 154 (33), 153 (9), 152 (100), 132 (3), 127 (6), 113 (10), 112 (2), 111 (30), 103 (6), 103 (5), 76 (6, $C_6H_4^+$), 75 (15), 51 (2), 50 (3), 44 (3), 42 (2), 40 (3)

IR: ν [cm^{-1}] = 3300, 2987, 1634, 1580, 1534, 1472, 1423, 1374, 1327, 1217, 1088, 1074, 871, 827, 777, 721, 683

5.4.7.4 *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)acetamidin (22d)



22d

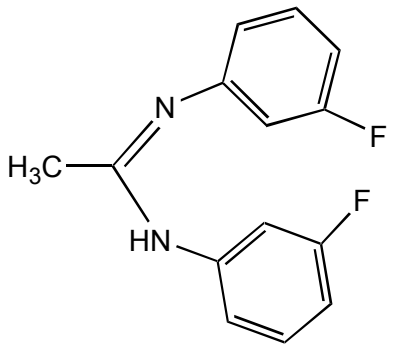
Summenformel: $C_{16}H_{18}N_2$, **Formelgewicht**: 238 g/mol, **Schmelzpunkt** (Toluol/ Petrolether)**:** 102-104 °C Lit.[119]: 104-105°C

Ausbeute: 11.3 g (47%)

MS (EI, 70 eV, 95°C) : *m/z* (%) = 239 $(M+2)^+$ (5), 238 $(M+1)^+$ (25), 237 (18), 133.1 (10), 132 (100), 131 (3), 118 (8), 107 (9), 91 (37), 65 (14), 57 (6), 56 (4), 55 (6), 43 (8), 42 (3), 39 (4)

IR: ν [cm^{-1}] = 3303, 1644, 1609, 1555, 1491, 1377, 1338, 1299, 1246, 1175, 1155, 1085,923, 896, 869, 801, 775, 703, 695, 444

5.4.7.5 *N,N'*-Bis(3-fluorphenyl)acetamidin (22e)



22e

Summenformel:$C_{14}H_{12}N_2F_2$, **Formelgewicht**: 246.25 g/mol,
Schmelzpunkt (Sublimation)**:** 85-86°C, **Ausbeute:** 8.2 g (33%)

MS (EI, 70 eV, 85 °C) : *m/z* (%) = 247 $(M+1)^+$ (3), 246 (M^+) (21), 245 $(M^+-H^+$, 8) 137 (9), 136 (100), 111(5), 96 (3), 95 (37), 75 (11)

500 MHz ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 1.94 (s, 3H, CH_3), 6.61, 6.63, 6.77, 6.8, 7.3, 7.38, 7.91 (8 Aryl-Protonen), 9.25 (s,1H, NH)

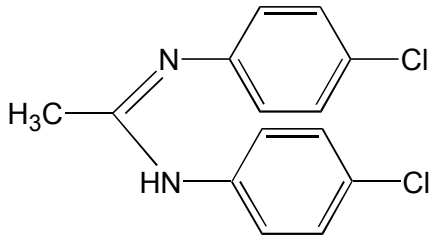
125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 17.9 (CH_3), 30.67 (C-2), 105.78, 107.92, 108.22, 114.64, 117.72, 129.88, 130.13, 130.2 (8-Aromaten-C), 142.7, 152.82, 161.7(C-F), 163.63 (C-F)

IR: ν [cm^{-1}] = 3261, 3125, 3067, 2438, 2334, 1922, 1836, 1728, 1636, 1597, 1540, 1477, 1449, 1376, 1328, 1296, 1278, 1260, 1248, 1172, 1161, 1137, 1081, 1070, 1025, 1004, 990, 968, 960, 893, 880, 866, 782, 766, 698, 682, 626, 600, 520, 490, 460, 451, 427

$C_{14}H_{12}N_2F_2$ (246.25)

Berechnet:	C 68.28	H 4.91	N 11.38
Gefunden:	C 68.03	H 4.88	N 11.39

5.4.7.6. *N,N'*-Bis-(p-chlorphenyl)acetamidin (22f)



22f

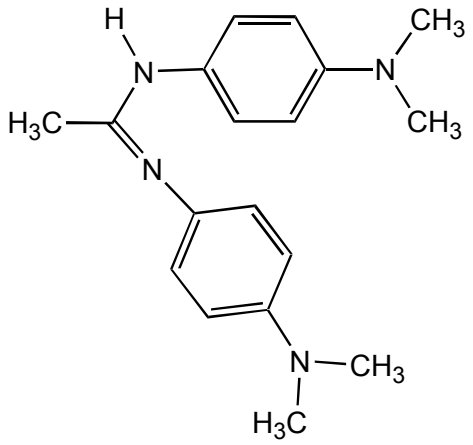
Summenformel: $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$, **Formelgewicht**: 279.17 g/mol, **Schmelzpunkt:** 114-115°C Lit. [42]: 114 °C **Ausbeute:** 7.6 g (27%)

300 MHz ^{1}H-NMR (Aceton-d$_6$): δ [ppm] = 1.92 (s, 3 H), 5.07 (s, 1 H), 7.12 (s, 2 H), 7.22-7.25 (m, 4H)

75 MHz ^{13}C-NMR (Aceton-d$_6$): δ [ppm] = 18.52, 76.61, 77.04, 77.47, 122.19 (4 CH), 127.82, 128.89 (4 CH), 153.12

IR: ν [cm^{-1}] = 3441, 3177, 3089, 3064, 2971, 1909, 1880, 1622, 1583, 1533, 1485, 1430, 1397, 1379, 1331, 1296, 1270, 1248, 1228, 1172, 1090, 1036, 1010, 953, 842, 818, 782, 728, 709, 693, 665, 634, 580, 518, 495, 476, 438

5.4.7.7. *N,N'*-Bis-[(4-(N,N-dimethylphenyl)]acetamidin (22g)



22g

Summenformel: $C_{18}H_{24}N_4$, **Formelgewicht**: 296.43 g/mol, **Schmelzpunkt** (Essigsäure)**:** 158-160°C, **Ausbeute:** 13.2 g (45%)

MS (EI, 70 eV, 155 °C) : *m/z* (%) = 297 $(M+1)^+$(12), 296 $(M)^+$ (62), 162 (11), 161 (97), 137 (10), 136 (100), 135 (11), 121 (5), 120 (13), 105 (8), 104 (6), 79 (6), 77 (10), 42 (16)

