

Zur Aminolyse von Bis-Imidoylchloriden der Oxalsäure. I. Umsetzung mit aromatischen und aliphatischen Aminen

Dirk Lindauer und Rainer Beckert

Jena, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Manfred Döring und Peer Fehling

Jena, Institut für Anorganische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Helmar Görls

Jena, Max-Planck-Arbeitsgruppe für CO₂-Chemie, Friedrich-Schiller-Universität

Eingegangen am 26. April bzw. 22. Juli 1994

On the Aminolysis of Bis-Imidoylchlorides of Oxalic Acid. Part I. Reaction with Aromatic and Aliphatic Amines

Abstract. The reaction between bis-imidoylchlorides **2** derived from oxalic acid and several aromatic and aliphatic amines was investigated. While primary aromatic amines need a thermal activation by refluxing, primary aliphatic amines give mainly at room temperature the amidines **3** in moderately up to good yields.

Proceeding from enantiomeric pure amines e.g. (R)- or (S)-1-phenethylamine the new homochiral oxalic amidines **3y**

and **3z** with C₂-symmetry were obtained. Several secondary amines react with the bis-imidoylchloride **2a** to give via intramolecular cycloacylation derivatives of isatine. The new synthesized amidines **3** perform systems with a strong molecular dynamic like prototropic and E/Z-interconversion. All new compounds described were characterized by elemental analysis and spectroscopic methods.

Amidine als Stickstoff-analoge Carbonsäurederivate finden in der Synthesechemie breite Verwendung als reaktive, nucleophile Synthesebausteine [1,2]. Stellvertretend für vielfältige Applikationen seien hier deren Anwendung als starke organische Basen wie DBN, DBU bzw. Vinamidine [3] sowie als Tranquilizer auf dem Wirkstoffsektor, wie z. B. Chlordiazepoxid aufgeführt. Als einfachsten bifunktionellen Vertretern gilt schon seit geraumer Zeit den Oxalamidinen unser besonderes Interesse. So konnten diese binucleophilen Spezies als Edukte für zahlreiche Heterocyklen Verwendung finden [4–6], spezielle Vertreter zeigten des weiteren eine unerwartet hohe Aktivität gegen atypische Stämme von Mycobakterien [7]. Besonders interessant erwies sich deren Fähigkeit, im Sinne von 1,4-Diazadienen mit Metallen stabile Komplexe zu bilden [8]. Da derartige Komplexverbindungen, z. B. mit chiralen Liganden ausgestattet, großes Interesse in der Katalyse beanspruchen (vgl. [9]), lag es nahe, entsprechend substituierte Amidine der Oxalsäure in diese Betrachtungen einzubeziehen. Für die zur Zeit bekannten, relativ wenigen Vertreter der Oxalamidine werden im wesentlichen zwei Synthesen praktiziert:

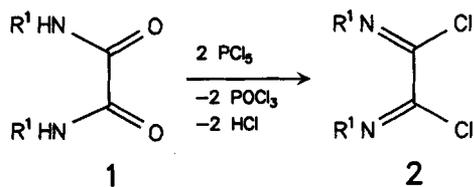
1. Aminolysereaktionen von Oxalsäure-bis-Imidoylchloriden [10]
 2. Addition von Aminen an Dicyan [11,12].
- Einige andere, in der Literatur beschriebene Reaktionen benötigen schwieriger zugängliche Edukte oder sind nur für einzelne, spezielle Vertreter anwendbar [13–15].

Für uns war es deshalb von Interesse, die Aminolyse der leicht zugänglichen Bis-Imidoylchloride der Oxalsäure mit unterschiedlichen aliphatischen und aromatischen Aminen zu untersuchen.

Synthese der Imidoylchloride des Typs 2

Das schon von BAUER beschriebene [10] Imidoylchlorid **2a** stellt eine gemäß Formelbild 1 leicht zugängliche und stabile Verbindung dar. Man erhält es durch Reaktion des Oxalsäurediamids **1a** mit 2 Äquivalenten PCl₅ in Rohausbeuten über 85 %. Diese, durch Umkristallisation aus n-Heptan leicht zu reinigende Substanz kann problemlos im 500g-Maßstab synthetisiert werden und ist unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt lager-

bar. Da die para-ständige Methylgruppe in der Kernresonanz eine gute Sondenfunktion ausübt, wurde dieses Imidoylchlorid für die meisten Aminolysereaktionen als Modellsubstanz benutzt.



1,2	R ¹
a	4-Tolyl
b	2,6-Diisopropylphenyl
c	2,4,6-Trimethylphenyl
d	4-Nitrophenyl
e	(R) -1- Phenethyl
f	(S) -1- Phenethyl
g	4-Toluolsulfonyl
h	3-Methoxyphenyl

2b und **2c** sind ebenfalls aus den entsprechenden Amidien mittels PCl_5 in Toluol zugänglich. Durch die sterische Hinderung, hervorgerufen durch die 2,6-Substituenten sind allerdings wesentlich längere Reaktionszeiten notwendig. Das Imidoylchlorid **2c** erhält man nach Umkristallisation in Form langer, leuchtend gelber Nadeln, die auch beim Kochen mit Wasser erst nach einiger Zeit zum Ausgangs-Amid **1c** hydrolysiert werden.

Die NMR-Spektren weisen **2a–c** als symmetrische Verbindungen aus. So zeigt **2c** im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur 7 Signale – eine Interkonversion der E/Z-Isomeren konnte zumindest bis -20°C nicht nachgewiesen werden. Um den Einfluß sterisch noch anspruchsvollerer Substituenten auf die Chlorierung sowie Molekülsymmetrie zu untersuchen, wurde N,N'-Bis-[2,6-Diisopropylphenyl]oxamid **1b** zu **2b** umgesetzt. Neben braunen, teerartigen Nebenprodukten entstand dieses Bis-Imidoylchlorid als gelbe, ölige Substanz, die mittels Säulen-Flash-Chromatographie gereinigt wurde. Aus der nach ca. 14 Tagen vollständig durchkristallisierten Substanz konnten größere Einkristalle isoliert werden. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Verbindung kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_1$. Des weiteren findet man die erwartete s-trans-Anordnung des 1,3-Diheterodienfragments.

Das Bis-Imidoylchlorid **2d** wurde schon früher als Reaktionsprodukt der Umsetzung des entsprechenden Oxamids mit PCl_5 ohne Lösungsmittel beschrieben [16]. Ein Nachvollziehen dieser Reaktion lieferte kein reines Produkt, sondern nur braune, leicht verharzende Substanzen. Aus diesem Grunde wurde ein Äquivalent **1d** mit 2 Äquivalenten PCl_5 in POCl_3 als Lösungsmittel

