J. prakt. Chem. 339 (1997) 729–734

Journal für praktische Chemie
Chemiker-Zeitung
© Johann Ambrosius Barth 1997

Fünfring-Cycloamidine – Neue farbige Heterocyclen mit ungewöhnlichen Eigenschaften. I. Synthese und spektrale Besonderheiten

Jens Atzrodt, Jörg Brandenburg, Christian Käpplinger, Rainer Beckert und Wolfgang Günther

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

Helmar Görls

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

Jürgen Fabian

Dresden, Institut für Organische Chemie, Technische Universität

Eingegangen am 23. Juni bzw. 28. August 1997

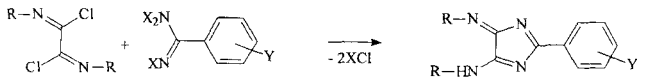
5-Ring-Cycloamidines – Deeply Coloured Heterocycles with Unusual Properties. I Synthesis and Spectral Features

Abstract. The cycloacylation reaction of benzamidines with bis-imidoylchlorides **1** derived from oxalic acid was investigated. For example, treatment of benzamidine with **1** gives the new 4*H*-imidazoles (**3a–l**) in yields up to 92%. Because of rapid H-transfer processes in solution, the NMR-spectra of **3a–l** show only a single signal set. Apart from prototropism, **3c** shows interesting properties as an amphoteric heterocycle. The protonation of **3c** is accompanied by a change of color from orange to blue. Probably, protonation takes place on the exocyclic imino nitrogen to give a cyanine type chromophor. The resulting cation can also be regarded as an antiaromatic 1,3-diazacyclopentadienylium system. In order to investigate the influence of exocyclic substituents at nitrogen on the UV/VIS absorption, compounds **3d–h** were synthesized. Whereas electron withdrawing groups cause hypsochromic shifts of the first UV/VIS absorption band, the dimethylamino group shifts this band bathochromically as exemplified by **3e**. This novel cycloamidine shows strong acidochromism with bathochromic shifts of more than $\Delta\lambda_{max}$ = 150 nm.

Bis-Imidoylchloride der Oxalsäure **1** zeichnen sich durch ihren einfachen Zugang, ihr variables Substituentenmuster sowie durch ihre Selektivität gegenüber Reaktionspartnern mit einem oder mehreren nucleophilen Zentren aus [1–3]. Ein weiterer wichtiger Vorteil gegenüber Oxalylchlorid ist auch die stark ausgeprägte Prototropie der aus **1** erhältlichen Cyclisierungsprodukte, die es sogar gestattet, Methylgruppen einzubeziehen und Carbenoide zu stabilisieren. Dies konnte kürzlich von uns für Einstufensynthesen von Tetraazafulvalenen [4] und deren bisvinylogen Derivaten [5], ausgehend von Formamidin und Acetamidin, genutzt werden. In weiteren Untersuchungen sollte nun das Reaktionsverhalten einfacher Amidine ohne α-ständigen Wasserstoff gegenüber den bis-elektrophilen C_2-Bausteinen vom Typ **1** studiert werden. Als Modellsubstanzen kamen hier vorzugsweise Benzamidine **2** in Betracht. Über analoge Reaktionen von **2** mit Oxalylchlorid anstelle von **1** wurde schon früher [6, 7] berichtet. Die dabei erhaltenen Imidazolin-4,5-dione, in der Regel sehr hydrolyseempfindliche Verbindungen, ließen sich thermisch unter CO-Extrusion in Imidoylisocyanate umwandeln, deren Stabilisierungsprodukte bei Arylsubstitution am N1 schließlich Chinazoline ergaben.

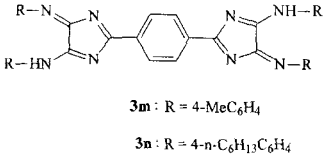
In einer rasch ablaufenden Cycloacylierung reagieren die Bis-Imidoylchloride **1** mit den substituierten Benzamidinen **2** in hohen Ausbeuten zu Derivaten des 4*H*-Imidazols **3**, s. Schema 1.