300 MHz ^{1}H-NMR (Chloroform): δ [ppm] = 1.96 (s, 3 H), 2.91 (s, 12 H), 6.71-6.68 (d, 4 H), 7.02- 6.99 (d, 4H)

75 MHz ^{13}C-NMR (Chloroform): δ [ppm] = 24.37**,** 40.87, 113.27, 124.87, 148.29, 180.68

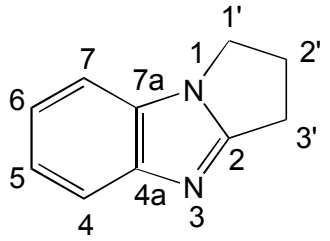
IR: ν [cm^{-1}] = 2898, 1668, 1521, 1405, 1351, 1225, 1128, 1060, 947, 806, 651, 565, 517

$C_{18}H_{18}N_4$ (296.43) * Essigsäure

Berechnet:	C	68.59	H	7.97	N	16.41
Gefunden:	C	68.64	H	8.05	N	16.38

5.4.8. Darstellung von 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]benzimidazol (23) nach *Reppe* [43]

In ein Bombenrohr werden 4.3 g (0.04 mol) o-Phenylendiamin (**35**) und 3.4 g (0.04 mol) γ-Butyrolacton (**37**) eingetragen. Nach Verschließen des Rohres wird die Reaktionsmischung sieben Stunden auf 270°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch mit Chloroform extrahiert, und anschließend das Lösungsmittel wieder abgezogen. Der schwarze teerartige Rückstand wird bei einem Druck von $7 \bullet 10^{-2}$ mbar sublimiert. Dann werden die farblosen Kristalle aus Petrolether/ Cyclohexan umkristallisiert.



23

Summenformel: $C_{10}H_{10}N_2$, Formelgewicht: 158 g/mol, **Schmelzpunkt:** 114-115°C Lit. [43]: 113-115°C **Ausbeute:** 3.4 g (54%)

MS (EI, 70 eV, 70°C) : *m/z* (%) = 159 $(M+1)^+$ (12), 158 $(M)^+$ (100), 157 (M^+ - H^+, 83), 116 (M^+-C_3H_6, 1), 76($C_6H_4^+$)

300 MHz ^{1}H-NMR (Aceton-d_6): δ [ppm] = 2.6 (q, 2 H an C-2), 2.91-2.89 (t, 2 H an C-1), 4.07 (t, 2 H an C-3), 7.12 (m, 2 H an C-6 und C-7), 7.32 (d, 1 H an C-5), 7.54-7.53 (d, 1H anC-8)

75 MHz ^{13}C-NMR (Aceton-d_6): δ [ppm] = 23.88, 26.81, 43.33 (sek. C-Atome), 110.64, 111.76, 119.98, 122.1 (tertiäre C-Atome)

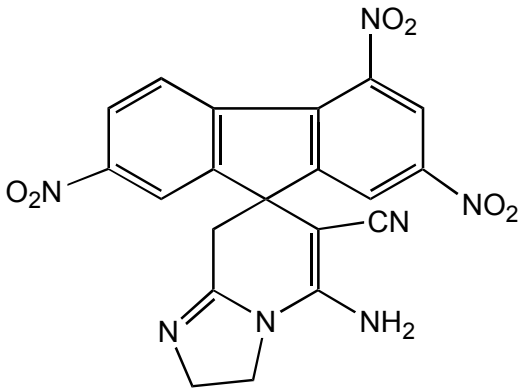
IR: ν [cm^{-1}] = 3386, 1624, 1592, 1499, 1451, 1415, 1377, 1332, 1299, 1276, 1219, 1156, 1057, 1032, 928, 745, 541, 459, 439

5.5 Umsetzung von Imidazolderivaten und Acetamidinen mit (2,4,7-Trinitro-9*H*-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 Elementaranlysen 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 °C, **Ausbeute:** 38.5 mg (17%)

MS (EI 70 eV, 310°C): *m/z* (%) = 448 $(M+1)^+$(20), 447 $(M)^+$ (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}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = AB-System (δ_B 3.01, δ_A 3.09 $|^2J|$ = 15 Hz, CH_2), 3.97 (m, 4H), 6.91 (s, 2H, NH_2), 8.1, 8.2, 8.4, 8.5, 8.8 (m, 5 Aryl-Protonen)

125-MHz ^{13}C-NMR (125 MHz) (DMSO-d_6): δ(ppm) = 12.01, 15.11, 23.63, 24.47, 29.59, 31.02, 31.90, 35.50(CH_2), 46.67 (CH_2), 51.36, 53.02, 54.81 (CH_2), 67.57 (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: ν [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

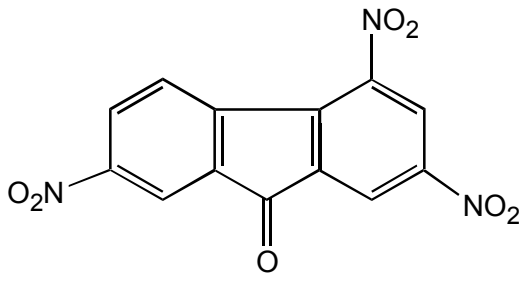
Berechnet:	C	53.77	H	3.48	N	19.95
Gefunden:	C	53.19	H	3.29	N	19.55

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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 8.15(s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.59(d, 2H), 8.97 (s, 1H)

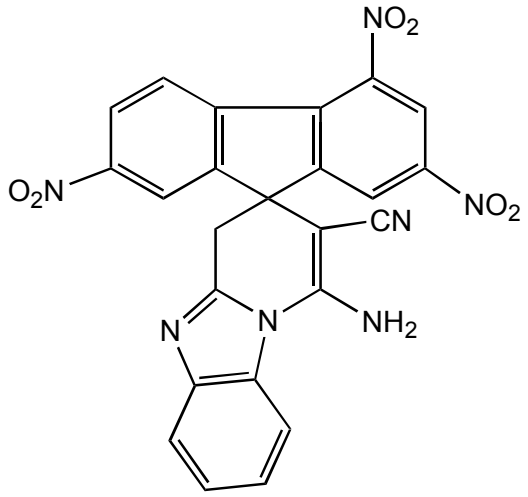
^{13}C-NMR (125 MHz) (DMSO-d_6): δ(ppm) = 118.88 (Ar-CH), 122.08 (Ar-CH), 125.88 (Ar-CH), 127.89 (Ar-CH), 130.70 (Ar-CH), 136.03, 137.72, 138.70, 143.19, 144.69, 148.80, 149.57, 186.24(C=O)

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: $C_{24}H_{13}N_7O_6$, Formelgewicht: 495.38 g/mol, Schmelzpunkt (Ethylacetat)**:** 296-298°C

MS(EI 70 eV ,295°C): *m/z* (%) = 495 (M^+,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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 3.75, δ_A 3.81, $|^2J|$ = 15 Hz, CH_2), 7.66 (NH_2 , 2H) , 7.44, 7.74-7.85, 8.06-8.14, 8.39-8.42, 8.86 (9-Aryl-Protonen)

