

**Eliminierungs- und Substitutionsreaktionen an donor-akzeptor-  
bzw. bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden:  
Multiple Bezüge zur Farbstoffchemie**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

**Oliver Müller-Kengelbach**

aus Waiblingen/Stuttgart

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. D. Kölzow

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. R. Weiß

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. A. Hirsch

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1995 bis April 1997 am Institut für Organische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle:

Herrn *Prof. Dr. R. Weiß* für das große Interesse an dieser Arbeit sowie seine ständige Unterstützung durch zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis, *Silvia Reichel, Alexander Vyhnal, Madjid Djeddi, Oliver Schwab, Mathias Handke, Frank Pühlhofer, Stefan Heitner, Frank Jellen, Susanne Schaffert, Thomas Brenner, Mark Stoll* und *Bernd Pomrehn* für das humorvolle, äußerst angenehme Arbeitsklima, insbesondere aber *Mathias Matner* und *Kerstin*.

Meinen studentischen Mitarbeitern *Claudia Köhler, Nadja Buonomo, Max Niegl* und *Jürgen Stahl* für ihre tatkräftige Unterstützung und ihr überdurchschnittliches Engagement.

Herrn *Dr. F. Hampel* für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn *Priv.-Doz. Dr. W. Bauer* und Herrn *Dipl. Ing. W. Schätzke* für die Anfertigung der CP/MAS- und Routine-NMR-Spektren.

Frau *Dipl.-Chem. B. Weidinger* für die Anfertigung der Cyclovoltammogramme.

Darüberhinaus allen hier nicht namentlich genannten Institutsangehörigen, die mich bei dieser Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre Hilfe unterstützt haben.

Mein größter Dank aber gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung während des Studiums.

## Lebenslauf

Name: Oliver Müller-Kengelbach

Geburtsdatum: 22. Juni 1969

Geburtsort: Waiblingen/Stuttgart

Eltern: Dr. Peter Müller-Kengelbach und Monika Müller-Kengelbach, geb. Kengelbach

Schulbildung: 1975-1978 Grundschule Forchheim  
1979 Grundschule Forchheim/Burk  
1979-1988 Gymnasium Fränkische Schweiz, Ebermannstadt  
29. Juni 1988 Allgemeine Hochschulreife

Grundwehrdienst: Oktober 1988 bis Dezember 1989

Studium: WS 1989/90 Beginn des Studiums der Chemie (Diplom) an der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg

Diplom-Chemiker-Vorprüfung: November 1991

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung: Mai 1994

Diplomarbeit: Juni 1994 bis Februar 1995 bei Prof. Dr. R. Weiß, Inst. f. Org. Chem. I der Universität Erlangen-Nürnberg

Dissertation: März 1995 bis April 1997 bei Prof. Dr. R. Weiß

*"Wer immer strebend sich bemüht,  
den können wir erlösen"*

Goethe

*Meinen Eltern*

*und*

*Kerstin*

# Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
bipy	4,4'-Bipyridin
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
CT	Charge Transfer
CV	Cyclische Voltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Tag
D	Donor
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon
DMAP	(4-Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
E-I	Elektronen-Ionisations
Et	Ethyl
h	Stunde
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
irrev.	irreversibel
L	Ligand
M <sup>+</sup>	Molekülpeak
Me	Methyl
MeOTf	Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat)
min	Minute
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf <sup>-</sup>	Trifluormethansulfonat (Triflat)
PE	Petrolether

Ph	Phenyl
ppy	(4-Pyrrolidino)pyridin
py	Pyridin
qurev.	quasireversibel
rev.	reversibel
S	Singulett
RT	Raumtemperatur
T	Triplett
tBu	tertiär-Butyl
TDA <sup>+</sup>	Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium
TDAI	Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium-iodid
THF	Tetrahydrofuran
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMSI	Trimethylsilyliodid
TMSOH	Trimethylsilanol
TMSOTf	Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (Trimethylsilyltriflat)
TMSOTMS	Hexamethyldisiloxan
UV	Ultraviolett
WW	Wechselwirkung

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
I.1. Mechanistische Betrachtungen zur $\alpha$ -Dihalogen-Addition bzw. Eliminierung	1
I.2. Modellrechnungen zur $\alpha$ -Diiod-Eliminierung an substituierten Diiodmethanderivaten	4
I.3. Literaturbekannte donor-akzeptorsubstituierte Carbene	6
I.4. Mögliche Vorläufersysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Carbene	7
I.5. Zielsetzung	8
<b>II. Allgemeiner Teil</b>	<b>10</b>
II.1. Voraussetzungen für die Ausbildung einer hypervalenten Bindungssituation	10
II.2. Auswahl der Ausgangsverbindungen	10
II.3. Orbitalenergetische Betrachtungen zur hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz	13
II.4. Synthese und Charakterisierung donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide	15
II.4.1. 2,3-Dichlorsubstituierte p-Chinonderivate als Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide	15
II.4.1.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide	15

II.4.1.2.	Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide	19
II.4.2.	Synthese und Charakterisierung von donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids	23
II.4.2.1.	Synthese der Iodocarbenium-iodide	23
II.4.2.2.	Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide	34
II.4.2.3.	Synthese der Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids durch direkte Umsetzung von 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid mit geeigneten Nukleophilen	41
II.4.3.	Donor-akzeptorsubstituierte Iodocarbenium-iodide des 1,2-Cyclobutendions	44
II.4.3.1.	Synthese der Iodocarbenium-iodide	44
II.4.3.2.	Charakterisierung der Iodocarbenium-iodids <u>65</u>	45
<b>II.5.</b>	<b>Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse</b>	<b>50</b>
<b>II.6.</b>	<b>Untersuchungen zur <math>\alpha</math>-Iod-Eliminierung der Iodocarbenium-iodide zu neuartigen indigoiden Farbstoffsystemen</b>	<b>52</b>
<b>II.7.</b>	<b>Umsetzung der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide mit elementarem Palladium</b>	<b>65</b>
<b>II.8.</b>	<b>Synthese von Indigo und Indigoderivaten über eine <math>\alpha</math>-Diiod-Eliminierung geeigneter Iodocarbenium-iodid-Vorläufersysteme</b>	<b>70</b>
II.8.1.	Literaturbekannte Indigosynthesen	70
II.8.2.	Synthese der Indigofarbstoffe	72
II.8.3.	Synthese der N-alkylierten Isatinderivate	80
II.8.4.	Synthese des Isatin-Grundkörpers	81
II.8.5.	Onio-Substitution von Isatin-2-chlorid	86
<b>II.9.</b>	<b>Versuch der Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide aus geeigneten offenkettigen Carbonylsystemen</b>	<b>90</b>
<b>II.10.</b>	<b>Cyaninfarbstoffe als Eduktsysteme zur Synthese vinylog bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide</b>	<b>94</b>
II.10.1.	Synthese der Cyaninsysteme	94

II.10.2.	Umsetzung der Cyaninsysteme <b>158</b> und <b>160</b> zu den entsprechenden Iodocarbenium-iodiden bzw. Iodocarbenium-triflaten	95
II.10.3.	Charakterisierung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide <b>161</b> und <b>162</b> bzw. Iodocarbenium-triflate <b>163</b> und <b>164</b>	97
<b>II.11.</b>	<b>Synthese onio- bzw. diiodsubstituierter Bis-(N,N-dimethylanilino)carbeniumsysteme als neuartige Diphenylmethanfarbstoffe</b>	<b>101</b>
II.11.1.	Synthese oniosubstituierter Diphenylmethanfarbstoffe	102
II.11.2.	Charakterisierung der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe	106
II.11.3.	Synthese von Bis-(N,N-dimethylanilino)iodocarbenium-iodid	109
<b>II.12.</b>	<b>Geminal bis-onio- bzw. diiodsubstituierte Imidazolidindion- und Oxazolidindionsysteme als Vorläufer neuartiger Carbenspezies</b>	<b>113</b>
II.12.1.	Synthese und Charakterisierung geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionsysteme	113
II.12.2.	Alternative Synthese der geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindionsysteme	119
II.12.3.	Synthese des geminal diiodsubstituierten Imidazolidindions	121
<b>II.13.</b>	<b>Charakterisierung von Carbentypen bzw. entsprechenden Carbenvorläufern anhand ihres Substitutionsmusters</b>	<b>124</b>
<b>III.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>132</b>
<b>IV.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>224</b>
<b>V.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>230</b>

# I. Einleitung und Zielsetzung

## I.1. Mechanistische Betrachtungen zur $\alpha$ -Dihalogen-Addition

bzw.

### -Eliminierung

Obwohl es sich bei der  $\alpha$ -Addition von Halogen an ein Carben und der entsprechenden  $\alpha$ -Eliminierung um wichtige Reaktionstypen der Organischen Chemie handelt, ist wenig Gesichertes über den thermischen Verlauf dieser Reaktionen bekannt<sup>[1,2]</sup>. In mechanistischer Hinsicht lässt sich für diese Prozesse eine allgemeine Reaktionskoordinate formulieren, die durch zwei elektronisch komplementäre Grenzfälle charakterisiert ist<sup>[3]</sup> (Reaktionspfade **A** und **B** in der folgenden Abbildung).

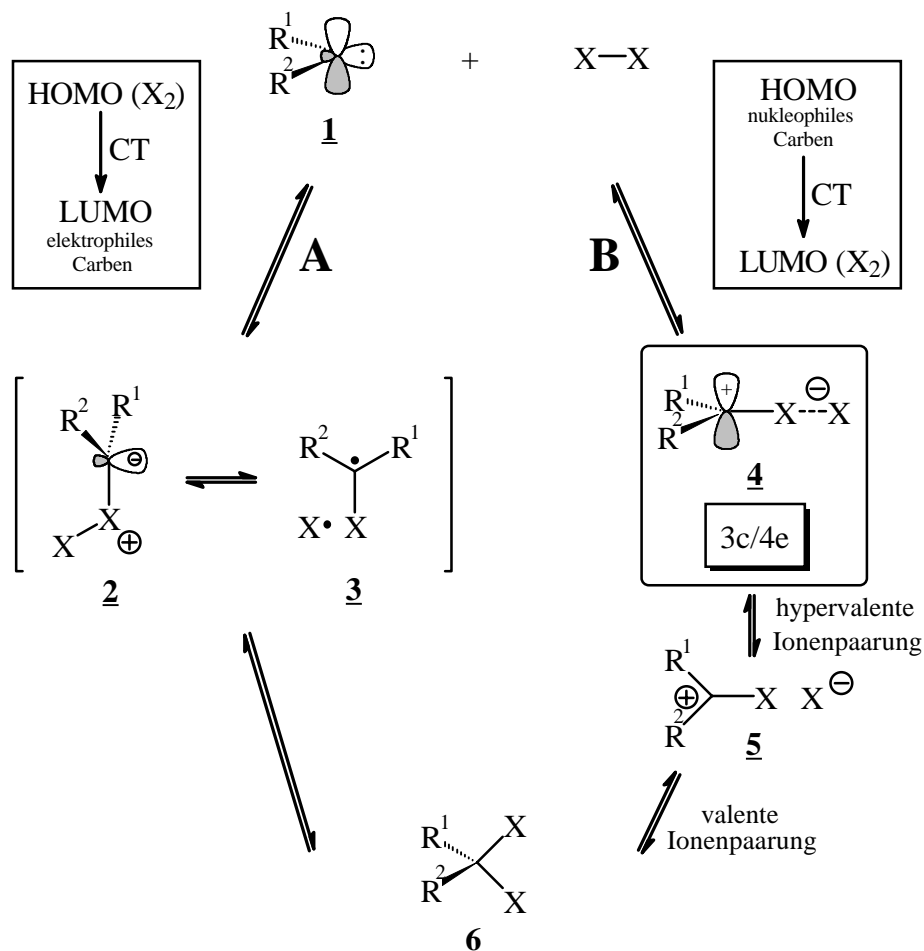
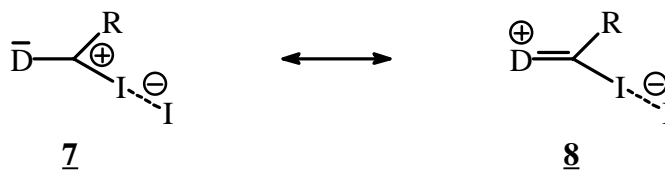


Abb. 1:  $\alpha$ -Addition (bzw. Eliminierung) eines Halogens an ein Carben

R. Hoffmann *et al.* haben sich am Beispiel der Chloraddition an Difluorcarben mit einem der beiden Grenzfälle qualitativ-theoretisch beschäftigt<sup>[4]</sup> (Reaktionspfad **A** in Abbildung 1). Durch eine valente (Lewis-Säure-Base)-Wechselwirkung (2c/2e) zwischen dem  $\pi^*$ -Orbital des Halogens (HOMO) und dem  $2p_z$ -Orbital des (S)-Carbens **1** (LUMO) wird die polare Addition des Halogens eingeleitet. Dabei kommt es zunächst zur Bildung einer Halonium-ylid-Zwischenstufe<sup>[4]</sup> **2**, welche sich unter einer sigmatropen 1,2-Verschiebung in das Dihalogenmethanderivat **6** umlagert. In Analogie zur Stevens-Umlagerung<sup>[5,6]</sup> müssen auch hier unter Umständen Radikalpaare **3** als Zwischenstufen angenommen werden.

Handelt es sich bei dem Carben **1** um ein nukleophiles Teilchen, so ist der elektronische Komplementärfall in Betracht zu ziehen (Reaktionspfad **B** in Abbildung 1). Hier wird die Reaktion von **1** mit dem Halogen durch eine hypervalente (Lewis-Säure-Base)-Wechselwirkung (3c/4e) zwischen dem  $sp^2$ -lone pair des Carbens und dem  $\sigma^*$ -LUMO des Halogens eingeleitet. Diese Wechselwirkung sollte dann im Rahmen einer  $S_N2$ -Reaktion am Halogen zu der hypervalenten 3c/4e-Spezies **4** führen. In Abhängigkeit von der Art des Halogens bzw. der Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  besitzt **4** den Charakter einer echten Zwischenstufe oder den eines Übergangszustandes auf dem Weg zum inneren Ionenpaar **5** und gegebenenfalls durch sigmatrope 1,2-Verschiebung zum Dihalogenmethanderivat **6**.

Orientiert man sich an der Stabilität der zu **4** isoelektronischen hypervalenten Trihalogenide  $X_3^{-[7]}$ , so sollte die formale Kombination eines nukleophilen Carbens mit molekularem Iod am ehesten die Chance bieten, Systeme des Typs **4** darzustellen und experimentell zu untersuchen. M. Rechinger<sup>[3,8]</sup> im Arbeitskreis Weiß gelang erstmals die Synthese hypervalenter donor- bzw. bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide.



mit D = Donor (NMe<sub>2</sub>, NEt<sub>2</sub>, Pyrrolidin, Piperidin)  
 R = H, Me, Ph, NMe<sub>2</sub>, I, C≡CNMe<sub>2</sub>

Abb. 2: Donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide

Die "weich-weich"-Kombination aus Iodocarbeniumion als  $\sigma^*$ -Akzeptor und Iodid als Nukleophil bietet ein ideales System für hypervalente  $n \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkungen<sup>[8]</sup>. Die piperidinosubstituierte Spezies **9** mit R = H konnte röntgenographisch untersucht werden. Demnach enthält die Struktur in der beinahe linearen (C-I-I)-Sequenz die Merkmale eines neuartigen hypervalenten  $3c/4e$ -Bindungstyps. Letzteres entspricht einem eingefrorenen Übergangszustand der Diiod-Eliminierung aus einem donorstabilisierten Diiodmethan und markiert erstmals einen charakteristischen Punkt auf der allgemeinen Reaktionskoordinate einer  $\alpha$ -Dihalogen-Eliminierung an einem Kohlenstoffzentrum<sup>[3]</sup>.

Eine  $\alpha$ -Diiod-Eliminierung zu den mono- bzw. bis-donorsubstituierten Carbenspezies (in Abbildung 1 die Reaktion von **4** zu **1** in Pfad B) konnte bislang nur in einigen speziellen Fällen beobachtet werden. Während bei der Umsetzung von Diiodmethyleniminium-iodiden mit freien Iodidionen eine quantitative Bildung von Triiodid gefunden wird, läßt sich an dieser Stelle keine Aussage über den Verbleib bzw. die Folgechemie des bei der Reaktion freigesetzten Carbens treffen<sup>[8]</sup>. Analoge Reaktionen von N,N-Diorganyliodomethyleniminium-iodiden mit freien Iodidionen führen zu keiner Reaktion. Eine Ausnahme stellt in diesem Zusammenhang die Umsetzung von Piperidinioiodomethyleniminium-iodid **9** mit Triphenylphosphin dar (s. Abb. 3). Das erhaltene Reaktionsprodukt weist auf die mono-donorsubstituierte Carbenspezies **11** als mögliche Zwischenstufe der Reaktionssequenz hin<sup>[8]</sup>.

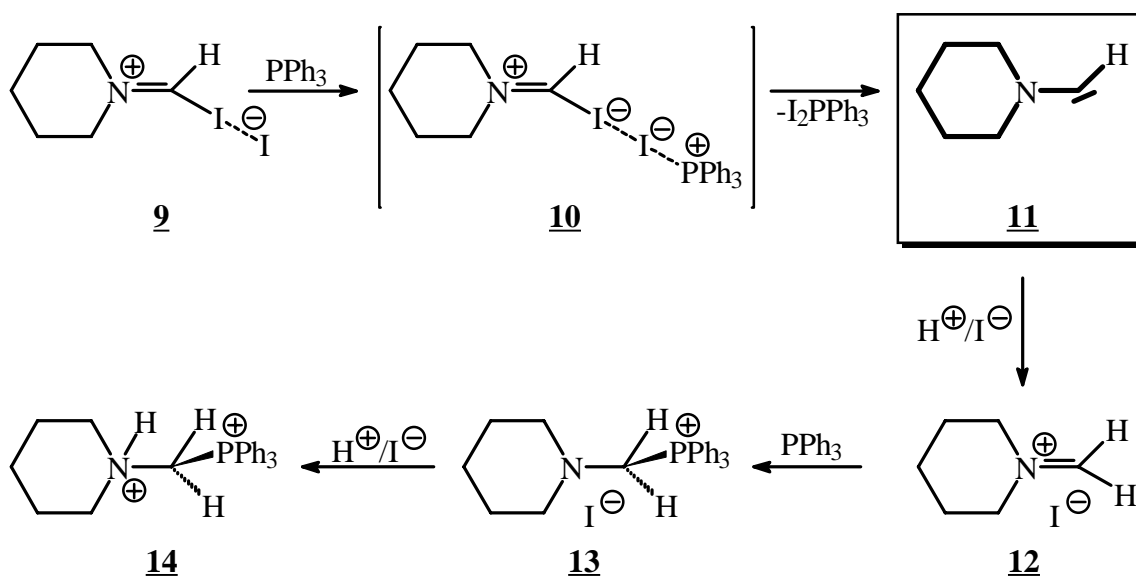
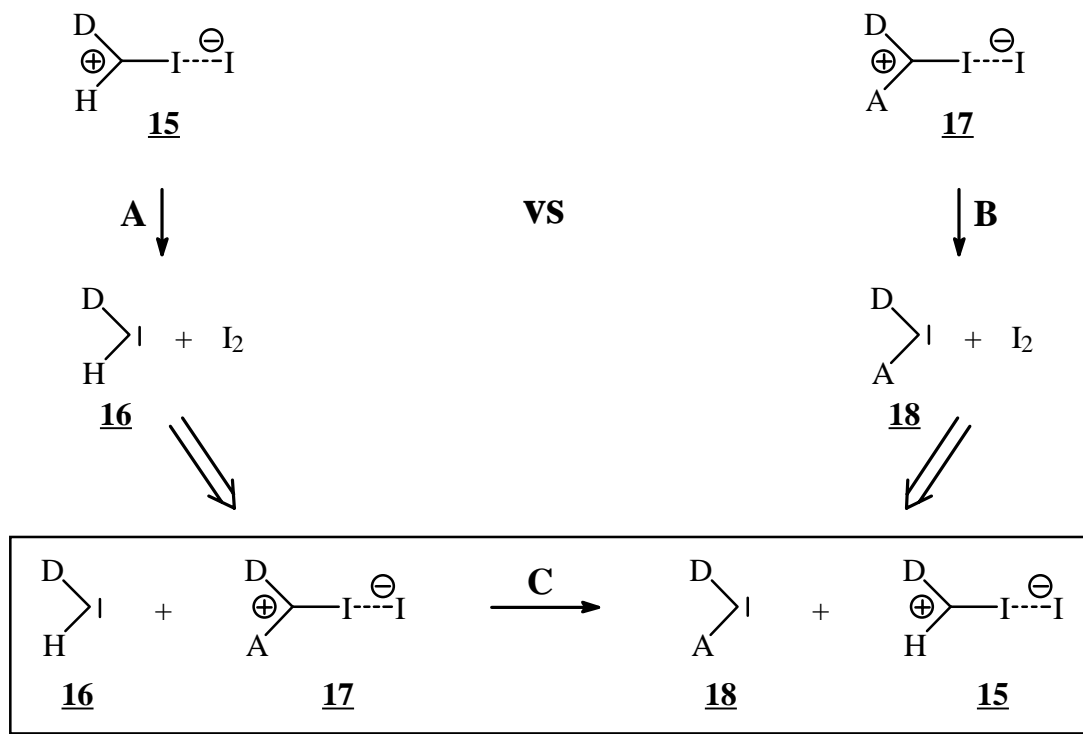


Abb. 3:  $\alpha$ -Eliminierung von Iod am Beispiel des piperidinosubstituierten Iodocarbenium-iodids

Modellrechnungen<sup>[8]</sup> liefern den Hinweis, daß der Ersatz von R in den hypervalenten Systemen **7** bzw. **8** durch einen **-M-Akzeptor** die  $\alpha$ -Eliminierung von Iod zu den jeweiligen donor-akzeptorsubstituierten Carbenen erleichtern sollte und möglicherweise eine Isolierung der Carbenspezies bzw. deren Dimere gestattet.

## I.2. Modellrechnungen zur $\alpha$ -Diiod-Eliminierung an substituierten Diiodmethanderivaten

Grundlage der Diskussion der energetischen Verhältnisse donor- bzw. donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide und der entsprechenden Carbenspezies ist die aus den Eliminierungsreaktionen **A** und **B** abgeleitete isodesmische Reaktionsgleichung **C**<sup>[9]</sup>. Alle Verbindungen wurden nach PM3 optimiert<sup>[10]</sup>. Für D = NMe<sub>2</sub> und A = CHO ergeben sich die in Tabelle 1 angeführten freien Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$ .



mit D = Donor (NMe<sub>2</sub>), A = Akzeptor (CHO)

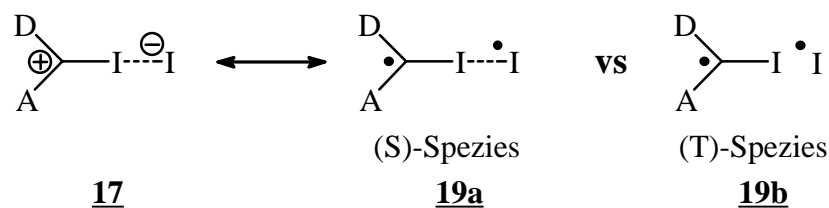
Abb. 4: Reaktionsgleichungen zur Ermittlung der freien Bildungsenthalpien

Tab. 1: Ermittelte freie Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  bzw. Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  der in Abbildung 4 gezeigten Systeme

Verbindung	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	$\Delta H_R$ [kcal/mol]
$\Delta H_f$ [kcal/mol]	10.28	54.61	-39.00	-7.06	<b>-12.39</b>

Demnach ist die Modellreaktion mit -12.39 kcal/mol exotherm, was die gegenüber dem donorsubstituierten Carben **16** thermodynamisch günstigere Bildung der donor-akzeptorsubstituierten Spezies **18** unterstreicht. Prinzipiell muß neben der in Abbildung 4 betrachteten polaren Eliminierung auch alternativ ein radikalischer Eliminierungsmechanismus in Betracht gezogen werden (s. Abb. 5). Die Optimierung der Biradikalspezies **19b** ((T)-Spezies) nach PM3 liefert jedoch nahezu die gleichen freien Bildungsenthalpien und Molekülgeometrien wie sie bereits für **17** erhalten wurden. Semiempirische Modellrechnungen ermöglichen im vorliegenden Fall somit keine Differenzierung der biradikalischen (T)-Spezies **19b** gegenüber dem ent-

sprechenden ionischen Isomer **17**. Die entsprechende (S)-Biradikalspezies **19a** ist mit **17** identisch.



mit D = Donor (NMe<sub>2</sub>), A = Akzeptor (CHO)

Abb. 5: Donor-akzeptorsubstituierte (S)- und (T)-Biradikalspezies

Eine hypervalente Bindungssituation ist für eine  $\alpha$ -Diod-Eliminierung eine unabdingbare Voraussetzung (s. Kap. II.6.). Es muß daher sichergestellt sein, daß es sich bei den synthetisierten Verbindungen tatsächlich um Systeme mit hypervalenter (C-I-I)-Sequenz handelt und nicht um die entsprechenden geminalen diiodsubstituierten Konstitutionsisomere. Eine semiempirische Berechnung von  $\alpha,\alpha$ -Diod- $\alpha$ -dimethylamino-acetaldehyd weist diesem eine freie Bildungsenthalpie von 9.68 kcal/mol zu. Das hypervalente Konstitutionsisomer **17** ist somit thermodynamisch um ca. 49 kcal/mol stabiler.

### I.3. Literaturbekannte donor-akzeptorsubstituierte Carbene

Bei den in der Organischen Chemie synthetisierten Carbenspezies handelt es sich in der Regel um donorstabilisierte nukleophile Carbene<sup>[11-13]</sup>. Bislang gelang es lediglich in geringem Umfang, donor-akzeptorsubstituierte Carbene ("push-pull-Carbene") zu untersuchen und nur in einigen Spezialfällen zu erzeugen. Es handelt sich dabei um push-pull-substituierte Allenderivate<sup>[14-17]</sup> bzw. um 1:1-Addukte von Triphenylphosphin an geeignete Acetylene<sup>[18-23]</sup>.

Die donor-akzeptorsubstituierten Allenderivate **20** werden durch Pyrolyse von Oxaphosphatderivaten dargestellt und sind in der Regel nur in der Kälte für einige Zeit beständig. Bei Raumtemperatur tritt bereits Dimerisierung ein. In Abhängigkeit der Substituenten bilden sich Cyclobutanderivate oder gekreuzt konjugierte Dimere **22**. Bei dem hier gezeigten Cyclobutansystem **21** handelt es sich um das "center-center-head-to-tail"-Dimere<sup>[17]</sup>.

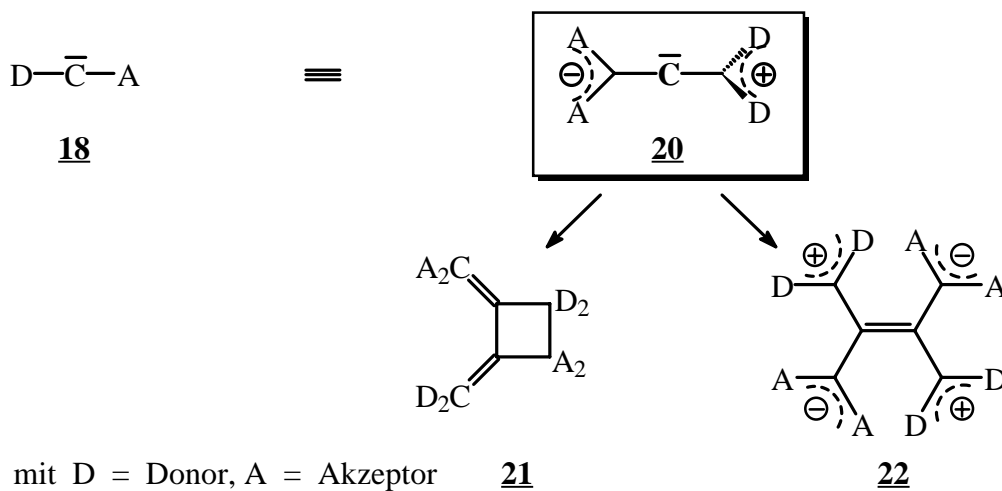
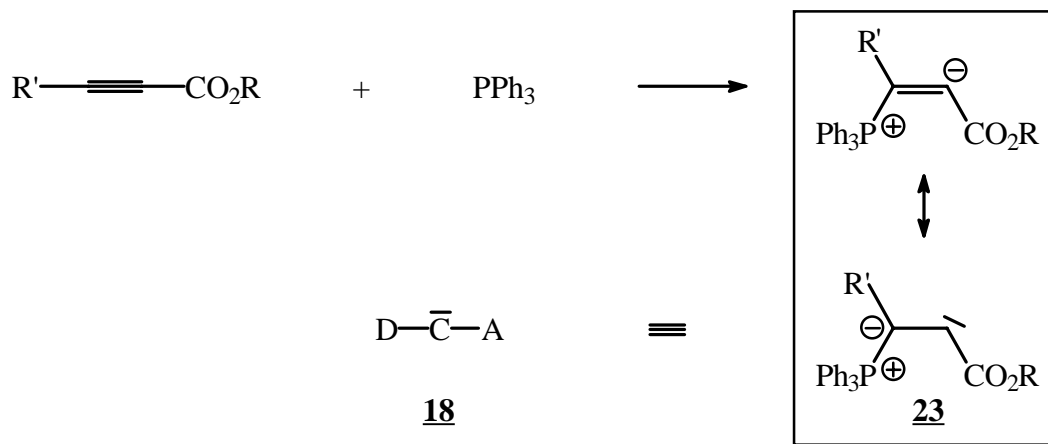


Abb. 6: Donor-akzeptorstabilisierte Carbene ("push-pull"-substituierte Allenderivate) und mögliche Dimerisierungsreaktionen

**22** besitzt ein der zentralen Doppelbindung des Indigofarbstoffes analoges Substitutionsmuster. Die durch eine formale I<sub>2</sub>-Eliminierung aus donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbeniumiodiden zugänglichen Carbenspezies **18** sollten in einer Dimerisierungsreaktion in gleicher Weise zu gekreuzt konjugierten Systemen führen. Bei geeigneter Wahl der Substituenten wären somit neuartige indigoide Farbstoffsysteme erhältlich. Auch der Indigofarbstoff selbst könnte durch Dimerisierung zweier Carbenspezies dargestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Synthese donor-akzeptorsubstituierter Carbene resultiert aus der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Acetylderivaten gemäß der in Abbildung 7 gezeigten Reaktion. Eine Dimerisierungsreaktion des äußerst reaktiven Intermediats **23** wird nur in geringem Umfang beobachtet. Im Gegensatz zur Dimerisierung push-pull-substituierter Allenderivate wird hier ein radikalischer Mechanismus diskutiert<sup>[23]</sup>.



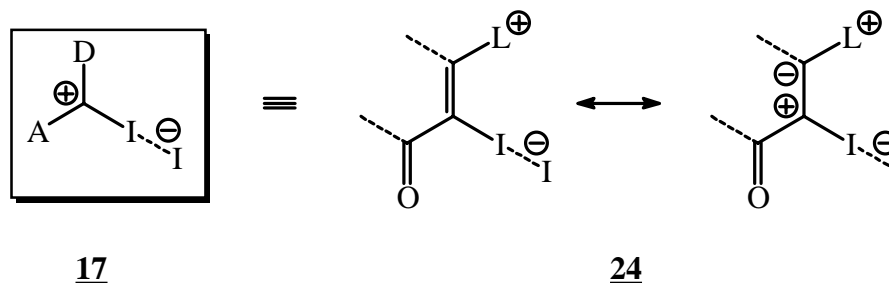
mit D = Donor, A = Akzeptor, R' = Alkyl, Phenyl, CN, CO<sub>2</sub>R, R = Me

Abb. 7: Donor-akzeptorsubstituiertes Carben als 1:1-Addukt eines Acetylderivates und Triphenylphosphin

## I.4. Mögliche Vorläufersysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Carbene

Mögliche Vorläufer donor-akzeptorsubstituierter Carbene stellen die entsprechenden Iodocarbenium-iodide dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Synthese dieser Verbindungen als Kombination zweier im Arbeitskreis Weiß intensiv untersuchten Themengebiete realisiert werden. Es handelt sich dabei um die **Oniosubstitution**<sup>[24,25]</sup> und die Möglichkeiten der Einführung der **hypervalenten (C-I-I)-Sequenz**<sup>[8]</sup> in geeignete Templatsysteme (s. Abb. 8).

Die Rolle des Donors in **17** wird demnach von einer Ylidfunktion übernommen, die des Akzeptors von einer Carbonylgruppe. Zudem kann durch Variation von L in **24** eine Manipulation der elektronischen Verhältnisse des Iodocarbenium-iodids erzielt werden.



mit D = Donor, A = Akzeptor, L = Phosphine, Pyridin(e), Amine

Abb. 8: Angestrebte Zielmoleküle mit hypervalenter (C-I-I)-Bindungseinheit

Hypervalente Bindungsstrukturen werden bei einer Vielzahl an Reaktionen als Übergangszustände durchlaufen<sup>[26-36]</sup>. *M. Recharging*<sup>[8]</sup> und nachfolgend *O. Schwab*<sup>[37]</sup> aus dem Arbeitskreis Weiß gelang erstmals die Synthese stabiler Iodocarbenium-iodide mit hypervalenter (C-I-I)-Bindungssequenz (s.o.) wobei das Kohlenstoffatom diverse Hybridisierungsgrade besitzen kann.

## I.5. Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund sollten im Rahmen der vorliegenden Dissertation nachstehende Ziele verfolgt werden:

- ◆ Synthese neuartiger donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide als Vorläufer der entsprechenden Carbenspezies; dabei bleibt zu klären, ob die Systeme eine hypervalente (C-I-I)-Bindungssequenz besitzen oder möglicherweise als Diiodmethanderivate **26** vorliegen

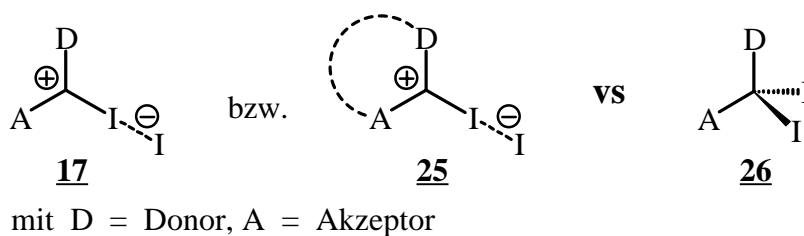


Abb. 9: Donor-akzeptorsubstituierte Iodocarbenium-iodide als Zielmoleküle

- ◆ Variation der Donor- bzw. Akzeptorgruppen und deren Auswirkungen auf die Struktur und die chemischen Eigenschaften der Iodocarbenium-iodide
- ◆ Cyclovoltammetrische Untersuchungen der synthetisierten Iodocarbenium-iodide
- ◆ Versuch der Synthese von Metall-Carben-Komplexen durch Insertion des Metalls in die (C-I)-Bindung der dargestellten Iodocarbenium-iodide

- ◆ Freisetzung der Carbene unter  $\alpha$ -Diod-Eliminierung und gegebenenfalls Untersuchung einer möglichen Dimerisierung
- ◆ Synthese und strukturelle Analyse bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide auf Basis von Cyanin- und Diphenylmethanfarbstoffen
- ◆ UV-spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Farbstoffsysteme
- ◆ Versuche zur Freisetzung der entsprechenden Carbenspezies aus bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden der Farbstoffsysteme und aus geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindion- und Oxazolidindionderivaten bzw. den entsprechenden geminal diiodsubstituierten Verbindungen
- ◆ Synthese und Charakterisierung geminal bis-oniosubstituierter Imidazolidindion- und Oxazolidindionderivate bzw. des entsprechenden geminal diiodsubstituierten Imidazolidindions als Vorläufer der entsprechenden Carbenspezies
- ◆ Versuch der Klärung experimenteller Befunde unter Zuhilfenahme semiempirischer Rechenverfahren

## II. Allgemeiner Teil

### II.1. Voraussetzungen für die Ausbildung einer hypervalenten Bindungssituation

Die Faktoren, die allgemein den halophilen Angriff eines Nucleophils an einem (C-X)-Bindungssystem begünstigen und somit zu einer hypervalenten Bindungssituation führen, wurden bereits von *M.Rechinger*<sup>[8]</sup> einschlägig untersucht und sollen daher nur stichpunktartig zusammengefaßt werden<sup>[38-47]</sup>:

- **Ladung:** Eine hohe positive Ladung am Halogen X erhöht die elektrostatische Wechselwirkung zwischen X und dem Nucleophil durch Pol-Pol bzw. Pol-Dipol-Wechselwirkungen.
- **Koeffizient im (C-Hal)- $\sigma^*$ -Orbital:** Ein großer Koeffizient am Halogen im  $\sigma^*$ -Orbital schafft optimale Voraussetzungen für eine hypervalente  $n \rightarrow \sigma^*$ -Wechselwirkung. Diese Bedingung ist bei möglichst geringer Elektronegativität von X erfüllt.
- **$\sigma$ -Bindungsstärke:** Einer schwachen (C-X)- $\sigma$ -Bindung entspricht eine geringe ( $\sigma$ - $\sigma^*$ )-Aufspaltung und damit ein effizientes  $\sigma^*$ -Akzeptorverhalten.
- **Ionisationspotential:** Ein geringes Ionisationspotential des Nucleophils führt zu einem stärkeren Charge-Transfer gegenüber dem  $\sigma^*$ -Orbital und folglich zu einem intensiveren  $n \rightarrow \sigma^*$ -Kontakt.

### II.2. Auswahl der Ausgangsverbindungen

Bei der Wahl der Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbeniumiodide konnte auf Vorarbeiten von *A.H. Schmidt*<sup>[48-53]</sup> und *R. König*<sup>[54]</sup> aus unserem Arbeits-

kreis zurückgegriffen werden. Während sich *R. König* mit der Synthese von pyridiniosubstituierten Betainen auf Basis von p-Chinonsystemen **27** beschäftigte, untersuchte *A.H. Schmidt* die entsprechenden Verbindungen des Maleinsäureanhydrids und der Quadratsäure. Gemäß semiempirischer Rechnungen (PM3) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchungen<sup>[55,56]</sup> besitzen die ylidischen Grenzstrukturen für **28** und **29** ein weitaus höheres Gewicht als die entsprechenden Betain-Grenzstrukturen. **28** und **29** sind daher wie folgt zu formulieren.

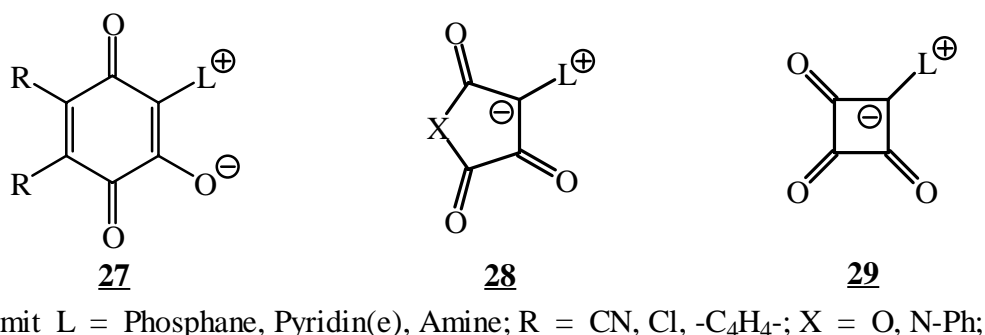


Abb. 10: Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

Eine Überführung der Olat- bzw. Carbonylfunktionen in Iodo-iodid-Sequenzen hätte die gewünschten Zielmoleküle zur Folge. In der nachstehenden Abbildung ist der relevante Strukturausschnitt der entsprechenden Iodocarbenium-iodide der Templatsysteme **27**, **28** und **29** gezeigt.

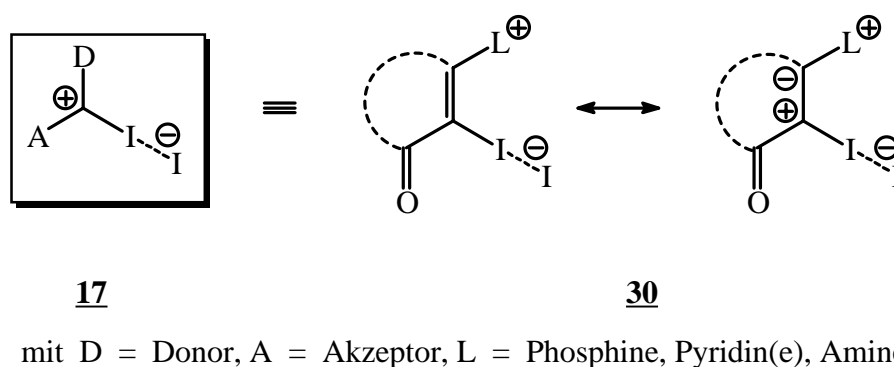


Abb. 11: Strukturausschnitt der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide

Daneben wurden auch die zu den Betainen des Maleinsäureanhydrids strukturanalogen Verbindungen des N-Phenylmaleimids (s. Abb. 10) bezüglich der Bildung von Iodocarbenium-iodiden untersucht.

Beim Übergang von den p-Chinonsystemen über die strukturverwandten Fünfring-Heterocyclen bis hin zur Quadratsäure handelt es sich um eine sukzessive Ringverengung. Die Dichlorvinyleneinheit in den p-Chinonderivaten wird hierbei zunächst durch eine Sauerstoff- bzw. Phenylimidbrücke ersetzt und im Fall der Quadratsäure schließlich eliminiert. Eine weitere Ringverengung um eine Carbonyleinheit würde letztendlich zu einem Cyclopropenonderivat<sup>[57,58]</sup> führen. Dies wäre das kleinste denkbare Templat, das die Synthese eines cyclischen donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodids ermöglichen könnte.

Ein rechnerischer Vergleich der Betaine bzw. der ylidischen Systeme mit den entsprechenden Iodocarbenium-iodiden nach PM3 wurde für die in der nachstehenden Abbildung gezeigten Modellverbindungen **31** und **32** durchgeführt. In Tabelle 2 sind charakteristische Daten der Verbindungen angeführt.

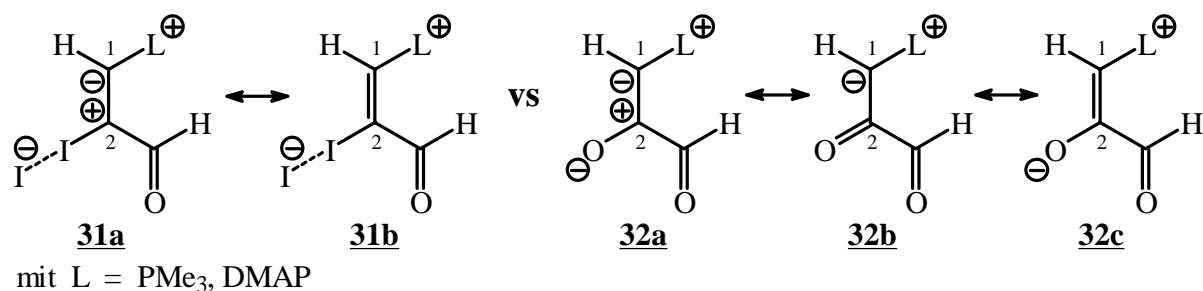


Abb. 12: Nach PM3 optimierte Modellverbindungen **31** und **32**

Tab. 2: Charakteristische Daten der nach PM3 optimierten Verbindungen **31** und **32**

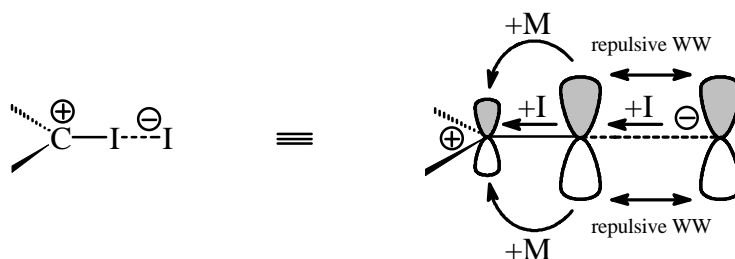
Verbindung	Ligand L	(C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> ) [Å]	Ladung (C <sup>1</sup> )	Ladung (C <sup>2</sup> )
<b>31</b>	PMe <sub>3</sub>	1.380	-0.294	-0.206
<b>32</b>	PMe <sub>3</sub>	1.432	-1.092	0.358
<b>31</b>	DMAP	1.340	-0.236	-0.249
<b>32</b>	DMAP	1.388	-0.399	0.094

Die erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, daß im Fall der Iodocarbenium-iodide stets die Grenzstruktur **31b** ein weitaus höheres Gewicht besitzt. Die Iodocarbenium-iodide weisen gegenüber den entsprechenden Carbonylsystemen **32** einen längeren (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstand auf. Zudem zeigt ein Vergleich der Ladungen auf den Kohlenstoffatomen C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup>, daß die Ladungstrennung für **32** weitaus stärker ausgeprägt ist. Das Elektronenpaar ist hier weitestgehend in der Ylidfunktion "fixiert". **32** ist demnach als Acylylid aufzufassen, d.h. der Grenzstruktur **32b** kommt hier das höchste Gewicht zu. Entsprechend der Zunahme des Donorvermögens des Onioliganden beim Übergang vom Trimethylphosphonio- zum (4-Dimethylamino)pyridiniosubstituenten besitzen auch hier die Grenzstrukturen **31b** bzw. **32c** ein höheres Gewicht. Die (C<sup>2</sup>=O)-Bindungslängen für **32** schließlich liegen in dem zu erwartenden Bereich von ca. 1.210 Å.

Natürlich handelt es sich bei den hier betrachteten Systemen lediglich um Modellverbindungen, die einen ungefähren Trend beschreiben. Inwieweit dieser Trend bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Systemen richtungsweisend ist, soll bei den Reaktionen der jeweiligen Templatsysteme **27**, **28** und **29** diskutiert werden.

### II.3. Orbitalenergetische Betrachtungen zur hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz

In der folgenden Abbildung sind die an der hypervalenten Bindungssequenz beteiligten Orbitale dargestellt. Auf die übrigen lone pairs der Iodatome wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet.



### Abb. 13: Beteiligte Orbitale der hypervalenten Bindungssequenz

Gegenüber den übrigen Halogenen führt eine Iodsubstitution der betrachteten Templatsysteme stets zu einer Umpolarisierung der (C-I)-Bindung<sup>[8]</sup> (+I-Effekt). Daraus resultiert zum einen eine verminderte Aufspaltung der Grenzorbitale ( $\Delta \sigma/\sigma^*$ ), was eine energetische Absenkung des  $\sigma^*$ -Orbitals zur Folge hat<sup>[39]</sup>. Zum anderen kommt es zu einer Anhebung und damit zu einer Destabilisierung des  $\pi^*$ -Orbitals<sup>[8]</sup> (+M-Effekt). Eine lineare Annäherung eines Iodidions führt gemäß semiempirischen MNDO-Berechnungen bereits ab einer Entfernung von 4.5 Å zu einer weiteren Polarisierung des (C-I)- $\sigma^*$ -Orbitals<sup>[39]</sup>, was in letzter Konsequenz in einer Deiodierung und der Erzeugung des entsprechenden (S)-Carbens resultieren sollte. Zudem wird durch die repulsive Wechselwirkung der besetzten Iodorbitale eine weitere Destabilisierung des  $\pi^*$ -Orbitals hervorgerufen. Das terminale Iodatome führt somit zu einer Verstärkung der durch die primäre Iodsubstitution hervorgerufenen Effekte.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß es sich bei Systemen mit hypervalenter Bindungsstruktur des Typs **8** bzw. **30** formal um eingefrorene Übergangszustände einer Diiod-Eliminierung handelt und diese daher einen charakteristischen Punkt auf der allgemeinen Reaktionskoordinate einer  $\alpha$ -Diiod-Eliminierung darstellen. In **30** sind die funktionellen Einheiten (Onioligand und hypervalente (C-I-I)-Bindungssequenz) in der syn-Form "fixiert", so daß diese einen Übergangszustand einer syn-E<sub>2</sub>-Eliminierung markieren. Diese würde zu Acetylderivaten führen, deren Bildung jedoch aus Spannungsgründen unterbleibt.

## II.4. Synthese und Charakterisierung donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

### II.4.1. 2,3-Dichlorsubstituierte p-Chinonderivate als Eduktsysteme zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

#### II.4.1.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide

Wie in Abbildung 10 gezeigt, erfolgt die Darstellung der Iodocarbenium-iodide über die entsprechenden Betainsysteme der p-Chinone. Als Edukte kommen hier die chlorierten bzw. fluorierten Systeme in Frage<sup>[54,59,60]</sup>. Im Fall der vorliegenden Arbeit wurden die Betaine auf Basis von p-Chloranil, 2,3-Dichlornaphthochinon und DDQ synthetisiert.

Bereits A. Schönberg<sup>[61]</sup> konnte nachweisen, daß bei der Reaktion von Chloranil in Pyridin zumindest zwei Chloratome durch Pyridin substituiert werden. Es konnte das gekreuzte Bisbetain isoliert werden. Das entsprechende Monobetain kann analog dargestellt werden, wenn in Anwesenheit von Essigsäure Toluol als Lösungsmittel verwendet wird. Diese Reaktionen weisen jedoch lange Reaktionszeiten auf und sind von geringen Ausbeuten begleitet.

Eine weitere Möglichkeit der Synthese pyridiniosubstituierter Betaine auf Basis von p-Chinonderivaten besteht in der direkten Umsetzung des Chinons mit den Pyridinliganden in Gegenwart von Iod und Braunstein bzw. Wasserstoffperoxid<sup>[62]</sup>. Die Reaktion ist jedoch auf Naphthochinonsysteme beschränkt.

Im Arbeitskreis Weiß wurde im Rahmen der Poly-Oniosubstitution (**POS**) eine indirekte Synthese der Betaine entwickelt, die nahezu quantitativ verläuft. Nach einer silylmodifizierten Oniosubstitution<sup>[24,25]</sup> der elektronendefizienten Chinone mit den Liganden, können die gewünschten Betainsysteme durch alkalische Hydrolyse freigesetzt werden. Die Synthese bietet weiterhin den Vorteil, daß sich der Reaktionsverlauf der Oniosubstitution quantitativ verfolgen läßt. Das bei der Reaktion entstehende Trimethylsilylchlorid (TMSCl) kann <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch detektiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die pyridinio- (py) bzw. (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten (DMAP) Betaine der angeführten p-Chinone dargestellt. Während die Oniosubstitution der Chinone mit Pyridin die Anwesenheit von Trifluor-

methansulfonsäuretrimethylsilylester (Trimethylsilyltriflat) erfordert, lassen sich die (4-dimethylamino)-pyridiniosubstituierten Chinone auch durch direkte Umsetzung des Chinons mit dem Liganden erhalten. In der nachstehenden Abbildung ist die Synthese der Betaine am Beispiel von **33** gezeigt.

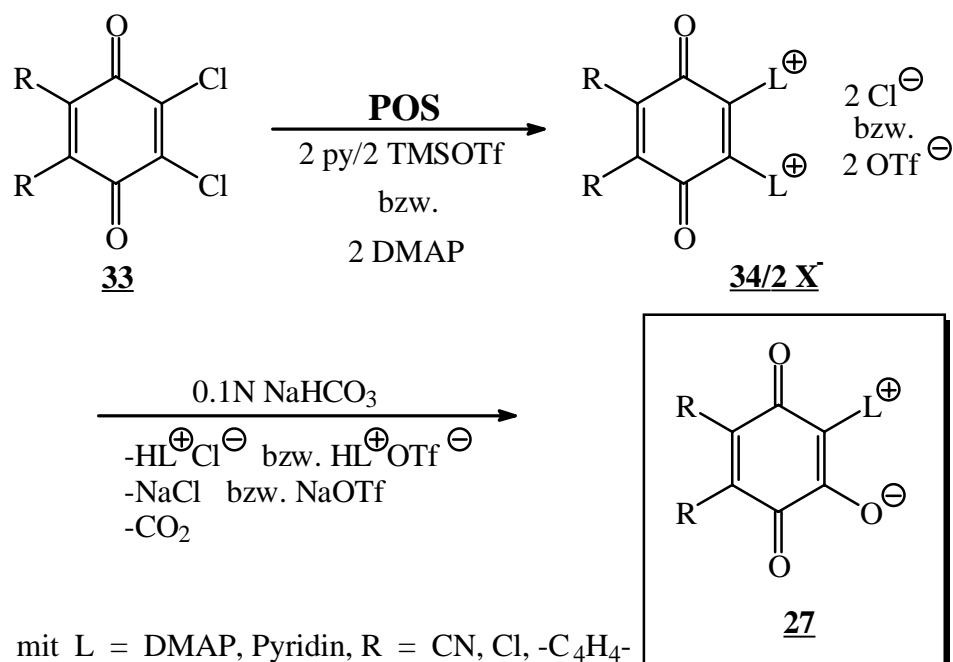


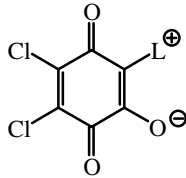
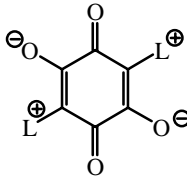
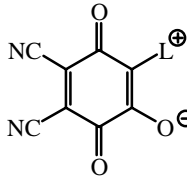
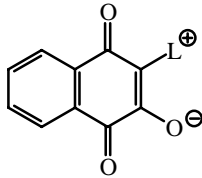
Abb. 14: Synthese der Betaine auf Basis der p-Chinonsysteme

Nach dieser Methode konnten folgende bis- bzw. tetra-oniosubstituierte p-Chinonsysteme dargestellt (s. Tab. 3) und die entsprechenden Betaine (s. Tab. 4) gewonnen werden.

Tab. 3: Oniosubstituierte p-Chinonsysteme

<p><b>35a, 35b</b></p>	<p><b>36a, 36b</b></p>	<p><b>37a, 37b</b></p>	<p><b>38</b></p>				
Verbindung	<b>35a</b>	<b>35b</b>	<b>36a</b>	<b>36b</b>	<b>37a</b>	<b>37b</b>	<b>38</b>
Ligand L	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP
Ausbeute[%]	94.8	96.6	91.9	88.5	93.3	93.9	97.6

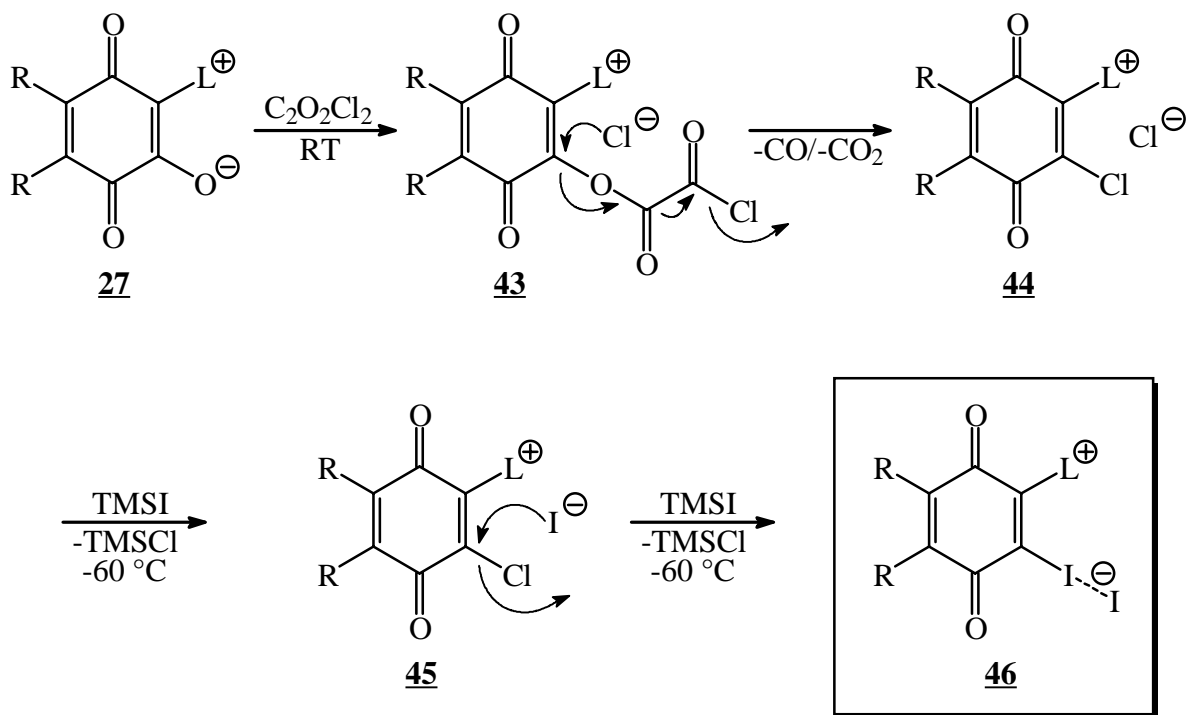
Tab. 4: Betaine der p-Chinonsysteme

							
	<b>39a</b>	<b>39b</b>	<b>40a</b>	<b>40b</b>	<b>41a</b>	<b>41b</b>	<b>42</b>
Verbindung	<b>39a</b>	<b>39b</b>	<b>40a</b>	<b>40b</b>	<b>41a</b>	<b>41b</b>	<b>42</b>
Ligand L	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP
Ausbeute [%]	63.4	91.4	97.9	96.4	99.3	93.8	90.4

Eine  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung der Betaine gelang nur im Fall von **42**. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale für den (4-Dimethylamino)pyridinliganden sind hierbei gegenüber dem freien Liganden zu tieferem Feld verschoben. Die übrigen Verbindungen weisen eine für NMR-spektroskopische Untersuchungen zu geringe Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien auf. In den IR-Spektren können die für oniosubstituierten p-Chinonsysteme typischen Carbonylabsorptionen im Bereich von 1690 bis 1670  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[56]</sup> beobachtet werden. Die Absorptionsbanden der Liganden finden sich bei ca. 1650 bzw. 1550  $\text{cm}^{-1}$  (DMAP) und bei ca. 1580 und 1470  $\text{cm}^{-1}$  (Pyridin). Die massenspektrometrische Untersuchung läßt lediglich Molekülfragmente erkennen. Offenbar erfolgt zunächst ein Abbau der Ligandensphäre und dann der des Chinongrundgerüsts. Die Zusammensetzung der Betaine wurde durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Im weiteren Verlauf der Synthese der Iodocarbenium-iodide sollte nun die Olatfunktion der Betaine in die gewünschte Iodo-iodid-Sequenz überführt werden. In Anlehnung an die von *M. Rechinger*<sup>[8]</sup> gemachten Beobachtungen bei der Darstellung mono-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide empfiehlt es sich, zunächst die Chloro-chlorid-Verbindungen zu synthetisieren. Durch einen sich unmittelbar anschließenden Halogenaustausch lassen sich dann die Iodocarbenium-iodide gewinnen.

In Abbildung 15 ist die Synthese der Iodocarbenium-iodide am Beispiel von **27** mit Oxalylchlorid als Chlorierungsmittel zusammengefaßt.



mit L = DMAP, Pyridin, R = CN, Cl, -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-

Abb. 15: Synthese der Iodicarbenium-iodide auf Basis der p-Chinonsysteme

Als Chlorierungsreagentien kommen Phosgen<sup>[63]</sup>, Phosphorpentachlorid<sup>[64]</sup>, Thionylchlorid<sup>[65]</sup> und Oxalylchlorid<sup>[66,67]</sup> in Frage. Unter nukleophiler Substitution und Freisetzung eines Chloridions treten bei diesen Reaktionen zunächst die entsprechenden Ester auf, die nach Eliminierung eines neutralen Moleküls (CO, CO<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>) in die Chloro-chloride zerfallen. Abgesehen von Phosphorpentachlorid haben die Chlorierungsmittel den Vorteil, unter relativ milden Reaktionsbedingungen lediglich gasförmige Nebenprodukte freizusetzen. Die Reaktionen werden in unpolaren Solventien (Ether, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol) bzw. Methylenchlorid durchgeführt, aus denen die gelb bis rot gefärbten, extrem hygroskopischen Produkte in reiner Form anfallen und in hohen Ausbeuten gewonnen werden können. Näheres über die Struktur und die Bindungsverhältnisse der Chloro-chloride **44** ist nicht bekannt, wenngleich spektroskopische Untersuchungen<sup>[68]</sup> und Löslichkeitseigenschaften eine ionische Struktur favorisieren.

Aufgrund der enormen Hygroskopie der Chloro-chloride werden diese nach der Isolierung nur kurz am Ölpumpenvakuum getrocknet und rasch zu den Iodicarbenium-iodiden umge-

setzt. Der Halogenaustausch erfolgt dann durch Zugabe von zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid<sup>[69]</sup> zu einer auf -60 °C gekühlten Suspension der Chloro-chloride in Methylenchlorid. Die Suspension wird zwei Stunden in der Kälte gerührt und daraufhin langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach erneutem einstündigem Rühren wird der entstandene Niederschlag isoliert. Anhand des freigesetzten Trimethylsilylchlorids läßt sich der Reaktionsverlauf quantitativ <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen.

Nach der in Abbildung 15 gezeigten Reaktionssequenz konnten die in der nachstehenden Tabelle angeführten orange bis braun gefärbten Iodocarbenium-iodide der untersuchten p-Chinonsysteme isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

Tab. 5: Iodocarbenium-iodide der p-Chinonsysteme

Verbindung	<b><u>47a</u></b>	<b><u>47b</u></b>	<b><u>48a</u></b>	<b><u>48b</u></b>	<b><u>49</u></b>
Ligand L	DMAP	Pyridin	DMAP	Pyridin	DMAP
Ausbeute [%]	65.0	73.1	91.3	89.9	90.4

Eine Überführung der auf der Basis von DDQ synthetisierten Betaine zu den gewünschten Iodocarbenium-iodiden gelang nicht. In den IR-Spektren können weder die Absorption der Cyanofunktion noch die der Carbonylgruppen beobachtet werden. Die erhaltenen Elementaranalysen lassen sich mit den für die entsprechenden Iodocarbenium-iodide ermittelten Werte nicht vereinbaren. Möglicherweise müssen hier Redoxreaktionen zwischen freien Iodidionen und dem Chinonsystem berücksichtigt werden.

#### II.4.1.2. Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide

Aufgrund der geringen Löslichkeit der synthetisierten Iodocarbenium-iodide konnten mit Ausnahme des Naphthochinonderivates nur  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren erhalten werden. In allen Fällen läßt sich eine Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Onioliganden gegenüber den freien Liganden beobachten. Die Lagen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale des Naphthochinon-Grundkörpers in **49** sind mit denjenigen des Ausgangssystems 2,3-Dichlornaphthochinon<sup>[70]</sup> nahezu identisch. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **49** mit dem Eduktsystem<sup>[70]</sup> zeigt jedoch, daß die funktionalisierten Kohlenstoffatome eine Hochfeld- bzw. Tieffeldverschiebung erfahren haben. Während das oniosubstituierte Kohlenstoffatom eine Hochfeldverschiebung von ca. 30 ppm aufweist, findet sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Kohlenstoffatoms der hypervalenten Bindungseinheit um ca. 3 ppm bei tieferem Feld. Die übrigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **49** besitzen in etwa die gleichen Lagen wie das Ausgangssystem<sup>[70]</sup>. Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Naphthochinonderivates **49** mit denjenigen des entsprechenden Betains **42** konnte aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **42** nicht durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den in Kapitel II.1. diskutierten Modellverbindungen geben semiempirische Modellrechnungen nach PM3 hier den Hinweis, daß sowohl für die Eduktsysteme **39**, **40** und **42**, als auch für die entsprechenden Iodocarbenium-iodide Betain- gegenüber Ylidstrukturen ein weitaus höheres Gewicht besitzen. Für alle Verbindungen wird ein (C-C)-Bindungsabstand (zwischen oniosubstituiertem Kohlenstoffatom und dem der hypervalenten Bindungseinheit) von ca. 1.380 Å gefunden. Die Diskussion der erhaltenen IR-Spektren beschränkt sich im wesentlichen auf die relative Lage der Carbonylbanden in den Iodocarbenium-iodiden. In allen Fällen lassen sich zwei Carbonylschwingungen beobachten, die im Bereich der Absorption der Eduktbetaine liegen (ca. 1690 bis 1670  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus den Massenspektren der synthetisierten Iodocarbenium-iodide können **strukturelle Informationen** entnommen werden. Es lassen sich prinzipiell zwei Zerfallsmechanismen ausmachen: Zum einen wird in allen Fällen eine Eliminierung des Onioliganden unter Isomerisierung des verbleibenden Fragments zu den entsprechenden 2,3-diiod- bzw. 2,3,5,6-tetraiodsubstituierten Chinonsystemen mit  $m/z = 429$  bzw. 612 (p-Chloranil) und  $m/z = 410$  (p-Naphthochinon) beobachtet, welche unter sukzessiver Halogenabspaltung abgebaut werden. Zum anderen kann auch eine Iod-Eliminierung als einleitender Schritt des massenspektrometrischen Zerfalls ausgemacht werden. Die verbleibenden oniosubstituierten Chinonfragmente bzw. deren Abbau werden im Massenspektrometer detektiert. Die korrekte Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen schließlich wurde durch die Elementaranalysen bestätigt.

Werden Chinonderivate allgemein auf die strukturelle Einheit reduziert, die sich für die Redoxchemie verantwortlich zeigt, so gelangt man zum p-Benzochinon, welches ein reversibles zweistufiges Redoxsystem darstellt. Innerhalb der Redoxsysteme rechnet man die Chinone und deren Derivate dem Wurster-Typ<sup>[71,72]</sup> zu. Dieser ist dadurch definiert, daß die Endgruppen (Sauerstoffatome) außerhalb eines cyclischen Systems stehen, das im reduzierten Zustand aromatisch ist.

Während die pyridiniosubstituierten Chinonsysteme **47b** und **48b** bzw. das Naphthochinonderivat **49** die für Chinone typische zweifache Elektroneneinlagerung zeigen, läßt sich für die übrigen Systeme lediglich ein Halbstufenpotential bestimmen. Mit Ausnahme des Naphthochinonsystems **49** verlaufen alle beobachteten Elektroneneinlagerungen quasireversibel. Die Halbstufenpotentiale von **49** sind dagegen durch einen reversiblen Verlauf gekennzeichnet. Entsprechend der Zunahme des Donorvermögens des Liganden beim Übergang von (4-Dimethylamino)pyridin zu Pyridin und weiterhin beim Übergang von der Bis- zur Tetrakis-Funktionalisierung nehmen die Elektronendichte in den Chinonsystemen und folglich auch die LUMO-Energien zu. Eine chemische bzw. elektrochemische Reduktion kann daher nur bei negativeren Potentialen durchgeführt werden. In der nachstehenden Tabelle sind die cyclovoltammetrisch ermittelten Halbstufenpotentiale zusammengefaßt.

Tab. 6: Ermittelte Halbstufenpotentiale der synthetisierten Iodocarbenium-iodide

Verbindung	Ligand L	$E^I_{1/2}$ [V]	$E^{II}_{1/2}$ [V]	LUMO-Energie [eV] <sup>4)</sup>
<b>47a</b> , <b>47b</b>				
<b>48a</b> , <b>48b</b>				
<b>49</b>				
<b>47a</b>	DMAP	-0.070 <sup>1)</sup>	- <sup>2)</sup>	-1.789
<b>47b</b>	Pyridin	0.123 <sup>1)</sup>	-0.810 <sup>1)</sup>	-2.439
<b>48a</b>	DMAP	-0.520 <sup>1)</sup>	- <sup>2)</sup>	-1.679
<b>48b</b>	Pyridin	-0.145 <sup>1)</sup>	-1.060 <sup>1)</sup>	-2.379

mit 1) = quasireversibel, 2) = nicht bestimmbar, 3) = reversibel, 4) = nach PM3 berechnet

Auffällig ist das extrem negative erste Halbstufenpotential der (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Verbindung **48a**. Ein Vergleich der erhaltenen Redoxpotentiale  $E_{1/2}^I$  untereinander zeigt, daß **48a** eigentlich ein um 200 bis 300 mV positiveres Redoxpotential besitzen sollte. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten konnte bis dato nicht gefunden werden. Die ersten Halbstufenpotentiale der übrigen Iodocarbenium-iodide lassen sich mit den semiempirisch ermittelten LUMO-Energien korrelieren (s. Tab. 6). Vergleicht man die hier erhaltenen ersten Halbstufenpotentiale mit den Werten, die *R. König*<sup>[54]</sup> für die entsprechenden pyridiniosubstituierten Chloro-triflate gefunden hat, so läßt sich im Fall der mono-oniosubstituierten Verbindungen gegenüber den entsprechenden Iodocarbenium-iodiden **47a** und **47b** eine Absenkung des Redoxpotentials um ca. 400 mV feststellen. Das bis-pyridiniosubstituierte Iodocarbenium-iodid **48b** weist gegenüber dem Bis-chloro-bis-triflat sogar ein um ca. 800 mV negativeres Halbstufenpotential auf. Verantwortlich für diese Beobachtung zeigt sich das im Fall der Iodocarbenium-iodide koordinierende Gegenion (Iodidion), das auf diese Weise Einfluß auf die elektronische Situation in den Chinonsystemen nimmt. Eine weitere hypervalente Bindungssequenz (**48b**) führt zu einer Verstärkung dieses Effektes. Sinngemäß läßt sich diese Argumentation auch auf die Diskussion der zweiten Halbstufenpotentiale (soweit vorhanden) übertragen. Im Vergleich zu den pyridiniosubstituierten Chloro-triflaten besitzen die Iodocarbenium-iodide **47b** und **48b** ein um ca. 700 mV negativeres Redoxpotential. An dieser Stelle sei auf Kapitel II.3. verwiesen, in dem die Auswirkungen einer hypervalenten Bindungssituation auf die relative Lage der beteiligten Orbitale diskutiert werden. Aufgrund der hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz erfährt das LUMO ( $\pi^*$ ) eine energetische Anhebung (Destabilisierung) und eine Reduktion kann nur bei negativerem Potential erfolgen. In diesem Zusammenhang lassen sich die experimentelle Befunde als **Hinweise auf eine hypervalente Bindungssituation** verstehen.

## II.4.2. Synthese und Charakterisierung von donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodiden des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids

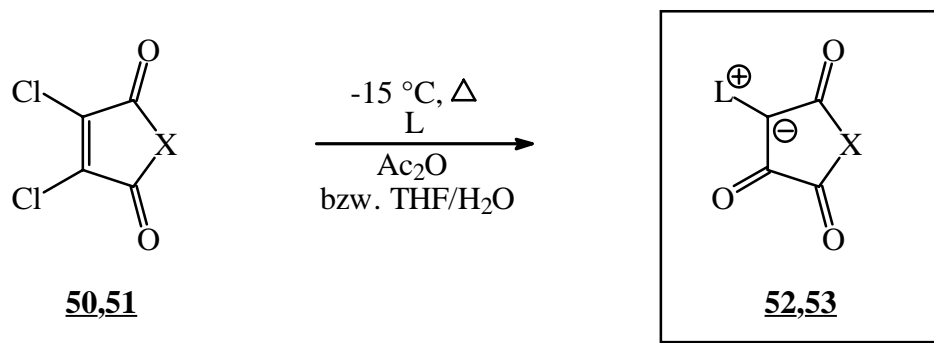
### II.4.2.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide

Es liegt nahe, die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellte Methodik der Oniosubstitution und die damit verbundenen mechanistischen Einsichten auf strukturell verwandte Systeme zu übertragen. So sind 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50** und 2,3-Dichlor-N-phenylmaleimid **51**<sup>[73]</sup> den entsprechenden chinoiden Systemen hinsichtlich ihrer Michaelreaktivität verwandt. Der formale Ersatz einer Dichlorvinyleneinheit in den Chinonen durch eine Sauerstoff- bzw. Phenylimidbrücke mit Donorfunktion in den Fünfring-Heterocyclen führt jedoch zu einer Abschwächung der Elektrophilie und Elektronendefizienz der Moleküle und damit zu einer verminderten Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

Bei den Fünfring-Heterocyclen stellen die in Abbildung 10 dargestellten ylidischen Systeme den Ausgangspunkt für die Synthese der entsprechenden Iodocarbenium-iodide dar. Bereits *A.H. Schmidt*<sup>[48-53]</sup> setzte in einer Dreikomponentenreaktion doppelt vinyloge Säurechloride mit geeigneten Nucleophilen in Acetanhydrid um. Dabei konnten verschiedene Ylide auf Basis von Quadratsäure und Maleinsäureanhydrid erhalten werden. Die Verbindungen des Anhydrids lassen sich auch durch Reaktion von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser und des Nucleophils darstellen. In Analogie zu den chinoiden Systemen ist hier die Ausbildung eines vicinalen Dipols energetisch äußerst vorteilhaft<sup>[74]</sup>. Dabei scheint es erstaunlich, daß es zu keiner Öffnung des Ringsystems kommt. Setzt man dagegen die Triflatsalze der bis-oniosubstituierten Maleinsäureanhydridderivate mit Wasser um, so läßt sich eine Öffnung des Anhydridsystems unter Bildung bis-oniosubstituierter Fumarsäurederivate beobachten<sup>[24,54]</sup>. Offenbar bedingen hier die Gegenionen eine Abschirmung der (C-C)-Doppelbindung, so daß ein Angriff des Nucleophils auf eine der beiden Carbonylfunktionen erfolgt. Im Fall des 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrids **50** sind die chloresubstituierten Kohlenstoffatome frei zugänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten neben den bereits von *A.H. Schmidt* synthetisierten ylidischen Systemen die (4-pyrrolidino)pyridinio- (ppy) (4-dimethylamino)pyridinio- (DMAP), pyridinio- (py), trimethylphosphonio- und triethylphosphoniosubstituierten Verbindungen dargestellt werden. Die strukturanalogen Systeme des N-Phenylmaleimids wurden nach dieser

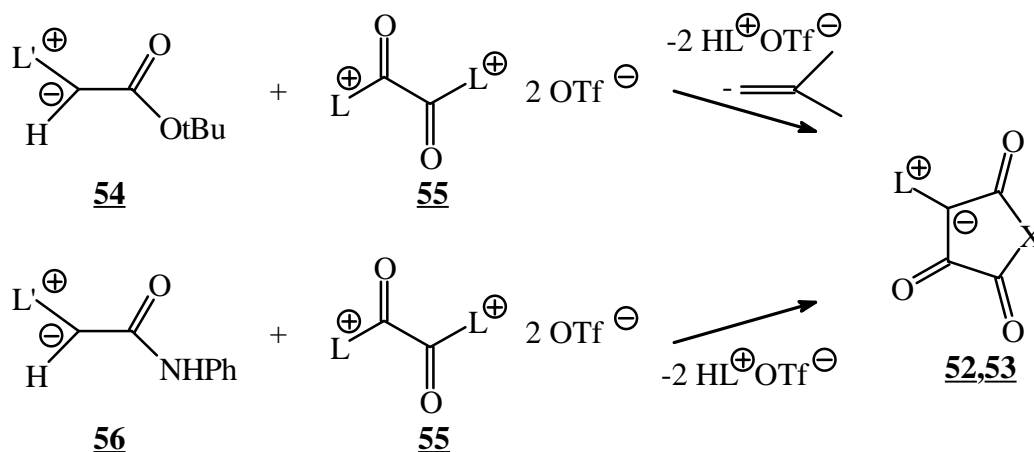
Methode bislang nicht synthetisiert<sup>[75]</sup>. In der nachstehenden Abbildung ist die Synthese der Ylidsysteme zusammengefaßt.



mit L = (4-Pyrrolidino)pyridin, DMAP, Pyridin, (4-Cyan)pyridin,  
 PPh<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>, AsPh<sub>3</sub>, Chinuclidin, X = O, NPh

Abb. 16: Synthese der Eduktsysteme 52 und 53

Die Umsetzung der Acylylide 54 bzw. 56 mit dem bis-oniosubstituierten Oxalylderivat 55 (s. Kap. II.8.3.) könnte eine mögliche Alternativsynthese der Eduktylide 58 bzw. 59 darstellen. Eine zweifache Additions-Eliminierungs-Reaktion unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Pyridiniumtriflat würde zum Ringschluß führen. Die Abspaltung der tButyl-Schutzgruppe in 54 wird durch das freigesetzte Pyridiniumtriflat eingeleitet.



mit L' = Pyridin(e), Phosphane, L = Pyridin, X = O, NPh

Abb. 17: Mögliche Alternativsynthesen der ylidischen Systeme

Gemäß dem in Abbildung 16 gezeigten Reaktionsschema konnten folgende Eduktylide dargestellt werden.

Tab. 7: Eduktylide der Fünfring-Heterocyclen

Verbindung	Ligand L	Ausbeute [%]	$^{13}\text{C-NMR (C}^1)$	$^{13}\text{C-NMR (C}^2)$	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$
			[ppm]	[ppm]	
<b><u>52a</u></b>	ppy	91.8	102.77	163.10	1820, 1760
<b><u>52b</u></b>	DMAP	75.0	109.27	161.19	1830, 1760
<b><u>52c</u></b>	Pyridin	51.7	101.71	161.56	1840, 1770
<b><u>52d</u></b>	PPh <sub>3</sub>	52.5	66.10	161.63	1825, 1765
<b><u>52e</u></b>	PEt <sub>3</sub>	23.6	-	-	1825, 1730
<b><u>52f</u></b>	PMe <sub>3</sub>	82.6	64.25	161.46	1820, 1735
<b><u>52g</u></b>	AsPh <sub>3</sub>	31.1	70.44	161.97	1825, 1770
<b><u>53a</u></b>	DMAP	57.5	111.09	147.50	1755, 1700
<b><u>53b</u></b>	Pyridin	50.6	109.93	153.62	1750, 1700
<b><u>53c</u></b>	Cyanpyridin	50.8	116.11	155.34	1760, 1720
<b><u>53d</u></b>	PPh <sub>3</sub>	80.0	70.02	165.74	1760, 1710
<b><u>53e</u></b>	Chinuclidin	65.1	108.07	156.89	1760, 1710

Die synthetisierten Verbindungen wurden spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert (s. Tab. 7). Während es sich bei den Yliden des Maleinsäureanhydrids um farblose Pulver handelt, weisen die Derivate des N-Phenylmaleimids mit Ausnahme des triphenylphosphoniosubstituierten Systems **53d** (farblos) eine gelbe Farbe auf. Eine nur mäßige Löslichkeit in nahezu allen organischen Lösungsmitteln ist ihnen gemein.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der synthetisierten Verbindungen **52** und **53** zeigt die für die Anhydrid- bzw. Imidfunktion typischen zwei Carbonylbanden im Bereich von 1825 bis 1700  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[76]</sup>. Daneben lassen sich auch die Absorptionsbanden der Liganden zuordnen (s. exp. Teil). Bei der massenspektrometrischen Charakterisierung können mit Ausnahme der triphenylphosphonio- und triphenylarsoniosubstituierten Spezies des Maleinsäureanhydrids **52d** bzw. **53g** Molekülpeaks beobachtet werden. Die Systeme zerfallen dann unter sukzessivem Abbau der Fünfring-Heterocyclen zu den entsprechenden Onio-acetylen-olat-Radikalkationen ( $[\text{L-CC-O}]^{*+}$ ). Repräsentativ für die synthetisierten Verbindungen ist in der folgenden Abbildung das Massenspektrum der pyridiniosubstituierten Verbindung **53b** gezeigt.

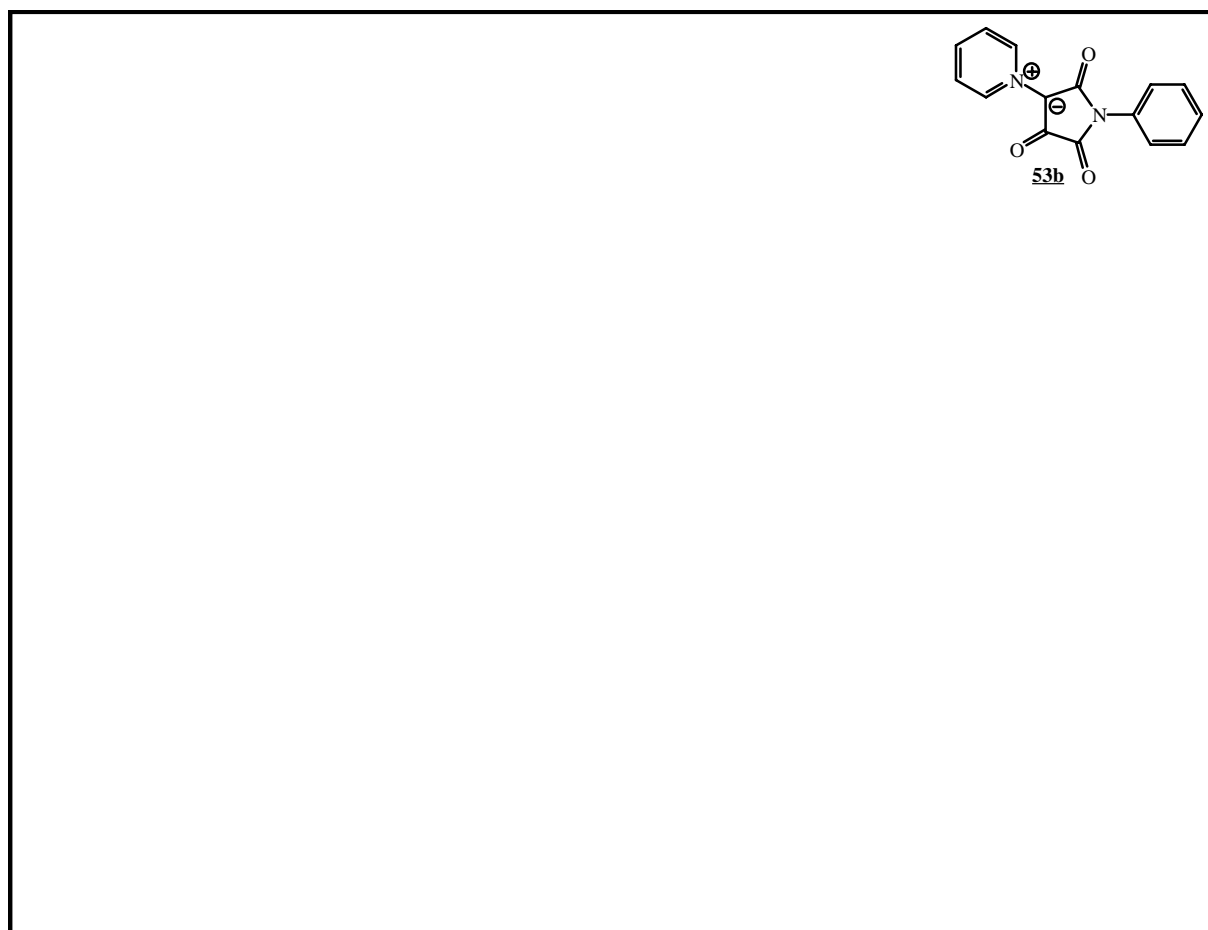


Abb. 18: Massenspektrum von **53b**

Die NMR-spektroskopische Untersuchung macht den ylidischen Charakter der synthetisierten Verbindungen deutlich. Während das oniosubstituierte Kohlenstoffatom der Verbindungen eine Hochfeldverschiebung erfährt, findet sich das Kohlenstoffatom der betreffenden Carbonylfunktion bei tieferem Feld<sup>[73,77]</sup>. Am stärksten ist dieser Effekt bei den triphenylphosphoniosubstituierten Derivaten **52d** bzw. **53d** ausgeprägt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für diese

Kohlenstoffatome finden sich im Carbonylbereich<sup>[78]</sup>. In den folgenden Abbildungen sind exemplarisch das <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der pyridiniosubstituierten Verbindung **53b** angeführt.