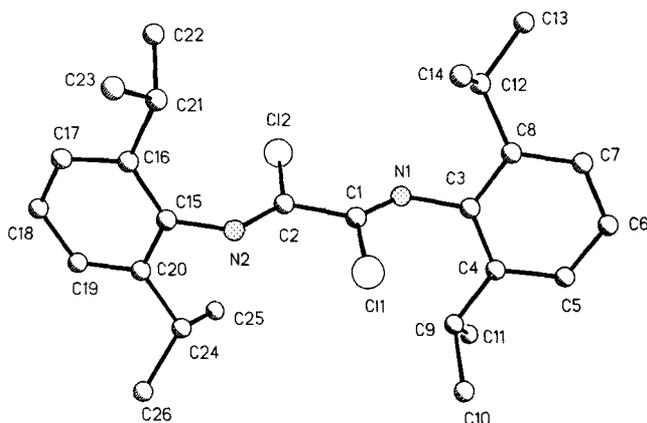


Abb. 1 Molekülstruktur des Bis-Imidoylchlorids **2b**

mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dabei ging das gelbe Oxamid vorübergehend in Lösung, und nach einiger Zeit fielen große, nur noch schwach gelb gefärbte Kristalle des Bis-Imidoylchlorids **2d** aus. Elementaranalyse sowie Massenspektren sicherten die Struktur dieser Substanz. Wegen deren schweren Löslichkeit und der leichten Hydrolyse wurde auf die Aufnahme der NMR-Spektren verzichtet. Aliphatische Bis-Imidoylchloride der Oxalsäure wurden bislang nur anhand weniger Beispiele [17,18] beschrieben. Eine Reindarstellung dieser Substanzen gestaltet sich relativ problematisch, da bei thermischer Belastung leicht Bildung von Chlorimidazolonen erfolgt [19]. Dessen ungeachtet sollten aber gerade derartige Vertreter z. B. mit chiralen Zentren ausgestattet, sehr interessante biektrophile Synthesebausteine darstellen. Ausgehend von enantiomerenreinem (R)- bzw. (S)-1-Phenylethylamin wurden über die entsprechenden Oxamide die chiralen Bis-Imidoylchloride **2e** und **2f** dargestellt. Dabei ist darauf zu achten, daß längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen vermieden werden. Als optimale Variante erwies sich die Chlorierung mit einem geringen Unterschub PCl_5 in p-Xylol bei max. 60°C und kontinuierlicher Entfernung von HCl und POCl_3 im Vakuum. Das nur partiell kristallisierende, als blaßgelbes Öl anfallende Imidoylchlorid **2e** konnte so in 87 %iger Reinheit (^1H -NMR) isoliert und weiter umgesetzt werden.

Als N-Sulfonyl- und damit stark acceptorsubstituiertes Bisimidoylchlorid wurde des weiteren **2g** ausgehend vom Sulfonamiderivat **1g** dargestellt. Dieser in Form weißer Kristalle anfallende Verbindungstyp wurde ohne p-Methylgruppen schon früher [20] beschrieben und dürfte durch die Acceptorgruppe direkt am Imidoyl-N-Atom andere Eigenschaften als aromatische Bis-Imidoylchloride aufweisen.

Schließlich wurde zu Vergleichszwecken **2h** synthetisiert. Durch bei der Chlorierung entstehende HCl findet wahrscheinlich eine Etherspaltung der Methoxygruppe statt, was sich in einer zunehmenden Dunkelfärbung der Reaktionslösung äußert. Als Kompromiß wird deshalb mit einem Unterschub PCl_5 chloriert und nach kurzen

Reaktionszeiten durch Flash-Chromatographie aufgearbeitet. **2h** läßt sich dabei in Form intensiv gelber Kristalle isolieren.

Aminolysereaktionen

Aufgrund seiner sehr leichten Zugänglichkeit und der aufgezeigten Vorteile für die spektroskopische Charakterisierung wurde vor allem Verbindung **2a** als Modellsubstanz der Aminolyse unterzogen.

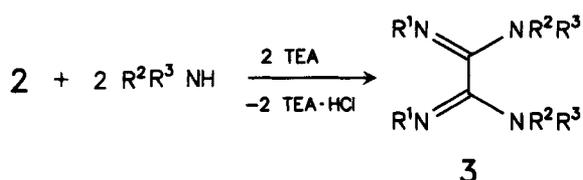
Die Umsetzungen mit aromatischen Aminen bedürfen in jedem Falle drastischerer Bedingungen als mit aliphatischen Vertretern. So verliefen die Reaktionen meist in Toluol, bei Kochen unter Rückfluß und in Gegenwart von TEA als Hilfsbase. Die Reaktionszeit lag zwischen 24 h und 5 Tagen in Abhängigkeit von der Nucleophilie des Amins. Aus den nach Abschluß der Reaktion meist dunkelgefärbten Lösungen wurden die Amidine säulenchromatographisch getrennt und aus n-Heptan umkristallisiert. Dabei konnten bei akzeptorsubstituierten und sterisch anspruchsvollen Vertretern, wie z. B. 2,6-Dichlor- oder 2,6-Dibromanilin, zwar dünnstichtchromatographisch Amidine nachgewiesen werden, eine Isolierung war jedoch aufgrund geringer Ausbeuten und eines extrem breiten Produktspektrums nicht möglich.

In Ausbeuten zwischen 40 und 65 % konnten hingegen die entsprechenden Amidine **3a** und **3b** aus den Umsetzungen von 4-Fluoranilin und 2,6-Diisopropylanilin isoliert werden. In den ^1H - und ^{13}C -

NMR-Spektren von **3a** erwiesen sich die Fluoratome als gute Sonden aufgrund ihrer ausgeprägten Kopplungen. Verbindung **3b** konnte, wenn auch in schlechteren Ausbeuten als ausgehend von **2a** und 2,6-Diisopropylanilin alternativ durch Umsetzung von **2b** mit 4-Toluidin erhalten werden – ein deutlicher Hinweis auf die später beschriebene, große Moleküldynamik dieser Systeme.

Wesentlich mildere Bedingungen genügen für meist quantitative Umsätze von **2a** mit primären aliphatischen Aminen. Die Reaktionen wurden in Toluol oder THF in Gegenwart von TEA und Temperaturen zwischen 20 – 60 °C durchgeführt. Oftmals reicht eine kurze Erwärmung, um die Reaktion zu starten. Bei geringem Aminüberschuß ist eine Entfärbung der anfangs tiefgelben Reaktionslösungen ein sichtbares Zeichen für die Beendigung der Reaktion. Die schwachgelben bis farblosen Reaktionslösungen werden nach Abtrennen des TEA·HCl im Vakuum bis zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand mit Ether zur Kristallisation gebracht. Die Amidine wurden wahlweise aus n-Heptan, Methanol bzw. tert-Butyl-methylether umkristallisiert. Tab. 2 zeigt eine repräsentative Auswahl der synthetisierten Amidine. Die Charakterisierung dieser gemischt aromatisch-aliphatischen Vertreter erfolgte in jedem Falle durch Elementaranalyse, Massenspektren und mittels NMR-Spektroskopie.

Erwartungsgemäß erscheint in den Massenspektren der untersuchten Amidine ausgehend von **2a** neben dem M/2-Peak das typische Tolyf-Fragment C_7H_7^+ bei M/Z=91, in vielen Fällen sogar als Basis-Peak. Während