125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 34.46 (CH_2), 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: ν [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]benz-imidazol (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)

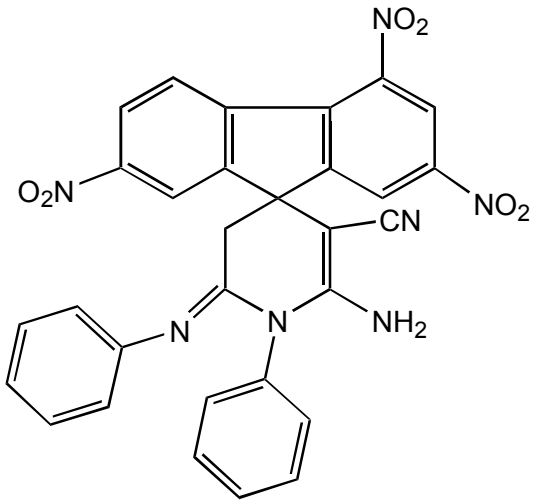
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

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 eingeengt 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: $C_{30}H_{19}N_7O_6$, Formelgewicht: 573 g/mol, **Schmelzpunkt:** 280-282 °C (Toluol/Ethylacetat)

MS(EI, 70 eV, 285 °C) : *m/z* (%) = 574 $(M+1)^+$(4), 573 $(M)^+$(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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 3.13, δ_A 3.26, $|^2J|$ = 14.86 Hz, CH_2), 6.16 (NH_2 , 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 ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 34.48 (CH_2), 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: ν [cm^{-1}] = 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

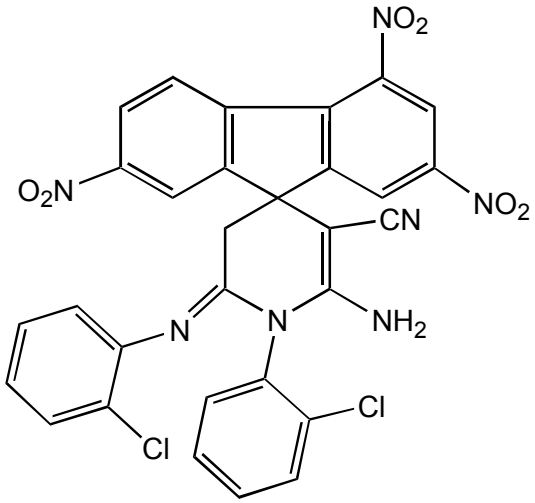
$C_{30}H_{19}N_7O_6$ (573.55)

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 Rf-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: $C_{30}H_{17}N_7Cl_2O_6$ Formelgewicht: 642 g/mol **Schmelzpunkt:** 207-209 °C

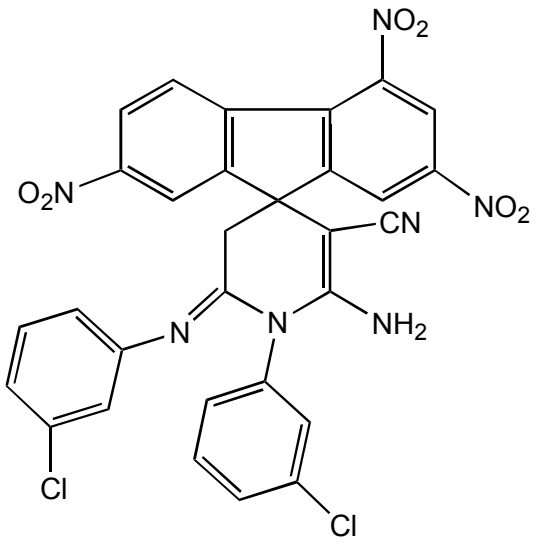
Ausbeute: 4mg (1%)

MS (EI, 70 eV, 335°C) : *m/z* (%) = 644 $(M+2)^+$(2), 643 $(M+1)^+$ (2), 642 $(M)^+$(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 Rf-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: $C_{30}H_{17}N_7Cl_2O_6$, 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}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = AB-System (δ_a 3.1, δ_b 3.25, $|^2J|$ = 14.75 Hz, CH_2), 6.47 (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)

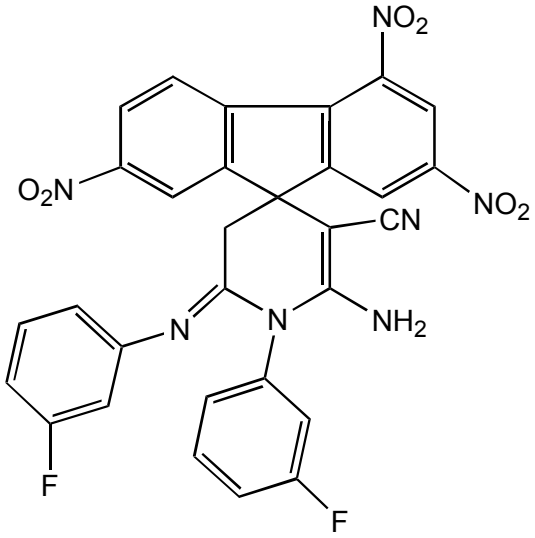
125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 34.72 (CH_2), 48.47(C-9), 55.51(C-2´), 118.88 (Ar-CH), 118.94 (CN), 119.95 (Ar-CH), 120.69 (Ar-CH), 122.87 (Ar-CH), 124.58 (Ar-CH), 126.84 (Ar-CH), 128.53 (Ar-CH), 129.07 (Ar-CH), 129.85 (Ar-CH), 130.69 (Ar-CH), 131.35 (Ar-CH), 133.16, 133.78, 134.52, 138.15, 138.41, 144.83, 147.72, 148.89, 148.98, 153.20, 153.98, 154.83, 156.15

IR: ν [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 orangfarbenen 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 ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = AB-System (δ_B 3.13, δ_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$_6$): δ [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: ν [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)

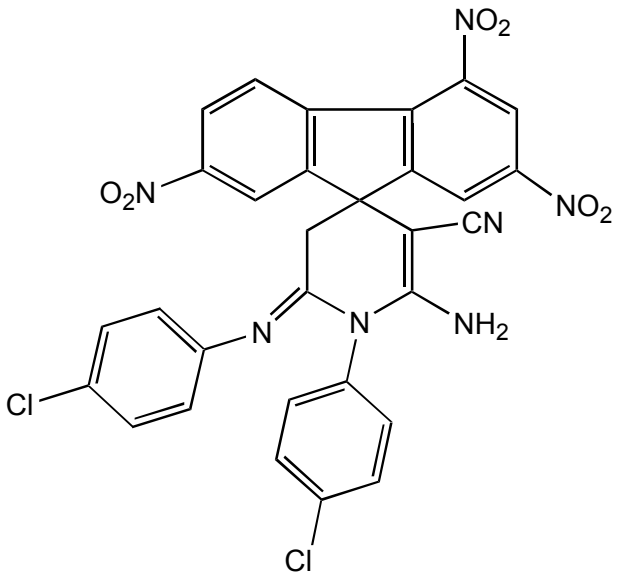
$C_{30}H_{17}N_7F_2O_6$ (609.53) und ein halbes Molekül Ethylacetat

