Fünfgliedrige heterocyclische Betaine

(Synthese und Reaktivität)

Dem Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

DISSERTATION

(D386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Steffen Matheis

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. G. Himbert
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.06.1999

Kaiserslautern 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24.06.1999

Prüfungskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. C. G. Kreiter
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Himbert
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Regitz

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen November 1995 und Mai 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. G. Himbert danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit, sowie seiner wohlwollenden Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung S.1

1.1 Hydrazinsubstituierte Acetylene: Synthesebausteine für 3,5-Di-(oxo, thio, imino)-pyrazolidininum-4-ide S.1

1.1.1 Inamine S.2

1.1.1.1 Reaktionen der Inamine mit Isocyanten S.2

1.1.1.2 Reaktionen der Inamine mit Isothiocyanten S.5

1.1.2 Inhydrazine S.7

1.1.2.1 Synthesen der Inhydrazine S.7

1.1.2.2 Reaktionsverhalten der Inhydrazine S.9

1.1.2.3 Reaktionen von Inhydrazinen mit Isocyanaten S.10

1.1.2.4 Reaktionen von Inhydrazinen mit Isothiocyanaten S.11

1.2 Chlorcarbonyl-Heterokumulensysteme S.13

1.2.1 Chlorcarbonylketene S.13

1.2.1.1 Synthese S.13

1.2.1.2 Reaktionen der Chlorcarbonylketene S.14

1.2.2 N-Chlorcarbonylisocyanat S.17

1.2.2.1 Synthese S.17

1.2.2.2 Reaktionen des N-Chlorcarbonylisocyanates S.18

2 Aufgabenstellung S.19

3 Eigene Ergebnisse S.21

3.1 ^{t}Butylchlorcarbonylketen S.21

3.2 Synthese von mesoionischen 3,5-Dioxo-Fünfring-Heterocyclen aus Chlorcarbonylketenen S.22

3.2.1 3,5-Dioxo-isoxazolidinium-4-ide S.22

3.2.1.1 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-ide S.23

3.2.1.2 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-isoxazolidinium-4-ide S.25

3.2.1.3 Diskussion der Ergebnisse S.26

3.2.2 Neue 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-id-Betaine S.29

3.2.2.1 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-ide S.29

3.2.2.2 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-pyrazolidinium-4-ide S.35

3.2.2.3 Diskussion der Ergebnisse S.36

3.2.3. 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene-7-ide S.38

3.2.4 Mechanistische Betrachtung zu den Kap. 3.2 S.40

3.3 Synthese von mesoionischen 3,5-Dioxo-Fünfring-Heterocyclen aus N-Chlorcarbonylisocyanat S.42

3.3.1 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id S.43

3.3.2 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-1,2,4-triazolidinium-4-id S.45

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse S.46

3.3.4 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.3 S.47

3.4 Umsetzungen des N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethyl-hydrazins mit Arylisothiocyanaten S.49

3.4.1 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit in para-Position substituierten Arylisothiocyanaten S.50

3.4.2 Versuche zur Darstellung des 3-[(4-Chlorphenyl)-imino]-5-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids S.52

3.4.3 Desilylierung der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide S.53

3.4.4 Umsetzung des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat S.57

3.4.4.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.4.4 S.63

3.4.4.2 Selektive C,H-Entkopplung am Betain 79e S.69

3.4.5 **Diskussion der Ergebnisse** S.71

3.5 Reaktionen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide 79 S.73

3.5.1 **Thermisch induzierte Umwandlung** S.73

3.5.1.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.5.1 S.77

3.5.2 **Methylierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide** S.78

3.5.2.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.5.2 S.84

3.5.3 **Diskussion der Ergebnisse** S.85

3.6 Schwefelungs- und Entschwefelungs-Reaktionen der Pyrazolidinium-Betaine S.86

3.6.1 **Versuche zur Schwefelung des 5-Oxo-3-[(4-Chlorphenyl)-imino]-pyrazozolidinium-4-ids 43a** S.87

3.6.2 **Schwefel/Sauerstoff-Austausch bei 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-iden mittels Mesitylnitriloxid** S.88

3.6.2.1 Nitriloxide S.88

3.6.2.2 5-Iminoaryl-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide S.89