Elementaranalyse, Massenspektren und NMR-Daten weisen diese als 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole aus. Bemerkenswerterweise ist das Signal für



1a-l 2a X = H 2b X = $SiMe_3$ 3a-l

1, 3	R	Y
a	C_6H_5	H
b	C_6H_5 (^{15}N)	H
c	4-MeC_6H_4	H
d	4-$O_2NC_6H_4$	H
e	4-$NMe_2C_6H_4$	H
f	3-$CF_3C_6H_4$	H
g	3,5-$(CF_3)_2C_6H_3$	H
h	(R)-1-Naphthylethyl	H
i	C_6H_5	4-Me_2N
j	4-MeC_6H_4	4-Me
k	4-MeC_6H_4	4-O_2N
l	4-MeC_6H_4	3-O_2N



3m : R = 4-MeC_6H_4

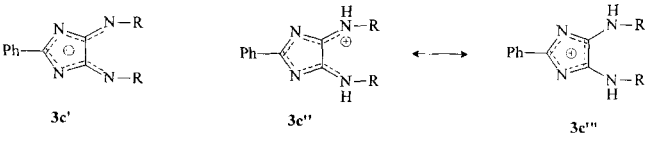
3n : R = 4-n-$C_6H_{13}C_6H_4$

Schema 1

die beiden *ortho*-Wasserstoffe des 2-Phenylrestes zu relativ tiefem Feld verschoben (**3c**: $\delta = 8.54$ ppm), vgl. auch [8]. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Signal des Fünfring-C2-Atoms, welches mit ca. 190 ppm stärker entschirmt ist als im Benzamidinhydrochlorid ($\delta =$ 171.22 ppm). Wegen der schnellen Austauschvorgänge treten für die Reste in 4- und 5-Position nur einfache Signalsätze in den ^1H- und ^{13}C NMR-Spektren auf, die eine hohe Symmetrie für das solvatisierte Molekül vortäuschen. So konnte bei **3c** auch in anderen Lösungsmitteln, wie DMSO-d_6 sowie durch Messungen bei −55 °C kein Signal für das NH-Proton detektiert werden.

Auch die von **3c** erhaltene Kristallstrukturanalyse suggeriert ein annähernd symmetrisches Molekül. Eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen beiden exocyclischen Stickstoffatomen konnte durch IR-Messungen ausgeschlossen werden. Der Beweis für die *exo*cyclische Anordnung des NH-Wasserstoffatoms konnte durch das ^1H-NMR-Spektrum der ^{15}N-markierten Verbindung **3b** erbracht werden. Während in THF-d_8 bei Raumtemperatur kein NH-Signal sichtbar ist, erscheint bei −70 °C ein Dublett [^1J (^{15}N,H) = 93.1 Hz] bei 10.91 ppm. Die schon bei Raumtemperatur bemerkbare Linienverbreiterung der Signale für die vier *ortho*-Wasserstoffatome der *exo*cyclischen Arylreste, die auch bei allen anderen Verbindungen vom Typ **3** auftritt, erreicht bei ca. −60 °C ein Maximum. In NOESY-Experimenten beweisen Austauschsignale ebenfalls den intermolekularen Protonentransfer. Dieser führt auch in den ^{13}C-NMR-Spektren von **3** zu einer erheblichen Linienverbreiterung, so daß bei einigen Vertretern nicht alle Signale beobachtet werden können. Die stark ausgeprägte Aggregation der Verbindungen vom Typ **3** zeigt sich auch dadurch, daß in der Regel nur verdünnte Proben gut auswertbare NMR-Spektren zulassen.

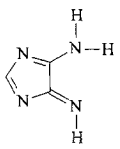
Verbindung **3a** wurde schon früher durch Aminolyse von 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2*H*-imidazol **4** mit Anilin synthetisiert [9, 10]. Die Autoren berichteten ebenfalls, daß bei diesen und analogen Verbindungen der nach der Cyclisierung verbleibende NH-Wasserstoff NMR-spektroskopisch nicht lokalisierbar ist und sich schnell zwischen beiden Imidazol–Stickstoff-Atomen bewegt. Da **4** wesentlich schwieriger zugänglich ist und zudem auf den Phenylrest in der 2-Position beschränkt ist, wurde der von uns gefundenen Synthesevariante bei allen weiteren Derivaten vom Typ **3** (Ausnahmen: **3e, h**) der Vorzug eingeräumt.