Abb. 19: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **53b** (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD)

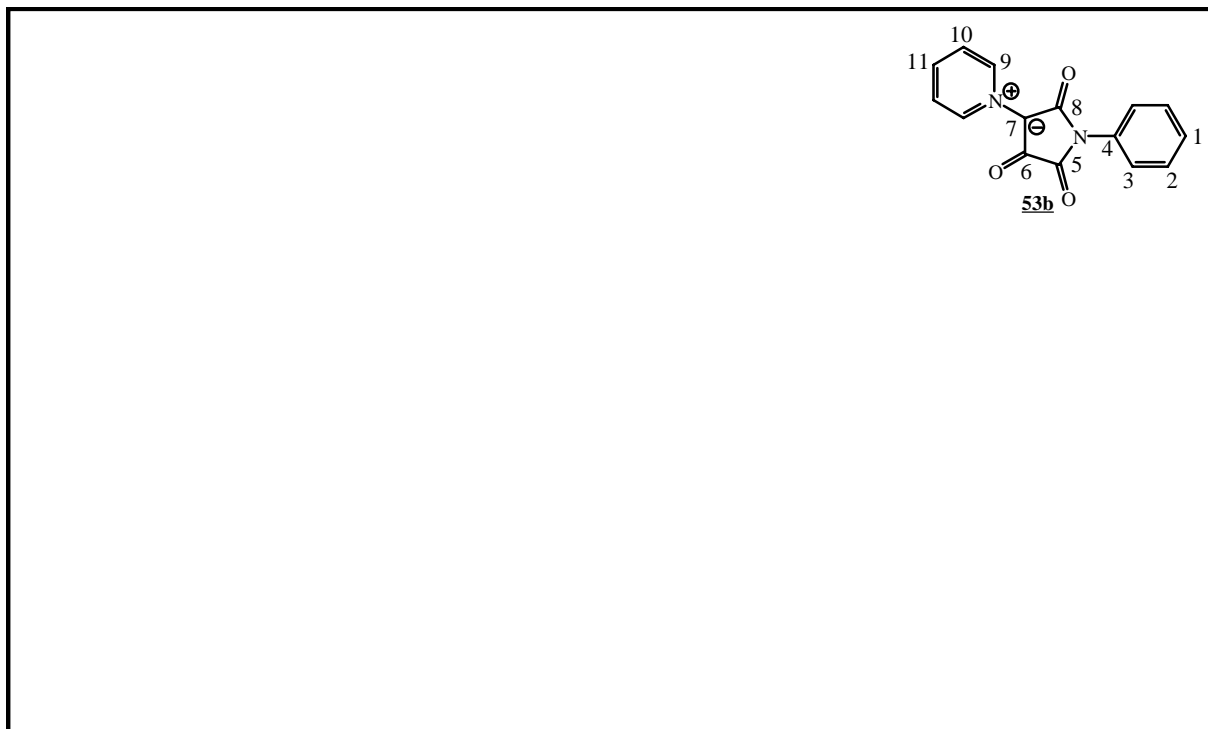


Abb. 20: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **53b** (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD)

Das höhere Gewicht der ylidischen Grenzstruktur bestätigt sich auch in der Röntgenstrukturanalyse. Für die triphenylphosphoniosubstituierte Verbindung **53d** wurden durch Lösen in Nitromethan und anschließende Diffusion von Diethylether bei  $-18^{\circ}\text{C}$  zur röntgenographischen Vermessung geeignete Kristalle erhalten.

Die Struktur von **53d** ist in der nachstehenden Abbildung gezeigt.

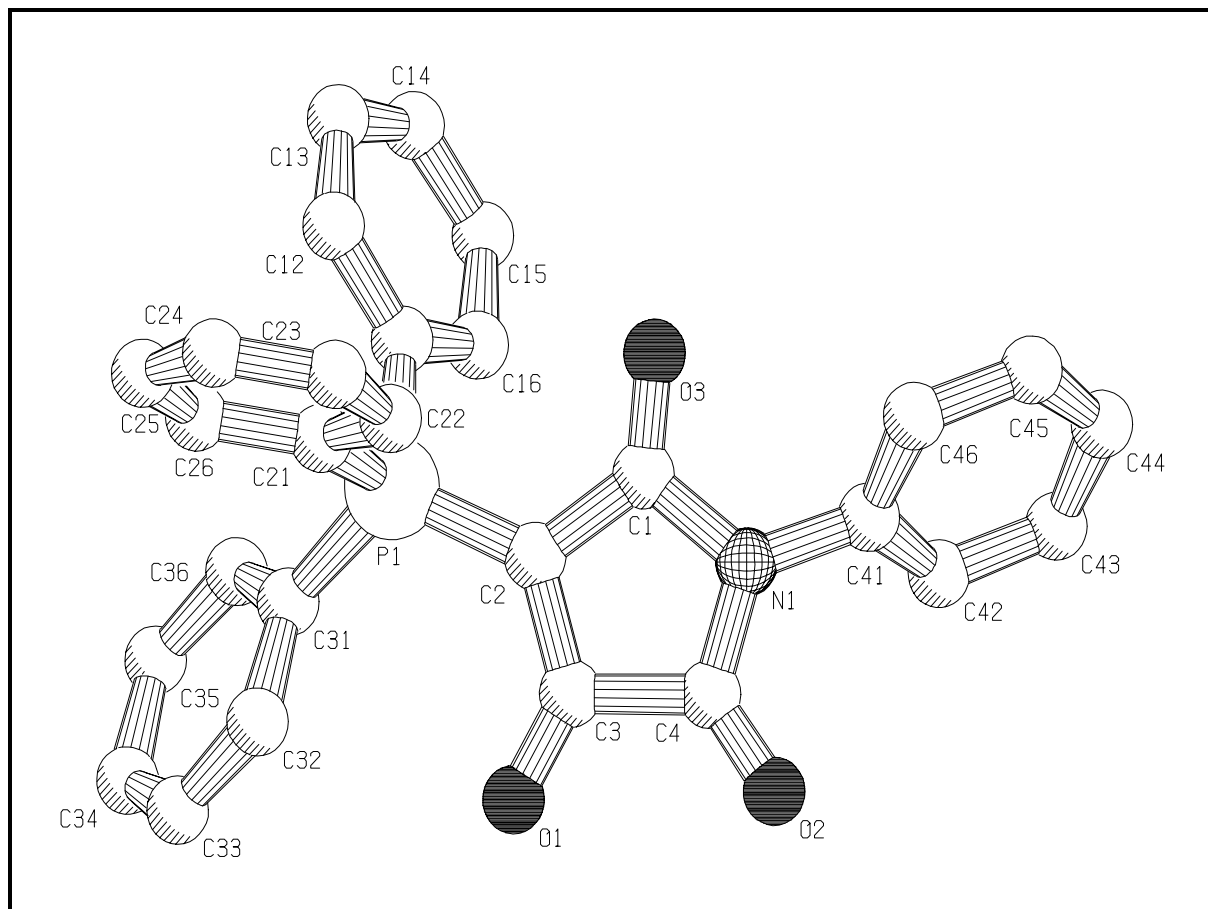


Abb. 21: Kristallstruktur von **53d**

**53d** kristallisiert demnach in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P 1. Die Einheitszelle umfaßt dabei zwei Ylidmoleküle und hat die Abmessungen  $a = 8.9265(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.589(2) \text{ \AA}$  und  $c = 12.740(2) \text{ \AA}$ , sowie die Winkel  $\alpha = 91.93(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 103.505(10)^{\circ}$  und  $\gamma = 180.542(9)^{\circ}$ . Pro Elementarzelle sind zwei Lösungsmittelmoleküle mit eingeschlossen.

In Tabelle 8 sind die Kristalldaten und Meßparameter zusammengefaßt. Die beiden nachfolgenden Tabellen 9 und 10 verdeutlichen charakteristische Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^{\circ}$ ].

Summenformel	$C_{29}H_{23}N_2O_5P_1$	
Molmasse	510.46	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P 1	
Dimension der Einheitszelle	$a = 8.9265(5)$ Å	$\alpha = 91.93(2)^\circ$
	$b = 11.589(2)$ Å	$\beta = 103.505(10)^\circ$
	$c = 12.740(2)$ Å	$\gamma = 108.542(9)^\circ$
Volumen	1206.6(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.405 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.159 mm <sup>-1</sup>	
Kristallabmessungen	0.30 x 0.30 x 0.10 mm	
Gesammelte Reflexe	5215	
Unabhängige Reflexe	4888 ( $R_{int} = 0.0335$ )	
R-Indizes ( $I \cdot 2\sigma(I)$ )	$R1 = 0.0665$ , $wR2 = 0.1732$	
R-Indizes für alle Daten	$R1 = 0.1360$ , $wR2 = 0.2432$	

Tab. 8: Kristalldaten und Meßparameter von **53d**

C(2)-C(3)	1.423(7)	C(3)-O(1)	1.217(6)	C(3)-C(4)	1.564(7)
C(4)-O(2)	1.198(6)	C(4)-N(1)	1.380(6)	N(1)-C(41)	1.422(6)
N(1)-C(1)	1.432(6)	C(1)-O(3)	1.230(6)	C(1)-C(2)	1.447(7)
C(2)-P(1)	1.731(5)	P(1)-C(31)	1.802(5)	P(1)-C(21)	1.807(4)
P(1)-C(11)	1.809(4)				

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen von **53d**

C(2)-P(1)-C(21)	113.5(2)	C(2)-P(1)-C(31)	112.2(2)
C(21)-P(1)-C(31)	106.1(2)	C(2)-P(1)-C(11)	109.6(2)
C(21)-P(1)-C(11)	108.0(2)	C(31)-P(1)-C(11)	107.2(2)
C(4)-N(1)-C(41)	125.1(4)	C(4)-N(1)-C(1)	110.6(4)
C(41)-N(1)-C(1)	123.4(4)	O(3)-C(1)-N(1)	121.7(4)
O(3)-C(1)-C(2)	129.8(4)	N(1)-C(1)-C(2)	108.5(4)
C(3)-C(2)-C(1)	108.2(4)	C(3)-C(2)-P(1)	129.3(4)
C(1)-C(2)-P(1)	122.4(4)	O(1)-C(3)-C(2)	133.6(5)
O(1)-C(3)-C(4)	120.1(4)	C(2)-C(3)-C(4)	106.3(4)
O(2)-C(4)-N(1)	126.8(5)	O(2)-C(4)-C(3)	126.7(5)
N(1)-C(4)-C(3)	106.5(4)		

Tab. 10: Ausgewählte Bindungswinkel von **53d**

Die alternierende Anordnung der Ylidmoleküle **53d** im Kristall ist in Abbildung 16 gezeigt.

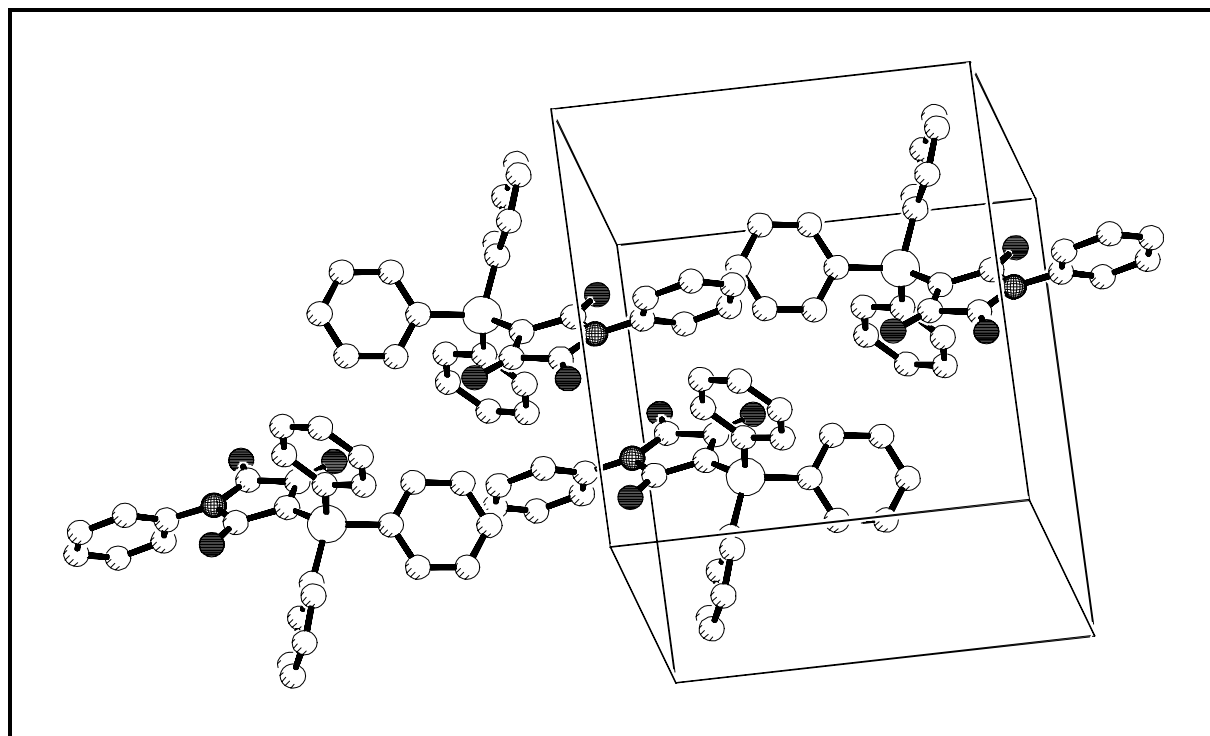


Abb. 22: Gesamtstruktur von **53d** im Kristall mit Elementarzelle

Die zentrale Struktureinheit von **53d** ist ein planarer Fünfring, wobei der Phenylsubstituent am Imidstickstoff um ca. 65 ° aus der Fünfring-Ebene herausgedreht ist. Im Kristall sind die Ylidmoleküle innerhalb einer Schicht gleich orientiert, in der darüber bzw. darunter liegenden dagegen invers dazu. Auf diese Weise nehmen die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphoniogruppierungen den größtmöglichen Abstand voneinander ein. In der folgenden Abbildung sind die wichtigsten kristallographischen Daten von **53d** noch einmal zusammengefaßt (Bindungslängen in [Å]).

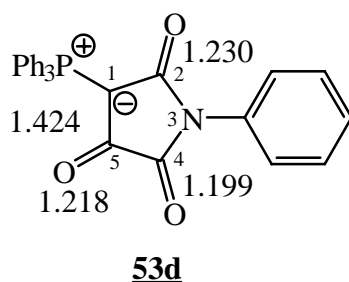


Abb. 23: Ausgewählte Bindungslängen von **53d**

Demnach beträgt der Bindungsabstand zwischen dem oniosubstituierten Kohlenstoffatom C<sup>1</sup> und dem benachbarten Kohlenstoffatom C<sup>5</sup> 1.424 Å und ist damit gegenüber der Bindungslänge einer (C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp<sup>2</sup></sub>)-Einfachbindung<sup>[79]</sup> mit ca. 1.470 Å geringfügig verkürzt. Auffällig ist der verhältnismäßig große Bindungsabstand der Carbonylfunktion am C<sup>2</sup>-Kohlenstoffatom mit 1.230 Å. Dieses ist in α-Position jeweils donorsubstituiert, was die gegenüber den übrigen Carbonylgruppen größere (C<sup>2</sup>=O)-Bindungslänge erklärt. Zudem läßt der kleinere (C<sup>4</sup>=O)-Bindungsabstand des Kohlenstoffatoms C<sup>4</sup> gegenüber C<sup>5</sup> erkennen, daß die Ylidfunktion ein weitaus stärkerer Donor als die Phenylimidgruppierung ist. Ein Vergleich der charakteristischen röntgenographischen Daten mit den semiempirisch ermittelten Werten (PM3) zeigt eine gute Übereinstimmung (s. Tab. 11).

Tab. 11: Nach PM3 ermittelte charakteristische Daten von **53d**

Verbindung	(C <sup>1</sup> -C <sup>5</sup> ) [Å]	(C <sup>2</sup> =O) [Å]	(C <sup>4</sup> =O) [Å]	(C <sup>5</sup> =O) [Å]
<b>53d</b>	1.454	1.244	1.199	1.213

Daß es sich bei **53d** um eine Verbindung mit ylidischer Struktureinheit handelt, läßt sich auch anhand der Ladungen auf den Kohlenstoffatomen C<sup>1</sup> und C<sup>5</sup> bzw. aufgrund der Bindungsordnung der (C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>)-Bindung folgern. Während für C<sup>1</sup> eine Partiaalladung von -0.997 ermittelt wird, findet sich für C<sup>5</sup> eine Partiaalladung von 0.371. Das freie Elektronenpaar ist somit weitgehend in einer Ylidstruktur "fixiert". Die Bindungsordnung der (C<sup>1</sup>-C<sup>5</sup>)-Bindung beträgt gemäß den Berechnungen 1.075 und ist demnach als (C-C)-Einfachbindung aufzufassen. Der Phenylsubstituent am Imidstickstoff schließlich ist um 62 ° aus der Fünfring-Ebene herausgedreht.

Die Zusammensetzung der dargestellten Verbindungen **52** und **53** wurde schließlich durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Die weitere Umsetzung der ylidischen Systeme zu den gewünschten Iodocarbenium-iodiden verläuft analog der in Abbildung 15 für die Chinonderivate gezeigten Reaktionssequenz. Die Synthese der Verbindungen (s. Tab. 12) ist nachfolgend zusammengefaßt.

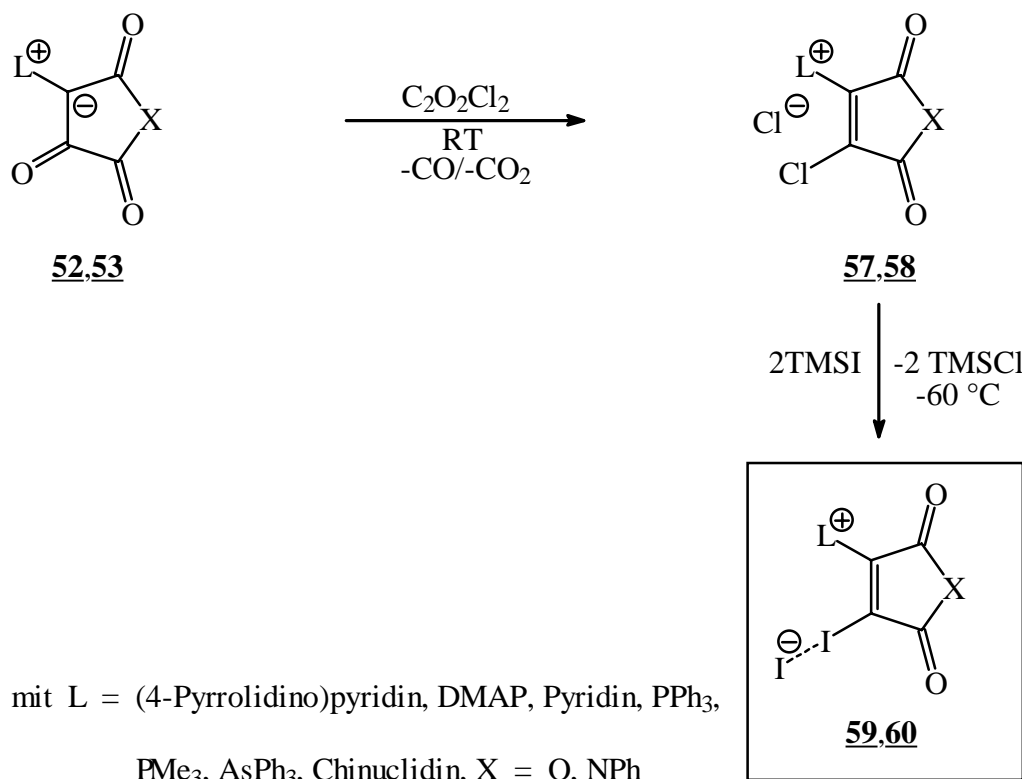
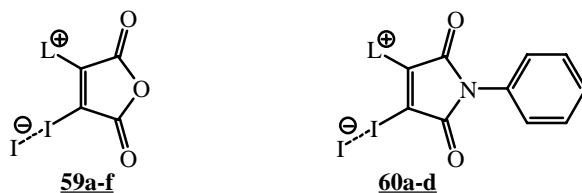


Abb. 24: Synthese der Iodocarbenium-iodide auf Basis der Fünfring-Heterocyclen

Tab. 12: Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Heterocyclen



Verbindung	Ligand L	Ausbeute [%]
<b><u>59a</u></b>	PPY	66.0
<b><u>59b</u></b>	DMAP	68.0
<b><u>59c</u></b>	Pyridin	68.1
<b><u>59d</u></b>	PPh <sub>3</sub>	76.9
<b><u>59e</u></b>	PMe <sub>3</sub>	82.8
<b><u>59f</u></b>	AsPh <sub>3</sub>	93.9
<b><u>60a</u></b>	DMAP	98.6
<b><u>60b</u></b>	Pyridin	54.8
<b><u>60c</u></b>	Chinuclidin	72.3
<b><u>60d</u></b>	PPh <sub>3</sub>	78.5

Die bei der Reaktionsfolge auftretenden extrem hygroskopischen Chloro-chloride **57** bzw. **58** werden nach ihrer Isolierung unverzüglich zu den Iodocarbenium-iodiden umgesetzt. Lediglich im Fall der (4-Dimethylamino)pyridinio- bzw. Triphenylphosphoniosubstitution am Maleinsäureanhydrid wurden die entsprechenden Intermediate **57b** und **57d** spektroskopisch und elementaranalytisch untersucht (s. Kap. III.3.6.).

Eine Überführung der triethylphosphoniosubstituierten Verbindung **52e** in die Chloro-chlorid-Verbindung gelang nicht. Im Gegensatz zu den analogen Reaktionen der übrigen Fünfring-Systeme konnte hier keine Gasentwicklung beobachtet werden. Möglicherweise kommt es im Fall der sterisch anspruchsvollen Triethylphosphoniogruppierung zu Nebenreaktionen der Alkylsubstituenten (Entalkylierung,  $\beta$ -H-Eliminierung etc.) und die Chlorierung bleibt aus. Im

Fall der (4-Cyan)pyridiniosubstitution am N-Phenylmaleimid konnte das Ylid **53c** zwar noch zu dem Chloro-chlorid-Intermediat umgesetzt werden, ein sich anschließender Halogenaustausch wurde jedoch nicht gefunden. In Analogie zu den Beobachtungen bei der Reaktion der Betaine des DDQs mit Trimethylsilyliodid finden sich bei der Auswertung der spektroskopischen Daten (IR, MS, EA) keinerlei Hinweise auf den Verbleib der Cyanofunktion und der Carbonyleinheiten. Eventuell müssen hier auch Redoxreaktionen berücksichtigt werden.

#### II.4.2.2. Charakterisierung der Iodocarbenium-iodide

Die synthetisierten Iodocarbenium-iodide **59** konnten mit Ausnahme der trimethylphosphoriosubstituierten Verbindung **59e** NMR-spektroskopisch untersucht werden. **59e** löst sich lediglich in DMSO unter Zersetzung. Die entsprechenden Derivate des N-Phenylmaleimids **60** weisen eine zu geringe Löslichkeit in allen gängigen organischen Solventien auf. Aussagen über die Ladungsverteilung und damit über die **strukturellen Eigenschaften** können anhand der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren getroffen werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die charakteristischen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zusammengefaßt und den entsprechenden Signalen der Eduktsysteme **52** gegenübergestellt.

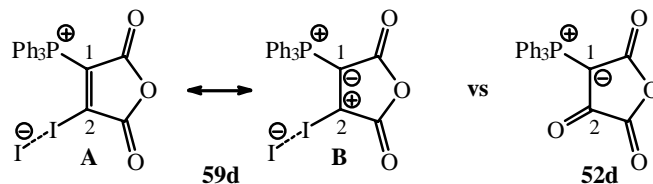
Tab. 13: Charakteristische  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Fünfring-Systeme **59** und **52**

Verbindung	Ligand L	$^{13}\text{C}$ -NMR (C <sup>1</sup> , C <sup>2</sup> ) [ppm]	Verbindung	Ligand L	$^{13}\text{C}$ -NMR (C <sup>1</sup> , C <sup>2</sup> ) [ppm]
<b>59a</b>	ppy	108.37, 160.23	<b>52a</b>	ppy	102.77, 163.10
<b>59b</b>	DMAP	99.31, 161.28	<b>52b</b>	DMAP	109.27, 161.19
<b>59c</b>	Pyridin	94.31, 162.00	<b>52c</b>	Pyridin	101.71, 161.56
<b>59d</b>	PPh <sub>3</sub>	66.74, 161.72	<b>52d</b>	PPh <sub>3</sub>	66.10, 161.63

Die Zuordnung der erhaltenen <sup>13</sup>C-NMR-Daten wurde aufgrund von bekannten oniosubstituierten Templaten und den für das Grundsystem 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50** gefundenen Werten getroffen.

Ein Vergleich der relativen Lage der <sup>13</sup>C-NMR-Signale des oniosubstituierten Kohlenstoffatoms und des Kohlenstoffatoms der hypervalenten Bindungseinheit in **59** zeigt gegenüber den entsprechenden Kohlenstoffatomen in **52** nur geringfügige Abweichungen. Demnach sollten in Analogie zu den Eduktsystemen **52** auch im Fall der Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Heterocyclen Ylid-<sup>[55,56,80]</sup> gegenüber Betain-Grenzstrukturen<sup>[81-85]</sup> ein höheres Gewicht besitzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das Gewicht der ylidischen Grenzstruktur natürlich auch eine Funktion des jeweiligen Liganden L ist. Im folgenden wird ein rechnerischer Vergleich der Iodocarbenium-iodide **59** mit den entsprechenden Carbonylverbindungen **52** am Beispiel der triphenylphosphoniosubstituierten Verbindungen **59d** bzw. **59d** durchgeführt. Entsprechend den experimentellen Daten (<sup>13</sup>C-NMR) müßte die semiempirische Optimierung beider Strukturen sich in etwa entsprechende Daten liefern. In Tabelle 14 sind die ermittelten Daten zusammengefaßt.

Tab. 14: Semiempirisch ermittelte Daten der Verbindungen **59d** und **52d**



Verbindung	Bindungsabstand [Å]	Bindungsordnung (C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> )	Ladung (C <sup>1</sup> )	Ladung (C <sup>2</sup> )
<b>59d</b>	1.380	1.550	-0.689	-0.348
<b>52d</b>	1.455	1.041	-0.978	+0.371

Die semiempirische Rechnung zeigt das gleiche Ergebnis, wie es bereits für die in Kapitel II.2. diskutierten Modellverbindungen gefunden wurde. Demnach ist **52d** hier als System mit ylidischer Struktureinheit aufzufassen, während für das Iodocarbenium-iodid **59d** Grenzstruktur A (s. Tab. 14) ein höheres Gewicht besitzt. Dies äußert sich zum einen in dem geringeren Bindungsabstand und in einer merklichen Zunahme der Bindungsordnung. Die Ladungsvertei-

lungen schließlich lassen erkennen, daß im Fall von **52d** das Elektronenpaar im wesentlichen auf dem C<sup>1</sup>-Kohlenstoffatom konzentriert ist. Wie zu erwarten nimmt bei den Iodocarbeniumiodiden das relative Gewicht der Grenzstruktur A beim Übergang von dem Triphenylphosphonio- zu den Pyridiniliganden zu. Im Fall des Pyridins **59c** ergibt die semiempirische Optimierung einen (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstand von 1.320 Å und eine Bindungsordnung von 1.711. Die Ladungen auf den betreffenden Kohlenstoffatomen werden zu -0.533 (C<sup>1</sup>) und -0.362 (C<sup>2</sup>) ermittelt.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der vermessenen Iodocarbenium-iodide lassen sich die Signale der Onioliganden beobachten, welche gegenüber den freien Liganden eine Tieffeldverschiebung erfahren haben. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt die für die Anhydrid- bzw. Imidfunktion typischen zwei Carbonylbanden<sup>[76]</sup> im Bereich von 1825 bis 1700 cm<sup>-1</sup>. Für das (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte Iodocarbenium-iodid **59b** konnte ein IR-Spektrum bis 250 cm<sup>-1</sup> vermessen werden, wobei sich die für das System charakteristischen ν(C-I)- und ν(I-I)-Schwingungen<sup>[8]</sup> bei 509 bzw. 276 cm<sup>-1</sup> finden lassen. Das Auftreten einer ν(I-I)-Schwingung ist in diesem Zusammenhang als **Hinweis auf eine hypervalente Bindungssituation** aufzufassen. Repräsentativ für die dargestellten Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Systeme sind in den nachstehenden Abbildungen das Massenspektrum und das Zerfallsschema von **60a** gezeigt.

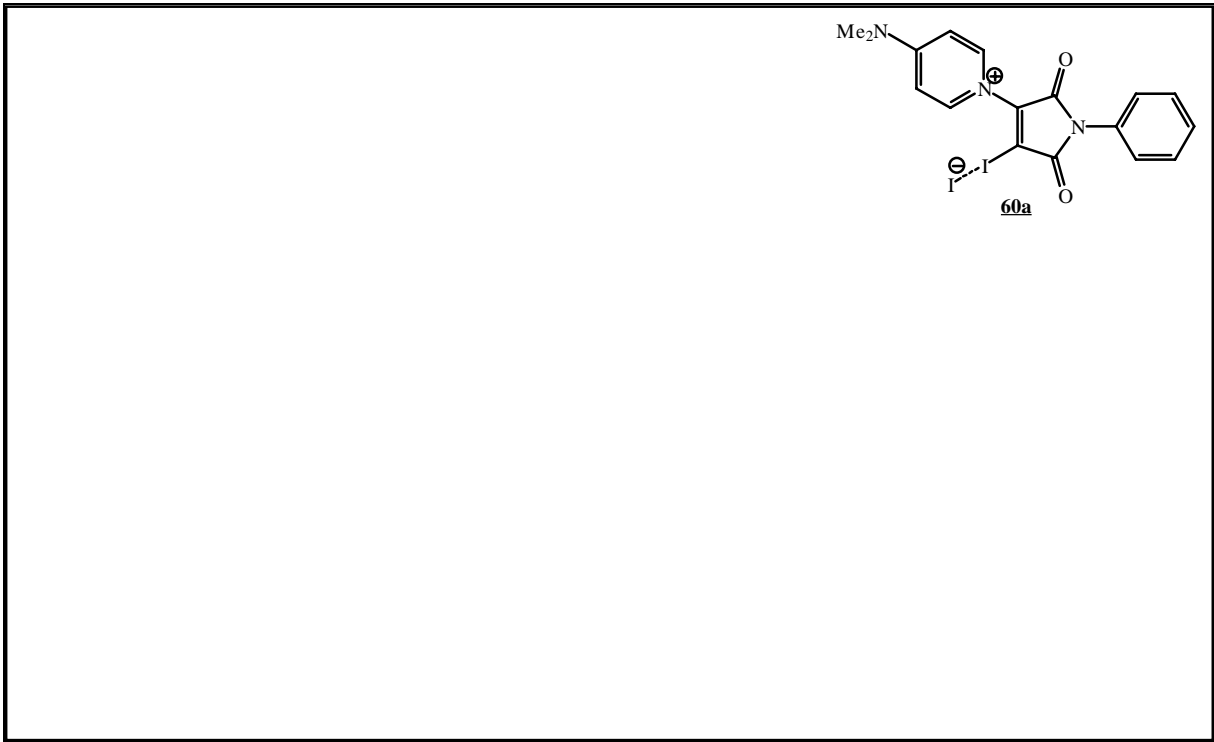


Abb. 25: Massenspektrum von **60a**

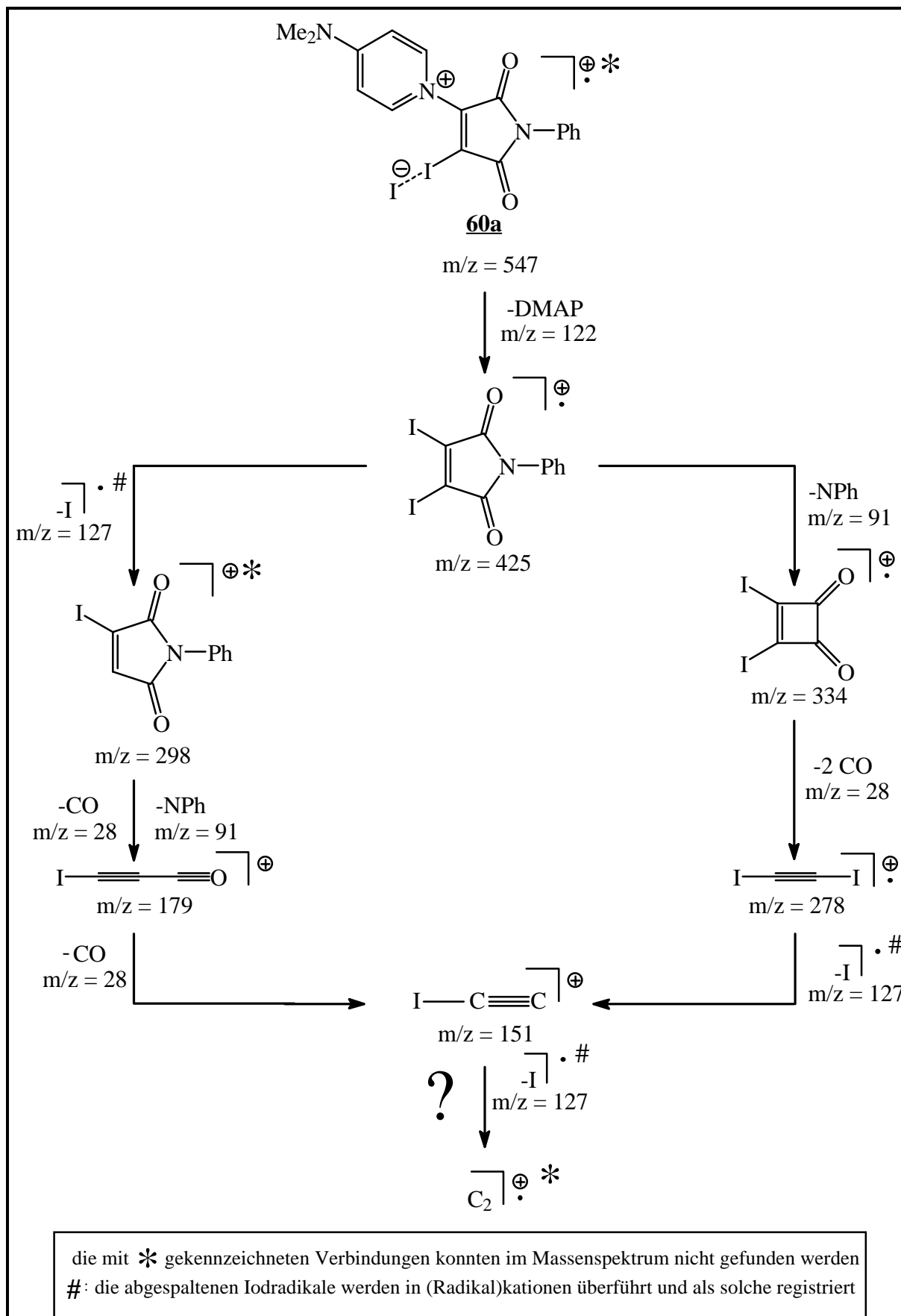
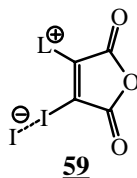


Abb. 26: Zerfallsschema von **60a**

Auch aus der massenspektrometrischen Untersuchung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide lassen sich **strukturelle Informationen** entnehmen. Mit Ausnahme der triphenylphosphonio- bzw. -arsoniosubstituierten Verbindungen **59d** und **59f** spalten die nach der EI-Methode gebildeten Radikalkationen zunächst den Liganden ab. Die resultierenden diiodsubstituierten Fünfring-Heterocyclen ( $m/z = 350$  bzw.  $m/z = 425$ ) können massenspektrometrisch detektiert werden. Sodann erfolgt der sukzessive Ringabbau zu Diiodacetylen ( $m/z = 278$ ). Ein alternativer Zerfallsmechanismus führt zur Bildung eines Iodopropargylacylium-ions ( $m/z = 179$ ). Im Fall der N-Phenylmaleimidverbindungen wird auch Diiodquadratsäure ( $m/z = 334$ ) auf dem Weg zum Diiodacetylen gefunden. Bei den Maleinsäureanhydridderivaten **59d** und **59f** kommt es offenbar bereits auf der Stufe des Radikalkations zu einer Öffnung des Anhydrids. In den Massenspektren können lediglich Iod, der Zerfall der Liganden und Fragmente des Anhydridsystems zugeordnet werden. Die Zusammensetzung von **59** bzw. **60** wurde durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Das Redoxverhalten der Iodocarbenium-iodide **59** wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Mit Ausnahme der trimethylphosphonio- bzw. triphenylarsoniosubstituierten Derivate **59e** und **59f** konnten für alle Systeme zwei Elektroneneinlagerungen ausgemacht werden, wobei die erste reversibel, die zweite dagegen quasireversibel verläuft. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle angeführt. **59e** und **59f** waren einer cyclovoltammetrischen Messung nicht zugänglich.

Tab. 15: Halbstufenpotentiale der synthetisierten Iodocarbenium-iodide



Verbindung	Ligand L	$E^I_{1/2}$ [V] <sup>1)</sup>	$E^{II}_{1/2}$ [V] <sup>2)</sup>	LUMO-Energie [eV] <sup>3)</sup>
<b>59a</b>	ppy	-0.120	-0.524	-2.702
<b>59b</b>	DMAP	-0.062	-0.394	-2.844
<b>59c</b>	Pyridin	0.284	-0.154	-3.191
<b>59d</b>	PPh <sub>3</sub>	0.335	0.070	-1.836

mit 1) = reversibel, 2) = quasireversibel, 3) = nach PM3 berechnet

Tabelle 15 verdeutlicht die Ligandabhängigkeit der relativen Lage der erhaltenen Redoxpotentiale. Die Zunahme des Akzeptorvermögens des Onioliganden beim Übergang von (4-Pyrrolidino)pyridin über (4-Dimethylamino)pyridin und Pyridin zu Triphenylphosphin gewährleistet eine leichtere Reduktion und damit eine Positivierung des Redoxpotentials. Die entsprechenden oniosubstituierten Chloro-triflate des Maleinsäureanhydrids (s. Kap. II.4.1.2.) wurden bislang nicht vermessen. Ein Vergleich der ermittelten Redoxpotentiale des pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids **59c** mit dem entsprechenden Derivat des p-Chloranils **47b** zeigt, daß die zweite Elektroneneinlagerung im Fall des Chinonsystems erst bei sehr viel negativerem Potential stattfindet. Während die Differenz zwischen den beiden Halbstufenpotentialen für **59c** ca. 440 mV beträgt, weist das Chinonderivat **47b** eine Differenz von 930 mV auf. *R. König*<sup>[54]</sup> aus dem Arbeitskreis Weiß gelang es, anhand von bis-oniosubstituierten Maleinsäureanhydridsystemen Inkrementwerte zu bestimmen, die die Anhebung des Redoxpotentials pro Onioligand bezogen auf die (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte Verbindung vorhersagen lassen. Demnach sollte ein formaler Austausch des (4-Dimethylamino)pyridinoli-ganden gegen Triphenylphosphin eine Anhebung des Redoxpotentials um 385 mV nach sich ziehen. Ein Vergleich der ersten Halbstufenpotentiale von **59b** und **59d** läßt eine Differenz von 397 mV erkennen, was indirekt die Richtigkeit der relativen Lage der ersten Halbstufenpotentiale für die diskutierten Verbindungen bestätigt. Die berechneten LUMO-Energien (s. Tab. 15) lassen sich mit Ausnahme der erhaltenen LUMO-Energie für **59d** mit den ersten Halbstufenpotentialen korrelieren.

Eine semiempirische Optimierung der Iodocarbenium-iodide nach PM3 weist den (I-I)-Bindungsabständen in den pyridinio- bzw. triphenylphosphoniosubstituierten Derivaten einen unrealistischen Wert von ca. 2.740 Å zu. Demnach wäre der (I-I)-Bindungsabstand im Bereich der (I-I)-Bindungslänge in elementarem Iod<sup>[86]</sup>. Gemäß den von *M. Rechinger*<sup>[81]</sup> und *O. Schwab*<sup>[87]</sup> durchgeführten Untersuchungen sollte der Wert für den (I-I)-Bindungsabstand jedoch zwischen dem in elementarem Iod und der Summe der Van-der-Waals-Radien<sup>[88]</sup> liegen, d.h. zwischen 2.715 und 4.300 Å. Richtig wiedergegeben dagegen werden die (C-I)-Bindungslängen<sup>[89]</sup> mit ca. 2.000 Å. Die (C-I-I)-Bindungswinkel schließlich zeigen mit ca. 172 ° nur eine geringe Abweichung von der linearen Geometrie<sup>[8,88]</sup> eines (3c/4e)-Systems.

In Abbildung 27 ist die berechnete Struktur des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids **60a** gezeigt.

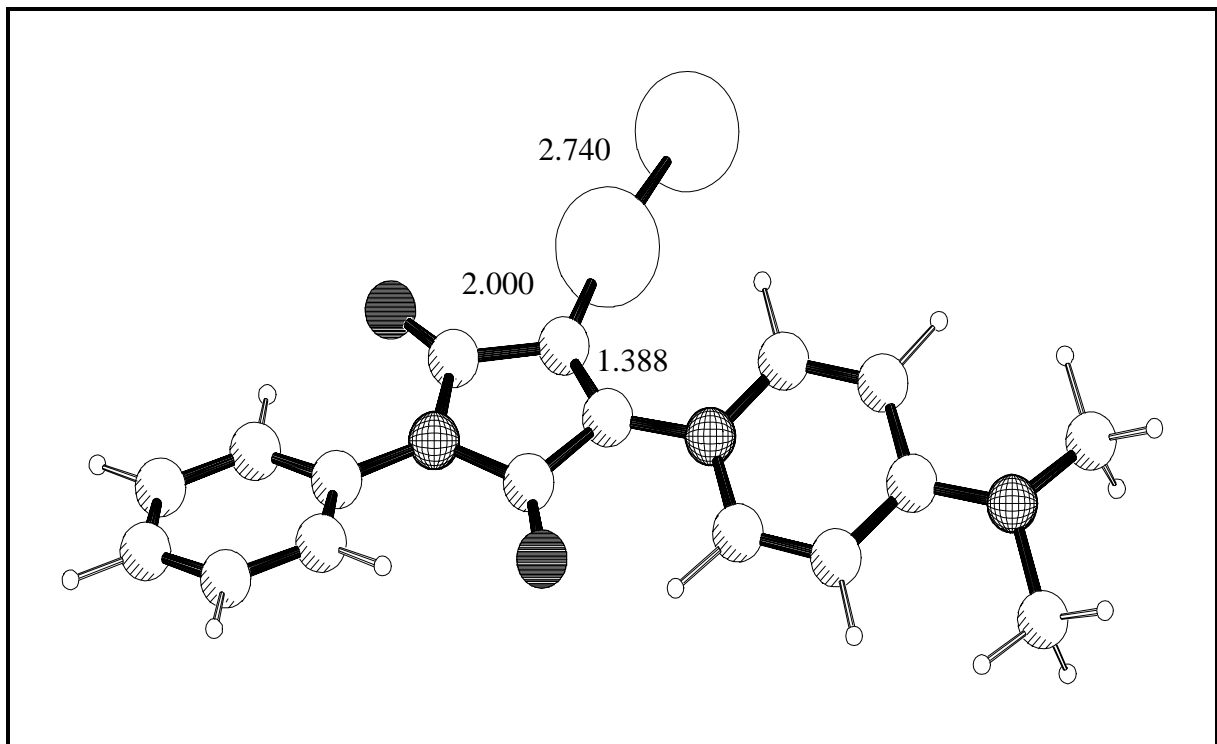


Abb. 27: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **60a**, Bindungslängen in Å

Im Gegensatz zu den bis-oniosubstituierten Maleinsäureanhydridderivaten kommt es bei der Hydrolyse der Iodocarbenium-iodide **59** nicht zu einer Öffnung des Anhydrids<sup>[24,54]</sup> unter Bildung der entsprechenden offenkettigen Verbindungen **61**. Stattdessen läßt sich die Bildung der Eduktsysteme **52** beobachten. Die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten stimmen mit den bereits erhaltenen Werten überein. Repräsentativ für die synthetisierten Iodocarbenium-iodide wurde die Hydrolyse an **59b** und **59d** durchgeführt.

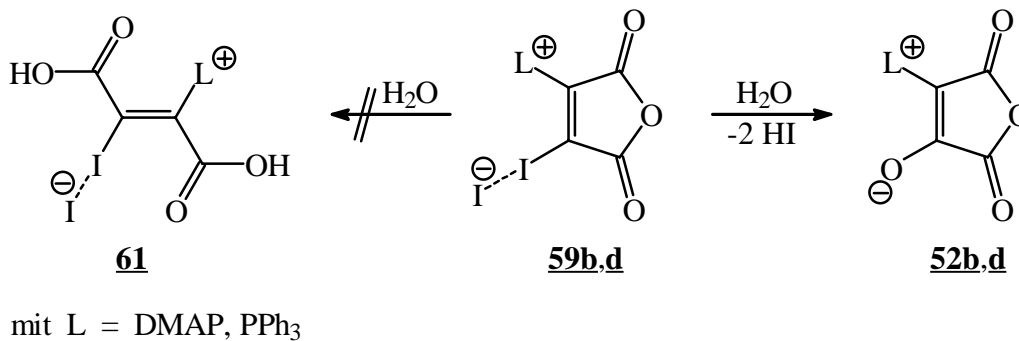


Abb. 28: Hydrolyse der Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids **59b** bzw. **59d**

### II.4.2.3. Synthese der Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids durch direkte Umsetzung von 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid mit geeigneten Nukleophilen

Die mono-Oniosubstitution von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid wurde bereits von *R. König*<sup>[54]</sup> und *R. Roth*<sup>[24]</sup> näher untersucht. So konnten sie beobachten, daß bei direktem Umsatz des Anhydridsystems mit einem Äquivalent Pyridin das entsprechende Chloro-chlorid, bei der analogen Reaktion mit (4-Dimethylamino)pyridin dagegen stets die bis-oniosubstituierte Verbindung gebildet wird. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob möglicherweise das weniger elektrophile 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid eine Synthese des (4-dimethylamino)pyridinio-substituierten Iodocarbenium-iodids gewährleistet. Die Oniosubstitution sollte hierbei nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus verlaufen.

2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid **62** läßt sich in einer Gesamtausbeute von ca. 70 % über eine Finkelsteinreaktion<sup>[90]</sup> aus der entsprechenden Dibromverbindung<sup>[91]</sup> gewinnen, welche ihrerseits aus Mucobromsäure<sup>[92]</sup> bzw. Maleinsäure<sup>[93]</sup> zugänglich ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine weniger aufwendige Synthese von **62**, ausgehend von der handelsüblichen 2,3-dichlorsubstituierten Verbindung **50**, angestrebt.

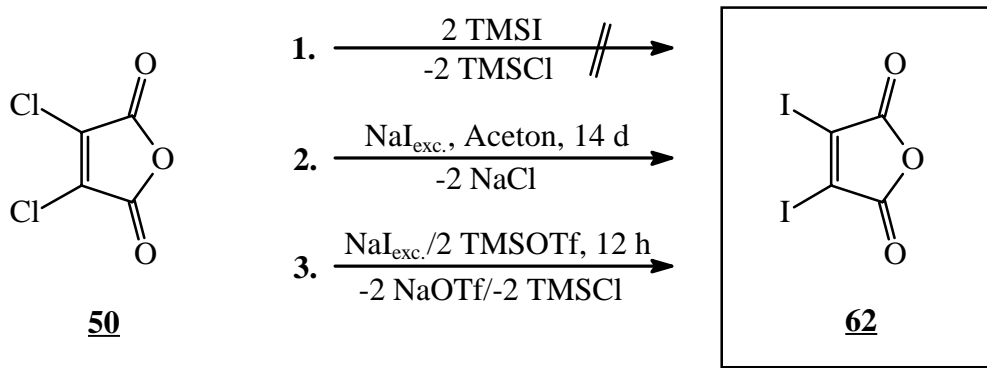


Abb. 29: Chlor-Iod-Austausch an 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50**

Demnach führt eine direkte Umsetzung von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid unabhängig von der Reaktionstemperatur zu keiner Halogenaustauschreaktion. Das <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektrum zeigt zwar die Bildung von Trimethylsilylchlorid, die spektroskopischen und elementaranalytischen Daten des isolierten Feststoffes weisen jedoch auf keinerlei Reaktion hin. Wird **50** dagegen in einer Finkelsteinreaktion<sup>[90]</sup> mit

einem leichten Überschuß von Natriumiodid in Aceton umgesetzt, so läßt sich die gewünschte diiodsubstituierte Verbindung **62** gewinnen. Nachteil dieser Reaktion sind die lange Reaktionszeit und die nur mäßige Ausbeute (ca. 35 %).

In einer abgewandelten Finkelsteinreaktion wird 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50** in Acetonitril mit einem Überschuß von Natriumiodid in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat umgesetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur kann die diiodsubstituierte Verbindung **62** nach Abfiltrieren des entstandenen Natriumtriflats durch Ausfällen mit Diethylether in 90 %iger Ausbeute isoliert werden. Der wesentlich schnellere Reaktionsverlauf dieser Umsetzung gegenüber der herkömmlichen Finkelsteinreaktion ist hier offenbar auf die thermodynamisch günstige Bildung von zwei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid zurückzuführen. Möglicherweise wird Reaktion **3**. durch eine Silylierung einer der Carbonylgruppen von **50** eingeleitet, so daß das iodsubstituierte Kohlenstoffatom in Michael-Position elektrophiler wird und der nukleophile Angriff eines freien Iodidions erfolgen kann. Diese Reaktion läßt sich demnach auch als eine silylmodifizierte Finkelsteinreaktion auffassen. Die Reaktionen (**2**. und **3**. in Abb. 29) lassen erkennen, daß nur in Gegenwart freier Iodidionen der gewünschte Halogenaustausch eintritt.

**62** konnte spektroskopisch und elementaranalytisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert werden. Die experimentellen Daten stimmen für beide Umsetzungen (**2**. und **3**. in Abb. 29) überein.

Ein Vergleich des Massenspektrums von **62** mit denjenigen, die für die Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydridsystems **59** erhalten wurden, bestätigt den in Kapitel II.4.2.2. diskutierten Zerfallsmechanismus. 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid ( $m/z = 350$ ) kann demnach unter sukzessivem Ringabbau zu Diiodacetylen ( $m/z = 278$ ) fragmentieren, oder alternativ über das Iodopropargylacylium-ion ( $m/z = 179$ ) zerfallen.

Eine direkte Umsetzung von **62** mit (4-Dimethylamino)pyridin liefert das entsprechende Iodocarbenium-iodid **59b**. Die experimentellen Daten stimmen mit den Werten überein, die für **59b** nach der in Abbildung 24 gezeigten Reaktionssequenz (s. Kap. II.4.2.1.) gefunden wurden<sup>[94]</sup>. Weitere Iodocarbenium-iodide konnten jedoch nach der in Abbildung 30 gezeigten Re-

aktion nicht dargestellt werden. Im Fall des Pyridins wurden **62** und der eingesetzte Ligand quantitativ zurückerhalten. Möglicherweise ist hier die Nukleophilie des Liganden zu gering.

Bei der analogen Umsetzung mit Triphenylphosphin muß prinzipiell auch ein end-on-Angriff des Nucleophils am Iod berücksichtigt werden<sup>[8]</sup>. Die erhaltenen spektroskopischen und elementaranalytischen Daten geben jedoch keinerlei Hinweise auf eine Adduktbildung bzw. eine Substitutionsreaktion.

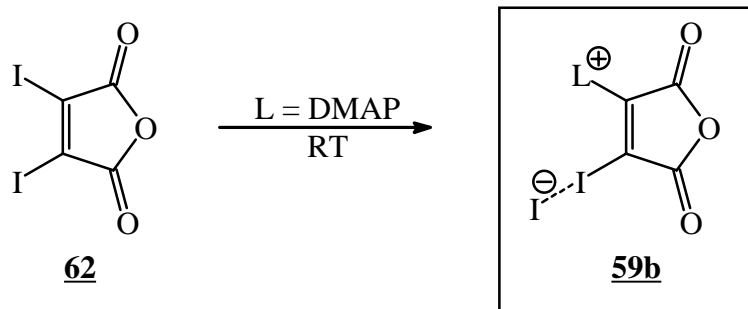


Abb. 30: Direkte Umsetzung von (4-Dimethylamino)pyridin mit 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid **62**

## II.4.3. Donor-akzeptorsubstituierte Iodocarbenium-iodide des 1,2-Cyclobutendions

### II.4.3.1. Synthese der Iodocarbenium-iodide

Eine formale Verkleinerung der in Kapitel II.4.2. besprochenen Fünfring-Systeme **50** bzw. **51** um das Heteroatom führt zu Quadratsäuredichlorid **63**. Diese Verbindung ist den Fünfring-Heterocyclen somit strukturell verwandt und sollte sich in analoger Weise derivatisieren lassen. Das Fehlen des Heteroatoms bedingt jedoch eine weitaus größere Elektrophilie des Vierringsystems und damit eine höhere Reaktivität gegenüber Nucleophilen.

Quadratsäuredichlorid **63** kann aus Perchlorcyclobutenon<sup>[95]</sup> oder Quadratsäure<sup>[96]</sup> gewonnen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die von *H. Bock, W. Ried und U. Stein*<sup>[96]</sup> angegebene Synthesevorschrift nicht nachvollzogen werden. Die Darstellung von **63** gelang lediglich nach einer Modifizierung dieser Synthesevorschrift<sup>[96]</sup> (s. exp. Teil).

Die Synthese der Iodocarbenium-iodide verläuft auch im Fall des Quadratsäuredichlorids **63** über die entsprechenden ylidischen Systeme **29** (s. Abb. 10). In der folgenden Abbildung ist die Reaktionssequenz zusammengefasst.

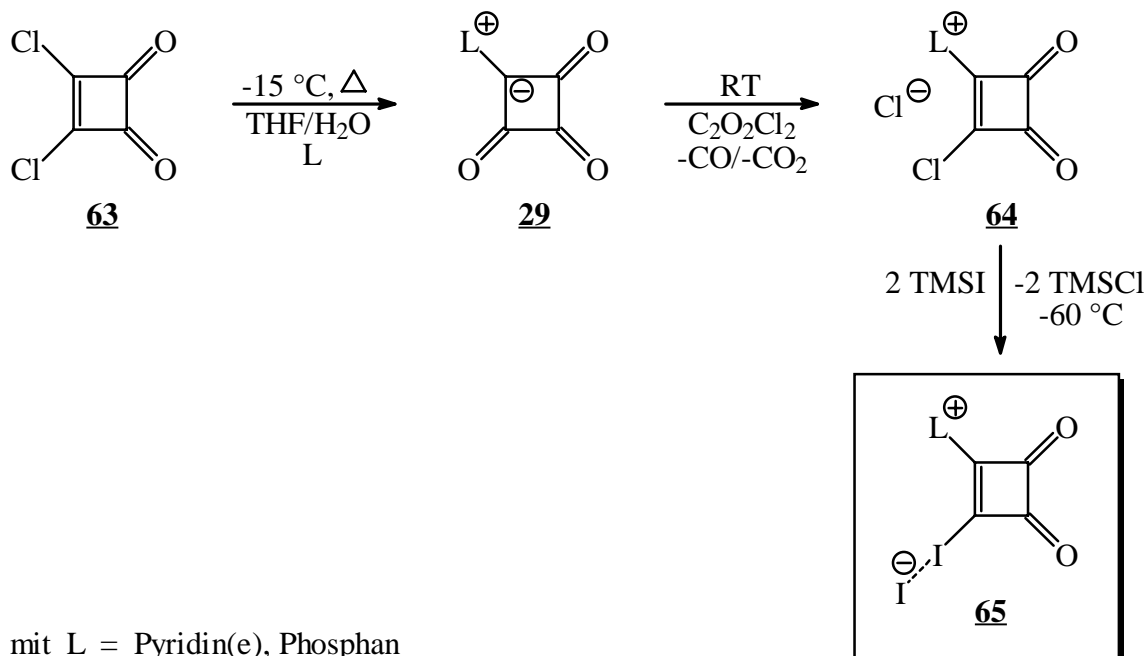


Abb. 31: Synthese der Iodocarbenium-iodide **65** des 1,2-Cyclobutendions

Dabei konnten die in Tabelle 16 gezeigten Verbindungen isoliert und sowohl spektroskopisch-, als auch elementaranalytisch charakterisiert werden.

Tab. 16: Eduktylide **29** bzw. Iodocarbenium-iodid **65** des 1,2-Cyclobutendions

Verbindung	Ligand L	Ausbeute [%]
<b>29a</b>	DMAP	56.9
<b>29b</b>	Pyridin	42.8
<b>29c</b>	PPh <sub>3</sub>	88.0
<b>65</b>	DMAP	97.9

Eine Synthese der gewünschten Iodocarbenium-iodide gelang demnach nur im Fall der (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Verbindung **65**. Während die Umsetzungen der pyridinio- bzw. triphenylphosphoniosubstituierten Systeme **29b** bzw. **29c** zu den entsprechenden Chloro-chloriden noch durchgeführt werden können, läßt sich bei der nachfolgenden Reaktion mit Trimethylsilyliodid kein Halogenaustausch beobachten. Die <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektren weisen zwar auf eine quantitative Trimethylsilylchlorid-Entwicklung hin, die experimentellen Daten der isolierten Feststoffe lassen jedoch erkennen, daß in keinem der Fälle eine Substitutionsreaktion stattgefunden hat. Es wurden lediglich Triphenylphosphin bzw. protoniertes Pyridin isoliert. Die erhaltenen IR-Spektren zeigen keine Absorption im Carbonylbereich und die Elementaranalysen lassen sich mit den berechneten Werten der entsprechenden Iodocarbenium-iodide nicht vereinbaren.

#### II.4.3.2. Charakterisierung des Iodocarbenium-iodids **65**

Die massenspektrometrische Untersuchung des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids **65** zeigt die strukturelle Verwandtschaft zu den entsprechenden Derivaten des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids. Auch hier kommt es primär zu einer Eliminierung des Liganden unter Bildung von Quadratsäurediiodid ( $m/z = 334$ ). Dieses zerfällt unter sukzessiver Abspaltung von CO über Diiodcyclopropenon ( $m/z = 306$ ) zu Diiodacetylen ( $m/z = 278$ ). Der alternative Abbaumechanismus über das Iodopropargylacylium-ion ( $m/z = 179$ ) wird auch im Fall des Quadratsäurederivates **65** beobachtet. Das erhaltene Massenspektrum für **65** ist in der folgenden Abbildung gezeigt.

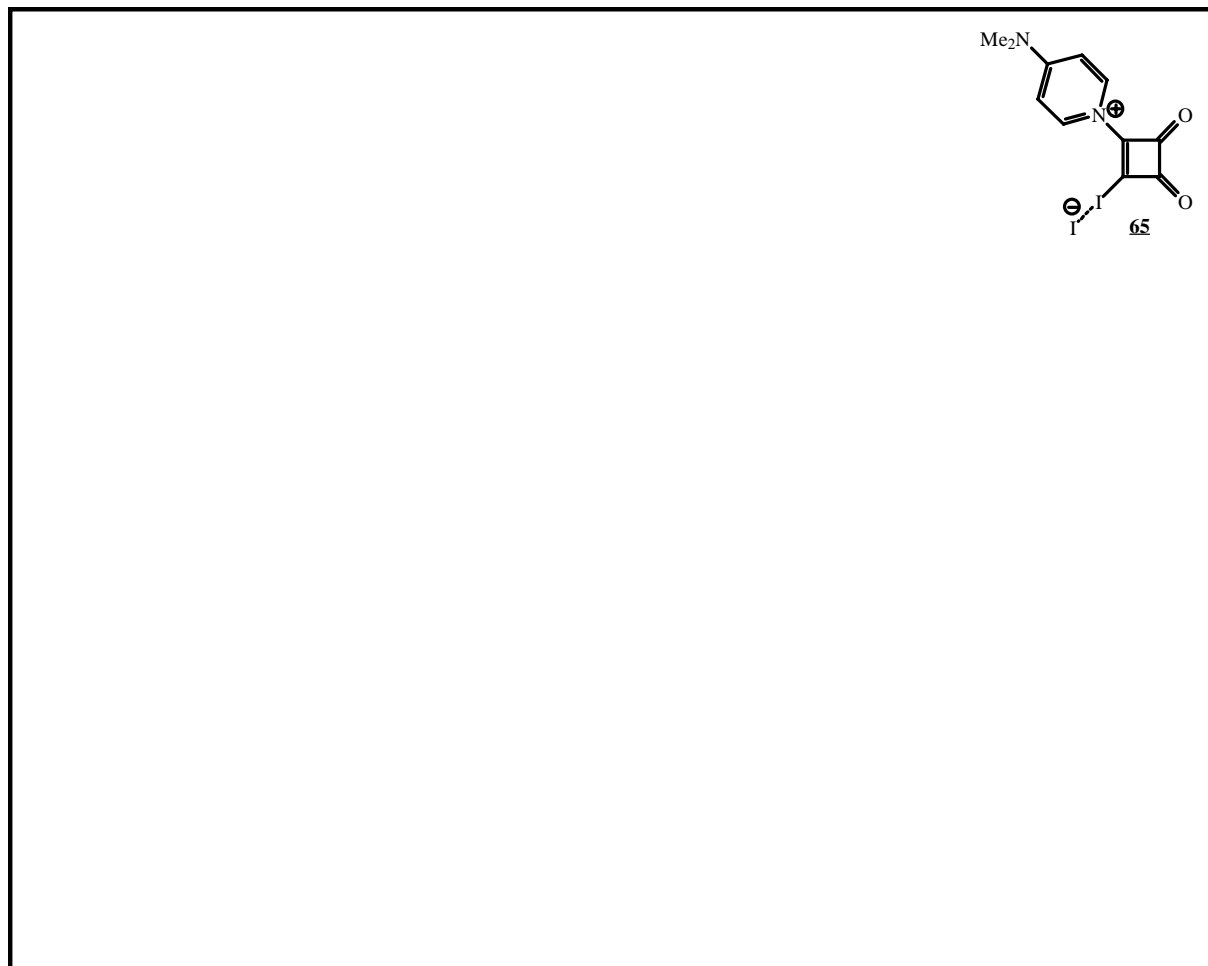


Abb. 32: Massenspektrum von **65**

Weitere **strukturelle Hinweise** können aus der NMR-spektroskopischen Untersuchung gewonnen werden. Während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s. Abb.33) lediglich die Signale des Onioliganden gefunden werden, welche gegenüber den freien Liganden tieffeldverschoben sind, gibt die relative Lage der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale (s. Abb. 34) Auskunft über die elektronische Situation in dem Cyclobutendionsystem. Demnach weist das (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte

Kohlenstoffatom mit 159.32 ppm gegenüber dem Eduktsystem **29a** eine Tieffeldverschiebung um ca. 50 ppm auf. Das Kohlenstoffatom der hypervalenten Bindungseinheit findet sich bei 185.60 ppm (C=O in **29a** bei 192.15 ppm). Die Zuordnungen konnten anhand der bekannten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Lagen für das Eduktsystem **29a** getroffen werden<sup>[48]</sup>. Die relative Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale in **65** im Vergleich zu **29a** läßt somit eine zunehmende "Betainisierung" für das Iodocarbenium-iodid erkennen (s.u.). Ein Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signallagen von **65** mit denjenigen der Iodocarbenium-iodide der p-Chinonsysteme bzw. der Fünfring-Heterocyclen (s. Kap. II.4.1.2 bzw. Kap. II.4.2.2.) zeigt, daß in dem gespannten Vierringderivat **65** generell eine Tieffeldverschiebung aller  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Kohlenstoffatome des Ringsystems um ca. 30 ppm auftritt. Diese Verschiebung findet sich auch für die entsprechenden dichlorsubstituierten Eduktsysteme. Welche Gründe für diesen experimentellen Befund eine Rolle spielen kann an dieser Stelle nicht geklärt werden und bedarf noch einer weiteren Untersuchung. Das Ergebnis eines rechnerischen Vergleichs (PM3) des Iodocarbenium-iodids **65** mit dem entsprechenden Eduktsystem **29a** ist in der folgenden Tabelle gezeigt.

Tab. 17: Semiempirisch ermittelte Daten der Verbindungen **65** und **29a**

Verbindung	Bindungsabstand [Å]	Bindungsordnung (C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> )	Ladung (C <sup>1</sup> )	Ladung (C <sup>2</sup> )
<b>65</b>	1.389	1.479	-0.422	-0.318
<b>29a</b>	1.455	1.160	-0.822	+0.341

Wie im Fall des triphenylphosphoniumsubstituierten Maleinsäureanhydridderivates (s. Kap. II.4.2.2.) läßt sich auch hier beim Übergang von dem Eduktsystem **29a** zu dem entsprechenden Iodocarbenium-iodid **65** ein höheres Gewicht der Grenzstruktur A (s. Tab. 17) feststellen. Dies äußert sich zum einen in einer Verkürzung des (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstandes und in einer Tieffeldverschiebung des C<sup>2</sup>-Kohlenstoffatoms bzw. in einer Hochfeldverschiebung des C<sup>1</sup>-Kohlenstoffatoms (s.o.) respektive in einer weitaus weniger stark ausgeprägten Ladungstrennung auf den Kohlenstoffatomen C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup>. Vergleicht man die erhaltenen Werte mit denjeni-

gen des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Maleinsäureanhydrids **59b**, so zeigt sich, daß in beiden Fällen Betain-Grenzstrukturen ein höheres Gewicht besitzen. Für **59b** wurde der (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstand zu 1.388 Å ermittelt. Dennoch lassen die berechneten Ladungsverhältnisse erkennen, daß Ylidstrukturen, wenn auch nur in geringem Umfang, für das Vierringsystem **65** gewichtiger sind als für den entsprechenden Fünfring-Heterocyclus **59b** (Ladungen in **59b**: C<sup>1</sup>: -0.381; C<sup>2</sup>: -0.299). Möglicherweise ist dieses Ergebnis auf die größere Ringspannung zurückzuführen (s.o.), die beim Übergang von dem Fünfring- zu dem Vierringderivat auftritt. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen das <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **65**.

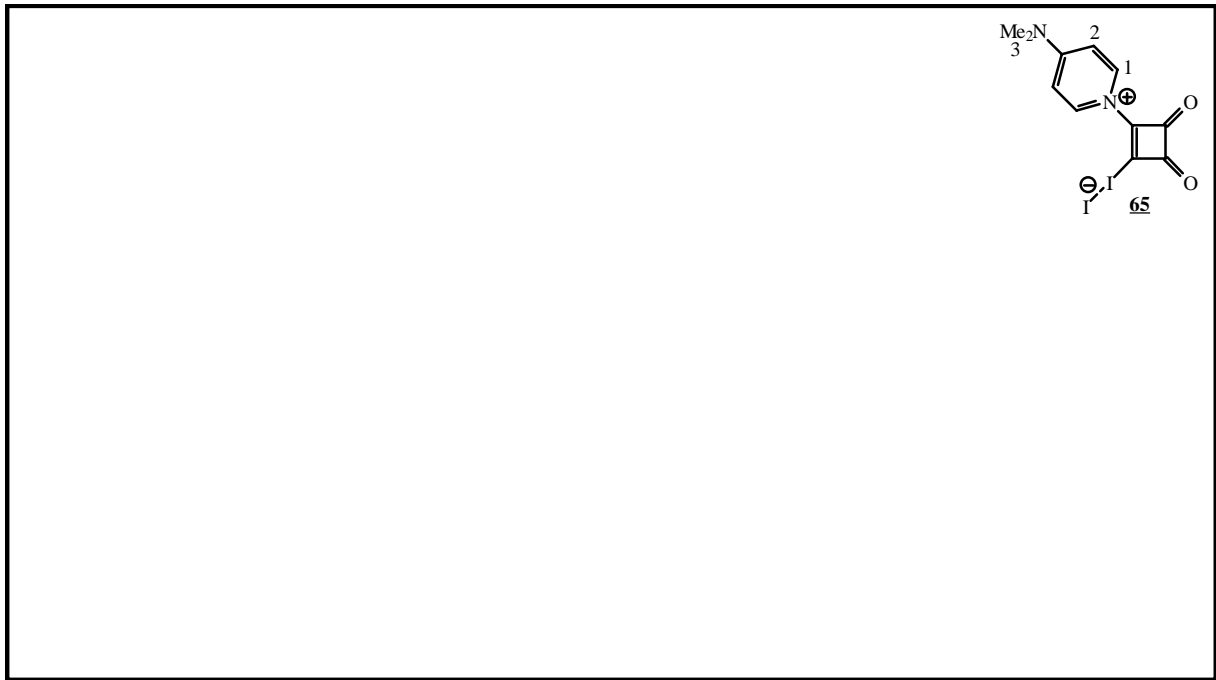


Abb. 33: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **65** (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD)



Abb. 34:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **65** ( $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$ )

Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt im Gegensatz zu den Iodocarbenium-iodiden der Fünfring-Heterocyclen bzw. der Chinonsysteme eine Verschiebung der Carbonylabsorptionen um ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen. Die korrekte Zusammensetzung des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids **65** wurde schließlich durch die Elementaranalyse bestätigt.

In Abbildung 35 ist das Ergebnis der semiempirischen Optimierung von **65** nach PM3 gezeigt (s. Tab. 17).

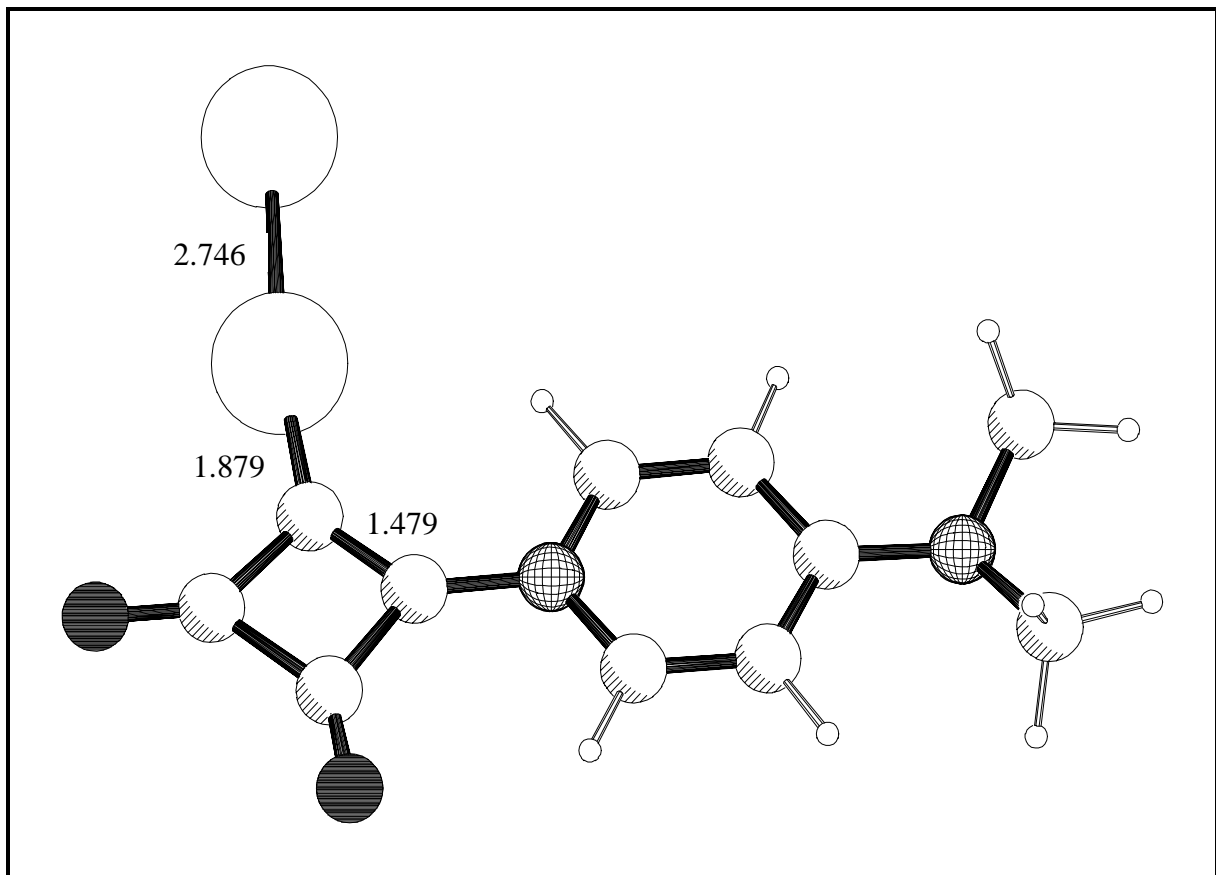


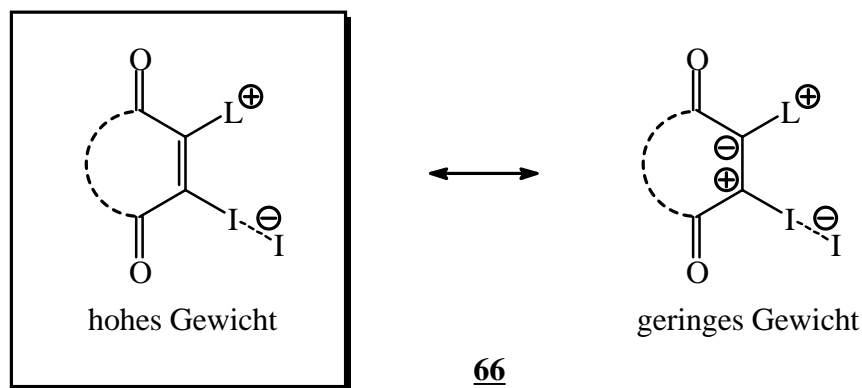
Abb. 35: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **65**, Bindungslängen in Å

Die Gasphasenstruktur des Iodocarbenium-iodids **65** besitzt demnach ein nahezu planares Zentrum mit einem (C-I-I)-Bindungswinkel von ca. 173 °. Die Bindungsabstände der (C-I)- bzw. (I-I)-Bindung betragen 1.897 Å und 2.746 Å und liegen damit in dem für die semiempirische Berechnung zu erwartenden Bereich (s. Abb. 27). Weitere charakteristische Daten sind Tabelle 17 zu entnehmen.

## II.5. Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Ein erklärtes Ziel der Arbeit ist die Synthese **donor-akzeptorsubstituierter Carbene**, wobei diese aus den entsprechenden **Iodocarbenium-iodiden** freigesetzt werden sollen (s. Kap. I.4.). Gemeinsames Strukturmerkmal dieser Vorläufersysteme ist eine hypervalente (C-I-I)-Bindungssequenz. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse und der begleitenden semiempirischen Modellrechnungen ist davon auszugehen, daß die gewünschten Iodocarbenium-iodide erhalten wurden (s. Kap. II.4.1.2., II.4.2.2. und II.4.3.2.). Nach den beschriebenen Methoden konnten verschiedene Derivate auf Basis von p-Chinonsystemen, Maleinsäureanhydrid bzw. N-Phenylmaleimid und 1,2-Cyclobutendion synthetisiert werden.

Gemäß den erhaltenen experimentellen Daten und den semiempirischen Modellrechnungen besitzen generell Betain-Grenzstrukturen innerhalb der synthetisierten Iodocarbenium-iodide gegenüber den entsprechenden Grenzstrukturen mit ylidischer Struktureinheit ein höheres Gewicht. In welchem Umfang die ylidischen Grenzformeln zu berücksichtigen sind, muß für die Verbindungen als Funktion des jeweiligen Liganden bzw. des Templatsystems im einzelnen diskutiert werden.



mit L = Pyridin(e), Phophane, Amin(e)

Abb. 36: Gewichtung der Resonanzstrukturen der synthetisierten Iodocarbenium-iodide

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit sollen nun die entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Carbene durch eine  **$\alpha$ -Diiod-Eliminierung** aus den Iodocarbenium-iodiden freigesetzt werden. Als mögliche Iodakzeptoren bieten sich mehrere Reaktionspartner an. An-

gefangen von der Umsetzung mit freien Iodid-Ionen<sup>[8]</sup> unter relativ milden Reaktionsbedingungen kommen hier auch Triphenylphosphin<sup>[8]</sup> und n-Butyllithium in Frage. Gemeinsam ist diesen Systemen, daß der nukleophile Angriff auf das  $\sigma^*$ -Orbital der (I-I)-Bindung jeweils durch ein freies Elektronenpaar eingeleitet wird. Als Intermediate bzw. Übergangszustände auf dem Weg zum Carben würden dann zunächst doppelt hypervalente Spezies gebildet (s. Abb. 3). Prinzipiell sind auch d-Elektronen als "Nukleophile" in der Lage, eine hypervalente Wechselwirkung mit dem terminalen Iodatome einzugehen<sup>[8]</sup>. Die Umsetzung mit geeigneten Metallen sollte somit zur Freisetzung der Carbenspezies bzw. zur Bildung der entsprechenden Carben-Komplexe führen.

## II.6. Untersuchungen zur $\alpha$ -Iod-Eliminierung der Iodocarbenium-iodide zu neuartigen indigoiden Farbstoffsystemen

Allgemein können die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Iodocarbenium-iodide auch als Additionsprodukte eines Carbens an  $I_2$  aufgefaßt werden<sup>[8]</sup> (s. Kap. I.1.). Dabei ist zu berücksichtigen, daß Halogenmoleküle die einfachsten Vertreter der **bidentaten  $\sigma^*$ -Lewis-Säuren** darstellen, d.h. sie besitzen die Fähigkeit mit **zwei** end-on angreifenden Nucleophilen in Wechselwirkung zu treten (s. Abb. 37).

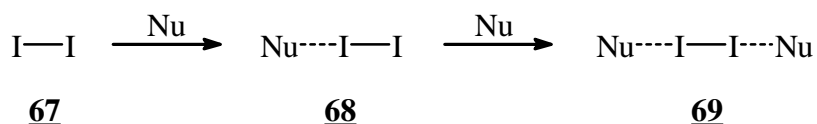


Abb. 37: Wechselwirkung von bidentaten  $\sigma^*$ -Säuren mit Nucleophilen am Beispiel von  $I_2$

Nähert sich ein Nucleophil dem  $\sigma^*$ -Akzeptor "end-on", so führt dies in Abhängigkeit der Donorstärke des Nucleophils zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Anionisierung des terminalen Iodatoms. Damit kommt es einerseits zu einer Verringerung des Koeffizienten im (I-I)- $\sigma^*$ -Orbital an diesem Zentrum und andererseits zu einer energetischen Anhebung des (I-I)- $\sigma^*$ -Orbitals, d.h. die  $\sigma^*$ -Acidität am terminalen Iodatom sinkt in Abhängigkeit des Nucleophils. Handelt es sich bei dem Nucleophil um einen schwachen Donor, so wird das  $I_2$ -Fragment in **68** gegenüber freiem Iod nur schwach gestört. Dies hat zur Folge, daß das Monoaddukt **68** noch hinreichend  $\sigma^*$ -acid ist, um ein weiteres Nucleophil unter Bildung eines linearen 4c/6e-Systems **69** aufzunehmen. Derartige  $I_2$ -Brücken zwischen Ether- und Carbonylsauerstoffzentren sind seit längerer Zeit bekannt<sup>[97]</sup>. Steigt das Donorvermögen des Nucleophils, so kommt es nur zur Bildung des Monoadduktes **68**. Wird die Nucleophilie der stark nucleophilen Iodidionen durch Koordination an Lewis-Säuren gemindert, kann es zur Ausbildung von stabilen linearen  $I_4^{2-}$ -Systemen (4c/6e) des Typs **69** kommen<sup>[98,99]</sup>. Ist die Nucleophilie der Iodidionen jedoch nicht reduziert, wie im Fall des Triiodids (Monoaddukt **68** von  $I^-$  an  $I_2$ ), führt die weitere Umsetzung mit freien Iodidionen zu Substitutionsreaktionen gemäß Abbildung 38, wobei das 4c/6e-System  $I_4^{2-}$  **71** als Übergangszustand durchlaufen wird<sup>[100]</sup>. Die beobachtete Substitutionsreaktion läßt sich demnach als Konkurrenzreaktion der beiden Nucleophile ( $I^*$  und  $I^-$ ) um das (I-I)- $\sigma^*$ -Orbital verstehen.

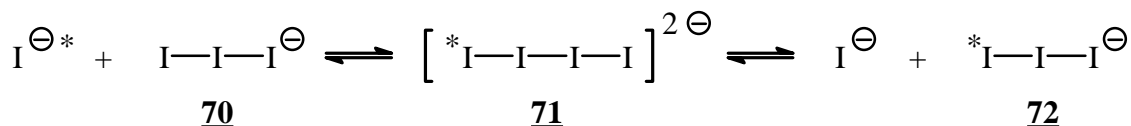


Abb. 38: Wechselwirkung von Triiodid mit Iodid

Die Umsetzungen der triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids **59d** und **60d** mit Iodidionen in Form von Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium-iodid (TDAI) liefern einen **wichtigen Beweis für die hypervalente Bindungsstruktur** dieser Verbindungen. In beiden Fällen wird eine  **$\alpha$ -Diiod-Eliminierung** beobachtet und es lassen sich die Dimerisierungsprodukte der intermediär freigesetzten Carbenspezies isolieren (s. Abb. 39).