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 *Gomaa* [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 Rf-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: $C_{30}H_{17}N_7O_6Cl_2$, **Formelgewicht**: 643.4 g/mol, **Schmelzpunkt:** 230°C, Literatur [13] : 220-222 °C

Ausbeute: 91mg (28%)

MS (EI, 70 eV, 325 ^{o}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}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = AB-System (δ_B 3.11, δ_A 3.27, $|^2J|$ = 14.86 Hz, CH_2), 6.39 (s, 2H, 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}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [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: ν [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)

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

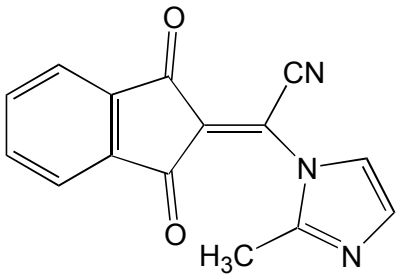
5.6.1. Versuchte Umsetzung von DCID (6) mit 4,5-Dihydro-2-methylimidazol (16)

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 1Stunde 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-indanyliden)]acetonitril (92)



92

Summenformel: $C_{15}H_9N_3O_2$ 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^{+1}-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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 2.26 (s, 3H), 7.15-7.17 (m, 2H), 7.29-7.32 (m, 2H), 7.48 (s, 2H)

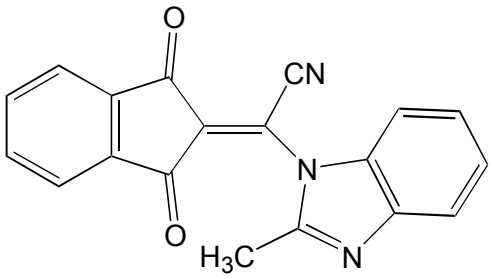
125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 11.51, 13.78, 33.01, 91.33, 114.54 (Arom.-CH), 115.91, 117.42 (Arom.-CH), 119.04 (Arom.-CH), 123.03 (Arom.-CH), 129.67 (Arom-CH), 133.52, 136.09 (Arom.-CH), 139.23, 144.03, 144.46, 185.38

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°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 ^{1}H-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

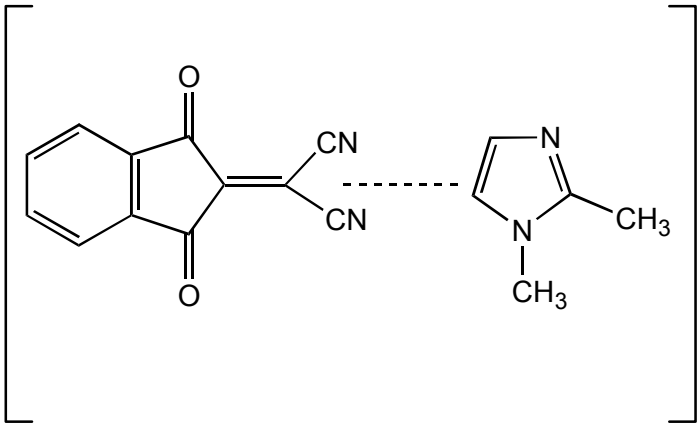
5.6.4. Versuchte Umsetzung von DCID (6) mit 2,3-Dihydro-1*H*-cyclopenta[a]-benzimidazol (23)

0.15 g DCID(**6**) werden in 25 ml Ethylacetat vorgelegt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur 0.3 g 2,3-Dihydro-1*H*-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 eingeengt. Der braune Feststoff wird bei 70 °C und einem Druck von 1.6* 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.



96

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}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}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 eingeengt 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)

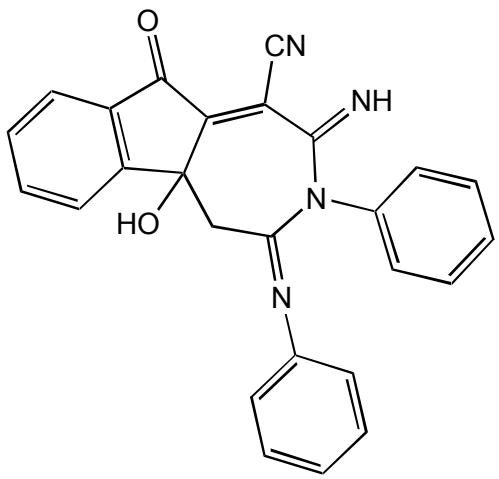
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

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 eingeengt 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-hexahydro-indeno-[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 ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = AB-System (δ_B = 2.65, δ_A = 3.21, $|^2J|$ = 17.25 Hz, d, CH_2) , 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 ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 33.62 (CH_2), 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

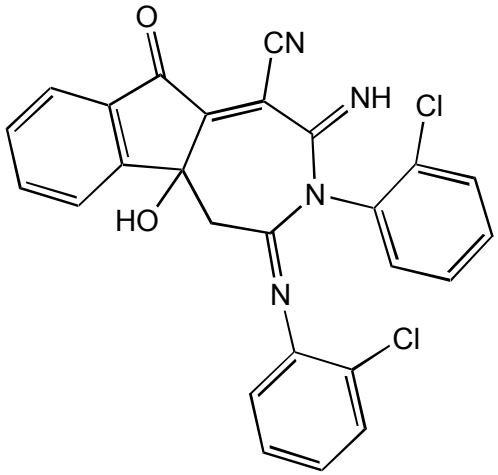
$C_{26}H_{18}N_4O_2$ (418.45)