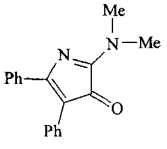
3c' **3c''** **3c'''**

Die intensive, langwellige Absorption im UV/VIS-Spektrum von **3c** (λ_{max} = 488 nm, lg ε = 4.22) war für uns ein weiterer Anlaß, den Einfluß der peripheren Substituenten R in 4,5-Position der 4*H*-Imidazole **3** zu studieren. Dabei zeigte sich, daß Acceptorsubstituenten am exocyclischen Arylrest gegenüber **3c** eine schwache hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bedingen, die beim Nitroderivat **3d** ihr Maximum (λ_{max} = 328 nm) erreicht. Sowohl das durch Umsetzung mit Lithiumhydrid aus **3c** erhältliche Anion **3c'** (λ_{max} = 561 nm) als auch dessen Protonierungsprodukt **3c''** mit HBF_4/CH_2Cl_2 (λ_{max} = 624 nm) absorbieren deutlich im längerwelligen Bereich. Der drastische Farbwechsel bei der Protonierung von **3c** von orangerot nach tiefblau läßt sich mit dem Übergang vom Merocyanin **3c** zum Cyanin **3c''** in cyclischer Anordnung erklären. Bei einer Ladungsdelokalisierung im Fünfring ist allerdings auch eine durch zwei Donorreste stabilisierte antiaromatische Struktur **3c'''** zu diskutieren. Nach Gompper [11, 12] sind donorsubstituierte Aza- und 1,3-Dia-

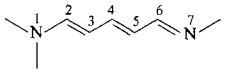
zacyclopentadiene für antiaromatische Grenzstrukturen prädestiniert.



5

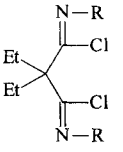


6



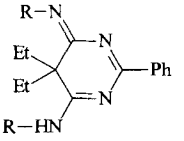
7

Die auffallenden UV/VIS-spektroskopischen Eigenschaften von **3** werden verständlich, wenn man eine Beziehung zwischen **5** und dem kettenförmigen Meropolymethin **7** (Neutropolymethin) sucht. Das Pentamethin **7** ist ein 8π-System und mit **5** *iso*-π-elektronisch. Die π-Elektronen verteilen sich auf die fünf Methingruppen und die beiden *N*-terminalen Stickstoffatome. Die Struktur **5** unterscheidet sich von **7** nur durch den Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 6 und den Ersatz der Methingruppen in 3- und 5-Stellung durch Azastickstoffatome. Der Einfluß des Ringschlusses auf das UV/VIS-Spektrum wurde schon am 4,5-diphenyl substituierten 2-Dimethylamino-3-aza-cyclopentadienon **6** [13] ausführlich diskutiert [14]. Durch störungstheoretische Überlegungen mit Hilfe der Grenzorbitale ließ sich zeigen, daß der erste $\pi \rightarrow \pi^*$ Anregungszustand von **6** gegenüber dem Grundzustand energetisch stabilisiert wird und folglich die Anregungsenergien bei kleineren Energien (längeren Wellenlängen) als bei dem entsprechenden kettenförmigen Chromophor liegen. Das gleiche gilt beim Übergang vom 3,5-Diazaanalogen von **7** nach **5**. Aus Grenzorbitalbetrachungen folgt auch, daß der Ersatz von zwei Methingruppen durch N-Atome in **5** die Anregungsenergie erhöht. Da sich in diesen Stellungen die Elektronendichte bei der Anregung vermindert, stabilisieren die elektronegativen Stickstoffatome den Grundzustand mehr als den Anregungszustand. Diese gegenläufigen Effekte werden numerisch durch Modellberechnungen nach der Pariser-Parr-Pople (PPP) Methode [15] belegt. Bei diesen Berechnungen wurden vereinfachend alle Bindungsparameter (Resonanzintegrale) gleich gesetzt, während die Parametrisierung des Stickstoffs dessen Valenzzustand folgt, d.h. es wird zwischen einem Aminostickstoff und einem Azastickstoff unterschieden. Die im nahen UV (bei etwa 300 nm) erwartete „Farbbande" der offenkettigen meropolymethinischen Verbindung **7** (gestreckte Anordnung) erfährt nach der PPP-Berechnung beim Ringschluß eine extrem starke Verschiebung zu langen Wellenlängen (bathochrome Verschiebung auf etwa 700 nm). Substitution von CH durch N im Ring führt zu einer hypsochromen Bandenverschiebung auf etwa 500 nm. Im Anbetracht der topologisch bedingten, ausgeprägten spektralen Bandenverschiebungen stellt das konjugierte System **5** in den Verbindungen der Serie **3** (und in verwandten Verbindungen) einen ungewöhnlichen Chromophor dar. Die besonders langwellige UV/VIS-Absorption der durch Protonierung oder Deprotonierung gebildeten Kationen oder Anionen ist eine Folge des bereits erwähnten Übergangs von einem meropolymethinischen Bindungssystem (partielle Bindungsalternierung) zu einem polymethinischen Bindungssystem (stärkerer Bindungsausgleich).