3.6.2.3 Mechanistische Betrachtung z Kap. 3.6.2.2 S.95

3.6.3 **Diskussion der Ergebnisse** S.96

3.7 Thermische Isomerisierung des 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids S.97

3.7.1 **Mechanistische Betrachtung** S.97

4 Zusammenfassung S.100

4.1 Reaktionen von Chlorcarbonyl-Heterocumulenen mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen S.101

4.1.1 Umsetzungen von Chlorcarbonylketenen mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen S.101

4.1.2 Umsetzungen von N-Chlorcarbonylisocyanat mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen S.103

4.1.3 Mechanistische Betrachtung S.103

4.2 Umsetzungen des N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazins mit Arylisothiocyanaten S.104

4.2.1 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit in para-Position substituierten Arylisothiocyanaten und anschließender Desilylierung S.104

4.2.2 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat S.105

4.3 Schwefel/Sauerstoff-Austausch bei 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-iden mittels Mesitylnitriloxid S.109

4.4 Reaktionsstudien ausgewählter Pyrazolidinium-4-ide S.110

4.4.1 Isomerisierungsreaktionen S.110

4.4.1.1 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide S.110

4.4.1.2 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-id S.111

4.4.2 Methylierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide S.112

5 Experimenteller Teil S.113

5.1 Allgemeines S.113

5.2 Analysemethoden S.113

5.2.1 Elementaranalysen S.113
5.2.2 Schmelzpunkte S.113
5.2.3 Spektroskopische Methoden S.113

5.3 Ausgangsverbindungen S.114

5.4 ^{t}Butylchlorcarbonylketen (46d) S.115

5.5 N,N-Dialkyl-isoxazolidin-2-ium-4-ide 66 S.116

5.5.1 2,2-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidin-2-ium-4-id S.116
5.5.2 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidin-2-ium-4-id S.118
5.5.3 2,2-Dibenzyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-id S.120
5.5.4 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-isoxazolidinium-4-id S.122
5.5.5 2,2-Dibenzyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-oxazolidin-2-ium-4-id S.123

5.6 N^2,N^1,N^1-Trisubstituierte-pyrazolidinium-4-ide 70 S.124

5.6.1 1,1,2-Trimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id S.125
5.6.2 2-Benzyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id S.126
5.6.3 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-2-methoxycarbonyl-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id S.128
5.6.4 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id S.130
5.6.5 1,1,2-Trimethyl-3,5 dioxo-4-^{t}butyl-pyrazolidinium -4-id S.131
5.6.6 2-Benzoyl-1,1-trimethyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-pyrazolidinium-4-id S.132

5.7 6,8-Dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene-7-ide (71) S.133

5.7.1 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-dien-7-id S.133

5.7.2 7-^{t}Butyl-2,4-dimethyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo [3.3.0] octa-1,3-dien-7-id S.134

5.8. Umsetzungen mit N-Chlorcarbonylisocyanat S.135

5.8.1 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id (76) S.135

5.8.2 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazoldin-2-ium-4-id (77) S.137

5.9 Umsetzungen von N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethyl-hydrazin mit Arylisothiocyanaten S.138

5.9.1 Herstellung von N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethyl-hydrazin als Variation der bekannten Eintopfsynthese [23)] S.138

5.9.2 5-Iminoaryl-3-thioxo-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-ide S.139

5.9.2.1 5-(4-Methoxyphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-id S.139

5.9.3 Versuche zur Darstellung des 3-(4-Chlorphenylimino)-5-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id-Betains durch Variation der Reaktionsbedingungen S.141

5.9.4 Desilylierung der 5-Iminoaryl-3-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide S.143

5.9.4.1 5-(4-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.143

5.9.4.2 5-(4-Nitrophenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.144

5.9.4.3 5-(p-Tolyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.145

5.9.4.4 5-(4-Methoxyphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.147

5.9.5 Umsetzung des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat S.148

5.9.5.1 5-[(1-Naphtyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-id S.148

5.9.5.2 5-[(1-Naphtyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.149

5.9.5.3 Isomerengemisch der Verbindungen 79e, 80, 81 S.150

5.9.5.3.1 5-[(1-Naphtyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.151

5.9.5.3.2 3-[(1-Naphtyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.152

5.9.5.3.3 (N',N',N-Trimethylhydrazino)-benzo[h]-chinolin-(1H)-thion S.152

5.10 Reaktionen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide (79) S.153

5.10.1 Thermisch induzierte Umwandlungen des 5-(4-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ids S.153

5.10.1.1 In Deutero-Toluol bis zur Zersetzung S.154

5.10.1.2 In Deutero-Dimethylsulfoxid zu 5-[(4-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol S.154

5.10.2 Methylierungen der 5-Arylimino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide S.156

5.10.2.1 Methylierung bei Raumtemperatur S.156

5.10.2.1.1 Umsetzungen des 5-(4-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids S.156

5.10.2.1.2 Umsetzungen des 5-(p-Tolylimino)-3-thioxo-1,1,2-trimethylpyrazolidinium-4-ids S.160

5.10.2.2 Methylierungen in siedendem Toluol S.161

5.10.2.2.1 5-[(p-Tolyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid S.161