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

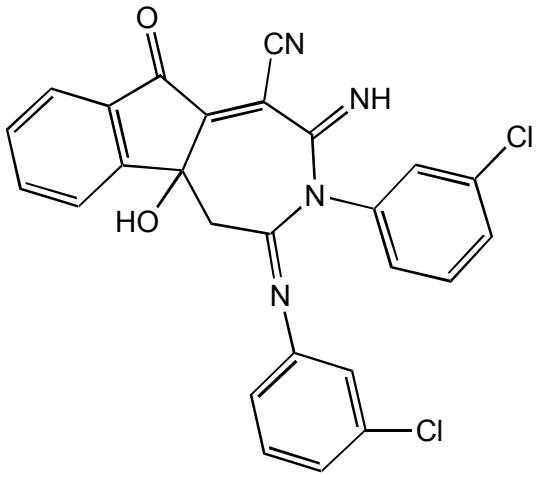
MS (EI, 70 eV, 240 °C) : *m/z* (%) = 488(M+1)$^+$ (3), 486 (6), 471(3), 470(9), 469 (4), 468 (14), 451 (7), 448 (3), 447 (10), 446 (14), 445 (49), 444 (29), 443 (70), 442 (14), 423 (5), 411 (6), 410 (21), 409 (20), 408 (58), 407 (17), 406 (30), 405 (13), 404 (44), 373 (16), 271 (15), 266 (15), 243 (23), 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 eingeengt. 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)



101c

Summenformel: $C_{26}H_{16}N_4Cl_2O_2$ **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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B = 2.68, δ_A = 3.25, $|^2J|$ = 17.2 Hz, d, CH_2) , 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 ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 33.67 (CH_2), 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)

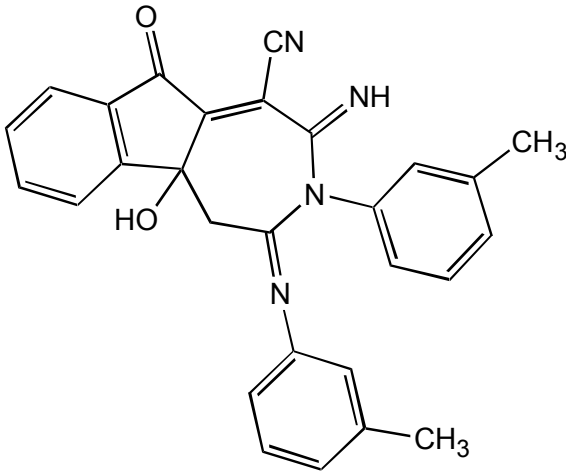
$C_{26}H_{16}N_4O_2Cl_2$ (487.32)*C_2H_4O (44.04)

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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.65, δ_A 3.21 $|^2J|$ = 17.25 Hz, d, CH_2), 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 (2xCH_3), 33.6 (CH_2), 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)

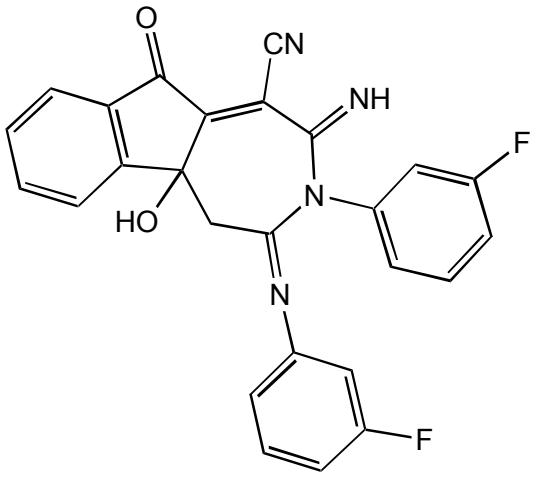
IR (ν [cm^{-1}]): 3364, 3055, 2925, 2335, 2188, 1724, 1653, 1599, 1584, 1489, 1463, 1426, 1371, 1335, 1295, 1278, 1240, 1183, 1161, 1139, 1093, 1044, 1021, 1000, 948, 906, 808, 783, 753, 734, 694, 670, 657, 622, 557, 538, 513, 444

$C_{28}H_{22}N_4O_2$ (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)



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 ^{1}H-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

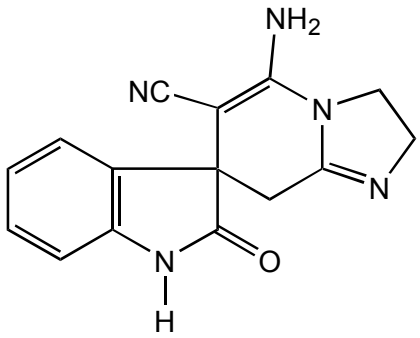
Berechnet:	C	67.47	H	4.07	N	11.24
Gefunden:	C	67.49	H	4.04	N	11.34

5.7 Reaktionen cyclischer Amidine und *N,N'*-Bisarylacetamidine 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 $(M+1)^+$ (16), 279 $(M)^+$(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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ[ppm] = AB-System (δ_a = 2.6, δ_b = 2.71,| ^{2}J| = 15Hz) 3.83 (s, 4H, 2∗CH_2), 6.55 (s, 2H, NH_2), 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)

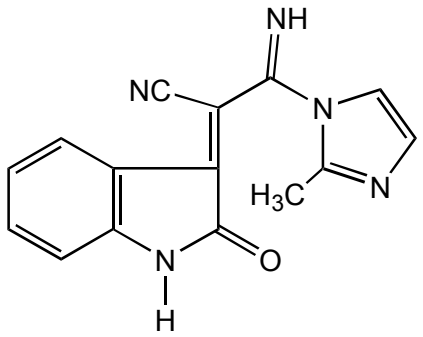
125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 32.95 (CH_2), 45.11 (CH_2), 46.81, 52.96, 53.23 (CH_2), 109.64 (CH), 120.49, 121.97 (CH), 123.85 (CH), 128.51 (CH), 132..47,141.3, 154.93, 155.10, 179.01

IR: ν [cm^{-1}] = 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_f-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-1*H*-indol-3-yliden]propan-nitril (109)



109

Summenformel: $C_{15}H_{11}N_5O$, **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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ[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 ^{13}C-NMR(DMSO-d_6): δ[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: ν [cm^{-1}] = 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 = $C_{15}H_{11}N_5O$

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 eingesetztes 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)

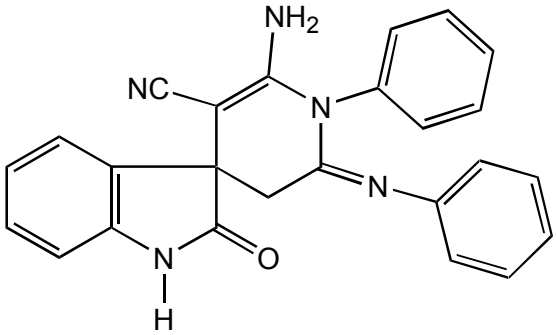
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

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 eingeengt 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 $(M+1)^+$ (28), 405 $(M)^+$ (100), 404 (M^+ -H^+ 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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.66, δ_A 2.87 $|^2J|$ = 15 Hz, CH_2), 5.75 (s, 2H, NH_2), 7.05-7.54 (m, 14 Aryl-Protonen), 10.48 (s, 1H, NH)