8

R = 4-Tol



9

Die Trendaussage wurde durch die Synthese von Verbindung **9** aus dem Bis-Imidoylchlorid **8** und Benzamidin eindrucksvoll bestätigt. Trotz des sehr ähnlichen π-Systems ist das Pyrimidinderivat **9** nur eine blaßgelbe Substanz (λ_{max} = 372 nm). Dieser Befund weist ebenfalls auf die Eigenständigkeit des chromophoren Systems in den 4*H*-Imidazolen **3** hin. Die mit Abstand langwelligste UV/VIS-Absorption zeigt Verbindung **3e**, welche in Form großer grünglänzender Kristalle erhalten wird. Bei der Synthese von **3e** bietet sich die alternative Variante ausgehend von **4** und 4-(Dimethylamino)anilin an, da hier bei höheren Ausbeuten ein leichter zu reinigendes Produkt entsteht. Diese Farbstoffcharakter tragende Substanz absorbiert in THF bei λ_{max}= 573 nm mit hohen molaren Extinktionswerten (lg ε = 4.52) und zeigt darüber hinaus eine starke positive Acidochromie [16], z.B. λ_{max} = 730 nm in HY-Zeolithen und 785 nm in HBF_4. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **3e** ist bis unterhalb –100 °C keine Aufhebung der Entartung beider exocyclischer Arylreste feststellbar. Durch Umkristallisation aus wasserhaltigem Acetonitril konnten von **3e** Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (vgl. Abb. 1).

Die CN-Bindungen im Fünfring von **3e** zeigen nur eine schwache Bindungsalternierung. Das Molekül ist nahezu planar, lediglich die durch die auxochromen Gruppen substituierten Arylreste an N3 und N4 sind um 8.7° und 29.8° aus der Ebene des planaren 2-Phenyl-4*H*-imidazol-Rings verdreht. Somit wird im Kristall durch Lokalisierung des Wasserstoffs an N3 die in Lösung vorherschende C_2-Symmetrie gestört.

Wie die UV/VIS-Spektren von **3i–l** ausweisen, ist der Einfluß von Substituenten am Arylrest in 2-Position der 4*H*-Imidazole auf die Lage der längstwelligen

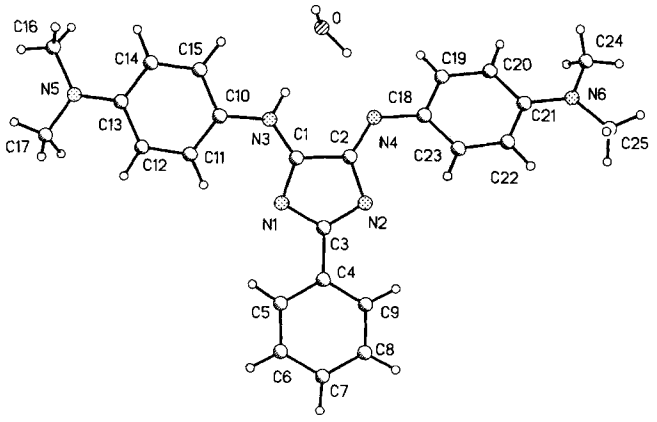


Abb. 1 Kristallstruktur des 4*H*-Imidazolderivates **3e**, Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): N(1)-C(1) 1.343(2), N(1)-C(3) 1.372(2), N(2)-C(3) 1.343(2), N(2)-C(2) 1.378(2), N(3)-C(1) 1.315(2), N(3)-H(N3) 0.87(2), N(4)-C(2) 1.298(2), C(1)-C(2) 1.497(2), C(1)-N(1)-C(3) 102.77(14), C(3)-N(2)-C(2) 103.21 (13), C(1)-N(3)-C(10) 128.1(2), N(1)-C(1)-C(2) 108.94(14), N(4)-C(2)-C(1) 122.8(2), N(2)-C(3)-N(1) 118.3(2), C(2)-N(4)-C(18) 124.4(2)