2,3	R ¹	R ²	R ³	2,3	R ¹	R ²	R ³
a	4-Tolyl	H	4-Fluorphenyl	s	4-Tolyl	H	1-Adamantyl
b	4-Tolyl	H	2,6-Diisopropylphenyl	t	4-Tolyl	H	Cyclododecyl
c	4-Tolyl	H	(Benzo-15-Krone-5)-4'yl	u	4-Tolyl	H	(R,S)-sec.-Butyl
d	Tosyl	H	4-Tolyl	v	4-Tolyl	H	(R,S)-2-Amyl
e	4-Tolyl	H	Allyl	w	4-Tolyl	H	(R)-(+)-Bornyl
f	4-Tolyl	H	tert.-Butyl	x	4-Tolyl	H	(R)-(-)-Isobornyl
g	4-Tolyl	H	1-Hexyl	y	4-Tolyl	H	(R)-1-Phenethyl
h	4-Tolyl	H	1-Heptyl	z	4-Tolyl	H	(S)-1-Phenethyl
i	4-Tolyl	H	Morpholinyl-2-ethyl	aa	4-Tolyl	H	(R,S)-1-Phenethyl
j	4-Tolyl	H	1-Octadecyl	ab	4-Tolyl	H	(R)-1-Cyclohexylethyl
k	4-Tolyl	H	Benzyl	ac	4-Tolyl	H	(S)-1-Cyclohexylethyl
l	4-Tolyl	H	4-Methylbenzyl	ad	4-Tolyl	H	(R,S)-Indan-1-yl
m	4-Tolyl	H	2-Phenethyl	ae	4-Tolyl	H	(1R,2S,5R)-Menthyl
n	Tosyl	H	2-Phenethyl	af	4-Tolyl	H	(R,S)-2-Phenyl-isopropyl
o	4-Tolyl	H	1-(3-Phenylpropyl)	ag	4-Tolyl	H	(R,S)-1,2-Diphenylethyl
p	4-Tolyl	H	Cyclopentyl	ah	4-Tolyl	H	(+)-Dehydroabietyl
q	4-Tolyl	H	Cyclohexyl	ai	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	Et	Et
r	4-Tolyl	H	Indan-2-yl	aj	4-Tolyl	Me	Ph

Tabelle 1 Dargestellte Bis-Imidoylchloride vom Typ 2, systematische Namen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Summenformel, Molmassen und massenspektroskopische Daten

Nr.	Name	Ausb.[%] Fp [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ms m/e (%)
2a	N,N'-Bis-[4-Methylphenyl] oxalimidoylchlorid	85 90–93	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ Cl ₂ (305,2)	304 [M ⁺ (12); 288 (18); 268 (12); 188 (8); 186 (4); 152 (100); 91 (73); 89 (21); 65 (19);
2b	N,N'-Bis-[2,6-Diisopropyl- phenyl]-oxalimidoylchlorid	48 74	C ₂₆ H ₃₄ N ₂ Cl ₂ (445,5)	405 (3); 403 (8); 401 (12); 358 (9); 222 (10); 188 (15); 186 (100); 172 (24); 170 (23); 144 (15); 130 (15); 91 (12);
2c	N,N'-Bis[2,4,6-Trimethyl- phenyl]-oxalimidoylchlorid	80 158–163	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ Cl ₂ (361,3)	360 [M ⁺ (5); 347 (24); 345 (29); 289 (30); 182 (289); 180 (100); 145 (40); 144 (72); 130 (25); 90 (31); 77 (12);
2d	N,N'-Bis-[4-Nitrophenyl] oxalimidoylchlorid	85 ^{a)} 244	C ₁₄ H ₈ N ₄ O ₄ Cl ₂ (367,1)	369 [M ⁺ -2] (8); 367 [M ⁺] (1); 349 (30); 284 (25); 183 (35); 136 (35); 102 (95); 100 (100); 58 (90); 30 (70);
2e	N,N'-bis-[(R)-1-Phenethyl] oxalimidoylchlorid	65 ^{b)} Öl	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ (333,3)	333 [M ⁺] (0,5); 332 [M ⁺ -1] (1); 312 (60); 310 (10); 210 (10); 209 (50); 208 (40); 106 (15); 105 (100); 104 (65); 79 (40);
2f	N,N'-Bis-[(S)-1-Phenethyl] oxalimidoylchlorid	60 ^{b)} Öl	C ₁₈ H ₁₈ N ₂ Cl ₂ (333,3)	333 [M ⁺] (0,5); 332 [M ⁺ -1] (1); 312 (60); 310 (10); 210 (10); 209 (50); 208 (40); 106 (15); 105 (100); 104 (65); 79 (40);
2g	N,N'-Bis-[4-Toluolsulfonyl] oxalimidoylchlorid	85 ^{c)} 201–203	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₄ S ₂ Cl ₂ (433,30)	407 (22); 198 (15); 155 (100); 139 (23); 107 (9); 91 (95); 65 (68);
2h	N,N'-Bis-[3-Methoxyphenyl] oxalimidoylchlorid	45 ^{d)} 88–92	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ Cl ₂ (337,2)	337 [M ⁺] (6); 336 [M ⁺ -1] (8); 335 [M ⁺ -2] (8); 301 (8); 205 (4); 203 (4); 201 (10); 170 (25); 168 (100); 133 (12);

a) Umsetzung in POCl₃, das in POCl₃ schwerlösliche Produkt wird abgesaugt und mit n-Hexan gewaschen.

b) In p-Xylol bei 40–60 °C unter kontinuierlichem Entfernen von HCl und POCl₃ im Vakuum.

c) In POCl₃, Umkristallisation aus Benzol.

d) In Toluol bei max. 60 °C, Reaktionszeit: 4 h. Die Lösung wird klarfiltriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird über Kieselgel (Eluent: n-Heptan) gefiltriert, Umkristallisation aus n-Heptan.

bei acyclischen Vertretern generell ein Molpeak zu finden ist, äußern sich Amidine mit cycloaliphatischen Resten durch einen ausgeprägten M[±]+1-Peak, bei Fehlen von M[±]. Die ¹H-NMR-Spektren aller in Form weißer bis schwachgelber Substanzen anfallender Oxalamidine vom Typ 3 zeigen bei Raumtemperatur Signale mit großer Linienbreite (Ausnahme: sulfonylsubstituierte Amidine); selbst im ¹³C-NMR-Spektrum findet man dieses Phänomen, besonders ausgeprägt im Aromatenbereich. Ein Wechsel vom Lösungsmittel CDCl₃ zu DMSO-d₆ führte in der Regel nicht zu besser auswertbaren Spektren. Hingegen findet man unter analogen Bedingungen bei Amidinen, ausgehend vom Imidoylchlorid **2g** scharfe Signale und damit interpretierbare Spektren. Erst durch Tieftemperaturmessungen konnten bessere Aussagen zur Struktur einiger typischer Vertreter getroffen werden.

Sehr glatt reagierten chirale Amine wie z. B. (+)-Dehydroabietylamin, (R)- und (S)-1-Phenethylamin und (1R,2S,5R)-Menthylamin mit dem Bis-Imidoylchlorid **2a** zu homochiralen Oxalamidinen. **3y**, von dem eine Röntgenkristallstrukturanalyse vorliegt [24], stellt eine typische C₂-symmetrische Verbindung dar. Eine Reihe der verwendeten Amine mit stereogenen Zentren wurden teilweise sowohl in enantiomerenreiner Form als auch in Form der Racemate umgesetzt. Erhält man bei Einsatz der enantiomerenreinen Verbindungen unter entsprechend milden Bedingungen folgerichtig nur ein Produkt, sollten bei Einsatz der racemischen Amine 3 Produkte im Verhältnis 1:1:2 entstehen. Bei

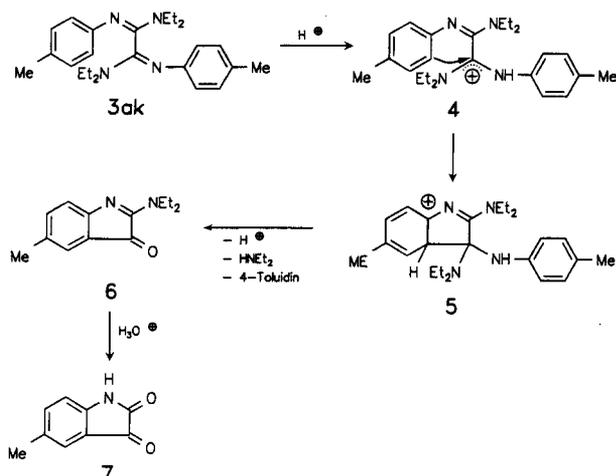
der Umsetzung von racemischem sec-Butyl-, 2-Phenylisopropylamin und 1-Aminoindan wurde jedoch jeweils nur 1 Hauptprodukt isoliert. Mittels HPLC an einer chiralen modifizierten Säule (Cyclodextrin) konnte für die jeweiligen Reaktionsprodukte keine Aufspaltung beobachtet werden, was allerdings kein eindeutiger Beweis für die Bildung der meso-Form des entsprechenden Amidins ist.