125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = 33.25 (CH_2), 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:ν [cm^{-1}] = 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,

$C_{25}H_{19}N_5O$ (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

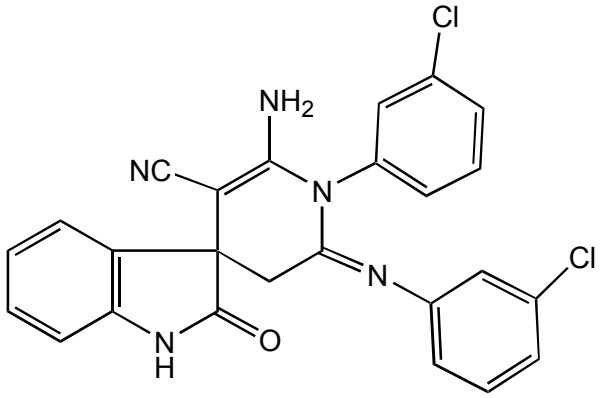
5.7.7.2 Umsetzung von DMIO (7) mit *N,N'*-Bis(2-Chlorphenyl)acetamidin (22b)

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: $C_{25}H_{17}N_5OCl_2$, **Formelgewicht**: 474.32 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat)**:** 272-275°C

MS (EI, 70 eV, 285°C) : *m/z* (%) = 475 $(M+1)^+$ (1), 474 $(M)^+$ (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 ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.68, δ_A 2.92 $|^2J|$ = 14.95 Hz, CH_2), 6.08 (s, 2H, NH_2), 6.56-7.58 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.58 (s, 1H, NH)

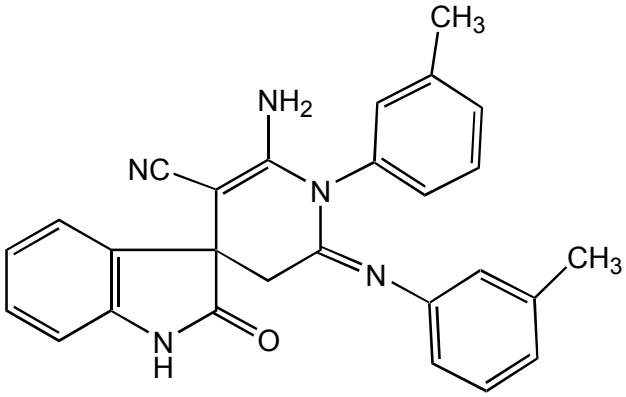
125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 33.49 (CH_2), 45.65, 57.00, 109.93 (CH), 110.14, 112.20 (CH), 119.21 (CH), 120.18 (CH), 122.22 (CH), 122.76 (CH), 124.69 (CH), 128.65 (CH), 129.76 (CH), 130.55 (CH), 130.97 (CH), 133.18, 133.35, 138.37 (CH), 141.19, 149.77, 153.86, 155.98, 178.62 (C=O)

IR: ν [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: $C_{27}H_{23}N_5O$, **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}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 2.13 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), AB-System (δ_B 2.67, δ_A 2.86 $|^2J|$ =14.95 Hz, CH_2), 5.72 (s, 2H, NH_2), 6.24-7.43 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.54 (s, 1H, NH)

125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 20.87 und 20.93 (je CH_3), 33.37 (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: ν [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)

$C_{27}H_{23}N_5O$ (433.49)

Berechnet:	C	74.80	H	5.34	N	16.10
Gefunden:	C	74.68	H	5.30	N	15.96

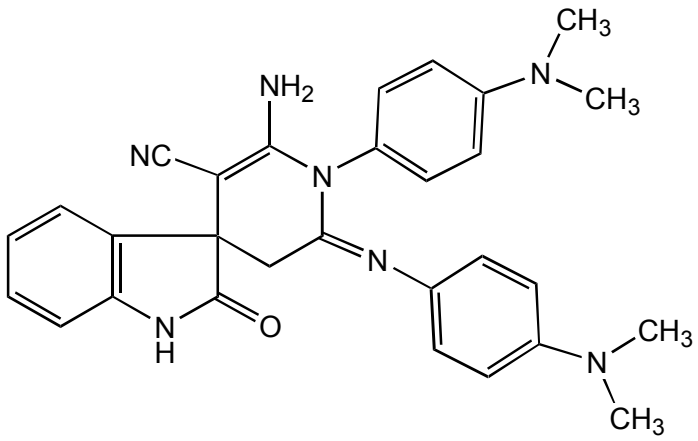
5.7.7.5 Versuchte Umsetzung von DMIO (7) mit *N,N'*-Bis(3-Fluorphenyl)-acetamidin (22e)

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-1*H*-indol)-3,4'-(1',2',3',4'-tetrahydropyridin)]-5'-carbonitril (118g)



118g

Summenformel: $C_{29}H_{29}N_7O$, **Formelgewicht**: 491 g/mol, **Schmelzpunkt** (Ethylacetat)**:** >325 °C

MS (EI, 70 eV, 305°C) : *m/z* (%) = 492 $(M+1)^+$ (8), 491 $(M)^+$ (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}H-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = AB-System (δ_B 2.73, δ_A 2.83 $|^2J|$ = 14.81 Hz, CH_2), 2.73 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.96 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.57 (s, 2H, NH_2), 6.32-7.3 (m, 12 Aryl-Protonen), 10.51 (s, 1H, NH)

125 MHz ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$): δ [ppm] = 30.58 ($N-(CH_3)_2$, 33.01 (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: ν [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

6.Literatur

[1] Z. Rappoport, *J .Chem. Soc.* **1963**,4498

[2] H. Sterk, H. Junek, *Monatsh. Chem.*, **1970**, *101*, 1145-1148

[3] H. Junek, H. Fischer-Collbrie, H. Aigner, *Monatsh. Chem.*,**1972**, *103*, 639

[4] Z. Rappoport, D. Ladkani*, J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1973**, 1045

[5] C. Blackburn, J. Griffiths, *J. Chem. Research (Synop.),* **1982**, 320

[6] P. G. Farrell, J. Newton, *J. Chem. Soc.*, **1970**, 1630

[7] N. S. Isaacs, *J. Chem .Soc.*, **1966**, 1053

[8] P. Pfeiffer, R. Wizinger, *Liebigs Ann. Chem.*,**1928**, *132*, 461

[9] G. Briegleb, *Elektron-Donator-Acceptor-Komplexverbindungen*, Springer Verlag, Berlin **1961**

[10] N. S. Isaacs, *Reactive Intermediates in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, London **1974**, S.526

[11] D. Döpp, M.A.-M. Gomaa, G. Henkel, A.M. Nour el-Din, *J. Heterocycl. Chem.*, **1995**, *32*, 603