Absorptionsbande relativ gering. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Derivate **3m** und **3n**, ausgehend vom persilylierten Terephthaldiamidin [17] und den entsprechenden Bis-Imidoylchloriden, synthetisiert. Im Vergleich zu **3c** befindet sich das längstwellige Absorptionsmaximum von **3m**, **n** nur unwesentlich zu niedrigeren Energien verschoben (λ_{max} für **3m**: 514 nm). Über das bemerkenswerte Redoxverhalten der Verbindungen **3**, insbesondere von **3m**, **n**, werden wir gesondert berichten.

Der Studienstiftung des Deutschen Volkes und dem Thüringer Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kultur sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch Galen III nach Boëtius der Firma Cambridge Instruments bestimmt

Tab. 1 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole **3a–n**, sowie **9**: Ausbeuten, Schmelzpunkte, Summenformeln, Molmassen, UV/VIS-Absorptionsmaxima und massenspektroskopische Daten

Nr.	Ausb. (%) F. (°C)	Summenformel	λ_{max} (nm) (lg ε) (Molmasse)	MS *m/e* (%)
3a [a]	78	$C_{21}H_{16}N_4$	482	(EI) 324 [M⁺] (57), 240 (19), 220 (16),
	192	(324.4)	(4.05)	118 (18), 103 (100), 52.1 (61),
3c	92	$C_{23}H_{20}N_4$	488	(EI) 352 [M⁺] (80), 337 (100), 248 (21), 234
	209	(352.4)	(4.22)	(45), 132 (41), 117 (83), 91 (60),
3d	63	$C_{21}H_{14}N_5O_4$	328	(CI) 314 [M⁺] (100), 286 (20), 210 (14),
	338–342	(414.4)	(4.09)	139 (61), 105 (15),
3e	83	$C_{25}H_{20}N_6$	573	(EI) 405 [M⁺] (100), 390 (13), 360 (23), 284
	236–240	(404.5)	(4.52)	(55),
3f	87	$C_{23}H_{14}F_6N_4$	476	(EI) 460 [M⁺] (30), 391 (14), 300 (10), 275 (10),
	147–150	(460.4)	(4.37)	186 (14), 145 (20), 103 (100),
3g	83	$C_{25}H_{12}F_{12}N_4$	463	(CI) 597 [M⁺] (63), 577 (100), 343 (10), 254 (8),
	>170 Zers.	(596.4)	(3.99)	103 (56), 83 (10),
3h [b]	84	$C_{33}H_{28}N_4$	393	(EI) 480 [M⁺] (45), 326 (21), 235 (58),
	Öl	(480.2)	(3.49)	222 (58), 171 (29), 156 (100), 129
				(57), 127 (42), 104 (20), 77 (26),
3i	72	$C_{23}H_{21}N_5$	459	(EI) 367 [M⁺] (100), 353 (4), 275 (5), 183 (8),
	127–129	(367.2)	(4.23)	148 (6), 118 (5),
3j	73	$C_{24}H_{22}N_4$	484	(CI) 368 [M⁺+2] (100), 366 [M⁺] (8), 241 (91),
	165	(366.4)	(4.07)	179 (44), 165 (46), 147 (89), 120 (15), 94 (35),
3k	76	$C_{23}H_{19}N_5O_2$	511	(EI) 397 [M⁺] (13), 382 (19), 341 (27), 294 (20),
	262–264	(397.4)	(4.22)	117 (24), 105 (100),
3l	78	$C_{23}H_{19}N_5O_2$	498	(CI) 398 [M⁺] (100), 382 (7), 269 (6), 132
	214	(397.4)	(4.20)	(10), 117 (15),
3m	63	$C_{40}H_{34}N_8$	498	(CI) 627 [M⁺] (45), 108 (100),
	156–160	(626.8)	(4.18)	
3n	72	$C_{60}H_{74}N_8$	514	(FAB) 908.7 [M⁺+2] (22), 519.9 (5), 204.2 (73),
	202–205	(907.3)	(4.25)	189.3 (100),
9	22	$C_{28}H_{30}N_4$	372	(EI) 422 [M⁺] (23), 393 (60), 338 (27), 289 (28),
	Öl	(422.6)	(3.44)	186 (63), 172 (92), 104 (60), 91 (100),