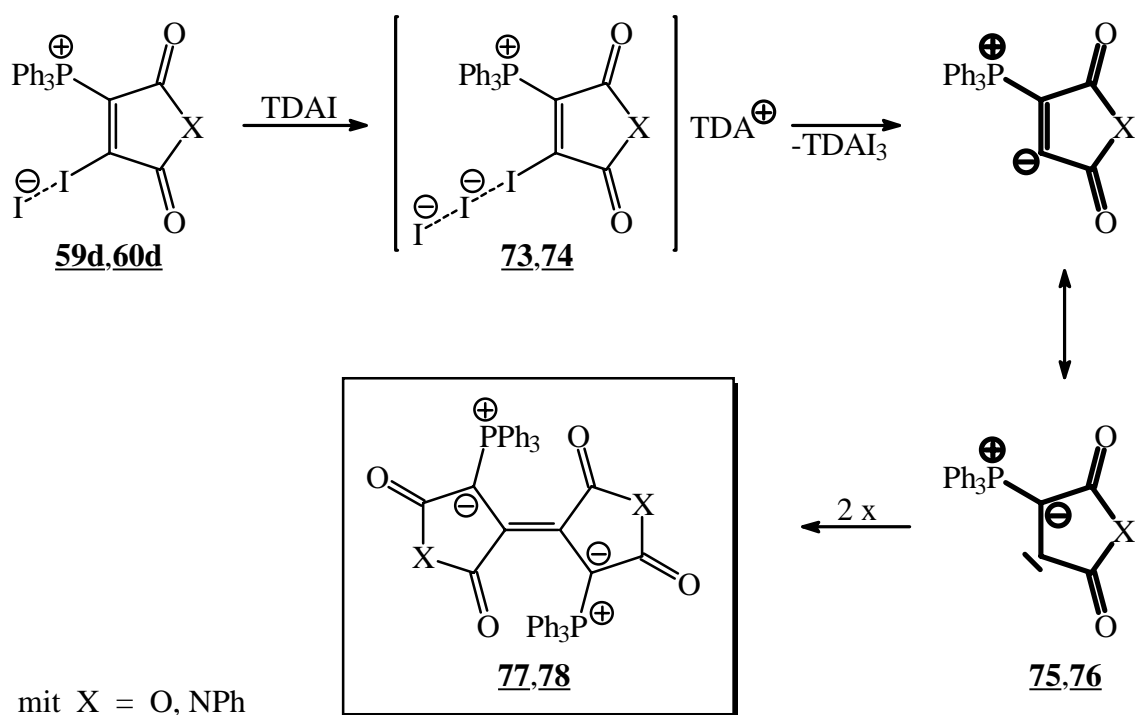


Abb. 39: Synthese der indigoiden Farbstoffsysteme **77** und **78**

Primär muß die Reaktion durch den nukleophilen Angriff eines freien Iodidions am terminalen Iodatome eingeleitet werden unter Bildung der "doppelt-hypervalenten" Spezies **73** bzw. **74** als Übergangszustand oder echte Zwischenstufe. Aufgrund der hohen Nukleophilie des Iodidions (s.u.) kommt es zur Bildung von Triiodid und zur Freisetzung des entsprechenden Carbens. Der "end-on-Angriff" eines weiteren Iodidions am terminalen Iodatome der hyperva-

lenten Bindungssequenz führt zu einer energetischen Anhebung des (I-I)- $\sigma^*$ -Orbitals und damit zu einer Abnahme der Acidität des (I-I)- $\sigma^*$ -Orbitals. Die Folge ist die Freisetzung des entsprechenden Carbens (s.o.). Eine sich unmittelbar anschließende Dimerisierung zweier Carbenspezies liefert die indigoiden Farbstoffsysteme **77** bzw. **78**.

Die zur Eliminierung erforderlichen externen Iodidionen werden in Form von TDAI zugesetzt. Tris-(dialkylamino)substituierte Cyclopropenyliumsysteme, die bereits von *Z. Yoshida*<sup>[101]</sup> und *R. Weiß*<sup>[102,103]</sup> in den siebziger Jahren untersucht wurden, stellen Elektronenüberschußverbindungen dar, die sich in Lösung leicht oxidieren und in Form ihrer stabilen Dikationradikalsalze isolieren lassen<sup>[102,104,105]</sup>. Besitzt das Gegenion Donorcharakter, wie im Fall des Iodidions gegeben, so gelangt man in bestimmten Solventien zu einem Ionenpaar, in dem sich zwei Elektronenüberschußsysteme als elektronische Antagonisten gegenüberstehen<sup>[106,107]</sup>. TDAI sollte daher, im Gegensatz zu anderen bekannten Halogenidsalzen, eine wesentlich geringere Neigung zur Bildung von inneren Ionenpaaren aufweisen und somit eine besonders effektive Quelle "nackter Iodidionen" darstellen<sup>[108]</sup>. Eine derartige Aktivierung des "weichen" Iodidions in TDAI durch "Ionenpaarspannung" sollte daher gegenüber den "weichen" Iodocarbeniumiodiden zu einer Steigerung der Reaktivität führen. Dies zeigt sich bei der analogen Umsetzung von **59d** bzw. **60d** mit Tetraethylammonium-iodid (TEAI). Hier läßt sich keine Iodidionen induzierte  $\alpha$ -Eliminierung von Iod beobachten und eine Freisetzung der Carbenspezies bleibt aus.

Eine  $\alpha$ -Eliminierung von Iod durch Umsetzung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide mit TDAI konnte bislang nur für die triphenylphosphoniosubstituierten Derivate **59d** und **60d** der Fünfring-Heterocyclen durchgeführt werden. Analoge Umsetzungen der pyridiniosubstituierten Systeme blieben ohne Erfolg. Die eingesetzten Iodocarbenium-iodide wurden jeweils quantitativ zurückerhalten. Aufgrund der gemachten Beobachtungen und der experimentellen Ergebnisse muß gefolgert werden, daß für den Ablauf einer  $\alpha$ -Diiod-Eliminierung offenbar der jeweilige Onioligand ein entscheidendes Kriterium darstellt. Betrachtet man die bei der Reaktion freigesetzten Carbenspezies, so zeichnen sich die triphenylphosphoniosubstituierten Systeme **75** und **76** gegenüber den entsprechenden pyridiniosubstituierten Derivaten durch eine weitaus höhere Stabilität aus (s. Abb. 40). Zum einen vermag der Triphenylphosphonioligand aufgrund seiner ausgeprägten Akzeptoreigenschaften, Ladungen am besten zu stabilisieren. Die in Abbildung 40 gezeigte Ylidstruktur besitzt für die pyridiniosubstituierten Derivate ein weit-

aus geringeres Gewicht. Zum anderen könnte die negative Ladung intern durch eine no-bond Resonanz ( $n \rightarrow \sigma^*(\text{C-P})$ ) stabilisiert werden, was in letzter Konsequenz zu einer Eliminierung von Triphenylphosphin führen würde (s. Abb. 40). Eine derartige Wechselwirkung sollte mit einer Verkürzung des (C-C)- respektive mit einer Verlängerung des (C-P)-Bindungsabstandes einhergehen. Innerhalb der eingesetzten Liganden besitzt das (C-P)- $\sigma^*$ -Orbital die energetisch tiefste Lage, so daß im Fall der Pyridiniosubstitution diese Art der Stabilisierung nur eine untergeordnete Rolle spielt. **75** bzw. **76** entspricht formal der bei einer  $E_{1cB}$ -Eliminierung durchlaufenen Zwischenstufe. Die Eliminierung unterbleibt hier jedoch aus Spannungsgründen (s. Kap. II.3.).

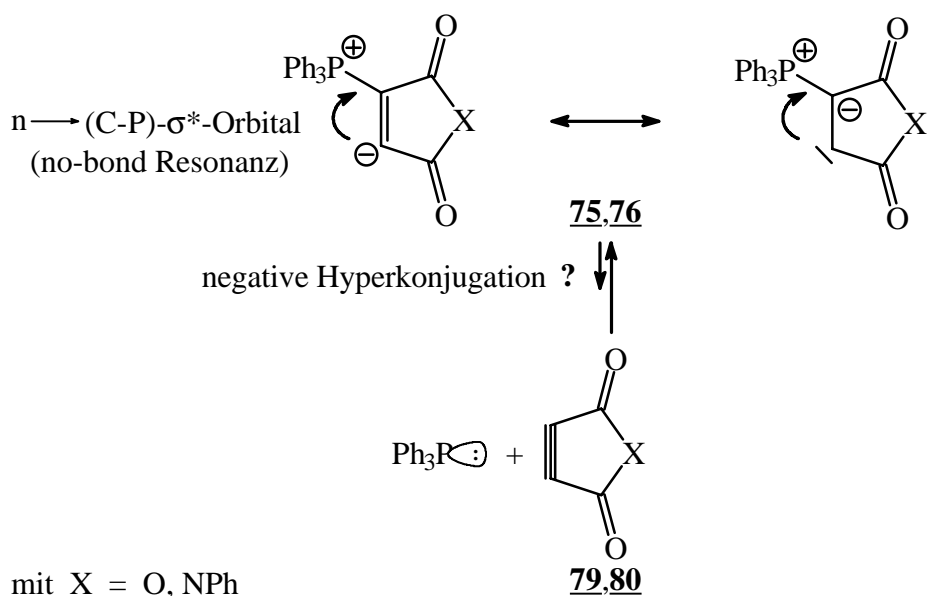


Abb. 40: Stabilisierung der Carbenspezies **75** bzw. **76**

Die Umkehrung der hier diskutierten  $E_{1cB}$ -Eliminierung wäre die hypothetische Umsetzung des gespannten Acetylenderivates **79** bzw. **80** mit Triphenylphosphin zu dem entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Carben. Für offenkettige Acetylen-derivate wurde diese Variante der Carbensynthese bereits in Kapitel I.3. diskutiert<sup>[18-23]</sup>. Gemeinsames Merkmal dieser Reaktionen mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten  $\alpha$ -Diod-Eliminierungen ist, daß jeweils nur im Fall von Triphenylphosphin (als Nukleophil bzw. als Onioligand) eine Reaktion eintritt.

Abbildung 41 zeigt das Ergebnis einer semiempirischen Optimierung (PM3) der freigesetzten Carbenspezies am Beispiel des Maleinsäureanhydridderivates **75**. Charakteristische

Daten dieser Verbindung sind denjenigen des entsprechenden Iodocarbonium-iodids **59d** (s. Kap. II.4.2.2.) in Tabelle 18 gegenübergestellt.

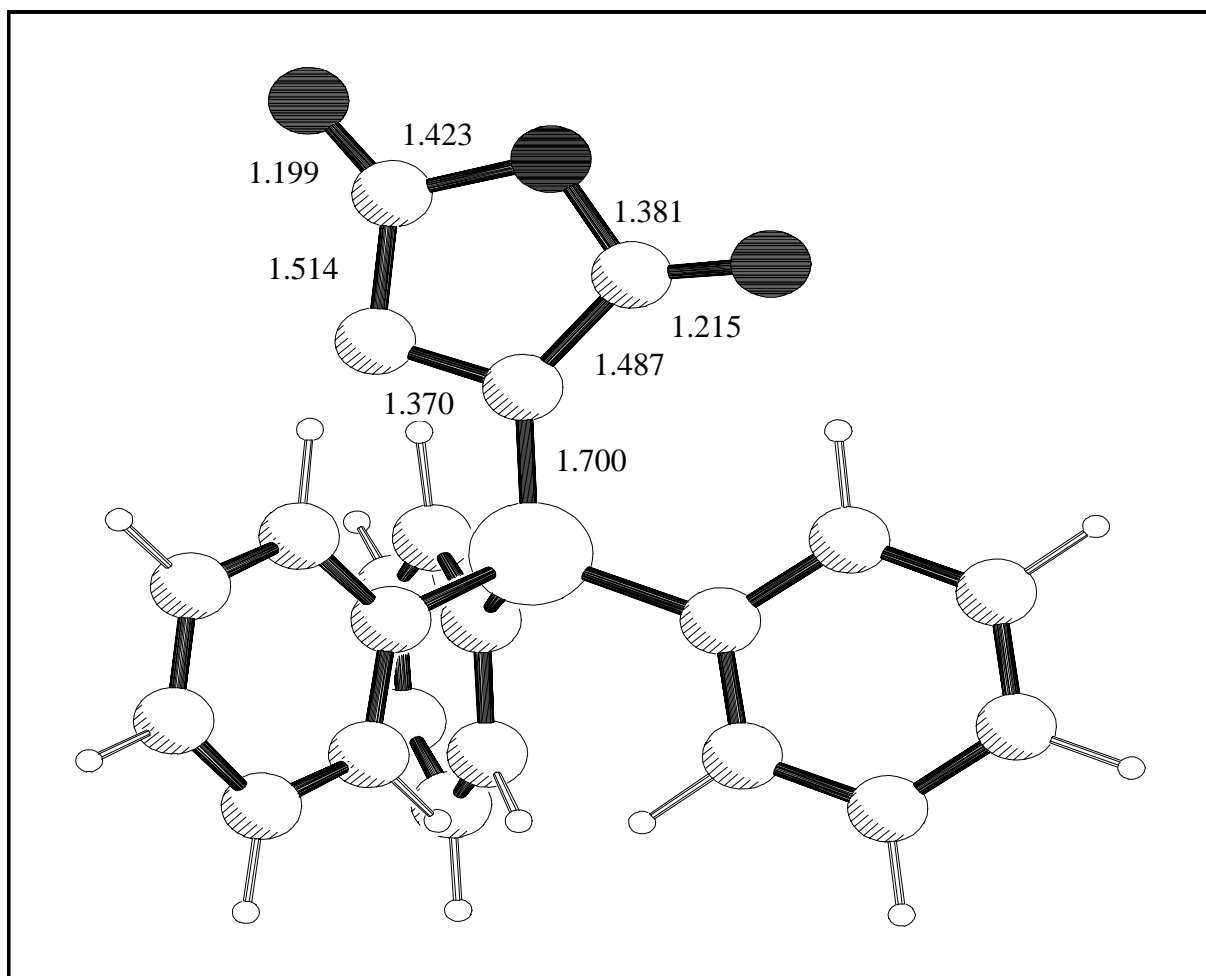
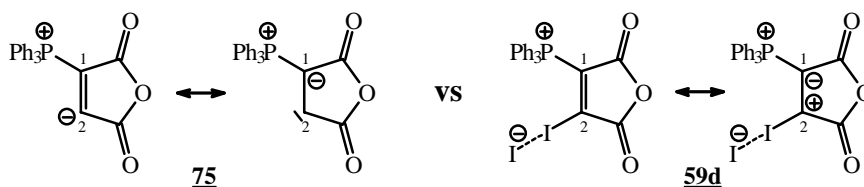


Abb. 41: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **75**, Bindungslängen in Å

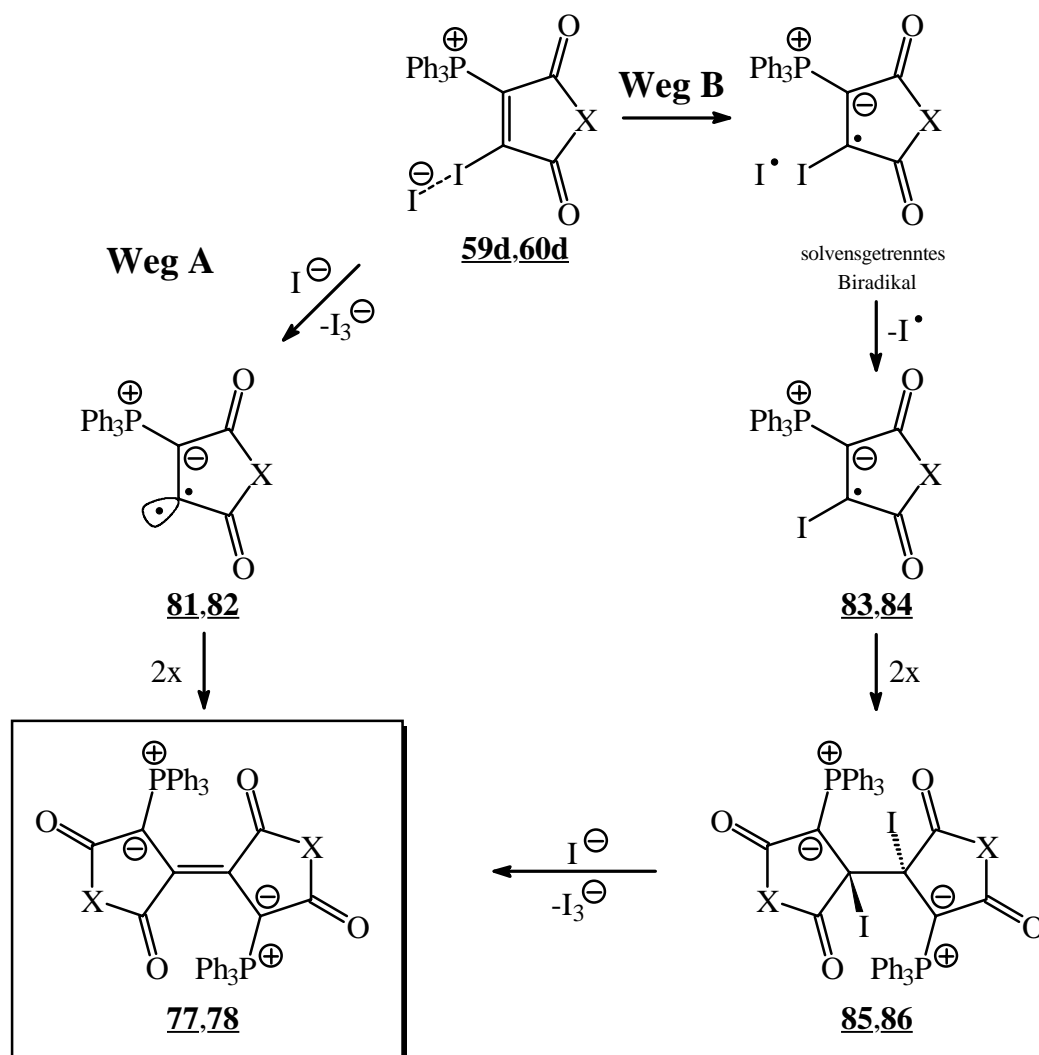
Tab. 18: Semiempirisch ermittelte Daten für **75** und **59d**



Verbindung	(C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> ) [Å]	(C <sup>1</sup> -P) [Å]	Ladung (C <sup>1</sup> )	Ladung (C <sup>2</sup> )
<b>75</b>	1.370	1.700	-0.802	-0.205
<b>59d</b>	1.380	1.756	-0.689	-0.348

Tabelle 18 läßt eine stärker ausgeprägte Ladungsverteilung im Fall der Carbenspezies **75** erkennen. Es ist daher anzunehmen, daß für **75** Ylid-Grenzstrukturen bei der Beschreibung der Ladungsverhältnisse eine gewichtigere Rolle spielen als bei dem entsprechenden Iodocarbenium-iodid **59d**. Auch der um ca. 0.05 Å kürzere (C<sup>1</sup>-P)-Bindungsabstand in **75** spricht für das höhere Gewicht der ylidischen Grenzstruktur (s.o.). Diese sollte allerdings eine Aufweitung des (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstandes gegenüber **59d** zur Folge haben. Der um ca. 0.01 Å kürzere (C<sup>1</sup>-C<sup>2</sup>)-Bindungsabstand könnte daher ein Hinweis auf die bereits diskutierte no-bond Resonanz (n→σ\*(C-P)) sein.

Neben der ionischen Variante der α-Eliminierung von Iod ist auch eine radikalische Alternative denkbar (s. Abb. 42). Die eingebrachten Iodidionen fungieren als Radikalüberträger.

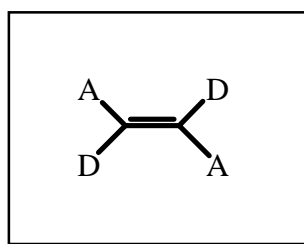


mit X = O, NPh

Abb. 42: Radikalischer Mechanismus der Bildung der indigoiden Farbstoffsysteme

Dem Iodocarbenium-iodid stehen bei der radikalischen Iod-Eliminierung prinzipiell zwei Reaktionswege offen: Zum einen kann aus Iodocarbenium-iodid (**59d**, **60d**) eine Biradikalspezies **81** bzw. **82** freigesetzt werden, die durch Dimerisierung in das indigoide System übergeht (**Weg A**). Ferner ist auch eine Eliminierung von Iod unter Bildung der capto-dativ-stabilisierten Radikalspezies<sup>[109]</sup> **83** bzw. **84** zu berücksichtigen (**Weg B**). Eine Dimerisierung dieser Systeme führt zu dem gekuppelten System **85** bzw. **86**, aus dem spontan oder durch Iodidionen induziert Iod eliminiert wird. Eine genauere Betrachtung der radikalischen Variante der Iod-Eliminierung folgt im Anschluß an dieses Kapitel.

Die indigoiden Farbstoffsysteme **77** und **78** wurden in der E-Konfiguration formuliert, da den prinzipiell möglichen Z-Konfigurationen aufgrund semiempirischer Rechnungen eine wesentlich geringere thermodynamische Stabilität zukommt. Neben sterischen Effekten sind hier auch elektrostatische Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Das kreuzkonjugierte Substitutionsmuster der zentralen "push-pull"-substituierten Doppelbindung bedingt eine optimale elektrostatische Stabilisierung. Zudem kann auch die Wechselwirkung der Triphenylphosphonio-gruppierungen mit den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen des jeweils anderen Heterocyclus zu einer weiteren Stabilisierung der E-Konfiguration beitragen. Die kreuzkonjugierte Anordnung der Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren an der zentralen Doppelbindung findet sich auch bei den Indigofarbstoffen<sup>[110]</sup> als charakteristisches Strukturelement wieder und läßt die strukturelle Verwandtschaft zu den Indigofarbstoffen erkennen.



mit A = Akzeptor, D = Donor

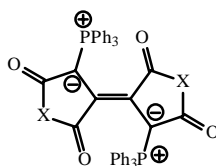
Abb. 43: Zentrale Struktureinheit indigoider Verbindungen

*K. Klessinger* und *W. Lüttke*<sup>[111,112]</sup> konnten zeigen, daß dieses Strukturelement generell als Grundchromophor aller indigoiden Farbstoffe anzusehen ist. Während jedoch Wasserstoffbrücken den Indigo in der E-Konfiguration fixieren, so daß die Z-Form im Gegensatz zu den

N-substituierten Indigoderivaten nicht photochemisch angereichert werden kann<sup>[113,114]</sup>, spielen bei den hier synthetisierten indigoiden Systemen aufgrund der eingebrachten Ladungen neben sterischen Effekten auch elektrostatische Gesichtspunkte eine Rolle (s.o.). In diesem Zusammenhang sind **77** und **78** als die ersten indigoiden Verbindungen<sup>[115-122]</sup> mit ylidischen Struktureinheiten zu verstehen.

Auch die UV-spektroskopische Untersuchung von **77** und **78** läßt die Verwandtschaftsbeziehung zum Indigofarbstoff erkennen. Bei den indigoiden Verbindungen handelt es sich um intensiv blau-violette Substanzen, die wie der Indigofarbstoff<sup>[123]</sup> ihre maximale Absorption bei einer Wellenlänge von ca. 590 nm besitzen (s. Tab. 19). In den erhaltenen UV-Spektren von **77** bzw. **78** lassen sich jedoch weitere Absorptionsbanden erkennen, die mit deutlich geringerer Intensität bei höheren Wellenlängen offensichtlich auch zur Farbe der indigoiden Systeme beitragen. Eine genaue Analyse dieser Elektronenübergänge konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Tab. 19 : UV-spektroskopische Daten der indigoiden Farbstoffe **77** bzw. **78**



Verbindung	$\lambda_{\max}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\epsilon$
<b>77</b> (X = O)	588	15040
<b>78</b> (X = NPh)	586	14070

Eine weitere Gemeinsamkeit der synthetisierten indigoiden Systeme mit dem Indigofarbstoff ergibt sich aus der massenspektrometrischen Untersuchung. In allen Fällen lassen sich die Molekülhälften als Fragmente beobachten (formal die entsprechenden Carbene), welche ein zusätzliches Sauerstoffatom tragen. Bei den indigoiden Verbindungen werden also die Kationradikale der Eduktylide **52d** und **53d** mit  $m/z = 374$  bzw.  $449$  detektiert und für den Indigofarbstoff der Molekülpeak von Isatin mit  $m/z = 147$  gefunden. Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt die für die Anhydrid- bzw. Imidfunktion charakteristischen zwei Carbonyl-

banden im Bereich von 1820 bis 1670  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[76]</sup>. Gegenüber den entsprechenden Eduktsystemen **59d** bzw. **60d** sind die Absorptionsbanden für die Carbonylfunktionen hier jedoch um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Eigentlich sollte in **77** bzw. **78** gegenüber **59d** bzw. **60d** aufgrund der bereits diskutierten Wechselwirkung zwischen den Triphenylphosphonioliganden und den Carbonylfunktionen eine Carbonylabsorption bei geringerer Wellenzahl zu erwarten sein. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund konnte bis dato nicht gefunden werden.

Während die triphenylphosphoniosubstituierte Verbindung des Maleinsäureanhydrids **77** nach der erfolgten  $\alpha$ -Iod-Eliminierung analysenrein isoliert werden konnte, war das entsprechende Derivat des N-Phenylmaleimids **78** mit Triphenylphosphin verunreinigt. Eine vollständige Abtrennung der Verunreinigung (durch Säulenchromatographie, Sublimieren oder Lösungsversuche) gelang bisher nicht.

In Abbildung 44 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **77** gezeigt, wobei die Signalzuordnung anhand der Eduktverbindungen **52d** bzw. **59d** getroffen werden konnte.



Abb. 44:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **77** (DMSO)

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der indigoiden Farbstoffsysteme lässt sich jeweils nur ein Signalsatz finden. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten kann jedoch nicht entschieden werden,

ob die Verbindungen in der E-Konfiguration ( $C_{2h}$ -Symmetrie) bzw. in der entsprechenden Z-Konfiguration ( $C_{2v}$ -Symmetrie) vorliegen (s.o.). Aufgrund der Kopplung zwischen Kohlenstoff und Phosphor erscheinen alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale als Dublett, wobei die Kopplungskonstanten  $^nJ_{\text{C-P}}$  ( $n = 1,2,3,4$ ) in den zu erwartenden Bereichen<sup>[124,125]</sup> liegen. Die aus der Dimerisierungsreaktion hervorgegangene Doppelbindung erscheint im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 116.10 (**77**) bzw. 115.88 (**78**) ppm. Für die Triphenylphosphonioliganden zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren jeweils nur ein Signal bei 12.84 (**77**) bzw. 11.97 (**78**) ppm, deren relative Verschiebung für ein  $\alpha$ -Acyl-Triphenylphosphonio-Strukturelement<sup>[126]</sup> spricht. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren lassen sich lediglich die Signale der Triphenylphosphonioliganden respektive die der Phenylimidbrücke finden. Wie bereits erwähnt konnte die indigoide Verbindung auf Basis des N-Phenylmaleimids **78** nur als ein mit Triphenylphosphin verunreinigtes Produktgemisch isoliert werden. In den NMR-Spektren sind daher stets auch die Signale der Verunreinigung zu beobachten.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung der indigoideen Systeme liefert jeweils zwei reversible Halbstufenpotentiale (s. Abb. 45). In der nachstehenden Abbildung ist der Verlauf der zweistufigen Oxidation dargestellt. Die ermittelten Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 20 zusammengefaßt.

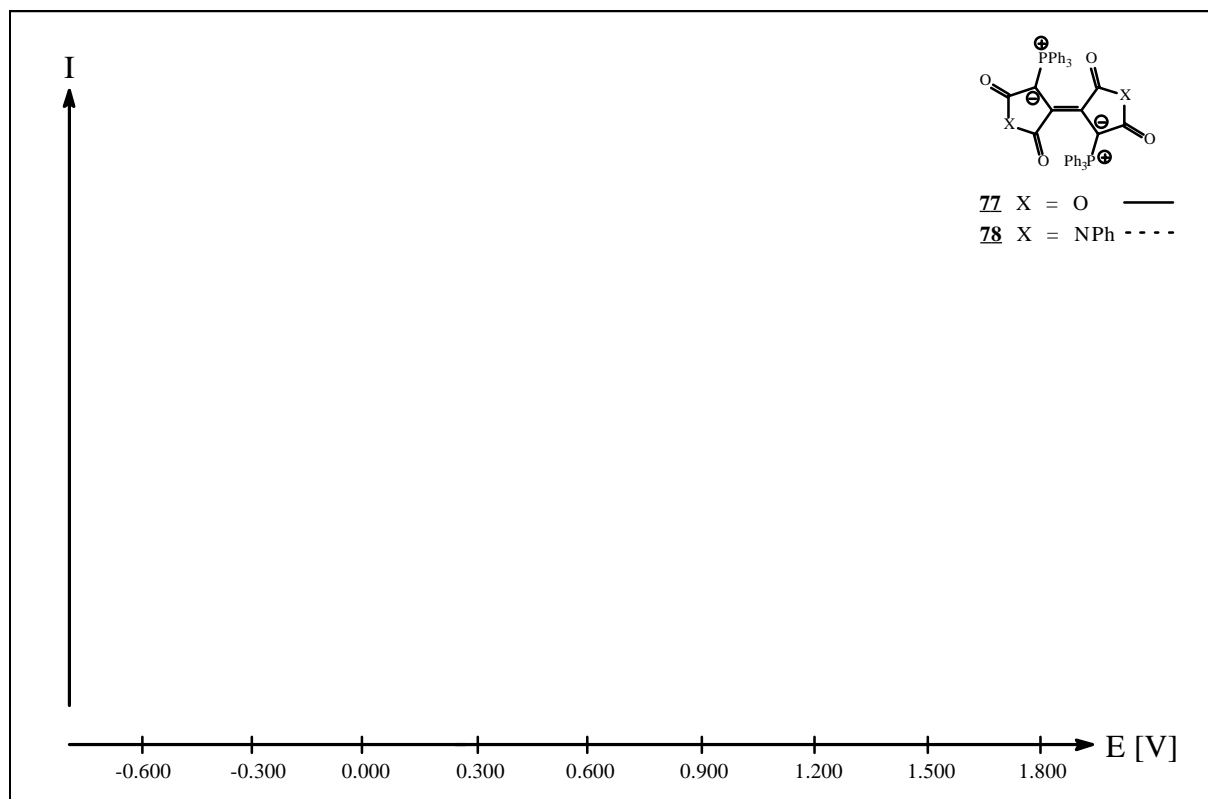
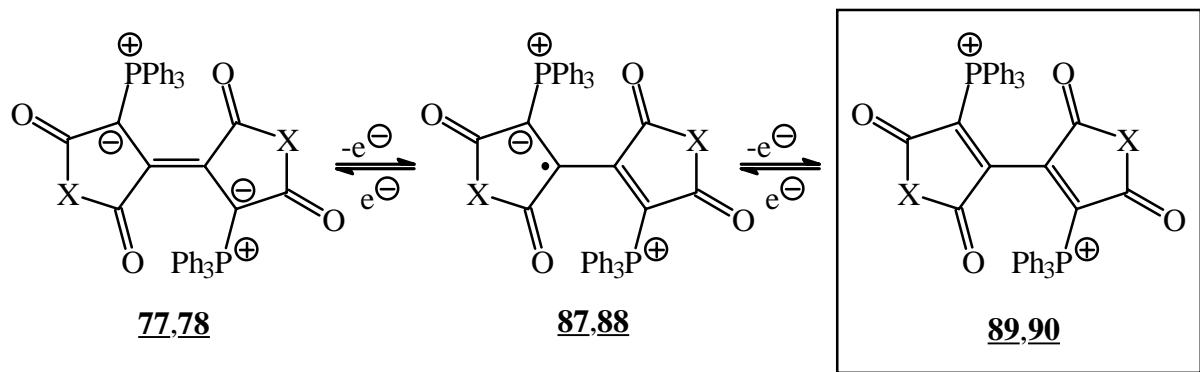


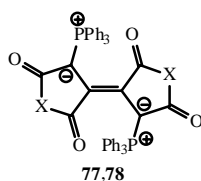
Abb. 45: Cyclovoltammogramme der indigoiden Farbstoffsysteme **77** bzw. **78**



mit X = O, NPh

Abb. 46: Die indigoiden Farbstoffe als zweistufige Redoxsysteme

Tab. 20: Halbstufenpotentiale der indigoiden Farbstoffsysteme



Verbindung	$E^I_{1/2}$ [V] <sup>1)</sup>	$E^{II}_{1/2}$ [V] <sup>1)</sup>
<b>77</b> (X = O)	0.167	1.320
<b>78</b> (X = NPh)	-0.160	1.234

mit 1) = reversibel

Der Übergang von der Sauerstoff- (**77**) zur Phenylimidbrücke (**78**) innerhalb der indigoiden Systeme ist demnach entsprechend der größeren Donorpotenz des N-Heteroatoms mit einer leichteren Oxidierbarkeit verbunden. Die bei der Oxidation durchlaufenen Radikalkationen **87** bzw. **88** zeichnen sich durch eine große Mesomeriestabilisierung aus. Bemerkenswert ist die in Abbildung 46 gezeigte Struktur **89** bzw. **90**. Sie enthält das Strukturelement eines Z,Z,-bis-triphenylphosphoniosubstituierten Butadiens. Eine Oxidation der indigoiden Farbstoffsysteme auf chemischem Wege konnte bislang nicht erzielt werden. Bei den Umsetzungen mit Antimonpentachlorid bzw. Nitrosyltriflat<sup>[127,128]</sup> wurden stets die eingesetzten Systeme **77** und **78** quantitativ zurückerhalten. Bei der analogen Reaktion mit elementarem Brom läßt sich zwar

eine Farbänderung der Reaktionslösung beobachten, die isolierte Substanz signalisierte jedoch mehrere Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte.

Die neuartigen indigoiden Farbstoffsysteme gehen nur in polaren bis mäßig polaren Solventien wie Acetonitril, Methylenchlorid, Nitromethan, DMSO oder Chloroform in Lösung. In Wasser dagegen sind diese unlöslich, was wahrscheinlich auf die hydrophoben Triphenylphosphonioliganden zurückzuführen ist. Weiterhin läßt sich bei Verwendung sehr starker Protonierungsreagentien das Verschwinden der blau-violetten Farbe ausmachen. Möglicherweise kommt es hier zur Öffnung des Anhydrid- bzw. Imidsystems. Dies konnte allerdings nur für etherische Tetrafluorborwasserstoffsäure beobachtet werden. Während konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure offenbar zu einer Oxidation führen und damit zum Verschwinden der Farbe, bleibt diese im Fall von konzentrierter Salzsäure, Perchlorsäure und verdünnter Schwefelsäure bestehen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine weitere Synthesemöglichkeit für die indigoiden Farbstoffsysteme gefunden werden (s. Abb. 47).

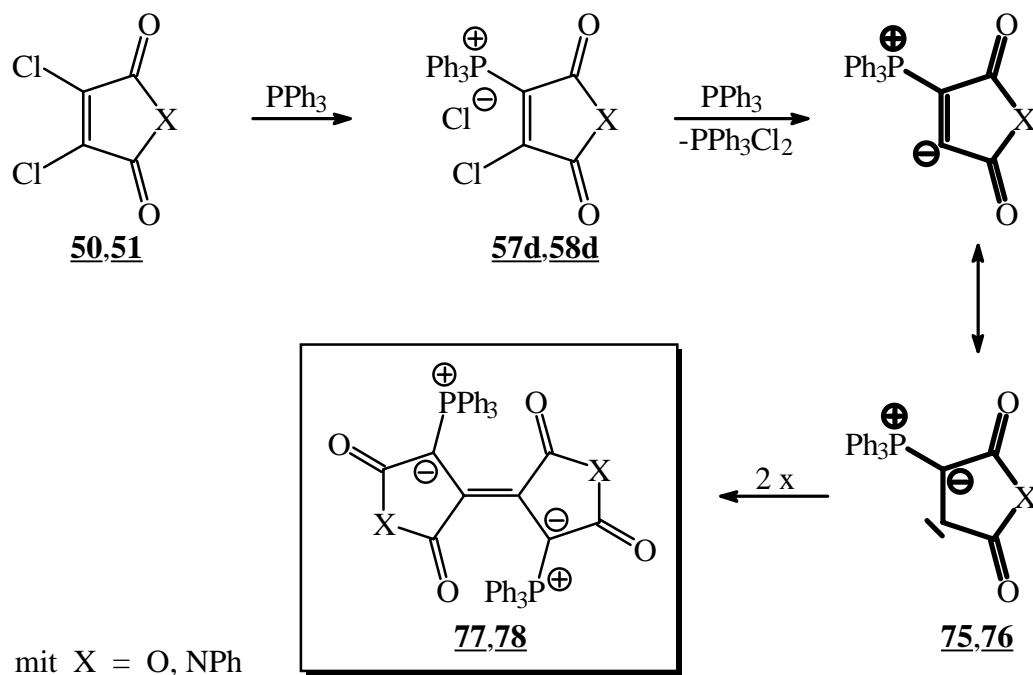


Abb. 47: Reduktive  $\alpha$ -Chlor-Eliminierung von **57d** bzw. **58d** unter Bildung des indigoiden Farbstoffsysteme **77** und **78**

Setzt man Dichlormaleinsäureanhydrid **50** bzw. das entsprechende Dichlor-N-phenylmaleimid **51** mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphin in Methylenchlorid um, so lassen sich nach mehreren Tagen Rühren bei Raumtemperatur die Farbstoffe **77** bzw. **78** ebenfalls erhalten. Die isolierten Feststoffe sind jedoch mit dem bei der Reaktion als Nebenprodukt anfallenden Dichlortriphenylphosphin verunreinigt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 47 gezeigt: Demnach würde die Reaktion primär durch eine nukleophile Substitution von Triphenylphosphin an **50** bzw. **51** unter Bildung des entsprechenden Chloro-chlorids eingeleitet. Ein weiteres Molekül Triphenylphosphin sollte dann unter reduktiver Eliminierung von Chlor zu der bereits diskutierten Carbenspezies **75** bzw. **76** führen. Eine sich unmittelbar anschließende Dimerisierung würde das indigoide Farbstoffsystem liefern. Natürlich könnte die reduktive Eliminierung von Chlor auch nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen (s.o.). In diesem Fall würde die Reaktion durch Triphenylphosphin als Elektronenüberträger gestartet. Die intermediär gebildeten Spezies wären auch hier entsprechenden Biradikalspezies bzw. die capto-dativ stabilisierte Radikale (s. Abb. 42). Der weitere Reaktionsverlauf für diese hochenergetischen Systeme wurde bereits anhand von Abbildung 42 diskutiert.

Die massenspektrometrischen sowie die NMR- und IR-spektroskopischen Daten der indigoide Farbstoffsysteme **77** und **78** stimmen, abgesehen von der Verunreinigung Dichlortriphenylphosphin, mit den bereits erhaltenen überein. Dementsprechend muß diese bei der elementaranalytischen Untersuchung berücksichtigt werden. Eine Abtrennung der Verunreinigung gelang bisher nicht. Aufgrund der experimentellen Befunde erfolgt keine Öffnung des Anhydrid- bzw. des Imid-Ringsystems durch das bei der Reaktion (s. Abb. 47) freigesetzte Dichlortriphenylphosphin<sup>[129]</sup>.

Wie zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre zeigen, besitzen Arsine und Phosphine (s. Abb. 3) eine ausgeprägte Affinität gegenüber Iod<sup>[130-137]</sup>. Eine Umsetzung der "weichen" Nukleophile mit den triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodiden **59d** bzw. **60d** führt jedoch nicht zur Bildung der indigoide Farbstoffsysteme. Es wurden keinerlei Hinweise auf die Freisetzung von Diiodtriphenylphosphin gefunden. Die Elementaranalysen und die erhaltenen spektroskopischen Daten der isolierten Substanzen weisen auf unumgesetztes Edukt bzw. auf mehrere Reaktions- oder Zersetzungsprodukte hin.

## II.7 Umsetzung der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide mit elementarem Palladium

Neben den bisher ausgewählten Nucleophilen, die alle zu den lone-pair-Donatoren zu zählen sind, ist auch das Elektron als einfachstes "nucleophiles" Teilchen als Reaktionspartner für die synthetisierten Iodocarbenium-iodide vorstellbar. Als Elektronenquelle können in nicht-elektrochemischen Reaktionen lediglich chemische Reduktionsmittel wie beispielsweise Metalle eingesetzt werden. Eine besonders hohe Affinität zu Iod zeigen Metalle wie Zink<sup>[138]</sup>, Kobalt<sup>[135,136]</sup>, Gold<sup>[139]</sup>, Kupfer<sup>[140,141]</sup>, vor allem jedoch Platin<sup>[142,143]</sup> und Palladium<sup>[143,144]</sup>. So ist der einleitende Schritt bei einer Palladium-katalysierten (C-C)-Verknüpfung (Heck-Reaktion etc.) die oxidative Addition eines Palladium(0)-Komplexes an eine Organo-Iod-Verbindung unter Insertion des Metalls in die (C-I)-Bindung<sup>[145-147]</sup>. Der Palladium-Komplex kann hierbei unterschiedliche Liganden besitzen, in der Regel handelt es sich jedoch um tertiäre Phosphine<sup>[145-147]</sup>.

Palladium-Mohr wurde bereits von *C. Priesner*<sup>[148,149]</sup> im Arbeitskreis Weiß mit verschiedenen diorganylsubstituierten Cyclopropenylid-Systemen zu den entsprechenden Palladium-Cyclopropenylid-Komplexen umgesetzt. Durch die Reaktion von 1,3-Bis-(dimethylamino)-3-iodopropargyl-iodid mit Palladium-Mohr in Methylchlorid konnten *A. Haller*<sup>[150]</sup> und *H. Wolf*<sup>[151]</sup> im Arbeitskreis Weiß auch den strukturisomeren Palladiumdiiod-Komplex **94** synthetisieren (s. Abb. 48).

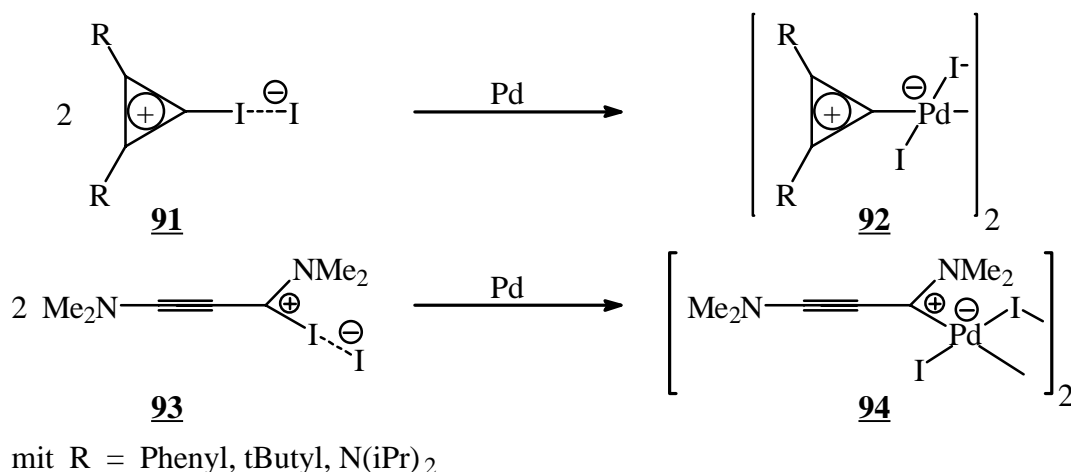


Abb. 48: Bekannte Palladiumdiiod-Carben-Komplexe

M. Rechinger<sup>[8]</sup> gelang die Darstellung von Palladium-Carben-Komplexen durch Umsetzung von Iodomethyleniminium-iodiden (s. Abb. 2) mit elementarem Palladium. Entsprechend den Palladiumdichlor-Carben-Komplexen liegen auch die diiodsubstituierten Derivate in Form quadratisch planarer, binuklearer Komplexe vor<sup>[152,153]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in einer analogen Reaktion die donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide der Quadratsäure, Fünfring-Heterocyclen (Maleinsäureanhydrid bzw. N-Phenylmaleimid) und p-Chinonsysteme mit elementarem Palladium umgesetzt. Zu einer Suspension der Iodocarbenium-iodide in Methylenchlorid fügt man die stöchiometrische Menge an Palladium hinzu und läßt bei Raumtemperatur rühren. Eine Reaktion ist jedoch lediglich im Fall der (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Derivate zu beobachten. Diese gehen in Lösung und die Palladiumdiiod-Carben-Komplexe fallen als homogene, mikrokristalline, dunkelgrüne bis braune Feststoffe an. Ein möglicher Grund für diese Einschränkung wird weiter unten diskutiert. Die isolierten Verbindungen sind in der nachstehenden Abbildung zusammengefaßt. Für das Cyclobutendionsystem **95** ist die dimere quadratisch planare Struktur des Palladiumdiiod-Carben-Komplexes gezeigt.

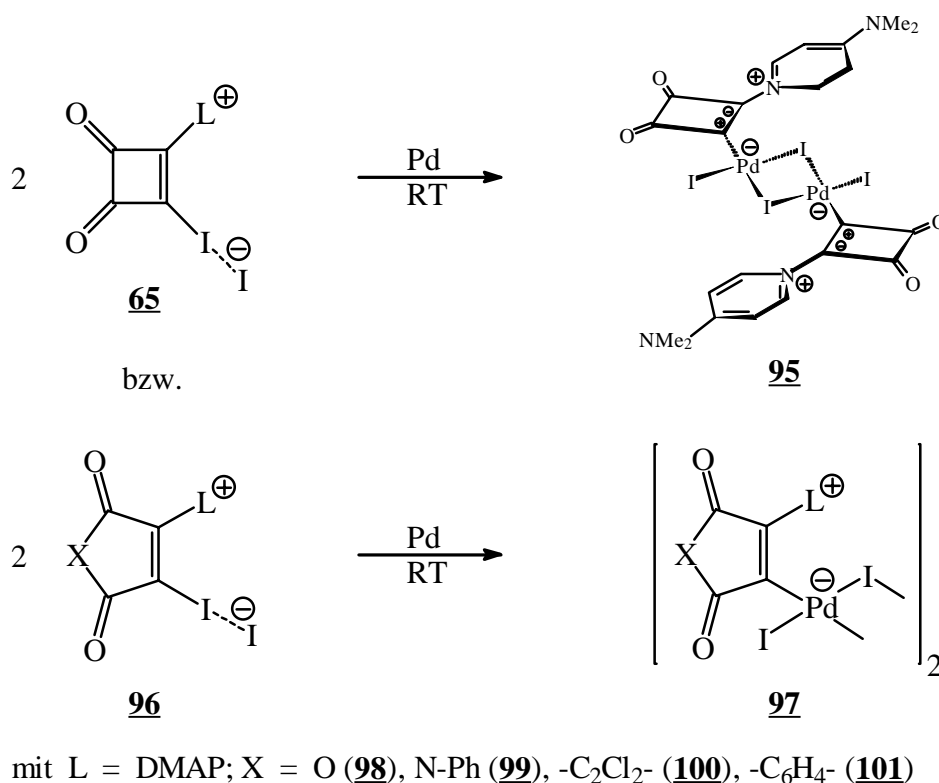


Abb. 49: Synthetisierte Palladiumdiiod-Carben-Komplexe

Für die synthetisierten Palladiumdiiod-Carben-Komplexe wurden korrekte Elementaranalysen gefunden. Die IR-Spektren unterscheiden sich gegenüber denjenigen der Eduktsysteme nur im Fingerprint-Bereich. Das Fehlen der (C-I)-Absorptionsbande bei etwa  $500\text{ cm}^{-1}$  ist mit der erfolgten Insertion des Metalls in die (C-I)-Bindung im Einklang. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung werden charakteristische Palladium-Organyl- bzw. Palladium-Iod-Fragmente detektiert. Für alle Verbindungen läßt sich das  $[\text{PdI}^+]$ -Radikalkationfragment bei  $m/z = 233$  beobachten. Im Fall des Naphthochinonsystems **101** findet sich das entsprechende Palladium-Organyl-Fragment bei  $m/z = 384$ . Die Palladiumdiiod-Carben-Komplexe des N-Phenylmaleimids **99** bzw. des p-Benzochinons **100** weisen einen den jeweiligen Iodocarbenium-iodiden analogen Zerfallsmechanismus auf (s. Kap. II.4.1.2. bzw. II.4.2.2.). Auch hier kommt es primär zu einer Eliminierung des Liganden und die entsprechenden Palladiumdiiod-organyl- ( $m/z = 531$  bzw.  $535$ ) respektive die Diiodorganylfragmente ( $m/z = 425$  bzw.  $429$ ) werden detektiert. Bei der Diskussion der möglichen Zerfallsmechanismen müssen also in Abhängigkeit des zugrundeliegenden Templatsystems verschiedene Alternativen in Betracht gezogen werden. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung konnte aufgrund der zu geringen Löslichkeit der Palladiumdiiod-Carben-Komplexe in allen gängigen organischen Solventien nicht durchgeführt werden. Auch der Zusatz von Triphenylphosphin bzw. Tetraalkylammoniumsalzen, die eine Assoziation der Palladium-Carben-Komplexe über intermolekulare Iod-Iod-Wechselwirkungen<sup>[154]</sup> unterbinden sollten, blieb ohne Erfolg.

Der mechanistische Ablauf der Reaktion ist nicht gesichert. Es gibt jedoch Vermutungen<sup>[136]</sup>, daß das terminale Iodatombildung unter intermediärer Bildung einer  $[\text{PdI}]$ -Spezies nukleophil mit dem Palladium in Wechselwirkung tritt (s. Abb. 50). Durch die Koordination des weichen Anions wird das Palladium "unedler", das Oxidationspotential  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{I}}/\text{Pd}^{\text{II}}$  also negativer. Der nächste Schritt wäre der nukleophile Angriff des postulierten  $[\text{PdI}]$ -Teilchens entweder am Iod ( $\sigma^*$ -Angriff), oder am positivierten Kohlenstoffatom der (C-I)-Bindung ( $\pi^*$ -Angriff). Beide Wege führen zum gleichen Reaktionsprodukt **105**. Im Falle eines  $\pi^*$ -Angriffs (**103**) kommt es zu einer 1,2-Verschiebung des Iodidions zu Palladium, bei einer  $\sigma^*$ -Wechselwirkung (**104**) zur Abspaltung von  $\text{PdI}_2$  und anschließender Readdition des Carbens **106** an das koordinativ nicht abgesättigte  $\text{PdI}_2$ -Fragment. Die zu den Palladiumdiiod-Carben-Komplexen führenden möglichen Reaktionsmechanismen sind nachstehend gezeigt.

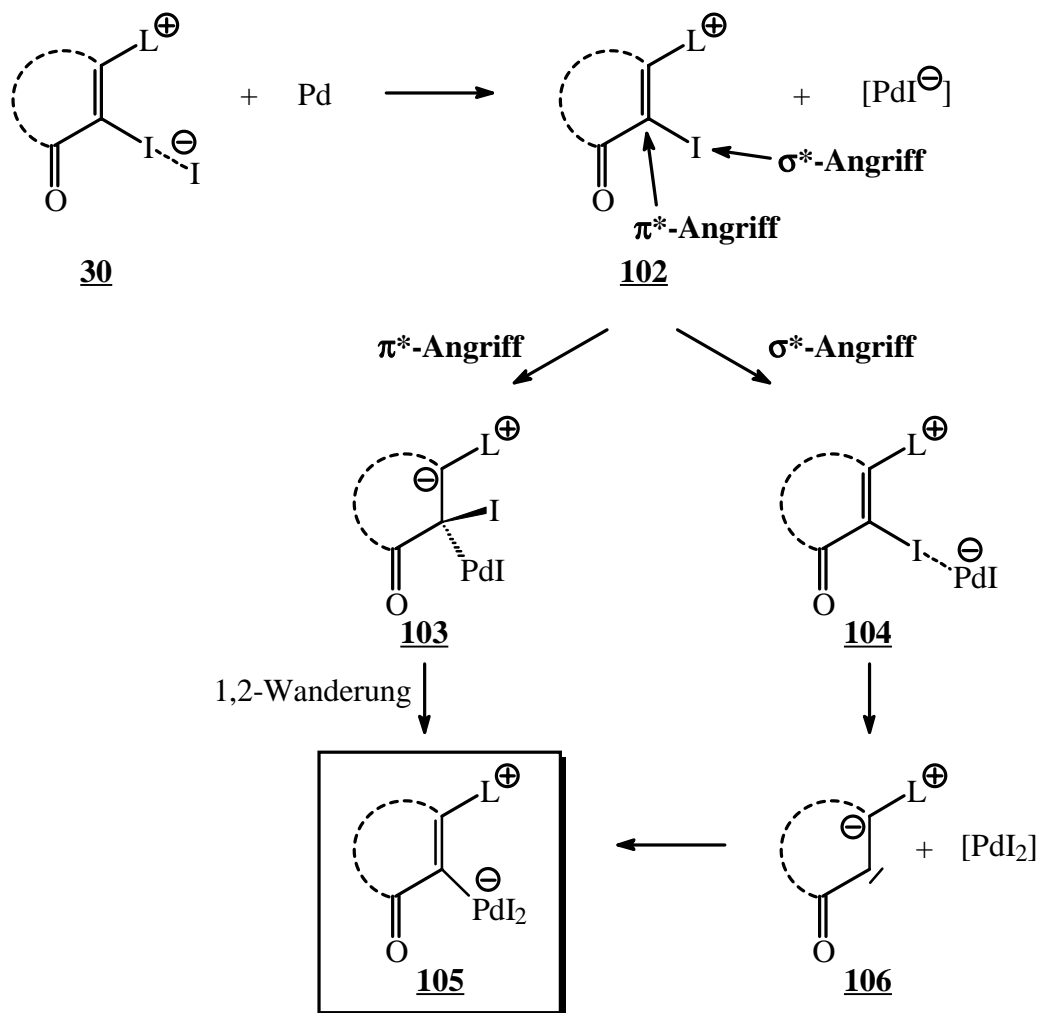


Abb. 50: Mechanistische Aspekte der Palladiumdiod-Carben-Komplexbildung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten Palladiumdiod-Carben-Komplexe sind den Carben-Komplexen des Fischer-Typs<sup>[155]</sup> zuzuordnen. Es handelt sich jedoch um neuartige Systeme, da bislang keine akzeptorsubstituierten Fischer-Carben-Komplexe dargestellt werden konnten.

Die übrigen Iodocarbenium-iodide konnten gemäß der in Abbildung 49 gezeigten Reaktion nicht in die entsprechenden Carben-Komplexe überführt werden. Bei den isolierten Feststoffen handelte es sich stets um Substanzgemische, bestehend aus den eingesetzten Iodocarbenium-iodiden und Palladium. Möglicherweise spielen hier die unterschiedlichen Ladungsverhältnisse der eingesetzten Iodocarbenium-iodide eine entscheidende Rolle. Als einleitender Schritt der Carben-Komplexbildung tritt das Metall mit dem terminalen Iodatome der hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz nukleophil in Wechselwirkung. Dabei wird das Palladium als "weiches

Metall" um so leichter eine Reaktion mit dem Iodatome eingehen können, je "weicher" dieses ist, d.h. je negativer seine Partialladung ist. Innerhalb der eingesetzten Liganden ist (4-Dimethylamino)pyridin die bei weitem nukleophilste Verbindung<sup>[156]</sup>, was im Vergleich zu den anderen Onioliganden eine negativere Partialladung an dem terminalen Iodatome und damit einen größeren (I-I)-Bindungsabstand zur Folge haben sollte. Die Diskussion der Ladungsverhältnisse in den einzelnen Verbindungen läßt also eine erhöhte Reaktionsbereitschaft der (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodide verstehen. Semiempirische Rechnungen geben hier jedoch keinen Aufschluß, da sie allen synthetisierten Iodocarbenium-iodiden unabhängig von dem jeweiligen Liganden oder Templat in etwa die gleichen Parameter (Bindungslängen, Ladungsverteilung) für die hypervalente Bindungseinheit zuordnen.

## II.8. Synthese von Indigo und Indigoderivaten über eine $\alpha$ -Diiod-

### Eliminierung geeigneter Iodocarbenium-iodid-Vorläufersysteme

#### II.8.1. Literaturbekannte Indigosynthesen

Indigo läßt sich einfach und in guten Ausbeuten nach *K. Heumann* aus Anilin und Chloresigsäure synthetisieren<sup>[157,158]</sup>, welche zunächst zu Phenylglycin kondensieren. Phenylglycin wiederum reagiert in alkalischer Schmelze unter Wasserabspaltung zu Indoxyl, dessen Oxidation mit Luftsauerstoff schließlich Indigo liefert. Die Rentabilität der industriellen Indigosynthese konnte von *J. Pfleger* durch Anwendung von Natriumamid als Kondensationsmittel entscheidend gesteigert werden<sup>[159-161]</sup>, da der Ringschluß hier bereits bei einer Temperatur von 180 °C möglich ist. Daneben haben auch Synthesemethoden an Bedeutung gewonnen, die von ortho-Nitroacetophenonderivaten ausgehen<sup>[162]</sup>. Nach erfolgtem Ringschluß werden auch hier die entsprechenden Indoxylderivate erhalten, die durch Luftoxidation in die Indigofarbstoffe überführt werden können. Gemeinsames Prinzip dieser Indigosynthesen ist also die oxidative Kupplung zweier Indoxyleinheiten.

Trotz des verhältnismäßig einfachen Zuganges zu Indigo ist dessen Synthese auch Gegenstand zahlreicher neuerer Untersuchungen<sup>[163-169]</sup>. Dabei steht vor allem der Mechanismus der Farbstoffbildung im Vordergrund. Im folgenden sollen einige dieser Synthesen kurz diskutiert werden. Eine bemerkenswerte Methode der Indigodarstellung geht von 4-Hydroxycarbostyryl **107** aus<sup>[163,170]</sup> (s. Abb. 51). Dieses läßt sich praktisch quantitativ in das entsprechende geminale Dichlor-chinolon **108** überführen. Die weitere Umsetzung von **108** mit Natriummethylat führt zur Bildung des Ketals **109**, welches durch alkalische Hydrolyse unter Decarboxylierung und Ringöffnung das Dimethylacetal **110** liefert. In Gegenwart von verdünnter Säure geht **110** über das nicht faßbare ortho-Aminophenylglyoxal **111** durch Dimerisierung in den Indigofarbstoff über. Der Vorteil dieses Verfahrens ist vor allem darin zu sehen, daß neben **107** auch verschiedenartig substituierte 4-Hydroxycarbostyryle eingesetzt werden können. Daneben lassen sich auch geeignete Naphthylamine, 6-Aminocumarine oder 9-Aminophenanthrene zu den indigoiden Farbstoffderivaten umsetzen. Ein entscheidender Nachteil der Reaktion liegt jedoch in

den Reaktionsbedingungen der Synthese des Eduktsystems begründet. Dieses ist aus Malon-säuredianilid durch Verschmelzen mit NaCl/AlCl<sub>3</sub> erst bei 240 bis 250 °C zugänglich.

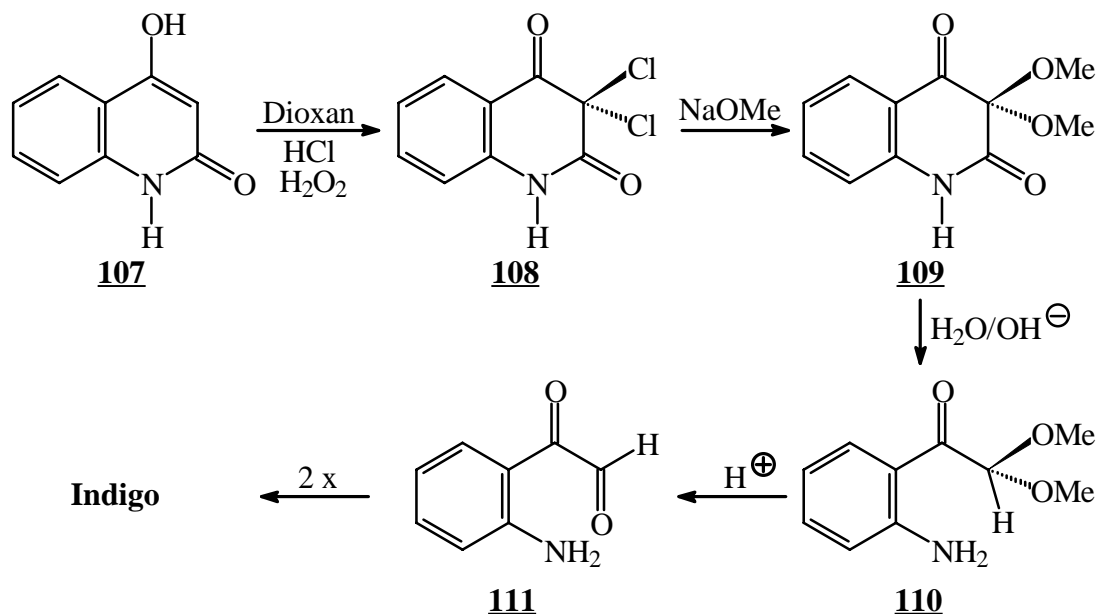


Abb. 51: Indigosynthese aus 4-Hydroxycarbostyryl

Eine weitere Synthese des Indigofarbstoffes erschließt sich aus den von *H.J. Bestmann* gemachten Beobachtungen bei der Pyrolyse von Tetrakis-(phenylimino)cyclobutan<sup>[164,171-173]</sup> (s. Abb. 52). Wird dieses tetramere Phenylisocyanid **112** auf 150 bis 200 °C im Hochvakuum erhitzt, so läßt sich neben polymerem Phenylisocyanid<sup>[174]</sup> die Bildung des tiefblauen Indigo-anils<sup>[175]</sup> **116** beobachten.

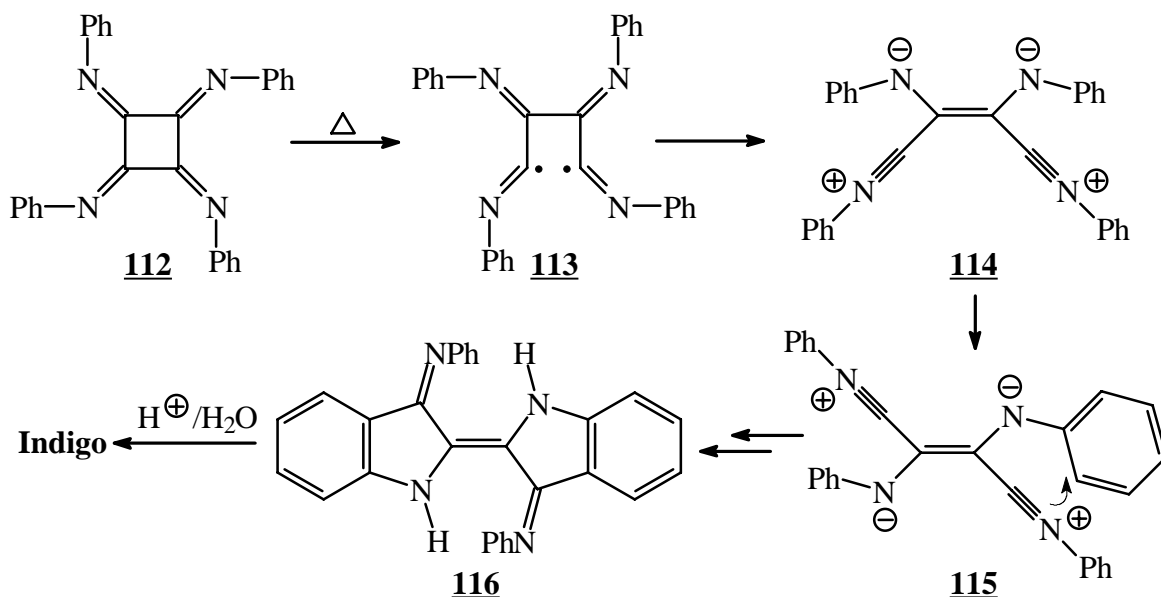


Abb. 52: Indigosynthese aus tetramerem Phenylisocyanid

Ein möglicher Mechanismus dieser formalen Umlagerung beginnt mit der homolytischen Spaltung einer (C-C)-Bindung im Cyclobutanring. Das biradikalische System **113** stabilisiert sich durch einen intramolekularen  $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang (Redoxprozeß) zu **114**. Aufgrund der geringen Rotationsbarriere ist eine Rotation um die (C-C)-Bindung zu **115** möglich. Dieses System kann dann durch eine zweimalige "Friedel-Crafts-Reaktion" in das Indigoanil **116** übergehen. Eine nachfolgende saure Hydrolyse schließlich liefert den Indigofarbstoff.

Ferner kann Indigo auch aus Indol **117** gewonnen werden<sup>[165]</sup> (s. Abb. 53). **117** läßt sich in Gegenwart von Triethylamin und Essigsäure elektrochemisch in das entsprechende N-Acetyl-2,3-diacetyloxyindol **118** überführen. Die Pyrolyse von **118** liefert N-Acetyloxyacetat **119**, welches durch alkalischer Hydrolyse und einer sich anschließenden Dimerisierung in den Indigofarbstoff übergeht.

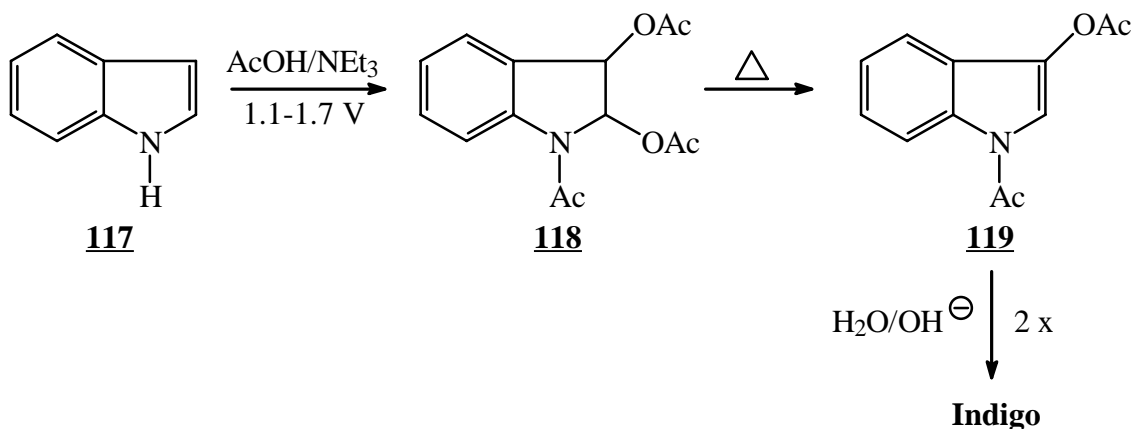
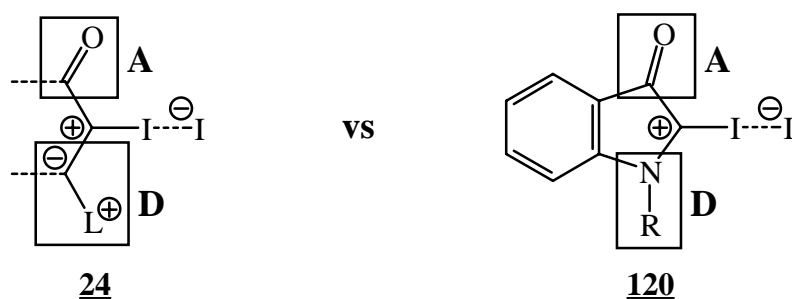


Abb. 53: Indigosynthese aus Indol

## II.8.2. Synthese der Indigofarbstoffe

Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Iodocarbenium-iodide des Cyclobutendions, der Fünfring-Heterocyclen und der p-Chinonsysteme liegt gemäß **24** eine Donor-Akzeptorsubstitution der hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz vor. Die Darstellung dieser Systeme erfolgt stets über die entsprechenden Betaine bzw. Ylide, wobei eine sich anschließende

Überführung der Olat- bzw. Carbonylfunktion in das jeweilige Chloro-chlorid und ein unmittelbar folgender Halogenaustausch die Isolierung der gewünschten Iodocarbenium-iodide ermöglichen. Die triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Heterocyclen konnten durch Umsetzung mit freien Iodidionen über eine  $\alpha$ -Diiod-Eliminierung in neuartige indigoide Farbstoffsysteme überführt werden (s. Kap. II.6.). Das kreuzkonjugierte Substitutionsmuster der zentralen "push-pull"-substituierten Doppelbindung zeigt die strukturelle Verwandtschaft dieser Systeme zum Indigofarbstoff. Im folgenden soll daher der Frage nachgegangen werden, ob sich auch die Indigofarbstoffe aus geeigneten Vorläufersystemen (Iodocarbenium-iodide) durch eine  $\alpha$ -Iod-Eliminierung synthetisieren lassen. Abbildung 54 zeigt das zur Synthese erforderliche Iodocarbenium-iodid.

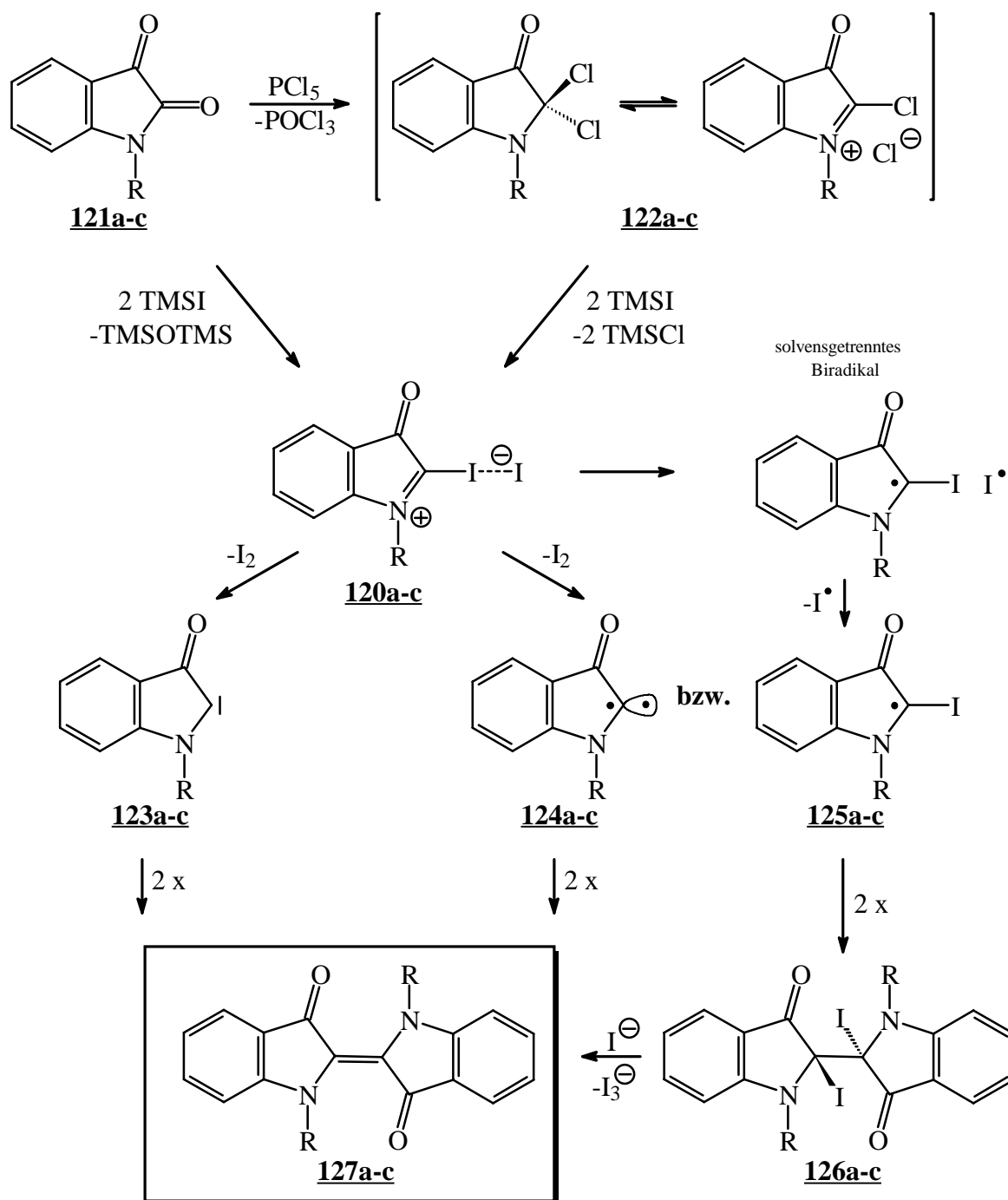


mit L = Ligand, A = Akzeptor, D = Donor, R = H, Alkyl

Abb. 54: Iodocarbenium-iodide **120** als Vorläufer zur Synthese der Indigofarbstoffe

In Analogie zu den bislang dargestellten Iodocarbenium-iodiden (s.o.) sollten Isatin **121a** bzw. die N-alkylierten Isatinderivate **121b** und **121c** den Ausgangspunkt der Synthese der Indigofarbstoffe darstellen (s. Abb. 55). Eine Überführung der Amid-Carbonylfunktion in die entsprechenden Chloro-chloride und ein sich anschließender Chlor-Iod-Austausch hätten die gewünschten Iodocarbenium-iodide zur Folge. Das Isatinmolekül zeichnet sich durch zwei reaktionsfähige Carbonylgruppen aus<sup>[176]</sup>. Die Amid-Carbonylfunktion in 2-Stellung erfährt jedoch durch den positiven mesomeren Effekt der Aminofunktion eine weitere Aktivierung. Setzt man **121a-c** mit Phosphorpentachlorid in Benzol bzw. Chlorbenzol bei 80 bis 125 °C um, so entstehen die entsprechenden Dichloroxindole **122a-c**. Für **122a** (R = H) kann dieses unter Chlorwasserstoff-Eliminierung rasch in das extrem hydrolyseempfindliche Isatin-2-chlorid übergehen<sup>[177,178]</sup>. Dieses cyclische Imidchlorid wiederum ist eine äußerst reaktive Verbindung und stellt wie das strukturverwandte Isatin-2-anil<sup>[179]</sup> ein wichtiges Ausgangssystem der Isatinchemie dar<sup>[176]</sup>. Gelänge es, auf der Stufe der Dichloroxindole **122a-c** einen Halogenaustausch

durchzuführen, könnten die entsprechenden Iodocarbenium-iodide **120a-c** gewonnen werden. Jedoch führt bereits die Umsetzung von **122a-c** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid bei Raumtemperatur zur Bildung der Indigofarbstoffe **127a-c**. Setzt man Isatin bzw. die N-alkylierten Isatinsysteme direkt mit Trimethylsilyliodid um, so wird auch hier die Bildung der Indigofarbstoffe beobachtet (s. Abb. 55). Der t-butylsubstituierte Indigofarbstoff **127c** wurde in diesem Zusammenhang erstmals synthetisiert.



mit **a** (R = H), **b** (R = iPropyl), **c** (R = tButyl)

### Abb. 55: Mögliche Mechanismen der Indigofarbstoffbildung

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Monitorspektren der direkten Umsetzung von Isatin bzw. der N-alkylierten Isatine **121a-c** mit Trimethylsilyliodid zeigen eine quantitative Hexamethyldisiloxan-Entwicklung. Für die Reaktion der Dichloroxindolsysteme **122a-c** wird dagegen sowohl eine Trimethylsilylchlorid- als auch eine Hexamethyldisiloxan-Entwicklung gefunden. Möglicherweise ist die Bildung von Hexamethyldisiloxan auf eine Hydrolyse der extrem hygroskopischen Dichloroxindolsysteme zurückzuführen. Beide Synthesewege gestatten eine Isolierung der Indigofarbstoffe in einer ca. 80 %igen Ausbeute. Die erhaltenen spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Daten der blau-violetten Feststoffe identifizieren jeweils den entsprechenden Indigofarbstoff<sup>[180]</sup> als einziges Reaktionsprodukt. Eine Reaktion des Phosphorpentachlorids an der Carbonylfunktion in 3-Stellung<sup>[181]</sup> muß daher nicht berücksichtigt werden.

Bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus der Indigofarbstoffbildung müssen mehrere Alternativen in Betracht gezogen werden (s. Kap. II.6.): Zum einen ist eine ionische Variante der  $\alpha$ -Iod-Eliminierung zu berücksichtigen (linker Reaktionspfad in Abb. 55). Nach erfolgtem Halogenaustausch respektive erfolgter Hexamethyldisiloxan-Freisetzung kommt es zur Bildung der Iodocarbenium-iodide **120a-c**, die spontan, oder Iodidionen induziert über eine "doppelt-hypervalente" Spezies (s. Kap. II.6., Abb. 39) Iod bzw. Triiodid eliminieren. Eine sich unmittelbar anschließende Dimerisierung der freigesetzten Carbenspezies **123a-c** führt dann zu den Indigofarbstoffen. Die bei der induzierten  $\alpha$ -Iod-Eliminierung erforderlichen Iodidionen könnten von noch nicht umgesetzten Trimethylsilyliodid stammen. Über das Triiodid-Iod-Iodid-Gleichgewicht ist dann eine Regeneration der Iodidionen möglich. Eine Alternative zu diesem ionischen Mechanismus stellt der radikalische dar (mittlerer und rechter Reaktionspfad in Abb. 55). Die radikalische Variante der  $\alpha$ -Iod-Eliminierung würde unter Elektronentransfer eines Iodidions zur Freisetzung der Biradikalspezies **124a-c** führen, die durch Dimerisierung in die Indigofarbstoffe übergehen. Möglicherweise verläuft die radikalische Farbstoffbildung jedoch auch über die capto-dativ-stabilisierten Radikalspezies<sup>[109]</sup> **125a-c**. Eine Dimerisierung dieser Systeme führt zu den gekuppelten Systemen **126a-c**, aus den dann spontan ( $E_1$ ) oder Iodidionen induziert Iod ( $E_1cB$ ) eliminiert wird.

Eine den Carbenen **123a-c** analoge Elektronen-Sextett-Spezies auf der Basis des Isatin-Grundkörpers wurde bereits von *E.J. Moriconi* und *J.J. Murray*<sup>[182]</sup> bei der pyrolytischen und photolytischen Fragmentierung von Isatin-2-tosylhydrazon formuliert. Als Produkt der thermischen Fragmentierung wurde auch hier der Indigofarbstoff erhalten. Vorläufer des Carbens war in diesem Fall das relativ instabile 2-Diazo-indoxyl-System.

Im Fall des Isatin-Grundkörpers **121a** könnte noch ein weiterer Mechanismus eine Rolle spielen. (s. Abb. 56).

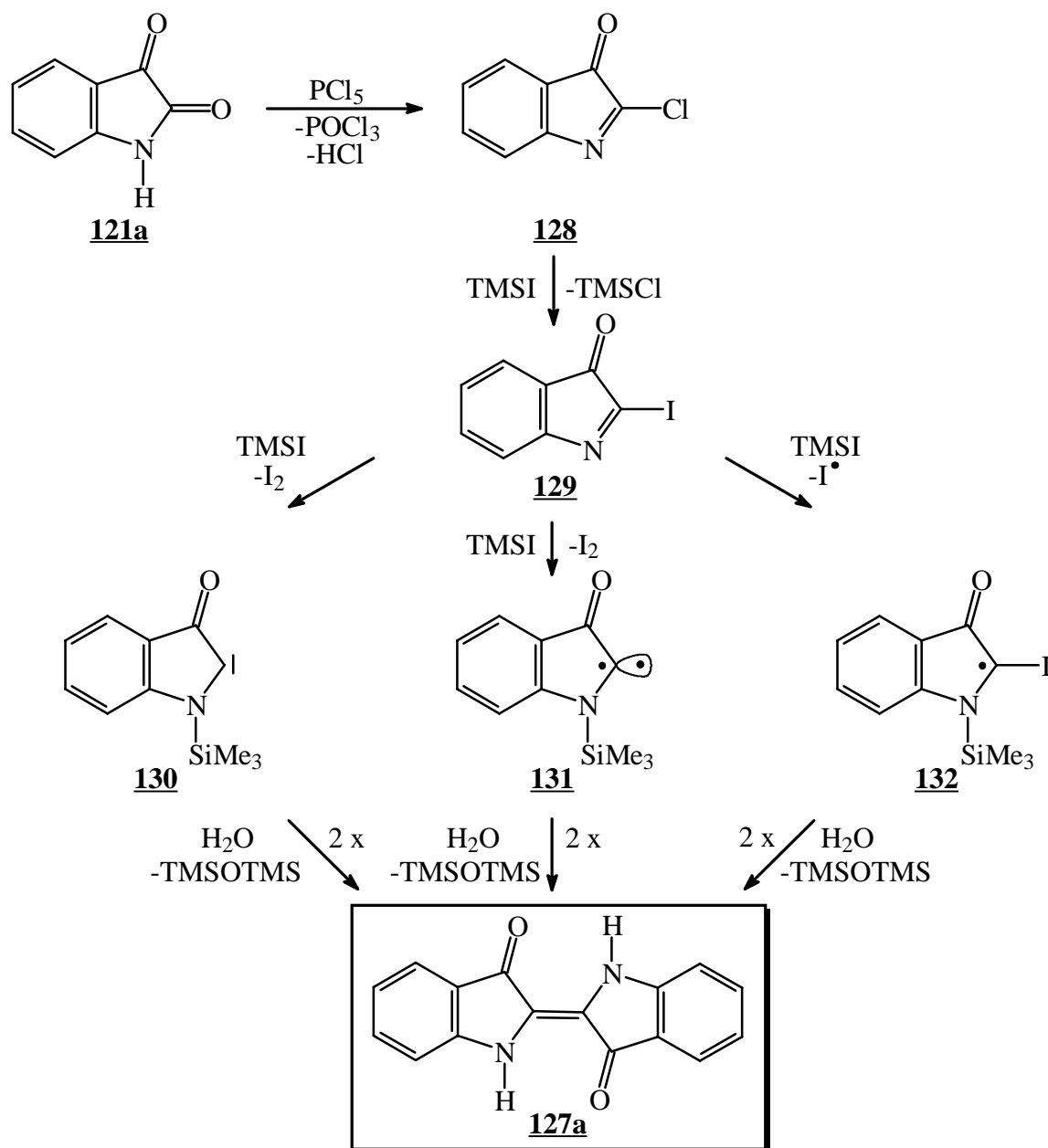
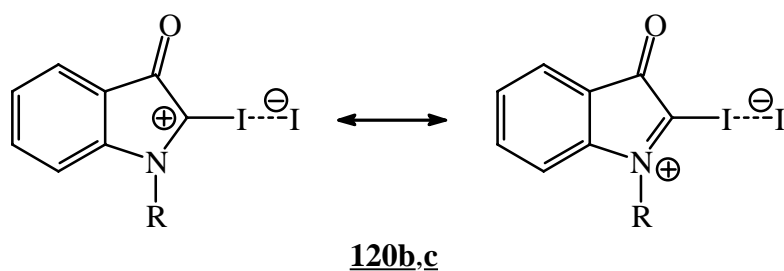


Abb. 56: Alternativer Mechanismus der Indigobildung über das cyclische Imidchlorid **128**

Wie bereits erwähnt (s.o.) kommt es bei der Umsetzung von Isatin mit Phosphorpentachlorid in der Regel zur Bildung des cyclischen Imidchlorids<sup>[177,178]</sup> **128**. Die Umsetzung mit Trimethylsilyliodid sollte hier zunächst zu einem Halogenaustausch unter Bildung des entsprechenden Imidiodids **129** führen. Ein weiteres Molekül Trimethylsilyliodid könnte dann unter Silylierung des Imidstickstoffes die Eliminierung von Iod einleiten. Wie in der folgenden Abbildung angedeutet, sind auch hier bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus mehrere Alternativen zu berücksichtigen. Die Überführung der Carben- **130** bzw. Radikalspezies **131** und **132** in den Indigofarbstoff **127a** wurde bereits anhand von Abbildung 55 erläutert. Eine Hydrolyse des silylierten Indigoderivates schließlich liefert den Indigofarbstoff.