[12] D. Döpp, M.A.-M. Gomaa, G. Henkel, A.M. Nour el-Din, *J. Chem Soc. Perkin Trans 2*, **1996**, 573

[13] D .Döpp, M.A.-M. Gomaa, J. Heterocycl. Chem., **1998**, *35*, 339

[14] G. Gutmann, *Dtsch. med. Wochenschr.*, **1897**, *11*, 165

[15] A. Kossel, H.D. Dakin, Z. physiol. Chem., **1904**, *42*, 181

[16] C.H. Fiske, Y. Subbarou, *Science*, **1927**, *65*, 401

[17] O. Meyerhof, K. Lohmann , *Biochem. Z.*, **1928**, *196*, 22

[18] O. Meyerhof, K. Lohmann , *Biochem.Z.*, **1928**, *196*, 49

[19] K. Schern, R. Artagavewita-Allende, *Z. Imminitätsforsch. Exp. Therap.*, **1936**, *89*, 21

[20] J.L. Mc Letchie, *Ann.trop.Med. Parasitol.*, **1940**, *34*, 73

[21] A. Kreutzberger, *Fort.Arzneimittelforsch.*, **1975**, *25*, S. 356ff

[22] K. Ebel, H. Köhler, A.O. Gramer, *Ullmanns Encyclopedia of Industr. Chem.*, VCH Weinheim **1989**, *Vol.13*, S. 661,

[23] H. Debus, *Liebigs Ann. Chem.*, **1858**, *107*, 199

[24] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Überarb. Aufl.,Thieme Verlag **1987**, S.184

[25] J. B. Torrance, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1985**, *55*, 126

[26] B. C. Mc Kusick, , R.E. Heckert, T. L. Carvins, D.D. Coffman, H.F. Mower *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 2806

[27] T. K. Mukherjee, L.A. Levasseur, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 644

[28] M. Orchin, L. Reggel, E.O. Woolfolk, *J. Org. Chem.*, **1947**, *69*, 1225

[29] S. Chatterjee, *Science*, **1967**, *157*, 314

[30] H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, *40*, 4309

[31] J.Backes, B.Heinz, W.G.Ried, „Benzimidazole“ in Houben-Weyl *Hetarene III Band E 8c* S.216ff Hrsg.: Ernst Schaumann, Thieme Verlag,Stuttgart **1994**

[32] A.J. Hill, S.R. Aspinall, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 822

[33] R. Weidenhagen, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, **1935**, *68*, 1953

[34] C. Crank, J. Heterocycl. Chem., **1989**, *26*, 541

[35] R.N. Butler, K.J. Fitzgerald, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*,**1989**, 155-157

[36] W. Tian, S. Grivas, *Synthesis*, **1992**, 1283

[37] J. A. Allan, B. D. Deacon, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, **1963**, 569

[38] V. P. Dukowskoi et al.,Khim. Geterotsikl. Soedin, **1969**, *4*, 758; *Chem.Abstr.*., **1970**, *72*, 66864

[39] *„The chemistry of carbocyclic Acids and Esters“*, Ed. S.Patai, Interscience publ. London **1969**

[40] F. Möller „Amine durch Umlagerungsreaktionen“ in *Houben-Weyl Bd. XI/1 940ff* Hrsg.: E. Müller, Thieme Verlag, **1957**

[41] „*The chemistry of carbon-nitrogen double bond*“, Ed. S.patai, Intescience publ. London **1970**

[42] E.C. Taylor, W. A. Erhardt, *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 1108

[43] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.*, **1955**, *596*, 209

[44] A. Schönberg, E. Singer, *Chem. Ber.*, **1970**, *103*, 3871

[45] A.J. Fatiadi, *Synthesis*, **1978**, 165

[46] H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, *Angew. Chem.*, **1974**, *86*, 380

[47] A. Rieche, P. Dietrich, *Chem. Ber.*, **1963**, *96*, 1044

[48] H. Aigner, H. Junek, H. Sterk, *Monatsh. Chem.*, **1970**, *101*, 1145

[49] C.G. Richards, D.E. Thurston, *Tetrahedron*, **1983**, *39*, 1817

[50] M.R.Mahran et al., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1989**, *45*, 47

[51] R.Jain et al., *Ind. J.Chem.*, **1994**, *33b*, 747

[52] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 3978

[53] W. Kaim, *Chem. Unserer Zeit*, **1987**, *21*, 50

[54] F. Kober, *„Grundlagen d. Komplexchemie“* ,1Aufl., Salle Sauerländer, Frankfurt a.M., **1979**, S.230

[55] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *79*, 811

[56] H.S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata in *„Nonlinear Optics of organic molecules and Polymers“* Chapter 4, CRC Press **1997**

[57] Davydov et al., *„Connection between CT and SHG“*, *JEPT Lett.*, **1970**, *12*, 16

[58] J. Wolff, R. Wortmann, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1999**, *32*, 122ff

[59] *Handbook of Chemistry and Physics*, 1st Student Edition, **1987**, CRC Press Boca Raton, Florida

[60] H. Biltz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1905**, *339*, 243

[61] H. Biltz, *Liebigs Ann. Chem.*, **1909**, *368*, 173

[62] B.B. Corson, E. Freeborn, *Org. Synth. Coll. Vol II*, **1943**, 231

[63] A.R. Butler, I. Hussain, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **1981**, 310

[64] A. Busse, H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1898**, *31*, 1217

[65] J. Kiter, G. Assef, G. Mille, J. Metzger, *Can. J. Chem.*, **1979**, *57*, 813

[66] Böhme, *Synthesis*, **1989**, 109

[67] N. Sawa, T. Seeld, *Chem.Abstr.*, **1983**, *98*, 126093

[68] R. Gomper, E. Hoyer, U. Herlinger, *Chem. Ber.*, **1959**, *92*, 550

[69] E.P. Papadopoulos, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 3925

[70] V.K. Bhagwat, F.L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, **1925**, *127*, 1832

[71] L.A.M. Bastiaansen, A.A. Macco, E.F. Godefroi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,**1974**, 36

[72] A.A. Macco, E.F. Godefroi, J.J.M. Drouen, *J. Org. Chem.*, **1975**, *40*, 252

[73] E.F. Godefroi, J.H. Geenen, *J. Med. Chem.*, **1975**, *18*, 530

[74] P. Cozzi, A. Pilan, *J. Heterocycl. Chem.*, **1986**, *23*, 1693

[75] S. Fujii, Y. Maki, H. Kimoto, L.A. Cohen, *J. Fluorine Chem.*, **1987**, *35*, 581