[a] identische Werte für **3b** [b] Drehwert für **3h** $[\alpha]^{27} = +449.07$ (0.108 in $CHCl_3$)

und sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer FTS-25 der Firma BIORAD, die der UV/VIS Spektren an einem Lambda-19-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer. Sämtliche Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Automaten CHNS-932 der Firma LECO angefertigt; sie bewegen sich innerhalb der geforderten Toleranzbereiche. Die Massenspektren wurden an einem Gerät Finnigen MAT SSQ 710 aufgenommen. Die ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-Spektren wurden an einem AC-250- bzw. DRX-400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Konnektivitäten ausgewählter Vertreter wurden durch 2D-NMR-Experimente ermittelt. Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter Polartronic der Firma Schmidt und Haensch bestimmt.

Rechenmethoden

Zur Abschätzung der chromophoren Eigenschaften wurde die Pariser-Parr-Pople-Methode [15] herangezogen. Die Zweizentren-Abstoßungsrepulsionsintegrale ergeben sich nach der Mataga–Nishimoto-Beziehung. Für die Berechnung wurde DFT-Optimumsgeometrie vorgegeben. Die verwendeten PPP-Parameter sind in eV angegeben: Atomparameter $U\mu$: =C– –11,42, =N– 14,16, N(H_2) –23,13; Gammawerte: =C– 10,84, =N– und N(H_2) 12,98 und Resonanzintegrale $\beta_{CC} = \beta_{CN}$ = –2,318. Die Berechnungen wurden mit dem Programm WinPPP durchgeführt [18].

Röntgenstrukturanalyse von **3e**

vgl. Mitteilung 2 dieser Serie.

2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole (3a–n), ausgehend von 1, sowie für die Synthese von 9 (Allgemeine Vorschrift)

Jeweils 5 mmol **1** und **2a** (im Fall von **2a** ist die Zugabe von 15 mmol Triethylamin erforderlich) oder **2b** werden in 50 ml trockenem Acetonitril suspendiert und solange unter Rück-

Tab. 2 2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole (**3a–n**): ^{1}H- und ^{13}C- NMR spektroskopische Daten (Aufnahme bei 250 MHz, $CDCl_3$, falls nicht anders vermerkt)