Welcher der diskutierten Reaktionsmechanismen tatsächlich durchlaufen wird, oder ob sogar mehrere Alternativen bei der Produktbildung beteiligt sind, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden. Dennoch liefert eine Beobachtung bei der Untersuchung der  $\alpha$ -Iod-Eliminierung an N-alkylierten Isatinderivaten den Hinweis, daß offenbar radikalische Reaktionsmechanismen eine Rolle spielen. Setzt man die N-alkylierten Dichloroxindole **122b** und **122c** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  um und arbeitet die orange-roten Suspensionen in der Kälte auf, so lassen sich die entsprechenden äußerst hygroskopischen Iodocarbenium-iodide **120b** bzw. **120c** isolieren.



mit **b** (R = iPropyl), **c** (R = tButyl)

Abb. 57: Isolierte Iodocarbenium-iodide **120b** bzw. **120c** der N-alkylierten Isatinderivate

Gegenüber dem Iodocarbenium-iodid der N-H-Verbindung **120a** zeichnen sich die N-alkylierten Systeme infolge des stärkeren N-Donors durch eine weitaus höhere Stabilität aus. Dadurch wird natürlich auch ein Elektronentransfer erschwert, der den radikalischen Reaktions-

verlauf einleitet. Zudem sind auch die resultierenden Radikalspezies **125b** und **125c** gegenüber **125a** besser stabilisiert (capto-dativ-Radikalstabilisierung<sup>[109]</sup>). **120b** und **120c** konnten lediglich elementaranalytisch charakterisiert werden. Bei den spektroskopischen bzw. massenspektrometrischen Untersuchungsmethoden werden bereits die entsprechenden Indigo- und Isatinderivate bzw. elementares Iod gefunden.

In Analogie zu den triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodiden der Fünfring-Heterocyclen (s. Kap. II.6.) lassen sich auch die Iodocarbenium-iodide der N-alkylierten Isatinderivate durch Umsetzung mit freien Iodidionen in die entsprechenden Indigofarbstoffe überführen (s. Abb. 58). Die Reaktion mit TDAI wurde hier bei -60 °C durchgeführt, um sicherzustellen, daß keine spontane Eliminierung von Iod erfolgt (s.o.). Natürlich sind auch bei dieser Reaktion wiederum mehrere Alternativen (ionisch bzw. radikalisch) für den Reaktionsablauf zu berücksichtigen, die bereits anhand von Abb. 55 diskutiert wurden (s.a. Kap. II.6., Abb. 39 bzw. Abb. 42). Die Überführung der Iodocarbenium-iodide zu den Indigofarbstoffen erfolgt nahezu quantitativ. Die spektroskopischen, massenspektrometrischen und elementaranalytischen Daten stimmen mit den bereits für **127b** und **127c** erhaltenen überein.

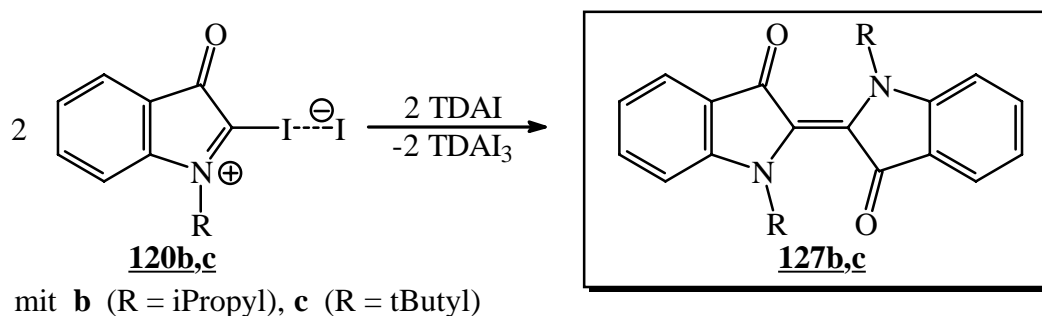
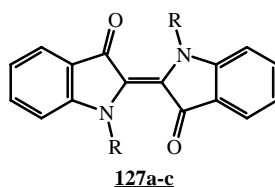


Abb. 58:  $\alpha$ -Iod-Eliminierung von **120b** bzw. **120c** zu den Indigofarbstoffen

In Tabelle 21 ist das Ergebnis der UV-spektroskopischen Untersuchung der synthetisierten Indigoderivate zusammengefaßt. Für jede Verbindung ist jeweils das längstwellige Absorptionsmaximum angegeben<sup>[183,184]</sup>. Die für den Indigofarbstoff **127a** und für das i-propylsubstituierte Derivat **127b** erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein<sup>[183,184]</sup>. Demnach ist mit zunehmender Raumerfüllung von R eine bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums zu beobachten, was auf eine zunehmende Verdrillung der zentralen Doppelbindung zurückzuführen ist. Diese Auswirkung auf das Elektronenspektrum

einer Verbindung ist ein generelles Phänomen und wurde bereits von *E. Heilbronner* und *R. Gerdil* theoretisch gedeutet<sup>[185]</sup>. Eine Torsion der Doppelbindung zieht eine Verminderung der Überlappung der beteiligten  $\pi$ -Orbitale nach und bedingt somit eine energetische Anhebung des HOMOs infolge der verringerten bindenden Wechselwirkung bzw. eine Absenkung des LUMOs aufgrund der schwächeren antibindenden Wechselwirkung. Der geringere Abstand der Grenzorbitale ermöglicht die elektronische Anregung durch Licht größerer Wellenlänge.

Tab. 21: UV-spektroskopische Daten der Indigofarbstoffe (die Extinktionskoeffizienten konnten aufgrund der geringen Löslichkeit der Indigofarbstoffe nicht ermittelt werden)



Verbindung	R	$\lambda_{\max}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [nm] (Hexan)
<u>127a</u>	H	597
<u>127b</u>	iPropyl	709
<u>127c</u>	tButyl	719

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Isatin bzw. N-alkylierte Isatinderivate zu den entsprechenden Indigofarbstoffen umgesetzt werden können. Es handelt sich dabei um die **reduktive Kupplung zweier Isatinsysteme**, wobei mehrere Mechanismen der Indigobildung zu berücksichtigen sind. Da jedoch Isatin großtechnisch aus Indigo gewonnen wird<sup>[186-189]</sup>, wurde der umgekehrte Prozeß bislang kaum untersucht. In der Literatur findet sich lediglich eine Reaktion, bei der Isatin mit Phosphortrichlorid, Acetylchlorid und elementarem Phosphor<sup>[190]</sup> bzw. Zinkstaub<sup>[191]</sup> zu Indigo umgesetzt wird. Der Mechanismus dieser Reaktion ist jedoch ungeklärt. Im Vergleich zu den am Anfang dieses Kapitels diskutierten Indigosynthesen gestatten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Darstellungsverfahren eine Synthese in guten Ausbeuten (ca. 80 %) unter relativ milden Reaktionsbedingungen. Zudem sind hier auch die entsprechenden N-alkylierten Indigofarbstoffe zugänglich. Inwieweit sich Substituenten am Aromaten auf den Verlauf der Synthese auswirken, bleibt noch zu klären. Ferner ist zu prüfen, ob sich der t-butylsubstituierte Indigofarbstoff in saurem Medium in die entspre-



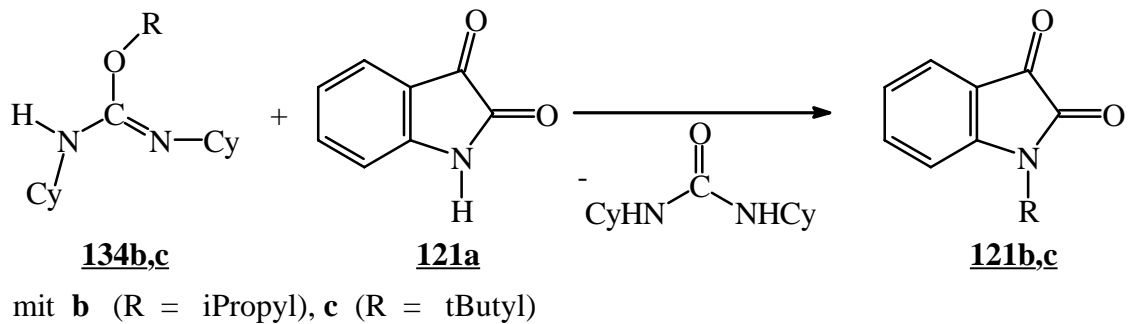


Abb. 60: Synthese der N-alkylierten Isatinderivate

Die N-alkylierten Isatinderivate **121a** bzw. **121b** konnten in guten Ausbeuten isoliert und sowohl NMR- und IR-spektroskopisch, als auch massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert werden.

#### II.8.4. Synthese des Isatin-Grundkörpers

Bei der Darstellung der Indigofarbstoffe wurde stets von käuflichem Isatin ausgegangen. Großtechnisch wird Isatin aber gerade durch katalytische Luftoxidation von Indigo bzw. durch Oxidation von Indigo mit Chrom(VI)-oxid in Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen<sup>[186-189]</sup>. Im folgenden soll daher der Frage nachgegangen werden, ob der Isatin-Grundkörper selbst auch auf anderem einfacheren Wege zugänglich ist.

Außer über die Oxidation von Indigo lassen sich Isatin und dessen Derivate nach weiteren Verfahren synthetisieren, die in erster Linie im Labormaßstab Anwendung finden. Neben der Oxidation von Indolderivaten<sup>[198-206]</sup>, Ringschlußreaktionen geeigneter ortho-substituierter Amino- oder Nitroaromaten<sup>[207-212]</sup> und speziellen Verfahren<sup>[213-217]</sup> spielen hier vor allem Ringschlußreaktionen von Derivaten aromatischer Amine mit freier ortho-Position<sup>[218-223]</sup> eine Rolle. Dennoch finden sich in der Literatur verhältnismäßig wenig Synthesevorschriften, die eine Darstellung des Isatin-Grundkörpers in guten Ausbeuten ermöglichen. Ausgehend von Anilin konnten für Isatin zwei Verfahren ausgemacht werden, die eine relativ einfache Synthese des Grundkörpers gestatten. Setzt man Anilin mit Chloralhydrat und Hydroxylamin in wäßriger Lösung um (*Sandmeyer-Verfahren*<sup>[224,225]</sup>) so läßt sich in Gegenwart von Schwefelsäure über Isatin-2-anil Isatin in einer Gesamtausbeute von ca. 70 % gewinnen. Das erhaltene Produkt ist jedoch noch stark verunreinigt. Eine Variation des *Sandmeyer-Verfahrens* ist die Reaktion von

Phenylisocyanat mit Cyanwasserstoffsäure zu dem entsprechenden Säurenitril. Der anschließende Ringschluß zu Isatin wird jedoch nur unter drastischen Reaktionsbedingungen in einer  $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}/\text{KCl}/\text{NaF}$ -Schmelze erzielt<sup>[226]</sup>. Ferner ist Isatin auch durch Umsetzung von Anilin mit geeigneten Mesoxalsäureestern in siedendem Eisessig zugänglich (*Martinet-Verfahren*<sup>[227,228]</sup>). Über einen 2,3-Dioxindol-3-carbonsäureester kann durch alkalische Hydrolyse und gleichzeitigem Durchleiten von Luft der Isatin-Grundkörper isoliert werden. Die Ausbeuten sind nach diesem Verfahren jedoch vielfach unbefriedigend.

Bei der Oxalylarylamid-Methode<sup>[229]</sup> werden N-Alkyl-anilin-hydrochloride in Schwefelkohlenstoff mit einem großen Überschuß an Oxalylchlorid umgesetzt, wobei vorwiegend die entsprechenden Oxalsäurearylamid-chloride entstehen. Diese können durch Kondensation mit Aluminiumtrichlorid in etwa 70 %iger Ausbeute in die N-alkylierten Isatinderivate überführt werden. Oxalsäureanilid-chlorid selbst läßt sich auf diese Weise nicht cyclisieren. Möglicherweise kommt es hier zur Chelatbildung zwischen dem Amid und der Lewis-Säure, so daß aufgrund der geringeren Nukelophilie des Aromaten in ortho-Position die gewünschte Substitutionsreaktion unterbleibt. Es können jedoch Derivate, deren Reaktionsfähigkeit in ortho-Position durch den Einfluß geeigneter Substituenten erhöht ist, in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den jeweiligen Isatinsystemen kondensiert werden<sup>[230]</sup>.

Wird dagegen Anilinhydrochlorid mit dem fünffachen Überschuß an Bis-(pyridinio)oxalylbis-triflat **55** in Schwefelkohlenstoff umgesetzt, so läßt sich bei einem hohen Verdünnungsgrad der Isatin-Grundkörper **121a** darstellen.

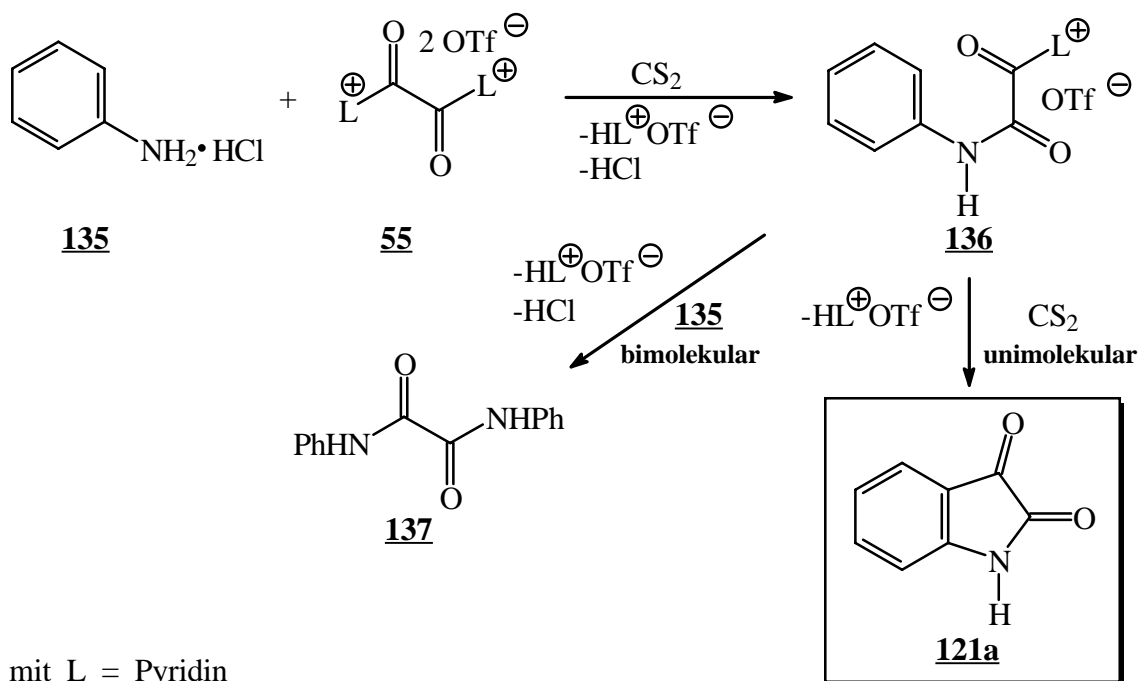


Abb. 61: Synthese des Isatin-Grundkörpers

Das Oxalylderivat **55** wird bei tiefen Temperaturen in Schwefelkohlenstoff suspendiert, langsam mit Anilinhydrochlorid versetzt und nach beendeter Zugabe zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Isatin **121a** kann dann nach Abfiltrieren des ausgefallenen Pyridiniumtriflats in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden (ca. 80-85 %). **121a** wurde NMR- und IR-spektroskopisch, sowie massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Reaktion wird offenbar durch eine nukleophile Substitution von Pyridin durch Anilin nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus eingeleitet unter Freisetzung eines Äquivalents Pyridiniumtriflat. Der daraufhin folgende Ringschluß zum Isatingerüst tritt bei höherer Temperatur ein unter Eliminierung des zweiten Äquivalents Pyridiniumtriflat. Bei dem zweiten Reaktionsschritt handelt es sich somit um eine modifizierte Friedel-Crafts-Acylierung.

Bei einem äquimolaren Umsatz von **135** mit **55** läßt sich dagegen ausschließlich die Bildung von Oxalyl-bis-anilid **137** beobachten und die gewünschte intramolekulare Cyclisierung auf der Stufe des entsprechenden Halbamids **136** bleibt aus. Der Überschuß an dem bis-onio-substituierten Oxalylderivat **55** in Verbindung mit einem hohen Verdünnungsgrad gewährleistet demnach eine Bevorzugung der **unimolekularen** Reaktion gegenüber der **bimolekularen Konkurrenzreaktion** (s. Abb. 61). Ferner wird durch die Verwendung von Anilinhydrochlorid sichergestellt, daß stets geringe Konzentrationen an freiem Anilin in der Reaktionslösung vor-

handen sind. Grundlage der in Abbildung 61 gezeigten Synthese des Isatin-Grundkörpers ist die durch die Oniosubstitution gesteigerte Elektrophilie von **55** gegenüber dem Oxalylchlorid bzw. dem System Oxalylchlorid/Aluminiumtrichlorid. Zudem übernimmt Pyridin hier die Rolle einer Hilfsbase.

Bei N-alkylierten bzw. ringalkylierten Anilinderivaten kann eine mangelnde Elektrophilie des Reaktionspartners kompensiert werden, im Fall des Anilins jedoch nicht. Der Ersatz des Pyridinioliganden durch (4-Dimethylamino)pyridin in **138** - was eine gegenüber **55** geringere Elektrophilie bedingt - unterbindet bereits die Isatinsynthese (s. Abb. 62).

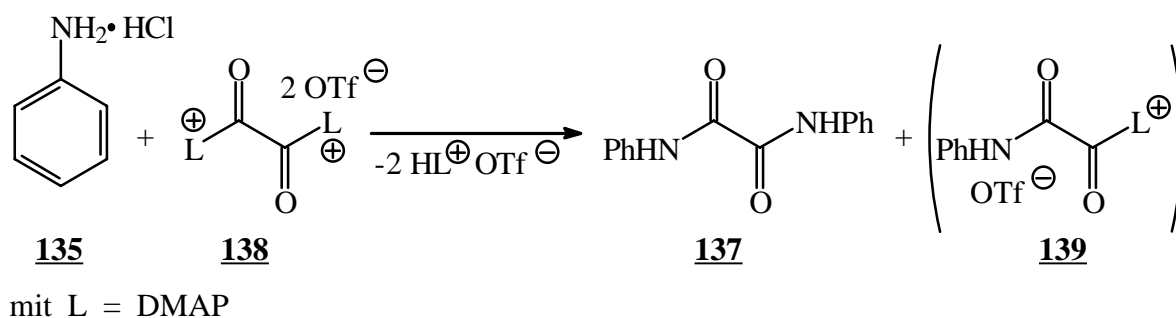


Abb. 62: Umsetzung von Anilinhydrochlorid mit dem Oxalylsystem **138**

Als Reaktionsprodukte werden vorwiegend Oxalyl-bis-anilid **137** und das entsprechende Halbamid **139** gefunden. Die Umsetzung von N-Methylanilin **140** mit **55** führt dagegen lediglich zur Isolierung von Oxalyl-bis-(N-methyl)anilid **141** (s. Abb. 63). Offenbar ist das alkylierte Anilinderivat bereits zu nukleophil, als daß eine Kontrolle des Reaktionsverlaufes möglich wäre. Außerdem wurde hier nicht das entsprechende HCl-Addukt eingesetzt (s. Abb. 61), so daß eine weitaus höhere Konzentration des Anilinderivates in der Reaktionslösung anzunehmen ist.

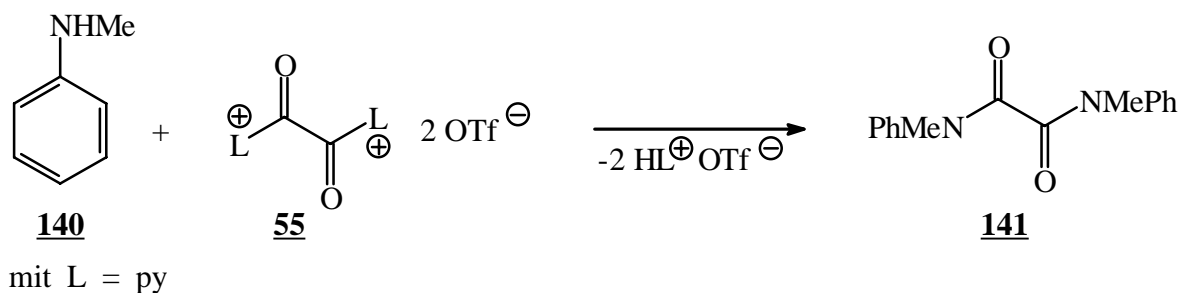


Abb. 63: Umsetzung von N-Methylanilin mit dem Oxalylsystem **138**

Werden in einer zu Abbildung 61 analogen Reaktion anstelle von Aniliniumhydrochlorid Natriumphenolat **142** und -thiophenolat **143** mit dem bis-oniosubstituierten Oxalylsystem **55** umgesetzt, läßt sich keine Ringschlußreaktion zu den entsprechenden 2-Oxo- **147** bzw. 2-Oxo-thio-cumaranonen **148** beobachten.

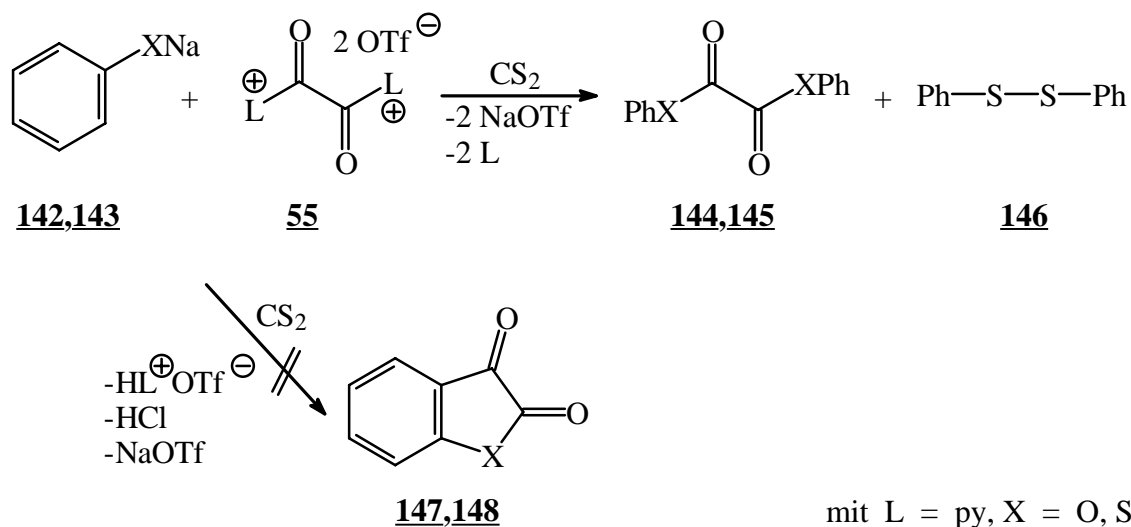


Abb. 64: Erfolgreiche Versuche der Synthese von Cumaranonderivaten

Während für die Umsetzung von Natriumphenolat lediglich Oxalsäurediphenylester **144** ( $m/z = 242$ ) als Reaktionsprodukt gefunden wird, liefert die Reaktion des Natriumthiophenolats neben dem Bis-(S-phenyl)dithiooxalsäureester **145** ( $m/z = 274$ ) auch das aus einer reduktiven Kupplung zweier Thiolate hervorgegangene Diphenyldisulfid **146** ( $m/z = 218$ ).

Werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammengefaßt, so läßt sich der Indigofarbstoff **127a** letztendlich aus **Anilin** und **Oxalylchlorid** darstellen.

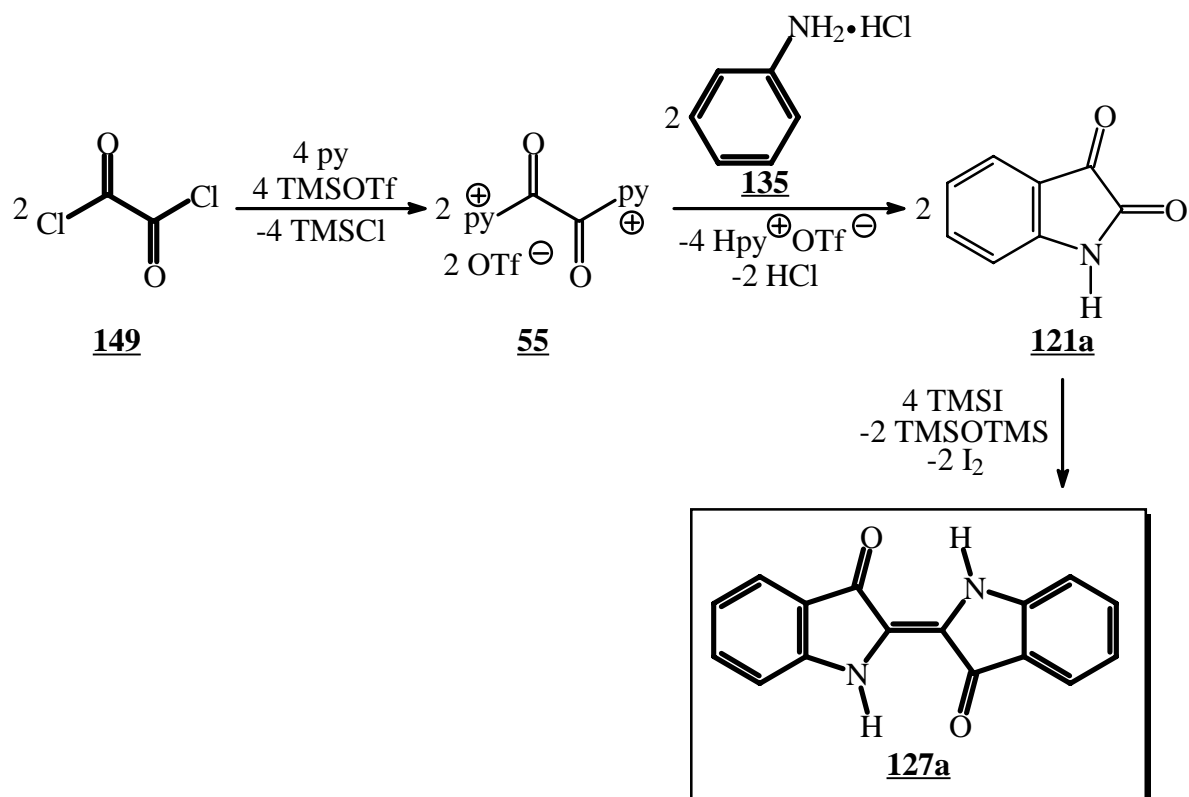


Abb. 65: Synthese des Indigofarbstoffes aus Oxalylchlorid und Anilin

Eine Umsetzung des bis-oniosubstituierten Oxalylsystems **55** mit Anilin und Trimethylsilyliodid in einem Eintopfverfahren liefert den gewünschten Indigofarbstoff nur in geringer Ausbeute. Hauptprodukt dieser Reaktion ist Oxalyl-bis-anilid **137**. Die direkte Synthese ausgehend von Oxalylchlorid, Pyridin und Trimethylsilyliodid unter intermediärer Bildung des Diiodidsalzes von **55** führt nach der Umsetzung mit Anilin lediglich zur Isolierung von **137**.

Gegenüber den anfangs diskutierten Synthesemöglichkeiten des Isatin-Grundkörpers **121a** handelt es sich bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Darstellung um ein Verfahren, das unter relativ milden Bedingungen eine Isolierung von **121a** in guten Ausbeuten und hoher Reinheit gestattet (s.o.). Die weitere Umsetzung mit Trimethylsilyliodid führt über eine reduktive Kupplung zweier Isatineinheiten zu dem Indigofarbstoff. Nachteil beider Umsetzungen sind jedoch die verhältnismäßig teuren Reagentien. Möglicherweise kann die Isatinsynthese dahingehend verbessert werden, daß zunächst Oxalsäureanilid-chlorid (bzw. der entsprechende Oxalsäureanilid-t-butylester) synthetisiert wird, welches dann nach erfolgter Onio-substitution die Ringschlußreaktion eingehen könnte. Nach dieser Reaktionssequenz wäre ein äquimolarer Ansatz der beiden Komponenten möglich.

## II.8.5. Oniosubstitution von Isatin-2-chlorid

Isatin-2-chlorid **128** wurde in der Literatur bislang stets als monocyclisches Imidchlorid formuliert<sup>[176-178,231-233]</sup>. Neuere Untersuchungen von *J. Cornforth*<sup>[234]</sup> zeigen jedoch, daß es sich bei dem Imidchlorid vermutlich um die in Abbildung 66 gezeigte dimere Verbindung **150** handelt. **150** wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren von **128** erhalten.

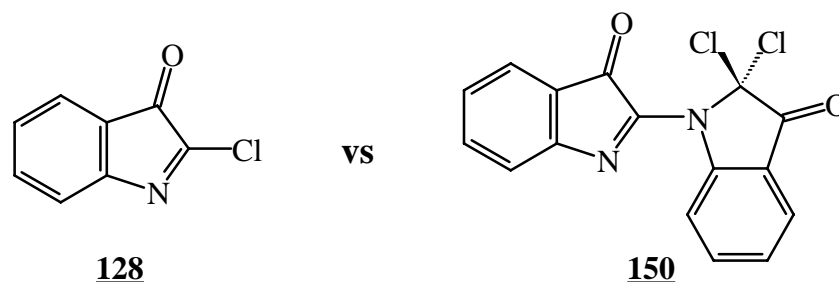


Abb. 66: Dimere Struktur von Isatin-2-chlorid<sup>[234]</sup>

Bei der Umsetzung von Isatin mit Phosphorpentachlorid kommt es demnach zunächst zur Bildung des extrem elektrophilen cyclischen Imidchlorids **128**, welches sich an ein weiteres Molekül **128** nukleophil addiert. Eine 1,3-Wanderung des Chloridions führt dann zu der geminalen Dichlorverbindung **150**. Die Aufhebung des antiaromatischen Zustandes eines der Heterocyclen ist somit als treibende Kraft der Dimerisierung zu verstehen. Das Reaktionsverhalten von **150** wurde bislang kaum untersucht. Die Umsetzung mit Trimethylsilyliodid liefert auch hier den Indigofarbstoff (s. Abb. 56). Eine reduktive Eliminierung von Chlor sollte über das entsprechende Carben und einer sich anschließenden 1,2-Wanderung den oxidierten Indigofarbstoff ergeben. Ferner bleibt zu untersuchen, ob sich die geminale Dichlorverbindung bereits durch Iodwasserstoffgas in den Indigofarbstoff überführen läßt.

Wird **128** bzw. **150** mit (4-Dimethylamino)pyridin in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat umgesetzt, so kann die oniosubstituierte Verbindung **151** gewonnen werden. Aufgrund der enormen Hygroskopie des Imidchlorids wird dieses sofort nach seiner Bildung isoliert, kurz am Ölpumpenvakuum getrocknet und mit dem Nukleophil zur Reaktion gebracht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektrum zeigt eine quantitative Trimethylsilylchlorid-Entwicklung.

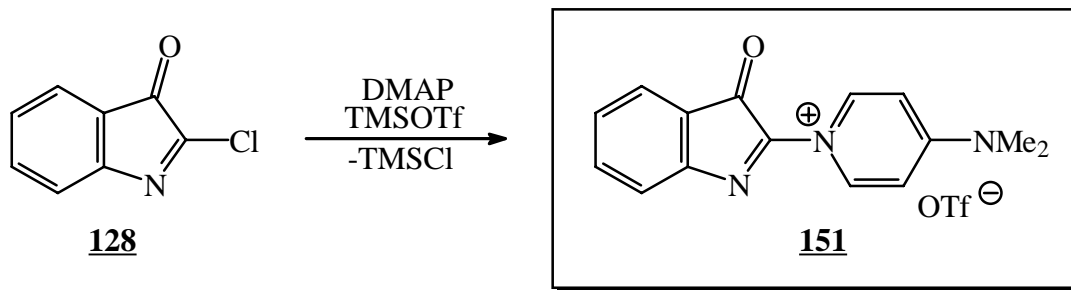


Abb. 67: Oniosubstitution des Isatin-2-chlorids

Für **151** wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung lassen sich lediglich Isatin und (4-Dimethylamino)pyridin beobachten. Daß es sich auch bei dem oniosubstituierten Isatinderivat um eine hydrolyseempfindliche Substanz handeln muß, zeigen die  $^1\text{H-NMR}$ - bzw.  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung. Hier werden sowohl die zu **151** gehörigen Signale, als auch die des freien Liganden und des Isatins **121a** gefunden. Dabei stehen die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des freien (4-Dimethylamino)pyridins und des Isatins in einem Integrationsverhältnis von 1:1, so daß eine Hydrolyse von **151** plausibel erscheint. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal für das Carbonylkohlenstoffatom des Isatinderivates **151** findet sich bei 187.65 ppm und ist somit um ca. 22 ppm gegenüber dem entsprechenden Carbonylsignal im Isatin-Grundkörper zu höherem Feld verschoben. Im IR-Spektrum der oniosubstituierten Verbindung können die Carbonylbande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$ , die zu dem Triflatgegenion gehörigen Banden bei  $1274$ ,  $1031$  und  $638\text{ cm}^{-1}$  und die des Onioliganden bei  $1649$  und  $1567\text{ cm}^{-1}$  ausgemacht werden. Isatin weist dagegen zwei Carbonylbanden bei  $1729$  (Keton) und  $1616\text{ cm}^{-1}$  (Amid) auf. In der nachstehenden Tabelle sind die Ausschnitte der IR-Spektren einander gegenübergestellt.

Tab. 22: Vergleich der IR-Spektren (KBr) von **121a** und **151** (Carbonylbereich)

<p><b>121a</b></p>	<p><b>151</b></p>

---

Die erhaltenen experimentellen Daten lassen den Schluß zu, daß es sich bei der isolierten Verbindung um das gewünschte Isatinderivat **151** handelt. Es kann an dieser Stelle jedoch nicht entschieden werden, ob das Reaktionsprodukt aus dem hier formulierten Isatin-2-chlorid **128** (s. Abb. 67) hervorgeht, oder möglicherweise die in Abbildung 66 gezeigte dimere Struktur **150** bei der Reaktion eine Rolle spielt. Im Fall von **150** sollte **151** nach erfolgter Oniosubstitution in Umkehrung der Bildungsreaktion von **150** hervorgehen (s.o.).

In analogen Reaktionen wurde das cyclische Imidchlorid **128** bzw. **150** mit Pyridin und Triphenylphosphin umgesetzt. Trotz der beobachteten quantitativen Trimethylsilylchlorid-Entwicklung, konnten in beiden Fällen nicht die entsprechenden oniosubstituierten Isatinsysteme isoliert werden. Es wurden lediglich Isatin bzw. Triphenylphosphin und protoniertes Pyridin gefunden.

Eine semiempirische Optimierung von **151** nach PM3 zeigt eine völlig planare Struktur wie sie auch für das strukturanaloge Dimethylanilinderivat gefunden wird<sup>[235]</sup>. Im Gegensatz zu Isatin-2-chlorid **128**, wo das LUMO im wesentlichen auf das Imid-Kohlenstoffatom konzentriert ist, befindet sich dieses bei dem oniosubstituierten Isatinderivat **151** weitestgehend auf dem Imidstickstoff. Auch die Ladungsverteilung gibt den Hinweis, daß die in der nachstehenden Abbildung gezeigte Grenzstruktur **151b** ein hohes Gewicht besitzt. Während dem Imid-Kohlenstoffatom eine Ladung von -0.388 zugewiesen wird, findet sich für den Imidstickstoff eine Ladung von 0.093. Systeme des Typs **151** sollten demnach bei geeigneter Wahl des Liganden auch nukleophil am Imidstickstoff angreifbar sein. Weiterhin könnten aus der Umsetzung von **151** mit Nukleophilen unter Eliminierung von (4-Dimethylamino)pyridin und inter-

mediärer Bildung der entsprechenden Carbenspezies (s.o.) neuartige Indigofarbstoffe zugänglich sein.

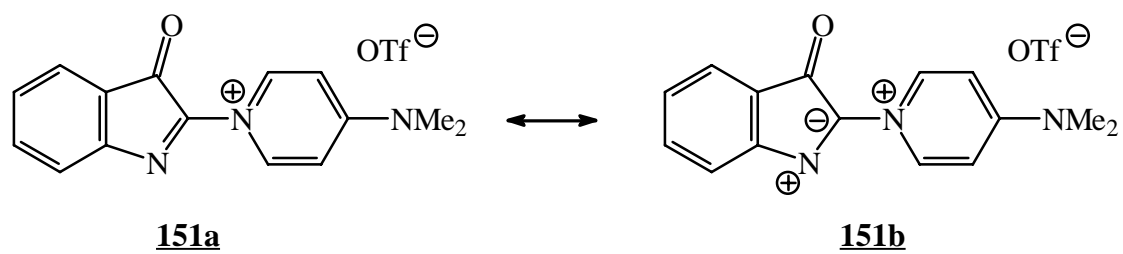
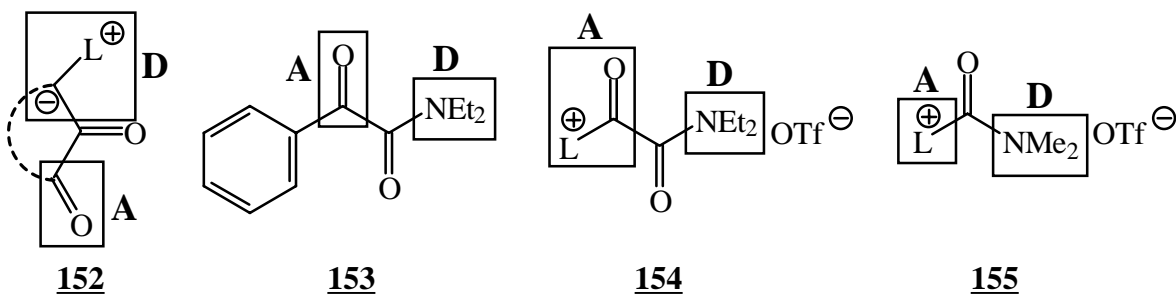


Abb. 68: Relevante Grenzstrukturen von **151**

## II.9. Versuch der Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide aus geeigneten offenkettigen Carbonyl-systemen

Die Umsetzung von Isatin bzw. -derivaten mit Trimethylsilyliodid ermöglichte eine Isolierung der entsprechenden Indigofarbstoffe (s. Kap. II.8.). Eine formale Spaltung der Phenylamidbindung der Isatinsysteme führt zu offenkettigen Phenylglyoxylsäureamidderivaten **153**, deren zentrale Struktureinheit ein Oxalylsystem ist. Dieses findet sich auch in den Eduktbetainen bzw. -yliden der Vier-, Fünf- und Sechsringsysteme **152**, die zu den Iodocarbenium-iodiden umgesetzt werden konnten (s. Kap. II.4.). Im folgenden soll daher untersucht werden, ob sich die entsprechenden offenkettigen Systeme **153** bzw. **154** in analoger Weise in die donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide bzw. Dimeren überführen lassen. Interessante Reaktionspartner für Trimethylsilyliodid stellen auch Carbamoyloniosalze **155** dar. Im Gegensatz zu dem Phenylglyoxylsäureamidderivat **153** bzw. dem oniosubstituierten Oxalsäure-Halbamid **154** übernimmt hier ausschließlich der Onioligand die Rolle des Akzeptors (s. Abb. 69).



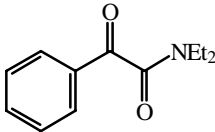
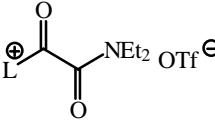
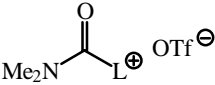
mit L = Ligand, R = Alkyl, A = Akzeptor, D = Donor

Abb. 69: Donor-Akzeptorsubstitution an Oxalyl- bzw. Carbamoyloniosystemen

N,N-Diethylphenylglyoxylsäureamid **153** läßt sich aus silyliertem Amin und dem entsprechenden Säurechlorid<sup>[236,237]</sup> ausgehend von Phenylglyoxylsäure darstellen, wobei lediglich die Chlorierung der Phenylglyoxylsäure durch  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylmethylether akzeptable Ausbeuten liefert. **154** kann aus Oxalylchlorid über das entsprechende Oxalsäureamidchlorid gewonnen werden<sup>[238,239]</sup>. Durch Umsetzung mit einem geeigneten Nukleophil in Gegenwart von

Trimethylsilyltriflat wird dieses in die gewünschte Verbindung überführt<sup>[24,25,240,241]</sup>. Die Carbamoyloniosalze **155** schließlich sind auf analogem Wege ausgehend von N,N-Dimethylcarbamoylchlorid zugänglich.

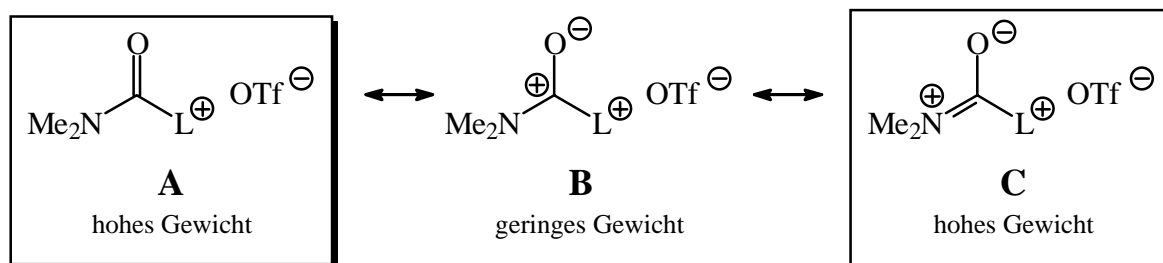
Tab. 23: Synthetisierte donor-akzeptorsubstituierte Carbonylsysteme

Verbindung		$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Ausbeute [%]
<b>153</b>		1770, 1630	85.5
<b>154</b>			
<b>154a</b>	L = DMAP	1745, 1650	83.2
<b>155</b>			
<b>155a</b>	L = ppy	1730	95.2
<b>155b</b>	L = DMAP	1712	98.5
<b>155c</b>	L = Pyridin	1764	94.7
<b>155d</b>	L = PPh <sub>3</sub>	1663	55.5
<b>155e</b> <sup>*)</sup>	L = PPhEt <sub>2</sub>	1654	52.4

\*) **155e** wurde als farbloses Öl isoliert

**153**, **154a** und **155a-e** konnten IR- bzw. NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch identifiziert werden. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch korrekte Elementaranalysen bestätigt. Im Fall der Carbamoyloniosalze **155a-c** kommt den IR-Spektren jedoch eine besondere Bedeutung zu. Mit Ausnahme des Pyridinliganden bewirken alle Onioliganden eine Verschiebung der Carbonylabsorption zu niedrigeren Wellenzahlen. So absorbiert die Carbonylfunktion in den phosphoniosubstituierten Verbindungen **155d** und **155e** um etwa 80  $\text{cm}^{-1}$  unterhalb der des neutralen Eduktsystems ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  in N,N-Dimethyl-carbamoylchlorid =

1740  $\text{cm}^{-1}$ ). Verantwortlich für diesen experimentellen Befund zeigt sich die unterschiedliche Gewichtung der Resonanzstrukturen **A**, **B** und **C** in Abhängigkeit der Onioliganden (s. Abb. 70). Der Pyridinioligand nimmt innerhalb der untersuchten Onioliganden eine Mittelstellung bezüglich seiner Donoreigenschaften ein. Das Akzeptorvermögen ist jedoch gegenüber den Phosphonio- und den substituierten Pyridinioliganden stark vermindert, so daß die Resonanzstrukturen **B** und **C** in **155c** eine geringere Gewichtung erfahren. Die hohe Gewichtung der Grenzstruktur **A** für das pyridiniosubstituierte Derivat hat einen stärker ausgeprägten (C=O)-Doppelbindungscharakter zur Folge und damit verbunden eine größere Kraftkonstante der (C=O)-Bindung, die sich letztendlich in einer Absorption bei höherer Wellenzahl äußert.



mit L = Ligand

Abb. 70: Unterschiedliche Gewichtung der mesomeren Grenzstrukturen von **155**

In den übrigen phosphonio- bzw. pyridiniosubstituierten Carbamoyloniosalzen kommt vor allem der Resonanzstruktur **C** ein hoher Wichtungsanteil zu. Gegenüber **155c** befindet sich in den (4-dimethylamino)- und (4-pyrrolidino)pyridiniosubstituierten Systemen infolge Mesomerie eine geringere Ladung am Ringstickstoffatom. Innerhalb der Phosphonioliganden ist das Zentrum der positiven Ladung (Phosphoratom), bedingt durch eine größere (C-P)-Bindungslänge (gegenüber (C-N) bei den Pyridinioliganden), weiter von der Carbonylgruppe entfernt und hat damit einen geringeren Einfluß.

Im Fall der oniosubstituierten Oxalsäure-Halbamide **154** konnte lediglich das (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte Derivat **154a** isoliert werden. Für andere Nukleophile (Pyridin,  $\text{PPh}_3$  etc.) wurden trotz einer quantitativen Trimethylsilylchlorid-Entwicklung stets Produktgemische erhalten, deren Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Die synthetisierten Carbonylsysteme wurden bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid in Methylenchlorid umgesetzt (s. Kap. II.4. bzw. II.8.). Unter Silylierung des Carbonylsauerstoffes sollte die Überführung der Carbonylfunktion in die Iodo-iodid-Sequenz eingeleitet werden. In keinem der Fälle konnte jedoch eine Hexamethyldisiloxan-Entwicklung beobachtet werden. Während **153** und **154a** quantitativ zurückerhalten wurden, lieferte die Reaktion der Carbamoyloniosalze Produktgemische, die sich jeweils als nicht umgesetztes Edukt und protonierter bzw. silylierter Ligand herausstellten. Möglicherweise zeigen sich im Fall von **153** bzw. **154a** die sperrigen Ethylsubstituenten für das Ausbleiben der Reaktion verantwortlich. Zudem ist in **154a** und **155** die Nukleophilie des Carbonylsauerstoffes durch die Oniosubstitution gemindert, was die einleitende Silylierung unterbinden könnte. Ferner müssen bei der Reaktion auch die Triflatgegenionen berücksichtigt werden, die sicherlich zu einer zusätzlichen Abschirmung der Carbonylfunktion beitragen. Auch der Versuch, die Iodocarbenium-iodide bzw. die dimeren Systeme über die entsprechenden Chloro-chloride mit einem nachgeschalteten Halogenaustausch zu erhalten, blieb ohne Erfolg. Die Umsetzung der Carbonylverbindungen **153**, **154** und **155** mit Phosphorpentachlorid führte stets zur Isolierung von mehreren Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukten.

## II.10. Cyaninfarbstoffe als Eduktsysteme zur Synthese vinylog bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-iodide

*M. Rechinger*<sup>[3,81]</sup> konnte erstmals bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide auf Basis von Iminiumsystemen synthetisieren (s. Abb. 2). Halogensubstituierte Cyaninfarbstoffe **157** bzw. deren Vorläufer<sup>[242-253]</sup> weisen analoge Substitutionsmuster auf und bieten somit die Möglichkeit, strukturverwandte vinyloge Iodocarbenium-iodid-Systeme darzustellen.

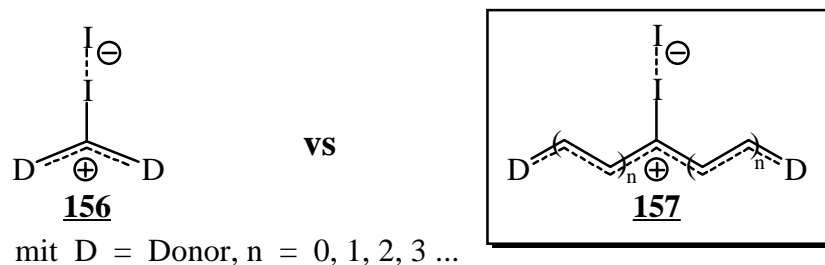


Abb. 71: Bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide der Cyaninsysteme **157**

### II.10.1. Synthese der Cyaninsysteme

Wird das Cyclopentenderivat **158** mit zwei Äquivalenten N-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium-iodid **159** in Gegenwart einer Base umgesetzt, so läßt sich der tiefgrüne Cyaninfarbstoff **160** gewinnen (s. Abb. 72). **158** ist hierbei aus Cyclopentanon, Phosphorylchlorid und Dimethylformamid zugänglich. Die Darstellung von **158** gelang jedoch erst nach einer Modifikation der von *G.A. Reynolds* und *K.H. Drexhage* angeführten Synthesevorschrift<sup>[242]</sup> (s. exp. Teil). Das Benzthiazolium-iodid-Salz<sup>[254,255]</sup> **159** kann aus 2-Methyl-benzthiazol und Ethyliodid synthetisiert werden.

Für **158** und **160** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. Aufgrund der zu geringen Löslichkeit von **160** war eine NMR-spektroskopische Untersuchung nur im Fall des Cyclopentenderivates **158** möglich. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für das halogensubstituierte Kohlenstoffatom findet sich bei 166.95 ppm. Während in den Massenspektren für **158** das Radikalkation

des Cyanin-Grundkörpers bei  $m/z = 213$  zu beobachten ist, wird das entsprechende Radikalkation des Cyaninfarbstoffes **160** als bis-(N-H)-Verbindung bei  $m/z = 422$  detektiert.

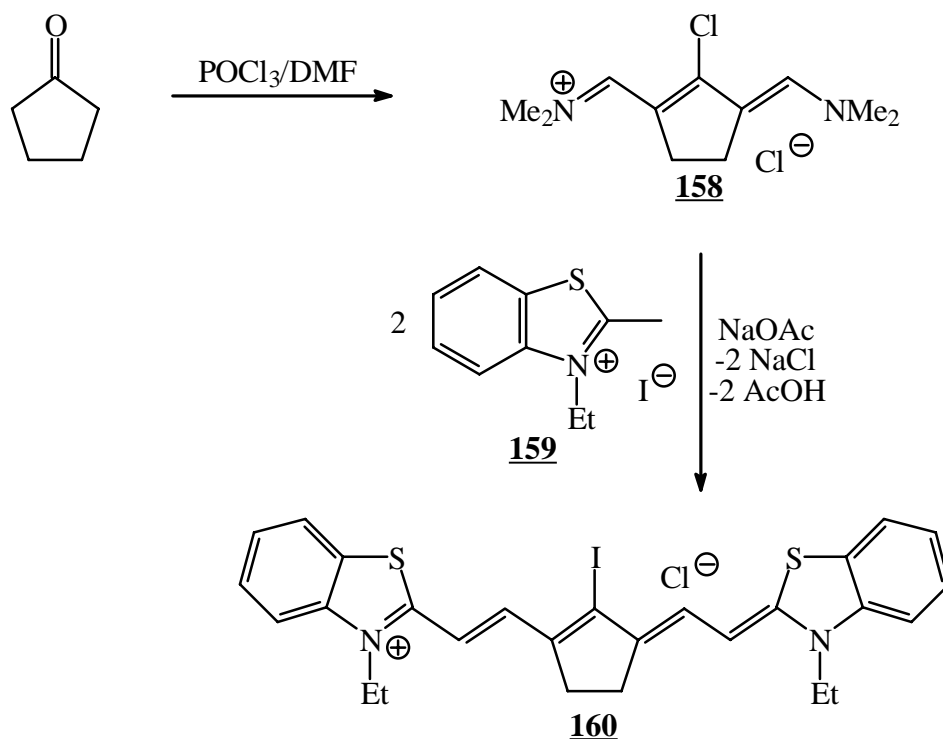


Abb. 72: Synthese des Cyaninfarbstoffes **160**

## II.10.2 Umsetzung der Cyaninsysteme **158** und **160** zu den entsprechenden Iodocarbenium-iodiden bzw. Iodocarbenium-triflaten

Die Überführung des Cyaninfarbstoffes **160** in das gewünschte Iodocarbenium-iodid-Derivat **161** erfolgt durch Umsetzung des Iodocarbenium-chlorids mit einem Äquivalent Trimethylsilyliodid bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Methylenchlorid. Das dabei freigesetzte Trimethylsilylchlorid kann  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in organischen Solventien stellt auch das Chloro-chlorid **158** in diesem Zusammenhang ein interessantes Ausgangssystem zur Synthese donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide dar. Die Umsetzung zu dem entsprechenden Iodocarbenium-iodid **162** läßt sich in analoger Weise bewerkstelligen. Allein auf der Basis der spektroskopischen und elementaranalytischen Daten der synthetisierten Iodocarbenium-iodide ist an dieser Stelle jedoch keine Aussage über die Stärke eines möglichen hypervalenten (I-I)-Kontaktes möglich. Dazu sind die experimentellen Daten

eines "ungestörten" Iodocarbeniumions erforderlich, d.h. die eines entsprechenden Iodocarbeniumions mit einem nicht koordinierenden Anion wie Hexafluorosphat, Tetraphenylborat oder Trifluormethansulfonat.

In Abbildung 73 ist die Synthese der Iodocarbenium-iodide bzw. Iodocarbenium-triflate zusammengefasst.

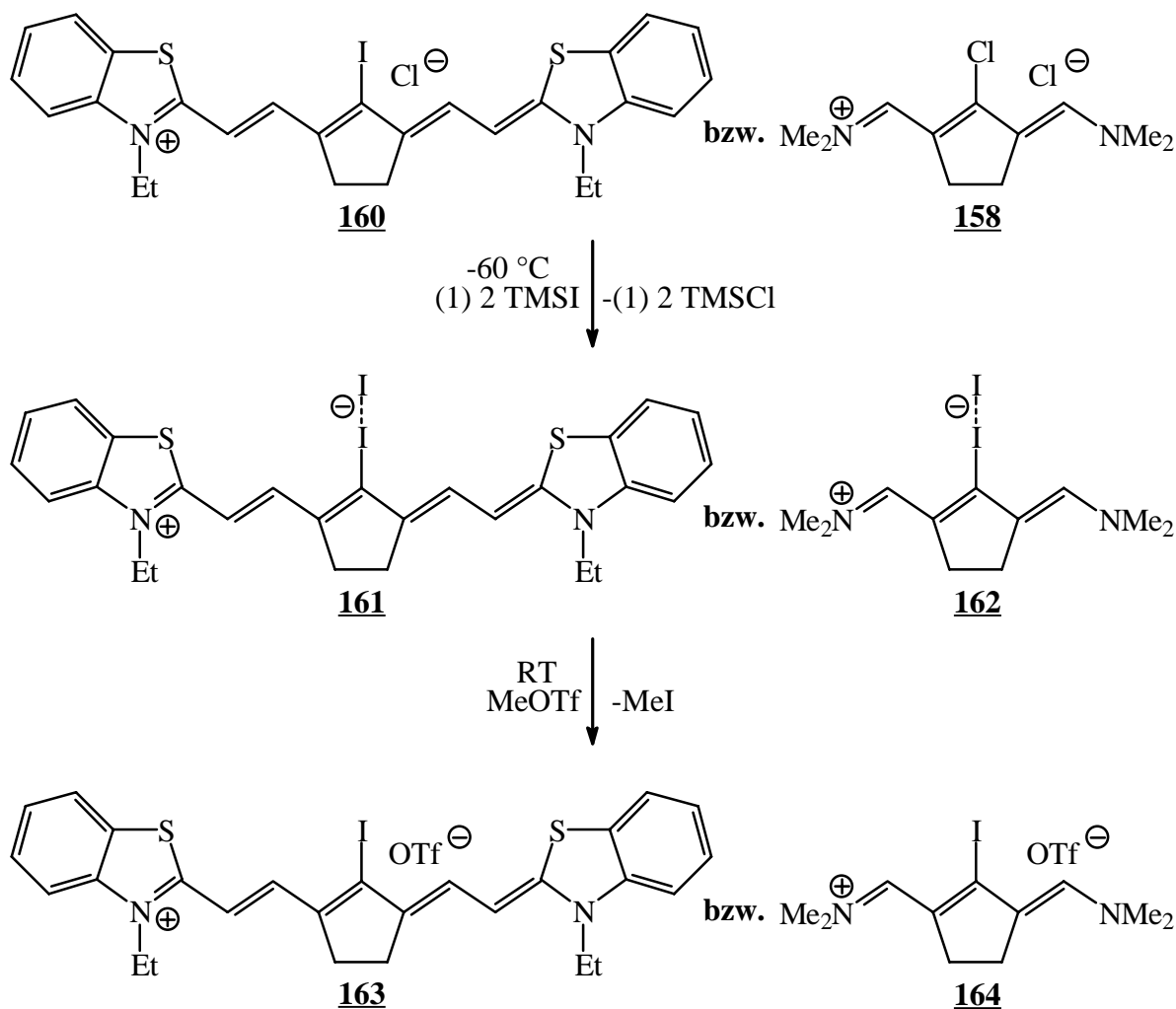


Abb. 73: Synthese der Iodocarbenium-iodide bzw. -triflate

Zur Darstellung der Iodocarbenium-triflate wurde zunächst versucht, den Anionenaustausch durch die Umsetzung der Iodocarbenium-iodide mit Silbertriflat zu realisieren. Die Reaktion sollte hierbei durch die Bildung des schwerlöslichen Silberiodids eine zusätzliche Triebkraft erfahren. In beiden Fällen wurden jedoch lediglich Produktgemische isoliert, deren Zusammensetzung nicht weiter aufgeklärt werden konnte.

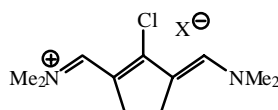
Versetzt man dagegen eine Suspension von **161** bzw. **162** in Methylenchlorid mit der stöchiometrischen Menge Methyltriflat, so läßt sich die Bildung der gewünschten Iodocarbenium-triflat-Salze **163** und **164** beobachten. Bei der Zugabe von Methyltriflat gehen die Iodocarbenium-iodide in Lösung, wobei **163** nach einiger Zeit als dunkelgrüner Niederschlag anfällt. Das Cyclopentenderivat **164** kann durch langsame Zugabe von Diethylether aus der Reaktionslösung gefällt werden.

### **II.10.3. Charakterisierung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide **161** und **162** bzw. der Iodocarbenium-triflate **163** und **164****

Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen konnte nur im Fall der Cyclopentenderivate **162** und **164** durchgeführt werden. In den erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheinen die Carbenium-Kohlenstoffatome des Iodocarbenium-iodids bzw. -triflats bei 160.01 bzw. 160.30 ppm. Demnach erfährt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des betreffenden Kohlenstoffatoms in beiden Verbindungen gegenüber **160** eine Hochfeldverschiebung um ca. 7 ppm. Zudem ist für das Iodocarbenium-triflat **164** das charakteristische Quartett der  $\text{CF}_3$ -Gruppe des Triflats bei 121.80 ppm zu sehen. Diese Befunde stehen mit den von *M. Reicher*<sup>[81]</sup> gemachten Beobachtungen bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der entsprechenden Salze auf Basis von N,N-Diorganyliodomethyleniminium-Systemen im Einklang. Die Lagen der übrigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zeigen gegenüber dem Chloro-chlorid **160** keine signifikanten Unterschiede. Gleiches gilt für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. In den Massenspektren der Iodocarbenium-iodide **161** und **162** bzw. der Iodocarbenium-triflate **163** und **164** lassen sich in Analogie zu den Eduktverbindungen **158** bzw. **160** die halogensubstituierten Radikalkationen der Cyaninsysteme bei  $m/z = 513$  und  $305$  beobachten. **161** und **163** werden dabei wiederum als bis-(N-H)-Verbindungen registriert. Für den Fall der Triflatsysteme wird das  $\text{CF}_3$ -Fragment des Gegenions bei  $m/z = 69$  detektiert. Im Vergleich zu den Eduktsystemen weisen die IR-Spektren der dargestellten Iodide bzw. Triflate nur geringe Abweichungen auf. Lediglich die Iodocarbenium-triflate geben sich durch die charakteristischen Banden des Triflats bei 1261, 1032 und  $638\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Zusammensetzung der isolierten Iodocarbenium-iodide **161** und **162** bzw. der -triflate **163** und **164** wurde durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Mit Ausnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung im Fall der Cyclopentenderivate **158**, **162** und **164** lassen sich aus den erhaltenen spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten keine Aussagen bezüglich eines möglichen hypervalenten (I-I)-Kontaktes treffen. Eine derartige Bindungsstruktur sollte jedoch auf die elektronischen Zustände der Chromophore Einfluß nehmen und sich daher bei einer UV-spektroskopischen Untersuchung bemerkbar machen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Cyclopentenderivate **158**, **162** und **164** UV-spektroskopisch vermessen werden. Die für die Fünfring-Systeme ermittelten  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbanden sind nachstehend zusammengefaßt (s. Tab. 24).

Tab. 24:  $\pi$ - $\pi^*$ -Absorptionsbanden der Cyclopentenderivate **158**, **162** und **164**



Verbindung	X <sup>-</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) [nm] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	$\epsilon$
<b>158</b>	Cl <sup>-</sup>	472	26900
<b>162</b>	I <sup>-</sup>	473	26430
<b>164</b>	OTf <sup>-</sup>	472	26300

Tabelle 24 läßt ersehen, daß die synthetisierten Cyclopentenderivate nahezu exakt bei der gleichen Wellenlänge absorbieren. Auch die ermittelten Extinktionskoeffizienten erweisen sich als invariant gegenüber dem jeweiligen Gegenion. Analoge Beobachtungen wurden bereits von *L. Dähne*<sup>[256]</sup> bei der UV-spektroskopischen Untersuchung von Polymethinsystemen mit diversen Gegenionen gemacht. Demnach wird die Lichtabsorption des Cyaninsystems in polaren organischen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante aufgrund vollständiger Dissoziation nicht vom Gegenion beeinflusst. In Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante (Benzol, Hexan, Petrolether etc.) dagegen hängt die Übergangsenergie vom Anion ab, und die Störung des Polymethinsystems läßt sich UV-spektroskopisch detektieren. Aufgrund der Unlöslichkeit der Cyclopentensysteme **158**, **162** und **164** in weniger polaren Solventien konnte keine weitere UV-spektroskopische Untersuchung des "Gegenion-Effektes" durchgeführt werden.

Symmetrische Cyaninsysteme zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß die formalen Einfach- und Doppelbindungen gleich lang sind, wohingegen die  $\pi$ -Elektronendichte an den Kohlenstoffatomen der Kette alterniert<sup>[257]</sup>. Eine semiempirische Optimierung des Iodocarbeniumiodids **162** nach PM3 zeigt jedoch eine unsymmetrische Cyaninstruktur<sup>[256]</sup>, die durch eine signifikante Bindungslängenalternanz gekennzeichnet ist (s. Abb. 74). Die "Bindungsfixierung"<sup>[256]</sup> der (C-C)- bzw. (C-N)-Bindungen wird hier offenbar durch das terminale Iodatomb hervorgerufen, das in einer Abwinkelung von ca. 30 ° von der idealen linearen Geometrie<sup>[8]</sup> auf einen der Dimethylaminosubstituenten gerichtet ist. Während dieser gemäß der semiempirischen Rechnung eine nahezu planare Geometrie aufweist (Iminiumsystem), besitzt der weitere Dimethylaminosubstituent eine pyramidale Struktur. Für das Iminiumstickstoffatom wird folgerichtig eine Partialladung von 0.410 gefunden, das Stickstoffatom der Aminofunktion weist dagegen eine Ladung von -0.251 auf. Die unsymmetrische Cyaninstruktur von **162** resultiert also letztendlich aus einer elektrostatischen Wechselwirkung des terminalen Iodatoms (Partialladung: -0.875) mit einer Iminiumgruppierung. Im Gegensatz zu den von *L. Dähne*<sup>[256]</sup> untersuchten Cyaninfarbstoffen, die aufgrund intermolekularer elektrostatischer Wechselwirkungen eine unsymmetrische Struktur besitzen, handelt es sich hier um **intramolekulare elektrostatische Wechselwirkungen**, die sich für die Störung des Cyaninsystems verantwortlich zeigen.

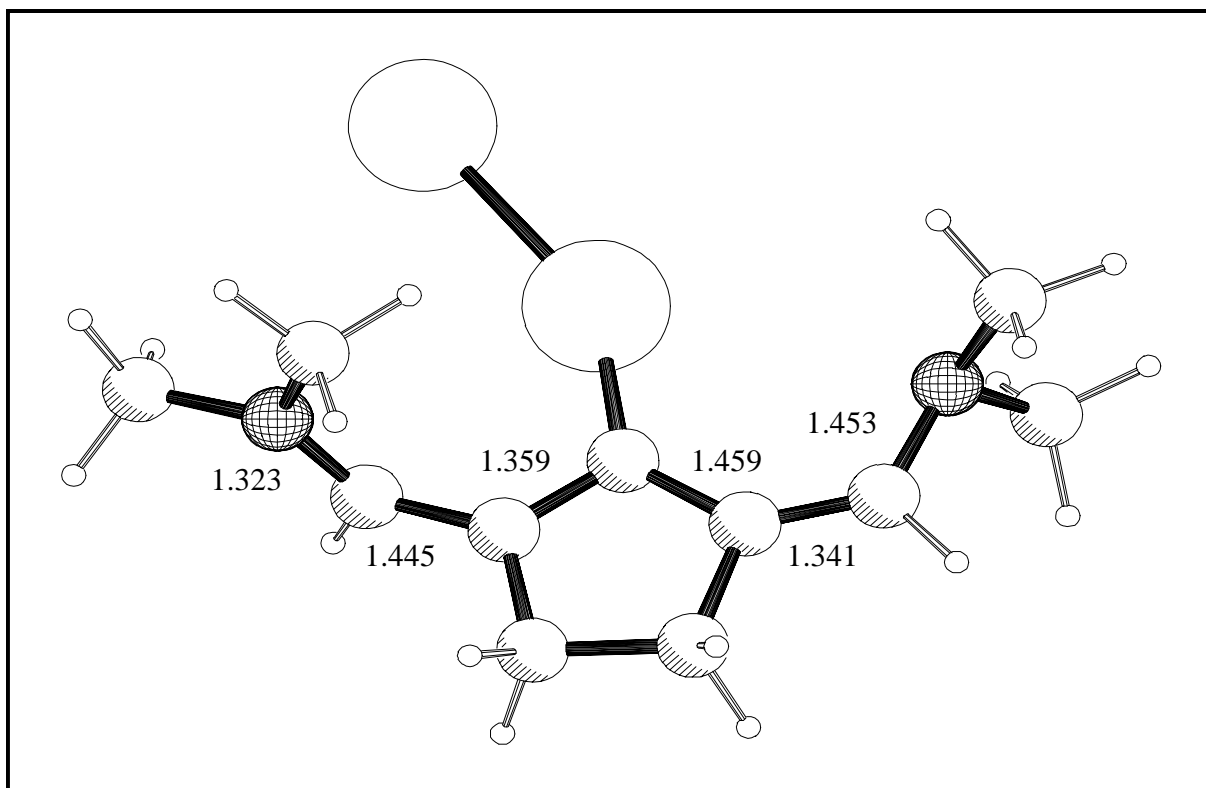


Abb. 74: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **162**, Bindungslängen in Å

Eine Umsetzung der Iodocarbenium-Iodide **161** und **162** mit "freien" Iodidionen wie im Fall der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide (s. Kap. II.6) führte nicht zur Freisetzung der gewünschten **bis-donorsubstituierten Carbene** bzw. zur Isolierung der **Dimeren**. Die eingesetzten Verbindungen wurden quantitativ zurückerhalten. Auch eine Insertion von elementarem Palladium in die (C-I)-Bindung unter Bildung der entsprechenden **Palladiumdiiod-Carben-Komplexe** (Fischer-Typ<sup>[155]</sup>, s. Kap. II.7.) konnte nicht erzielt werden. Die spektroskopischen Daten der isolierten Feststoffe signalisierten stets Substanzgemische aus nicht umgesetztem Iodocarbenium-iodid, Palladium und mehreren Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukten, welche nicht weiter aufgeklärt werden konnten. Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der gewünschten Reaktionen wird nachfolgend in Kapitel II.11.3. diskutiert.

## II.11. Synthese onio- bzw. diiodsubstituierter Bis-(N,N-dimethylanilino)carbeniumsysteme als neuartige Diphenylmethanfarbstoffe

Das aus Phosgen und N,N-Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid leicht zugängliche 4,4'-Bis-(dimethylamino)benzophenon (Michlers Keton) **165** findet seit langem Anwendung bei der Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen<sup>[159-161]</sup> wie beispielsweise Kristallviolett **167**.

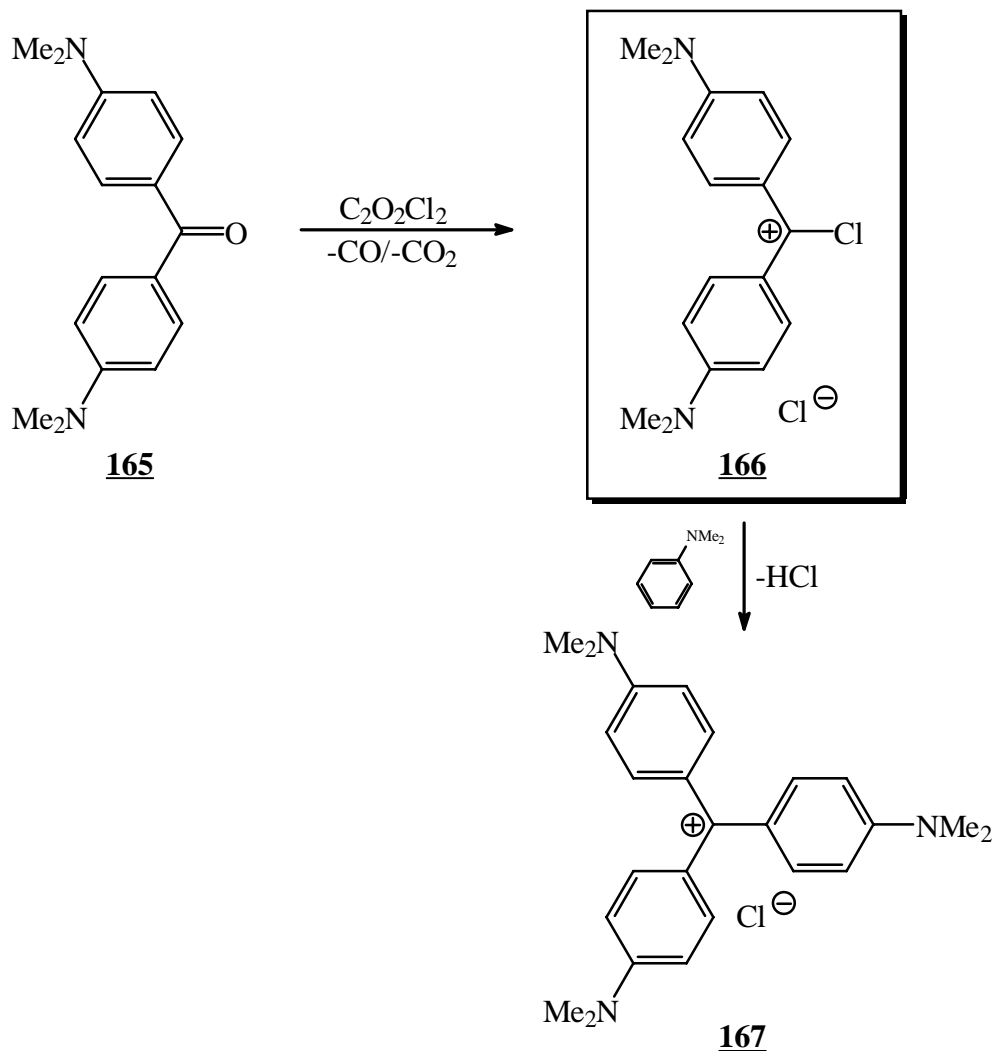


Abb. 75: Synthese von Kristallviolett **167** ausgehend von Michlers Keton **165**

Die reaktive Spezies bei derartigen Kondensationsreaktionen ist das erstmals von *H. Staudinger*<sup>[258]</sup> beschriebene Chlorocarbenium-chlorid **166**, welches als gutes Elektrophil mit Dimethylanilin spontan unter Freisetzung von Chlorwasserstoffsäure zu **167** abreagiert. Daneben

läßt sich **166** auch durch Umsetzung von Michlers Keton mit anderen Chlorierungsmitteln wie Phosphorylchlorid<sup>[259-261]</sup> oder Phosgen<sup>[262]</sup> erhalten. In der Regel wird das extrem hygroskopische tiefblaue Chlorocarbenium-chlorid nicht isoliert und in situ weiterverarbeitet. So gelang es A. Beck<sup>[263]</sup>, durch Umsetzung von **166** mit substituierten Indanderivaten in Gegenwart der Hünig-Base eine Reihe tief-gefärbter push-pull substituierter Ethylenderivate zu synthetisieren.

### II.11.1. Synthese oniosubstituierter Diphenylmethanfarbstoffe

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte das in situ dargestellte Chlorocarbenium-chlorid **166** in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat mit geeigneten Nucleophilen in Methylenchlorid zu den entsprechenden oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffen **168** umgesetzt werden (s. Abb.76 bzw. Tab. 25).

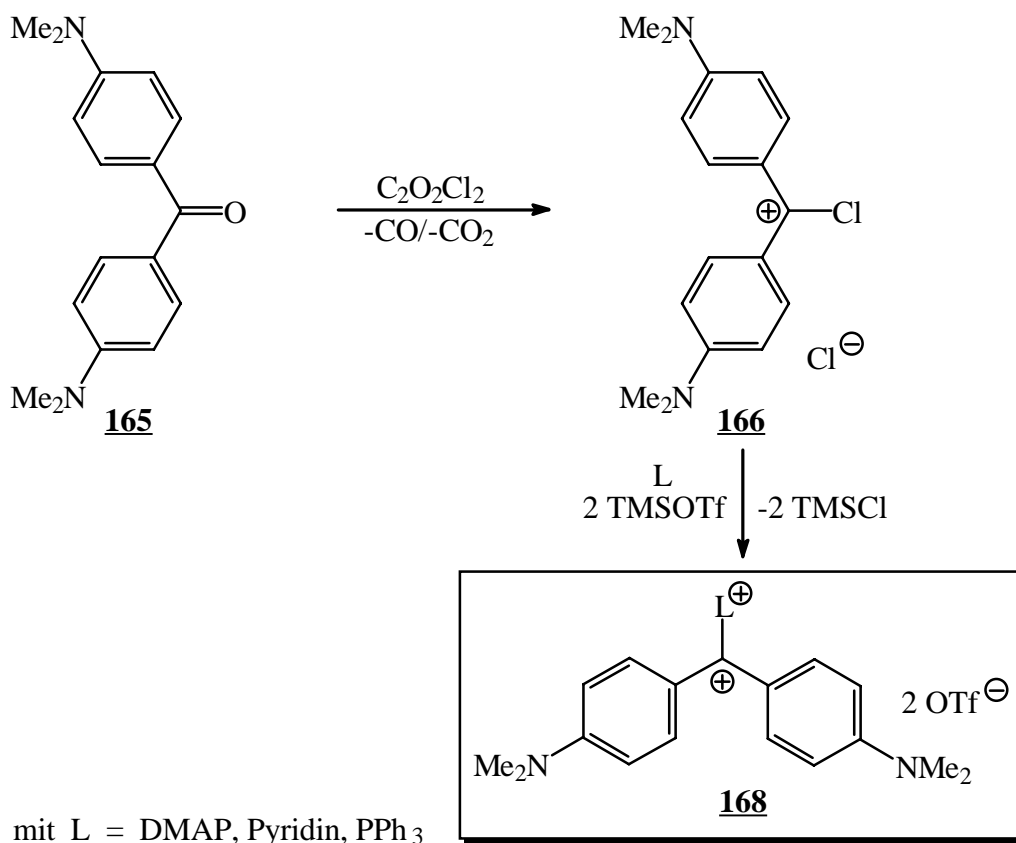
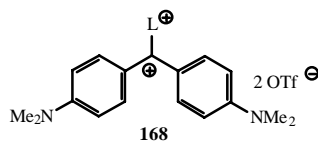


Abb. 76: Synthese der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168**

In allen Fällen läßt sich nach Zugabe des Nucleophils nach einiger Zeit ein Farbumschlag der Reaktionslösung von tiefblau nach tiefgrün beobachten. Diese wird bei der Synthese von

**168** 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin am Ölpumpenvakuum eingeengt und langsam mit Diethylether versetzt. Dabei kommt es zunächst zur Bildung eines goldfarbenen Öls, das allmählich in einen mikrokristallinen, tiefgrünen Niederschlag übergeht (im Fall des Triphenylphosphonioliganden wurde ein tiefviolettes, mikrokristallines Pulver isoliert). Das bei der Reaktion freigesetzte Trimethylsilylchlorid läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektieren. Bei dem (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten System **168a** handelt es sich formal um das entsprechende "Azonia-Kristallviolett".

Tab. 25: Synthetisierte oniosubstituierte Diphenylmethanfarbstoffe **168a-c**



Verbindung	Ligand L	Ausbeute [%]
<b>168a</b>	DMAP	99.2
<b>168b</b>	Pyridin	94.7
<b>168c</b>	$\text{PPh}_3$	90.5

Eine Synthese des 4,4'-bipyridiniosubstituierten Derivates war bei analoger Reaktionsführung nicht möglich. Es konnten lediglich Michlers Keton und protonierter Ligand isoliert werden. Versetzt man dagegen Michlers Keton mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid, wobei es zur intermediären Bildung des zu **166** strukturanalogen tiefblau-gefärbten Triflatocarbeniumtriflats **169** kommt, so läßt sich der gewünschte 4,4'-bipyridiniosubstituierte Diphenylmethanfarbstoff **168d** gewinnen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bereits für **168a-c** beschrieben. Offenbar beinhaltet **169** gegenüber dem Chlorocarbenium-chlorid **166** eine weitere Steigerung der Elektrophilie, so daß eine Reaktion mit dem relativ schwachen Nukleophil 4,4'-Bipyridin ermöglicht wird. Die bereits untersuchten Liganden (DMAP, Pyridin,  $\text{PPh}_3$ ) lassen sich in gleicher Weise über **169** in die entsprechenden oniosubstituierten Farbstoffsysteme **168a-c** überführen. Die Umsetzung erfolgt analog zu der des 4,4'-Bipyridins. In der nachstehenden Abbildung ist die Synthese am Beispiel von **168d** zusammengefaßt.

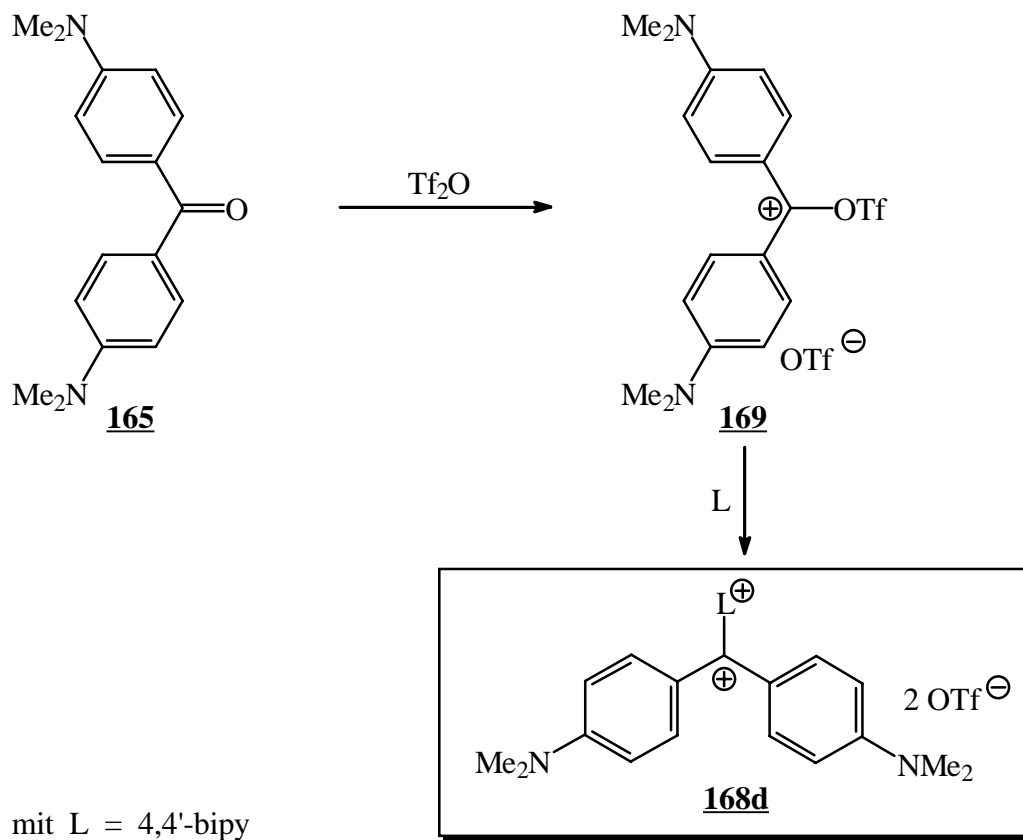


Abb. 77: Synthese des 4,4'-bipyridiniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffes **168d**

Darüber hinaus konnte durch Umsetzung von 4,4'-Bipyridin mit zwei Äquivalenten **169** der interessante 4,4'-bipyridinioverbrückte Diphenylmethanfarbstoff **170** gewonnen werden. Dieser stellt zugleich ein neuartiges Paraquat-Derivat dar, welches elektrochrome Eigenschaften<sup>[264]</sup> ("optischer Schalter") besitzen sollte.