[76] U.S. Carponi et al., *Farmaco Ed. Sci.*, **1986**, *41*, 23

[77] T. Matsura, A. Bamba, K. Ogura, *Tetrahedron*, **1971**, *27*, 1211

[78] W. Bauer, K. Kühlein, „Thiocarbonsäureamide“ in *Houben-Weyl Bd E5/2* S. 1246 Hrsg.: J.Falbe, Thieme Verlag, **1985**

[79] J. Backes, B. Heinz, W.G. Ried, „Benzimidazole“ in *Houben-Weyl Hetarene III Band E 8c* S.216 Hrsg.: Ernst Schaumann, Thieme Verlag **1994**

[80] B. Velino et al., *J. Mol. Spect.*, **1992**, *152*, 434

[81] J. de Mendoza, C. Millan, P. Rull, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, **1981**, 403

[82] E. Toja, A.Trani, *Org. Prep. Proc. Int.*, **1988**, *20*, 1253

[83] L.B. Townsend, D.S. Wise, *„The synthesis and chemistry of certain anthelmintic Benzimidazoles“*, *Parasitol. Today*, **1990**, *6*, 107

[84] D. M. Smith in Preston „ *Benzimidazoles and Conqeneric Tricyclic Compounds,* Part1, S. 360, Interscience New York **1981**

[85] G.R. Form, E.S. Raper, T.C. Downie, *Acta Crystallogr.*, **1976**, *B 32*, 345

[86] B. Saville, *Angew. Chem.*, **1967**, *79*, 966

[87] C.A. Johnson et al., *Med. Chem. Res.*, **1992**, *2*, 247

[88] H. K. Pujari, K.K. Jain, *Indian J Chem.*, **1981**, *20 B*, 294

[89] O.P. Suri et al., *J. Heterocycl. Chem.*, **1983**, *20*, 813

[90] L. V. Andriyankova, T.N. Komarova, A.S. Nakhmanovich, N. D. Abramova, *Zh. Org. Khim*., **1985**, *21*, 2610 ; engl.: 2388

[91] G. G. Skortsova, N. D. Abramova, A. G. Malkina, Y. M. Skortsov, B. Trzktsinskaya, *Khim. Geterotsikl. Soedin*, **1982**, 963; engl.: 736

[92] D. B. Saxena, R. K. Khajuria, O.P. Suri, *J. Heterocycl. Chem.*, **1982**, *19*, 681

[93] J. Backes, B. Heinz, W.G. Ried, „Benzimidazole“ in *Houben-Weyl Hetarene III Band E 8c* S.331 Hrsg.: Ernst Schaumann, Thieme Verlag **1994**

[94] F. Esser, K.-H. Pook, *Synthesis*, **1992**, 596

[95] M. Matsui, K. Fukuyasu, K. Shibata, H. Muramatsu, *J. chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1993**, 1107

[96] H. Hoegel, G. Barchietto, D. Tar, *Photochem. Photobiol.*, **1972**, *16*, 335

[97] N. G. Kuvshinsky, N. G. Nakhodkin, N.A. Davidenko, *Ukr. Fiz. Zh.,* **1989**, *34*, 1100 *Phys.Abstr.*, **1989**, *92*, 142486

[98] N.M. Semenenko et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **1985**, *55*, 324, *Chem. Abstr.*, **1985**, *103*, 53782h

[99] L.A. Chetkina et al., *Kristalografiya*, **1985**, *30*, 910, *Chem. Abstr.*, **1985**, *103*, 204122w

[100] O.V. Semidetko et al., *Zh. Obshch. Khim.*, **1987**, *57*, 415 *Chem. Abstr.*, **1988**, *108*, 204311

[101] O.V. Chelyshesa et al., *Kristalografiya*, **1989**, *34*, 1020 *Chem. Abstr.*, **1989**, *111*, 164649

[102] I.F. Perepichka et al., *J.org. Chem.*, **2000**, *65*, 3053

[103] A.J. Fatiadi, *Synthesis*, **1978**, 241ff

[104] J.P. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948

[105] L.B. Coleman et al., *Solid State Commun.*, **1973**, *12*, 1125

[106] H. Meier, *Organic Semiconductors*, Verlag Chemie, Weinheim **1974**, S.190 ff.

[107] A.A. Hassan, D. Döpp, G. Henkel, *J. Heterocycl. Chem.*, **1998**, *35*, 121

[108] H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, *Monatsh. Chem.*, **1972**, *103*, 648

[109] H. Junek, H. Aigner, H. Fischer-Colbrie, *Monatsh. Chem.*, **1975**, *106*, 743

[110] H. Junek, H. Sterk, H. Fischer-Colbrie, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 2276

[111] H. Sterk, H. Junek, *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 5361

[112] H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, *Tetrahedron Lett.*,**1973**, *32*, 2993

[113] R. Grigg, F. Mougkolaussavartana, *J.Chem. Soc. Perkin Trans I*, **1988**, 541

[114] Autorenkoll.: *Organikum*, 18.Aufl. VEB Deutscher Verlag d. Wissensch., Berlin, **1990**

[115] A.A. Hassan et al., *Monatsh. Chem.*, **1995**, *126*, 653

[116] K.C.Joshi et al., *Heterocycles*, **1985**, *23*, 957

[117] T.Dockner, F.Anton, H.Krug, *Patent BASF AG,* DE 2728976; *Chem.Abstr.,***1979**, *90*,121603

[118] A.Keefe, *J.Org.Chem.*, **1962**, *27*, 493

[119] Koschkin, *Zh.Obschch.Khim.*, **1958**, *28*, 695

[120] T.Dockner, F.Anton, H.Krug, *Patent BASF AG,* DE 2728976; *Chem.Abstr.***1979**, *90*,121603

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

TCNE (1)	Tetracyanoethylen
DTF (5)	(2,4,7-Trinitro-9*H*-fluoren-9-yliden)propandinitril
DCID (6)	2-(1,3-Dioxo-2,3-dihydro-1*H*-inden-2-yliden)propandinitril
DMIO (7)	2-(2-Oxo-2,3-dihydro-1*H*-indol-3-yliden)propandinitril
PEPC	Poly-N-(2,3-epoxypropyl)carbazol
ICT	intramolekularer Charge-Transfer
TCNQ	Tetracyanochinodimethan
CT	Charge-Transfer
NLO	Nicht lineare Optik
SHG	Second harmonic generation
TNF	Trinitrofluorenon
TMS	Tetramethylsilan
DMF	Dimethylformamid
PSC	Präparative Schichtchromatographie

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung	**Seite/ Abbildung-Nr.**
Typisches Protonen-NMR der Verbindung **85**	44/ 3.1
Typisches Protonen-NMR der Verbindung **101**	55/ 3.2
Typisches Protonen-NMR der Verbindung **118**	65/ 3.3