Nr	δ (ppm)
3a	^{1}H-NMR: 8.57 [m, 2H, *ortho*-Ph], 7.98 [m, 4H], 7.68 – 7.35 [m, 7H], 7.25 [m, 2H], ^{13}C-NMR: 189.2, 163.99, 141.81, 133.82, 131.82, 130.64, 129.19, 128.52, 126.57, 123.60,
3b	^{1}H-NMR: 8.57 [m, 2H, *ortho*-Ph], 7.96 [m, 4H], 7.57 [m, 1H], 7.53–7.41 [m, 6H], 7.24 [m, 2H], ^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8): 8.57 [m, 2H], 8.10 [m, (breit), 4H], 7.66 [m, 1H], 7.56 [m, 2H], 7.47 [m, 4H], 7.25 [m, 2H], ^{1}H-NMR (400 MHz, 210 K): 10.41 [d, ^1J (^{15}N,^{1}H) = 93.1 Hz], ^{13}C-NMR (100 MHz): 189.18, 163.84 [d, ^1J(^{13}C,^{15}N) = – 16.4 Hz], 141.68 (breit), 133.76, 131.82, 130.58, 129.11, 128.46, 126.54, 123.55,
3c	^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8): 8.57 [m, 2H, *ortho*-Ph], 8.02 [m, 4H, tolyl], 7.63 [m, 1H, *para*-Ph], 7.57 [m, 2H, *meta*-Ph], 7.27 [m, 4H, tolyl], 2.39 [s, 6H, CH_3-tolyl], ^{13}C-NMR (THF-d_8): 188.78, 165.5, 141.4, 136.68, 133.88, 133.45, 130.94, 130.03, 129.04, 124.68, (breit), 21.38 [CH_3-tolyl],
3d	^{1}H-NMR (DMF-d_7): 8.46 [m, 6H], 8.32 [m, 3H], 7.43 [m, 4H], ^{13}C-NMR (DMF-d_7): 152.45, 146.39, 125.89, 126.38, 121.25, 121.13, 121.09,
3e	^{1}H-NMR: 8.54 [m, 2H, *ortho*-Ph], 7.99 [m, 4H], 7.49 [m, 3H], 6.74 [m, 4H], 2.98 [s, 12H, N(CH_3)$_3$], ^{13}C-NMR: 161.14, 149.07, 129.82, 125.56, 112.53, 40.45, [N(CH_3)$_3$],
3f	^{1}H-NMR: 8.50 [m, 2H, *ortho*-Ph], 8.24 [s, 2H], 8.12 [m, 2H], 7.67–7.60 [m, 2H], 7.57–7.47 [m, 5H], ^{13}C-NMR: 164.50, 141.97, 134.62, 131.66 [q, ^{2}J (C,F) = 33 Hz], 131.17, 129.75, 128.75, 126.53, 123.80 [q, ^{1}J (C,F) = 268 Hz], 123.12 [q, ^3J (C,F) = 5 Hz], 120.57 [q, ^3J (C,F) = 5 Hz],
3g	^{1}H-NMR (Aceton-d_6): 8.59 [s, 4H], 8.38 [m, 2H], 7.86 [s, 2H], 7.72 [m, 1H], 5.77 [m, 2H], ^{13}C-NMR (Aceton d_6): 166.81, 144.69, 135.86, 132.67 [q, ^2J (C, F) = 33 Hz], 131.36, 129.78, 124.77, 124.22 [q, ^1J (C,F) = 272 Hz], 120.65,
3h	^{1}H-NMR (400 MHz): 8.52 [m, 2H, *ortho*-Ph], 8.33 [m, 2H], 7.88 [m, 2H], 7.81 [m, 2H], 7.73 [m, 2H], 7.46–7.63 [m, 9H], 6.30 [m, 2H], 4.58 [s, 1H, CH], 1.75 [d, ^3J = 6,6 Hz, 6H, CH_3], ^{13}C-NMR (100 MHz): 166.23, 138.62, 133.92, 133.25, 132.22, 131.19, 130.36, 128.81, 128.46, 126.35, 125.71, 125.47, 124.91, 123.61, 123.42, 52.74 [CH], 21.86 [CH_3],
3i	^{1}H-NMR: 8.24 [m, 2H], 8.00 [m, 4H], 7.41 [m, 4H], 7.17 [m, 2H], 6.85 [m, 2H] 3.09 [s, 6H, N(CH_3)$_2$], ^{13}C-NMR: 154.0, 144.7, 131.9, 128.6, 128.5, 124.6, 123.8, 120.4, 119.2, 39.4 [N(CH_3)$_2$],
3j	^{1}H-NMR: 8.49 [m, 2H], 7.93 [m, 4H], 7.36 [m, 2H], 7.30 [m, 4H], 2.49 [s, 3H, CH_3-tolyl], 2.42 [s, 6H, CH_3-tolyl], ^{13}C-NMR: 163.56, 144.60, 136.45, 130.59, 129.75, 129.27, 123.55, 119.73, 22.00 [CH_3-tolyl], 21.20 [CH_3-tolyl],
3k	^{1}H-NMR: 8.66 [m, 2H], 8.31 [m, 2H], 7.87 [m, 4H], 7.25 [m, 4H], 2.39 [s, 6H, CH_3-tolyl], ^{13}C-NMR: 186.18, 163.06, 150.43, 137.89, 137.41, 130.91, 129.85, 123.81, 123.40, 119.67, 21.19 [CH_3-tolyl].
3l	^{1}H-NMR: 9.29 [s, 1H], 8.84 [m, 1H], 8.42 [m, (breit), 1H], 7.88 [m, (breit), 4H], 7.69 [m, 1H], 7.28 [m, 4H], 2.39 [s, 6H, CH_3-tolyl], ^{13}C-NMR: 163.19, 148.48, 135.81, 133.24, 129.98, 129.75, 129.48, 125. 20, 123.86, 119.75, 21.28 [CH_3-tolyl],
3m [a]	^{1}H-NMR (DMSO-d_6, 345 K): 8.57 [s, 4H], 7.95 [m, (breit), 8H], 7.30 [m, 8H], 2.38 [s, 12H, CH_3-tolyl],
3n	^{1}H-NMR: 8.67 [s, 4H], 7.94 [m, 8H], 7.27 [m, 8H], 2.61 [t, 8H, CH_2], 1.61 [m,8H], 1.32 [m, 24H], 0.89 [m, 12H], ^{13}C-NMR: 163.4, 142.1, 139.5, 130.4, 129.3, 129.2, 123.8, 119.7, 35.7, 35.4, 31.7, 31.3, 28.9, 22.6, 14.1