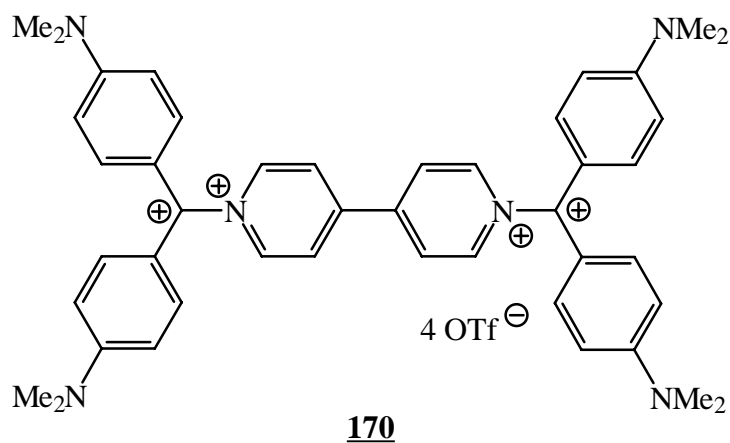


Abb. 78: 4,4'-Bipyridinioverbrückter Bis-(diphenylmethan)-Farbstoff **170**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch eine Darstellung der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe ausgehend von Auramin O<sup>[265]</sup> **171** versucht (s. Abb. 79). Eine Diazotierung mit Nitrosyltriflat<sup>[127,128]</sup> in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat und dem Nukleophil sollte zunächst das entsprechende Diazonium-System **172** liefern, das zu den gewünschten Verbindungen **168a-d** abreagiert. Aufgrund des bei der Reaktion freigesetzten Wassers wurde der Silylester im Überschuß zugefügt. Bereits nach wenigen Tropfen Trimethylsilyltriflat geht die gelbe Suspension von Auramin O in eine rote Lösung über. Bei der anschließenden Zugabe von Isoamylnitrit färbt sich die Reaktionslösung unter einer heftigen Gasentwicklung tiefgrün und nach ca. einer Stunde schließlich gelb unter Bildung eines orangen Niederschlages. Dieser konnte isoliert und spektroskopisch untersucht werden. Neben unumgesetztem Auramin O lassen sich hier auch Michlers Keton und weitere Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukte finden, welche anhand der experimentellen Daten nicht identifiziert werden konnten. Die eingesetzten Nukleophile (DMAP, Pyridin) wurden in protonierter bzw. silylierter Form zurückerhalten. Möglicherweise ist die Bildung von Michlers Keton **165** ein Hinweis darauf, daß die postulierte Diazonium-Verbindung **172** bei der Reaktion zumindest zu einem geringen Anteil durchlaufen wird.

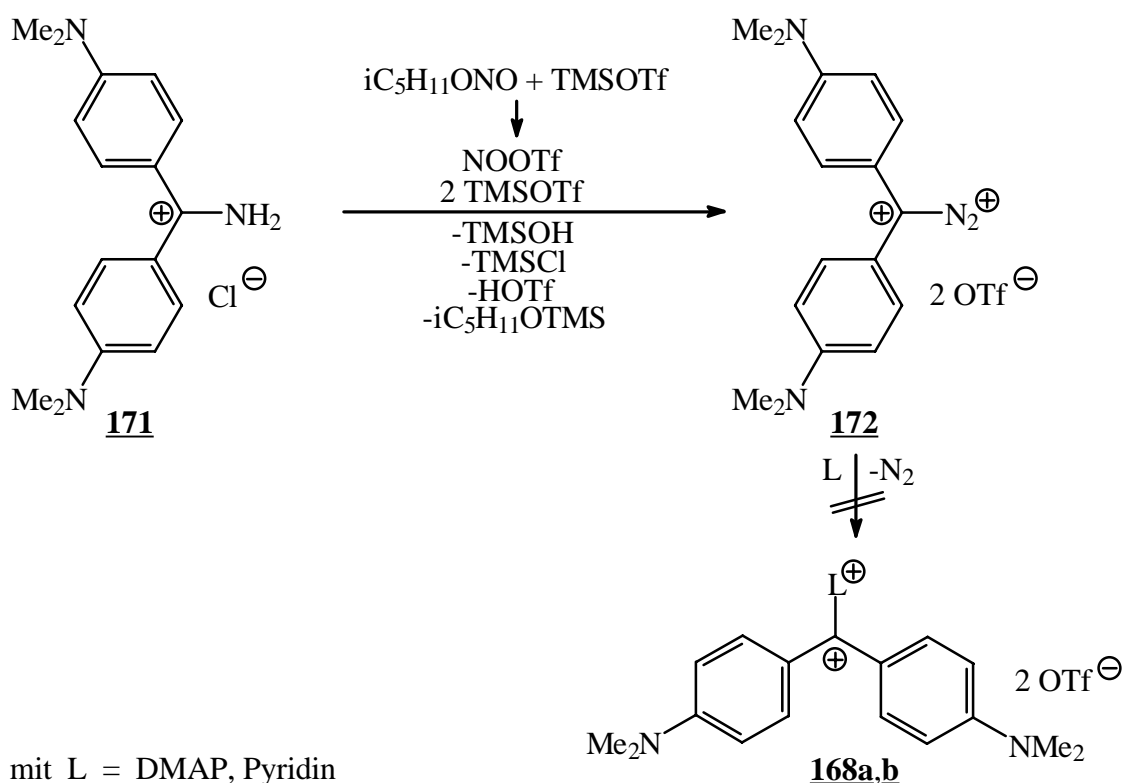


Abb. 79: Versuchte Synthese von **168a** bzw. **168b** über Auramin O

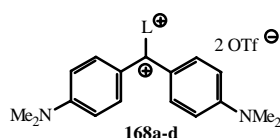
## II.11.2. Charakterisierung der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe

Die Charakterisierung der isolierten Farbstoffsysteme **168a-d** erfolgt anhand der analytischen und spektroskopischen Daten, wobei der UV-spektroskopischen Untersuchung hier eine besondere Bedeutung zukommt. In den erhaltenen IR-Spektren lassen sich jeweils die charakteristischen Absorptionsbanden des Triflats und die der Liganden beobachten. Es finden sich keinerlei Hinweise auf Absorptionsbanden im Carbonylbereich. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt für alle Systeme einen analogen Zerfallsmechanismus. Demnach spalten die Radikalkationen der Salze **168a-d** zunächst den jeweiligen Onioliganden ab, wobei das verbleibende Molekülfragment als Michlers Keton bei  $m/z = 268$  detektiert wird. Sodann erfolgt der sukzessive Abbau des Ketons bzw. der Liganden. Ferner läßt sich in allen Massenspektren das charakteristische  $CF_3$ -Fragment des Gegenions erkennen. Aufgrund der geringen Löslichkeit und der enormen Farbtintensität der synthetisierten Verbindungen konnten keine NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden. Die Zusammensetzung der onio-substituierten Diphenylmethanfarbstoffe wurde durch korrekte Elementaranalysen bestätigt. Das 4,4'-bipyridinioverbrückte Diphenylmethanderivat **170** unterscheidet sich von der monosubstituierten Verbindung **168d** lediglich in den elementaranalytischen und UV-spektroskopischen Daten.

Die synthetisierten oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168a-d** geben sich durch ihre tiefgrüne Farbe in Lösung (Methylenchlorid) zu erkennen. Allgemein werden Verbindungen, die in Lösung eine grüne Farbe besitzen, durch zwei Absorptionsbanden im Bereich von 400 bis 450 nm (y-Bande) und von 580 bis 700 nm (x-Bande) charakterisiert<sup>[266]</sup>. Diese lassen sich auch für die Diphenylmethanfarbstoffsysteme **168a-d** finden (s. Tab. 26). Im Gegensatz zu den Triphenylmethanfarbstoffen erfolgt hier jedoch eine Aufspaltung der längerwelligen Absorptionsbande. Während für die pyridiniosubstituierten Derivate **168a**, **168b** und **168d** die Absorptionsbanden eine Schulter bei niedrigerer Wellenlänge aufweisen, ist im Fall des triphenylphosphoniosubstituierten Systems **168c** eine echte Bande bei höherer Wellenlänge zu erkennen. Nach *R. Grinter* und *S.F. Mason*<sup>[267]</sup> bzw. *J. Griffiths* und *K. Pender*<sup>[268]</sup> resultieren die Absorptionsbanden der Triphenyl- bzw. Diphenylmethanfarbstoffe aus  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (x-Bande = Hauptabsorptionsbande) bzw.  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen (y-Bande). Da Malachitgrün und Michlers Hydrol als Triphenyl- bzw. Diphenylmethanfarbstoffe bezüglich der x-Bande ein

nahezu identisches, nur um wenige nm verschobenes UV-Spektrum besitzen<sup>[269]</sup>, rühren die charakteristischen Absorptionsbanden im wesentlichen von dem gemeinsamen Diphenylcarbenium-Zentrum her. Die Aufspaltung der längerwelligen Absorptionsbande im Fall der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168a-d** könnte demnach auf Übergängen zwischen neu kombinierten Gruppenorbitalen beruhen, die aus Ligandorbitalen und Orbitalen des Diphenylmethanfragments hervorgegangen sind.

Tab. 25: UV-spektroskopische Daten einiger Tri- und Diphenylmethanfarbstoffe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (die molaren Extinktionskoeffizienten für **168a-d** liegen in den zu erwartenden Bereichen<sup>[267]</sup> und sind dem exp. Teil zu entnehmen)



Verbindung	Ligand L	$\lambda_{\max}$ (n $\rightarrow$ $\pi^*$ ) [nm] (x-Bande)	$\lambda$ ( $\pi\rightarrow\pi^*$ ) [nm] (y-Bande)	LUMO-Energie [eV] <sup>*)</sup>
Kristallviolett <b>167</b> <sup>[270]</sup>	-	590	-	-5.442
Michlers Hydrol <sup>[270]</sup>	-	608	-	-6.078
Malachitgrün <sup>[270]</sup>	-	621	428	-6.124
<b>168a</b>	DMAP	638, 580	448	-8.204
<b>168b</b>	Pyridin	671, 625	434	-8.704
<b>168d</b>	4,4'-Bipyridin	676, 631	431	-8.811
<b>168c</b>	PPh <sub>3</sub>	763, 623	413	-9.755

\*) nach PM3 berechnet

Tabelle 26 läßt erkennen, daß die relativen Lagen der längstwelligen Absorptionsmaxima (x-Bande) für Kristallviolett **167** und Michlers Hydrol einen hypsochromen Shift gegenüber Malachitgrün aufweisen. Im Vergleich zu diesem Triphenylmethanfarbstoff ist in **167** bzw. Michlers Hydrol der Phenylsubstituent durch eine Donorfunktion ersetzt, was eine energetische Anhebung des  $\pi^*$ -Orbitals (LUMO) zur Konsequenz hat. Folglich ist der n $\rightarrow$  $\pi^*$ -Übergang innerhalb dieser Systeme nur bei energiereicherem und damit kürzerwelligem Licht möglich.

Die oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168a-d** dagegen besitzen gegenüber Malachitgrün akzeptorsubstituierte Diphenylmethansysteme. Eine zusätzliche positive Ladung führt zu einer energetischen Absenkung des  $\pi^*$ -Orbitals und eine Anregung ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) kann bereits bei Licht größerer Wellenlänge erfolgen. Die Absorptionsbanden sind somit bathochrom verschoben. Innerhalb der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168a-d** nimmt die bathochrome Verschiebung der x-Bande (Hauptabsorptionsbande) beim Übergang von substituiertem Pyridin über Pyridin bzw. 4,4'-Bipyridin zu Triphenylphosphin entsprechend dem Akzeptorvermögen der Onioliganden zu. Die semiempirisch ermittelten LUMO-Energien lassen sich mit der relativen Lage der Absorptionsbande (x-Bande) korrelieren (s.o.). Ferner erfahren natürlich auch die  $\pi$ -Orbitale (HOMO) in **168a-d** aufgrund der Akzeptorsubstitution eine energetische Absenkung. Im allgemeinen ist diese für besetzte Orbitale stärker ausgeprägt als für nicht besetzte<sup>[271]</sup>. Die aus dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang resultierende Absorptionsbande (y-Bande) sollte daher mit zunehmendem Akzeptorvermögen des Onioliganden hypsochrom verschoben sein (s.o.).

In Analogie zu den oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffsystemen **168a-d** weist auch das 4,4'-bipyridinioverbrückte Derivat **170** eine Aufspaltung der längerwelligen Absorptionsbande auf. Die Absorptionsmaxima finden sich hier bei 692 bzw. 630 nm (x-Bande) und 447 nm (y-Bande). Im Vergleich zu dem monosubstituierten System **168d** führen hier die zusätzlichen positiven Ladungen zu einer weiteren energetischen Absenkung des LUMOs und infolge des geringeren Abstandes der Grenzorbitale zu einer Anregung ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) bei Licht größerer Wellenlänge.

Für das (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte Diphenylfarbstoffsystem **168a** wurde eine semiempirische Optimierung nach PM3 durchgeführt (s. Abb. 80). Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Substituenten (Phenylringe, (4-Dimethylamino)pyridin) demnach im Gegensatz zum Tritylkation keine ideale propellerartige Anordnung einnehmen, wie es bereits auch für das hochsymmetrische Kristallviolett **167** anhand von Polarisationsmessungen und Molekülorbital-Berechnungen gefunden<sup>[272]</sup> wurde. Während zwei Substituenten (hier (4-Dimethylamino)pyridin und einer der Aminophenylringe) nahezu in einer Ebene liegen, wird der andere Aminophenylring aus der Molekülebene herausgedreht (hier um ca. 62 °). Für den Bindungsabstand der beiden Oniozentren werden 1.464 Å ermittelt. Infolge der Abstoßung der benachbarten positiven Ladungen resultiert gegenüber einem entsprechenden ladungsneutralen

(4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Kohlenstoffatom (vgl. Abb. 27 etc.) eine Aufweitung des (C-N)-Bindungsabstandes um ca. 0.400 Å.

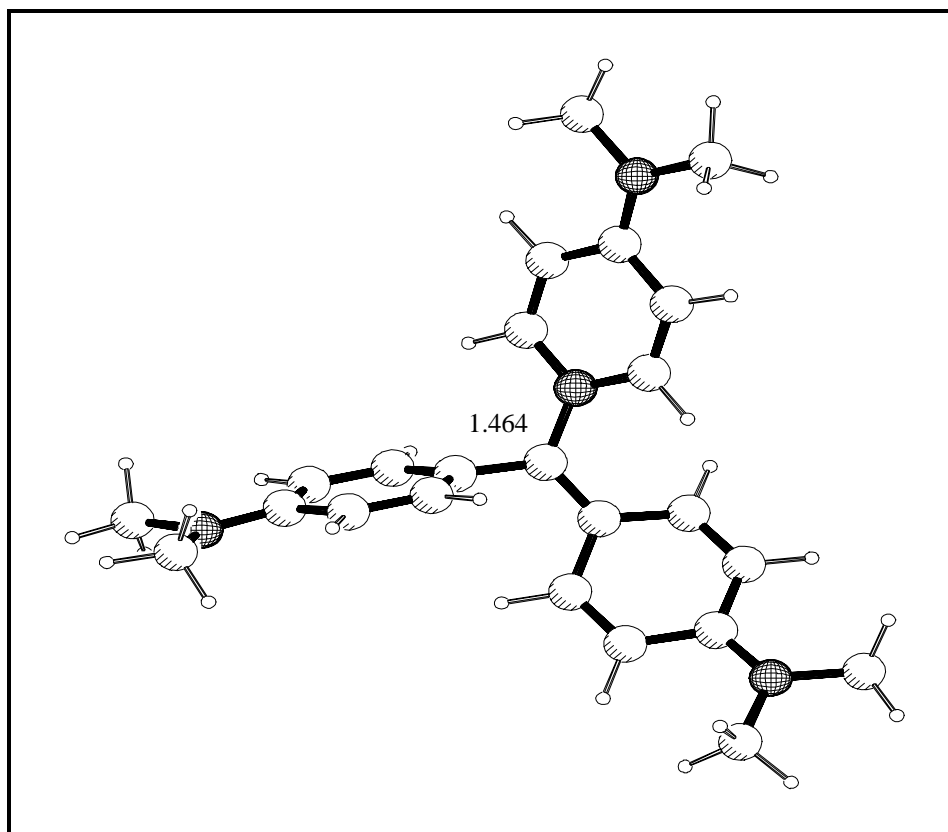


Abb. 80: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **168a**, Bindungslänge in Å

### II.11.3. Synthese von Bis-(N,N-dimethylanilino)iodocarbenium-iodid

Die Synthese der oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe **168a-c** wird durch die Reaktion von Michlers Keton mit Oxalylchlorid zu dem extrem hygroskopischen Chlorocarbeniumchlorid **166** eingeleitet. Versetzt man **166** bei -60 °C in Methylenchlorid mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid, so läßt sich das entsprechende Iodocarbenium-iodid **173** isolieren (s. Abb. 81). Das bei der Reaktion freigesetzte Trimethylsilylchlorid gibt sich im <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektrum zu erkennen. Wie bereits im Fall der oniosubstituierten Systeme beobachtet, schlägt die Farbe der Reaktionslösung nach einiger Zeit von tiefblau (Chlorocarbeniumchlorid) nach tiefgrün (Iodocarbenium-iodid) um. Eine direkte Umsetzung von Michlers Keton mit Trimethylsilyliodid führt dagegen nicht zur Bildung des gewünschten Iodocarbenium-iodids. Das <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektrum gibt keinerlei Hinweise auf die Freisetzung von Hexa-

methyldisiloxan. Die spektroskopischen und analytischen Daten weisen in diesem Fall neben mehreren Reaktions- und/oder Zersetzungsprodukten auch auf nicht umgesetztes Michlers Keton hin.

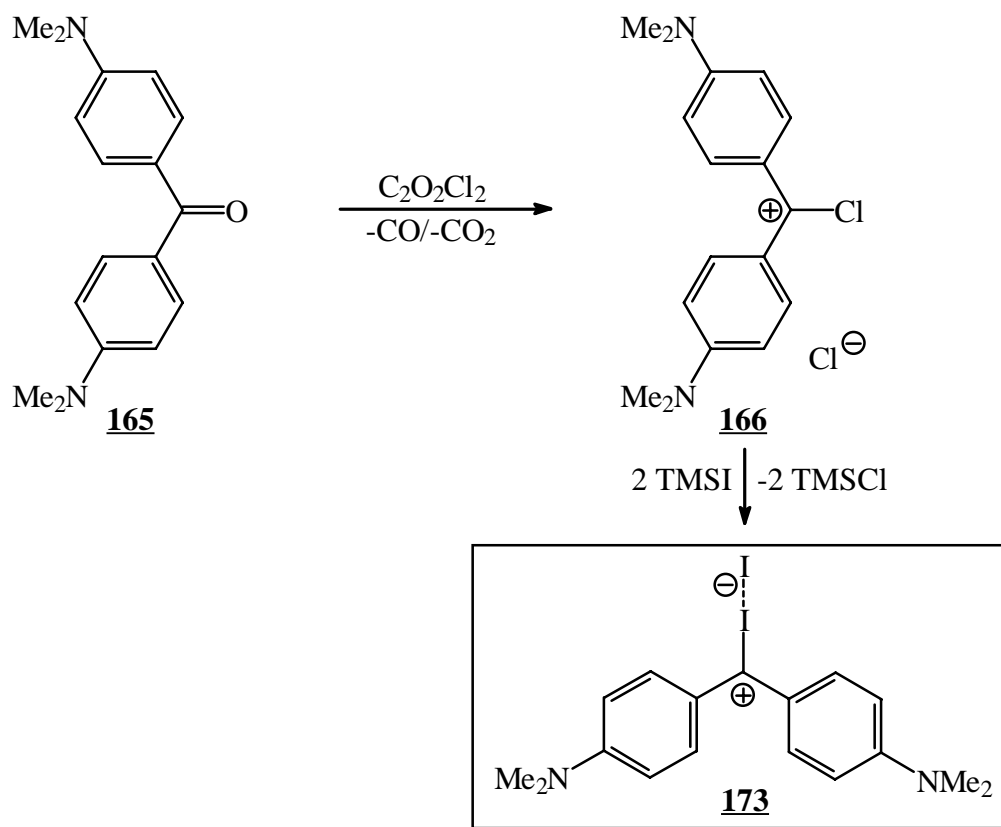


Abb. 81: Synthese des Iodocarbenium-iodids **173**

Für die isolierte Verbindung **173** wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten. Die massenspektrometrische Untersuchung des bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodids zeigt charakteristische Molekülfragmente. So läßt sich neben Iod und dem Abbau der N,N-Dimethylaminophenylsubstituenten auch das entsprechende Carben bei  $m/z = 252$  bzw. das Dimere bei  $m/z = 504$  beobachten. Demnach wird der Zerfall von **173** offenbar durch eine primäre Abspaltung von Iod eingeleitet. Der massenspektrometrische Abbau von Michlers Keton verläuft dagegen über eine sukzessive Abspaltung der N,N-Dimethylaminophenylsubstituenten und gibt keine Hinweise auf eine mögliche Carbenspezies bzw. dessen Dimer. Das für **173** erhaltene IR-Spektrum unterscheidet sich von dem des Eduktketons neben dem Bereich der Carbonylabsorption nur im Fingerprint-Bereich. Im Carbonylbereich wird keine Absorptionsbande beobachtet. Wie bei den oniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffen handelt es sich bei dem

Iodocarbenium-iodid um eine in Lösung (Methylenchlorid) tiefgrüne Verbindung. Die charakteristischen Absorptionsbanden finden sich bei 600 (x-Bande) bzw. 450 nm (y-Bande). Im Gegensatz zu den oniosubstituierten Systemen erfolgt für **173** jedoch keine Aufspaltung der längerwelligen Hauptabsorptionsbande, was als indirekter Beweis der in Kapitel II.11.2. postulierten Elektronenübergänge innerhalb der neu geschaffenen Gruppenorbitale (als Kombination geeigneter Ligandorbitale mit Orbitalen des Diphenylmethanfragments) verstanden werden kann. Eine NMR-spektroskopische Charakterisierung konnte aufgrund der geringen Löslichkeit, verbunden mit einer enormen Farbintensität, nicht durchgeführt werden.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Iodocarbenium-iodid **173** handelt es sich um das entsprechende phenyloge System des von *M. Rechinger*<sup>[8]</sup> synthetisierten Bis-(dimethylamino)iodoformamidinium-iodids **174**.

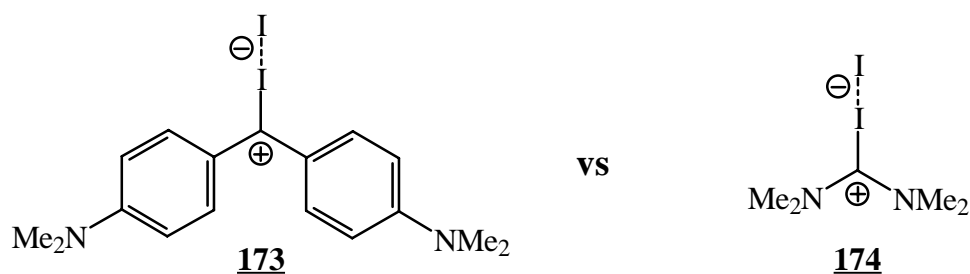


Abb. 82: Struktureller Vergleich von **173** mit **174**

Eine semiempirische Optimierung von **173** (PM3) läßt erkennen, daß die N,N-Dimethylaminophenylsubstituenten konrotatorisch um ca. 30 ° aus der Ebene herausgedreht sind. Diese Verdrillung wird auch für **174** beobachtet. Die positive Ladung des Iodocarbenium-iodids **173** ist im wesentlichen auf den Stickstoffatomen der Dimethylaminogruppierungen konzentriert. Für die hypervalente (C-I-I)-Bindungssequenz wird mit 179 ° ein nahezu linearer Bindungswinkel ermittelt. **174** besitzt gemäß der Röntgenstrukturanalyse und der semiempirischen Optimierung dagegen einen (C-I-I)-Bindungswinkel von ca. 170 °<sup>[8]</sup>. Ein möglicher Grund für diese Abwinkelung gegenüber dem phenylogen System könnte auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem terminalen Iodatome und einem der Dimethylaminosubstituenten zurückzuführen sein. Im Fall von **173** spielen derartige Wechselwirkungen aufgrund der sterischen Gegebenheiten keine Rolle. Die LUMO-Energie für das Iodocarbenium-iodid wird zu -2.700 eV ermittelt. Gegenüber den akzeptorsubstituierten Diphenylmethanfarbstoffen **168a-d**

erfährt das  $\pi^*$ -Orbital (LUMO) daher eine energetische Anhebung und die entsprechende Absorptionsbande ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, x-Bande) eine hypsochrome Verschiebung (s.o.). Im Vergleich zu **168a-d** führt in **173** die Iodo-iodid-Sequenz auch zu einer energetischen Anhebung der  $\pi$ -Orbitale (HOMO), was letztendlich eine bathochrome Verschiebung der y-Absorptionsbande ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang) zur Folge hat (s.o.).

Eine Synthese des Iodocarbenium-iodids **173** wurde vor allem unter dem Gesichtspunkt angestrebt, daraus das entsprechende **bis-donorsubstituierte Carben** freizusetzen bzw. dessen **Dimer** zu gewinnen (s. Kap. II.6). Ferner sollte **173** als Vorläufersystem zur Darstellung von **Metalldiiod-Carben-Komplexen** geeignet sein (s. Kap. II.7). Die Umsetzung des bis-donor-substituierten Iodocarbenium-iodids mit "freien"-Iodidionen (TDAI) ermöglichte jedoch nicht die Freisetzung der entsprechenden Carbenspezies bzw. die Synthese des Dimeren. Es konnte lediglich Michlers Keton isoliert werden. Auch die Reaktion mit elementarem Palladium blieb ohne Erfolg. Anstelle des Palladiumdiiod-Carben-Komplexes, der sich nach erfolgter Insertion des Metalls in die (C-I)-Bindung bilden sollte, wurde ein Produktgemisch aus Michlers Keton und Palladium erhalten. Das Ausbleiben der gewünschten Reaktionen ist offenbar in der verminderten thermodynamischen Stabilität der aus **173** hervorgehenden bis-donorsubstituierten Carbenspezies gegenüber entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Systemen begründet (s. Kap. I.2.). Auch im Falle eines radikalischen Mechanismus der  $\alpha$ -Iod-Eliminierung (s. Kap. II.6.) wäre die aus **173** resultierende Radikalspezies gegenüber captodativ-substituierten Systemen<sup>[109]</sup> weitaus weniger stabil.

## II.12. Geminal bis-onio- bzw. diiodsubstituierte Imidazolidindion- und Oxazolidindionsysteme als Vorläufer neuartiger Carbenspezies

Die Umsetzung von Michlers Keton mit Chlorierungsreagentien ermöglichte die Synthese eines bis-donorsubstituierten Chlorocarbenium-chlorids. Dieses konnte durch Reaktion mit geeigneten Nucleophilen in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat in neuartige oniosubstituierte Diphenylmethanfarbstoffderivate überführt werden. Eine Umsetzung mit zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid lieferte das entsprechende bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-Iodid (s. Kap. II.11.). Im folgenden wird der Frage nachgegangen, inwieweit analoge Derivatisierungen auf der Basis **geminal** dichlorsubstituierter Verbindungen durchgeführt werden können. Die entsprechenden bis-onio- bzw. diiodsubstituierten Systeme sollen auch hier vor allem unter dem Gesichtspunkt synthetisiert werden, über eine sich anschließende  $\alpha$ -Eliminierung diverse neuartige Carbentypen zugänglich zu machen.

### II.12.1. Synthese und Charakterisierung geminal bis-oniosubstituierter Imidazolidindion- und Oxazolidindionsysteme

Geminal dichlorsubstituierte Derivate des Imidazolidindions<sup>[273-279]</sup> **175** bzw. Oxazolidindions<sup>[279,280]</sup> **178** lassen sich leicht aus Oxalylchlorid und N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid bzw. Cyclohexylisocyanat darstellen (s. Abb. 83). Werden diese in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat mit geeigneten Nucleophilen umgesetzt, so können die extrem hygroskopischen bis-oniosubstituierten Imidazolidindion- **176** bzw. Oxazolidindionderivate **179** gewonnen werden. Das bei der Reaktion freigesetzte Trimethylsilylchlorid läßt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen. Während die bis-oniosubstituierten Systeme auf der Basis von Imidazolidindion direkt in Form weißer Niederschläge anfallen, müssen diese bei den Oxazolidindionderivaten nach dem Einengen der Reaktionslösung am Ölpumpenvakuum durch langsame Zugabe von Diethylether gefällt werden. Im Fall des (4-Dimethylamino)pyridins können die bis-oniosubstituierten Heterocyclen auch als Chloridsalze isoliert werden. Die analogen Umsetzungen der geminalen Dichloride mit Triphenylphosphin lieferten trotz einer quantitativen Trimethylsilylchlorid-Entwicklung in beiden Fällen Produktgemische, deren Zusammensetzung nicht

weiter aufgeklärt werden konnte. Die folgende Abbildung zeigt die zu den geminal bis-onio-substituierten Systemen **176** bzw. **179** führenden Reaktionssequenzen.

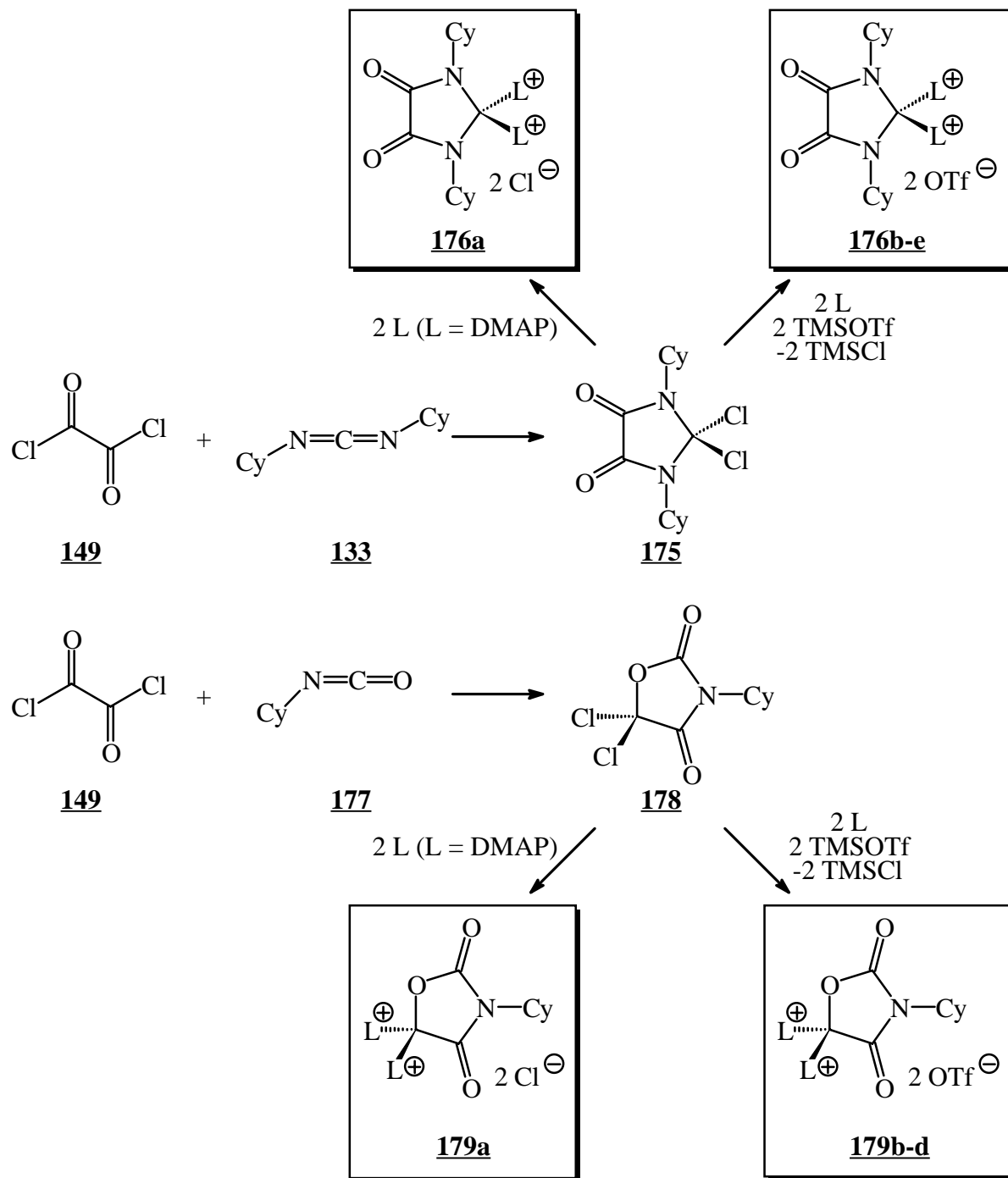


Abb. 83: Synthese der bis-oniosubstituierten Imidazolidindion und Oxazolidindionsysteme

In der nachstehenden Tabelle sind die synthetisierten Imidazolidindion bzw. Oxazolidindionderivate sowie charakteristische Daten dieser Systeme zusammengefaßt.

Tab. 27: Bis-oniosubstituierte Imidazolidindion- **176** bzw. Oxazolidindionsysteme **179**


Verbindung	Ligand L	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CL}_2^+$ ) [ppm]	Ausbeute [%]
<b>176a</b> /2 Cl <sup>-</sup>	DMAP	1780	155.27	47.1
<b>176b</b> /2 OTf <sup>-</sup>	DMAP	1770	155.03	91.0
<b>176c</b> /2 OTf <sup>-</sup>	ppy	1780	155.94	99.6
<b>176d</b> /2 OTf <sup>-</sup>	Pyridin	1740	154.87	68.8
<b>176e</b> /2 OTf <sup>-</sup>	Chinuclidin	1740	96.69	99.7
<b>179a</b> /2 Cl <sup>-</sup>	DMAP	1855, 1760	95.47	97.1
<b>179b</b> /2 OTf <sup>-</sup>	DMAP	1860, 1770	95.41	91.6
<b>179c</b> /2 OTf <sup>-</sup>	ppy	1860, 1760	95.61	94.9
<b>179d</b> /2 OTf <sup>-</sup>	Pyridin	1860, 1760	103.50	85.4

Die IR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß die Bandenlage der Carbonylabsorption in den Imidazolidindionsystemen für die (4-Dimethylamino)- und (4-Pyrrolidino)pyridinio-substitution gegenüber dem Eduktsystem **175** ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1770 \text{ cm}^{-1}$ ) nahezu unverändert bleibt, die entsprechenden Absorptionsbanden der pyridinio- bzw. chinuclidiniosubstituierten Derivate dagegen um ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  zu niederen Wellenzahlen verschoben sind. Dieser Befund läßt sich damit erklären, daß Pyridin und Chinuclidin als Onioliganden gegenüber den substituierten Pyridinen ein weitaus geringeres Akzeptorvermögen besitzen. Folglich weisen die entsprechenden Imidazolidindionsysteme einen geringeren (C=O)-Doppelbindungsanteil auf, der sich in einer kleineren Kraftkonstante und letztendlich in einer Absorption bei niedrigerer Wellenzahl äußert<sup>[281]</sup>. In den bis-oniosubstituierten Oxazolidindionsystemen **179a-d** erfährt die Absorptionsbande der Amid-Carbonylfunktion gegenüber dem Eduktsystem **178** ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1787 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Verschiebung zu niederen Wellenzahlen um ca. 20 bis  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Offenbar bedingt eine Bis-Oniosubstitution in  $\alpha$ -Position zur Amid-Carbonylfunktion, daß den entspre-

chenden Iminium-Grenzstrukturen der Oxazolidindionderivate ein hohes Gewicht zukommt. Diese haben einen geringeren (C=O)-Doppelbindungsanteil zur Folge und somit eine Absorption bei niedriger Wellenzahl<sup>[281]</sup> (s.o.). Die Lage der Absorptionsbande für die Estergruppierung bleibt nahezu konstant ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  in **178** =  $1865 \text{ cm}^{-1}$ ). Neben den typischen Absorptionsbanden der Liganden lassen sich ferner im Fall der Triflatsalze auch die des Gegenions beobachten. Im Vergleich zu den Oxazolidindionderivaten weisen die Imidazolidindionsysteme **176a-d** eine enorme Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der bis-oniosubstituierten Kohlenstoffatome auf. Das entsprechende  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Eduktsystems **175** findet sich bei  $103.04 \text{ ppm}$ . Eine Bis-Chinuclidiniosubstitution führt dagegen zu einer vergleichsweise geringen Tieffeldverschiebung des betreffenden Kohlenstoffatoms. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund konnte bislang nicht gefunden werden. In Abbildung 84 ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **176d** angeführt, wobei die Zuordnungen der Signale anhand bekannter pyridiniosubstituierter Systeme bzw. anhand des Eduktsystems **175** getroffen werden konnte.

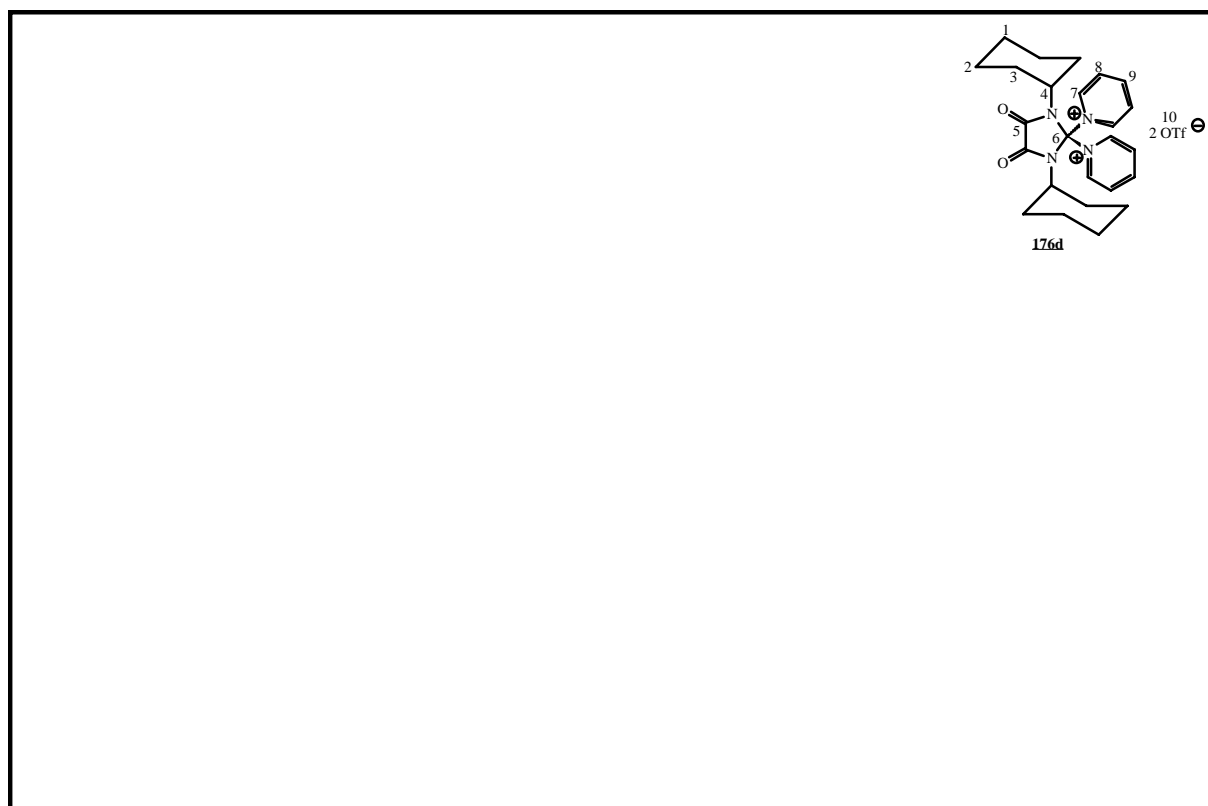


Abb. 84:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **176d** ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der pyridiniosubstituierten Oxazolidindionsysteme **179a-d** ergibt für das bis-oniosubstituierte Kohlenstoffatom gegenüber der Eduktverbindung **178** nur geringe Hoch- bzw. Tieffeldverschiebungen. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der gemi-

nalen Dichloreinheit in **178**<sup>[279]</sup> erscheint bei 98.27 ppm. Exemplarisch für die synthetisierten bis-oniosubstituierten Oxazolidindionsysteme ist in der nachstehenden Abbildung das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **179a** gezeigt. Die Zuordnungen konnten auch hier anhand bekannter (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierter Systeme bzw. anhand des Eduktsystems **178** getroffen werden.

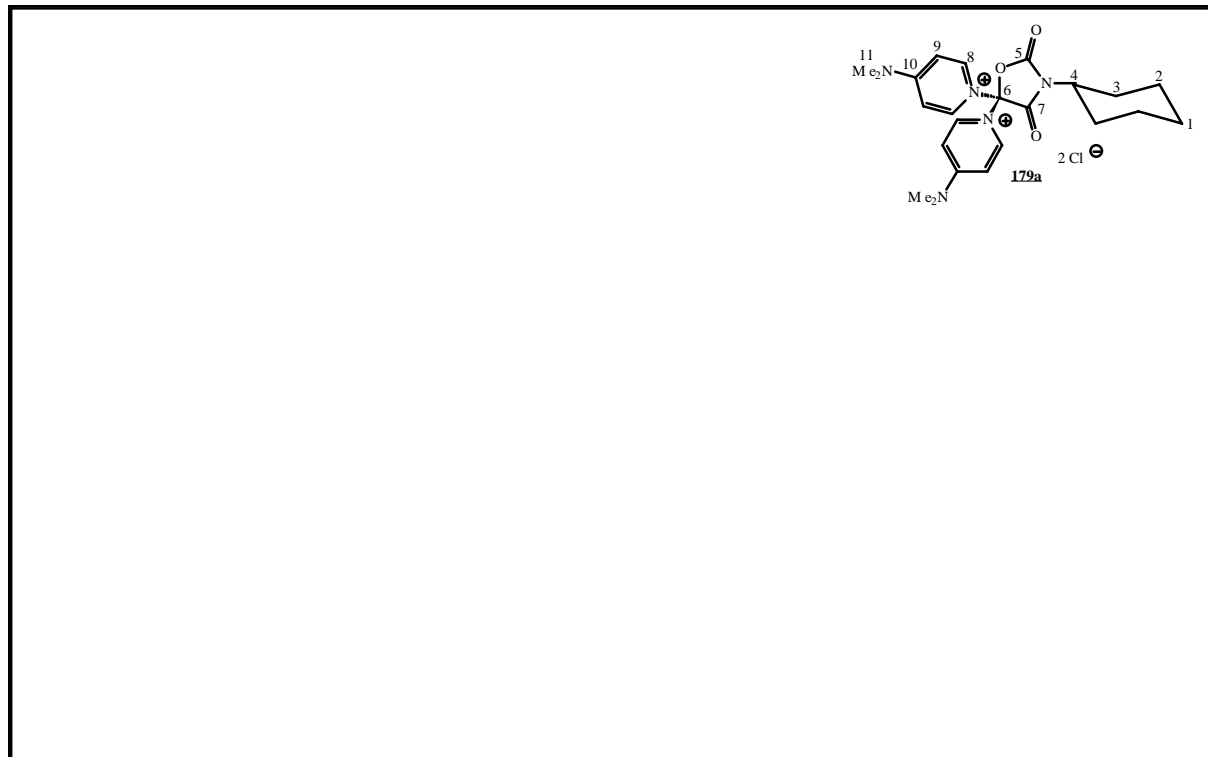


Abb. 85: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **179a** (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD)

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind lediglich die Signale der Cyclohexylsubstituenten und die der Onioliganden zu beobachten, welche eine Tieffeldverschiebung erfahren haben. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung lassen sich charakteristische Molekülfragmente erkennen. Demnach werden im Fall der bis-oniosubstituierten Imidazolidindionsysteme **176a-e** zunächst die Liganden abgespalten und das verbleibende Fragment als Triketoverbindung (s.u.) bei m/z = 278 detektiert. Im weiteren Verlauf erfolgt die sukzessive Eliminierung der Cyclohexylsubstituenten zur bis-(N-H)-Verbindung mit m/z = 115. Erst auf dieser Stufe beginnt der Abbau des Heterocyclus. Die Oxazolidindionderivate **179a-d** zerfallen nach einem anderen Mechanismus. Hier können lediglich der jeweilige Ligand und Fragmente des Ringsystems beobachtet werden. In beiden Fällen findet sich für die Triflatsalze das charakteristische CF<sub>3</sub>-Fragment des Gegenions bei m/z = 69. Für alle Verbindungen wurde die Zusammensetzung durch korrekte Elementaranalysen bestätigt.

Eine cyclovoltammetrische Untersuchung der bis-oniosubstituierten Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionsysteme liefert zwei Halbstufenpotentiale, wobei die erste Elektroneneinlagerung irreversibel, die zweite dagegen quasireversibel verläuft. Repräsentativ für die synthetisierten Verbindungen ist in der folgenden Abbildung das Cyclovoltammogramm von **176d** gezeigt. Die ermittelten Halbstufenpotentiale sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.



Abb. 86: Cyclovoltammogramm von **176d**

Tab. 28: Halbstufenpotentiale der Imidazolidindion- und Oxazolidindionsysteme

 176a-d				 179a,b			
Verbindung	Ligand	$E^I_{1/2}$ [V] <sup>1)</sup>	$E^{II}_{1/2}$ [V] <sup>2)</sup>	Verbindung	Ligand	$E^I_{1/2}$ [V] <sup>1)</sup>	$E^{II}_{1/2}$ [V] <sup>2)</sup>
<b>176a</b> /2 Cl <sup>-</sup>	DMAP	-0.821	-1.312	<b>179a</b> /2 Cl <sup>-</sup>	DMAP	-0.581	-0.910
<b>176b</b> /2 OTf <sup>-</sup>	DMAP	-0.808	-1.247	<b>179b</b> /2 OTf <sup>-</sup>	DMAP	-0.593	-0.943
<b>176c</b> /2 OTf <sup>-</sup>	ppy	-0.836	-1.397	-	-	-	-
<b>176d</b> /2 OTf <sup>-</sup>	py	-0.733	-1.181	-	-	-	-

mit 1) = irreversibel, 2) = quasireversibel

Innerhalb der Reihe bis-oniosubstituierter Imidazolidindionderivate lässt sich folglich beim Übergang von (4-Dimethylamino)pyridin bzw. (4-Pyrrolidino)pyridin zu Pyridin entsprechend dem abnehmenden Akzeptorvermögen der Onioliganden eine Reduktion bei positiverem Potential beobachten. Das bis-chinuclidiniosubstituierte Imidazolidindion- bzw. das (4-pyrrolidino)pyridiniosubstituierte Oxazolidindionderivat waren einer cyclovoltammetrischen Messung nicht zugänglich.

Abbildung 87 zeigt das Ergebnis einer semiempirischen Optimierung (PM3) des bis-pyridiniosubstituierten Imidazolidindionsystems **176d**.

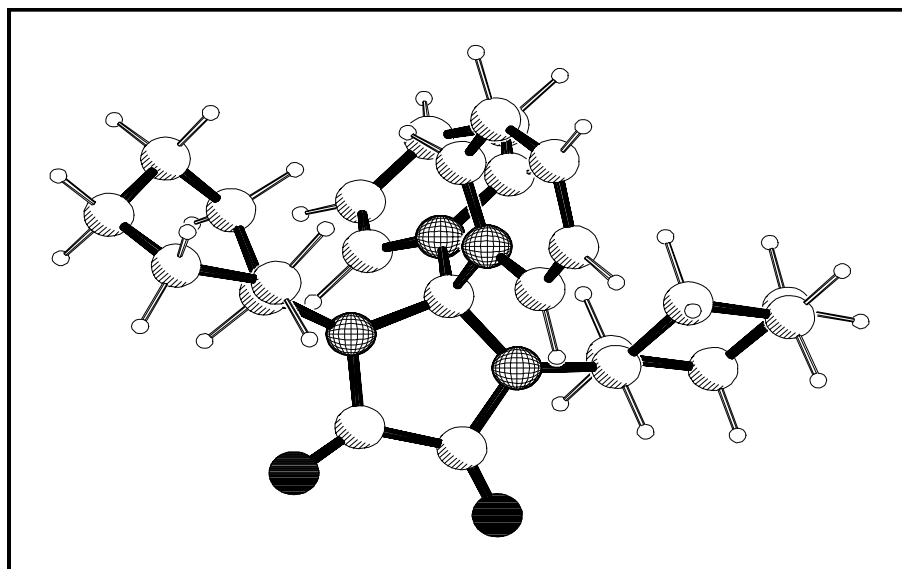


Abb. 87: Nach PM3 berechnete Gasphasenstruktur von **176d**

Gemäß der semiempirischen Moleküloptimierung besitzt der zentrale Fünfring-Heterocycclus somit eine nahezu planare Struktur ( $C_{2v}$ -Symmetrie), wobei die Pyridinliganden um ca.  $35^\circ$  gegeneinander verdrillt sind. Gegenüber der Eduktverbindung **175** weist das oniosubstituierte Kohlenstoffatom eine um 0.200-Einheiten positivere Mulliken-Ladung auf.

## II.12.2. Alternative Synthese der geminal bis-oniosubstituierten Imidazolidindionsysteme

Die Synthese der geminalen Dichloride auf Basis des Imidazolidindions erfolgt durch direkte Umsetzung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid **133** mit Oxalylchlorid **149**. Die Reaktion

wird durch einen nukleophilen Angriff eines Imidstickstoffatoms an dem Carbonylsystem eingeleitet, wobei sich das als Nukleofug austretende Chloridion an das elektrophile Carbodiimid-Kohlenstoffatom addiert<sup>[274]</sup>. Diese Reaktionsfolge wird ein zweites Mal durchlaufen unter Bildung des gewünschten Fünfring-Heterocyclus. Eine Umsetzung mit geeigneten Nukleophilen in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat ermöglicht dann die Überführung des geminalen Dichlorids in die bis-oniosubstituierten Derivate. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine weitere Synthesemöglichkeit gefunden werden. Setzt man N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid direkt mit bis-oniosubstituierten Oxalylsystemen in Acetonitril um und erhitzt die Reaktionslösung unter Rückfluß, so lassen sich die entsprechenden bis-oniosubstituierten Imidazolidindionderivate isolieren. Formal handelt es sich demnach um einen mit der Cyclisierungsreaktion gekoppelten "Oniotransfer". Repräsentativ für die bereits in Kapitel II.12.1. dargestellten Imidazolidindionsysteme wurde die alternative Synthese mit (4-Dimethylamino)pyridin und Pyridin als Onioliganden durchgeführt.

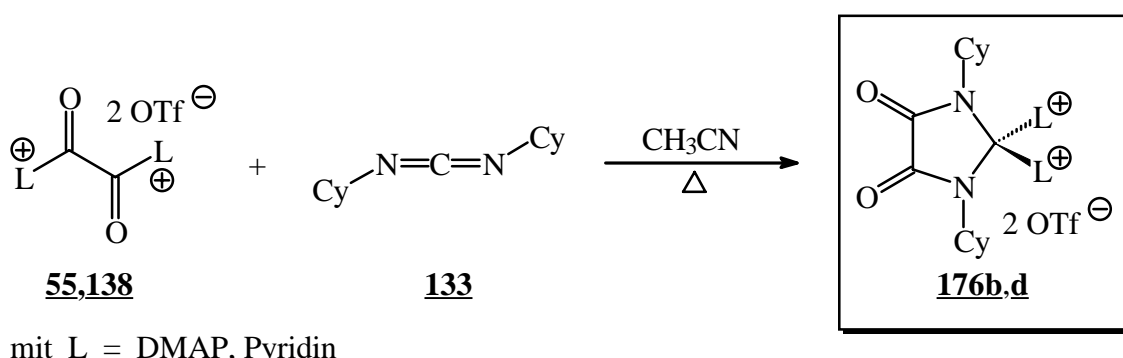


Abb. 88: Oniotransfer unter Cyclisierung zu **176b** bzw. **176d**

Die erhaltenen experimentellen Daten stimmen mit den bereits in Kapitel II.12.1. für **176b** bzw. **176d** diskutierten Ergebnissen überein. Eine analoge Umsetzung von **55** bzw. **138** mit Cyclohexylisocyanat **177** liefert zwar auch das gewünschte bis-oniosubstituierte Oxazolidindionsystem, die experimentellen Befunde weisen jedoch auf weitere Reaktionsprodukte hin, deren Zusammensetzung nicht weiter geklärt werden konnte.

Bei trockenem Erhitzen der bis-oniosubstituierten Derivate **176** und **179** tritt in allen Fällen Zersetzung ein. Die erhaltenen Massen-, IR- sowie NMR-Spektren lassen lediglich die jeweiligen Liganden bzw. die N-Cyclohexylsubstituenten erkennen. Eine Zuordnung der gefundenen Elementaranalysenwerte konnte nicht getroffen werden. In weiteren Reaktionen wurde ver-

sucht, aus den geminalen Dichloriden des Imidazolidindions **175** bzw. des Oxazolidindions **178** (s. Abb. 83) durch Umsetzung mit Triphenylphosphin als Chlorakzeptor die entsprechenden Carbenspezies freizusetzen bzw. deren Dimere zu gewinnen (s. Kap. II.6). Das eingesetzte Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionderivat wird jedoch quantitativ zurückerhalten.

### II.12.3. Synthese des geminal diiodsubstituierten Imidazolidindions

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten bereits bis-donorsubstituierte Iodocarbeniumiodide auf der Basis von Cyaninsystemen und Diphenylmethanfarbstoffen synthetisiert werden (s. Kap. II.10.2. bzw. II.11.3.). Die Darstellung erfolgte dabei über die entsprechenden Chlorocarbenium-chloride durch Umsetzung mit Trimethylsilyliodid bei tiefen Temperaturen. Eine analoge Umsetzung der **geminalen** dichlorsubstituierten Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionsysteme bleibt dagegen ohne Erfolg. Während im Fall des Imidazolidindions keine Reaktion eintritt, finden sich für das Oxazolidindionderivat eine Vielzahl an Reaktions- bzw. Zersetzungsprodukten. In beiden Fällen läßt sich keine Trimethylsilylchlorid-Entwicklung beobachten. Auch eine Finkelsteinreaktion<sup>[90]</sup> und die Reaktion der geminalen Dichloride mit Natriumiodid in Gegenwart von Trimethylsilyliodid bzw. Trimethylsilyltriflat (s. Kap. II.4.2.3.) oder TDAI führen nicht zu dem gewünschten Halogenaustausch.

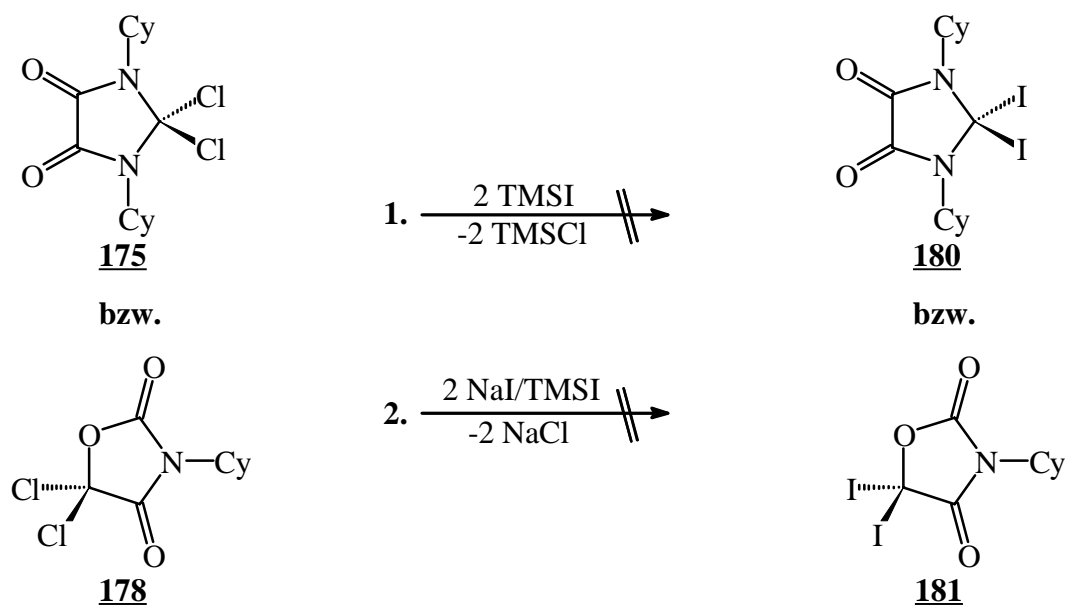


Abb. 89: Direkte Halogenaustauschreaktionen

Das Imidazolidindionderivat **175** kann durch Umsetzung mit einem Äquivalent Wasser in die entsprechende Triketoverbindung **182** überführt werden (s. Abb. 90). Die Carbonylfunktion in 2-Position des Harnstoffderivates sollte aufgrund  $\alpha,\alpha'$ -Bis-Donorsubstitution eine gesteigerte Reaktivität gegenüber Elektrophilen erfahren. Bei der Reaktion mit Trimethylsilyliodid tritt jedoch keine Reaktion ein. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Monitorspektrum gibt keine Hinweise auf eine Hexamethyldisiloxan-Bildung.

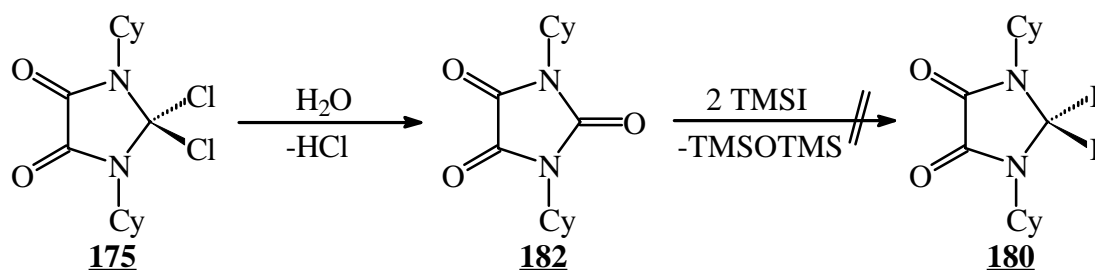


Abb. 90: Indirekte Halogenaustauschreaktion über die Triketoverbindung **182**

Versetzt man dagegen das Imidazolidindionderivat **175** mit einer Lösung von Bortriiodid bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  in Methylenchlorid, so läßt sich das entsprechende diiodsubstituierte Derivat **180** gewinnen (s. Abb. 91). Bereits nach wenigen Tropfen färbt sich die Reaktionslösung von farblos nach tiefrot. **180** kann dann nach dem Einengen der Reaktionslösung durch langsame Zugabe von Petrolether isoliert werden. Das bei der Reaktion freigesetzte Bortrichlorid gibt sich durch eine Gasentwicklung beim langsamen Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur zu erkennen. Die analoge Reaktion des Oxazolidindionsystems **178** führt zu einem Produktgemisch, dessen Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte.

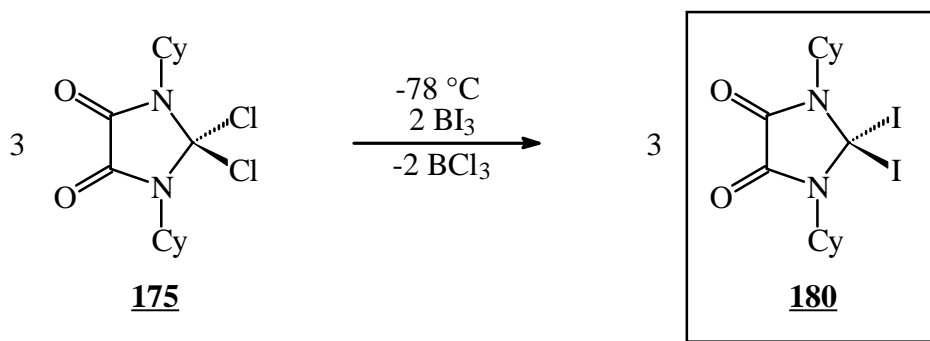


Abb. 91: Synthese des geminal diiodsubstituierten Imidazolidindionsystems **180**

Für **180** wurde eine korrekte Elementaranalyse gefunden. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung wird im Gegensatz zum geminalen Dichlorid **175** bzw. der Triketoverbindung **182** das entsprechende Carben bei  $m/z = 262$  detektiert. Weiterhin lassen sich neben elementarem Iod auch charakteristische Fragmente finden, die aus dem Zerfall des Carbens hervorgehen. Das IR-Spektrum von **180** weist gegenüber **175** keine signifikanten Unterschiede auf, mit der Ausnahme, daß die Absorptionsbande der Carbonylfunktionen um ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Die Verschiebung resultiert aus dem geringeren -I-Effekt der Iod- gegenüber den Chlorsubstituenten in **175**. Dieser hat einen geringeren (C=O)-Doppelbindungsanteil in dem Imidazolidindionsystem zur Folge und damit eine Absorption der Carbonylfunktionen bei niedriger Wellenzahl<sup>[281]</sup> (s.o.). In diesem Zusammenhang läßt sich ersehen, daß die geminale Diodeinheit und die entsprechende Carbonylfunktion der Triketoverbindung **182** aufgrund der relativen Lage der Carbonylabsorptionsbanden in etwa die gleiche Akzeptorstärke besitzen. Infolge der geringen Löslichkeit konnte keine NMR-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden.

Das geminal diiodsubstituierte Imidazolidindionderivat **180** wurde in erster Linie unter dem Gesichtspunkt synthetisiert, über eine  $\alpha$ -Eliminierung die entsprechende Carbenspezies freizusetzen bzw. deren Dimer zu gewinnen. In Analogie zu den Iodocarbenium-iodiden der Fünfring-Heterocyclen (s. Kap. II.6) sollte die Bildung des Carbens durch eine Umsetzung mit freien Iodidionen (TDAI) realisiert werden. Die Reaktion würde hierbei zunächst durch die Bildung einer hypervalenten Spezies eingeleitet (s. Kap. II.6.), die spontan bzw. unter Assistenz eines weiteren Iodidions  $\text{I}_2$  eliminiert. Es entstünde ein bis-donorsubstituiertes Carbanion, das unter Eliminierung eines Iodidions das gewünschte Carben freisetzen sollte. Natürlich müssen auch hier wiederum radikalische Alternativen bei der Diskussion der möglichen Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden (s. Kap. II.6. bzw. II.8), wenngleich die intermediär gebildete Radikalspezies infolge der Bis-Donorsubstitution weitaus weniger stabil wäre<sup>[109]</sup>. Bei der Umsetzung von **180** mit TDAI wurde jedoch das diiodsubstituierte Eduktsystem quantitativ zurückerhalten. Auch die Umsetzung mit Triphenylphosphin als Iodakzeptor führte nicht zur Bildung des Carbens bzw. des Dimeren. Weiterhin ließ sich auch keine Reaktion von **180** mit elementarem Palladium beobachten. Möglicherweise ist das Ausbleiben der Reaktionen in der mangelnden Stabilität des entsprechenden bis-donorsubstituierten Carbens gegenüber donor-akzeptorsubstituierten Systemen begründet (s. Kap. I.2.). Ferner könnte auch eine

Selbstassoziation der Moleküle - wie sie auch für andere Organoiod-Verbindungen gefunden wird<sup>[8,154]</sup> - die gewünschten Reaktionen unterbinden.

## II.13. Charakterisierung von Carbentypen bzw. entsprechenden Carbenvorläufern anhand ihres Substitutionsmusters

Eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit bestand in der Synthese donor-akzeptor- bzw. bis-donorsubstituierter Iodocarbenium-Iodide als potentielle Vorläufer der entsprechenden Carbenspezies. Diese sollten über eine  $\alpha$ -Diiod-Eliminierung aus den hypervalenten Systemen freigesetzt werden. Ausgehend von 2,3-dichlorsubstituierten p-Chinonderivaten, 2,3-Dichlor-maleinsäureanhydrid bzw. -N-Phenylmaleimid, Quadratsäuredichlorid und Isatin konnten verschiedene Vertreter der donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide gewonnen werden. Bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide waren über die entsprechenden Chlorocarbenium-chloride geeigneter Cyaninsysteme bzw. Michlers Keton zugänglich. Die geminal dichlor- bzw. diiodsubstituierten Imidazolidindion bzw. Oxazolidindionderivate sind in diesem Zusammenhang ebenso als mögliche Carbenvorläufersysteme zu verstehen. Eine genaue Betrachtung der genannten Verbindungen bzw. der daraus resultierenden Carbenspezies zeigt, daß deren Klassifizierung in bis-donor-, mono-donor- oder donor-akzeptorsubstituierte Systeme etc. oftmals zu grob ist. Auch die klassische Einteilung von Carbenspezies in nukleophile und elektrophile Carbene<sup>[11-13]</sup> bzw. im Fall der Metall-Carben-Komplexe in Carben-Komplexe des Fischer-<sup>[155]</sup> bzw. Schrock-Typs<sup>[282]</sup> vermag die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Systeme nur unzureichend zu charakterisieren. So finden sich beispielsweise für das triphenylphosphoniosubstituierte Iodocarbenium-iodid des Maleinsäureanhydrids respektive für das entsprechende Carben ein weiterer Donor (d) bzw. Akzeptor (a) in "zweiter Substitutionssphäre" zum Carbenzentrum (s. Abb. 92).

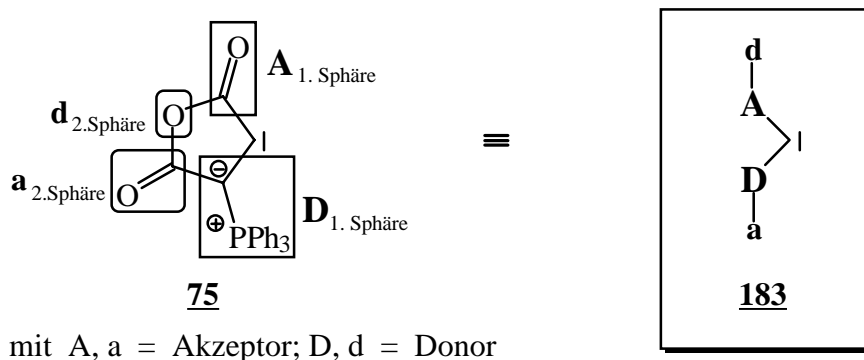
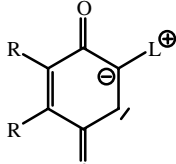
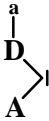
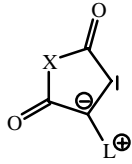
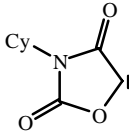
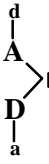
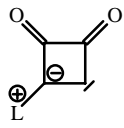
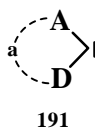
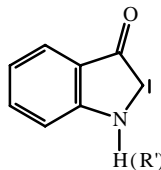

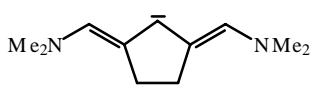
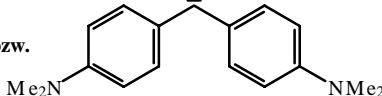

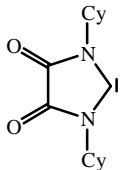
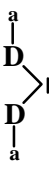


Abb. 92: Allgemeine Charakterisierung von Carbenspezies anhand ihres Substitutionsmusters am Beispiel von **75**

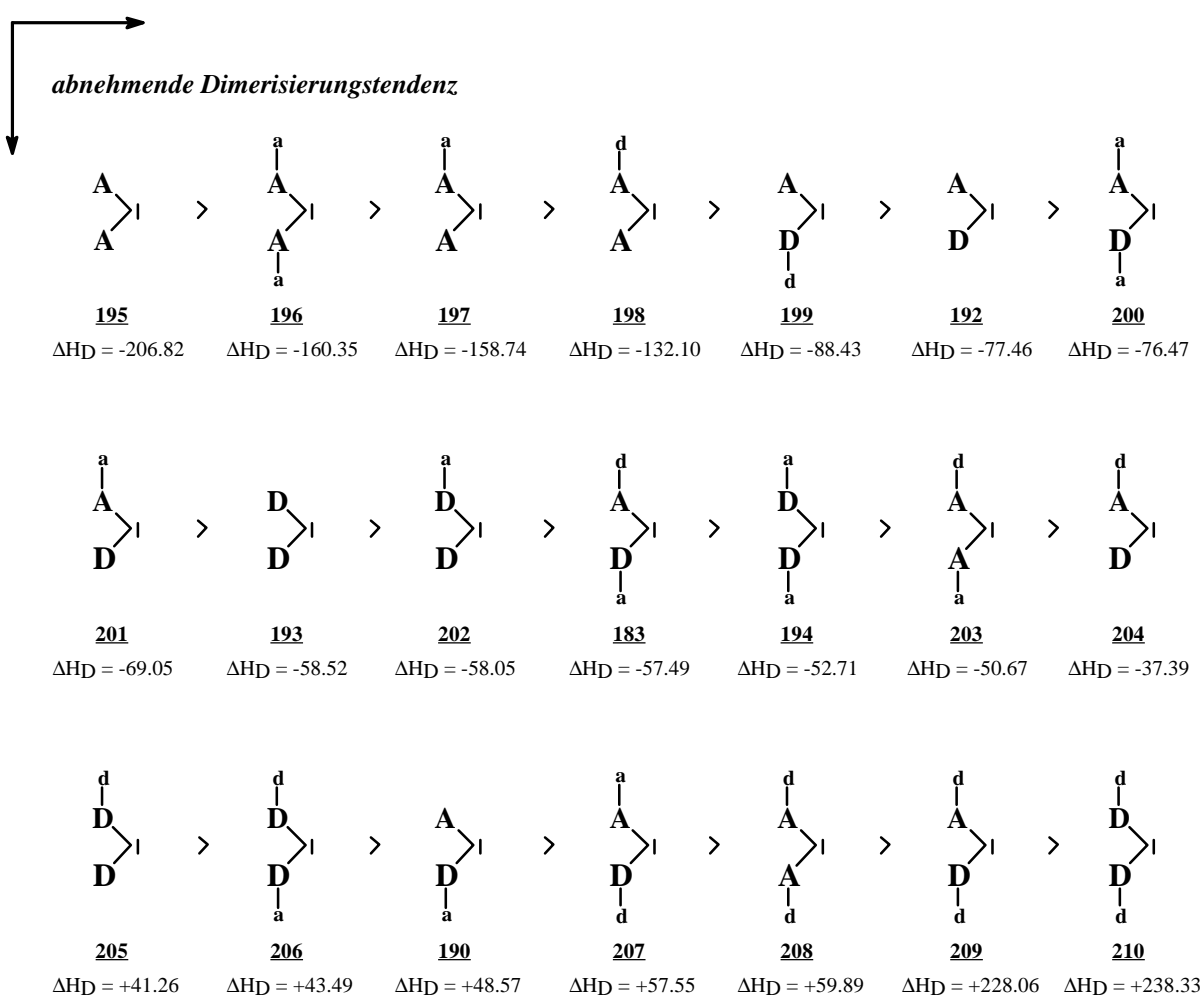
Sinngemäß läßt sich diese Klassifizierung auf jede der hier diskutierten Verbindungen (Iodcarbenium-iodide, geminale Dichloride bzw. Diiodide und Palladiumdiiod-Carben-Komplexe) anwenden. Die systematische Einteilung dieser Systeme ist anhand der entsprechenden Carbenspezies in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

Tab. 29: Klassifizierung der Carbenspezies anhand ihres Substitutionsmusters

Verbindung		Carbentyp
 <p><b>184</b></p>	≡	 <p><b>190</b></p>
 <p><b>75.76</b></p>	bzw.	
 <p><b>185</b></p>	≡	 <p><b>183</b></p>
 <p><b>186</b></p>	≡	 <p><b>191</b></p>
 <p><b>123a-c</b></p>	≡	 <p><b>192</b></p>
 <p><b>187</b></p>	bzw.	
 <p><b>188</b></p>	≡	 <p><b>193</b></p>
 <p><b>189</b></p>	≡	 <p><b>194</b></p>

mit R = Cl, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, R' = H, iPropyl, tButyl, X = O, NPh

Der nukleophile bzw. elektrophile Charakter respektive die Dimerisierungstendenz einer Carbenspezies wird im wesentlichen durch die Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Carbenzentrum geprägt<sup>[11-13]</sup>. Dennoch sollte ein Substituent in  $\beta$ -Position - wenn auch in abgeschwächter Form - in der gleichen Weise Einfluß auf die Reaktivität einer freigesetzten Carbenspezies nehmen können. Je nach Donor- bzw. Akzeptorvermögen des Substituenten würde das Carben dann einen nukleophileren respektive elektrophileren Charakter besitzen. Anhand von Modellverbindungen soll nachfolgend ein erster Versuch unternommen werden, alle prinzipiell möglichen Kombinationen donor- und/oder akzeptorsubstituierter Carbenspezies hinsichtlich ihrer Dimerisierungstendenz zu skalieren (s. Abb. 93). Die Modellsysteme wurden nach PM3 optimiert (freie Dimerisierungsenthalpien  $\Delta H_D$  in [kcal/mol]).



mit **A** = (CO, CHO), **D** = NH, NH<sub>2</sub>, **a** = CN, **d** = O<sup>⊖</sup>,  $\Delta H_D$  in [kcal/mol]

Abb. 93: Freie Dimerisierungsenthalpien donor-akzeptorsubstituierter Carbenspezies

Als Donor d bzw. Akzeptor a in zweiter Substitutionssphäre wurden die Olat- bzw. die Cy-anofunktion gewählt. Diese sind rotationssymmetrisch und sollten daher einen konstanten Einfluß auf die Substituenten in  $\alpha$ -Position zum Carbenzentrum gewährleisten. Natürlich kann es sich bei der hier erhaltenen Abfolge der Dimerisierungstendenz der Carbenspezies nur um einen ersten Versuch einer Klassifizierung handeln, dennoch lassen sich Trends erkennen, die mit bereits gewonnenen Erkenntnissen<sup>[8, 11-13]</sup> bzw. den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen im Einklang sind. So besitzen im allgemeinen bis-akzeptorsubstituierte Carbene die größte Dimerisierungstendenz, gefolgt von den entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Spezies. Gemäß den semiempirischen Berechnungen führt ein Donor d in zweiter Substitutionssphäre stets zu einer geringeren Elektrophilie der Carbenspezies und damit zu einer verminderten Dimerisierungsbereitschaft wie beispielsweise der Übergang von **195** über **198** zu **208** zeigt (s. Abb. 94,  $\Delta H_D$  in [kcal/mol]).

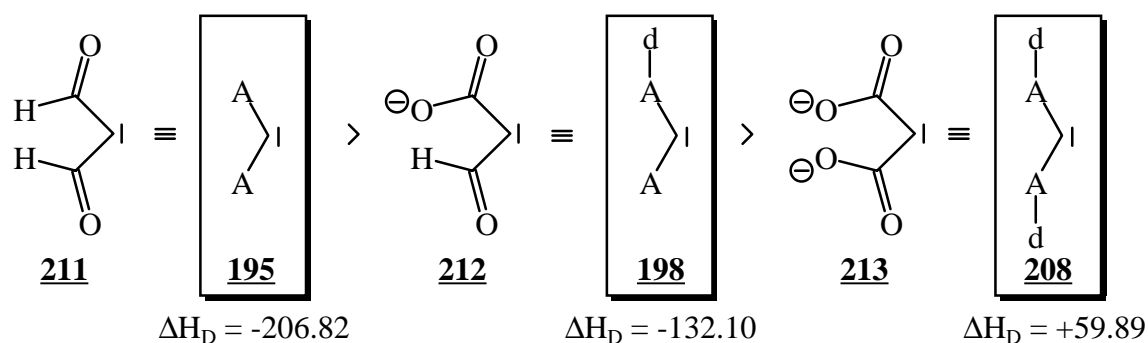


Abb. 94: Rechnerischer Vergleich der Carbentypen **195**, **198** und **208**

Die weitaus geringste Neigung zur Dimerisierung besitzen diejenigen Carbenspezies, die in zweiter Substitutionssphäre bis-donorsubstituiert sind (s. Abb. 95).

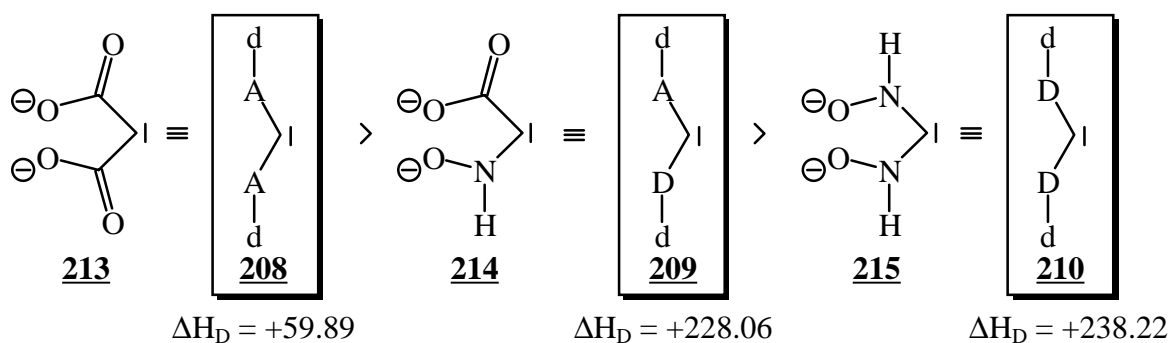


Abb. 95: Rechnerischer Vergleich der Carbentypen **208**, **209** und **210**

Innerhalb dieser Systeme wird die abnehmende Dimerisierungsbereitschaft entsprechend dem zunehmenden nukleophilen Charakter von **208** über **209** zu **210** richtig wiedergegeben. In umgekehrter Weise sollten die in zweiter Substitutionssphäre bis-akzeptorsubstituierten Carbene innerhalb ihrer Familie (D/D, A/D, A/A) die größte Dimerisierungstendenz aufweisen. Dieser Trend läßt sich jedoch für keine der Carbenfamilien beobachten. Offenbar müssen bereits für die hier diskutierten einfachen Modellsysteme komplexe intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden, die in entscheidender Weise auf die Dimerisierungsbereitschaft der jeweiligen Carbenspezies Einfluß nehmen können. Welche Faktoren hierbei in Frage kommen wird weiter unten diskutiert. Ferner ist es im Fall der donor-akzeptorsubstituierten Carbenspezies offensichtlich von Bedeutung, wo der zusätzliche Donor d bzw. Akzeptor a gebunden ist (s. Abb. 96).

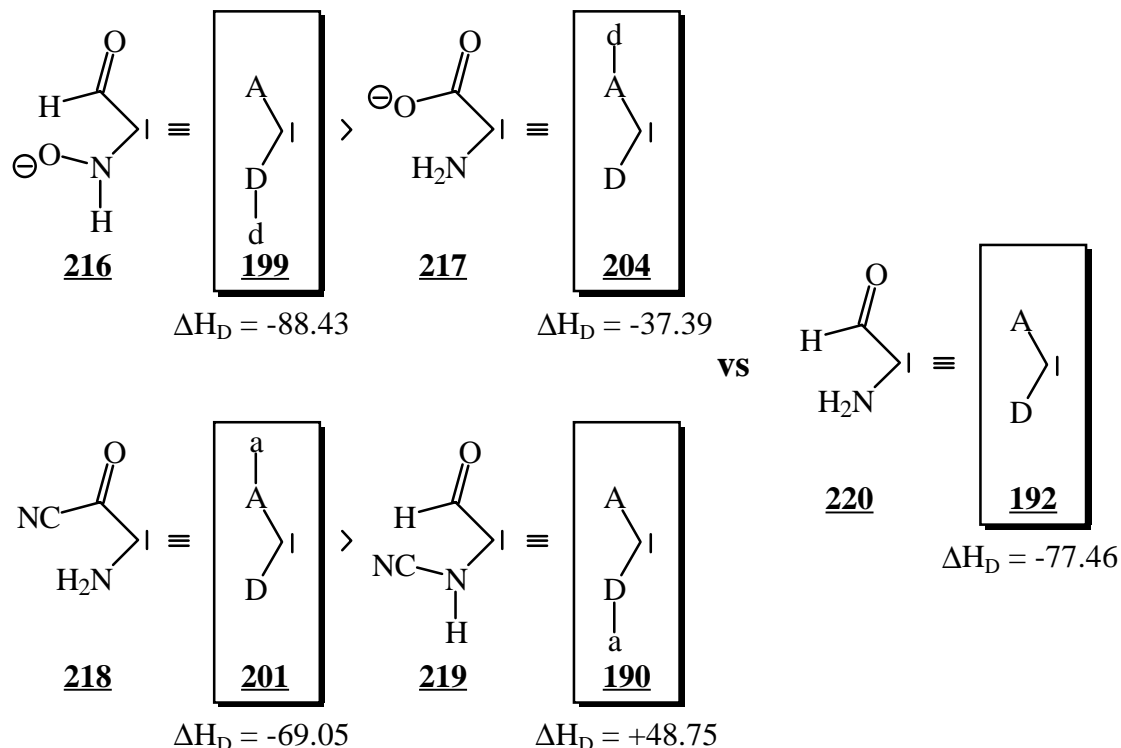


Abb. 96: Rechnerischer Vergleich donor-akzeptorsubstituierter Carbenspezies

Demnach sollte ein Donor d in zweiter Substitutionssphäre nur dann zu einer Steigerung der Elektrophilie des Carbens gegenüber dem Grundtypus **192** führen, wenn d mit dem Donor D der ersten Substitutionssphäre verknüpft ist. Ist d dagegen mit dem Akzeptor A verbunden, so läßt sich eine Abnahme der Elektrophilie feststellen und damit eine geringere Dimerisie-

zungstendenz. Ein Akzeptor a in zweiter Substitutionssphäre zum Carbenzentrum sollte nach dem bisher Gesagten in jedem Fall einen elektrophileren Charakter der entsprechenden Carbenspezies **201** bzw. **190** gegenüber **192** zur Folge haben. Die Abstufung der Elektrophilie respektive die Dimerisierungsneigung in Abhängigkeit eines weiteren Akzeptors a wird jedoch durch semiempirische Rechnungen nicht bestätigt.

Die ermittelten freien Reaktionsenthalpien  $\Delta H_D$  sind in diesem Zusammenhang generell unter Vorbehalt zu betrachten, da für eine Dimerisierung oftmals weitere Effekte zu berücksichtigen sind. So hat die Olatfunktion als Donor d in zweiter Substitutionssphäre eine negative Ladung der entsprechenden Carbenspezies zur Folge, die natürlich deren Dimerisierung aufgrund der gegenseitigen Abstoßung erschwert. Möglicherweise erklären sich dadurch die übertrieben hohen freien Dimerisierungsenthalpien der Carbenspezies **209** bzw. **210** (s. Abb. 93). Neben diesen elektrostatischen Effekten können weiterhin  $\sigma$ -Effekte (Polarisierung etc.) eine Rolle spielen. Zudem kann es bei den hier gewählten Donoren (NH und NH<sub>2</sub>) bzw. Akzeptoren (CO und CHO) zur Ausbildung inter- bzw. intramolekularer Wasserstoffbrücken kommen, die eine Dimerisierung begünstigen sollten. Auch interne Wechselwirkungen zwischen einer Carbonylfunktion und dem benachbarten Carbenzentrum führen zu einer Abschwächung der Elektrophilie des Systems.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten einige der in Abbildung 93 zusammengefaßten Carbenspezies bzw. deren Vorläufer (Iodocarbenium-iodide) synthetisiert werden. Eine  $\alpha$ -Eliminierung von Iod unter Bildung der entsprechenden Carbene ließ sich jedoch lediglich für die Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Heterocyclen bzw. Isatinderivate beobachten, wobei stets die Dimeren erhalten wurden (s. Kap. II.6. bzw. II.8.). Im folgenden soll die Dimerisierungstendenz der freigesetzten Carbenspezies (s. Tab. 29) kurz anhand der jeweiligen Modellverbindungen diskutiert werden ( $\Delta H_D$  in [kcal/mol]).