Ein sehr interessantes Amidin stellt Verbindung **3c** dar. Erste Tests offenbarten, daß Amidine dieser Art prinzipiell Alkalimetalle in die Kronenethersubstruktur einlagern können und zusätzlich sehr gute Komplexeigenschaften für Übergangsmetalle zeigen. Dabei wurde sowohl die Möglichkeit eines Alkalimetalleinbaus nach Vorkomplexierung mittels Mo(CO)₆ als auch die inverse Variante erfolgreich durchgeführt. Da derartige Komplexe aufgrund ihrer Charge-transfer-Übergänge intensiv gefärbt sind, erfolgte die Charakterisierung hauptsächlich unter Zuhilfenahme der UV/VIS-Spektroskopie [21]. Als Applikationsmöglichkeiten derartiger Chelatkomplexbildner sei u. a. auf Schwermetalleextraktionen verwiesen, vgl. [22].

Als unerwartet und deshalb interessant erwies sich die Umsetzung von **2a** mit sekundären Aminen. Entgegen [23] führte eine Umsetzung mit Morpholin bei Raumtemperatur ebenso wie Umsetzungen mit Ethyl- bzw. Diisopropylamin nicht zu den entsprechenden Amidinen. Sogar bei –18 °C konnten keine Amidine als Produkte isoliert werden. Eine Aufarbeitung der orangefarbenen Reaktionslösungen durch Ansäuern mit HCl

lieferte in beiden Fällen das durch Vergleich mit authentischem Material gesicherte 5-Methylisatin **7** [10].

Als Intermediat für **7** konnte bei Verwendung von Diethylamin **6** isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Diese als Amidin des Isatins aufzufassende Verbindung erwies sich als sehr empfindlich gegenüber Spuren von Protonen. So erfolgte stets bei Reinigungsversuchen über Säulenchromatographie eine partielle Zersetzung zu **7**, eine Reaktivität die allerdings den Zugang zu speziellen Isatinen, z.B. 2-Thioxoderivaten gestatten sollte. Erste Versuche signalisieren die prinzipielle Möglichkeit derartiger Transformationen. Als Mechanismus sei vorgeschlagen:



Im ersten Schritt sollte tatsächlich aus **2a** und Diethylamin N,N' -Diethylamino-bis-[4-methylphenylimino]-ethan-1,2-diamin **3ak** gebildet werden. Für das Vorliegen von **3ak** spricht die Isolierung von 2 Äquivalenten Triethylamin-Hydrochlorid aus der anfangs noch schwachgelben Reaktionslösung. Aufgrund dessen ausgeprägter Basizität wird das Amidiniumkation **4** somit zum Schlüsselintermediat für einen nachfolgenden Ringschluß in ortho-Position.

Anschließende Abspaltung von Diethylamin, 4-Toluidin und H^+ unter Rearomatisierung liefert isolierbares **6**, dessen saure Hydrolyse schließlich das Isatin **7** liefert. Bei Blockierung der 2- bzw. 6-Position am Aromaten des Imidoylchlorids sollte bei analoger Umsetzung kein Ringschluß stattfinden. So konnte mittels Imidoylchlorid **2c** auch unter drastischen Bedingungen ausschließlich und quantitativ das Amidin **3ai** isoliert werden. Erleichtert man dagegen, wie im Imidoylchlorid **2h** gewährleistet, einen o-Angriff durch eine Methoxygruppe, wird nach saurer Aufarbeitung ausschließlich ein Isatin isoliert. Bei Einsatz von *N*-Methylanilin als ein bezüglich seiner Basizität etwas abgeschwächtes, sekundäres Amin entstehen Amidin **3aj** und Isatin nebeneinander. Das Amidin **3aj** eignet sich durch fehlende Prototropie sehr gut für Untersuchungen weiterer dynamischer Prozesse in derartigen Systemen.

Zur Struktur der Oxalamidine **3**

Aus der Literatur [25] ist bekannt, daß schon bei Amidinen einfacher Carbonsäuren aufgrund von Prototro-

pie und *E/Z*-Isomerie eine hohe Moleküldynamik vorherrscht. Noch komplizierter gestaltet sich dies beim Übergang zu Dicarbonsäureamidinen des von uns untersuchten Typs, hervorgerufen durch zusätzliche *s-cis*- oder *s-trans*-Orientierung.

Der hohe Umwandlungsgrad der isomeren Formen äußert sich am auffälligsten in den bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektren in z. B. $CDCl_3$. Auch der Übergang zu DMSO- d_6 , welches bekanntlich in der Lage ist, (intramolekulare) *H*-Brücken zu minimieren, liefert nur unwesentlich verengte Linien. Schon früher wurde gezeigt [26,27], daß selbst bei dem einfachen Tetraphenylloxalamidin bei Raumtemperatur mehrere Prototrope und Konformere nebeneinander vorliegen. Die von uns erstmals ermittelte Kristallstruktur [8] zeigt, daß alle vier Stickstoffatome in einer Ebene liegen und daß paarweise deutlich sowohl C-N-Einfach- als auch C-N-Doppelbindung lokalisiert sind. Erst in Lösung findet durch Prototropie verknüpft mit einer *E/Z*-Isomerisierung ein scheinbarer Bindungsausgleich statt. Wir schließen uns deshalb dem von Jackmann und Jen vorgestellten Mechanismus der tautomeren Rotation [28] für derartige Systeme an. Aus diesen Gründen ist es schwierig, bei Amidinen des Typs **3** mit paarweise unterschiedlich substituierten aromatischen Resten eindeutige Aussagen zur Struktur zu treffen. Etwas einfacher gestaltet sich das Problem bei gemischt aliphatisch-aromatischen Vertretern des Typs **3**. Laut [25] ist in solchen Systemen bevorzugt der aromatisch-substituierte Stickstoff π -valent. Von uns untersuchte Vertreter lassen in Lösung wieder nur wenige Aussagen zu, jedoch konnten von den Verbindungen **3y** und **3m** Kristallstrukturanalysen angefertigt werden [24]. Hier finden wir diese These bestätigt, d. h. die beiden aliphatisch substituierten *N*-Atome tragen die Wasserstoffe. Während **3y** in der *s-trans*-(*E/E*)-Konfiguration als C_2 -symmetrisches Molekül vorliegt, wird erstaunlicherweise beim isomeren 2-Phenethylderivat **3m** eine *s-cis*-(*E/E*)-Anordnung beobachtet. Dies zeigt, welche großen Auswirkungen auf die Gesamtstruktur bereits geringe strukturelle Abwandlungen bewirken. Aktuelle Befunde von Limbach [29] bestätigen dies eindrucksvoll. Um das Problem der Prototropie bei den von uns untersuchten Oxalamidinen zu eliminieren, wurden u.a. auch sekundäre Amine mit den Imidoylchloriden vom Typ **2** umgesetzt. Hierbei gelang es, von Verbindung **3ai** eine Röntgenkristallstruktur zu erhalten.