[a] ^{13}C-NMR-Spektrum für **3m** infolge geringer Löslichkeit nicht aussagekräftig

fluß gekocht, bis **1** dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 50 ml Wasser zugetropft, der Niederschlag wird abfiltriert und aus Acetonitril umkristallisiert. Die Imidazole **3a–n** fallen nach einmaliger Umkristallisation analysenrein an. Auf analoge Weise wird **9** ausgehend von **1** und **8** synthetisiert.

2-Aryl-5-arylamino-4-arylimino-4*H*-imidazole (3e, l): ausgehend von 4 (Allgemeine Vorschrift)

10 mmol 2,4,5-Trichlor-2-phenyl-2*H*-imidazol (**4**) werden in 30 ml Diethylether gelöst, die Lösung wird auf –10 °C abgekühlt und unter Rühren langsam mit einer Lösung von 20 mmol des jeweiligen Amins in 10 ml Diethylether versetzt. Anschließend werden 30 mmol Triethylamin zugefügt, und es wird 10 min. nachgerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 10 ml Diethylether gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird aus Acetonitril umkristallisiert.

Literatur

[1] R. Beckert, M. Gruner, I. Seidel, R.–J. Kuban, Monatsh. Chem. **120** (1989) 1125

[2] a) D. Lindauer, R. Beckert, P. Fehling, H. Görls J. Prakt. Chem. **337** (1995) 143; b) D. Lindauer, R. Beckert, T. Billert, M. Döhring, H. Görls J. Prakt. Chem. **337** (1995) 508

[3] R. Beckert, W. Bauer J. Prakt. Chem. **333** (1991) 555

[4] C. Käpplinger, R .Beckert, W. Günther, H. Görls, Liebigs Ann. **1997**, 617

[5] J. Brandenburg, C. Käpplinger, R. Beckert Synthesis **1996**, 1302

[6] J. Goerdeler, R. Sappelt, Chem. Ber. **100** (1967) 2064

[7] L. I. Samarai, V. A. Bondar, G. I. Derkach, Khim. Geterosikl. Soedin. 1970, 814; Chem. Abstr. **73** (1970) 120566t

[8] H. R. Kwasnik, J. E. Oliver, R. T. Brown, J. Heterocycl. Chem. **9** (1972) 1429

[9] K. H. Büchel, H. Erdmann, Chem. Ber. **109** (1976) 1638

[10] K. H. Büchel, H. Erdmann, Chem. Ber. **110** (1977) 3226

[11] R. Gompper, K. Bichlmayer, Angew. Chem. **91** (1979) 170; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18** (1979) 156

[12] R. Gompper, H.–U. Wagner, Angew. Chem. **100** (1988) 1492; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **27** (1988) 1437

[13] Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke, J. L. Weber, Tetrahedron. Lett. **1975**, 3915

[14] J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, N. Tyutyulkov, Monatsh. Chem. **115** (1984) 21

[15] M. Scholz, H.–J. Köhler Quantenchemie, Bd. 3, Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1981

[16] S. Spange, A. Gräser, E. Vilsmeier, J. Atzrodt, R. Bekkert, Publikation in Vorbereitung

[17] R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. Organomet. Chem. **331** (1987) 161

[18] T. Moschny, WinPPP Version 2.1 (1994)

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. R. Beckert
Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Humboldtstr.10
D-07743 Jena