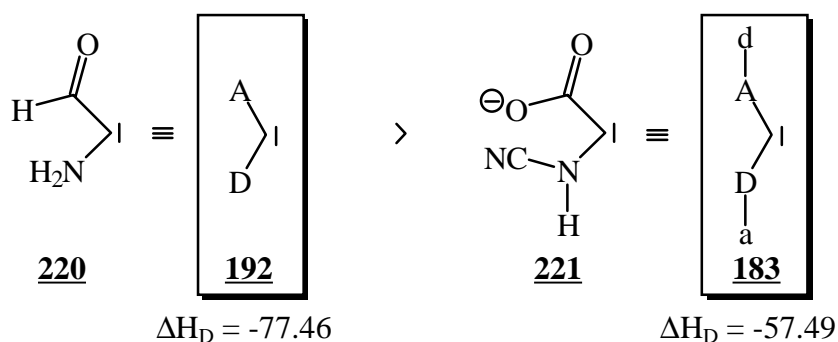


Abb. 97: Rechnerischer Vergleich der Carbentypen **192** und **183**

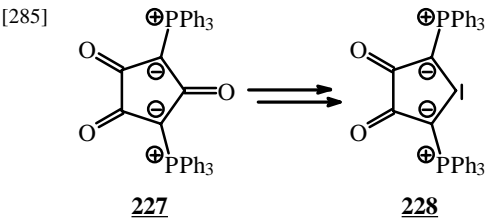
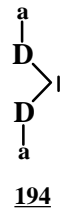
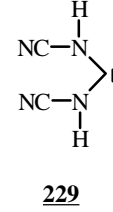
Ein donor-akzeptorsubstituiertes Carbenzentrum ist den postulierten Carbenspezies gemein. Die Carbene der Fünfring-Heterocyclen zeichnen sich jedoch gegenüber den Isatinderivaten durch einen weiteren Donor d bzw. Akzeptor a in zweiter Substitutionssphäre aus. Gemäß den für die Modellsysteme **220** und **221** ermittelten freien Dimerisierungsenthalpien  $\Delta H_D$  sollten die entsprechenden Carbenspezies der Isatinderivate einen weitaus elektrophileren Charakter bzw. eine größere Dimerisierungstendenz besitzen. Dies ist mit den gemachten Beobachtungen im Einklang, wonach eine Eliminierung von Iod im Fall der Isatinsysteme spontan erfolgt, die Freisetzung der Carbenspezies im Fall der Iodocarbenium-iodide der Fünfring-Heterocyclen dagegen die Anwesenheit freier Iodidionen erfordert. Die Dimerisierung der Carbenspezies läßt sich in diesem Zusammenhang somit als Triebkraft der Reaktion verstehen.

Im folgenden soll die Klassifizierung potentieller Carbenvorläufer bzw. der entsprechenden hypothetischen Carbenspezies noch am Beispiel literaturbekannter<sup>[283-285]</sup> Systeme demonstriert und deren Dimerisierungstendenz kurz diskutiert werden. In Tabelle 30 sind die Carbene einschließlich ihrer Substitutionsmuster (Carbentyp) und Modellsysteme zusammengefaßt.

Tab. 30: Klassifizierung literaturbekannter potentieller Carbenvorläufer<sup>[283-285]</sup> bzw. Carbene anhand ihres Substitutionsmusters (Dimerisierungsenergie  $\Delta H_D$  in [kcal/mol])

Verbindung	Carbentyp	Modellverbindung	$\Delta H_D$
<p>[283]</p> <p><b>222</b> <math>\rightleftharpoons</math> <b>223</b></p>	<p><b>195</b></p>	<p><b>211</b></p>	-206.82
<p>[284]</p> <p><b>224</b> <math>\rightleftharpoons</math> <b>225</b></p>	<p><b>205</b></p>	<p><b>226</b></p>	+41.26

Fortsetzung von Tab. 30:

Verbindung	Carbentyp	Modellverbindung	$\Delta H_D$
[285]  <b><u>227</u></b> $\rightleftharpoons$ <b><u>228</u></b>	 <b><u>194</u></b>	 <b><u>229</u></b>	-52.71

Auch hier bestätigt sich, daß im allgemeinen bis-akzeptorsubstituierte Carbenspezies die größte Dimerisierungstendenz zeigen. Innerhalb der bis-donorsubstituierten Systeme **225** und **228** bzw. **226** und **229** zeichnet sich **225** gegenüber **228** durch einen weiteren Donor in  $\beta$ -Position zum Carbenzentrum aus. **228** weist dagegen eine bis-Akzeptorsubstitution in zweiter Substitutionssphäre auf und sollte folglich ein elektrophileres Carbenzentrum besitzen (s.o.) bzw. gegenüber **225** eher zur Dimerisierung neigen. Ein Vergleich der ermittelten Reaktionenthalpien läßt erkennen, daß der anfangs diskutierte Trend der Dimerisierungsneigung hier richtig wiedergegeben wird.

# III. Experimenteller Teil

## III.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Für die spektroskopischen und analytischen Untersuchungen<sup>[286-298]</sup> wurden folgende Geräte verwendet:

- IR-Spektrometer Acculab 3 und 8 der Firma Beckmann
- FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER, Opus v. 2.0
- NMR-Spektrometer PMX 60 (<sup>1</sup>H-NMR), PS 100 (<sup>31</sup>P-NMR) und JNM-GX 400 (<sup>13</sup>C-, <sup>1</sup>H-NMR) der Firma JEOL
- Massenspektrometer MAT CH 4 und MAT 311 A der Firma Varian (EI-MS, 70 eV, Einlaßtemperatur wie angegeben)
- UV-Spektrometer DU-64 der Firma Beckmann
- UV-Spektrometer 3101 PC der Firma Shimadzu (Lage der Absorptionsbande in nm, Angabe des molaren Extinktionskoeffizienten in Klammern (dimensionslos))
- Elementaranalysator CHN-Rapid der Firma Heraeus
- Elementaranalysator Modell 1106 (CHN) und Modell 1108 (CHNS) der Firma Carlo Erba

Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte bei einer Meßfrequenz von 400 MHz mit TMS als internem Standard. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bei 100 MHz, die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bei 160 MHz aufgezeichnet, wobei bei den <sup>13</sup>C-NMR-Messungen das deuterierte Lösungsmittel (relativ zu TMS), bei den <sup>31</sup>P-NMR-Messungen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externer Standard verwendet wurde.

Aufspaltungsmuster der NMR-Signale:

s = Singulett

d = Dublett

t = Triplett

q = Quartett

m = Multiplett

mc = Multiplett zentriert

b = breites Signal

( $\delta$  in ppm, J in Hz)

Intensitäten der IR-Banden:

w = schwach

m = mittelstark

s = stark

vs = sehr stark

b = breite Bande

(Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ )

Zur cyclischen Voltammetrie bzw. Polarographie wurden folgende Geräte verwendet:

- Polarographiestand E 505, Polarorecord E 506 und VA-Scanner E 612 der Firma Methrom
- Potentiostat Serie 2000E Typ LY und XY-Schreiber LY 1700 der Firma Linseis
- Model 270/250 Research Electrochemistry Software, v. 4.23

Bei den angegebenen Analysen ist zu berücksichtigen, daß die Mehrzahl der dargestellten Verbindungen außerordentlich hygroskopisch sind und daher beim Abwiegen an der Luft nicht-stöchiometrische Mengen an Wasser aufnehmen können.

Falls nicht ausdrücklich erwähnt, wurden sämtliche Arbeiten unter  $\text{N}_2$ -Schutzgasatmosphäre und mit nach Standardvorschriften gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt.

## III.2. Funktionalisierung der p-Chinonsysteme

### III.2.1. Oniosubstitution der p-Chinonsysteme durch direkten Umsatz mit (4-Dimethylamino)pyridin

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1)

2 mmol des p-Chinonderivates werden in 80 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und mit 4 mmol (8 mmol) 4-Dimethylaminopyridin versetzt. Innerhalb weniger Minuten bildet sich ein Niederschlag, der nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur abfiltriert und dreimal mit 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen wird. Die Trocknung des Niederschlages erfolgt am Ölpumpenvakuum.

#### *2,3-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-5,6-dichlor-p-benzochinon-dichlorid* (**35a**)

Ausbeute: 0.93 g (94.8 %), oranges Pulver;

$C_{20}H_{20}Cl_4N_4O_2$ , (490.22);  
Analyse: ber.: C: 48.96; H: 4.08; N: 11.42;  
gef.: C: 48.71; H: 4.23; N: 11.39;  
IR (KBr): 3030 (m); 1685 (m); 1640 (vs); 1580 (vs); 1560 (vs);  
1490 (w); 1430 (m); 1400 (m); 1350 (m); 1330 (m); 1310  
(m); 1200 (vs); 1170 (vs); 1080 (w); 950 (s); 820 (s); 780  
(w); 760 (w); 690 (m);  
 $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ): 3.50 (s,  $CH_3$ , 12 H); 7.10 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 4 H) 7.97 (d,  
 $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 4H);  
 $^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ): 40.47 (s,  $CH_3$ ); 108.97 (s,  $C^{3,5}$ -DMAP); 139.60 (s,  $C^{2,6}$ -  
DMAP); 142.67 (s,  $C^{5,6}$ -Chinon); 142.99 (s,  $C^{2,3}$ -Chinon);  
158.96 (s,  $C^4$ -DMAP); 172.85 (s,  $C^{1,4}$ -Chinon);  
MS (120 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 ( $C_4H_4^+$ ); 44 (CO<sub>2</sub>,  
NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 ( $C_3H_3^+$ ); 28 (CO);

***Tetrakis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-p-benzochinon-tetrachlorid (36a)***

Ausbeute: 1.35 g (91.9 %), tief-dunkelrotes Pulver;  
 $C_{34}H_{40}Cl_4N_8O_2$ , (734.56);  
Analyse (·5 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 49.51; H: 6.06; N: 13.59;  
gef.: C: 49.58; H: 6.00; N: 13.52;  
IR (KBr): 3060 (w); 2940 (w); 1690 (m); 1645 (vs); 1580 (vs);  
1560 (vs); 1405 (vs); 1310 (s); 1210 (s); 1110 (s); 1050  
(w); 930 (w); 815 (m); 740 (w);  
 $^1H$ -NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 2.83 (s,  $CH_3$ , 24 H); 3.75 (s, H<sub>2</sub>O); 6.08 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH  
8 H); 8.05 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 8 H);  
 $^{13}C$ -NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 43.22 (s,  $CH_3$ ); 113.24 (s,  $C^{3,5}$ -DMAP); 137.80 (s,  $C^{2,6}$ -  
DMAP); 142.56 (s,  $C^{2,4,5,6}$ -Chinon); 158.27 (s,  $C^4$ -  
DMAP); 173.02 (s,  $C^{1,4}$ -Chinon);  
MS (100 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 ( $C_4H_4^+$ ); 44 (CO<sub>2</sub>,  
NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 ( $C_3H_3^+$ ); 28 (CO);

***2,3-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-5,6-dicyan-p-benzochinon-dichlorid (37a)***

Ausbeute: 0.88 g (93.3 %), kaffeebraunes Pulver;

$C_{22}H_{20}Cl_2N_6O_2$ , (471.35);  
Analyse ( $\cdot 2 H_2O$ ): ber.: C: 35.93; H: 2.99; N: 7.62;  
gef.: C: 35.64; H: 3.15; N: 7.14;  
IR (KBr): 3070 (w); 2010 (m); 1650 (vs); 1580 (s); 1545 (s); 1400 (m); 1295 (m); 1210 (s); 1190 (m); 1055 (w); 820 (m); 795 (m); 735 (w); 720 (w);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (130 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2,3-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-naphthochinon-dichlorid (38)***

Ausbeute: 0.92 g (97.6 %), gelbes Pulver;  
 $C_{24}H_{24}Cl_2N_4O_2$ , (471.39);  
Analyse ( $\cdot 2 H_2O$ ): ber.: C: 56.80; H: 5.52; N: 11.04;  
gef.: C: 56.83; H: 5.14; N: 10.72;  
IR (KBr): 3080 (m); 3040 (m); 1680 (s); 1640 (vs,b); 1580 (s,b); 1500 (m); 1440 (m); 1410 (m); 1350 (s,b); 1305 (m); 1285 (m); 1215 (vs,b); 1060 (s); 1025 (m); 825 (m,b); 800 (m); 725 (m); 645 (w);  
 $^1H$ -NMR (D<sub>2</sub>O): 3.36 (s, CH<sub>3</sub>, 12 H); 4.80 (s, H<sub>2</sub>O); 7.07 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH 4 H); 8.02 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 4 H); 8.20 (m, CH-Chinon, 2 H); 8.29 (m, CH-Chinon, 2 H);  
 $^{13}C$ -NMR (CD<sub>3</sub>CN): 40.70 (s, CH<sub>3</sub>); 108.42 (s, C<sup>3,5</sup>-DMAP); 128.07 (s, C<sup>2,3</sup>-Chinon); 130.35 (s, C<sup>6,7</sup>-Chinon); 136.50 (s, C<sup>5,8</sup>-Chinon); 139.30 (s, C<sup>2,6</sup>-DMAP); 140.88 (s, C<sup>9,10</sup>-Chinon); 156.85 (s, C<sup>4</sup>-DMAP); 178.95 (s, C<sup>1,4</sup>-Chinon);  
MS (180 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### III.2.2. Oniosubstitution der p-Chinonsysteme durch Umsatz mit Pyridin in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)

2 mmol des p-Chinonderivates werden in 80 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dazu gibt man 4 mmol (8 mmol) Pyridin und versetzt mit 4 mmol (8 mmol) Trimethylsilyltriflat. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, dreimal mit 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

#### *2,3-Bis-(pyridinio)-5,6-dichlor-p-benzochinon-bis-trifluormethansulfonat (35b)*

Ausbeute:	1.22 g (96.6 %), weiß-gelbes Pulver; C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> , (631.30);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	ber.: C: 31.84; H: 1.68; N: 3.91; gef.: C: 32.11; H: 1.57; N: 4.04;
IR (KBr):	3140 (m); 3090 (m); 1700 (s); 1625 (s); 1575 (m); 1475 (s); 1250 (vs,b); 1220 (s); 1170 (vs,b); 1020 (s); 950 (m); 910 (w); 840 (w); 780 (w); 755 (s); 730 (m); 715 (w); 660 (m); 620 (s);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	5.30 (s, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); 8.67 (m, CH, 10 H);
<sup>13</sup> C-NMR:	<b>35b</b> besitzt für <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;
MS (130 °C):	79 (py <sup>+</sup> ); 52 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

#### *2,3,5,6-Tetrakis-(pyridinio)-p-benzochinon-tetrakis-trifluormethansulfonat (36b)*

Ausbeute:	1.80 g (88.5 %), weiß-beiges Pulver; C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>14</sub> S <sub>4</sub> , (1016.73);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·3 H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 33.64; H: 2.24; N: 5.23; gef.: C: 33.61; H: 2.54; N: 5.51;
IR (KBr):	3130 (m); 3080 (m); 1710 (s); 1620 (s); 1580 (m); 1540

(m); 1470 (s); 1260 (vs); 1220 (s); 1155 (vs); 1100 (w);  
 1080 (m); 1020 (vs); 775 (m); 750 (m); 665 (s); 625 (vs);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 4.50 (s, H<sub>2</sub>O); 8.48 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 8 H); 8.65 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 8 H);  
<sup>13</sup>C-NMR: **36b** besitzt für <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;  
 MS (140 °C): 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### **2,3-Bis-(pyridinio)-5,6-dicyan-p-benzochinon-bis-trifluormethansulfonat (37b)**

Ausbeute: 1.15 g (93.9 %), weiß-gelbes Pulver;  
 C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, (612.43);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
 Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 38.09; H: 1.90; N: 8.89;  
 gef.: C: 38.14; H: 2.15; N: 8.71;  
 IR (KBr): 3140 (s); 3080 (s); 2220 (m); 1710 (s); 1685 (m); 1620 (s); 1545 (s); 1470 (s); 1260 (vs); 1220 (s); 1160 (s); 1020 (vs); 990 (m); 875 (w); 800 (w); 785 (m); 750 (s); 710 (m); 660 (s); 625 (vs);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 4.20 (s, H<sub>2</sub>O); 8.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H);  
<sup>13</sup>C-NMR: **37b** besitzt für <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;  
 MS (120 °C): 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

## **III.2.3. Hydrolyse der onio-substituierten p-Chinonsysteme zu den Betainen**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3)**

Die Chlorid- bzw. Triflatsalze der oniosubstituierten p-Chinonsysteme werden in der stöchiometrischen Menge 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> gelöst/suspendiert. Aus der Lösung/ Suspension bildet

sich bereits nach wenigen Minuten ein Niederschlag, der sofort abfiltriert, mit 5 mL H<sub>2</sub>O und 10 mL EtOH gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-5,6-dichlor-p-benzochinon-3-olat (39a)***

Ansatz: 0.84 g **35a** (1.71 mmol);  
17.10 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (1.71 mmol);

Ausbeute: 0.34 g (63.4 %), violetteres Pulver;  
C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (313.14);

Analyse: ber.: C: 49.86; H: 3.22; N: 8.95;  
gef.: C: 50.41; H: 3.67; N: 9.44;

IR (KBr): 3040 (w); 1690 (vs); 1650 (s); 1570 (s); 1550 (vs); 1500 (m); 1450 (m); 1405 (w); 1345 (w); 1230 (w); 1210 (m); 1170 (m); 1065 (m); 915 (w); 870 (m); 820 (s); 800 (m); 760 (w); 730 (w); 720 (w); 710 (w); 650 (w);

<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (120 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2-Pyridinio-5,6-dichlor-p-benzochinon-3-olat (39b)***

Ansatz: 1.10 g **35b** (1.74 mmol);  
17.40 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (1.74 mmol);

Ausbeute: 0.43 g (91.4 %), himbeerrotes Pulver;  
C<sub>11</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>, (270.07);

Analyse: ber.: C: 48.92; H: 1.87; N: 5.19;  
gef.: C: 48.56; H: 2.00; N: 5.11;

IR (KBr): 3120 (w); 3060 (w); 1690 (s); 1620 (m); 1580 (s); 1560 (vs,b); 1480 (m); 1470 (s); 1360 (m); 1345 (m); 1260 (m); 1210 (s); 1170 (m); 1105 (m); 1065 (m); 915 (m); 875 (m); 790 (s); 755 (s); 735 (w); 679 (s); 640 (w); 620 (w);

<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (180 °C): 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2,5-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-p-benzochinon-3,6-diolat (40a)***

Ansatz: 0.75 g **36a** (1.02 mmol);  
20.40 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (2.04 mmol);

Ausbeute: 0.38 g (97.9 %), gelb-oranges Pulver;  
C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, (380.04);

Analyse (·2.5 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 56.47; H: 5.88; N: 13.18;  
gef.: C: 56.23; H: 5.86; N: 13.22;

IR (KBr): 3070 (w); 2920 (w); 1635 (vs,b); 1625 (s); 1580 (s);  
1560 (vs,b); 1540 (vs,b); 1525 (m); 1440 (m); 1400 (m);  
1380 (w); 1330 (w); 1220 (s); 1145 (s,b); 1070 (w); 1030  
(m); 950 (w); 860 (m); 830 (s); 755 (m); 670 (w);

<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (140 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>,  
NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2,5-Bis-(pyridinio)-p-benzochinon-3,6-diolat (40b)***

Ansatz: 1.29 g **36b** (1.27 mmol);  
25.40 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (2.54 mmol);

Ausbeute: 0.36 g (96.4 %), oranges Pulver;  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (294.27);

Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 61.54; H: 3.85; N: 9.00;  
gef.: C: 61.88; H: 3.84; N: 8.72;

IR (KBr): 3080 (w); 3060 (w); 1680 (s); 1580 (vs); 1560 (vs,b);  
1480 (m); 1460 (s); 1435 (w); 1360 (m,b); 1340 (m);  
1250 (m); 1205 (s); 1165 (m); 1105 (m); 1060 (w); 1050  
(w); 910 (m); 870 (m); 790 (s); 750 (s); 730 (m); 640  
(w);

<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (120 °C): 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-5,6-dicyan-p-benzochinon-3-olat (41a)***

Ansatz: 0.50 g **37a** (1.06 mmol);

10.60 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (1.06 mmol);  
Ausbeute: 0.31 g (99.3 %), oranges Pulver;  
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, (294.27);  
Analyse (·2 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 57.70; H: 3.85; N: 17.95;  
gef.: C: 57.31; H: 4.28; N: 17.64;  
IR (KBr): 3060 (w); 2960 (w); 2120 (m); 1750 (m); 1650 (vs,b);  
1580 (s,b); 1540 (m); 1490 (m); 1440 (m); 1410 (m,b);  
1320 (m,b); 1260 (m,b); 1220 (s,b); 1160 (m); 1090 (w);  
1020 (w); 985 (m); 950 (w); 890 (w); 830 (m,b); 810  
(m,b); 755 (w); 670 (w);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (120 °C): 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>,  
NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### ***2-Pyridinio-5,6-dicyan-p-benzochinon-3-olat (41b)***

Ansatz: 1.04 g **37b** (1.70 mmol);  
17.00 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (1.70 mmol);  
Ausbeute: 0.40 g (93.8 %), gelb-oranges Pulver;  
C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, (251.20);  
Analyse: ber.: C: 62.15; H: 2.00; N: 16.73;  
gef.: C: 62.42; H: 2.36; N: 16.59;  
IR (KBr): 3100 (w); 3060 (w); 2100 (m); 1750 (m); 1700 (m); 1680  
(s); 1650 (vs,b); 1620 (w); 1580 (s,b); 1540 (m); 1500  
(m); 1485 (s); 1405 (s,b); 1320 (m,b); 1265 (w,b); 1220  
(s,b); 1165 (m); 1090 (m); 1015 (m); 990 (m); 950 (w);  
890 (w); 840 (m); 810 (m); 750 (w); 670 (w);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (120 °C): 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### ***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-naphthochinon-3-olat (42)***

Ansatz: 0.78 g **38** (1.65 mmol);  
16.50 mL 0.1 N NaHCO<sub>3</sub> (1.65 mmol);  
Ausbeute: 0.44 g (90.4 %), oranges Pulver;

	$C_{17}H_{14}N_2O_3$ , (294.31);
Analyse ( $\cdot 0.5 H_2O$ ):	ber.: C: 67.33; H: 4.95; N: 9.24; gef.: C: 67.57; H: 4.92; N: 9.10;
IR (KBr):	3080 (m); 2980 (w); 2960 (w); 1680 (s); 1640 (vs); 1590 (vs); 1540 (vs,b); 1495 (s); 1470 (w); 1440 (m); 1400 (s); 1370 (s); 1340 (m); 1310 (w); 1275 (m); 1210 (vs,b); 1190 (vs,b); 1150 (w); 1120 (m,b); 1080 (w); 1055 (w); 1025 (w); 980 (s); 935 (w); 885 (w); 820 (s,b); 790 (m); 730 (s); 700 (w); 680 (m); 650 (w);
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):	3.28 (s, $CH_3$ , 6 H); 6.74 (d, $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H); 7.62 (mc, CH, 2 H); 8.05 (d, $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H); 8.14 (mc, CH, 2 H);
$^{13}C$ -NMR:	<b>42</b> besitzt für $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;
MS (250 °C):	294 ( $M^+$ ); 266 ( $M^+ - CO$ ); 222 ( $M^+ - CO - CO_2$ ); 121 ( $DMAP^+$ ); 105 ( $DMAP^+ - Me$ ); 78 ( $py^+ - H$ ); 44 ( $CO_2$ , $NMe_2^+$ ); 28 (CO);

### III.2.4. Iodocarbenium-iodide auf Basis der p-Chinonsysteme

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4)

Die Betaine auf Basis der p-Chinonsysteme werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert und bei Raumtemperatur mit dem fünffachen Überschuß an Oxalylchlorid versetzt. Sofort nach der Zugabe ist eine heftige Gasentwicklung unter Bildung eines gelb-orangen Niederschlages zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag (Chloro-chlorid) abfiltriert, dreimal mit 20 mL  $Et_2O$  gewaschen und am Ölpumpenvakuum **kurz** getrocknet. Die Chlorierung der Betaine auf Basis der p-Chinonsysteme verläuft in der Regel quantitativ.

Die Chloro-chloride werden dann in 25 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert und auf  $-60$  °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid in 5 mL  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte und daraufhin 2 h bei

Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein orange bis braun gefärbter Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 10 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

### ***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-5,6-dichlor-p-benzochinon-3-iodo-iodid (47a)***

Ansatz: 0.28 g **39a** (0.89 mmol);  
0.39 mL Oxalylchlorid (4.45 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.32 g (99.3 %), oranges Pulver;  
 $C_{13}H_{10}Cl_4N_2O_2$ , (368.05);  
Ansatz: 0.32 g Chloro-chlorid (0.87 mmol);  
0.25 mL TMSI (1.74 mmol)  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.31 g (65.0 %), braunes Pulver;  
 $C_{13}H_{10}Cl_2I_2N_2O_2$ , (550.95);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 28.34; H: 1.83; N: 5.08;  
gef.: C: 28.91; H: 1.88; N: 5.16;  
IR (KBr): 3060 (w); 2940 (m); 2860 (w); 1690 (w); 1650 (vs,b);  
1580 (s,b); 1540 (w); 1510 (m); 1475 (w); 1420 (s,b);  
1340 (m); 1300 (w,b); 1250 (w); 1210 (m); 1125 (s,b);  
1050 (w); 1000 (w); 890 (s); 835 (m); 810 (s); 760 (w);  
720 (w); 690 (m);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 3.50 (s, CH<sub>3</sub>, 6 H); 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH, 2 H); 8.29 (d,  
<sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH, 2 H);  
<sup>13</sup>C-NMR: **47a** besitzt für <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;  
MS (130 °C): 429 (M<sup>+</sup> -DMAP); 302 (M<sup>+</sup> -DMAP -I); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);  
CV (Ag/AgCl): 1 Elektroneneinlagerung: -0.070 V (qrev.);

### ***2-Pyridinio-5,6-dichlor-p-benzochinon-3-iodo-iodid (47b)***

Ansatz: 0.40 g **39b** (1.48 mmol);  
0.65 mL Oxalylchlorid (7.40 mmol);

Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.48 g (99.8 %), oranges Pulver;  
 $C_{11}H_5Cl_4N_1O_2$ , (324.98);

Ansatz 0.48 g Chloro-chlorid (1.48 mmol);  
0.42 mL TMSI (2.96 mmol);

Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.55 g (73.1 %), orange-braunes Pulver;  
 $C_{11}H_5Cl_2I_2N_1O_2$ , (507.88);

$^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSI);

Analyse: ber.: C: 26.01; H: 1.00; N: 2.76;  
gef.: C: 26.32; H: 1.47; N: 3.10;

IR (KBr): 3110 (m); 3060 (m); 1685 (vs); 1650 (m); 1620 (s); 1575 (s,b); 1475 (s); 1445 (m); 1420 (m); 1380 (w); 1270 (m); 1255 (m); 1200 (vs); 1120 (w); 1100 (vs); 1090 (s); 1010 (w); 980 (w); 910 (w); 895 (w); 780 (m); 750 (s); 730 (m); 700 (s); 670 (s); 640 (w); 610 (m);

$^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ): 8.30 (t,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H); 8.47 (t,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 1 H);  
8.98 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H);

$^{13}C$ -NMR: **47b** besitzt für  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;

MS (230 °C): 429 ( $M^+$  -py); 302 ( $M^+$  -py -I); 254 ( $I_2^+$ ); 175 ( $M^+$  -py -2 I); 127 ( $I^+$ ); 79 ( $py^+$ ); 44 ( $CO_2$ ); 28 (CO);

CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: 0.123 V (qrev.); -0.810 V (qrev.);

***2,5-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-p-benzochinon-3,6-bis-iodo-iodid (48a)***

Ansatz: 0.36 g **40a** (0.95 mmol);  
0.41 mL Oxalylchlorid (4.75 mmol);

Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.46 g (98.8 %), orange-rotes Pulver;  
 $C_{20}H_{20}Cl_4N_4O_2$ , (490.22);

Ansatz: 0.46 g Chloro-chlorid (0.94 mmol);  
0.27 mL TMSI (1.88 mmol);

Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.75 g (91.3 %), braunschwarzes Pulver;  
 $C_{20}H_{20}I_4N_4O_2$ , (856.02);

$^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSI);

Analyse: ber.: C: 28.06; H: 2.35; N: 6.55;  
gef.: C: 28.72; H: 2.31; H: 6.62;

IR (KBr): 3060 (w); 2920 (w); 1680 (w); 1645 (vs,b); 1580 (s,b);  
1540 (w); 1520 (w); 1510 (w); 1480 (m); 1440 (m); 1400  
(m,b); 1380 (w); 1340 (m); 1215 (s,b); 1120 (m,b); 1020  
(m); 990 (w); 945 (w); 900 (w); 820 (m,b); 750 (w); 670  
(w); 620 (w);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 3.41 (s, CH<sub>3</sub>, 12 H); 7.14 (s (b), CH, 4 H); 7.79 (s (b);  
CH, 4 H);

<sup>13</sup>C-NMR: **48a** besitzt für <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu geringe Lös-  
lichkeit;

MS (300 °C): 612 (M<sup>+</sup> -2 DMAP); 485 (M<sup>+</sup> -2 DMAP -I); 358 (M<sup>+</sup> -2  
DMAP -2 I); 231 (M<sup>+</sup> -2 DMAP -3 I); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>);  
121 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

CV (Ag/AgCl): 1 Elektroneneinlagerung: -0.520 V (qrev.);

### ***2,5-Bis-pyridinio-p-benzochinon-3,6-bis-iodo-iodid (48b)***

Ansatz: 0.34 g **40b** (1.16 mmol);  
0.51 mL Oxalylchlorid (5.80 mmol);

Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.46 g (98.2 %), oranges Pulver;  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (404.08);

Ansatz: 0.46 g Chloro-chlorid (1.14 mmol);  
0.56 mL TMSI (3.96 mmol);

Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.79 g (89.9 %), orange-braunes Pulver;  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (769.89);

<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);

Analyse (·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ber.: C: 23.85; H: 1.40; N: 3.27;  
gef.: C: 23.57; H: 1.90; N: 2.91;

IR (KBr): 3120 (w); 3060 (m); 1680 (m); 1620 (s); 1580 (s); 1520  
(w); 1450 (vs,b); 1415 (m); 1250 (s,b); 1190 (w); 1150  
(w); 1110 (m); 1040 (m,b); 1010 (w); 950 (m); 920 (w);  
890 (m); 830 (vs,b); 760 (m); 740 (s); 655 (s);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 8.28 (s (b), CH, 4 H); 8.70 (s (b); CH, 2

H); 8.83 (s (b); CH, 4 H);  
<sup>13</sup>C-NMR: **48b** besitzt für <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie zu geringe Löslichkeit;  
MS (100 °C): 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);  
CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: -0.145 V (qrev.); -1.060 V (qrev.);

**2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-naphthochinon-3-iodo-iodid (49)**

Ansatz: 0.41 g **42** (1.39 mmol);  
0.61 mL Oxalylchlorid (6.95 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.48 g (98.9 %), orange-rotes Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (349.22);  
Ansatz: 0.48 g Chloro-chlorid (1.37 mmol);  
0.39 mL TMSI (2.74 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.66 g (90.4 %), rot-braunes Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (532.12);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ber.: C: 35.01; H: 2.59; N: 4.54;  
gef.: C: 35.18; H: 2.47; N: 4.60;  
IR (KBr): 3080 (w); 2980 (w); 2940 (w); 1680 (s); 1650 (vs,b);  
1615 (s); 1580 (s); 1530 (w); 1510 (m); 1480 (w); 1440 (m);  
1405 (s); 1310 (s,b); 1285 (s); 1260 (vs); 1205 (vs,b);  
1155 (w); 1125 (m); 1070 (s); 1020 (m); 940 (w); 880 (s);  
815 (s,b); 780 (w); 730 (m); 705 (s); 690 (w); 630 (m);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 3.43 (s, CH<sub>3</sub>, 6 H); 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 7.15 (s (b); CH, 2 H);  
8.29 (s (b); CH, 2 H); 7.92 (m, CH, 4 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 41.22 (s, CH<sub>3</sub>); 54.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 108.82 (s; C<sup>3,5</sup>-DMAP);  
109.28 (s, C<sup>2</sup>-Chinon); 123.78 (s, C<sup>3</sup>-Chinon); 129.07 (s, C<sup>5</sup>-Chinon);  
129.47 (s, C<sup>8</sup>-Chinon); 131.77 (s, C<sup>10</sup>-Chinon); 132.57 (s, C<sup>9</sup>-Chinon);  
137.16 (s, C<sup>6</sup>-Chinon); 137.29 (s, C<sup>7</sup>-Chinon); 142.80 (s, C<sup>2,6</sup>-DMAP);  
145.05 (s, C<sup>4</sup>-DMAP); 178.85 (s, C<sup>1</sup>-Chinon); 179.42 (s,

	C <sup>4</sup> -Chinon);
MS (200 °C):	410 (M <sup>+</sup> -DMAP); 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 127 (I <sup>+</sup> ); 121 (DMAP <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	Elektroneneinlagerungen: 0.077 V (rev.); -0.600 V (rev.);

### III.3. Funktionalisierung des Maleinsäureanhydrids bzw. N-Phenylmaleimids

#### III.3.1. Synthese der pyridinio- bzw- triphenylarsoniosubstituierten Edukt-ylide auf Basis des Maleinsäureanhydrids

##### Algemeine Arbeitsvorschrift (AAV 5)

Bei dieser Reaktion ist ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln nicht erforderlich.

Eine Lösung von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid in 15 mL frisch destilliertem Ac<sub>2</sub>O wird auf -15 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung des tertiären Amins bzw. Triphenylarsins in 5 mL Ac<sub>2</sub>O innerhalb von 20 min versetzt. Man rührt ca. 10 min in der Kälte, wobei sich in einigen Fällen eine Dunkelfärbung der Reaktionslösung und die Bildung eines Niederschlages beobachten lassen. Sodann wird 5 - 15 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlt man das Gemisch erneut auf -15 °C und filtriert das ausgefallene Produkt ab. Dieses wird mit 15 mL Ac<sub>2</sub>O und zehnmal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

##### *2,5-Dioxo-4-[(4'-pyrrolidino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-olat (52a)*

##### *(4-[(4'-Pyrrolidino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-olat)*

Ansatz:	1.50 g Dichlormaleinsäureanhydrid (9.00 mmol); 1.33 g (4-Pyrrolidino)pyridin (9.00 mmol);
Ausbeute:	2.15 g (91.8 %), weißes Pulver; C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (260.25);

Analyse ( $\cdot\text{H}_2\text{O}$ ): ber.: C: 54.89; H: 5.53; N: 11.13;  
gef.: C: 54.92; H: 5.59; N: 11.42;

IR (KBr): 3080 (m); 3020 (m); 2925 (m); 2880 (m); 1820 (m); 1760 (s,b); 1640 (vs,b); 1550 (s,b); 1450 (m); 1420 (m); 1360 (m); 1210 (m); 1170 (s); 1065 (w); 990 (w); 855 (m); 825 (m); 720 (w);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 2.15 (mc,  $\text{CH}_2$ , 4 H); 3.64 (mc,  $\text{CH}_2$ , 4 H); 4.35 (s,  $\text{H}_2\text{O}$ ); 6.83 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H); 8.45 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H);

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 26.34 (s,  $\text{C}^{3,4}$ -Pyrrolidin); 49.79 (s,  $\text{C}^{2,5}$ -Pyrrolidin); 102.77 (s,  $\text{C}^4$ -Anhydrid); 108.60 (s,  $\text{C}^{3,5}$ -py); 141.56 (s,  $\text{C}^{2,6}$ -py); 154.14 (s,  $\text{C}^4$ -py); 163.10 (s,  $\text{C}^3$ -Anhydrid); 165.60 (s,  $\text{C}^5$ -Anhydrid); 166.91 (s,  $\text{C}^2$ -Anhydrid);

MS (60 °C): 260 ( $\text{M}^+$ ); 232 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ); 147 ( $\text{ppy}^+$ ); 119 ( $\text{py-CC-O}^+$ ); 78 ( $\text{py}^+ - \text{H}$ ); 70 (Pyrrolidin $^+$ ); 44 ( $\text{CO}_2$ ); 28 ( $\text{CO}$ );

***2,5-Dioxo-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-olat (52b)***

***(4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz: 1.50 g Dichlormaleinsäureanhydrid (9.00 mmol);  
1.10 (4-Dimethylamino)pyridin (9.00 mmol);

Ausbeute: 1.58 g (75.0 %), weißes Pulver;  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , (234.21);

Analyse: ber.: C: 56.41; H: 4.30; N: 12.00;  
gef.: C: 56.67; H: 3.98; N: 11.96;

IR (KBr): 3110 (w); 2980 (w); 1830 (s); 1760 (vs,b); 1680 (vs,b);  
1570 (s,b); 1440 (m); 1400 (w); 1365 (m); 1300 (m);  
1253 (m); 1180 (s); 1100 (m,b); 900 (w); 870 (m); 820 (m); 730 (w);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 3.41 (s,  $\text{CH}_3$ , 6 H); 7.12 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H); 8.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H);

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ): 41.24 (s,  $\text{CH}_3$ ); 109.27 (s,  $\text{C}^4$ -Anhydrid); 110.94 (s,  $\text{C}^{3,5}$ -DMAP); 141.96 (s,  $\text{C}^{2,6}$ -DMAP); 154.24 (s,  $\text{C}^4$ -DMAP); 161.19 (s,  $\text{C}^3$ -Anhydrid); 162.26 (s,  $\text{C}^5$ -Anhydrid); 163.30 (s,  $\text{C}^2$ -Anhydrid);

MS (230 °C): 234 ( $M^+ -CO$ ); 162 (DMAP-CC- $O^+$ ); 122 (DMAP $^+$ ); 78 ( $py^+ -H$ ); 52 ( $C_4H_4^+$ ); 44 ( $CO_2$ ,  $NMe_2^+$ ); 39 ( $C_3H_3^+$ ); 28 (CO);

### ***2,5-Dioxo-4-pyridinio-2,5-dihydrofuran-3-olat (52c)***

#### ***(4-Pyridinio-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz: 1.50 g Dichlormaleinsäureanhydrid (9.00 mmol);  
0.73 mL Pyridin (9.00 mmol);

Ausbeute: 0.89 g (51.7 %), weißes Pulver;  
 $C_9H_5N_1O_4$ , (191.14);

Analyse: ber.: C: 56.55; H: 2.64; N: 7.33;  
gef.: C: 56.92; H: 2.78; N: 7.36;

IR (KBr): 3140 (m); 3090 (m); 1840 (s); 1770 (vs,b); 1680 (vs,b);  
1470 (s); 1420 (m); 1300 (s); 1260 (m); 1180 (s); 1125  
(m); 1080 (m); 1020 (w); 895 (m); 870 (s); 780 (m); 740  
(m); 725 (m); 655 (m);

$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 8.16 (t,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H); 8.45 (t,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 1 H);  
9.36 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH, 2 H);

$^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 101.71 (s,  $C^4$ -Anhydrid); 128.22 (s,  $C^{3,5}$ -py); 140.10 (s,  
 $C^{2,6}$ -py); 142.82 (s,  $C^4$ -py); 161.56 (s,  $C^3$ -Anhydrid);  
161.85 (s,  $C^5$ -Anhydrid); 162.49 (s,  $C^2$ -Anhydrid);

MS (130 °C): 191 ( $M^+$ ); 119 (py-CC- $O^+$ ); 79 (py $^+$ ); 64 ( $C_3H_4^+$ ); 52  
( $C_4H_4^+$ ); 44 ( $CO_2$ ); 39 ( $C_3H_3^+$ ); 28 (CO);

### ***2,5-Dioxo-4-triphenylarsonio-2,5-dihydrofuran-3-olat (52g)***

#### ***(4-Triphenylarsonio-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz: 1.50 g Dichlormaleinsäureanhydrid (9.00 mmol);  
2.76 g Triphenylarsin (9.00 mmol);

Ausbeute: 1.17 g (31.1 %), weißes Pulver;  
 $C_{22}H_{15}As_1O_4$ , (418.28);

Analyse: ber.: C: 63.16; H: 3.59;  
gef.: C: 62.65; H: 3.52;

IR (KBr): 3070 (w); 1825 (s); 1770 (vs,b); 1680 (vs,b); 1580 (w);

	1480 (m); 1440 (s); 1320 (s); 1260 (s); 1180 (w); 1080 (m); 990 (m); 880 (m); 845 (m); 735 (s); 680 (s);
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	7.85 (m, CH, 15 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	70.44 (s, C <sup>4</sup> -Anhydrid); 122.90 (s, C <sup>1</sup> -Phenyl); 130.15 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 132.75 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 133.50 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 161.97 (s, C <sup>3</sup> -Anhydrid); 166.57 (s, C <sup>5</sup> -Anhydrid); 173.81 (s, C <sup>2</sup> -Anhydrid);
MS (160 °C):	345 (AsPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 306 (AsPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 227 (AsPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 152 (AsPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);

### III.3.2. Synthese der phosphoniosubstituierten Eduktylide auf Basis des Maleinsäureanhydrids

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 6)

Bei dieser Reaktion ist ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln nicht erforderlich.

Eine Lösung von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid in 15 mL THF wird auf 0 °C gekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung des Phosphins und 2 Tropfen H<sub>2</sub>O in 25 mL THF innerhalb 1 h versetzt, wobei die Temperatur auf 0 °C gehalten wird. Nach etwa 10 min beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Ist die Zugabe beendet, rührt man noch 1 h bei Raumtemperatur. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, zehnmal mit 15 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und aus EtOH rasch umkristallisiert. Man filtriert erneut und trocknet das Produkt am Ölpumpenvakuum.

#### *2,5 Dioxo-4-triphenylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-olat* (**52d**)

#### *(4-Triphenylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-olat)*

Ansatz:	1.50 g Dichlormaleinsäureanhydrid (9.00 mmol); 2.36 g Triphenylphosphin (9.00 mmol);
Ausbeute:	1.77 g (52.5 %), weißes Pulver;

	$C_{22}H_{15}O_4P_1$ , (374.33);
Analyse:	ber.: C: 70.59; H: 4.04; gef.: C: 70.68; H: 4.09;
IR (KBr):	3070 (w); 1825 (s,b); 1765 (vs,b); 1680 (vs,b); 1480 (m); 1435 (s); 1320 (s); 1260 (s); 1185 (w); 1100 (s); 990 (w); 870 (m,b); 725 (s); 680 (s);
$^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):	7.76 (m, CH, 15 H);
$^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):	66.10 (d, $^1J_{P-C} = 120$ , $C^4$ -Anhydrid); 122.86 (d, $^1J_{P-C} = 94$ , $C^1$ -Phenyl); 129.40 (d, $^3J_{P-C} = 13$ , $C^{3,5}$ -Phenyl); 132.71 (d, $^4J_{P-C} = 2$ , $C^4$ -Phenyl); 133.90 (d, $^2J_{P-C} = 11$ , $C^{2,6}$ -Phenyl); 161.63 (d, $^2J_{P-C} = 23$ , $C^3$ -Anhydrid); 165.83 (d, $^3J_{P-C} = 8$ , $C^5$ -Anhydrid); 174.57 (d, $^2J_{P-C} = 16$ , $C^2$ -Anhydrid);
$^{31}P$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):	11.38 (s);
MS (150 °C):	301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);

***2,5 Dioxo-4-triethylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-olat (52e)***

***(2-Triethylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz:	2.00 g Dichlormaleinsäureanhydrid (11.98 mmol); 1.77 mL Triethylphosphin (11.98 mmol);
Ausbeute:	0.65 g (23.6 %), weißes Pulver; $C_{10}H_{15}O_4P_1$ , (230.20);
Analyse ( $\cdot 2 H_2O$ ):	ber.: C: 45.11; H: 7.14; gef.: C: 45.03; H: 7.29;
IR (KBr):	3440 (s,vb); 2990 (w); 2900 (w); 1730 (vs); 1720 (vs); 1685 (w); 1650 (w); 1635 (w); 1555 (w); 1540 (w); 1450 (s); 1400 (m,b); 1370 (m,b); 1250 (w); 1200 (w,b); 1160 (m); 1080 (w); 1030 (s,b); 1010 (w); 910 (w); 880 (w); 850 (w); 770 (vs,b); 725 (w); 670 (w);
$^1H$ -/ $^{13}C$ -/ $^{31}P$ -NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (120 °C):	159 (PEt <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 134 (PEt <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ); 118 (PEt <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 106 (PEt <sub>2</sub> O <sup>+</sup> ); 90 (PEt <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 78 (PEtO <sup>+</sup> ); 60 (PEt <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);

### ***2,5-Dioxo-4-trimethylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-olat (52f)***

#### ***(2-Trimethylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz:	2.00 g Dichlormaleinsäureanhydrid (11.98 mmol); 1.24 mL Trimethylphosphin (11.98 mmol);
Ausbeute:	1.86 g (82.6 %), weißes Pulver; C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> P <sub>1</sub> , (188.12);
Analyse (·2.5 H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 36.05; H: 6.01; gef.: C: 35.55; H: 6.02;
IR (KBr):	3450 (vs,vb); 2975 (vs,b); 2885 (vs); 1820 (m); 1735 (s,b); 1720 (m); 1705 (w); 1650 (vs); 1635 (s); 1540 (w); 1420 (s,b); 1345 (w); 1290 (vs); 1250 (w); 1210 (m); 1140 (m); 1070 (w,b); 960 (vs,b); 870 (s); 760 (s);
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	2.42 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-H</sub> = 18, Me, 9 H);
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	32.46 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 114, Me); 64.25 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 120, C <sup>4</sup> -Anhydrid); 161.46 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 22, C <sup>3</sup> -Anhydrid); 166.00 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 8, C <sup>5</sup> -Anhydrid); 175.21 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 16, C <sup>2</sup> -Anhydrid);
<sup>31</sup> P-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	14.27 (s);
MS (170 °C):	116 (PMe <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 92 (PMe <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ); 76 (PMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 61 (PMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 46 (PMe <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);

### **III.3.3. Synthese der pyridinio- bzw. chinuclidiniosubstituierten Eduktylide auf Basis des N-Phenylmaleimids**

#### ***2,3-Dichlor-N-phenylmaleimid (51)***

10.00 g Dichlormaleinsäureanhydrid (59.90 mmol) werden in 60 mL Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 5.20 mL frisch destilliertem Anilin (57.10 mmol) in 10 mL Eisessig innerhalb von 3 h versetzt. Nach beendeter Zugabe läßt man die Lösung 12 h rühren, wobei ein weiß-gelber Niederschlag auszufallen beginnt. Daraufhin wird die

Suspension 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man den Niederschlag ab, wäscht dreimal mit 50 mL Et<sub>2</sub>O und trocknet am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:	10.24 g (70.7 %), weiß-gelbes Pulver; C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub> , (242.06);
Analyse:	ber.: C: 49.62; H: 2.08; N: 5.79; gef.: C: 49.51; H: 2.20; N: 6.04;
IR (KBr):	3500 (m,b); 3080 (m); 1795 (m); 1750 (vs,b); 1675 (m); 1630 (s); 1600 (m); 1500 (s); 1450 (m); 1410 (vs); 1290 (m); 1205 (m); 1200 (m); 1190 (m); 1150 (w); 1125 (vs); 1070 (m); 1035 (w); 920 (m); 885 (vs); 800 (s); 780 (m); 740 (vs); 725 (vs); 690 (vs); 680 (w); 640 (m); 620 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	7.45 (mc, CH, 5 H);
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	126.99 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 128.51 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 129.06 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 131.00 (s, C <sup>1</sup> -Phenyl); 132.66 (s, C <sup>3,4</sup> - Maleimid); 162.18 (s, C <sup>1,5</sup> -Maleimid);
MS (40 °C):	241 (M <sup>+</sup> ); 119 (Ph-NCO <sup>+</sup> ); 91 (Ph-N <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 64 (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 7)

Bei dieser Reaktion ist ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln nicht erforderlich.

2,3-Dichlor-N-phenylmaleimid wird in 30 mL frisch destilliertem Ac<sub>2</sub>O suspendiert und auf -15 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung des tertiären Amins in 15 mL Ac<sub>2</sub>O innerhalb von 20 min. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min in der Kälte gerührt und darauf 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht die gelb-orange Suspension in eine tiefbraune Lösung über. Beim Abkühlen fällt das Betain als gelber Feststoff an, der abfiltriert, dreimal mit 30 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

### 4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-N-phenylmaleimid-3-olat (**53a**)

Ansatz:	1.10 g 2,3-Dichlormaleimid (4.29 mmol); 0.53 g 4-Dimethylaminopyridin (4.29 mmol);
---------	---

Ausbeute: 0.76 g (57.5 %), gelbes Pulver;  
 $C_{17}H_{15}N_3O_3$ , (309.33);

Analyse: ber.: C: 66.01; H: 4.89; N: 13.58;  
gef.: C: 65.99; H: 5.12; N: 13.59;

IR (KBr): 3440 (m,b); 3100 (m); 2920 (w), 1755 (s); 1700 (s); 1650 (vs,b); 1595 (w); 1555 (s,b); 1500 (s); 1450 (m,b); 1390 (s); 1350 (w); 1260 (m); 1230 (m); 1150 (m,b); 1115 (m); 1090 (m); 1060 (m); 1030 (m); 945 (m); 925 (w); 825 (s); 805 (w); 755 (s); 740 (s); 690 (s); 620 (s);

$^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2/CF_3COOD$ ): 3.38 (s,  $CH_3$ , 6 H); 7.08 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH-DMAP, 2 H); 7.40 (d,  $^3J_{H-H} = 7$ , CH-Phenyl, 2 H); 7.52 (mc, CH-Phenyl, 3 H); 8.27 (d,  $^3J_{H-H} = 8$ , CH-DMAP, 2 H);

$^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2/CF_3COOD$ ): 41.22 (s,  $CH_3$ ); 109.32 (s,  $C^{3,5}$ -DMAP); 111.09 (s,  $C^4$ -Maleimid); 128.31 (s,  $C^{3,5}$ -Phenyl); 130.61 (s,  $C^4$ -Phenyl); 130.92 (s,  $C^{2,6}$ -Phenyl); 131.62 (s,  $C^1$ -Phenyl); 141.94 (s,  $C^{2,6}$ -DMAP); 147.50 (s,  $C^3$ -Maleimid); 158.19 (s,  $C^4$ -DMAP); 165.47 (s,  $C^2$ -Maleimid); 167.11 (s,  $C^5$ -Maleimid);

MS (180 °C): 309 ( $M^+$ ); 281 ( $M^+ -CO$ ); 237 ( $M^+ -CO -CO_2$ ); 162 (DMAP-CC- $O^+$ ); 133 (DMAP- $C^+$ ); 122 (DMAP $^+$ ); 119 (Ph-NCO $^+$ ); 44 ( $CO_2$ ,  $NMe_2^+$ ); 28 (CO);

#### ***4-Pyridinio-N-phenylmaleimid-3-olat (53b)***

Ansatz: 1.09 g 2,3-Dichlormaleimid (4.48 mmol);  
0.36 mL Pyridin (4.48 mmol);

Ausbeute: 0.60 g (50.6 %), gelbes Pulver;  
 $C_{15}H_{10}N_2O_3$ , (266.26);

Analyse: ber.: C: 67.67; H: 3.79; N: 10.52;  
gef.: C: 67.72; H: 3.92; N: 10.54;

IR (KBr): 3430 (m,b); 3120 (m); 3060 (m); 1750 (s); 1700 (vs); 1655 (vs,b); 1590 (w); 1490 (s); 1470 (s); 1450 (m); 1415 (s); 1380 (s); 1280 (w); 1250 (w); 1200 (w); 1180 (w); 1160 (m); 1135 (s); 1090 (m); 1050 (m); 910 (m);

800 (w); 760 (s); 755 (m); 690 (s); 660 (s); 610 (w);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 7.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH-Phenyl, 2 H); 7.52 (mc, CH-Phenyl, 3 H); 8.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 2 H); 8.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 1 H); 9.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 2 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 109.93 (s, C<sup>4</sup>-Maleimid); 128.48 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 130.17 (s, C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 130.89 (s, C<sup>4</sup>-Phenyl); 131.03 (s, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 131.53 (s, C<sup>1</sup>-Phenyl); 145.53 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 148.81 (s, C<sup>4</sup>-py); 153.62 (s, C<sup>3</sup>-Maleimid); 164.88 (s, C<sup>2</sup>-Maleimid); 166.76 (s, C<sup>5</sup>-Maleimid);  
MS (140 °C): 266 (M<sup>+</sup>); 238 (M<sup>+</sup> -CO); 194 (M<sup>+</sup> -CO -CO<sub>2</sub>); 119 (Ph-NCO<sup>+</sup>), 91 (Ph-N<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

#### **4-[(4'-Cyanpyridinio)]-N-phenylmaleimid-3-olat (53c)**

Ansatz: 1.50 g 2,3-Dichlormaleimid (6.20 mmol);  
0.65 g 4-Cyanpyridin (6.20 mmol);  
Ausbeute: 0.92 g (50.8 %), gelbes Pulver;  
C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, (291.27);  
Analyse: ber.: C: 65.98; H: 3.11; N: 14.43;  
gef.: C: 66.01; H: 3.38; N: 14.27;  
IR (KBr): 3440 (m,b); 3040 (m); 2210 (m); 1760 (s); 1720 (vs,b);  
1625 (vs,b); 1580 (m); 1510 (m); 1480 (vs); 1440 (s);  
1380 (vs,b); 1250 (m); 1180 (s); 1150 (m); 1110 (vs);  
1095 (m); 1055 (m); 1025 (m); 920 (m); 870 (vs); 850 (s);  
805 (w); 785 (m); 755 (s); 725 (vs); 710 (s); 680 (s);  
660 (w); 625 (w); 605 (s);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 7.52 (m, CH-Phenyl, 5 H); 8.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH-py, 2 H); 9.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH-py, 2 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 104.82 (s, CN); 116.11 (s, C<sup>4</sup>-Maleimid); 124.41 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 128.28 (s, C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 130.00 (s, C<sup>4</sup>-Phenyl);  
130.80 (s, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 132.39 (s, C<sup>1</sup>-Phenyl); 141.03 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 148.52 (s, C<sup>4</sup>-py); 155.34 (s, C<sup>3</sup>-Maleimid); 164.22 (s, C<sup>2</sup>-Maleimid); 167.47 (s, C<sup>5</sup>-Maleimid);  
MS (60 °C): 291 (M<sup>+</sup>); 263 (M<sup>+</sup> -CO); 144 (NC-py-CC-O<sup>+</sup>); 119 (Ph-

NCO<sup>+</sup>); 104 (CN-py<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

#### **4-Chinuclidinio-N-phenylmaleimid-3-olat (53e)**

Ansatz: 1.20 g 2,3-Dichlormaleimid (4.96 mmol);  
0.55 g Chinuclidin (4.96 mmol);

Ausbeute: 0.96 g (65.1 %), gelbes mikrokristallines Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (298.34);

Analyse: ber.: C: 66.01; H: 4.89; N: 13.58;  
gef.: C: 65.99; H: 5.12; N: 13.59;

IR (KBr): 3460 (m,b); 3040 (m); 2960 (s); 2900 (m); 1760 (s); 1710 (vs); 1640 (vs,vb); 1600 (w); 1545 (w); 1500 (s); 1465 (m); 1390 (vs,b); 1330 (m); 1300 (w); 1255 (m); 1215 (m); 1185 (w); 1165 (m); 1110 (vs); 1080 (m); 1005 (w); 980 (m); 950 (m); 930 (w); 870 (s); 840 (m); 820 (m); 765 (vs); 730 (s); 700 (s); 675 (w); 655 (w); 630 (m); 605 (s);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 2.15 (m, CH<sub>2</sub>, 6 H); 2.24 (mc, CH-Chinuclidin, 1 H); 4.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH<sub>2</sub>, 6 H); 7.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH-Phenyl, 2 H); 7.44 (mc, CH-Phenyl, 3 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 19.86 (s, C<sup>4</sup>-Chinuclidin); 25.13 (s, C<sup>3,3',3''</sup>-Chinuclidin); 59.06 (s, C<sup>2,2',2''</sup>-Chinuclidin); 108.07 (s, C<sup>4</sup>-Maleimid); 128.24 (s, C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 129.65 (s, C<sup>4</sup>-Phenyl); 130.47 (s, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 132.46 (s, C<sup>1</sup>-Phenyl); 156.89 (s, C<sup>3</sup>-Maleimid); 164.86 (s, C<sup>2</sup>-Maleimid); 167.40 (s, C<sup>5</sup>-Maleimid);

MS (150 °C): 298 (M<sup>+</sup>); 269 (M<sup>+</sup> -CO); 151 (Chinuclidin-CC-O<sup>+</sup>); 119 (Ph-NCO<sup>+</sup>); 111 (Chinuclidin<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

### **III.3.4. Synthese des triphenylphosphoniosubstituierten Eduktylids auf Basis des N-Phenylmaleimids**

Bei dieser Reaktion ist ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln nicht erforderlich.

#### ***4-Triphenylphosphonio-N-phenylmaleimid-3-olat* (53d)**

1.71 g 2,3-Dichlor-N-phenylmaleimid (7.06 mmol) werden in 10 mL THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 1.85 g Triphenylphosphin (7.06 mmol) und 2 Tropfen H<sub>2</sub>O in 20 mL THF innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 15 min in der Kälte gerührt und daraufhin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Hierbei fällt aus der gelben Lösung das Produkt als weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, viermal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	2.53 g (80.0 %), weißes Pulver; C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> P <sub>1</sub> , (449.45);
Analyse:	ber.: C: 74.83; H: 4.58; N: 3.12; gef.: C: 74.76; H: 4.58; N: 3.12;
IR (KBr):	3060 (w); 1760 (s); 1710 (s); 1670 (vs); 1610 (m); 1590 (m); 1490 (m); 1445 (s); 1390 (vs); 1330 (vs); 1220 (m); 1170 (w); 1140 (m); 1120 (s); 1070 (m); 1030 (m); 1000 (m); 940 (w); 825 (w); 760 (vs); 730 (m); 690 (vs); 620 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	7.45 (mc, CH-Phenyl, 15 H); 7.76 (mc, CH-Phenyl, 5 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	70.02 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 118, C <sup>4</sup> -Maleimid); 122.11 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 94, C <sup>1</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 128.24 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 129.27 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 130.23 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 130.80 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 15, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 133.60 (s, C <sup>1</sup> -Phenyl); 135.53 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 4, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 135.66 (s, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 165.74 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 17, C <sup>3</sup> -Maleimid); 172.28 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 13, C <sup>2</sup> -Maleimid); 179.67 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 4, C <sup>5</sup> -Maleimid);
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	11.71 (s);
MS (150 °C):	449 (M <sup>+</sup> ); 421 (M <sup>+</sup> -CO); 301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 131 (PPh <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ); 119 (Ph-NCO <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);

### III.3.5. Iodocarbenium-iodide auf Basis von Maleinsäureanhydrid bzw.

#### N-Phenylmaleimid

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift 8 (AAV 8)

Die Eduktylide der Fünfring-Heterocyclen werden in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst (Maleinsäureanhydrid) bzw. suspendiert (Maleimid) und bei Raumtemperatur mit dem fünffachen Überschuß an Oxalylchlorid versetzt. Sofort nach der Zugabe ist eine heftige Gasentwicklung unter Bildung eines weißen Niederschlages zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag (Chloro-chlorid) abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum **kurz** getrocknet. Falls es zu keiner Niederschlagsbildung kommt, engt man die Reaktionslösung auf ca. 3 mL ein und fällt das Chloro-chlorid durch langsame Zugabe von Diethylether.

Die Chloro-chloride werden dann in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst bzw. suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte und daraufhin 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein oranger bis roter Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 10 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

##### *2,5-Dioxo-4-[(4'-pyrrolidino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59a)*

##### *(4-[(4'-Pyrrolidino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)*

Ansatz:	1.53 g <b>52a</b> (5.89 mmol);
	2.57 mL Oxalylchlorid (29.45 mmol);
Ausbeute (Chloro-chlorid):	1.84 g (99.2 %), weißes Pulver;
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (315.16);
Ansatz:	1.84 g Chloro-chlorid (5.84 mmol);
	1.66 mL TMSI (11.68 mmol);
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid):	1.92 g (66.0 %), gelbes Pulver;
	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (498.06);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 31.35; H: 2.43; N: 5.62;

	gef.: C: 31.69; H: 2.58; N: 5.12;
IR (KBr):	3200 (m); 3080 (m); 2960 (m); 2880 (w); 1855 (w); 1780 (s,b); 1650 (vs,b); 1560 (vs,b); 1450 (m); 1350 (m); 1300 (w); 1230 (m); 1200 (s); 1145 (m); 995 (s); 910 (w); 810 (m); 775 (m,b);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	2.20 (s (b), CH <sub>2</sub> , 4 H); 3.90 (s (b), CH <sub>2</sub> , 4 H); 6.85 (s (b), CH, 2 H); 8.10 (s (b), CH, 4 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	26.13 (s, C <sup>3,4</sup> -Pyrrolidin); 50.25 (s, C <sup>2,5</sup> -Pyrrolidin); 108.37 (s, C <sup>4</sup> -Anhydrid); 110.56 (s, C <sup>3,5</sup> -py); 140.23 (s, C <sup>2,6</sup> -py); 156,40 (s, C <sup>4</sup> -py); 160.23 (s, C <sup>3</sup> -Anhydrid); 164.13 (s, C <sup>5</sup> -Anhydrid); 165.99 (s, C <sup>2</sup> -Anhydrid);
MS (140 °C):	350 (M <sup>+</sup> -ppy); 278 (I-CC-I <sup>+</sup> ); 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 179 (I-CC-CO <sup>+</sup> ); 147 (ppy <sup>+</sup> ); 127 (I <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 70 (Pyrrolidin <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	2 Elektroneneinlagerungen: -0.120 V (rev.); -0.524 V (qrev.);

***2,5-Dioxo-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59b)***  
***(4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

Ansatz:	0.64 g <b>52b</b> (2.73 mmol); 1.19 mL Oxalylchlorid (13.65 mmol);
Ausbeute (Chloro-chlorid):	0.78 g (98.8 %), weiß-gelbes Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (289.12);
Ansatz:	0.78 g Chloro-chlorid (2.70 mmol); 0.77 mL TMSI (5.40 mmol);
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid):	0.87 g (68.0 %), gelb-oranges Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (472.02);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 27.99; H: 2.14; N: 5.93; gef.: C: 28.28; H: 2.37; N: 5.93;
IR (CsI):	3090 (m); 2962 (w); 1850 (m); 1780 (vs,b); 1651 (vs,b); 1580 (s); 1471 (m); 1331 (m); 1213 (s); 941 (m,b); 812 (s); 725 (m); 509 (m); 276 (w);

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	3.50 (s, $\text{CH}_3$ , 6 H); 7.22 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , CH, 2 H); 8.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , CH, 2 H);
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	41.88 (s, $\text{CH}_3$ ); 99.31 (s, $\text{C}^4$ -Anhydrid); 109.69 (s, $\text{C}^{3,5}$ -DMAP); 140.45 (s, $\text{C}^{2,6}$ -DMAP); 148.82 (s, $\text{C}^4$ -DMAP); 161.28 (s, $\text{C}^3$ -Anhydrid); 166.56 (s, $\text{C}^5$ -Anhydrid); 168.13 (s, $\text{C}^2$ -Anhydrid);
MS (150 °C):	350 ( $\text{M}^+$ -DMAP); 278 (I-CC- $\text{I}^+$ ); 254 ( $\text{I}_2^+$ ); 179 (I-CC- $\text{CO}^+$ ); 151 (I-CC $^+$ ); 127 ( $\text{I}^+$ ); 122 (DMAP $^+$ ); 78 ( $\text{py}^+$ -H); 44 ( $\text{CO}_2$ , $\text{NMe}_2^+$ ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	2 Elektroneneinlagerungen: -0.062 V (rev.); -0.394 V (qurev.);

***2,5-Dioxo-4-pyridinio-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59c)***

***(4-Pyridinio-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

Ansatz:	0.62 g <b>52c</b> (3.25 mmol); 1.42 mL Oxalylchlorid (16.25 mmol);
Ausbeute (Chloro-chlorid):	0.79 g (98.8 %), weißes Pulver; $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_1\text{O}_3$ , (246.05);
Ansatz:	0.79 g Chloro-chlorid (3.21 mmol); 0.91 mL TMSI (6.42 mmol);
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid):	0.94 g (68.1 %), gelb-oranges Pulver; $\text{C}_9\text{H}_5\text{I}_2\text{N}_1\text{O}_3$ , (428.95);
$^1\text{H-NMR}$ -Monitoring:	0.43 (s, $\text{TMSCl}$ );
Analyse:	ber.: C: 25.20; H: 1.17; N: 3.26; gef.: C: 25.07; H: 1.40; N: 3.44;
IR (KBr):	3140 (m); 3080 (m); 1830 (s); 1780 (s,b); 1680 (s,b); 1560 (m); 1490 (m); 1470 (s); 1420 (m); 1300 (s); 1255 (m); 1175 (m,b); 1125 (m); 1080 (w); 895 (m); 870 (s,b); 780 (m); 745 (m); 725 (m); 670 (m); 655 (m);
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	8.20 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H); 8.72 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 1 H); 8.93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 5 H);
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	94.31 (s, $\text{C}^4$ -Anhydrid); 129.67 (s, $\text{C}^{3,5}$ -py); 145.03 (s, $\text{C}^{2,6}$ -py); 149.01 (s, $\text{C}^4$ -py); 162.00 (s, $\text{C}^3$ -Anhydrid);

164.21 (s, C<sup>5</sup>-Anhydrid); 167.02 (s, C<sup>2</sup>-Anhydrid);  
MS (90 °C): 350 (M<sup>+</sup> -py); 278 (I-CC-I<sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 179 (I-CC-CO<sup>+</sup>);  
127 (I<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28  
(CO);  
CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: 0.284 V (rev.); -0.154 V  
(qrev.);

***2,5-Dioxo-4-triphenylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59d)***  
***(4-Triphenylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

Ansatz: 1.40 g **52d** (3.74 mmol);  
0.96 mL Oxalylchlorid (11.22 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 1.52 g (94.7 %), weißes Pulver;  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>P<sub>1</sub>, (429.24);  
Ansatz: 1.52 g Chloro-chlorid (3.54 mmol);  
1.01 mL TMSI (7.08 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 1.67 g (76.9 %), orange-rotes Pulver;  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>I<sub>2</sub>P<sub>1</sub>O<sub>3</sub>, (612.14);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ber.: C: 39.09; H: 2.47;  
gef.: C: 38.89; H: 2.43;  
IR (KBr): 3080 (w); 1850 (w); 1780 (vs,b); 1680 (s,b); 1580 (m);  
1550 (m); 1530 (m); 1440 (s); 1345 (m,b); 1230 (s,b);  
1110 (s); 1000 (m); 950 (w); 925 (w); 730 (s); 690 (s);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 7.85 (m, CH, 15 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 54.00 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 66.74 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 118, C<sup>4</sup>-Anhydrid);  
120.27 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 91, C<sup>1</sup>-Phenyl); 130.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 14,  
C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 132.09 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-C</sub> = 3, C<sup>4</sup>-Phenyl); 133.74 (d,  
<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 12, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 161.72 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 24, C<sup>3</sup>-Anhy-  
drid); 165.84 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 6, C<sup>5</sup>-Anhydrid); 174.22 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub>  
= 15, C<sup>2</sup>-Anhydrid);  
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>): 11.92 (s);  
MS (230 °C): 301 (PPh<sub>3</sub>-CC-O<sup>+</sup>); 277 (PPh<sub>3</sub>O<sup>+</sup>); 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 183  
(PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>); 108 (PPh<sup>+</sup>); 77 (Ph<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: 0.335 V (rev.); 0.070 V (qrev.);

***2,5-Dioxo-4-trimethylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59e)***  
***(4-Trimethylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

Ansatz: 0.23 g **52f** (1.22 mmol);  
0.53 mL Oxalylchlorid (6.10 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.28 g (95.1 %), weißes Pulver;  
 $C_7H_9Cl_2O_3P_1$ , (243.03);  
Ansatz: 0.28 g Chloro-chlorid (1.15 mmol);  
0.33 mL TMSI (2.30 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.41 g (82.8 %), gelbes Pulver;  
 $C_7H_9I_2O_3P_1$ , (425.93);  
 $^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 19.74; H: 2.13;  
gef.: C: 20.01; H: 2.34;  
IR (KBr): 3470 (s,vb); 2970 (vs); 2900 (s); 1750 (m,b); 1670 (m);  
1640 (m,b); 1430 (m,b); 1305 (vs); 1260 (w); 1220 (w);  
1170 (w,b); 1110 (w); 970 (vs); 865 (m); 810 (w); 770  
(m); 710 (w,b); 660 (w);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (130 °C): 350 ( $M^+ -PMe_3$ ); 278 (I-CC-I $^+$ ); 254 (I $_2^+$ ); 179 (I-CC-  
CO $^+$ ); 156 (I-CO $^+$ ); 127 (I $^+$ ); 76 ( $PMe_3^+$ ); 61 ( $PMe_2^+$ ); 46  
( $PMe^+$ ); 44 (CO $_2$ ); 28 (CO);

***2,5-Dioxo-4-triphenylarsonio-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59f)***  
***(4-Triphenylarsonio-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

Ansatz: 0.47 g **52g** (1.12 mmol);  
0.49 mL Oxalylchlorid (5.60 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.49 g (92.5 %), weißes Pulver;  
 $C_{22}H_{15}As_1Cl_2O_3$ , (473.20);  
Ansatz: 0.49 g Chloro-chlorid (1.04 mmol);  
0.30 mL TMSI (2.08 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.64 g (93.9 %), gelb-oranges Pulver;

$C_{22}H_{15}AsI_2O_3$ , (656.09);  
 $^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 40.28; H: 2.30;  
gef.: C: 39.50; H: 1.85;  
IR (KBr): 3060 (w); 1830 (w); 1780 (vs,b); 1680 (vs,b); 1580 (m);  
1480 (m); 1440 (s); 1330 (s); 1270 (m,b); 1110 (s,b);  
1000 (w); 910 (w); 880 (m); 760 (m); 740 (m); 650 (s);  
 $^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ): 7.82 (m, CH, 15 H);  
 $^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ): 70.00 (s,  $C^4$ -Anhydrid); 126.28 (s,  $C^1$ -Phenyl); 132.22 (s,  
 $C^{3,5}$ -Phenyl); 133.81 (s,  $C^4$ -Phenyl); 136.20 (s,  $C^{2,6}$ -Phe-  
nyl); 176.24 (s,  $C^3$ -Anhydrid); 180.01 (s,  $C^2$ -Anhydrid);  
181.03 (s,  $C^5$ -Anhydrid);  
MS (70 °C): 306 ( $AsPh_3^+$ ); 254 ( $I_2^+$ ); 227 ( $AsPh_2^+$ ); 152 ( $AsPh^+$ ); 127  
( $I^+$ ); 77 ( $Ph^+$ ); 44 ( $CO_2$ ); 28 (CO);

***4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-N-phenylmaleimid-3-iodo-iodid (60a)***

Ansatz: 0.27 g **53a** (0.87 mmol);  
0.38 mL Oxalylchlorid (4.35 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.26 g (81.6 %), weißes Pulver;  
 $C_{17}H_{15}Cl_2N_3O_2$ , (364.23);  
Ansatz: 0.26 g Chloro-chlorid (0.71 mmol);  
0.20 mL TMSI (1.42 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.38 g (98.6 %), oranges Pulver;  
 $C_{17}H_{15}I_2N_3O_2$ , (547.14);  
 $^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse ( $\cdot H_2O$ ): ber.: C: 36.13; H: 3.03; N: 7.44;  
gef.: C: 36.30; H: 2.91; N: 7.20;  
IR (KBr): 3420 (s,b); 3080 (m,b); 2960 (w); 2920 (w); 1730 (m);  
1720 (vs); 1645 (vs); 1575 (s); 1490 (s); 1390 (vs); 1325  
(w); 1300 (m); 1220 (s); 1185 (m); 1145 (m); 1090 (m);  
1060 (w); 1000 (w); 970 (m); 870 (w); 815 (s); 780 (w);  
740 (s); 690 (m); 650 (w); 625 (m);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (170 °C): 425 ( $M^+$  -DMAP); 333 (Quadratsäurediiodid<sup>+</sup>); 278 (I-CC-I<sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 179 (I-CC-CO<sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 91 (Ph-N<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

#### ***4-Pyridinio-N-phenylmaleimid-3-iodo-iodid (60b)***

Ansatz: 0.60 g **53b** (2.27 mmol);  
1.00 mL Oxalylchlorid (11.35 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.18 g (24.7 %), weißes Pulver;  
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (321.16);  
Ansatz: 0.18 g Chloro-chlorid (0.56 mmol);  
0.16 mL TMSI (1.12 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 0.15 g (54.8 %), oranges Pulver;  
C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (504.07);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 35.74; H: 2.00; N: 5.56;  
gef.: C: 36.30; H: 2.22; N: 5.80;  
IR (KBr): 3200 (m); 3120 (w); 3030 (m,b); 2920 (w); 1710 (m);  
1620 (s); 1590 (vs); 1510 (vs); 1460 (vs); 1350 (w); 1310 (m);  
1225 (m,b); 1175 (m); 1145 (m); 1040 (m); 1015 (m);  
860 (s,b); 735 (vs); 660 (vs); 600 (m);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (170 °C): 425 ( $M^+$  -py); 298 ( $M^+$  -py -I); 278 (I-CC-I<sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>);  
127 (I<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

#### ***4-Chinuclidinio-N-phenylmaleimid-3-iodo-iodid (60c)***

Ansatz: 0.99 g **53e** (3.33 mmol);  
1.45 mL Oxalylchlorid (16.65 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.97 g (82.6 %), weißes Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (353.25);  
Ansatz: 0.97 g Chloro-chlorid (2.75 mmol);  
0.78 mL TMSI (5.50 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 1.07g (72.3 %), oranges Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (536.15);

<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 36.84; H: 3.64; N: 5.05;  
gef.: C: 36.61; H: 3.71; N: 5.43;  
IR (KBr): 3040 (w); 2960 (s); 2880 (m); 1715 (s); 1650 (vs); 1590 (w); 1500 (s); 1470 (m); 1380 (vs); 1330 (w,b); 1255 (m); 1185 (w); 1170 (m); 1100 (s); 1010 (w); 995 (m); 970 (w); 810 (w); 750 (s); 730 (vs); 690 (vs); 650 (m); 620 (m); 605 (w);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (160 °C): 425 (M<sup>+</sup> -Chinuclidin); 278 (I-CC-I<sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 151 (I-CC<sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 111 (Chinuclidin<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

#### ***4-Triphenylphosphonio-N-phenylmaleimid-3-iodo-iodid (60d)***

Ansatz: 1.29 g **53d** (2.88 mmol);  
1.26 mL Oxalylchlorid (14.40 mmol);  
Ausbeute (Chloro-chlorid): 1.37 g (94.3 %), weißes Pulver;  
C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>P<sub>1</sub>, (504.36);  
Ansatz: 1.37 g Chloro-chlorid (2.72 mmol);  
0.77 mL TMSI (5.44 mmol);  
Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 1.47 g (78.5 %), oranges Pulver;  
C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>I<sub>2</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>P<sub>1</sub>, (687.26);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 47.66; H: 3.15; N: 1.99;  
gef.: C: 47.34; H: 3.24; N: 1.95;  
IR (KBr): 3050 (w); 1710 (vs); 1650 (m); 1590 (m); 1530 (w); 1490 (m); 1430 (s); 1380 (vs); 1330 (w,b); 1185 (m); 1170 (m); 1100 (s); 1020 (w); 995 (w); 970 (w); 810 (w); 750 (s); 730 (vs); 690 (vs); 650 (m);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-/<sup>31</sup>P-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (170 °C): 425 (M<sup>+</sup> -PPh<sub>3</sub>); 301 (PPh<sub>3</sub>-CC-O<sup>+</sup>); 278 (I-CC-I<sup>+</sup>); 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 183 (PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>); 151 (I-CC<sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 108 (PPh<sup>+</sup>); 77 (Ph<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

### III.3.6. Isolierung der (4-dimethylamino)pyridinio- und triphenylphosphoniosubstituierten Chloro-chloride auf Basis des Maleinsäureanhydrids

Die hier untersuchten Chloro-chloride wurden nach **AAV 8** erhalten. Ansatzgrößen und Ausbeuten sind bereits bei den Iodocarbenium-iodiden **51b** bzw. **51d** angeführt.

#### *2,5-Dioxo-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-chlor-chlorid (57b)* *(3-Chlor-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-chlorid)*

Analyse:	ber.: C: 45.71; H: 3.51; N: 9.73; gef.: C: 45.63; H: 4.14; N: 10.11;
IR (KBr):	3080 (w); 3040 (w); 2940 (w); 1835 (w); 1785 (s); 1740 (vs,b); 1640 (vs,b); 1360 (s); 1440 (w); 1400 (m,b); 1290 (w); 1250 (m); 1205 (s,b); 1170 (m,b); 1060 (m); 1000 (m); 920 (m); 870 (m); 800 (m); 690 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	3.50 (s, CH <sub>3</sub> , 6 H); 7.20 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.25 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	41.27 (s, CH <sub>3</sub> ); 108.21 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 110.86 (s, C <sup>4</sup> -Anhydrid); 131.94 (s, C <sup>3</sup> -Anhydrid); 139.84 (s, C <sup>2,6</sup> -DMAP); 157.92 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 162.78 (s, C <sup>5</sup> -Anhydrid); 163.50 (s, C <sup>2</sup> -Anhydrid);
MS (120 °C):	162 (DMAP-CC-O <sup>+</sup> ); 122 (DMAP <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 52 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 36 (Cl <sup>+</sup> ); 28 (CO);

#### *2,5-Dioxo-4-triphenylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-chlor-chlorid (57d)* *(3-Chlor-4-triphenylphosphonio-maleinsäureanhydrid-chlorid)*

Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 57.91; H: 3.98; gef.: C: 57.82; H: 3.61;
IR (KBr):	3080 (w); 1840 (s,b); 1780 (vs,b); 1680 (vs,b); 1600 (w); 1490 (m); 1450 (s); 1330 (s); 1270 (s,b); 1200 (w); 1110

	(s); 1000 (m); 915 (m); 880 (m,b); 955 (m); 940 (s,b); 690 (s);
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	3.75 (s, H <sub>2</sub> O); 7.69 (mc, CH, 15 H);
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	66.00 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 112, C <sup>4</sup> -Anhydrid); 119.82 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 98, C <sup>1</sup> -Phenyl); 130.17 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 133.02 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 4, C <sup>4</sup> -Phenyl); 133.88 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 161.76 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 24, C <sup>3</sup> -Anhydrid); 165.90 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 9, C <sup>5</sup> -Anhydrid); 174.25 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 17, C <sup>2</sup> -Anhydrid);
<sup>31</sup> P-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	11.61 (s);
MS (80 °C):	301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 36 (Cl <sup>+</sup> ); 28 (CO);

### III.3.7. Hydrolyse der Iodocarbenium-iodide auf Basis des Maleinsäureanhydrids

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 9)

Die Iodocarbenium-iodide werden bei Raumtemperatur in 15 mL THF suspendiert und mit der stöchiometrischen Menge an H<sub>2</sub>O versetzt. Bereits nach wenigen Minuten geht die gelb-orange Suspension in eine weiße über. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit 5 mL H<sub>2</sub>O und zweimal mit 20 mL EtOH gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *2,5-Dioxo-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-olat (52b)* *(4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-olat)*

Ansatz:	0.62 g <b>59b</b> (1.31 mmol); 0.02 mL H <sub>2</sub> O (1.31 mmol);
Ausbeute:	0.28 g (92.3 %), weißes Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (234.21);

Die übrigen experimentellen Daten stimmen mit den bereits erhaltenen überein (s. Kap. III.3.1.).

### ***2,5-Dioxo-4-triphenylphosphonio-2,5-dihydrofuran-3-olat (52d)***

#### ***(4-Triphenylphosphonio-maleinsäureanhydrid-3-olat)***

Ansatz: 0.91 g **59d** (1.49 mmol);  
0.03 mL H<sub>2</sub>O (1.49 mmol);  
Ausbeute: 0.54 g (96.5 %), weißes Pulver;  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P<sub>1</sub>, (374.33);

Die übrigen experimentellen Daten stimmen mit den bereits erhaltenen überein (s. Kap. III.3.2.).

### **III.3.8. Synthese des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids auf Basis des Maleinsäureanhydrids über 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid**

#### ***2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid (62)***

4.00 g 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid (23.96 mmol) werden in 350 mL Aceton gelöst und mit 7.18 g Natriumiodid (47.92 mmol) versetzt. Die bereits nach wenigen Minuten orange-rotgefärbte Lösung läßt man 14 d bei Raumtemperatur rühren. Sodann wird das ausgefallene Natriumchlorid durch Filtration über Zeolith/Glaswolle entfernt. Die intensiv rote Lösung engt man im Ölpumpenvakuum auf ca. 40 mL ein und überschichtet mit 120 mL Et<sub>2</sub>O. Der ausgefallene orange-gelbe Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 25 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.94 g (35.0 %), orange-gelbes Pulver;  
C<sub>4</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (349.85);

Die experimentellen Daten stimmen mit Ausnahme des <sup>1</sup>H-NMR-Monitorspektrums mit den für die nachfolgende Umsetzung erhaltenen überein.

3.60 g Natriumiodid (24.04 mmol) werden in 60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von 2.01 g 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid (12.04 mmol) und 4.36 mL Trime-

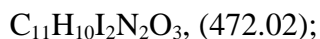
thylsilyltriflat (24.04 mmol) in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe läßt man die Suspension über Nacht rühren. Das ausgefallene Natriumtriflat wird über Zeolith/Glaswolle abfiltriert und das orange-rote Filtrat am Ölpumpenvakuum auf ca. 30 mL eingengt. Man überschichtet mit 120 mL Et<sub>2</sub>O und filtriert den ausgefallenen orangen Niederschlag ab. Dieser wird dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	3.79 g (90.0 %), oranges Pulver; C <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (349.85);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 13.71; gef.: C: 13.68;
IR (KBr):	1820 (m); 1760 (s,vb); 1740 (s); 1690 (m); 1670 (w); 1655 (vs); 1590 (w); 1540 (m); 1455 (m); 1435 (m,b); 1380 (m); 1360 (m,b); 1260 (s,b); 1230 (s,b); 1090 (m,b); 1025 (w); 995 (m); 910 (w); 865 (w); 825 (w); 785 (w); 755 (m); 680 (m,b); 650 (w);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	134.21 (s, C <sup>3,4</sup> ); 157.06 (s, C <sup>2,5</sup> );
MS (80 °C):	350 (M <sup>+</sup> ), 278 (I-CC-I <sup>+</sup> ), 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ), 223 (M <sup>+</sup> -I), 179 (M <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> -I), 151 (M <sup>+</sup> -CO <sub>2</sub> -I -CO), 127 (I <sup>+</sup> ), 44 (CO <sub>2</sub> ), 28 (CO);

***2,5-Dioxo-4-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-2,5-dihydrofuran-3-iodo-iodid (59b)***  
***(4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-iodo-iodid)***

0.06 g 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid (0.16 mmol) werden in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf -30 °C gekühlt. Dazu läßt man eine Lösung von 0.20 g 4-Dimethylaminopyridin (0.16 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h tropfen. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h in der Kälte. Sodann wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und die gelbe Lösung mit 50 mL PE überschichtet. Der ausgefallene orange-gelbe Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 20 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	0.74 g (98.0 %), orange-gelbes Pulver;
-----------	--



Die übrigen experimentellen Daten stimmen mit denjenigen überein, die bereits für **59b** nach der Betainmethode erhalten wurden (s. Kap. III.3.5.).