Wir finden hier eine *Z,E* (*s-trans*)-Anordnung der Substituenten. Dementsprechend findet keine Komplexierung mit $Mo(CO)_6$ statt, ein Indiz für eine ähnliche Struktur in Lösung. Aus den Linienbreiten der Signale sowohl in den 1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren entnehmen wir dennoch eine noch vorhandene Moleküldynamik. Wahrscheinlich wird eine Interkonversion verschiedener Konformerer beobachtet, da aufgrund der oben aufgeführten Befunde sowohl Prototropie als auch *E/Z*-Isomerisierung ausgeschlossen werden

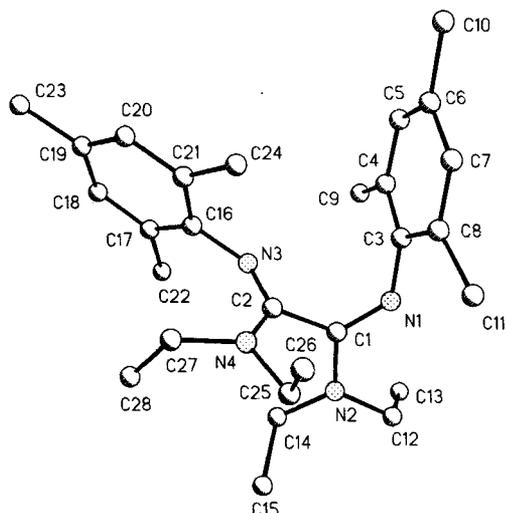
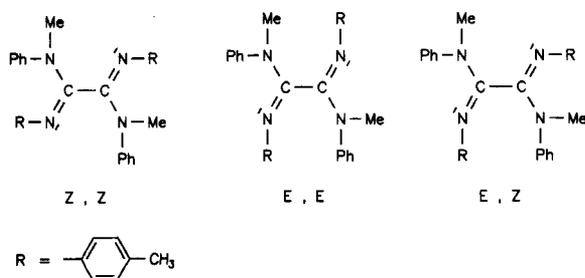


Abb. 2 Molekülstruktur des Oxalamidins 3ai

können. Als günstig für die Untersuchung dynamischer Phänomene wie der E/Z-Isomerisierung und der Einstellung von Gleichgewichten verschiedener Konformere erwies sich das weitere Verbindung 3aj. Die Isomerisierung von C-N-Doppelbindungen gilt als relativ gut untersucht [30], wobei im allgemeinen die Inversion schon bei Raumtemperatur stattfindet.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3aj, aufgenommen in CDCl_3 , deuten sich bei Raumtemperatur mehr als zwei Methylsignale an. Bereits bei Abkühlung auf 0°C findet man je drei Signale für die beiden verschiedenen gebundenen Methylgruppen. Dies kann auf das Vorliegen nebeneinander vorliegender Isomere zurückzuführen sein. Da allein durch die Anordnung der Tolygruppen an beiden Iminostickstoffatomen drei Konfigurationen (E/E, Z/Z, E/Z) resultieren, sowie zusätzlich durch die Rotationen um die zentrale C-C- als auch die beiden C-N-Bindungen Konformere denkbar sind, sollte 3aj eine Vielzahl relativ stabiler Isomere aufweisen. Da aber selbst bei -50°C im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung keine weitere Singalaufspaltung zu beobachten ist, scheint hier ein kooperativer Effekt bezüglich der Isomerisierung vorzuliegen.



Bei Aufnahme der Hochtemperaturspektren in DMSO-d_6 bei 90°C sind wie zu erwarten nur noch zwei Signale für die 4-Methylphenylgruppe bei 2,27 ppm und für die N-Methylgruppe bei 3,27 ppm zu erkennen.

Das aus dem sulfonyl-substituierten Bis-Imidoylchlorid 2g synthetisierte Oxalamidin 3n liefert leicht auswertbare Kernresonanzspektren. Die Ursache für die im Vergleich zu den meisten anderen Amidinen gut sichtbaren Signale geringer Linienbreite dürfte mit einer eingeschränkten Tautomerie und somit auch E/Z-Isomerie, vgl. [28], zu suchen sein. Dies wird durch von Tinkler [31] bzw. Jakobsen [32, 33] gefundene Ergebnisse für N-Sulfonylformamidine gestützt. Die Autoren beobachteten in Lösungen dieser Verbindungen die Präferenz des Isomers mit der Sulfonylgruppe am Iminostickstoff. Aufgrund der schweren Löslichkeit der Sulfonylderivate konnten wir allerdings nur NMR-Spektren in DMSO-d_6 aufnehmen – ein Vergleich mit anderen, die Isomerie der Amidine beeinflussenden Lösungsmitteln konnte somit nicht stattfinden. Weitere strukturelle Aussagen erwarten wir durch gezielten Einbau ^{15}N -markierter Amine in entsprechende Oxalamidine.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Herrn Prof. H.-H. Limbach (Freie Universität Berlin) sei für die hilfreiche Diskussion zu Problemen der Struktur von Oxalamidinen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boëtius der Firma Cambridge Instruments bestimmt und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIORAD. Sämtliche Elementaranalysen wurden mittels eines CHN-Automaten CHNS-932 der Firma Leco angefertigt und bewegen sich für alle dargestellten Verbindungen im Toleranzbereich. Die Massenspektren wurden an einem Quadrupol Massenspektrometer „Trio 2000“ der Firma Fisons aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bzw. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden an einem AC-250 bzw. AMX-400-Spektrometer der Firma Bruker angefertigt. Für alle Verbindungen des Typs 3, ausgehend von 2a bzw. 2c, wurde CDCl_3 als Lösungsmittel verwendet (wenn nicht anders angegeben). Die Verbindungen 3d und 3ah wurden aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in DMSO-d_6 vermessen. Die Drehwerte wurden an einem Polarimeter Polartronic der Firma Schmidt und Haensch bestimmt. Die HPLC-Messungen erfolgten an einem HPLC-PUMP-64 der Firma Knauer an einer Säule C-18 (150×3) mit MeOH als mobile Phase.

Röntgenstrukturanalyse von 2b und 3ai

Die kristallographische Strukturbestimmung erfolgte an einem farblosen (Verbindung 3ai) bzw. gelben (Verbindung 2b), quaderförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur (3ai) bzw. -90°C (2b) mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich von $12,6 \leq \theta \leq 18,2^\circ$. Röntgenintensitäten bis zu $\theta_{\text{max.}} = 27^\circ$ wurden in ω - 2θ Abtastung gemessen. Eine

Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde durchgeführt [34]. Eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht.

Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS-86 [35]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert [36]. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0,96 \text{ \AA}$) berechnet und isotrop verfeinert. Der abschließende R-Wert konvergierte bei 0.060 ($R_w = 0.083$) für Verbindung **3a** und bei $R = 0.040$ ($R_w = 0.049$) für Verbindung **2b**.