### III.4. Funktionalisierung von Quadratsäure

#### *Quadratsäuredichlorid (63)*

22.80 g Quadratsäure (0.20 mol) werden in 200 mL Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur mit 34.80 mL frisch destilliertem Thionylchlorid (5.00 mol) und zehn Tropfen DMF versetzt. Die weiße Suspension wird 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei eine heftige Gasentwicklung und eine Braunfärbung der Reaktionslösung zu beobachten sind. Die Quadratsäure geht dabei allmählich in Lösung. Nach dem Abkühlen wird die tiefbraune Lösung über Zeolith/Glaswolle filtriert, zunächst am Rotationsverdampfer und daraufhin am Ölpumpenvakuum auf ca. 10 mL eingengt. Man überschichtet mit 150 mL PE und engt am Ölpumpenvakuum erneut so lange ein, bis ein oranger kristalliner Niederschlag auszufallen beginnt. Dieser wird unter Schutzgas abfiltriert, mit 10 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum kurz getrocknet. Quadratsäuredichlorid sublimiert in gelben quadratischen Kristallen im Ölpumpenvakuum bei 50 °C.

Ausbeute:	10.21 g (33.8 %), gelbe, quadratische Kristalle; $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2, (150.95);$
Analyse:	ber.: C: 31.83; gef.: C: 31.66;
IR (KBr):	1806 (vs); 1768 (s); 1537 (s); 1475 (w); 1269 (m); 1179 (vs); 1056 (m,b); 971 (w); 887 (vs); 738 (m);
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):	188.05 (s, $\text{C}^{3,4}$ ); 189.42 (s, $\text{C}^{1,2}$ );
MS (150 °C):	152, 150 ( $\text{M}^+$ ); 124, 122 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ); 96, 94 ( $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ ); 89, 87 ( $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{Cl}$ ); 61, 59 ( $\text{Cl} - \text{CC}^+$ ); 49, 47 ( $\text{Cl} - \text{C}^+$ ); 36, 35 ( $\text{Cl}^+$ ); 28 ( $\text{CO}$ );

### III.4.1. Synthese der Eduktylide auf Basis von 1,2-Cyclobutendion

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 10)

Bei dieser Reaktion ist ein Arbeiten unter N<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln nicht erforderlich.

Quadratsäuredichlorid **63** wird in 10 mL THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung des Nukleophils und zwei Tropfen H<sub>2</sub>O innerhalb von 20 min. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte gerührt und daraufhin 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei dreimal je ein Tropfen H<sub>2</sub>O hinzugefügt wird. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit 400 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und umkristallisiert (Lösungsmittel bei der jeweiligen Verbindung in Klammern angegeben). Die Trocknung erfolgt am Ölpumpenvakuum.

#### *4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-cyclobuten-1,2-dion-3-olat* (**29a**)

Ansatz:	1.21 g Quadratsäuredichlorid <b>63</b> (8.00 mmol); 0.98 g (4-Dimethylamino)pyridin (8.00 mmol);
Ausbeute:	0.99 g (56.9 %), gelbe Nadeln (H <sub>2</sub> O); C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (218.21);
Analyse:	ber.: C: 60.55; H: 4.62; N: 12.84; gef.: C: 60.90; H: 4.74; N: 12.95;
IR (KBr):	3100 (w); 2940 (w); 1800 (vs); 1780 (vs); 1640 (vs,b); 1570 (m); 1525 (m); 1420 (w); 1430 (s); 1400 (w); 1350 (m); 1330 (w); 1235 (s); 1185 (m); 1120 (m); 1020 (w); 1015 (m); 970 (w); 940 (w); 890 (w); 835 (vs); 755 (m); 660 (w); 620 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	3.44 (s, CH <sub>3</sub> , 6 H); 7.14 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.72 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	41.46 (s, CH <sub>3</sub> ); 109.26 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 137.12 (s, C <sup>2,6</sup> - DMAP); 158.08 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 165.59 (s, C <sup>4</sup> -Cyclobu- ten); 192.15 (s, C <sup>1,3</sup> -Cyclobuten); 200.77 (s, C <sup>2</sup> -Cyclobu- ten);
MS (200 °C):	218 (M <sup>+</sup> ); 190 (M <sup>+</sup> -CO); 162 (M <sup>+</sup> -2 CO); 133 (M <sup>+</sup> -3

CO); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 28 (CO);

***(4-Pyridinio)-cyclobuten-1,2-dion-3-olat (29b)***

Ansatz: 1.13 g Quadratsäuredichlorid **63** (7.47 mmol);  
0.60 mL Pyridin (7.47 mmol);

Ausbeute: 0.56 g (42.8 %), orange Plättchen (CH<sub>3</sub>CN);  
C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>N<sub>1</sub>O<sub>3</sub>, (175.14);

Analyse: ber.: C: 61.72; H: 2.88; N: 8.00;  
gef.: C: 61.98; H: 2.60; N: 7.80;

IR (KBr): 3065 (m); 1792 (s); 1743 (m); 1613 (vs,b); 1474 (vs);  
1425 (w,b); 1342 (m); 1263 (m,b); 1173 (m); 1115 (w,b);  
999 (m); 784 (s); 684 (s);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 8.31 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.71 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 1 H);  
9.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 129.94 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 139.42 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 148.69 (s, C<sup>4</sup>-py);  
163.50 (s, C<sup>4</sup>-Cyclobuten); 192.92 (s, C<sup>1,3</sup>-Cyclobuten);  
204.61 (s, C<sup>2</sup>-Cyclobuten);

MS (80 °C): 132 (py-CC-CO<sup>+</sup>); 104 (py-CC<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>);  
52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***(4-Triphenylphosphonio)-cyclobuten-1,2-dion-3-olat (29c)***

Ansatz: 0.93 g Quadratsäuredichlorid **63** (6.13 mmol);  
1.61 g Triphenylphosphin (6.13 mmol);

Ausbeute: 1.93 g (88.0 %), apricotfarbene Plättchen (CH<sub>3</sub>COOH);  
C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>P<sub>1</sub>, (358.33);

Analyse (-0.5 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 71.93; H: 4.39;  
gef.: C: 71.99; H: 4.31;

IR (KBr): 3060 (w); 1780 (vs); 1760 (s); 1660 (vs); 1640 (vs); 1490  
(m); 1440 (s); 1270 (s); 1190 (m); 1110 (s); 1060 (s);  
1000 (m); 940 (w); 870 (m); 800 (w,b); 760 (vs); 725  
(vs); 695 (vs); 620 (m);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 7.82 (mc; CH, 15 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 119.55 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 94, C<sup>1</sup>-Phenyl); 131.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 12,

$C^{3,5}$ -Phenyl); 135.42 (d,  $^2J_{P-C} = 12$ ,  $C^{2,6}$ -Phenyl); 136.58 (d,  $^4J_{P-C} = 3$ ,  $C^4$ -Phenyl); 146.32 (d,  $^1J_{P-C} = 86$ ,  $C^4$ -Cyclobuten); 199.88 (d,  $^2J_{P-C} = 11$ ,  $C^{1,3}$ -Cyclobuten); 209.51 (d,  $^3J_{P-C} = 53$ ,  $C^2$ -Cyclobuten);  
 $^{31}P$ -NMR ( $CD_3NO_2/CF_3COOD$ ): 9.43 (s);  
 MS (150 °C): 301 ( $PPh_3-CC-O^+$ ); 262 ( $PPh_3^+$ ); 183 ( $PPh_2^+$ ); 108 ( $PPh^+$ ); 77 ( $Ph^+$ ); 28 (CO);

### III.4.2. Synthese des (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodids auf Basis von 1,2-Cyclobutendion

#### *4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-cyclobuten-1,2-dion-3-iodo-iodid (65)*

0.55 g **29a** (2.53 mmol) werden in 20 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert und bei Raumtemperatur mit 2.21 mL Oxalylchlorid (25.32 mmol) versetzt. Sofort nach der Zugabe ist eine heftige Gasentwicklung unter Bildung eines weißen Niederschlages (Chloro-chlorid) zu beobachten. Nach beendeter Gasentwicklung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Niederschlag unter Schutzgas abfiltriert, dreimal mit 20 mL  $Et_2O$  gewaschen und **kurz** am Ölpumpenvakuum getrocknet.

0.65 g Chloro-chlorid (2.38 mmol) werden in 25 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 0.68 mL TMSI (4.76 mmol) in 5 mL  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte und daraufhin 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es hat sich ein orange-gelber Niederschlag gebildet. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 10 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute (Chloro-chlorid): 0.65 g (94.1 %), weißes Pulver;  
 $C_{11}H_{10}Cl_2N_2O_2$ , (273.12);  
 Ausbeute (Iodocarbenium-iodid): 1.06 g (97.9 %), oranges Pulver;  
 $C_{11}H_{10}I_2N_2O_2$ , (456.02);  
 $^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
 Analyse: ber.: C: 28.97; H: 2.21; N: 6.14;  
 gef.: C: 28.72; H: 2.19; N: 6.24;

IR (KBr):	3085 (w); 2925 (m); 2880 (w); 1790 (s); 1765 (m); 1650 (vs); 1555 (m); 1535 (vs); 1405 (m); 1360 (m); 1275 (s); 1225 (s); 1125 (w); 1050 (s,b); 830 (m); 755 (m); 660 (w); 625 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	3.52 (s; CH <sub>3</sub> , 6 H); 7.27 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 2 H); 8.82 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	42.38 (s, CH <sub>3</sub> ); 110.40 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 137.83 (s, C <sup>2,6</sup> -DMAP); 159.17 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 159.32 (s, C <sup>4</sup> -Cyclobuten); 185.60 (s, C <sup>3</sup> -Cyclobuten); 192.41 (s, C <sup>1</sup> -Cyclobuten); 193.52 (s, C <sup>2</sup> -Cyclobuten);
MS (150 °C):	334 (M <sup>+</sup> -DMAP); 306 (M <sup>+</sup> -DMAP -CO); 278 (I-CC-I <sup>+</sup> ); 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 179 (I-CC-CO <sup>+</sup> ); 151 (I-CC <sup>+</sup> ); 127 (I <sup>+</sup> ); 122 (DMAP <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> bzw. NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

## III.5. Synthese der indigoiden Farbstoffsysteme

### III.5.1. Synthese durch direkte Umsetzung von Triphenylphosphin mit 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid bzw. -N-phenylmaleimid

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 11)

2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid **50** bzw. 2,3-Dichlor-N-phenylmaleimid **51** wird in 50 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst bzw. suspendiert und mit Triphenylphosphin versetzt. Die anfänglich gelb-orange Reaktionslösung bzw. Suspension färbt sich bereits nach ca. 4 h tiefviolett (im Fall des N-Phenylmaleinimids zunächst tiefgrün). Man rührt 7 d bei Raumtemperatur, wobei in beiden Fällen eine Niederschlagsbildung beobachtet werden kann. Die Reaktionslösung wird dann am Ölpumpenvakuum auf ca. 10 mL eingengt und mit 120 mL Et<sub>2</sub>O langsam überschichtet. Man läßt erneut 2 d bei Raumtemperatur rühren, filtriert den tiefvioletten Niederschlag ab, wäscht mit 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 80 mL Et<sub>2</sub>O und trocknet am Ölpumpenvakuum.

***Trans-3,3'-bis-(2,5,2',5'-tetraoxo-4,4'-bis-triphenylphosphoranyliden)-tetrahydrofuranyliden (77)***<sup>[299]</sup>

Ansatz:	1.67 g <b>50</b> (10.00 mmol); 5.25 g Triphenylphosphin (20.00 mmol);
Ausbeute:	4.52 g (65.4 %), tiefviolettes Pulver; C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> , (716.67); (+ 2 PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , (333.20));
Analyse (-2 PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ):	ber.: C: 69.41; H: 4.34; gef.: C: 69.41; H: 4.51;
IR (KBr):	3080 (w); 1860 (w); 1830 (s,b); 1780 (m); 1770 (vs,b); 1680 (vs,b); 1590 (w); 1550 (w); 1490 (m); 1440 (s); 1320 (s,b); 1265 (s,b); 1190 (w); 1160 (w); 1105 (s); 1020 (w); 995 (m); 950 (m); 905 (w); 870 (m,b); 800 (w,b); 745 (s); 730 (s,b); 680 (s), 630 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	7.70 (m, CH-PPh <sub>3</sub> , CH-PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , 60 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	67.55 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 121, C <sup>4,4'</sup> -indigoides System); 117.00 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,3'</sup> -indigoides System); 120.01 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 93, C <sup>1</sup> -Phenyl); 129.12 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 130.23 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 132.61 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 119, C <sup>1</sup> - PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 133.80 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 2, C <sup>4</sup> -Phenyl); 134.11 (d, <sup>2</sup> J <sub>P- C</sub> = 14, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 134.40 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 3, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 135.00 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 166.46 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 16, C <sup>5,5'</sup> -indigoides System); 174.56 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 8, C <sup>2,2'</sup> - indigoides System);
<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	12.78 (s, PPh <sub>3</sub> ); 35.93 (s, PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> );
MS (100 °C):	374 (M <sup>+</sup> /2 +O); 358 (M <sup>+</sup> /2); 333 (PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 301 (PPh <sub>3</sub> - CC-O <sup>+</sup> ); 299 (PPh <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 153 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 36 (Cl <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	588 (15040); 440 (7300); 226 (7520);

***Trans-3,3'-bis-(2,5,2',5'-tetraoxo-4,4'-bis-triphenylphosphoranyliden)-N-phenylpyrrolidinylliden (78)***<sup>[299]</sup>

Ansatz:	1.82 g <b>51</b> (7.52 mmol); 3.94 g Triphenylphosphin (15.04 mmol);
---------	---

Ausbeute:	4.10 g (71.2 %), tiefviolettes Pulver; C <sub>56</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> , (866.89); (+ 2 PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , (333.20));
Analyse (·2 PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ):	ber.: C: 72.07; H: 4.60; N: 1.83; gef.: C: 72.43; H: 5.00; N: 1.82;
IR (KBr):	3060 (w); 1730 (m); 1710 (s); 1690 (m); 1670 (vs); 1500 (m); 1450 (m); 1380 (s,b); 1330 (m); 1200 (w,b); 1110 (s,b); 750 (m,b); 695 (s); 630 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	7.54 (m; CH-PPh <sub>3</sub> , CH-PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> , CH-Phenyl, 70 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	70.11 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 118, C <sup>4,4'</sup> -indigoides System); 115.43 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 11, C <sup>3,3'</sup> -indigoides System); 123.00 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 92, C <sup>1</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 127.42 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 127.87 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 129.41 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 129.79 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 130.06 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 132.48 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 132.88 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 119, C <sup>1</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 134.41 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 2, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 134.71 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 135.00 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 3, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 135.04 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ); 162.62 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 16, C <sup>5,5'</sup> -indigoides System); 171.21 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 9, C <sup>2,2'</sup> -indigoides System);
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	11.93 (s, PPh <sub>3</sub> ); 36.01 (s, PPh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> );
MS (150 °C):	449 (M <sup>+</sup> /2+O); 421 (M <sup>+</sup> /2+O -CO); 333 (PPh <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 277 (PPh <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 131 (PPh <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ); 119 (Ph-NCO <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 36 (Cl <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	586 (14070); 437 (2520); 221 (7400);

### III.5.2. Synthese durch Umsetzung der entsprechenden Iodocarbenium-iodide mit TDAI

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 12):

Die triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodide **59d** bzw. **60d** werden in 15 mL CH<sub>3</sub>CN suspendiert. Dazu tropft man eine Lösung von Tris-(dimethylamino)cycloprope-

nylium-iodid in 5 mL CH<sub>3</sub>CN innerhalb von 1 h. Bereits nach wenigen Tropfen ist eine Blau- bzw. Violettfärbung der Suspension zu beobachten, die nach beendeter Zugabe noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Der violette Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

***Trans-3,3'-bis-(2,5,2',5'-tetraoxo-4,4'-bis-triphenylphosphoranyliden)-tetrahydrofuranyliden (77)***<sup>[299]</sup>

Ansatz:	0.36 g <b>59d</b> (0.58 mmol); 0.68 g TDAI (2.32 mmol);
Ausbeute:	0.16 g (77.0 %), tiefviolettes Pulver; C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> , (716.67);
Analyse (-2 CH <sub>3</sub> CN):	ber.: C: 72.12; H: 4.51; N: 3.51; gef.: C: 72.01; H: 5.03; N: 3.33;
IR (KBr):	3040 (m); 1820 (s,b); 1760 (s,b); 1740 (s,b); 1690 (w); 1660 (vs,b); 1630 (w); 1585 (m); 1550 (m); 1500 (m); 1480 (m); 1435 (s); 1320 (s,b); 1260 (m,b); 1190 (m); 1160 (w); 1120 (s); 1105 (s); 1070 (w); 1020 (w); 990 (m); 905 (w); 870 (m,b); 745 (m); 710 (s); 680 (s); 630 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	1.98 (s, CH <sub>3</sub> CN); 7.72 (mc, CH, 30 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	0.80 (s, CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> CN); 66.13 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 122, C <sup>4,4'</sup> -indigo- ides System); 116.10 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,3'</sup> -indigoides Sy- stem); 117.80 (s, CN-CH <sub>3</sub> CN); 120.00 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 98, C <sup>1</sup> - PPh <sub>3</sub> ); 129.68 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 133.61 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 3, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 134.01 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 14, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 166.00 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 15, C <sup>5,5'</sup> -indigoides System); 174.33 (d <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 6, C <sup>2,2'</sup> -indigoides System);
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	12.84 (s, PPh <sub>3</sub> );
MS (100 °C):	374 (M <sup>+</sup> /2 +O); 358 (M <sup>+</sup> /2); 301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 153 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	588 (15040); 440 (7300); 226 (7520);
CV (Ag/AgCl):	2 Oxidationen: 1.320 V (rev.); 0.167 V (rev.);

*Trans-3,3'-bis-(2,5,2',5'-tetraoxo-4,4'-bis-triphenylphosphoranyliden)-N-phenylpyrrolidinyli-*  
*nyli-*den (**78**)<sup>[299]</sup>

Ansatz:	0.37 g <b>60d</b> (0.54 mmol); 0.64 g TDAI (2.16 mmol);
Ausbeute:	1.75 g (75.4 %), tiefviolettes Pulver; C <sub>56</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> , (866.89); (+ PPh <sub>3</sub> (262.29));
Analyse (·PPh <sub>3</sub> ):	ber.: C: 78.71; H: 4.91; N: 2.48; gef.: C: 77.15; H: 4.23; N: 3.01;
IR (KBr):	3060 (w); 1730 (m); 1710 (s); 1690 (m); 1670 (vs); 1500 (m); 1450 (m); 1380 (s,b); 1330 (m); 1200 (w,b); 1110 (s,b); 750 (m,b); 695 (s); 630 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (Aceton-d <sub>6</sub> ):	7.54 (mc, CH-PPh <sub>3</sub> indigoides System), CH-PPh <sub>3</sub> , CH-Phenyl);
<sup>13</sup> C-NMR (Aceton-d <sub>6</sub> ):	70.00 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 118, C <sup>4,4'</sup> -indigoides System); 115.88 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 11, C <sup>3,3'</sup> -indigoides System); 118.21 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 88, C <sup>1</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 123.00 (d, <sup>1</sup> J <sub>P-C</sub> = 92, C <sup>1</sup> -PPh <sub>3</sub> -indigoides System); 127.42 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> -indigoides System); 127.87 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 129.41 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 129.79 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 130.03 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>3,5</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 132.48 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 133.27 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 134.41 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 2, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> -indigoides System); 134.71 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 12, C <sup>2,6</sup> -PPh <sub>3</sub> -indigoides System); 135.08 (d, <sup>4</sup> J <sub>P-C</sub> = 2, C <sup>4</sup> -PPh <sub>3</sub> ); 162.62 (d, <sup>2</sup> J <sub>P-C</sub> = 16, C <sup>5,5'</sup> -indigoides System); 171.21 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-C</sub> = 9, C <sup>2,2'</sup> -indigoides System);
<sup>31</sup> P-NMR (Aceton-d <sub>6</sub> ):	11.97 (s, PPh <sub>3</sub> -indigoides System); -6.12 (s, PPh <sub>3</sub> );
MS (150 °C):	449 (M <sup>+</sup> /2+O); 421 (M <sup>+</sup> /2+O -CO); 301 (PPh <sub>3</sub> -CC-O <sup>+</sup> ); 277 (PPh <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 131 (PPh <sub>3</sub> <sup>2+</sup> ); 119 (Ph-NCO <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	586 (14070); 437 (2520); 221 (7400);
CV (Ag/AgCl):	2 Oxidationen: 1.234 V (rev.); -0.767 V (rev.);

## III.6. Palladiumdiiod-Carben-Komplexe

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 13)

Die Iodocarbenium-iodide werden in 30 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei Raumtemperatur mit elementarem Palladium versetzt. Dabei geht die Suspension nach ca. 3 h in eine grün-schwarze Lösung über, aus der ein olivgrüner bis brauner Niederschlag auszufallen beginnt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert, zweimal mit 20 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-cyclobuten-1,2-dion-3-Palladium-diiodid (95)*

Ansatz:	0.57 g <b>65</b> (1.25 mmol); 0.13 g Palladium (1.25 mmol);
Ausbeute:	0.69 g (98.5 %), olivgrünes Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pd <sub>1</sub> , (562.44);
Analyse (·1.5 H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 22.43; H: 2.22; N: 4.76; gef.: C: 22.25; H: 1.67; N: 4.76;
IR (KBr):	3040 (w); 2924 (m); 2860 (w); 1777 (s); 1748 (m); 1729 (m); 1650 (vs); 1625 (w); 1579 (m); 1544 (w); 1514 (m); 1427 (m); 1402 (m); 1357 (m); 1270 (s); 1218 (s); 1190 (w); 1125 (m); 1076 (w); 1052 (w); 821 (s); 752 (m);
<sup>1</sup> H-/ <sup>13</sup> C-NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (150 °C):	254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 233 (PdI <sup>+</sup> ); 127 (I <sup>+</sup> ); 122 (DMAP <sup>+</sup> ); 106 (Pd <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 54 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

#### *4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-maleinsäureanhydrid-3-Palladium-diiodid (98)*

Ansatz:	0.42 g <b>59b</b> (0.89 mmol); 0.09 g Palladium (0.89 mmol);
Ausbeute:	0.50 g (96.3 %), olivgrünes Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>1</sub> , (578.44);
Analyse:	ber.: C: 22.84; H: 1.74; N: 4.84;

gef.: C: 23.00; H: 1.61; N: 4.22;  
IR (KBr): 3080 (m); 2960 (m); 2880 (w); 1855 (w); 1780 (s,b);  
1650 (vs,b); 1560 (vs,b); 1450 (m); 1350 (m); 1300 (w);  
1230 (m); 1200 (s); 1145 (m); 995 (s); 910 (w); 810 (m);  
775 (m,b);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (120 °C): 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 233 (PdI<sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 106 (Pd<sup>+</sup>);  
78 (py<sup>+</sup> -H); 54 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>);  
28 (CO);

***4-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-N-phenylmaleimid-3-Palladium-diiiodid (99)***

Ansatz: 0.50 g **60a** (0.92 mmol);  
0.10 g Palladium (0.92 mmol);  
Ausbeute: 0.42 g (85.4 %), olivgrünes Pulver;  
C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>I<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>1</sub>, (653.53);  
Analyse (·3 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 28.86; H: 2.99; N: 5.94;  
gef.: C: 28.83; H: 2.99; N: 5.54;  
IR (KBr): 3060 (w); 1780 (m); 1720 (vs); 1645 (vs); 1575 (s); 1490  
(s); 1440 (w); 1390 (vs); 1300 (m); 1220 (s); 1190 (m);  
1150 (m); 1095 (w); 1065 (w); 1030 (m); 970 (m); 820  
(s); 790 (m); 745 (vs); 695 (m); 635 (m);  
<sup>1</sup>H-/<sup>13</sup>C-NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (150 °C): 531 (M<sup>+</sup> -DMAP); 425 (M<sup>+</sup> -Pd -DMAP); 412 (C<sub>3</sub>O-  
PdI<sub>2</sub><sup>+</sup>); 333 (M<sup>+</sup> -Pd -DMAP -NPh); 306 (C<sub>3</sub>I<sub>2</sub>O<sup>+</sup>); 278 (I-  
CC-I<sup>+</sup>); 254 (I<sub>2</sub><sup>+</sup>); 241 (DMAP-PdI<sub>2</sub><sup>2+</sup>); 233 (PdI<sup>+</sup>); 179  
(I-CC-CO<sup>+</sup>); 151 (I-CC<sup>+</sup>); 127 (I<sup>+</sup>); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 119  
(Ph-NCO<sup>+</sup>); 106 (Pd<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 54 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>,  
NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-5,6-dichlor-p-benzochinon-3-Palladium-diiiodid (100)***

Ansatz: 0.06 g **47a** (0.10 mmol);  
0.01 g Palladium (0.10 mmol);  
Ausbeute: 0.06 g (95.1 %), braunes Pulver;

$C_{13}H_{10}Cl_2I_2N_2O_2Pd_1$ , (657.35);  
Analyse ( $\cdot 4 H_2O$ ): ber.: C: 21.41; H: 2.49; N: 3.84;  
gef.: C: 21.21; H: 2.42; N: 3.92;  
IR (KBr): 3380 (w); 3050 (w); 2950 (w); 1640 (vs); 1565 (s); 1510 (w); 1430 (m); 1395 (m); 1335 (w); 1305 (w,b); 1255 (m); 1210 (s); 1100 (s,b); 1020 (w); 895 (m); 810 (vs); 795 (s); 750 (w); 730 (w); 705 (w); 690 (w); 660 (w); 640 (w); 620 (w); 600 (w);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (250 °C): 535 ( $M^+ - DMAP$ ); 429 ( $M^+ - Pd - DMAP$ ), 254 ( $I_2^+$ ), 233 ( $PdI^+$ ), 127 ( $I^+$ ), 122 ( $DMAP^+$ ) 106 (Pd), 44 ( $CO_2$ ,  $NMe_2^+$ ); 28 (CO);

***2-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-1,4-naphthochinon-3-Palladium-diiodid (101)***

Ansatz: 0.22 g **49** (0.42 mmol);  
0.05 g Palladium (0.42 mmol);  
Ausbeute: 0.25 g (93.0 %), braunes Pulver;  
 $C_{17}H_{14}I_2N_2O_2Pd_1$ , (638.52);  
Analyse ( $\cdot H_2O$ ): ber.: C: 31.10; H: 2.46; N: 4.27;  
gef.: C: 31.17; H: 2.41; N: 4.09;  
IR (KBr): 3060 (w); 2960 (w); 2920 (w); 1680 (s); 1645 (vs); 1620 (s); 1580 (s); 1510 (m); 1555 (m); 1405 (s); 1310 (m,b); 1285 (m); 1265 (s); 1205 (vs); 1150 (w); 1130 (w); 1070 (m); 1020 (m); 945 (w); 890 (m); 860 (m); 825 (vs); 785 (m); 745 (m); 715 (m); 670 (w); 645 (m); 630 (w);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (200 °C): 384 ( $M^+ - I_2$ ), 254 ( $I_2^+$ ), 233 ( $PdI^+$ ), 127 ( $I^+$ ), 122 ( $DMAP^+$ ), 78 ( $py^+ - H$ ); 106 (Pd), 44 ( $CO_2$ ,  $NMe_2^+$ ); 28 (CO);

## III.7. Isatin- und Indigoderivate

### III.7.1. Synthese des Indigos bzw. N-alkylierter Indigofarbstoffe

#### III.7.1.1. Synthese der Indigofarbstoffe durch direkte Umsetzung des Isatins bzw. der N-alkylierten Isatinderivate mit TMSI

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 14)

Isatin **121a** bzw. die N-alkylierten Isatinderivate **121b** und **121c** werden in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Trimethylsilyliodid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h versetzt. Bereits nach wenigen Tropfen ist eine Blaufärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Man läßt 2 d bei Raumtemperatur rühren und filtriert den Niederschlag ab. Dieser wird mit 15 mL CHCl<sub>3</sub> und dreimal mit 15 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die vollständigen experimentellen Daten für die synthetisierten Indigofarbstoffe sind am Schluß dieses Kapitels zusammengefaßt.

##### *Indigo* (**127a**)

Ansatz:	0.83 g <b>121a</b> (5.62 mmol); 1.60 mL TMSI (11.24 mmol);
Ausbeute:	0.59 g (80.1 %), blau-violettes Pulver; C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (262.27);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.06 (s, TMSOTMS);

##### *Bis-(N-*isopropyl*)-indigo* (**127b**)

Ansatz:	0.35 g <b>121b</b> (1.82 mmol); 0.52 mL Trimethylsilyliodid (3.64 mmol);
Ausbeute:	0.25 g (79.3 %), blaues Pulver; C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (346.43);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.06 (s, TMSOTMS);

### ***Bis-(N-tbutyl)-indigo (127c)***

Ansatz:	0.41 g <b>121c</b> (2.03 mmol); 0.58 mL Trimethylsilyliodid (4.06 mmol);
Ausbeute:	0.31 g (81.9 %), blaues Pulver; C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (374.49);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.06 (s, TMSOTMS);

### **III.7.1.2. Synthese der N-alkylierten Indigofarbstoffe durch Umsetzung der diiodsubstituierten 3-Indolinonderivate mit TDAI**

#### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 15)**

Die N-alkylierten diiodsubstituierten 3-Indolinonderivate **120b** bzw. **120c** werden in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dazu tropft man innerhalb von 1 h eine Lösung von Tris-(dimethylamino)cyclopropenylum-iodid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Bereits nach wenigen Tropfen ist eine Blaufärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Ist die Zugabe beendet, so rührt man noch 2 h in der Kälte. Anschließend wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Man wäscht mit 10 mL Chloroform und zweimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O und trocknet am Ölpumpenvakuum.

### ***Bis-(N-iprotyl)-indigo (127b)***

Ansatz:	0.20 g <b>120b</b> (0.46 mmol); 0.14 g TDAI (0.46 mmol);
Ausbeute:	0.08 g (98.2 %), blaues Pulver; C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (346.43);

### ***Bis-(N-tbutyl)-indigo (127c)***

Ansatz:	0.18 g <b>120c</b> (0.41 mmol); 0.12 g TDAI (0.41 mmol);
Ausbeute:	0.08 g (98.4 %), blaues Pulver; C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (374.49);

### III.7.1.3. Synthese der Indigofarbstoffe über die chlorierten 3-Indolinonderivate

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 16)

Isatin **121a** bzw. die N-alkylierten Isatinderivate **121b** bzw. **121c** und Phosphorpentachlorid werden in 15 mL Benzol suspendiert und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Suspension geht dabei in eine tiefdunkelrote Lösung über, aus der beim Abkühlen ein rotbrauner mikrokristalliner Niederschlag auszufallen beginnt (für R = H: Isatin-2-chlorid **128**). Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 20 mL PE gewaschen und in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert. Dazu tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von Trimethylsilyliodid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h. Bereits nach wenigen Tropfen ist hierbei eine Blaufärbung der Reaktionslösung unter Bildung eines Niederschlages zu beobachten. Die Suspension läßt man noch 2 h bei Raumtemperatur rühren und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Dieser wird dreimal mit 20 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### Indigo (**127a**)

Ansatz:	0.32 g <b>121a</b> (2.17 mmol); 0.33 g Phosphorpentachlorid (2.20 mmol); 0.62 mL TMSI (4.34 mmol);
Ausbeute:	0.26 g (92.2 %), blau-violettes Pulver; C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (262.27);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 73.27; H: 3.84; N: 10.68; gef.: C: 72.44; H: 4.46; N: 10.29;
IR (KBr):	3277 (m,b); 1626 (vs); 1586 (m); 1484 (s); 1461 (vs); 1395 (m,b); 1317 (m); 1299 (m); 1197 (m); 1173 (m); 1127 (m); 1096 (w); 1072 (s); 1011 (w); 878 (w); 754 (m); 700 (m,b);
<sup>1</sup> H-/ <sup>13</sup> C-NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (100 °C):	262 (M <sup>+</sup> ); 234 (M <sup>+</sup> -CO); 147 (M <sup>+</sup> /2 +O); 130 (M <sup>+</sup> /2); 104 (PhCO <sup>+</sup> ); 76 (Ph <sup>+</sup> -2 H); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (Hexan):	597 (ε konnte aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht

bestimmt werden);

***Bis-(N-ipropyl)-indigo (127b)***

Ansatz: 0.18 g **121b** (0.96 mmol);  
0.19 g Phosphorpentachlorid (1.00 mmol);  
0.27 mL TMSI (1.92 mmol);

Ausbeute: 0.14 g (84.7 %), tiefblaues Pulver;  
 $C_{22}H_{22}N_2O_2$ , (346.43);

$^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);

Analyse: ber.: C: 76.30; H: 6.36; N: 8.09;  
gef.: C: 76.21; H: 6.78; N: 8.33;

IR (KBr): 3060 (w); 2940 (m); 2860 (m); 1635 (vs,b); 1590 (s);  
1490 (s); 1470 (vs); 1405 (m,b); 1395 (s); 1390 (m);  
1340 (w,b); 1315 (s); 1300 (s); 1255 (w); 1220 (w); 1205  
(s); 1185 (s); 1130 (s); 1095 (m); 1080 (vs,b); 1010 (m);  
885 (m); 860 (w); 790 (w); 770 (w); 755 (s); 750 (m);  
720 (s); 695 (s); 640 (w,b);

$^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (200 °C): 346 ( $M^+$ ); 303 ( $M^+$  -iPropyl); 260 ( $M^+$ -2 iPropyl); 130  
( $M^+/2$  -iPropyl); 104 (PhCO<sup>+</sup>); 76 (Ph<sup>+</sup>-H); 43 (iPropyl<sup>+</sup>);  
28 (CO);

UV (Hexan): 709 ( $\epsilon$  konnte aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht  
bestimmt werden);

***Bis-(N-tbutyl)-indigo (127c)***

Ansatz: 0.22 g **121c** (1.08 mmol);  
0.23 g Phosphorpentachlorid (1.20 mmol);  
0.31 mL TMSI (2.16 mmol);

Ausbeute: 0.16 g (78.4 %), blaues Pulver;  
 $C_{24}H_{26}N_2O_2$ , (374.49);

$^1H$ -NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);

Analyse ( $\cdot CH_2Cl_2$ ): ber.: C: 65.36; H: 6.14; N: 6.10;  
gef.: C: 65.44; H: 6.38; N: 6.42;

IR (KBr): 3050 (w); 2940 (m); 2860 (m); 1635 (vs,b); 1590 (s);

	1490 (s); 1470 (vs); 1405 (m,b); 1395 (s); 1390 (m); 1340 (w,b); 1315 (s); 1300 (s); 1255 (w); 1220 (w); 1205 (s); 1185 (s); 1130 (s); 1095 (m); 1080 (vs,b); 1010 (m); 885 (m); 860 (w); 790 (w); 770 (w); 755 (s); 750 (m); 720 (s); 695 (s); 640 (w,b);
$^1\text{H-}/^{13}\text{C-NMR}$ :	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (200 °C):	374 ( $\text{M}^+$ ); 318 ( $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$ ); 262 ( $\text{M}^+ - 2 \text{C}_2\text{H}_4$ ); 131 ( $\text{M}^+/2$ -tButyl); 104 ( $\text{PhCO}^+$ ); 76 ( $\text{Ph}^+ - \text{H}$ ); 57 ( $^t\text{Butyl}^+$ ); 28 (CO);
UV (Hexan):	719 ( $\epsilon$ konnte aufgrund der zu geringen Löslichkeit nicht bestimmt werden);

### III.7.2. Isolierung der N-alkylierten diiodsubstituierten 3-Indolinoderivate

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 17)

Bei der Synthese wird nach **AAV 16** verfahren, mit der Ausnahme, daß die Isatinderivate **121b** und **121c** nach erfolgter Chlorierung in Benzol und Suspension in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf  $-60\text{ °C}$  gekühlt werden. Dazu tropft man eine gekühlte Lösung von Trimethylsilyliodid in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h gerührt und der entstandene Niederschlag in der Kälte abfiltriert. Man wäscht dreimal mit 20 mL kaltem PE und trocknet am Ölpumpenvakuum.

#### *(N-iPropyl)-3-indolinon-2-iodo-iodid (120b)*

Ansatz:	0.24 g <b>121b</b> (1.27 mmol); 0.25 g Phosphorpentachlorid (1.30 mmol); 0.36 mL TMSI (2.54 mmol);
Ausbeute:	0.36 g (66.5 %), orange-braunes, extrem hygroskopisches Pulver; $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{I}_2\text{N}_1\text{O}_1$ , (427.03);
Analyse:	ber.: C: 30.91; H: 2.58; N: 3.28; gef.: C: 30.64; H: 2.94; N: 3.30;

### ***(N-tButyl)-3-indolinon-2-iodo-iodid (120c)***

Ansatz:	0.22 g <b>121c</b> (1.08 mmol); 0.25 g Phosphorpentachlorid (1.20 mmol); 0.31 mL TMSI (2.16 mmol);
Ausbeute:	0.42 g (89.0 %), orange-braunes, extrem hygroskopisches Pulver; C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> I <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , (441.05);
Analyse (-0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	ber.: C: 31.02; H: 2.89; N: 2.89; gef.: C: 31.00; H: 2.83; N: 2.64;

## **III.7.3. Synthese der N-alkylierten Isatinderivate**

### **Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 18)**

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid wird in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit dem entsprechenden Alkohol versetzt. Nach kurzem Aufrühren fügt man Kupfer(I)-chlorid hinzu und erhitzt die grüne Suspension über Nacht unter Rückfluß. Das Ende der Reaktion kann IR-spektroskopisch am Verschwinden der  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup> festgestellt werden. Vor der anschließenden Alkylierung werden das Kupfer(I)-chlorid und eventuell ausfallender N,N'-Dicyclohexylharnstoff durch Filtration über Aluminiumoxid abgetrennt und der Rückstand zweimal mit 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen.

Isatin wird direkt zu dem erhaltenen farblosen Filtrat gegeben und die orange Suspension über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Der ausgefallene N,N'-Dicyclohexylharnstoff wird durch Filtration entfernt und das Filtrat zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Man extrahiert dreimal mit 60 mL Et<sub>2</sub>O und engt daraufhin die Etherphasen am Ölpumpenvakuum zur Trockene ein.

Da bei der Reaktion das erhaltene Filtrat im weiteren Reaktionsverlauf direkt umgesetzt wird, konnte keine Bestimmung der Ausbeute an Isoharnstoff **134b** bzw. **134c** vorgenommen werden.

***(N-iPropyl)-isatin (121b)***

Ansatz (Isoharnstoff **134b**): 1.50 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (7.27 mmol);  
0.56 mL iPropanol (7.27 mmol);  
0.01 g Kupfer(I)-chlorid;

MS (100 °C): 266 (M<sup>+</sup>), 223 (M<sup>+</sup> -iPropyl), 97 (N-Cy<sup>+</sup>), 83 (Cy<sup>+</sup>), 43 (iPropyl<sup>+</sup>), 28 (CO);

Ansatz (Alkylierung): 1.93 g **134b** (7.27 mmol bei 100 % Umsatz);  
0.55 g Isatin (3.74 mmol);

Ausbeute: 0.68 g (96.3 %, bezogen auf eingesetztes Isatin), orange-rotes Pulver;  
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>1</sub>O<sub>2</sub>, (189.22);

Analyse: ber.: C: 69.84; H: 5.82; N: 7.41;  
gef.: C: 69.61; H: 6.00; N: 7.83;

IR (KBr): 3040 (w); 2900 (w); 1760 (s); 1720 (s,b); 1685 (w); 1605 (vs,b); 1550 (w); 1530 (w); 1480 (w); 1450 (s,b); 1390 (m,b); 1320 (s); 1280 (m,b); 1260 (w); 1190 (w); 1180 (w); 1135 (m); 1085 (m); 940 (s); 880 (m,b); 805 (m); 765 (s); 730 (w); 650 (w); 630 (m,b);

<sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): 2.07 (d, CH<sub>3</sub>, 6 H); 3.81 (q, C-H-iPropyl, 1 H); 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4, C<sup>4</sup>-H, 1 H); 7.12 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, C<sup>6</sup>-H, 1 H); 7.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 4, C<sup>7</sup>-H, 1 H); 7.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, C<sup>5</sup>-H, 1 H);

<sup>13</sup>C-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>): 30.20 (s, CH<sub>3</sub>); 69.19 (s, C-H-iPropyl); 113.09 (s, C<sup>8</sup>-Isatin); 118.96 (s, C<sup>9</sup>-Isatin); 123.85 (s, C<sup>4</sup>-Isatin); 125.41 (s, C<sup>6</sup>-Isatin); 139.16 (s, C<sup>5</sup>-Isatin); 151.75 (s, C<sup>7</sup>-Isatin); 184.73 (s, C<sup>2</sup>-Isatin); 210.00 (s, C<sup>1</sup>-Isatin);

MS (160 °C): 189 (M<sup>+</sup>); 146 (M<sup>+</sup> -iPropyl); 104 (PhCO<sup>+</sup>); 76 (Ph<sup>+</sup>-H); 57 (N-iPropyl<sup>+</sup>); 43 (iPropyl<sup>+</sup>); 28 (CO);

***(N-tButyl)-isatin (121c)***

Ansatz (Isoharnstoff **134c**): 1.50 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (7.27 mmol);  
0.68 mL tButanol (7.27 mmol);  
0.01 g Kupfer(I)-chlorid;

MS (100 °C):	280 (M <sup>+</sup> ), 223 (M <sup>+</sup> -tButyl), 97 (N-Cy <sup>+</sup> ), 83 (Cy <sup>+</sup> ), 57 (tButyl <sup>+</sup> ), 28 (CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> );
Ansatz (Alkylierung):	2.04 g <b>134c</b> (7.27 mmol bei 100 % Umsatz); 0.53 g Isatin (3.60 mmol);
Ausbeute:	0.70 g (95.7 %, bezogen auf eingesetztes Isatin), orange-rotes Pulver; C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>1</sub> O <sub>2</sub> , (203.24);
Analyse (-CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	ber.: C: 54.17; H: 5.21; N: 4.86; gef.: C: 54.39; H: 4.92; N: 4.82;
IR (KBr):	3040 (w); 2980 (w); 1735 (s); 1720 (vs,b); 1670 (m); 1605 (vs,b); 1545 (m); 1530 (m); 1475 (m); 1450 (vs); 1390 (m); 1320 (s); 1280 (m); 1260 (w); 1190 (m,b); 1180 (w,b); 1135 (m); 1105 (w); 1085 (s); 1005 (w); 940 (s); 880 (m); 810 (w); 760 (s); 725 (m); 650 (s); 625 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (Aceton-d <sub>6</sub> ):	1.82 (s, CH <sub>3</sub> ); 5.25 (s, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); 7.02 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 4, C <sup>4</sup> -H, 1 H); 7.11 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, C <sup>6</sup> -H, 1 H); 7.57 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 4, C <sup>7</sup> -H, 1 H); 7.62 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, C <sup>5</sup> -H, 1 H);
<sup>13</sup> C-NMR (Aceton-d <sub>6</sub> ):	30.04 (s, CH <sub>3</sub> ); 54.00 (s, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); 70.23 (s, C-tButyl); 113.07 (s, C <sup>8</sup> -Isatin); 118.97 (s, C <sup>9</sup> -Isatin); 123.85 (s, C <sup>4</sup> -Isatin); 125.40 (s, C <sup>6</sup> -Isatin); 139.08 (s, C <sup>5</sup> -Isatin); 151.46 (s, C <sup>7</sup> -Isatin); 184.72 (s, C <sup>2</sup> -Isatin); 209.96 (s, C <sup>1</sup> -Isatin);
MS (140 °C):	203 (M <sup>+</sup> ), 147 (M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), 104 (PhCO <sup>+</sup> ), 76 (Ph <sup>+</sup> -H), 71 (N-tButyl <sup>+</sup> ), 57 (tButyl <sup>+</sup> ), 28 (CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> );

### III.7.4. Synthese des Isatin-Grundkörpers

#### *Isatin (121a)*

2.00 g Bis-(pyridinio)-oxalyl-bis-triflat **55** (3.90 mmol) werden in 300 mL CS<sub>2</sub> suspendiert und auf -20 °C gekühlt. Dazu fügt man portionsweise 0.10 g umkristallisiertes Aniliniumchlorid (0.78 mmol) innerhalb von 3 h. Nach beendeter Zugabe wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 d unter Rückfluß erhitzt. Den ausgefallenen weißen Niederschlag

(Pyridiniumtriflat) filtriert man ab, engt das gelbe Filtrat zur Trockene ein und trocknet das erhaltene orange Pulver am Ölpumpenvakuum.

Ausbeute:	0.11 g (83.0 %, bezogen auf eingesetztes Anilin), oranges Pulver; $C_8H_6N_1O_2$ , (147.13);
Analyse:	ber.: C: 65.31; H: 3.43; N: 9.52; gef.: C: 65.63; H: 3.58; N: 9.27;
IR (KBr):	3460 (m,b); 3200 (w); 1730 (vs,b); 1685 (w); 1670 (w); 1655 (w); 1615 (vs); 1555 (w); 1540 (w); 1520 (m,b); 1450 (s); 1385 (m,b); 1320 (s,b); 1280 (m,b); 1260 (w); 1190 (m,b); 1135 (w); 1080 (s); 930 (s); 870 (w); 800 (w); 755 (s); 720 (m); 645 (m); 620 (m,b);
$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):	7.02 (d, $^3J_{H-H} = 4$ , $C^4$ -H, 1 H); 7.12 (t, $^3J_{H-H} = 8$ , $C^6$ -H, 1 H); 7.53 (d $^3J_{H-H} = 4$ , $C^7$ -H, 1 H); 7.60 (t $^3J_{H-H} = 8$ , $C^5$ -H, 1 H);
$^{13}C$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):	113.09 (s, $C^6$ ); 118.96 (s, $C^5$ ); 123.85 (s, $C^3$ ); 125.41 (s, $C^4$ ); 139.16 (s, $C^7$ ); 151.46 (s, $C^8$ ); 159.75 (s, $C^1$ , Tautomer); 184.73 (s, $C^1$ ); 209.97 (s, $C^2$ );
MS (140 °C):	147 ( $M^+$ ); 119 ( $M^+ - CO$ ); 104 ( $PhCO^+$ ); 92 ( $M^+ - 2 CO$ ); 76 ( $Ph^+ - H$ ); 28 (CO);

### III.7.5. Oniosubstitution von Isatin-2-chlorid

Bei der Synthese wird mit Isatin **121a** nach **AAV 16** verfahren. Nach erfolgter Chlorierung wird Isatin-2-chlorid **128** in 20 mL  $CH_2Cl_2$  suspendiert und mit Trimethylsilyltriflat versetzt. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur rühren und tropft dann eine Lösung von (4-Dimethylamino)pyridin in 5 mL  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 1 h zu. Bereits nach wenigen Tropfen bildet sich ein orange-roter Niederschlag, der nach einiger Zeit in ein braunes Öl übergeht. Es wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionslösung dann auf ca. 5 mL eingengt und mit 60 mL  $Et_2O$  überschichtet. Dabei geht das braune Öl erneut in einen roten Niederschlag über. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 20 mL  $Et_2O$  gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

**[2-(4'-Dimethylamino)pyridinio]-3-dehydroindolinon-trifluormethansulfonat (151)**

Ansatz:	0.30 g Isatin-2-chlorid <b>128</b> (1.80 mmol); 0.32 mL TMSOTf (1.80 mmol); 0.26 g (4-Dimethylamino)pyridin (1.80 mmol);
Ausbeute:	0.70 g (97.5 %), rotes Pulver; C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> , (401.37);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 45.82; H: 3.85; N: 10.02; gef.: C: 45.63; H: 3.84; N: 9.96;
IR (KBr):	3269 (m); 3105 (m); 2964 (w,b); 1744 (s); 1649 (vs); 1567 (s); 1473 (m,b); 1406 (m); 1274 (vs,b); 1220 (s); 1152 (s); 1031 (vs); 999 (m); 960 (w,b); 805 (m,b); 763 (w); 672 (w); 638 (vs);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	3.35 (s, CH <sub>3</sub> , 6 H); 6.94 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH-Isatin, 1 H); 7.12 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH-DMAP, 2 H); 7.22 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH-Isatin, 1H); 7.46 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH-Isatin, 1 H); 7.62 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH-Isatin, 1 H); 8.47 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH- DMAP, 2 H); [+ Signale von freiem DMAP und Isatin];
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> ):	40.56 (s CH <sub>3</sub> ); 92.86 (s, C <sup>1</sup> -Isatin); 109.47 (s, C <sup>2,6</sup> - DMAP); 121.89 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 320, OTf); 122.56 (s, C <sup>6</sup> -Isa- tin); 128.31 (s, C <sup>7</sup> -Isatin); 127.07 (s, C <sup>5</sup> -Isatin); 126.11 (s, C <sup>4</sup> -Isatin); 129.84 (s, C <sup>3</sup> -Isatin); 139.86 (s, C <sup>3,5</sup> - DMAP); 155.83 (s, C <sup>8</sup> -Isatin); 159.07 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 187.65 (s, C <sup>2</sup> -Isatin); [+ Signale von freiem DMAP und Isatin];
MS (100 °C):	147 (Isatin <sup>+</sup> ); 122 (DMAP <sup>+</sup> ); 119 (Ph-NCO <sup>+</sup> ); 92 (Ph- NH <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 64 (C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 52 (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

## III.8. Derivatisierung von Oxalylsystemen

### III.8.1. Bis-oniosubstituierte Oxalylsysteme

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 19)

Oxalylchlorid wird in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung des Amins und Trimethylsilyltriflat innerhalb von 1 h. Es wird noch 3 h in der Kälte und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *Bis-(pyridinio)-oxalyl-bis-trifluormethansulfonat (55)*

Ansatz:	0.25 mL Oxalylchlorid (2.91 mmol); 0.26 mL Pyridin (5.82 mmol); 1.10 mL TMSOTf (6.087 mmol)
Ausbeute:	1.48 g (99.3 %), weißes Pulver; $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , (512.36);
$^1\text{H}$ -NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 32.81; H: 1.95; N: 5.47; gef.: C: 33.04; H: 1.93; N: 6.02;
IR (KBr):	3440 (m,b); 3250 (m); 3190 (m); 3100 (m,b); 3100 (m,b); 2980 (w); 2960 (w); 1650 (w); 1630 (m); 1605 (m,b); 1540 (m); 1485 (m); 1450 (w); 1385 (w); 1280 (vs,b); 1250 (vs); 1220 (vs,b); 1190 (w); 1150 (vs); 1050 (w); 1020 (vs); 900 (m,b); 790 (m,b); 745 (s); 670 (s); 620 (vs);
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	8.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , $\text{C}^{3,5}\text{-H}$ , 4 H); 8.79 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , $\text{C}^4\text{-H}$ , 2 H); 8.94 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 4$ , $\text{C}^{2,6}\text{-H}$ , 4 H);
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	120.55 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 320$ , OTf); 128.71 (s, $\text{C}^{3,5}\text{-py}$ ); 142.24 (s, $\text{C}^{2,6}\text{-py}$ ); 148.18 (s, $\text{C}^4\text{-py}$ ); 157.82 (s, CO);
MS (140 °C):	79 ( $\text{py}^+$ ); 69 ( $\text{CF}_3^+$ ); 28 (CO);

### ***Bis-[(4'-Dimethylamino)pyridinio]-oxalyl-bis-trifluormethansulfonat (138)***

Ansatz:	0.26 mL Oxalylchlorid (3.00 mmol); 0.73 g (4-Dimethylamino)pyridin (3.00 mmol); 1.08 mL TMSOTf (6.00 mmol);
Ausbeute:	1.62 g (90.5 %), weißes Pulver; C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> , (598.50);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 36.12; H: 3.37; N: 9.36; gef.: C: 35.83; H: 3.50; N: 9.41;
IR (KBr):	3080 (w); 2960 (m); 2920 (m); 1745 (s); 1640 (vs); 1560 (vs); 1440 (m); 1275 (vs); 1240 (s); 1210 (vs); 1150 (s,b); 1030 (vs); 990 (m); 940 (w); 830 (m); 800 (s); 750 (w); 630 (vs);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	3.43 (s, CH <sub>3</sub> , 6 H); 7.12 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.23 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	42.56 (s, CH <sub>3</sub> ); 109.39 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 122.14 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 320, OTf); 137.88 (s, C <sup>2,6</sup> -DMAP); 157.01 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 159.51 (s, CO);
MS (150 °C):	121 (DMAP <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

## **III.8.2. Mono-oniosubstituierte Oxalysysteme**

### ***N,N-Diethyl-oxalsäureamidchlorid***

4.73 mL Oxalylchlorid (0.06 mol) werden in 10 mL PE gelöst und auf -23 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 10.00 mL N,N-Diethyl-trimethylsilylamin (0.06 mol) in 25 mL PE innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte gerührt und daraufhin das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum bei 0 °C entfernt. Es bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, das bei ca. -5 °C fest wird.

Ausbeute: 1.42 g (15.7 %), dunkelbraunes Öl;

	$C_6H_{10}Cl_1N_1O_2$ , (163.60);
Analyse ( $\cdot H_2O$ ):	ber.: C: 44.04; H: 6.12; N: 8.56; gef.: C: 44.16; H: 6.11; N: 8.82;
IR (NaCl):	2980 (m); 2940 (m); 1740 (s,b); 1640 (vs,b); 1450 (m,b); 1380 (m); 1340 (m); 1300 (w,b); 1260 (m); 1220 (s); 1130 (m,b); 1080 (w); 1020 (w,b); 950 (m); 845 (m); 785 (s); 760 (w); 710 (m); 640 (s,b);
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):	1.12 (t, $^3J_{H-H} = 7$ , $CH_3$ , 3 H); 1.15 (t, $^3J_{H-H} = 7$ , $CH_3$ , 3 H); 3.22 (q, $^3J_{H-H} = 7$ , $CH_2$ , 2 H); 3.38 (q, $^3J_{H-H} = 7$ , $CH_2$ , 2 H);
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):	12.44 (s, $CH_3$ ); 13.86 (s, $CH_3$ ); 38.23 (s, $CH_2$ ); 39.64 (s, $CH_2$ ); 158.98 (s, CO-Amid); 164.57 (s, CO);
MS (40 °C):	163 ( $M^+$ ); 120 ( $M^+ - Cl$ ); 100 ( $NEt_2-CO^+$ ); 72 ( $NEt_2^+$ ); 44 ( $CO_2$ ); 36 ( $Cl^+$ ); 28 (CO, $C_2H_4$ );

***N,N*-Diethyl-[(4-dimethylamino)pyridinio]-oxalylamid-trifluormethansulfonat (154a)**

1.42 g *N,N*-Diethylamino-oxalsäureamidchlorid (8.66 mmol) werden bei Raumtemperatur in 20 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 1.06 g (4-Dimethylamino)pyridin (8.66 mmol) und 1.57 mL Trifmethylsilyltriflat (8.66 mmol) in 10 mL  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird die orange-braune Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 3 mL eingeeengt und mit 60 mL  $Et_2O$  überschichtet. Es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag der nach 2 h Rühren abfiltriert, dreimal mit 15 mL  $Et_2O$  gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute:	2.88 g (83.2 %), weißes Pulver; $C_{14}H_{20}F_3N_3O_5S_1$ , (399.39);
$^1H$ -NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse ( $\cdot 0.5 CH_2Cl_2$ ):	ber.: C: 39.42; H: 4.79; N: 9.51; gef.: C: 39.70; H: 4.75; N: 9.60;
IR (KBr):	3100 (m); 2980 (m); 1745 (s); 1650 (vs,b); 1600 (m); 1570 (s); 1480 (w); 1445 (m); 1405 (m); 1390 (w); 1360 (w); 1350 (m); 1270 (vs,b); 1220 (s); 1190 (m); 1155 (s);

	1120 (s); 1080 (w); 1030 (vs); 1000 (m); 950 (m); 845 (m); 830 (s); 800 (s); 750 (s); 730 (m); 710 (w); 640 (vs);
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	1.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , $\text{CH}_3$ , 3 H); 1.27 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , $\text{CH}_3$ , 3 H); 3.43 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , $\text{CH}_2$ , 2 H); 3.59 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ , $\text{CH}_2$ , 2 H); 3.50 (s, $\text{CH}_3$ -DMAP, 6 H); 7.13 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H); 8.45 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ , CH, 2 H);
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):	12.80 (s, $\text{CH}_3$ ); 14.37 (s, $\text{CH}_3$ ); 40.58 (s, $\text{CH}_2$ ); 42.16 (s, $\text{CH}_2$ ); 44.29 (s, $\text{CH}_3$ -DMAP); 109.44 (s, $\text{C}^{3,5}$ -DMAP); 122.32 (q, $^1J_{\text{C-F}} = 320$ , OTf); 139.92 (s, $\text{C}^{2,6}$ -DMAP); 160.41 (s, CO-Amid); 162.41 (s, CO);
MS (170 °C):	250 ( $\text{M}^+ -\text{OTf}$ ); 121 ( $\text{DMAP}^+$ ); 100 ( $\text{NEt}_2\text{-CO}^+$ ); 78 ( $\text{py}^+ -\text{H}$ ); 69 ( $\text{CF}_3^+$ ); 44 ( $\text{CO}_2$ , $\text{NMe}_2^+$ ); 28 (CO);

### III.8.3. Phenylglyoxylsäureamid

#### *N,N*-Diethyl-phenylglyoxylsäureamid (153)

2.02 g Phenylglyoxylsäure (13.44 mmol) werden bei Raumtemperatur in 5.00 mL  $\alpha,\alpha$ -Dichlormethylmethylether (0.06 mol) gelöst, wobei unter Gasentwicklung eine Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten ist. Die Lösung wird für 1 h auf 50 °C erhitzt und nach dem Abkühlen bei Normaldruck und daraufhin am Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert (Sdp.: 80 °C<sub>3Torr</sub>, Aubeute an Phenylglyoxylsäurechlorid: 0.90 mL (1.20 g, 89.1 %, oranges Öl)).

Zu einer Lösung von 1.01 g *N,N*-Diethyl-trimethylsilylamin (7.10 mmol) in 15 mL Pentan wird bei 20 °C eine Lösung von 0.90 mL Phenylglyoxylsäurechlorid (7.10 mmol) in 10 mL Pentan innerhalb von 1 h getropft. Bereits nach wenigen Tropfen ist die Bildung eines orangen Niederschlages zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird die Suspension 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der orange Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 5 mL Pentan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	1.24 g (85.5 %), oranges Pulver; $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_1\text{O}_2$ , (205.26);
Analyse ( $\cdot\text{H}_2\text{O}$ ):	ber.: C: 70.22; H: 7.34; N: 6.82;

	gef.: C: 69.66; H: 7.01; N: 6.65;
IR (KBr):	3060 (w); 2980 (s); 2920 (m); 1770 (m); 1630 (vs,b); 1430 (m,b); 1380 (m); 1360 (m); 1290 (s); 1220 (s); 1170 (w); 1095 (s); 1070 (m); 1020 (m); 940 (m); 870 (s); 785 (s); 740 (m); 700 (m); 670 (w); 630 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	0.99 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH <sub>3</sub> , 3 H); 1.13 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH <sub>3</sub> , 3 H); 3.10 (q, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH <sub>2</sub> , 2 H); 3.41 (q, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH <sub>2</sub> , 2 H); 7.24 (s, CH, 5 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	12.55 (s, CH <sub>3</sub> ); 13.70 (s, CH <sub>3</sub> ); 38.40 (s, CH <sub>2</sub> ); 42.89 (s, CH <sub>2</sub> ); 129.21 (s, C <sup>3,5</sup> -Phenyl); 132.00 (s, C <sup>2,6</sup> -Phenyl); 134.89 (s, C <sup>1</sup> -Phenyl); 135.62 (s, C <sup>4</sup> -Phenyl); 167.32 (s, CO-Amid); 191.86 (s, CO);
MS (40 °C):	205 (M <sup>+</sup> ); 176 (M <sup>+</sup> -Et); 162 (M <sup>+</sup> -NEt); 133 (M <sup>+</sup> -NEt <sub>2</sub> ); 105 (Ph-CO <sup>+</sup> ); 100 (NEt <sub>2</sub> -CO <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 42 (NEt <sup>+</sup> ); 28 (CO bzw C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> );

## III.9. Carbamoylonio-Salze

### III.9.1. Synthese der pyridiniosubstituierten Carbamoyloniosalze

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 20)

N,N-Dimethylcarbamoylchlorid und Trimethylsilyltriflat werden in 7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Dazu tropft man eine Lösung des Amins in 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 2h. Nach beendeter Zugabe wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf ca. 3 mL eingengt, am Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 70 mL Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bildet sich zunächst ein farbloses Öl, das allmählich in einen weißen Feststoff übergeht. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 15 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

***N,N*-Dimethylamino-carbonyl-[(4'-pyrrolidino)pyridinio]-trifluormethansulfonat (155a)**

Ansatz:	0.30 mL N,N-Dimethylcarbamoylechlorid (3.26 mmol); 0.59 mL TMSOTf (3.26 mmol); 0.50 g (4-Pyrrolidino)pyridin (3.37 mmol);
Ausbeute:	1.14 g (95.2 %), weißes Pulver; C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> , (369.36);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 40.31; H: 5.20; N: 10.85; gef.: C: 40.33; H: 4.75; N: 10.61;
IR (KBr):	3092 (m); 2980 (m); 2860 (w); 1730 (vs); 1655 (vs); 1572 (s); 1496 (m); 1459 (m); 1392 (s); 1352 (m); 1267 (vs,b); 1226 (m); 1151 (vs,b); 1031 (vs); 835 (m,b); 761 (m); 638 (vs);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	2.05 (mc, CH <sub>2</sub> , 4 H); 2.98 (s (b), CH <sub>3</sub> , 6 H); 3.56 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH <sub>2</sub> , 4 H); 6.77 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.07 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	25.63 (s, CH <sub>2</sub> ); 38.99 (s (b), CH <sub>3</sub> ); 50.25 (s, CH <sub>2</sub> ); 108.68 (s, C <sup>3,5</sup> -ppy); 122.11 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 320, OTf); 139.72 (s, C <sup>2,6</sup> -ppy); 153.77 (s, CO); 155.81 (s, C <sup>4</sup> -ppy);
MS (100 °C):	221 (M <sup>+</sup> -ppy); 147 (ppy <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 72 (Me <sub>2</sub> N-CO <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

***N,N*-Dimethylamino-carbonyl-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-trifluormethansulfonat (155b)**

Ansatz:	0.30 mL N,N-Dimethylcarbamoylechlorid (3.26 mmol); 0.59 mL TMSOTf (3.26 mmol); 0.48 g (4-Dimethylamino)pyridin (3.91 mmol);
Ausbeute:	1.10 g (98.5 %), weißes Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>1</sub> , (343.33);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 38.48; H: 4.70; N: 12.24; gef.: C: 38.21; H: 4.75; N: 12.01;

IR (KBr): 3071 (m); 2920 (m); 2880 (w); 1712 (vs); 1648 (vs); 1582 (s); 1492 (m); 1464 (w); 1445 (w); 1389 (s); 1354 (m); 1261 (vs,b); 1225 (m); 1166 (vs,b); 1103 (w); 1060 (m); 1031 (vs); 910 (m); 834 (s); 812 (m); 764 (s); 710 (m); 670 (m); 639 (vs);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 2.98 (s (b), CH<sub>3</sub>, 6 H); 3.25 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP, 6 H); 6.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 39.01 (s (b), CH<sub>3</sub>); 41.21 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP); 108.04 (s, C<sup>3,5</sup>-DMAP); 122.14 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 139.84 (s, C<sup>2,6</sup>-DMAP); 153.62 (s, CO); 158.74 (s, C<sup>4</sup>-DMAP);

MS (100 °C): 221 (M<sup>+</sup> -DMAP); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 72 (Me<sub>2</sub>N-CO<sup>+</sup>); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub> bzw. NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***N,N*-Dimethylamino-carbonyl-pyridinio-trifluormethansulfonat (155c)**

Ansatz: 0.46 mL N,N-Dimethylcarbonylchlorid (5.00 mmol);  
0.91 mL TMSOTf (5.00 mmol);  
0.42 mL Pyridin (5.00 mmol);

Ausbeute: 1.42 g (94.7 %), weißes Pulver;  
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>1</sub>, (300.26);

<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);

Analyse: ber.: C: 36.00; H: 3.69; N: 9.33;  
gef.: C: 35.67; H: 3.65; N: 9.03;

IR (KBr): 3120 (m); 3069 (m); 2960 (w); 2849 (w); 1764 (vs);  
1628 (s); 1475 (s); 1450 (m); 1390 (s); 1260 (vs,b); 1225 (m); 1161 (vs,b); 1110 (w); 1030 (s); 916 (m); 803 (s);  
744 (s); 682 (s); 637 (vs);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 2.94 (s (b); CH<sub>3</sub>, 3 H); 3.17 (s (b); CH<sub>3</sub>, 3 H); 8.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H); 8.37 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 1 H); 8.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 2 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 38.58 (s, CH<sub>3</sub>); 39.96 (s, CH<sub>3</sub>); 122.10 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 129.67 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 143.12 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 150.33 (s, C<sup>4</sup>-py); 151.51 (s, CO);

MS (110 °C): 221 (M<sup>+</sup> -py); 79 (py<sup>+</sup>); 72 (Me<sub>2</sub>N-CO<sup>+</sup>); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### III.9.2. Synthese der phosphoniosubstituierten Carbamoyloniosalze

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 21)

N,N-Dimethylcarbamoylchlorid und Trimethylsilyltriflat werden in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man läßt 20 min in der Kälte rühren und tropft dann eine Lösung des Phosphins in 7 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h zu. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 2 mL eingeeengt und mit 75 mL n-Pentan überschichtet. Es bildet sich zunächst ein farbloses Öl, das allmählich in einen weißen Feststoff übergeht. Dieser wird abfiltriert, dreimal mit 15 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das diethylphehylphosphoniosubstituierte Carbamoyloniosalz **155e** konnte lediglich als farbloses Öl erhalten werden, das bei ca. -10 °C fest wird.

#### *N,N*-Dimethylamino-carbonyl-triphenylphosphonio-trifluormethansulfonat (**155d**)

Ansatz: 0.92 mL N,N-Dimethylcarbamoylchlorid (10.00 mmol);  
1.82 mL TMSOTf (10.00 mmol);  
2.63 g Triphenylphosphin (10.00 mmol);  
Ausbeute: 2.68 g (55.5 %), weißes Pulver;  
C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub>P<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, (483.45);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 54.66; H: 4.38; N: 2.90;  
gef.: C: 54.48; H: 4.42; N: 2.72;  
IR (KBr): 3060 (w); 2940 (w); 1663 (s); 1586 (w); 1484 (m); 1439 (m); 1410 (w); 1386 (w); 1264 (vs,b); 1225 (m); 1160 (m,b); 1106 (m); 1032 (s); 998 (m); 759 (m); 723 (m); 691 (m); 670 (w); 638 (s);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 2.81 (s, CH<sub>3</sub>, 3 H); 3.19 (s, CH<sub>3</sub>, 3 H); 7.84 (mc, CH; 15

H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 38.08 (s, CH<sub>3</sub>); 39.98 (s, CH<sub>3</sub>); 118.11 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 120, C<sup>1</sup>-Phenyl); 122.21 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 131.56 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13, C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 135.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 11, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 136.68 (s, C<sup>4</sup>-Phenyl); 158.85 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 101, CO);  
<sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 14.02 (s, PPh<sub>3</sub>);  
MS (150 °C): 277 (PPh<sub>3</sub>O<sup>+</sup>); 262 (PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>); 221 (M<sup>+</sup> -PPh<sub>3</sub>); 183 (PPh<sub>2</sub><sup>+</sup>); 131 (PPh<sub>3</sub><sup>2+</sup>); 108 (PPh<sup>+</sup>); 77 (Ph<sup>+</sup>); 72 (Me<sub>2</sub>N-CO<sup>+</sup>); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 52 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***N,N*-Dimethylamino-carbonyl-(diethylphenyl)phosphonio-trifluormethansulfonat (155e)**

Ansatz: 0.46 mL *N,N*-Dimethylcarbamoylechlorid (5.00 mmol);  
0.47 mL TMSOTf (5.00 mmol);  
0.90 mL Diethylphenylphosphin (5.00 mmol);  
Ausbeute: 1.01 g (52.4 %), farbloses Öl;  
C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>1</sub>O<sub>4</sub>P<sub>1</sub>S<sub>1</sub>, (387.36);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 41.48; H: 5.72; N: 3.46;  
gef.: C: 41.22; H: 5.73; N: 3.44;  
IR (NaCl): 3060 (w); 2929 (m,b); 1654 (vs); 1589 (m); 1487 (s);  
1440 (s); 1389 (s,b); 1262 (vs,b); 1152 (vs,b); 1030 (vs);  
999 (m); 909 (m); 754 (vs); 712 (m); 692 (s); 639 (vs);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 1.17 (d (t), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14), CH<sub>3</sub>-Ethyl, 3 H); 1.23 (d (t), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, (<sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 14), CH<sub>3</sub>-Ethyl, 3 H); 2.72 (d (q), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 86), CH<sub>2</sub>-Ethyl, 2 H); 2.78 (d (q), <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, (<sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 86), CH<sub>2</sub>-Ethyl, 2 H); 2.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 2, CH<sub>3</sub>, 3 H); 3.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 2, CH<sub>3</sub>, 3 H); 7.80 (m, CH, 5 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 6.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 4, CH<sub>3</sub>-Ethyl); 14.56 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 48, CH<sub>2</sub>-Ethyl); 37.24 (s, CH<sub>3</sub>); 38.30 (s, CH<sub>3</sub>); 117.40 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 68, C<sup>1</sup>-Phenyl); 122.19 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 131.63 (d, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 13, C<sup>3,5</sup>-Phenyl); 133.13 (d, <sup>2</sup>J<sub>P-C</sub> = 9, C<sup>2,6</sup>-Phenyl); 136.37 (s, C<sup>4</sup>-Phenyl); 159.42 (d, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 94, CO);

$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):	30.30 (s, $\text{PEt}_2\text{Ph}$ );
MS (150 °C):	221 ( $\text{M}^+ - \text{PPhEt}_2$ ); 166 ( $\text{PPhEt}_2^+$ ); 137 ( $\text{PPhEt}^+$ ); 108 ( $\text{PPh}^+$ ); 77 ( $\text{Ph}^+$ ); 72 ( $\text{Me}_2\text{N-CO}^+$ ); 69 ( $\text{CF}_3^+$ ); 64 ( $\text{C}_5\text{H}_4^+$ ); 52 ( $\text{C}_4\text{H}_4^+$ ); 44 ( $\text{CO}_2$ ); 39 ( $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ); 28 ( $\text{CO}$ );

## III.10. Cyaninfarbstoffe

### III.10.1. Synthese der Eduktverbindungen

#### *Chloro-1-dimethylamino-3-dimethylamino-methylen-cyclopenten-chlorid* (**158**)

Eine Lösung von 20.00 mL DMF (0.26 mol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 18.50 mL Phosphorylchlorid (0.20 mol) in 18 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von 1 h. Danach werden 4.50 mL Cyclopentanon (0.03 mol) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  innerhalb von ½ h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die orange-gelbe Lösung 3 h unter Rückfluß erhitzt und daraufhin auf 100 g Eis gegossen. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der bei -20 °C abfiltriert, fünfmal mit 20 mL THF gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute:	6.11 g (94.4 %), rotes Pulver; $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2$ , (249.19);
Analyse:	ber.: C: 53.02; H: 7.28; N: 11.24; gef.: C: 53.06; H: 7.33; N: 11.38;
IR (KBr):	3440 (m,b); 2910 (w,b); 1575 (vs); 1495 (m); 1450 (m); 1420 (m); 1405 (w); 1370 (vs,b); 1310 (s); 1220 (vs); 1220 (vs); 1115 (s); 1100 (s); 1040 (w); 940 (m); 820 (w); 765 (m); 705 (m); 660 (m); 620 (m);
$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):	3.06 (s, $\text{CH}_2$ , 4 H); 3.31 (s, $\text{CH}_3$ , 12 H); 7.52 (s, CH, 2 H);
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ):	24.32 (s, $\text{CH}_2$ ); 34.90 (s, $\text{CH}_3$ ); 128.60 (s, CH); 150.82 (s, C=C); 166.95 (s, C-Cl);
MS (200 °C):	213 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ); 197 ( $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{Me}$ ); 161 ( $\text{M}^+ - 2 \text{Cl} - \text{Me}$ );

126 ( $M^+ -Cl -NMe_2 -CH$ ); 117 ( $M^+ -2 Cl -NMe_2$ ); 44 ( $NMe_2^+$ ); 28 ( $C_2H_4^+$ );

UV ( $CH_2Cl_2$ ): 472 (26900); 297 (1840);

### *N-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium-iodid* (**159**)

6.80 mL 2-Methyl-benzthiazol (0.05 mol) und 8.30 mL frisch destilliertes Ethyliodid (0.10 mol) werden in 30 mL  $CH_3CN$  gelöst und 2 d unter Rückfluß erhitzt. Es fällt ein weißer kristalliner Niederschlag aus, der abfiltriert, zweimal mit 20 mL  $Et_2O$  gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 12.18 g (74.0 %), weißes kristallines Pulver;  
 $C_{10}H_{12}I_1N_1S_1$ , (305.18);

Analyse: ber.: C: 39.36; H: 3.96; N: 4.59;  
gef.: C: 39.31; H: 4.00; N: 4.60;

IR (KBr): 3030 (w,b); 3000 (w); 2960 (m); 2900 (m); 1570 (m);  
1510 (s); 1470 (m); 1460 (w); 1440 (vs); 1415 (w); 1380 (m);  
1325 (s); 1265 (m); 1200 (s); 1165 (m); 1130 (w);  
1100 (m); 1055 (m); 1000 (w); 920 (w); 865 (w); 820 (w);  
780 (vs); 750 (w); 710 (s); 660 (m); 620 (w);

$^1H$ -NMR (Aceton- $d_6/D_2O$ ): 1.83 (t,  $^3J_{H-H} = 7$ ,  $CH_3$ -Ethyl, 3 H); 3.50 (s,  $CH_3$ , 3 H);  
5.07 (q,  $^3J_{H-H} = 7$ ,  $CH_2$ , 2 H); 8.05 (t,  $^3J_{H-H} = 9$ , CH, 1H);  
8.16 (t,  $^3J_{H-H} = 9$ , CH, 1 H); 8.48 (d,  $^3J_{H-H} = 9$ , CH, 1 H);  
8.53 (d,  $^3J_{H-H} = 9$ , CH, 1 H);

$^{13}C$ -NMR (Aceton- $d_6/D_2O$ ): 13.19 (s,  $CH_3$ ); 16.70 (s,  $CH_3$ -Ethyl); 45.57 (s,  $CH_2$ -Ethyl);  
116.84 (s,  $C^4$ ); 124.44 (s,  $C^7$ ); 128.97 (s,  $C^6$ );  
129.47 (s,  $C^5$ ); 130.21 (s,  $C^9$ ); 140.99 (s,  $C^8$ ); 176.22 (s,  $C^2$ );

MS (120 °C): 177 ( $M^+ -I$ ); 162 ( $M^+ -I -Me$ ); 149 ( $M^+ -I -C_2H_4$ ); 128 ( $I^+$ );  
77 ( $Ph^+$ ); 64 ( $C_5H_4^+$ ); 51 ( $C_4H_3^+$ ); 44 (CS); 32 ( $1/8 S_8^+$ ); 28 ( $C_2H_4^+$ );

### III.10.2. Synthese des Cyaninfarbstoffes 160

#### *2-[4'-Chloro-7'-(1''-ethyl-benzthiazolin-2''-yliden)-3',5'-(ethan-1''',2'''-diyl)-1',3',5'-heptatrien-1'-yl]-1-ethyl-benzthiazolium-iodid (160)*

0.61 g N-Ethyl-2-methyl-benzthiazolium-iodid 159 (2.00 mmol) werden in 30 mL EtOH suspendiert. Dazu fügt man 0.25 g 2-Chloro-1-dimethylamino-3-dimethylamino-methylen-cyclopenten-chlorid 158 (1.00 mmol) und 0.20 g wasserfreies Natriumacetat (2.44 mmol). Es wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man den Alkohol am Ölpumpenvakuum und nimmt den Rückstand in 30 mL CHCl<sub>3</sub> auf. Es wird über Zeolith/Glaswolle filtriert und das Filtrat auf ca. 5 mL eingeeengt. Man überschichtet mit 80 mL Et<sub>2</sub>O und filtriert den dunkelgrünen Niederschlag ab. Dieser wird viermal mit 10 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	0.27 g (43.9 %), dunkelgrünes Pulver; C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>1</sub> I <sub>1</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , (605.01);
Analyse:	ber.: C: 53.60; H: 4.33; N: 4.63; gef.: C: 52.88; H: 4.61; N: 4.66;
IR (KBr):	3420 (m,b); 2970 (m); 2770 (m); 1720 (m,b); 1660 (m,b); 1580 (w); 1545 (s); 1505 (m); 1460 (m); 1445 (w); 1400 (s); 1325 (m); 1250 (vs); 1215 (vs); 1160 (m); 1135 (w); 1090 (m); 1025 (m); 945 (m); 860 (m); 810 (w); 790 (w); 770 (s); 760 (s); 720 (m); 670 (m); 630 (w); 610 (w);
<sup>1</sup> H-/ <sup>13</sup> C-NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (160 °C):	422 (M <sup>+</sup> -I -2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 299 (M <sup>+</sup> -I -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N-Et-Benzthiazol); 177 (N-Et-2-Me-Benzthiazol <sup>+</sup> ); 128 (I <sup>+</sup> ); 108 (Ph-S <sup>+</sup> ); 28 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> );

### III.10.3. Iodocarbenium-iodide auf Basis der Cyaninsysteme

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 22)

Das Halogenohalogenid **160** bzw. **158** wird in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und auf -60 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von einem bzw. zwei Äquivalenten Trimethylsilyliodid in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h in der Kälte und daraufhin 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit 20 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *2-[4'-Iodo-7'-(1''-ethyl-benzthiazolin-2''-yliden)-3',5'-(ethan-1''',2'''-diyl)-1',3',5'-heptatrien-1'-yl]-1-ethyl-benzthiazolium-iodid (161)*

Ansatz:	0.26 g <b>160</b> (0.43 mmol); 0.06 mL TMSI (0.43 mmol);
Ausbeute:	0.21 g (71.2 %), grün-schwarzes Pulver; C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> , (696.46);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·2 H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 44.27; H: 4.13; N: 3.82; gef.: C: 44.00; H: 3.56; N: 3.68;
IR (KBr):	2980 (m); 2770 (m); 1720 (m,b); 1660 (m,b); 1580 (w); 1545 (s); 1505 (m); 1460 (m); 1445 (w); 1400 (s); 1325 (m); 1260 (vs); 1215 (vs); 1160 (m); 1135 (w); 1090 (m); 1025 (m); 945 (m); 860 (m); 810 (w); 790 (w); 770 (s); 760 (s); 720 (m); 670 (m); 630 (w); 610 (w);
<sup>1</sup> H-/ <sup>13</sup> C-NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (110 °C):	513 (M <sup>+</sup> -I -2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ); 391 (M <sup>+</sup> -I -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N-Et-Benzthiazol); 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 177 (N-Et-2-Me-Benzthiazol <sup>+</sup> ); 128 (I <sup>+</sup> ); 108 (Ph-S <sup>+</sup> ); 28 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> );

#### *2-Iodo-1-dimethylaminio-3-dimethylamino-methylen-cyclopenten-iodid (162)*

Ansatz:	0.44 g <b>158</b> (1.76 mmol); 0.50 mL TMSI (3.52 mmol);
---------	---

Ausbeute:	0.61 g (80.0 %), oranges Pulver; C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , (432.09);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 30.58; H: 4.20; N: 6.48; gef.: C: 30.80; H: 4.31; N: 6.64;
IR (KBr):	3440 (m,b); 2960 (m); 2900 (m); 1580 (vs,b); 1500 (m); 1450 (m); 1440 (m); 1420 (s); 1375 (vs); 1280 (s); 1120 (s); 1050 (w); 1020 (w); 950 (m); 815 (w); 770 (m); 670 (m); 620 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	3.10 (s, CH <sub>2</sub> , 4 H); 3.32 (s, CH <sub>3</sub> , 12 H); 7.66 (s, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO-d <sub>6</sub> ):	27.11 (s, CH <sub>2</sub> ); 38.88 (s, CH <sub>3</sub> ); 127.93 (s, CH); 151.37 (s, C=C); 160.01 (s, C-I);
MS (200 °C):	305 (M <sup>+</sup> -I); 290 (M <sup>+</sup> -I -Me); 163 (M <sup>+</sup> -2 I -Me); 127 (I <sup>+</sup> ); 44 (NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> );
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	473 (26430); 294 (1830);

### III.10.4. Iodocarbenium-triflate auf Basis der Cyaninsysteme

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 23)

Das Iodocarbenium-iodid **161** bzw. **162** wird in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Methyltriflat in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 2 h versetzt. Nach beendeter Zugabe hat sich eine dunkelgrüne Suspension (**163**) bzw. tiefdunkelrote Lösung (**164**) gebildet, die 12 h bei Raumtemperatur gerührt wird. **164** kann aus der Reaktionslösung durch langsames Übersichten mit 80 mL Et<sub>2</sub>O gefällt werden. Die Niederschläge werden abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

**2-[4'-Iodo-7'-(1''-ethyl-benzthiazolin-2''-yliden)-3',5'-(ethan-1''',2'''-diyl)-1',3',5'-heptatrien-1'-yl]-1-ethyl-benzthiazolium-trifluormethansulfonat (**163**)**

Ansatz: 0.13 g **161** (0.19 mmol);

0.02 mL MeOTf (0.19 mmol);  
Ausbeute: 0.11 g (82.4 %), grün-schwarzes Pulver;  
 $C_{28}H_{26}F_3I_1N_2O_3S_3$ , (718.62)  
Analyse: ber.: C: 46.80; H: 3.65; N: 3.90;  
gef.: C: 45.99; H: 3.62; N: 3.61;  
IR (KBr): 2980 (m); 2770 (m); 1720 (m,b); 1660 (m,b); 1580 (w);  
1545 (s); 1505 (m); 1460 (m); 1445 (w); 1400 (s); 1325  
(m); 1260 (vs); 1215 (vs); 1160 (m); 1135 (w); 1090 (m);  
1030 (vs); 945 (m); 860 (m); 810 (w); 790 (w); 770 (s);  
760 (s); 720 (m); 670 (m); 640 (vs); 610 (w);  
 $^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR: Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;  
MS (180 °C): 513 ( $M^+$  -OTf -2  $C_2H_4$ ); 391 ( $M^+$  -OTf - $C_2H_4$  -N-Et-  
Benzthiazol); 254 ( $I_2^+$ ); 177 (N-Et-2-Me-Benzthiazol $^+$ );  
128 ( $I^+$ ); 108 (Ph-S $^+$ ); 69 ( $CF_3^+$ ); 28 ( $C_2H_4^+$ );

***2-Iodo-1-dimethylaminio-3-dimethylamino-methylen-cyclopenten-trifluormethansulfonat***  
**(164)**

Ansatz: 0.17 g **162** (0.40 mmol);  
0.04 mL MeOTf (0.04 mmol);  
Ausbeute: 0.14 g (75.4 %), oranges Pulver;  
 $C_{12}H_{18}F_3I_1N_2O_3S_1$ , (454.25);  
Analyse: ber.: C: 31.73; H: 3.99; N: 6.17;  
gef.: C: 31.40; H: 4.44; N: 6.31;  
IR (KBr): 2927 (m,b); 1583 (vs); 1504 (s); 1461 (m); 1427 (m);  
1365 (s,b); 1261 (vs,b); 1225 (m); 1123 (s); 1031 (s); 951  
(m); 831 (w); 771 (w); 714 (w); 638 (vs);  
 $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 3.10 (s,  $CH_2$ , 4 H); 3.31 (s,  $CH_3$ , 12 H); 7.66 (s, CH, 2  
H);  
 $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ ): 27.08 (s,  $CH_2$ ); 39.29 (s,  $CH_3$ ); 121.80 (q,  $^1J_{C-F}$  = 320,  
OTf); 127.94 (s, CH); 151.40 (s, C=C); 160.30 (s, C-I);  
MS (180 °C): 305 ( $M^+$  -I); 290 ( $M^+$  -I -Me); 163 ( $M^+$  -2 I -Me); 127  
( $I^+$ ); 69 ( $CF_3^+$ ); 44 ( $NMe_2^+$ ); 28 ( $C_2H_4^+$ );  
UV ( $CH_2Cl_2$ ): 472 (26300); 297 (2680);

## III.11. Diphenylmethanfarbstoffe

### III.11.1. Synthese der pyridinio- und triphenylphosphoniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 24)

Michlers Keton wird in 20 mL CH<sub>3</sub>CN suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Oxalylchlorid in 10 mL CH<sub>3</sub>CN innerhalb von 1 h versetzt. Bereits nach wenigen Tropfen bildet sich unter einer heftigen Gasentwicklung eine tiefblau gefärbte Lösung, die nach beendeter Zugabe noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Zu der Reaktionslösung gibt man Trimethylsilyltriflat und läßt erneut ½ h rühren. Danach wird eine Lösung des Amins bzw. Triphenylphosphins in 5 mL CH<sub>3</sub>CN innerhalb von 2 h zugetropft. Im Verlauf der Reaktion bildet sich eine tiefgrüne Lösung, die weiterhin 12 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Lösung wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 3 bis 5 mL eingengt und langsam mit 80 mL Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bildet sich zunächst ein goldfarbendes Öl, das allmählich in einen tiefgrünen Niederschlag übergeht (im Fall von Triphenylphosphin ein tiefvioletter Niederschlag). Dieser wird abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *[(4-Dimethylamino)pyridinio]-bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-carbenium-bis-trifluor-methansulfonat (168a)*

Ansatz:	0.48 g Michlers Keton (1.79 mmol); 0.16 mL Oxalylchlorid (1.79 mmol); 0.65 mL TMSOTf (3.58 mmol); 0.22 g (4-Dimethylamino)pyridin (1.79 mmol);
Ausbeute:	1.19 g (99.2 %), tiefgrünes Pulver; C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> , (672.65);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 46.43; H: 4.50; N: 8.33; gef.: C: 46.27; H: 4.70; N: 8.64;

IR (KBr): 2930 (m); 1645 (s); 1620 (s); 1590 (vs,b); 1534 (m); 1490 (m,b); 1410 (s); 1378 (vs,b); 1338 (w); 1270 (vs,b); 1224 (m); 1166 (vs,vb); 1030 (s); 977 (w,b); 940 (m); 914 (m); 827 (m); 787 (w); 753 (w); 735 (m); 720 (m); 637 (vs);

$^1\text{H-}/^{13}\text{C-NMR}$ : Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (300 °C): 268 (Michlers Keton<sup>+</sup>); 134 (Michlers Keton<sup>2+</sup>); 121 (DMAP<sup>+</sup>); 120 (Ph-NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 638 (35850); 580 (12110); 448 (5580);

***Pyridinio-bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-carbenium-bis-trifluormethansulfonat (168b)***

Ansatz: 0.66 g Michlers Keton (2.47 mmol);  
0.22 mL Oxalylchlorid (2.47 mmol);  
0.89 mL TMSOTf (4.94 mmol);  
0.20 mL Pyridin (2.47 mmol);

Ausbeute: 1.47 g (94.7 %), tiefgrünes Pulver;  
C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, (629.11);

$^1\text{H-NMR-Monitoring}$ : 0.43 (s, TMSCl);

Analyse: ber.: C: 45.78; H: 4.00; N: 6.68;  
gef.: C: 44.95; H: 3.98; N: 6.60;

IR (KBr): 3071 (w); 2920 (m); 1621 (m); 1592 (vs); 1495 (s); 1416 (s); 1381 (vs); 1268 (vs); 1224 (m); 1172 (vs,b); 1028 (vs); 936 (m); 910 (s); 837 (m); 795 (m); 754 (m); 725 (vs); 683 (m); 636 (vs);

$^1\text{H-}/^{13}\text{C-NMR}$ : Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;

MS (300 °C): 268 (Michlers Keton<sup>+</sup>); 134 (Michlers Keton<sup>2+</sup>); 120 (Ph-NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>, NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 671 (35670); 625 (8180); 431 (5660);

***Triphenylphosphonio-bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-carbenium-bis-trifluormethansulfonat (168c)***

Ansatz:	0.46 g Michlers Keton (1.71 mmol); 0.15 mL Oxalylchlorid (1.71 mmol); 0.62 mL TMSOTf (3.42 mmol); 0.45 g Triphenylphosphin (1.71 mmol);
Ausbeute:	1.26 g (90.5 %), tiefviolettes Pulver; $C_{37}H_{35}F_6N_2O_6P_1S_2$ , (812.78);
$^1H$ -NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 54.68; H: 4.34; N: 3.45; gef.: C: 54.80; H: 4.44; N: 3.45;
IR (KBr):	3040 (w); 1587 (vs); 1486 (m); 1439 (m); 1376 (s); 1263 (vs,b); 1224 (m); 1168 (m,b); 1030 (vs); 939 (w); 882 (w); 831 (w,b); 754 (m); 721 (m); 691 (m); 638 (s);
$^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (300 °C):	268 (Michlers Keton <sup>+</sup> ); 262 (PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 134 (Michlers Keton <sup>2+</sup> ); 183 (PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 120 (Ph-NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 108 (PPh <sup>+</sup> ); 77 (Ph <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	763 (12190); 623 (35130); 413 (1630);

### III.11.2. Synthese der 4,4'-bipyridiniosubstituierten Diphenylmethanfarbstoffe

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 25)

Michlers Keton wird in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von ½ h versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich bereits nach wenigen Tropfen tiefblau. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin eine Lösung von 4,4'-Bipyridin in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von ½ h zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung weitere 12 h gerührt. Hierbei färbt sich die Reaktionslösung bereits nach ca. 1 h blaugrün und es beginnt, ein mikrokristalliner dunkelgrüner Niederschlag auszufallen. Dieser wird abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

***4,4'-Bipyridinio-bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-carbenium-bis-trifluormethansulfonat***

**(168d)**

Ansatz:	0.47 g Michlers Keton (1.76 mmol); 0.29 mL Tf <sub>2</sub> O (1.76 mmol); 0.27 g 4,4'-Bipyridin (1.76 mmol);
Ausbeute:	1.20 g (96.5 %), tiefgrünes Pulver; C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> , (706.67);
Analyse:	ber.: C: 49.29; H: 3.99; N: 7.93; gef.: C: 49.05; H: 4.09; N: 7.63;
IR (KBr):	2925 (s); 2854 (s); 1632 (m); 1620 (m); 1597 (s); 1499 (m); 1460 (vs); 1421 (m); 1378 (m,b); 1256 (vs,b); 1223 (w); 1204 (w), 1186 (m,b); 1027 (s); 938 (m); 911 (m); 829 (m); 810 (w); 720 (m,b); 636 (vs);
<sup>1</sup> H-/ <sup>13</sup> C-NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (150 °C):	268 (Michlers Keton <sup>+</sup> ); 156 (bipy <sup>+</sup> ); 134 (Michlers Keton <sup>2+</sup> ); 120 (Ph-NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 78 (bipy/2 <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	676 (35930); 631 (7920); 431 (2830);

***4,4'-Bipyridinio-tetrakis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-carbenium-tetrakis-trifluormethansulfonat (170)***

Ansatz:	0.60 g Michlers Keton (2.23 mmol); 0.37 mL Tf <sub>2</sub> O (2.23 mmol); 0.17 g 4,4'-Bipyridin (1.12 mmol);
Ausbeute:	1.28 g (91.1 %), tiefgrünes Pulver; C <sub>48</sub> H <sub>48</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> O <sub>12</sub> S <sub>4</sub> , (1257.19);
Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 44.58; H: 4.05; N: 6.50; gef.: C: 44.48; H: 4.04; N: 6.54;
IR (KBr):	2924 (m); 2854 (m); 1595 (vs); 1460 (vs,b); 1376 (s); 1258 (vs,b); 1154 (m); 1027 (s); 936 (m); 910 (m); 829 (m); 784 (w); 754 (w); 720 (s); 634 (vs);

$^1\text{H-}/^{13}\text{C-NMR}$ :	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (150 °C):	268 (Michlers Keton <sup>+</sup> ); 156 (bipy <sup>+</sup> ); 134 (Michlers Keton <sup>2+</sup> ); 120 (Ph-NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 78 (bipy/2 <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	692 (16090); 630 (35830); 447 (2510);

### III.11.3. Synthese des Iodocarbenium-iodids auf Basis des Bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-substituierten Diphenylmethanfarbstoffes

#### *Bis-[(N,N-dimethylamino)anilino]-iodo-carbenium-iodid (173)*

0.53 g Michlers Keton (1.99 mmol) werden in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 0.17 mL Oxalylchlorid (1.99 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h versetzt. Bereits nach wenigen Tropfen ist die Bildung einer tiefblauen Lösung zu beobachten. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann eine Lösung von 0.57 mL Trimethylsilyliodid (3.98 mmol) in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 20 min zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung schlägt dabei nach blau-violett um. Man rührt weitere 3 h bei Raumtemperatur und engt die Lösung auf ca. 5 mL ein. Es läßt sich die Bildung eines mikrokristallinen braun-schwarzen Niederschlages beobachten, der abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute:	0.98 g (97.3 %), braun-schwarzes Pulver; C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> I <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , (506.29);
Analyse:	ber.: C: 40.33; H: 3.98; N: 5.53; gef.: C: 40.69; H: 4.15; N: 5.93;
IR (KBr):	2920 (w); 1584 (vs); 1481 (m); 1368 (vs); 1186 (vs); 937 (m); 886 (m); 829 (m); 720 (s);
$^1\text{H-}/^{13}\text{C-NMR}$ :	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (150 °C):	504 (2 (M <sup>+</sup> -I <sub>2</sub> )); 268 (Michlers Keton <sup>+</sup> ); 254 (I <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 252 (M <sub>+</sub> -I <sub>2</sub> ); 134 (Michlers Keton <sup>2+</sup> ); 127 (I <sup>+</sup> ); 120 (Ph-NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	600 (35810); 450 (1520);

## III.12. Funktionalisierung von geminal dichlorsubstituierten Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionsystemen

### III.12.1. Geminale Bis-Oniosubstitution von 1,3-Dicyclohexyl-2,2-dichlorimidazolidindion

#### *1,3-Dicyclohexyl-2,2-dichlorimidazolidin-4,5-dion* (175)

4.22 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (20.44 mmol) werden in 40 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1.76 mL Oxalylchlorid (20.44 mmol) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h versetzt. Hierbei ist eine leichte Erwärmung und eine schwache Gelbfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Das Ende der Reaktion ist IR-spektroskopisch am Verschwinden der  $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup> festzustellen. Die Lösung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum abgezogen und das erhaltene weiße Pulver am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	6.10 g (89.6 %), weißes, hygroskopisches Pulver; C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , (333.26);
Analyse:	ber.: C: 54.05; H: 6.61; N: 8.41; gef.: C: 54.37; H: 6.93; N: 8.68;
IR (KBr):	2970 (vs,b); 2870 (vs); 1770 (vs); 1595 (w); 1455 (s); 1420 (vs,vb); 1370 (vs); 1350 (vs); 1320 (vs); 1255 (s); 1185 (vs); 1115 (vs); 1080 (m); 1050 (m); 1030 (w); 1015 (s); 980 (m); 930 (w); 890 (vs); 865 (vs); 845 (m); 810 (m,b); 740 (vs,b); 690 (m); 640 (w); 615 (vs);
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.34 (mc, CH <sub>2</sub> , 6 H); 1.70 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 12, CH <sub>2</sub> , 2 H); 1.92 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 12, CH <sub>2</sub> , 8 H); 2.25 (mc, CH <sub>2</sub> , 4 H); 3.73 (mc, CH, 2 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	24.66 (s, C <sup>4</sup> -Cy); 25.75 (s, C <sup>3,5</sup> -Cy); 28.53 (s, C <sup>2,6</sup> -Cy); 56.89 (s, C <sup>1</sup> -Cy); 103.04 (s, CCl <sub>2</sub> ); 154.34 (s, CO);

MS (75 °C): 333 (M<sup>+</sup>); 297 (M<sup>+</sup> -Cl); 251 (M<sup>+</sup> -Cy); 215 (M<sup>+</sup> -Cl -Cy);  
169 (M<sup>+</sup> -2 Cy); 133 (M<sup>+</sup> -Cl -2 Cy); 98 (M<sup>+</sup> -2 Cl -2 Cy);  
83 (Cy<sup>+</sup>); 28 (CO);

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 26)

1,3-Dicyclohexyl-2,2-dichlor-imidazolidin-4,5-dion **175** wird in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von je zwei Äquivalenten des Amins und Trimethylsilyltriflat in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als weißer Niederschlag an, der abfiltriert, viermal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Im Fall des Chloridsalzes **176a** wird **175** nach **AAV 26** direkt mit (4-Dimethylamino)pyridin umgesetzt.

### *2,2-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-dichlorid* **(176a)**

Ansatz: 0.25 g **175** (0.75 mmol);  
0.18 g (4-Dimethylamino)pyridin (1.50 mmol);

Ausbeute: 0.20 g (47.1 %), weißes, hygroskopisches Pulver;  
C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, (577.63);

Analyse (·3 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 55.15; H: 7.66; N: 13.30;  
gef.: C: 55.47; H: 7.42; N: 13.38;

IR (KBr): 3420 (vs,vb); 2950 (vs); 2870 (m); 1780 (vs); 1730 (m);  
1645 (vs); 1585 (s); 1535 (w); 1510 (w); 1430 (s); 1405  
(vs); 1350 (vs,b); 1330 (s); 1295 (s); 1265 (w); 1195 (w);  
1175 (s); 1080 (vs,vb); 1055 (s); 1010 (w); 905 (s); 820  
(s,b); 805 (w); 740 (vs); 640 (w);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 1.55 (m; CH<sub>2</sub>-Cy, 20 H); 3.25 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP, 12 H);  
3.93 (mc, CH-Cy, 2 H); 6.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6, CH-DMAP, 4  
H); 8.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6, CH-DMAP, 4 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN): 26.16 (s, C<sup>4</sup>-Cy); 26.77 (s, C<sup>3,5</sup>-Cy); 30.61 (s, C<sup>2,6</sup>-Cy);  
40.40 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP); 53.45 (s, C<sup>1</sup>-Cy); 107.84 (s, C<sup>3,5</sup>-

DMAP); 139.61 (s, C<sup>2,6</sup>-DMAP); 155.27 (s, C(DMAP)<sub>2</sub>);  
158.44 (s, C<sup>4</sup>-DMAP); 158.87 (s, CO);  
MS (120 °C): 262 (M<sup>+</sup>-2 Cl -2 DMAP); 197 (M<sup>+</sup>-2 Cl -2 DMAP -Cy  
+O); 122 (DMAP<sup>+</sup>); 96 (M<sup>+</sup>-2 Cl -2 DMAP -2 Cy); 83  
(Cy<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 28 (CO);  
CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: -0.821 V (irrev.); -1.312 V  
(rev.);

**2,2-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluor-  
methansulfonat (176b)**

Ansatz: 0.70 g 175 (2.11 mmol);  
0.77 mL TMSOTf (4.22 mmol);  
0.52 g (4-Dimethylamino)pyridin (4.22 mmol);  
Ausbeute: 1.55 g (91.0 %), weißes Pulver;  
C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, (804.83);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse: ber.: C: 46.26; H: 5.26; N: 10.44;  
gef.: C: 45.91; H: 4.87; N: 10.31;  
IR (KBr): 3420 (m,b); 3080 (w,b); 2920 (m); 2850 (w); 1770 (vs);  
1640 (vs); 1580 (m); 1530 (w); 1500 (w); 1400 (m,b);  
1350 (m,b); 1320 (w); 1250 (vs,vb); 1220 (m); 1170 (m);  
1150 (s,b); 1085 (s); 1050 (m); 1020 (vs); 905 (m); 825  
(m); 740 (s); 705 (w); 630 (vs);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 1.69 (m, CH<sub>2</sub>-Cy, 20 H); 3.45 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP, 12 H);  
4.15 (m, CH-Cy, 2 H); 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH-DMAP, 4  
H); 8.32 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH-DMAP, 4 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 25.81 (s, C<sup>4</sup>-Cy); 26.66 (s, C<sup>3,5</sup>-Cy); 29.95 (s, C<sup>2,6</sup>-Cy);  
41.78 (s, CH<sub>3</sub>-DMAP); 57.53 (s, C<sup>1</sup>-Cy); 110.77 (s, C<sup>3,5</sup>-  
DMAP); 121.84 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 138.73 (s, C<sup>2,6</sup>-  
DMAP); 155.03 (s, C(DMAP)<sub>2</sub>); 157.17 (s, C<sup>4</sup>-DMAP);  
158.84 (s, CO);  
MS (180 °C): 278 (M<sup>+</sup> -2 DMAP -2 OTf +O); 121 (DMAP<sup>+</sup>); 83 (Cy<sup>+</sup>);  
78 (py<sup>+</sup> -H); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 67 (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 54 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>

bzw. NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>; 28 (CO);  
CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: -0.808 V (irrev.); -1.247 V (rev.);

***2,2-Bis-[(4'-pyrrolidino)pyridinio]-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluormethansulfonat (176c)***

Ansatz: 0.51 g **175** (1.52 mmol);  
0.55 mL TMSOTf (3.04 mmol);  
0.45 g (4-Dimethylamino)pyridin (3.04 mmol);  
Ausbeute: 1.30 g (99.6 %), weißes Pulver;  
C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, (856.90);  
<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);  
Analyse (·3 H<sub>2</sub>O): ber.: C: 46.15; H: 5.75; N: 9.23;  
gef.: C: 46.22; H: 5.49; N: 9.34;  
IR (KBr): 2960 (m); 2880 (w); 1780 (s); 1660 (vs); 1585 (m); 1510 (w); 1460 (m); 1425 (m); 1365 (m); 1325 (w); 1250 (vs,b); 1230 (m); 1150 (m,b); 1100 (m); 1030 (vs); 920 (m,b); 840 (m); 765 (m); 720 (w,b); 640 (vs);  
<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 2.19 (m, CH<sub>2</sub>-Cy, 20 H); (mc, CH<sub>2</sub>-ppy, 8 H); 3.77 (mc, CH<sub>2</sub>-ppy, 8 H); 3.97 (mc, CH-Cy, 2 H); 4.35 (s, H<sub>2</sub>O); 7.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H);  
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 25.84 (s, C<sup>4</sup>-Cy); 26.06 (s, C<sup>3,5</sup>-Cy); 26.64 (s, C<sup>3,4</sup>-Pyrrolidin); 29.95 (s, C<sup>2,6</sup>-Cy); 49.79 (s, C<sup>2,5</sup>-Pyrrolidin); 51.31 (s, C<sup>1</sup>-Cy); 111.42 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 121.75 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 138.60 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 155.92 (s, C<sup>4</sup>-py); 155.94 (s, C(ppy)<sub>2</sub>); 157.07 (s, CO);  
MS (60 °C): 278 (M<sup>+</sup> -2 ppy -2 OTf +O); 147 (ppy<sup>+</sup>); 83 (Cy<sup>+</sup>); 77 (py<sup>+</sup> -H); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 67 (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>); 54 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>); 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);  
CV (Ag/AgCl): 2 Elektroneneinlagerungen: -0.836 V (irrev.); -1.397 V (rev.);

**2,2-Bis-(pyridinio)-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluormethansulfonat**

**(176d)**

Ansatz:	0.23 g <b>175</b> (0.68 mmol); 0.25 mL TMSOTf (1.36 mmol); 0.11 mL Pyridin (1.36 mmol);
Ausbeute:	0.34 g (68.8 %), weißes Pulver; C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> , (718.70);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 45.12; H: 4.49; N: 7.80; gef.: C: 45.38; H: 4.40; N: 8.05;
IR (KBr):	3260 (m); 3200 (w); 3100 (m,b); 2940 (s,b); 2870 (s); 1800 (w); 1740 (vs,vb); 1640 (m); 1610 (s); 1540 (s); 1490 (s); 1450 (m); 1400 (vs,vb); 1345 (m); 1250 (vs,vb); 1160 (vs,vb); 1100 (m); 1050 (m); 1025 (vs); 945 (w); 890 (s); 790 (w); 750 (vs); 675 (vs); 620 (vs,b);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	1.66 (m, CH <sub>2</sub> -py, 20 H); 3.93 (mc, CH-Cy, 2 H); 8.04 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 4 H); 8.59 (t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 2 H); 8.73 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 8, CH-py, 4 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> CN):	25.86 (s, C <sup>4</sup> -Cy); 26.42 (s, C <sup>3,5</sup> -Cy); 30.25 (s, C <sup>2,6</sup> -Cy); 52.85 (s, C <sup>1</sup> -Cy); 121.91 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 320, OTf); 128.71 (s, C <sup>3,5</sup> -py); 142.57 (s, C <sup>2,6</sup> -py); 148.66 (s, C <sup>4</sup> -py); 154.87 (s, C(py) <sub>2</sub> ); 158.10 (s, CO);
MS (120 °C):	262 (M <sup>+</sup> -2 OTf -2 py); 197 (M <sup>+</sup> -2 OTf -2 py -Cy +O); 96 (M <sup>+</sup> -2 OTf -2 py - 2 Cy); 83 (Cy <sup>+</sup> ); 79 (py <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	2 Elektroneneinlagerungen: -0.733 V (irrev.); -1.181 V (rev.);

**2,2-Bis-(chinuclidinio)-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluormethansulfonat**

**(176e)**

Ansatz:	0.38 <b>175</b> (1.111 mmol); 0.52 mL TMSOTf (2.89 mmol);
---------	--

	0.32 g Chinuclidin (2.89 mmol);
Ausbeute:	0.87 g (99.7 %), weißes Pulver;
	$C_{31}H_{48}F_6N_4O_8S_2$ , (782.85);
$^1H$ -NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse ( $\cdot 4 H_2O$ ):	ber.: C: 43.55; H: 6.60; N: 6.55;
	gef.: C: 43.02; H: 6.79; N: 6.41;
IR (KBr):	3460 (w,b); 3160 (w,b); 2960 (m); 2835 (w); 1740 (vs);
	1470 (vs); 1420 (m); 1350 (w); 1260 (vs,b); 1160 (s);
	1030 (vs); 950 (w); 840 (w); 760 (m); 700 (w); 640 (vs);
$^1H$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):	1.67 (m, $CH_2$ -Cy, 20 H); 2.15 (m, $CH_2$ -Chinuclidin, 12 H); 2.24 (mc, CH-Chinuclidin, 2 H); 3.97 (mc, CH-Cy, 2 H); 4.14 (t, $^3J_{H-H} = 8$ , $CH_2$ -Chinuclidin, 12 H);
$^{13}C$ -NMR ( $CD_3NO_2$ ):	20.45 (s, $C^4$ -Chinuclidin); 23.83 (s, $C^{3,3',3''}$ -Chinuclidin); 26.22 (s, $C^4$ -Cy); 26.83 (s, $C^{3,5}$ -Cy); 30.66 (s, $C^{2,6}$ -Cy); 48.66 (s, $C^1$ -Cy); 53.56 (s, $C^{2,2',2''}$ -Chinuclidin); 96.69 (s, C(Chinuclidin) <sub>2</sub> ); 122.14 (q, $^1J_{C-F} = 320$ , OTf); 158.53 (s, CO);
MS (120 °C):	278 ( $M^+ - 2$ OTf - 2 Chinuclidin + O); 262 ( $M^+ - 2$ OTf - 2 Chinuclidin); 197 ( $M^+ - 2$ OTf - 2 Chinuclidin - Cy); 96 ( $M^+ - 2$ OTf - 2 Chinuclidin - 2 Cy); 83 (Cy <sup>+</sup> ); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);

### III.12.2. Geminale Bis-Oniosubstitution von N-Cyclohexyl-5,5-dichlor-oxazolidindion

#### *N*-Cyclohexyl-5,5-dichlor-oxazolidin-2,4-dion (178)

1.28 mL Oxalychlorid (0.01 mol) werden bei Raumtemperatur in 30 mL Pentan gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.88 mL frisch destilliertem Cyclohexylisocyanat (0.01 mol) in 5 mL Pentan innerhalb von 1 h versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die farblose Lösung 16 h bei 95 °C unter Rückfluß erhitzt. Es hat sich ein weißer Niederschlag gebildet, der abfiltriert, dreimal mit 15 mL Pentan gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute:	2.51 g (99.7 %), weißes, hygroskopisches Pulver; C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>1</sub> O <sub>3</sub> , (252.10);
Analyse:	ber.: C: 42.88; H: 4.40; N: 5.56; gef.: C: 42.54; H: 4.94; N: 6.10;
IR (KBr):	3440 (m,b); 3400 (m); 2970 (s); 2880 (m); 1865 (vs); 1787 (vs,b); 1650 (s); 1525 (m); 1480 (w); 1460 (m); 1410 (s); 1390 (vs); 1355 (s); 1260 (s); 1225 (vs); 1160 (m); 1080 (vs); 1020 (vs); 985 (vs); 910 (m); 870 (vs); 790 (m); 760 (vs); 690 (vs); 660 (m);
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	1.60 (m, CH <sub>2</sub> -Cy, 10 H); 3.93 (mc, CH-Cy, 1 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	24.55 (s, C <sup>4</sup> -Cy); 25.37 (s, C <sup>3,5</sup> -Cy); 28.75 (s, C <sup>2,6</sup> -Cy); 54.71 (s, C <sup>1</sup> -Cy); 98.27 (s, CCl <sub>2</sub> ); 148.67 (s, CO-Amid); 163.86 (s, CO-Ester);
MS (40 °C):	252 (M <sup>+</sup> ); 216 (M <sup>+</sup> -Cl); 170 (M <sup>+</sup> -Cy); 135 (M <sup>+</sup> -Cl -Cy); 97 (N-Cy <sup>+</sup> ); , 83 (Cy <sup>+</sup> ); 67 (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ); 63 (COCl <sup>+</sup> ); 55 (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> ); 41 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 36 (Cl <sup>+</sup> ); 28 (CO);

### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 27)

N-Cyclohexyl-5,5-dichlor-oxazolidin-2,4-dion **178** wird in 25 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von zwei Äquivalenten Nukleophil und Trimethylsilyltriflat in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von 2 h. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt die Lösung auf ca. 5 mL ein und überschichtet mit 75 mL Et<sub>2</sub>O. Es kommt zur Bildung eines weißen Niederschlages, der nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Im Fall des Chloridsalzes **179a** wird **178** nach AAV 27 direkt mit (4-Dimethylamino)pyridin umgesetzt.

### *N-Cyclohexyl-5,5-bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-oxazolidin-2,4-dion-dichlorid (179a)*

Ansatz: 0.53 g **178** (2.10 mmol);

	0.52 g (4-Dimethylamino)pyridin (4.20 mmol);
Ausbeute:	1.47 g (97.1 %), weißes Pulver; C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub> , (496.44);
Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 53.70; H: 6.47; N: 13.61; gef.: C: 53.50; H: 6.66; N: 13.48;
IR (KBr):	3053 (w); 2929 (m); 2854 (w); 1855 (s); 1760 (vs); 1644 (vs); 1585 (s); 1541 (w); 1412 (m); 1381 (m); 1185 (s); 1121 (vs); 1062 (m); 987 (m); 919 (w); 895 (w); 940 (m,b); 723 (w); 700 (m); 678 (w); 650 (w);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	1.51 (m, CH <sub>2</sub> -Cy, 10 H); 3.29 (s, CH <sub>3</sub> , 12 H); 4.02 (mc, CH-Cy, 1 H); 6.98 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 4 H); 8.08 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 4 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	25.86 (s, C <sup>4</sup> -Cy); 26.50 (s, C <sup>3,5</sup> -Cy); 29.91 (C <sup>2,6</sup> -Cy); 41.75 (s, CH <sub>3</sub> ); 58.43 (s, C <sup>1</sup> -Cy); 95.47 (s, C(DMAP) <sub>2</sub> ); 110.47 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 137.60 (s, C <sup>2,6</sup> -DMAP); 149.22 (s, CO-Amid); 158.55 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 162.88 (s, CO-Ester);
MS (150 °C):	121 (DMAP <sup>+</sup> ); 97 (N-Cy <sup>+</sup> ); 83 (Cy <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 67 (C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ); 55 (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 41 (C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	2 Elektroneneinlagerungen: -0.581 V (irrev.); -0.910 V (rev.);

***N*-Cyclohexyl-5,5-bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-oxazolidin-2,4-dion-bis-trifluormethansulfonat (**179b**)**

Ansatz:	0.51 g <b>178</b> (2.03 mmol); 0.73 mL TMSOTf (4.06 mmol); 0.62 g (4-Dimethylamino)pyridin (5.08 mmol);
Ausbeute:	1.35 g (91.6 %), weißes Pulver; C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub> , (723.67);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse:	ber.: C: 41.49; H: 4.32; N: 9.68; gef.: C: 41.00; H: 4.26; N: 9.68;

IR (KBr):	3430 (m,b); 3100 (w); 2940 (m); 2830 (w); 1860 (m); 1760 (s); 1645 (vs); 1580 (s); 1510 (w); 1440 (m); 1405 (m); 1370 (m); 1265 (vs,b); 1220 (m); 1150 (vs,b); 1025 (vs); 980 (m); 920 (w); 890 (w); 820 (m); 800 (w); 750 (m); 740 (w); 700 (w); 635 (vs);
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	1.64 (m, CH <sub>2</sub> -Cy, 10 H); 3.41 (s, CH <sub>3</sub> , 12 H); 4.17 (mc, CH-Cy, 1 H); 7.11 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 4 H); 8.21 (d, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7, CH, 4 H);
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> COOD):	25.86 (s, C <sup>4</sup> -Cy); 26.46 (s, C <sup>3,5</sup> -Cy); 29.79 (C <sup>2,6</sup> -Cy); 41.68 (s, CH <sub>3</sub> ); 58.14 (s, C <sup>1</sup> -Cy); 95.41 (s, C(DMAP) <sub>2</sub> ); 110.34 (s, C <sup>3,5</sup> -DMAP); 122.38 (q, <sup>1</sup> J <sub>C-F</sub> = 320, OTf); 137.56 (s, C <sup>2,6</sup> -DMAP); 149.20 (s, CO-Amid); 158.92 (s, C <sup>4</sup> -DMAP); 162.88 (s, CO-Ester);
MS (200 °C):	121 (DMAP <sup>+</sup> ); 97 (N-Cy <sup>+</sup> ); 83 (Cy <sup>+</sup> ); 78 (py <sup>+</sup> -H); 69 (CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 64 (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> ); 51 (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 44 (CO <sub>2</sub> , NMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> ); 39 (C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup> ); 28 (CO);
CV (Ag/AgCl):	2 Elektroneneinlagerungen: -0.593 V (irrev.); -0.943 V (rev.);

***N-Cyclohexyl-5,5-bis-[(4'-pyrrolidino)pyridinio]-oxazolidin-2,4-dion-bis-trifluormethansulfonat (179c)***

Ansatz:	0.43 g <b>178</b> (1.71 mmol); 0.62 mL TMSOTf (3.42 mmol); 0.64 g (4-Pyrrolidino)pyridin (4.28 mmol);
Ausbeute:	1.26 g (94.9 %), weißes Pulver; C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> F <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub> , (775.75);
<sup>1</sup> H-NMR-Monitoring:	0.43 (s, TMSCl);
Analyse (·H <sub>2</sub> O):	ber.: C: 43.88; H: 4.70; N: 8.82; gef.: C: 43.93; H: 4.98; N: 9.37;
IR (KBr):	3430 (m,b); 3100 (w); 2940 (m,b); 2880 (w); 1860 (m); 1760 (s); 1645 (vs); 1575 (s,b); 1510 (w); 1450 (m); 1425 (w); 1350 (m,b); 1260 (vs,b); 1220 (m); 1190 (w); 1150 (vs,b); 1025 (vs); 1000 (w); 980 (m); 820 (m,b);

760 (m); 635 (vs);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 1.64 (m, CH<sub>2</sub>-Cy, 10 H); 2.17 (m, CH<sub>2</sub>-ppy, 8 H); 3.71 (m, CH<sub>2</sub>-ppy, 8 H); 4.17 (mc, CH-Cy, 1 H); 6.96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.14 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 25.86 (s, C<sup>4</sup>-Cy); 26.04 (s, C<sup>3,5</sup>-Cy); 26.48 (s, C<sup>3,4</sup>-Pyrrolidin); 29.88 (C<sup>2,6</sup>-Cy); 51.31 (s, C<sup>2,5</sup>-Pyrrolidin); 58.29 (s, C<sup>1</sup>-Cy); 95.61 (s, C(ppy)<sub>2</sub>); 111.12 (s, C<sup>3,5</sup>-ppy); 121.75 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 137.36 (s, C<sup>2,6</sup>-ppy); 149.24 (s, CO-Amid); 156.01 (s, C<sup>4</sup>-ppy); 162.97 (s, CO-Ester);

MS (200 °C): 147 (ppy<sup>+</sup>); 97 (N-Cy<sup>+</sup>); 83 (Cy<sup>+</sup>); 78 (py<sup>+</sup> -H); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

***N*-Cyclohexyl-5,5-bis-(pyridinio)-oxazolidin-2,4-dion-bis-trifluormethansulfonat (179d)**

Ansatz: 0.57 g **178** (2.26 mmol);  
0.82 mL TMSOTf (4.52 mmol);  
0.46 mL Pyridin (4.52 mmol);

Ausbeute: 1.25 g (85.4 %), weißes Pulver;  
C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>, (637.53);

<sup>1</sup>H-NMR-Monitoring: 0.43 (s, TMSCl);

Analyse (·H<sub>2</sub>O): ber.: C: 38.48; H: 3.54; N: 6.41;  
gef.: C: 38.53; H: 3.77; N: 6.95;

IR (KBr): 3070 (m); 2960 (m); 2870 (w); 1860 (m); 1760 (s); 1630 (m,b); 1530 (m); 1480 (s); 1450 (w); 1370 (m); 1330 (w); 1250 (vs,vb); 1150 (vs); 1025 (vs); 980 (w); 900 (w,b); 755 (s); 680 (m); 635 (vs);

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 1.75 (m, CH<sub>2</sub>-Cy, 10 H); 4.15 (mc, CH-Cy, 1 H); 8.04 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8, CH, 4 H); 8.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7, CH, 4 H);

<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD): 25.75 (s, C<sup>4</sup>-Cy); 26.37 (s, C<sup>3,5</sup>-Cy); 29.64 (C<sup>2,6</sup>-Cy); 59.75 (s, C<sup>1</sup>-Cy); 103.50 (s, C(py)<sub>2</sub>); 121.77 (q, <sup>1</sup>J<sub>C-F</sub> = 320, OTf); 129.32 (s, C<sup>3,5</sup>-py); 142.27 (s, C<sup>2,6</sup>-py); 142.88 (s, CO-Amid); 149.60 (s, C<sup>4</sup>-py); 154.33 (s, CO-Ester);

MS (200 °C): 97 (N-Cy<sup>+</sup>); 83 (Cy<sup>+</sup>); 79 (py<sup>+</sup>); 69 (CF<sub>3</sub><sup>+</sup>); 64 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>); 51 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 44 (CO<sub>2</sub>); 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 28 (CO);

### III.12.3. Synthese der bis-oniosubstituierten Imidazolidinsysteme aus den entsprechenden Oxalylsystemen (Oniotransfer)

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 28)

Das bis-oniosubstituierte Oxalylsystem (s. **AAV 19**) wird in 15 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst. Dazu tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 10 mL CH<sub>3</sub>CN innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die farblose Reaktionslösung wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 5 mL eingengt und mit 75 mL Et<sub>2</sub>O überschichtet. Es bildet sich sofort ein weißer flockiger Niederschlag. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird dieser abfiltriert, dreimal mit 20 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

#### *2,2-Bis-[(4'-dimethylamino)pyridinio]-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluormethansulfonat (176b)*

Ansatz: 0.25 g **55** (0.42 mmol);  
0.09 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (0.42 mmol);  
Ausbeute: 0.27 g (80.2 %), weißes Pulver;  
C<sub>31</sub>H<sub>42</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, (804.83);

Die übrigen experimentellen Daten stimmen mit den bereits erhaltenen überein (s. Kap. III.12.1.).

#### *2,2-Bis-(pyridinio)-1,3-dicyclohexyl-imidazolidin-4,5-dion-bis-trifluormethansulfonat (176d)*

Ansatz: 0.22 g **138** (0.42 mmol);  
0.09 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (0.42 mmol);  
Ausbeute: 0.26 g (86.2 %), weißes Pulver;

Die übrigen experimentellen Daten stimmen mit den bereits erhaltenen überein (s. Kap. III.12.1.).

### III.12.4. Synthese des geminalen diiodsubstituierten Imidazolidindionsystems

#### *1,3-Dicyclohexyl-2,2-diiod-imidazolidin-4,5-dion* (**180**)

0.45 g **175** (1.36 mmol) werden in 15 mL  $CH_2Cl_2$  gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ C$  gekühlt. Dazu tropft man eine Lösung von 0.36 g Bortriiodid (0.91 mmol) in 10 mL  $CH_2Cl_2$  innerhalb von 1 h. Nach beendeter Zugabe wird die tiefrote Lösung noch 2 h in der Kälte und daraufhin 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich eine Gasentwicklung beobachten läßt. Die Reaktionslösung wird am Ölpumpenvakuum auf ca. 4 mL eingeengt und mit 70 mL PE überschichtet. Es bildet sich zunächst ein braunes Öl, das allmählich in einen orangen Niederschlag übergeht. Dieser wird nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur abfiltriert, viermal mit 10 mL PE gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	0.69 g (98.3 %), oranges Pulver; $C_{15}H_{22}I_2N_2O_2$ , (516.16);
Analyse (1.5 $H_2O$ ):	ber.: C: 33.17; H: 4.74; N: 5.04; gef.: C: 33.17; H: 4.64; N: 5.16;
IR (KBr):	2934 (s); 2857 (m); 1731 (vs); 1673 (s); 1509 (w); 1451 (m,b); 1264 (w); 1212 (w); 1054 (m,b); 895 (m); 827 (m); 656 (w);
$^1H$ -/ $^{13}C$ -NMR:	Substanz ist in allen organischen Solventien unlöslich;
MS (200 $^\circ C$ ):	262 ( $M^+ - 2 I$ ); 254 ( $I_2^+$ ); 183 ( $M^+ - 2 I - Cy$ ); 127 ( $I^+$ ); 101 ( $M^+ - 2 I - 2 Cy$ ); 97 (N-Cy $^+$ ); 83 (Cy $^+$ ); 67 (C $_5$ H $_7^+$ ); 55 (C $_4$ H $_7^+$ ); 41 (C $_3$ H $_5^+$ ); 28 (CO);

### *1,3-Dicyclohexyl-imidazolidin-2,4,5-trion* (**182**)

1.408 g 1,3-Dicyclohexyl-2,2-dichlor-imidazolidin-4,5-dion **175** (6.842 mmol) werden in 10 mL Methylenchlorid gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0.120 mL Wasser (6.842 mmol) in 5 mL Methylenchlorid innerhalb von 1 h versetzt. Hierbei ist eine schwache Gasentwicklung zu beobachten. Man läßt noch 2 h bei Raumtemperatur rühren und entfernt das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum. Das erhaltene weiße Pulver wird am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	1.896 g (99.9 %), weißes Pulver; $C_{15}H_{22}N_2O_3$ , (278.35);
Analyse:	ber.: C. 64.73; H: 7.97; N: 10.06; gef.: C: 64.51; H: 7.58; N: 10.04;
IR (KBr):	3540 (m,b), 2950 (vs,b), 2860 (vs), 1820 (w), 1735 (vs,vb), 1660 (w), 1615 (m), 1520 (m), 1450 (vs), 1400 (vs,vb), 1350 (vs), 1255 (s), 1170 (vs), 1130 (s), 1100 (s), 1050 (s), 1010 (m,b), 980 (m), 945 (m), 890 (vs), 875 (w), 790 (m), 750 (vs), 685 (m), 640 (m), 610 (vs);
$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):	1.32 (mc, $CH_2$ , 6 H); 1.70 (d, $^3J_{H-H} = 12$ , $CH_2$ , 2 H); 1.86 (t, $^3J_{H-H} = 12$ , $CH_2$ , 8 H); 2.06 (mc, $CH_2$ , 4 H); 4.01 (mc, CH, 2 H);
$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):	24.71 (s, $C^4$ -Cy); 25.57 (s, $C^{2,6}$ -Cy); 29.46 (s, $C^{3,5}$ -Cy); 52.30 (s, $C^1$ -Cy); 153.39 (s, $C^2=O$ ); 156.35 (s, $C^{4,5}=O$ );
MS (50 °C):	278 ( $M^+$ ), 197 ( $M^+ - Cy$ ), 115 ( $M^+ - 2 Cy$ ), 97 ( $CyN^+$ ), 83 ( $Cy^+$ ), 28 (CO);

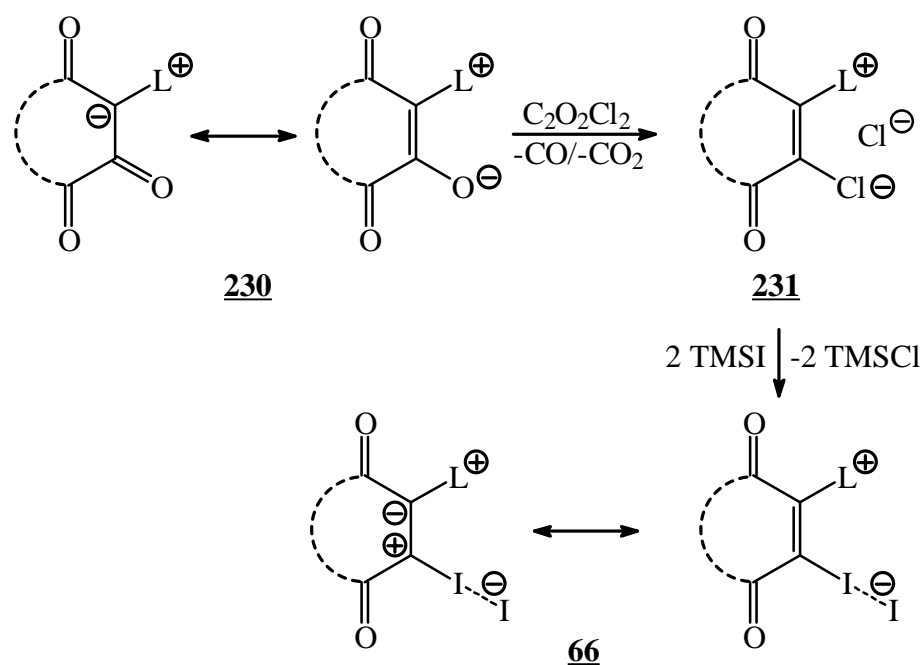
## IV. Zusammenfassung

Hypervalente Organoiod-Verbindungen sind bereits seit längerer Zeit bekannt und gut untersucht. So finden beispielsweise speziell Organoiod(III)-Verbindungen aufgrund ihrer oxidierenden Eigenschaften zunehmende Verwendung in der organischen Synthese. Die Umsetzung von Tris-(dimethylamino)cyclopropenylum-iodid mit diversen Iod- bzw. Polyiodverbindungen verschiedenen C-Hybridisierungstyps als weiche  $\sigma^*$ -Akzeptoren ermöglicht die Darstellung hypervalenter Iodocarbenium-iodide. Ferner lassen sich derartige  $n \rightarrow \sigma^*$ -Addukte auch über einen Halogenaustausch aus den entsprechenden Chloro-chloriden als Vorläufersysteme gewinnen. Nach dieser Methode wurden bislang **mono- bzw. bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide** erhalten. Eine  **$\alpha$ -Eliminierung** von Iod unter Freisetzung der jeweiligen Carbenspezies konnte hier experimentell nicht beobachtet werden, die Insertion eines Metallatoms in die (C-I)-Bindung unter Bildung der entsprechenden **Metalldiiod-Carben-Komplexe** dagegen in einigen Fällen. Modellrechnungen liefern den Hinweis, daß der Ersatz eines Donors durch einen -M-Akzeptor eine Eliminierung von Iod zu dem jeweiligen **donor-akzeptorsubstituierten Carben** begünstigen sollte. Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen daher die Synthese und Charakterisierung **donor-akzeptorsubstituierter Iodocarbenium-iodide** als mögliche Vorläufer der entsprechenden **Carbenspezies** bzw. **Carben-Komplexe**. Desweiteren sollten **bis-donorsubstituierte Iodocarbenium-iodide auf Basis von Cyanin- und Diphenylmethanfarbstoffsystemen** sowie **geminal diiodsubstituierte Imidazolidindion- bzw. Oxazolidindionderivate** in analoger Weise untersucht werden.

Im Einzelnen konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- ◆ Die Überführung verschiedener Betaine bzw. ylidischer Systeme auf Basis von p-Chinonsystemen, Maleinsäureanhydrid und N-Phenylmaleimid sowie Quadratsäure in die entsprechenden Chloro-chloride und deren anschließende Umsetzung mit Trimethylsilyliodid ermöglichte die Isolierung und Charakterisierung der gewünschten donor-akzeptor-substituierten Iodocarbenium-iodide. Die erhaltenen Verbindungen konnten spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert werden. Eine interessante Beobachtung ergab sich aus der massenspektrometrischen Untersuchung. Hier kommt es in

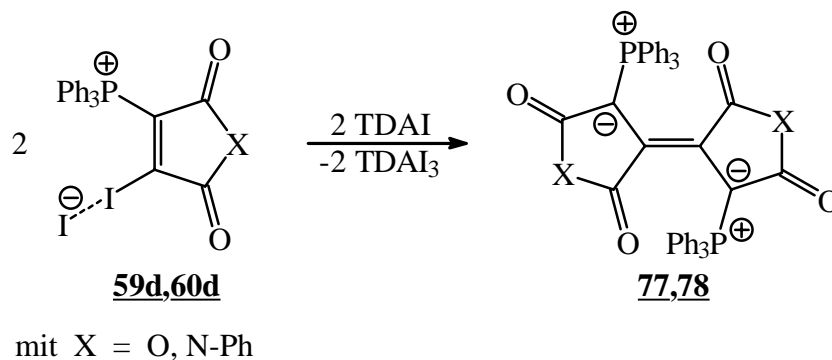
allen Fällen zunächst zur Eliminierung des Oniologanden unter Bildung der jeweiligen diiodsubstituierten Verbindungen. Einige der Betaine des Maleinsäureanhydrids bzw. des N-Phenylmaleimids wurden in diesem Zusammenhang erstmals synthetisiert. Für das triphenylphosphoniosubstituierte Eduktylid des N-Phenylmaleimids **53d** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.



mit L = Pyridin(e), Phosphine, Arsine, Amine

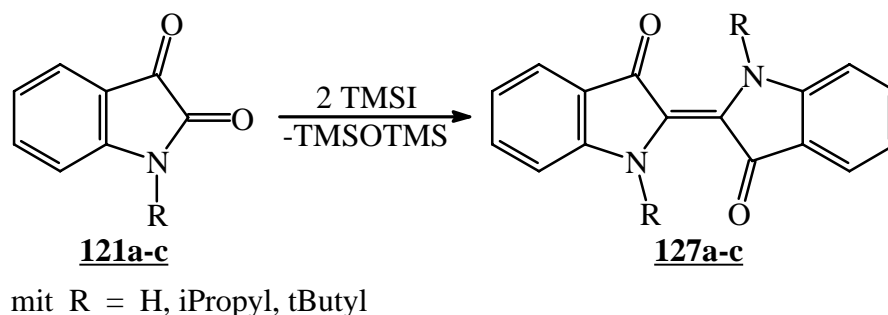
Auch die direkte Umsetzung von (4-Dimethylamino)pyridin mit 2,3-Diiodmaleinsäureanhydrid führte zu dem entsprechenden Iodocarbenium-iodid. Die cyclovoltammetrische Untersuchung der synthetisierten Iodocarbenium-iodide lieferte jeweils zwei Elektroneneinlagerungen. Die relative Lage der Halbstufenpotentiale ließ sich mit den semiempirisch ermittelten LUMO-Werten für **66** korrelieren.

- ◆ Durch Umsetzung der triphenylphosphoniosubstituierten Iodocarbenium-iodide des Maleinsäureanhydrids **59d** bzw. N-Phenylmaleimids **60d** mit Tris-(dimethylamino)cyclopropenylium-iodid gelang es, unter  $\alpha$ -Iod-Eliminierung die entsprechenden donor-akzeptorsubstituierten Carbenspezies freizusetzen. Die reduktive Kupplung zweier Heterocyclen führte zu neuartigen indigoiden Farbstoffsystemen. Voraussetzung für die beobachtete  $\alpha$ -Eliminierung ist das Vorliegen einer hypervalenten (C-I-I)-Bindungssequenz.



Gemäß semiempirischen Berechnungen in Verbindung mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen weisen die indigoiden Systeme  $C_{2v}$ -Symmetrie auf und besitzen demnach eine gekreuzt konjugierte "push-pull"-substituierte Doppelbindung als zentrale Struktureinheit. Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen finden sich bei ca. 590 nm und zeigen die strukturelle Verwandtschaft zum Indigofarbstoff.

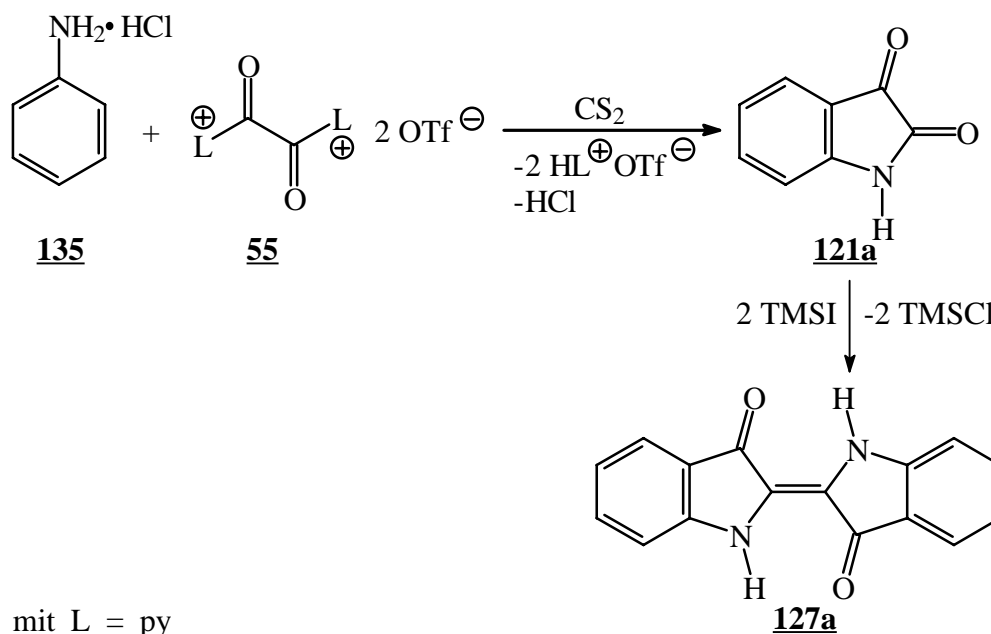
- ◆ Die Reaktion der (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierten Iodocarbenium-iodide mit elementarem Palladium führte zur Insertion des Metalls in die (C-I)-Bindung und ermöglichte somit die Synthese neuartiger donor-akzeptorsubstituierter Palladiumdiod-Carben-Komplexe. Die erhaltenen Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert.
- ◆ Die Umsetzung von Isatin bzw. N-alkylierten Isatinderivaten mit Trimethylsilyliodid lieferte unter reduktiver Kupplung zweier Isatinmoleküle die jeweiligen Indigofarbstoffe.



Das bei der Reaktion freigesetzte Hexamethyldisiloxan ließ sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch detektieren. Wurden Isatin bzw. die N-alkylierten Derivate zunächst in die ent-

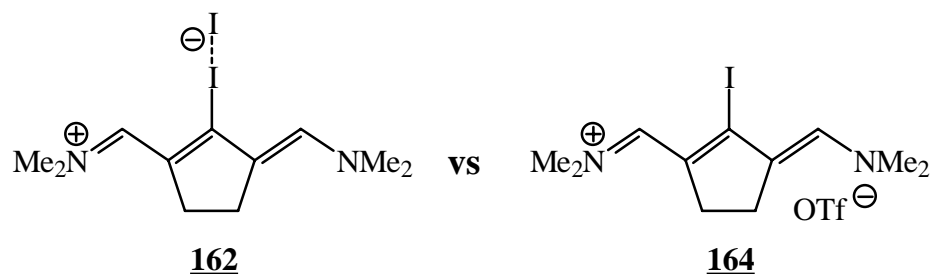
sprechenden Isatin-2-chloride überführt und daraufhin bei Raumtemperatur mit Trimethylsilyliodid umgesetzt, so konnte auch hier die Bildung der Indigofarbstoffe beobachtet werden. Erfolgte die Umsetzung mit Trimethylsilyliodid und die sich anschließende Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen, ließen sich die N-alkylierten Iodocarbenium-iodide isolieren. Die Reaktion dieser donor-akzeptorsubstituierten Iodocarbenium-iodide mit Tris-(dimethylamino)cyclopropenylum-iodid lieferte unter reduktiver  $\alpha$ -Iod-Eliminierung erneut die N-alkylierten Indigofarbstoffe.

- ◆ In diesem Zusammenhang wurde eine neue Indigosynthese konzipiert. Die Umsetzung von Aniliniumchlorid mit Bis-(pyridinio)oxalyl-bis-triflat führt zur Bildung von Isatin, das dann durch Trimethylsilyliodid reduktiv in den Indigofarbstoff überführt wird.



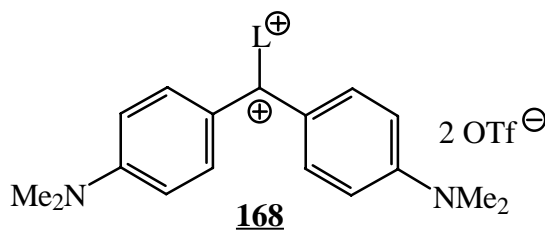
- ◆ Die Reaktion von Isatin-2-Chlorid mit Nucleophilen in Gegenwart von Trimethylsilyltriflat ermöglichte die Isolierung von neuartigen oniosubstituierten Dehydro-3-indolinon-Systemen. Das (4-dimethylamino)pyridiniosubstituierte Derivat konnte spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert werden.
- ◆ Auf der Basis von Cyaninfarbstoffen konnten neuartige vinyloge Systeme der bisher bekannten  $\alpha, \alpha'$ -bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodide synthetisiert werden. Die Umsetzung dieser Verbindungen mit Trimethylsilyltriflat ermöglichte die Isolierung der

Iodocarbenium-triflate. Eine UV-spektroskopische Untersuchung besaß hier bezüglich der Bindungssituation eine geringe Aussagekraft. Für die Iodocarbenium-iodide bzw. -triflate wurden nahezu identische UV-Spektren erhalten. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Iodocarbenium-iodids **162** zeigte gegenüber dem Iodocarbenium-triflat **164** eine Hochfeldverschiebung des halogensubstituierten Kohlenstoffatoms um ca. 7 ppm.



Eine Überführung der Iodocarbenium-iodide in die Palladium-Carben-Komplexe bzw. eine Freisetzung der entsprechenden Carbenspezies gelang nicht.

- ◆ Auf der Basis von Diphenylmethanfarbstoffen konnten, ausgehend von Michlers Keton über das entsprechende Chlorocarbenium-chlorid, neuartige oniosubstituierte Diphenylmethanfarbstoffsysteme **168** gewonnen werden.

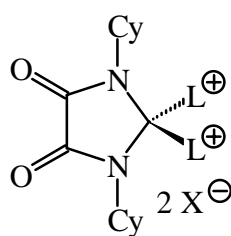


mit L = Pyridin(e)

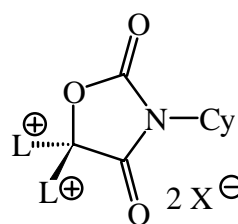
Als alternative Synthese stellte sich die Umsetzung von Michlers Keton mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid heraus, die in Gegenwart eines Nukleophils auch zur Bildung von **168** führt. **168** gibt sich gegenüber den herkömmlichen Triphenylmethanfarbstoffen durch eine Schulter bei der längstwelligen Absorptionsbande bzw. durch eine zusätzliche Bande bei höherer Wellenlänge im UV-Spektrum zu erkennen, welche aus ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )-Elektronenübergängen zwischen Orbitalen des Onioliganden und Orbitalen

des Diphenylmethanfragments resultieren. In Abhängigkeit des Akzeptorvermögens des Onioliganden kommt es zu einer energetischen Absenkung des LUMOs, was einen geringeren Abstand der Grenzorbitale und somit eine Absorption bei höherer Wellenlänge nach sich zieht. Die direkte Reaktion des Chlorocarbenium-chlorids mit Trimethylsilyliodid führte zur Bildung des bis-donorsubstituierten Iodocarbenium-iodids. Jedoch konnte das Iodocarbenium-iodid auch hier nicht in die Palladium-Carben-Komplexe überführt werden bzw. die entsprechende Carbenspezies freigesetzt werden.

- ◆ Ausgehend von geminal dichlorsubstituierten Imidazolidindion- und Oxazolidindionderivaten konnten erstmals geminal bis-oniosubstituierte Systeme gewonnen werden.



**176**



**179**

mit L = Pyridin(e), Amine, X = Cl, OTf

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der pyridiniosubstituierten Imidazolidindionsysteme **176** ließ für die bis-oniosubstituierten Kohlenstoffatome eine enorme Tieffeldverschiebung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals um ca. 50 ppm erkennen. Bei den Oxazolidindionderivaten dagegen war dieser Effekt weitaus weniger stark ausgeprägt. Die cyclovoltammetrische Untersuchung lieferte zwei reduktive elektrochemische Prozesse. Eine Reaktion mit Bortriiodid bei tiefen Temperaturen ermöglichte die Synthese des entsprechenden geminal diiodsubstituierten Imidazolidindionderivates. Eine Umsetzung mit elementarem Palladium führte nicht zur Bildung des Carben-Komplexes. Auch die versuchte Eliminierung von Iod unter Freisetzung der bis-donorsubstituierten Carbenspezies blieb ohne Erfolg.

## V. Literaturverzeichnis

- [1] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1.
- [2] W. Kirmse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 1.
- [3] R. Weiß, M. Rechinger, *Angew. Chem.* **1994**, 8, 901.
- [4] S.R. Cain, R. Hoffmann, E.R. Grant, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4046.
- [5] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York **1985**, 992.
- [6] U. Schöllkopf, U. Ludwig, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2224.
- [7] E.E. Genser, R.E. Connick, *J. Chem. Phys.* **1971**, 58, 100.
- [8] M. Rechinger, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [9] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1985**, 97.
- [10] J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209, 221; **1991**, 12, 320.
- [11] A.J. Arduengo III, R.L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- [12] A.J. Arduengo III, H.K.R. Dias, D.A. Dixon, R.L. Harlow, W.T. Klooster, T.F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6812.
- [13] M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 7, 791.
- [14] R.W. Saalfrank, *Angew. Chem.* **1974**, 4, 162.
- [15] R.W. Saalfrank, W. Paul, H. Liebenow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 9, 713.
- [16] R.W. Saalfrank, W. Paul, P. Schierling, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2150.
- [17] R.W. Saalfrank, U. Röß, A. Mehling, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 666.
- [18] M.A. Shaw, J.C. Tebby, R.S. Ward, D.H. Williams, *J. Chem. Soc. 1968, C*, 1609.
- [19] A.W. Johnson, J.C. Tebby, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2126.
- [20] D.W. Allen, J.C. Tebby, *Tetrahedron* **1967**, 23, 2795.
- [21] M.A. Shaw, J.C. Tebby, R.S. Ward, D.H. Williams, *J. Chem. Soc. 1968, C*, 2795.
- [22] I.F. Wilson, J.C. Tebby, *J. Chem. Soc. [Perkin Trans 1]* **1972**, 2830.
- [23] M.A. Shaw, J.C. Tebby, J. Ronayne, D. H. Williams, *J. Chem. Soc.* **1967**, C, 944.
- [24] R. Roth, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [25] R. Weiß, N.J. Salomon, G.E. Miess, R. Roth, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 925.
- [26] E. Baciocchi, in Patai und Rappoport, „*The Chemistry of Functional Groups*“, *Suppl.*

- D, Teil 2*, John Wiley & Sons Interscience, New York, **1967**, 161.
- [27] R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 863.
- [28] R. Appel, K. Waring, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 606.
- [29] R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Norbach, H.D. Wihler, H. Veltman, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 58.
- [30] L.A. Jones, C.E. Summer, B. Franzus, T.T. Huang, E.J. Snyder, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2821.
- [31] S. Ramos, W. Rosen, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3530.
- [32] J.D. Slagl, T.T. Huang, B. Franzus, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 3526.
- [33] M.A. Kirpichenok, T.G. Shestakova, N.S. Zefirov, *Zh. Org. Khim.* **1981**, 17, 2108.
- [34] C. Müller, F. Stier, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 124.
- [35] W.G. Kofron, C.R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4126.
- [36] G.M. Whitendes, C.P. Casey, J.K. Krieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1379.
- [37] O. Schwab, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [38] M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
- [39] J. Macheleid, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [40] M.J.S. Dewar, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1984**, 5, 358.
- [41] T. Yonezawa, H. Kato, H. Saito, K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 35, 1814.
- [42] S.W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1449.
- [43] P. Pykkoe, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276.
- [44] G.-E. Miess, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1986**.
- [45] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York **1985**, 23.
- [46] G. Wagniere, *The Chemistry of Carbon-Halogen-Bond*, Patai, Teil 1, Wiley Interscience, New York **1973**, 5.
- [47] M. Kraftory, *The Chemistry of Halides, Pseudohalides and Amides*, Patai und Rappoport, Supplement D, Teil 2, Wiley Interscience, New York **1983**, 1250.
- [48] A.H. Schmidt, A. Aimene, *Chem. Ztg.* **1983**, 10, 299.
- [49] A.H. Schmidt, A. Aimene, M. Schneider, *Synthesis* **1984**, 436.
- [50] A.H. Schmidt, M. Schneider, A. Aimene, M. Straus, P. Botzel, *Chem. Ztg.* **1985**, 10, 333.
- [51] A.H. Schmidt, A. Aimene, M. Hoch, *Synthesis* **1984**, 754.
- [52] A.H. Schmidt, W. Goldberger, M. Dümmler, A. Aimene, *Synthesis* **1988**, 782.

- [53] A.H. Schmidt, M. Straus, D. Botzet, *Synthesis* **1985**, 1055.
- [54] R. König, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [55] N.S. Habib, T. Kappe, *J. Heterocycl. Chem.* **1984**, 21, 385.
- [56] H.J. Bestmann, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 479.
- [57] R. West, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 130.
- [58] R. West, J. Chickos, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3885.
- [59] R. Wolf, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [60] N.J. Salomon, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [61] A. Schönberg, A.F.A. Ismail, *J. Chem. Soc.* **1940**, 1374.
- [62] A. Citterio, M. Fochi, A. Maronati, A. Mele, R. Sebastiano, *in Vorbereitung*, Politecnico Milano.
- [63] H.H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 1653.
- [64] N. Roh, G. Kochendörfer, *DRP 677 207* **1937**, I.G. Farbenind.
- [65] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York **1985**, 382.
- [66] H.H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, 42, 1659.
- [67] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 3966.
- [68] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 836.
- [69] A.H. Schmidt, M. Russ, *Synthesis* **1981**, 67.
- [70] R. Neidlein, W. Kramer, R. Leidholdt, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2285.
- [71] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927.
- [72] S. Hünig, H. Berneth, *Topics in Current Chemistry* **1980**, 1.
- [73] H.M. Relles, R.W. Schluenz, *J. Org. Chem.* **1972**, 11, 1742.
- [74] R. König, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1988**.
- [75] S. Braunhofer-Garbe, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1990**.
- [76] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**, 45.
- [77] R. Rupprecht, W. Bremser, *unpublished*, BASF Ludwigshafen, **1978**.
- [78] K.B. Wiberg, B.J. Nist, *The Interpretation of Carbon-13-Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Benjamin, New York **1969**.
- [79] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie I*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1986**, 100.
- [80] H.J. Bestmann, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 349.

- [81] F. Ullmann, F. Ettische, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, 54, 259.
- [82] R.L. Pruett, C.T. Bahner, H.A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1633.
- [83] P. Truitt, F. Mahon, O. Platas, R.L. Hall, T. El Eris, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 962.
- [84] F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1973**, 70, 543.
- [85] S.E. Ellzey, W.A. Guice, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 1300.
- [86] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1985**, 446.
- [87] O. Schwab, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [88] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1985**, 406.
- [89] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1983**, 293.
- [90] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1528.
- [91] O. Diels, M. Reinbeck, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 1271.
- [92] H. Simonis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, 32, 2084.
- [93] H.-D. Scharf, H. Leismann, H. Lechner, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 847.
- [94] O. Müller-Kengelbach, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [95] G. Maahs, *Liebigs. Ann. Chem.* **1965**, 55, 686.
- [96] H. Bock, W. Ried, U. Stein, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 682.
- [97] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, **1978**.
- [98] E. Dubler, L. Linowsky, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2604.
- [99] N.W. Allcock, Secondary Bonding to Nonmetallic Elements in *Adv. Inorg. Radiochem.* **1972**, 15, 1.
- [100] E.E. Genser, R.E. Connick, *J. Chem. Phys.* **1973**, 48, 990.
- [101] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2573.
- [102] R. Weiß, *Habilitationsschrift*, Universität München, **1977**.
- [103] R. Weiß, K. Schloter, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 40, 3491.
- [104] F. Gerson, G. Plattner, Z. Yoshida, *Mol. Phys.* **1971**, 21, 1027.
- [105] R. Weiß, A.H. Grimmeiß, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 1447.
- [106] R. Weiß, A.H. Grimmeiß, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 104.
- [107] R.W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 8, 589.
- [108] L. Ebersson, *Acta Chem. Scand.* **1984**, B38, 439.

- [109] H.G. Viehe, R. Merény, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 982.
- [110] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**, 293.
- [111] M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron Suppl.* **2** **1963**, *19*, 315.
- [112] M. Klessinger, *Tetrahedron* **1966**, *22*, 3355.
- [113] G.M. Wyman, W.R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *73*, 4267.
- [114] G. Grimme, S. Grimme, P.G. Jones, P. Boldt, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1015.
- [115] B. Wagner, *Dissertation*, Universität München, **1995**.
- [116] K. Hartmann, *Dissertation*, Universität München, **1994**.
- [117] T.W. Brockmann, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4437.
- [118] T.W. Brockmann, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7435.
- [119] R. Gompper, K. Hartmann, R. Kellner, K. Polborn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 464.
- [120] R. Gompper, K. Hartmann, R. Kellner, K. Polborn, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 531.
- [121] S. Al-Ahmad, B. Boje, J. Magull, T.B. Rauchfuss, Y. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1145.
- [122] W. Schroth, E. Hintsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kampe, J. Sieter, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 401.
- [123] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., VCH Verlagsges.mmbH, Weinheim **1991**, 32.
- [124] M.M. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Mark, J.R. van Walzer, *<sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley Interscience, New York **1967**.
- [125] T. Axenrod, G.A. Webb, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other than Protons*, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- [126] D. Hadawi, *mündliche Mitteilung*.
- [127] R. Weiß, K.-G. Wagner, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1973.
- [128] K.-G. Wagner, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1984**.
- [129] D.J. Burton, W.M. Koppes, *J. Chem. Comm.* **1973**, 425.
- [130] C.A. McAuliffe, B. Beagley, G.A. Gott, A.G. Mackie, P.P. MacRory, R.G. Pritchard, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 237.
- [131] S.M. Godfrey, D.G. Kelly, C.A. McAuliffe, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, S.M. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1163.
- [132] W.-W. du Mont, M. Bätcher, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 945.
- [133] A. Skowronska, M. Pakulski, J. Michalski, D. Cooper, S. Tripett, *Tetrahedron Lett.*

1980, 21, 321.

- [134] F.A. Cotton, P.A. Kibala, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3308.
- [135] S.M. Godfrey, H.P. Laue, A.G. Mackie, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1190.
- [136] C.A. McAuliffe, S.M. Godfrey, A.G. Mackie, R.G. Pritchard, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 932.
- [137] N. Kuhn, R. Jüschke, W.-W. du Mont, M. Bätcher, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 9.
- [138] E.P. Blanchard, H.E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1337.
- [139] L.I. Elding, L.F. Olsson, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 779.
- [140] E. Dubler, L. Linowski, *Helv. Chem. Acta* **1975**, 58, 2604.
- [141] J.A. Baglio, H.A. Weakliem, F. Demelio, P.A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 795.
- [142] J.A.M. van Beek, G. van Koten, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 5010.
- [143] J.A.M. van Beek, G. van Koten, W.J.J. Smeets, A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 394, 659.
- [144] M. Cowie, A. Gleizes, G.W. Grynkerich, D. Webster Kalina, M.S. McClure, R.P. Scaringe, R.C. Teitelbaum, S.L. Ruby, J.A. Ibers, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2921.
- [145] M. Catellani, F. Frignani, A. Rangow, *Angew. Chem.* **1997**, 1/2, 142.
- [146] C. Copéret, S. Ma, E. Negeshi, *Angew. Chem.* **1996**, 18, 2255.
- [147] P. Fitton, E.A. Ric, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.
- [148] C. Priesner, *Dissertation*, Universität München, **1977**.
- [149] R. Weiß, C. Priesner, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 741.
- [150] A. Haller, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1986**.
- [151] H. Wolf, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1981**.
- [152] C.M. Harris, S.E. Livingstone, I.H. Reece, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1505.
- [153] C.M. Harris, S.E. Livingstone, N.C. Stephenson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3697.
- [154] R.J. Steer, S.F. Watkins, P. Woodward, *J. Chem. Soc.* **1970**, C, 403.
- [155] E.O. Fischer, **Angew. Chem.** **1974**, 86, 651.
- [156] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 602.
- [157] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**,

- [158] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Verlag Chemie, Weinheim **1991**, 195.
- [159] W.R. Brode, E.G. Pearson, G.M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1034.
- [160] J. Weinstein, G.M. Wyman, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2387.
- [161] C.R. Giuliano, C.D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 587.
- [162] J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2907.
- [163] E. Ziegler, T. Kappe, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 921.
- [164] H.J. Bestmann, G. Schmid, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 134.
- [165] S. Torii, T. Yamanaka, H. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2882.
- [166] G. Pfeiffer, H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 564.
- [167] C. Christophersen, F. Aätjen, O. Buchardt, U. Anthoni, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2779.
- [168] G.W. Gribble, S.C. Conway, *Synth. Commun.* **1992**, 22(15), 2129.
- [169] J. Bergmann, J.-O. Lindström, U. Tilstam, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2879.
- [170] E. Ziegler, R. Salvador, Th. Kappe, *Mh. Chem.* **1962**, 93, 1376.
- [171] H.J. Bestmann, G. Schmid, E. Wilhelm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 136.
- [172] H.J. Bestmann, E. Wilhelm, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1045.
- [173] H.J. Bestmann, E. Wilhelm, G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 1012.
- [174] W. Dreuth, R.J.M. Nolte, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 30.
- [175] C. Grundmann, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1380.
- [176] Houben-Weyl, *Sauerstoffverbindungen II, Teil 4*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1968**, 5.
- [177] E. Kambli, *Helv. Chim. Acta* **1941**, 24, 93E.
- [178] A. Baeyer, *Chem. Ber.* **1878**, 11, 1296.
- [179] T. Sandmeyer, *Z. f. Farben- u. Textilchemie* **1903**, 2, 135.
- [180] W. Lüttke, M. Klessinger, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 2342.
- [181] R. Bacaloglu, B.D. Bader, *Rev. Roum. Chim.* **1973**, 18, 275.
- [182] E.J. Moriconi, J.J. Murray, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3577.
- [183] P.W. Sadler, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 317.
- [184] G. Miehe, P. Süsse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knierim, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1008.
- [185] E. Heilbronner, R. Gerdil, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 1966.
- [186] F. Henesey, *J. Soc. Dyers Col.* **1937**, 53, 347.
- [187] O.E. Erdmann, *J. f. prakt. Chem. [1]* **1841**, 24, 1.

- [188] A. Laurent, *J. f. prakt. Chem. [1]* **1842**, 25, 430.
- [189] L.F. Fieser, M. Fieser, *Organische Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim **1965**, 1758.
- [190] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1878**, 11, 1296.
- [191] A. Baeyer, A. Emmerling, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 3, 514.
- [192] L. Gmelin, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil B, Aluminium*, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1953**, 236.
- [193] G. Heller, O. Nötzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, 40, 1294.
- [194] M. Claasz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, 50, 511.
- [195] E. Vowinkel, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1479.
- [196] L.J. Mathias, *Synthesis* **1979**, 561.
- [197] E. Schmidt, F. Moosmüller, *Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 597, 235.
- [198] H.G. Colman, *Liebigs Ann. Chem.* **1888**, 248, 114.
- [199] E. Giovannini, P. Portmann, *Helv. Chim. Acta* **1948**, 31, 1379.
- [200] L. Kalb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 3663.
- [201] A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 2812.
- [202] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1882**, 15, 784.
- [203] S. Sugawara, I. Satoda, J. Yanagisawa, *J. pharm. Soc. Jap.* **1938**, 58, 29.
- [204] W.E. Noland, R.D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2250.
- [205] R. Pummerer, M Goettler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 4269.
- [206] R. Knietzsch, A. Holt, E. Obereit, *Friedl.* **1898**, 5, 395.
- [207] L. Simet, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3580.
- [208] O. Neunhoeffler, G. Lehmann, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2965.
- [209] H. Kägi, *Helv. Chim. Acta* **1941**, 24, 141E.
- [210] L. Claisen, J. Shadwell, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1879**, 12, 350.
- [211] A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1038.
- [212] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1880**, 13, 2259.
- [213] J.A. Lamberton, J.R. Price, *Austral. J. Chem.* **1953**, 6, 175.
- [214] F.N. Lahey, J.A. Lamberton, J.R. Price, *Austral. J. Scient. Res. [A]* **1950**, 3, 164.
- [215] O. Hinsberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, 21, 110.
- [216] O. Meth-Cohn, S. Goon, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 9381.
- [217] R.C. Elderfield, J.R. Wood, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2463.
- [218] A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 3710.

- [219] P. Karrer, G.H. Diechmann, W.T. Haebler, *Helv. Chim. Acta* **1924**, 7, 1036.
- [220] C.S. Marvel, G.S. Hiers, *Org. Synth.* **1948**, Coll. Vol. I, 327.
- [221] F.W. Sadler, *J. Org. Chem.* **1956**, 21, 1956.
- [222] H.G. Khorana, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 145.
- [223] A. Roe, C.E. Teague, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 4019.
- [224] T. Sandmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 234.
- [225] T. Sandmeyer, *Friedl.* **1899**, 6, 573.
- [226] G. Kränzlein, A. Wolfram, W.E. Hausdörfer, *Friedl.* **1928**, 18, 643.
- [227] J. Martinet, *Angew. Chem.* **1919**, 11, 15.
- [228] A. Guyot, J. Martinet, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1913**, 156, 1625.
- [229] R. Stolle, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, 46, 3915.
- [230] J. Haller, *Friedl.* **1925**, 15, 615.
- [231] J. Grimshaw, W.J. Begley, *Synthesis* **1974**, 496.
- [232] A.R. Katrizky, W.-Q. Fan, A.E. Koziol, G.J. Palenik, *J. Heterocyc. Chem.* **1989**, 26, 821.
- [233] J.T. Baker, C.C. Duke, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 2467.
- [234] Sir J. Cornforth, P.B. Hitchcock, P. Rozos, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1996**, 2787.
- [235] J.M. Adam, T. Winkler, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2186.
- [236] H.C.J. Ottenheim, J.H.M. de Man, *Synthesis* **1975**, 163.
- [237] W. Steglich, H. Schmidt, O. Hollitzer, *Synthesis*, **1978**, 622.
- [238] J.R. Bowser, P.J. Williams, K. Kurz, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4111.
- [239] J.F. Klebe, H. Finkbeiner, D.M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3390.
- [240] M. Rechinger, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [241] M. Stoll, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**.
- [242] G.A. Reynolds, K.H. Drexhage, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 885.
- [243] L. Strekowski, M. Lipowska, G. Patonay, *Synth. Commun.* **1992**, 22(17), 2593.
- [244] Z. Arnold, A. Holý, *Collection Czechoslov. Commun.* **1963**, 28, 869.
- [245] J. Zemlicka, Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Commun.* **1961**, 26, 2838.
- [246] J. Zemlicka, Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Commun.* **1961**, 26, 2852.
- [247] Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Commun.* **1961**, 26, 1113.
- [248] Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Commun.* **1965**, 30, 2783.

- [249] Z. Arnold, *Collection Czechoslov. Commun.* **1961**, 26, 3051.
- [250] C. Reichardt, H.-D. Engel, R. Allmann, D. Kucharczyk, M. Krestel, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 565.
- [251] L. Strekowski, M. Lipowska, T. Górecki, *J. Heterocyc. Chem.* **1996**, 33, 1685.
- [252] B. Armitage, J. Retterer, D.F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10786.
- [253] L. Strekowski, M. Lipowska, G. Patonay, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4578.
- [254] *DRP. 710748* **1932**.
- [255] P. Kainrath, *Angew. Chem.* **1948**, 60, 36.
- [256] L. Dähne, G. Reck, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 735.
- [257] S. Dähne, *Chimia* **1991**, 45, 288.
- [258] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 3966.
- [259] F.A. Mason, *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 1546.
- [260] D.F. Lynch, J.D. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 2515.
- [261] J. Griffiths, M. Lockwood, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1976**, 48.
- [262] F. Straus, R. Bormann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 728.
- [263] A. Beck, *Dissertation*, Universität München, **1993**.
- [264] W. Liptay, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 195.
- [265] C. Graebe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 3260.
- [266] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup>. Ed., VCH Verlagsges.mbH, Weinheim **1991**, 11.
- [267] R. Grinter, S.F. Mason, *Trans Faraday Soc.* **1964**, 60, 264.
- [268] J. Griffiths, K. Pender, *Dyes and Pigments* **1981**, 2, 37.
- [269] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup>. Ed., VCH Verlagsges.mbH, Weinheim **1991**, 13.
- [270] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2<sup>nd</sup>. Ed., VCH Verlagsges.mbH, Weinheim **1991**, 73.
- [271] I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH Verlagsges. mbH, Weinheim, **1990**, 93.
- [272] A. Davidson, B. Norden, *Chem. Scripta* **1977**, 11, 68.
- [273] H.-D. Stachel, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 246.
- [274] H. Ulrich, A.A.R. Sayigh, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2781.
- [275] H. Ulrich, B. Tucker, A.A.R. Sayigh, *Tetrahedron* **1966**, 22, 1565.
- [276] H. Gross, G. Zinner, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2315.
- [277] G. Zinner, R. Vollrath, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 766.
- [278] P.J. Stoffel, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1805.
- [279] R. Beckert, R. Meyer, *Wiss. Z. Techn. Univers. Dresden* **1987**, 36, Heft 2, 87.

- [280] R. Richter, F.A. Stuber, B. Tucker, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3675.
- [281] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**, 44.
- [282] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [283] C. Bätz, P. Amann, H.-J. Deiseroth, L. Dulong, *Liebigs. Ann. Chem.* **1994**, 739.
- [284] M.A. de las Heras, J.J. Vaquero, J.L. Garcia-Navio, J. Alvarez-Builla, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1817.
- [285] S. Fürst, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1994**.
- [286] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1981**.
- [287] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1984**.
- [288] A. Fadini, F.-M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie-Methoden-Anwendungen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1985**.
- [289] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie*, 3. Aufl., VCH VerlagsgesellschaftmbH, Weinheim **1992**.
- [290] J.R. Dyer, *Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs **1965**.
- [291] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, New York **1976**.
- [292] B. Speiser, *Chemie in unserer Zeit* **1981**, *15*, 62.
- [293] J. Bard, L.R. Faulkner, *Elektrochemical methods*, John Wiley & Sons, New York **1980**, 563.
- [294] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1406.
- [295] M. Wightman, D.O. Wipf, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 64.
- [296] P.T. Kissinger, W.R. Heinemann, *J. Chem. Ed.* **1983**, 702.
- [297] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 23.
- [298] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester **1985**.
- [299] P. Fresenius, K. Görlitzer, *Organisch-chemische Nomenklatur*, 3. Aufl., Wissenschaftl. Verlagsges.mbH, Stuttgart **1991**, 50.