Die Verbindung **2b** kristallisiert in einer chiralen Raumgruppe $P2_1$. Die korrekte Absolutkonfiguration wurde durch den Flackparameter [36] bestimmt, der $-0.02(7)$ beträgt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7513 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-58242, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Bis-imidoylchloride vom Typ **2**

20 mmol des jeweiligen Amids **1** werden zusammen mit 40 mmol (8,3 g) PCl_5 in 200 ml trockenem Toluol suspendiert und solange unter Rückfluß erhitzt bis eine klare tiefgelbe bis orangerote Lösung entstanden ist und die HCl-Entwicklung beendet ist. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel zusammen mit dem entstandenen POCl_3 im Vakuum entfernt und der orangerote Rückstand aus n-Heptan umkristallisiert oder mittels Gelfiltration (Kieselgel 60 H_{254} silanisiert der Firma Merck, Eluent: n-Heptan) gereinigt.

Allgemeine Vorschrift für die Aminolyse der Bis-Imidoylchloride **2** zu den Oxalamidinen vom Typ **3**

20 mmol (6,1 g) **2a** werden in 150 ml trockenem Toluol gelöst und mit 5,5 ml (40 mmol) TEA versetzt. Nach Zugabe von 20 mmol des jeweiligenamins wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch kein **2a** mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird vom TEA \times HCl abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der meist sehr dunkel gefärbte Rückstand wird chromatographisch aufgearbeitet bzw. aus tert.-Butyl-methylether oder n-Heptan umkristallisiert.

In Tabelle 2 sind die Daten für alle neusynthetisierten Oxalamidine **3** zusammengestellt. Da sowohl ^1H - als ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur in der Regel Koaleszenzspektren sind, wird auf eine Auflistung der NMR-Daten bewußt verzichtet. Als typisches Beispiel seien hier die Daten für das Amidin **3aj** aufgeführt.

^1H -NMR: (Raumtemperatur) 2,25 [s (breit), 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -tolyl]; 3,10; 3,25; 3,31 [s (breit), 6H, $2 \times \text{CH}_3$, CH_3 -N]; 6,52 [d (breit), 2H, aromatische Protonen]; 6,66 [s (breit), 3H, aromatische Protonen]; 6,85 [s (breit), 3H, aromatische Protonen]; 7,05 [s (breit), 5H, aromatische Protonen]; 7,13 ppm [s (breit), 5H, aromatische Protonen];

(-30°C) 2,26; 2,26; 2,33 [3s, 6H, $3 \times \text{CH}_3$ -tolyl]; 3,13; 3,28; 3,32 [3s, 6H, $3 \times \text{N-CH}_3$]; 6,42; 6,45; 6,50; 6,53; 6,54; 6,56; 6,58 [7 Signale, 4H, aromatische Protonen]; 6,71 [d, 2H, aroma-

Tabelle 2 ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Bis-Imidoylchloride **2**

Nr.	δ
2a	^1H -NMR: 2,36 [s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -tolyl]; 7,03; 7,25 ppm [2d, 8H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 21,10 [CH_3 -tolyl]; 120,81; 129,53; 136,76; 137,75 [aryl]; 143,02 ppm [C=N]
2b	^1H -NMR: 1,19 [d, 12H, $4 \times \text{CH}_3$ -isopropyl]; 2,81 [m, 2H, $2 \times \text{CH}$ -isopropyl]; 7,22 ppm [m, 6H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 22,87 [CH_3 -isopropyl]; 28,88 [CH-isopropyl]; 123,26; 125,81; 135,73; 138,30 [aryl]; 142,96 ppm [C=N];
2c	^1H -NMR: 2,11 [s, 12H, $4 \times \text{CH}_3$, o- CH_3]; 2,27 [s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$, p- CH_3]; 6,93 ppm [s, 4H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 17,59 [o- CH_3]; 20,77 [p- CH_3]; 125,26; 128,37; 134,67; 138,75; 142,21 ppm [aryl, C=N];
2e^a	^1H -NMR: 1,45 [m, 6H, $2 \times \text{CH}_3$]; 5,04 [m, 2H, $1 \times \text{CH}$]; 7,25; 7,32 ppm [2s (breit), 10H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 24,32 [CH_3]; 64,43 [CH]; 127,47; 128,18; 129,45; 137,61 [aryl]; 143,91 ppm [C=N];
2g	^1H -NMR: [DMF- d_7] 2,39 [s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$]; 7,32; 7,34 [d, 4H, aromatische Protonen]; 7,72; 7,73 ppm [d, 4H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: [DMF- d_7] 21,08 [CH_3]; 126,70; 129,22; 129,90; 135,15 [aryl]; 141,54 ppm [C=N];
2h	^1H -NMR: 3,74 [s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$]; 6,60; 6,65 [2d, 2H, aromatische Protonen]; 6,73; 6,76 [2d, 2H, aromatische Protonen]; 7,08; 7,11; 7,16; 7,18; 7,27; 7,30 ppm [s, 4H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 55,12 [CH_3]; 112,31; 113,5; 130,14; 146,58; 159,90 ppm [C=N];

a) Daten von **2f** analog **2e**

Von **2d** konnte aufgrund der Schwerlöslichkeit verbunden mit Hydrolyseempfindlichkeit kein Spektrum aufgenommen werden.

tische Protonen]; 6,82; 6,97 [2d, 2H, aromatische Protonen]; 7,05; 7,08; 7,10; 7,11; 7,15; 7,18; 7,20; 7,24; 7,27; 7,30 ppm [10 Signale, 10 H, aromatische Protonen];

($+90^\circ\text{C}$, $\text{DMSO-}d_6$) 2,27 [s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -tolyl]; 3,27 [s, 6H, $2 \times \text{N-CH}_3$]; 6,64 [d, 4H, aromatische Protonen]; 6,91 [d, 4H, aromatische Protonen]; 6,99 [d, 4H, aromatische Protonen]; 7,16 [d, 2H, aromatische Protonen]; 7,24 [d]; 7,29 ppm [s, 4H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 20,77 [CH_3 -tolyl]; 37,96; 38,84 [(breit), CH_3 -N]; 121,75; 123,25; 124,32; 125,13; 125,72; 126,31; 128,14; 128,60; 131,86; 143,70; 144,97 [aryl]; 149,95 ppm [(breit), C=N];

2-Diethylamino-5-methyl-indol-3-on (**6**)

Gemäß der allgemeinen Vorschrift nach 10 h Rühren bei Raumtemperatur aus Imidoylchlorid **2a** und Diethylamin. Fällt als orangerotes Öl an.

^1H -NMR: 1,43 [t, 6H, $2 \times \text{CH}_3$ -ethyl]; 2,36 [s, 3H, $1 \times \text{CH}_3$ -tolyl]; 3,76 [t, 2H, $1 \times \text{CH}_2$ -ethyl]; 4,17 [t, 2H, $1 \times \text{CH}_2$ -ethyl]; 7,14 [d, 2H, aromatische Protonen]; 7,55 ppm [s, 1H, aromatische Protonen]; ^{13}C -NMR: 13,32 [CH_3 -ethyl]; 20,65 [CH_3 -tolyl]; 47,72 [CH_2 -ethyl]; 114,46; 120,56; 127,42; 136,78; 140,27; 151,94 [C=N]; 181,02 ppm [C=O]; MS: m/e (%): 217 [M^{++1}]; 216 [M^+] (8); 188 (38); 160 (45); 145 (20); 132 (53); 104 (23); 91 (13); 58 (78); 30 (54); 28 (100);

Tabelle 3 Oxalamidine vom Typ 3, systematische Namen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, Summenformeln, Molmassen und massenspektroskopische Daten

Nr.	Name	Ausb.[%] Fp.[°C]	Summenformel (Molmasse)	Ms m/e (%)
3a	N,N'-Bis-[4-Fluorphenyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	40 138–141	C ₂₈ H ₂₄ N ₄ F ₂ (454,5)	456 [M ⁺ +2] (9); 454 [M ⁺] (47); 342 (9); 227 (100); 133 (34); 106 (70);
3b	N,N'-Bis-[2,6-Diisopropylphenyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	65 126	C ₄₀ H ₅₀ N ₄ (586,9)	587 [M ⁺ +1] (0,5); [M ⁺] (1); 543 (3); 410 (4); 293 (39); 162 (100);
3c	N,N'-Bis-[(Benzo-15-krone-5)-4'yl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	38 Öl	C ₄₄ H ₅₄ N ₄ O ₁₀ (798,9)	798 [M ⁺] (19); 602 (10); 515 (18); 398 (28); 283 (20); 266 (34); 222 (39); 157 (42); 132 (95); 106 (100);
3d	N,N'-Bis-[4-tolyl]-1,2-bis-[4-toluol-sulfonylimino]-ethan-1,2-diamin	90 302	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S ₂ (574,7)	574 [M ⁺] (4); 155 (78); 91 (100);
3e	N,N'-Diallyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	70 85	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ (346,5)	346 [M ⁺] (76); 305 (70); 41 (100);
3f	N,N'-Bis-[tert.-Butyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	90 150	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ (378,6)	379 [M ⁺ +1] (1); 378 [M ⁺] (5); 190 (12); 133 (100); 107 (12);
3g	N,N'-Bis-[1-hexyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	61–65 61–63	C ₂₈ H ₄₂ N ₄ (434,7)	434 [M ⁺ +1] (65); 363 (77); 349 (62); 217 (36); 133 (100); 107 (56);
3h	N,N'-Bis-[1-heptyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	41 57–59	C ₃₀ H ₄₆ N ₄ (462,7)	463 [M ⁺ +1] (12); 462 [M ⁺] (32); 377 (66); 363 (67); 231 (32); 133 (100); 107 (44)
3i	N,N'-Bis-[morpholinyl-2-ethyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	60 amorph	C ₂₈ H ₄₀ N ₆ O ₂ (492,7)	493 [M ⁺ +1] (3); 492 [M ⁺] (6); 406 (10); 378 (11); 363 (5); 105 (100)
3j	N,N'-Bis-[1-octadecyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	54 amorph	C ₅₂ H ₉₀ N ₄ (771,3)	771 [M ⁺ +1] (8); 770 [M ⁺] (13); 664 (2); 531 (30); 517 (27); 664 (2); 531 (30); 517 (27); 385 (20); 187 (8); 133 (100); 107 (52);
3k	N,N'-Dibenzyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	95 203–205	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ (446,6)	446 [M ⁺] (2); 355 (31); 248 (4); 223 (12); 133 (35); 91 (100); 65 (6)
3l	N,N'-Bis-[4-Methylbenzyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	80 189–191	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ (474,6)	476 [M ⁺ +2] (4); 474 [M ⁺] (6); 369 (94); 235 (26); 133 (80); 105 (100);
3m	N,N'-Bis-[2-Phenethyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	85 103	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ (474,6)	474 [M ⁺] (100); 383 (91); 105 (45);
3n	N,N'-Bis-[2-Phenethyl]-1,2-bis-[4-toluol-sulfonylimino]-ethan-1,2-diamin	90 235	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ O ₄ S ₂ (602,7)	603 [M ⁺ +1] (4); 447 (45); 155 (70); 91 (100);
3o	N,N'-Bis-[1-(3-Phenylpropyl)]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	91 97–99	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ (502,7)	503 [M ⁺ +1] (9); 502 [M ⁺] (16); 397 (40); 383 (28); 257 (36); 133 (34); 107 (30); 91 (100);
3p	N,N'-Dicyclopentyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	70 127–130	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ (402,6)	403 [M ⁺ +1] (3); 333 (8); 318 (100); 201 (13); 133 (100); 107 (14)
3q	N,N'-Dicyclohexyl-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	70 113–116	C ₂₈ H ₃₈ N ₄ (430,6)	432 [M ⁺ +2] (6); 431 [M ⁺ +1] (2); 349 (9); 347 (26); 333 (12); 290 (7); 240 (9); 215 (6); 133 (100); 107 (15);
3r	N,N'-Bis-[Indan-2-yl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	76 240–243	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ (498,7)	498 [M ⁺] (1); 381 (32); 274 (18); 247 (16); 133 (92); 117 (100); 115 (65)
3s	N,N'-Bis-[1-adamantyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	70 270	C ₃₆ H ₃₆ N ₄ (534,8)	536 [M ⁺ +2] (3); 534 [M ⁺] (6); 399 (16); 268 (42); 135 (100); 107 (33); 94 (39);
3t	N,N'-Bis-[Cyclododecyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	65 amorph	C ₄₀ H ₆₂ N ₄ (599,0)	600 [M ⁺ +2] (3); 599 [M ⁺ +1] (6); 432 (24); 324 (9); 311 (11); 236 (6); 133 (100); 118 (20); 107 (19);
3u	N,N'-Bis-[(R,S)-sec.-Butyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	78 109–111	C ₂₄ H ₃₄ N ₄ (378,6)	379 [M ⁺ +1] (8); 378 [M ⁺] (21); 321 (27); 236 (10); 133 (100); 107 (31)
3v	N,N'-Bis-[(R,S)-2-Amyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	93 143–145	C ₂₆ H ₃₈ N ₄ (406,6)	409 [M ⁺ +3] (13); 406 [M ⁺ +2] (17); 365 (50); 204 (100); 203 (78); 188 (15); 160 (18); 144 (13);
3w	N,N'-Bis-[(R)-2-Bornyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	86 197–200 ^{a)}	C ₃₆ H ₅₂ N ₄ (540,8)	540 [M ⁺] (10); 539 [M ⁺ -1] (18); 524 (4); 402 (14); 388 (23); 372 (12); 236 (28); 164 (11); 133 (70); 105 (40); 95 (59); 84 (100);
3x	N,N'-Bis-[(R)-Isobornyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	85 156–156 ^{b)}	C ₃₆ H ₃₂ N ₄ (540,8)	540 [M ⁺] (11); 539 [M ⁺ -1] (2); 492 (11); 401 (13); 387 (15); 372 (13); 294 (14); 236 (23); 223 (18); 164 (16); 137 (62); 133 (84); 105 (38)
3y	N,N'-Bis-[(R)-1-Phenethyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	96 130 ^{c)}	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ (474,6)	474 [M ⁺] (1); 369 (20); 340 (4); 262 (10); 133 (50); 105 (100); 91 (24)
3z	N,N'-Bis-[(S)-1-Phenethyl]-1,2-bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	96 130 ^{d)}	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ (474,6)	474 [M ⁺] (1); 369 (20); 340 (4); 262 (10); 133 (50); 105 (100); 91 (24)

Tabelle 3 Fortsetzung.

Nr.	Name	Ausb. [%] Fp [°C]	Summenformel (Molmasse)	Ms m/e (%)
3aa	N,N'-Bis-[(R,S)-1-Phenethyl-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	96 128	C ₃₂ H ₃₄ N ₄ (474,6)	474 [M ⁺] (1); 369 (20); 340 (4); 262 (10); 133 (50); 105 (100); 91 (24)
3ab	N,N'-Bis-[(R)-1-cyclohexylethyl]-1,2- bis-[4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	80 100–102 ^{e)}	C ₃₂ H ₄₆ N ₄ (486,7)	487 [M ⁺ +1] (1); 486 [M ⁺] (4); 395 (22); 381 (31); 133 (100); 105 (43)
3ac	N,N'-Bis-[(S)-1-cyclohexylethyl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	80 100–102 ^{f)}	C ₃₂ H ₄₆ N ₄ (486,7)	487 [M ⁺ +1] (1); 486 [M ⁺] (4); 395 (22); 381 (31); 133 (100); 105 (43); 91 (21);
3ad	N,N'-Bis-[(R,S)-indan-1-yl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	60 239–242	C ₃₄ H ₃₄ N ₄ (498,7)	498 [M ⁺] (1); 381 (32); 274 (18); 247 (16); 133 (92); 117 (100); 115 (65); 91 (34);
3ae	N,N'-Bis-[(1R,2S,5R)-Menthyl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	37 130 ^{g)}	C ₃₆ H ₅₄ N ₄ (542,8)	543 [M ⁺ +1] (7); 543 [M ⁺] (18); 403 (51); 298 (19); 271 (35); 133 (100); 107 (55);
3af	N,N'-Bis-[(R,S)-2-phenylisopropyl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	60 85–87	C ₃₄ H ₃₈ N ₄ (502,7)	504 [M ⁺ +2]; 503 [M ⁺ +1] (3); 502 [M ⁺] (4); 411 (46); 383 (19); 293 (20); 251 (13); 133 (33); 118 (24); 91 (100)
3af	N,N'-Bis-[(R,S)-1,2-Diphenylethyl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	63 164	C ₄₄ H ₄₂ N ₄ (626,8)	628 [M ⁺ +2] (0,5); 626 [M ⁺] (1); 535 (50); 446 (78); 354 (64); 221 (30); 181 (100); 133 (84);
3ah	N,N'-Bis-[(+)-Dehydroabietyl]-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	86 100–102 ^{h)}	C ₅₆ H ₇₄ N ₄ (803,2)	804 [M ⁺ +2] (2); 554 (4); 548 (23); 371 (23); 369 (33); 297 (25); 280 (21); 239 (25); 173 (36); 133 (50); 118 (59); 107 (55); 106 (100);
3ai	N,N'-Bis-[Diethyl]-1,2-bis-[2,4,6- trimethylphenylimino]-ethan-1,2-diamin	98 134–137	C ₂₈ H ₄₂ N ₄ (434,79)	435 [M ⁺ +1] (3); 434 [M ⁺] (2); 380 (11); 379 (30); 364 (98); 217 (100) (95); 137 (9); 158 (15); 146 (66); 118 (35);
3aj	N,N'-Diphenyl-N,N'-dimethyl-1,2-bis- [4-tolylimino]-ethan-1,2-diamin	45 126	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ (446,6)	448 [M ⁺ +2] (1); 447 [M ⁺ +1] (2); 446 [M ⁺] (6); 235 (6); 223 (100); 208 (12); 167 (5); 106 (18);

a) $[\alpha]^{20} -33,0$ (C = 0,14; Aceton); b) $[\alpha]^{21} -98,9$ (C = 0,14; Aceton); c) $[\alpha]^{20} +10,2$ (C = 0,29; Aceton); d) $[\alpha]^{20} -10,30$ (C = 0,24; Aceton); e) $[\alpha]^{20} -221,7$ (C = 0,21; Aceton); f) $[\alpha]^{20} -264,6$ (C = 0,26; Essigsäureethylester); g) $[\alpha]^{20} +269,2$ (C = 0,27; Essigsäureethylester); h) $[\alpha]^{21} +56,4$ (C = 0,24; Aceton)

Saure Hydrolyse von 6 zu 5-Methylisatin (7)

Beim kurzzeitigen Erhitzen von 500 mg (1,5 mmol) 6 in 50 ml Ethanol mit 1 ml conc. HCl färbt sich die Lösung von gelb nach orangerot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum entsteht quantitativ 5-Methylisatin 7, dessen Struktur durch Vergleich mit einer authentischen Probe [10] gesichert wurde.

Literatur

- V.G. Granik, Usp. Khim, **52** (1983) 669
- S. Patai, Z. Rappoport, The Chemistry of Amidines and Imidates. John Wiley & Sons 1991
- R. Schwesinger, M. Mißfeldt, K. Peters, H.G. von Schnering, Angew. Chem. **99** (1987) 1210
- R. Beckert, R. Mayer, J. Prakt. Chem. **324** (1982) 227
- R. Beckert, M. Gruner, J. Prakt. Chem. **332** (1990) 65
- R. Beckert, S. Vorwerk, D. Lindauer, M. Döring, Z. Naturforsch. **48b** (1993) 1386
- K. Waisser, Z. Odlerova, R. Beckert, R. Mayer, Pharmazie **44** (1989) 234
- M. Döring, H. Görls, R. Beckert, Z. Anorg. Allgem. Chem. **620** (1994) 551
- A. Togni, L.M. Venanzi, Angew. Chem. **106** (1994) 517
- R. Bauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40** (1907) 2650
- H.M. Woodburn, B.A. Morehead, M.C. Chen, J. Org. Chem. **15** (1950) 535, 541
- H.M. Woodburn, R.C.O'Gee, J. Org. Chem. **17** (1952) 1235
- A.R. Todd, N. Whittaker, J. Chem. Soc. **1946**, 628
- R. Tsuzuki, Y. Iwakura, J. Org. Chem. **30** (1965) 2665
- H. Baganz, K.E. Krüger, G. Beier, Chem. Ber. **87** (1954) 1622
- C.C. Price, B.H. Velzen, J. Org. Chem. **12** (1947) 386
- O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **214** (1882) 257
- P.M. Kotschergin, R.M. Palei, Zh. Obshch. Khim. **38** (1968) 1132
- E.F. Godefroi, C.A.M. van der Eycken, P.A.J. Janssen, J. Org. Chem. **32** (1967) 1259
- R. Adams, W. Reifschneider, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 3825
- D. Lindauer, J. Atzrodt, R. Beckert, Chem. Ber. im Druck
- K. Karadeniz, Ö. Bekaroglu, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **13** (1983) 1029
- A.F. Shivanjuk, M.O. Losinskii, V.N. Bondar, V.N. Kusch-nir, P.S. Pelkis, Ukr. Khim. Zh. **45** (1979) 624
- M. Döring, R. Beckert, P. Fehling, D. Lindauer, H. Görls, Publikation in Vorbereitung
- G. Schwenker, H. Bösl, Pharmazie **24** (1969) 653
- G. Otting, H. Rumpel, L. Mescheder, G. Scherer, H.-H. Limbach, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **90** (1986) 1122
- G. Scherer, H.-H. Limbach, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 5946

- [28] L.M. Jackman, T. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2811
- [29] G. Scherer, H.-H. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 1230
- [30] R. Paetzold, M. Reichenbacher, K. Appenroth, *Z. Chem.* **21** (1981) 421
- [31] R.B. Tinkler, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 1052
- [32] P. Jakobsen, S. Treppendahl, *Tetrahedron* **33** (1977) 3137
- [33] P. Jakobsen, S. Treppendahl, *Tetrahedron* **37** (1981) 829
- [34] MOLEN, An Interactive Structure Solution Procedure, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands (1990)
- [35] G.M. Sheldrick: SHELXS-86, ein Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1980
- [36] G.M. Sheldrick: SHELX-93, ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1993

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Rainer Beckert
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstraße 10
D-07743 Jena, Germany