5.10.2.2.2 5-[(1-Naphthyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid S.162

5.11 Umsetzungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide mit Mesitylnitriloxid S.164

5.11.1 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.164

5.11.2 5-(p-Tolyl)-imino-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.166

5.11.3 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id S.167

5.12 Thermische Isomerisierung des 5-[(4-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-pyrazolidinium-4-ids S.168

5.13 Kristallstruktur-Daten des 3,5-Dioxo-4-phenyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids 69a S.169

6 Literaturverzeichnis S.171

Abkürzungsverzeichnis

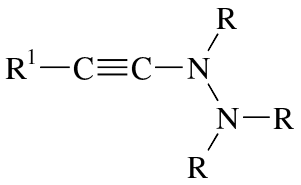
Abb.	Abbildung
berech.	berechnet
Bn	Benzyl
^{n}Bu	n-Butyl
^{t}Bu	*tert*-Butyl
Bz	Benzoyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
CA	Cycloaddition
Cl	Chlor
COOMe	Methoxycarbonyl
Et	Ethyl
gefund.	gefunden
h	Stunde (n)
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
Mes	Mesityl
min	Minute (n)
Naph	Naphthyl
NMR	Nuklear Magnetic Resonance
NO_2	Nitro
OMe	Methoxy
Ph	Phenyl
Reakt.-Bed.	Reaktionsbedingung (en)
RF	Rückfluß
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
S.	Seite
sog.	sogenannt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
TMS	Tetramethylsilan
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

1 Einleitung

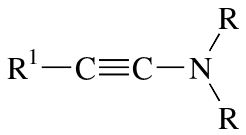
1.1 Hydrazinsubstituierte Acetylene: Synthesebausteine für 3,5-Di-(oxo, thioxo, imino)-pyrazolidininum-4-ide

1-Alkinylhydrazine **1** (Inhydrazine) und 1-Alkinylamine **2** (Inamine), deren Synthese und Reaktivität Forschungsschwerpunkte im Arbeitskreis *Himbert* bilden, sind typische Repräsentanten elektronenreicher Acetylene.

Schema 1



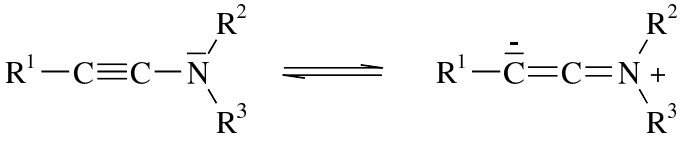
1



2

Die vorwiegend nukleophile Reaktivität dieser elektronenreichen Acetylene ist durch den mesomeren Effekt des Aminstickstoffs begründet.

Schema 2



A **B**

R^1 = H, Alkyl, Aryl, R_3Si,R_3Sn, Acyl

R^2 = Alkyl, Aryl

R^3 = Alkyl, $N(Alkyl)_2$

Die Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit dem π–System der Acetyleneinheit bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte am β-Kohlenstoffatom, was durch die Ketenimmoniumform **B** zum Ausdruck kommt.

Der Einfluß der Substituenten am Stickstoffatom ist somit direkt mit der Nukleophilie der Acetylene verknüpft. Die Substitutenten beeinflussen die Delokalisationsfähigkeit des freien Elektronenpaars am Stickstoff und somit die Wechselwirkung mit dem π-System. Aufgrund dieser Wechselwirkung nimmt die Reaktivität von alkylsubstituierten (+I-Effekt) zu den arylsubstituierten (–M-Effekt) Alkinen hin ab.

Die zusätzliche Aminofunktion der Inhydrazine am „acetylenischen" Stickstoffatom setzt durch ihren –I- bzw. +M-Effekt die Nukleophilie herab und ist somit für die geringere Reaktivität der Inhydrazine im Vergleich zu den Inaminen bei gleicher Substitution R^1 verantwortlich.

Auch der Substituent R^1 hat, wenn auch deutlich geringer, einen Einfluß auf die Nukleophilie des β-C-Atoms und somit auf die Reaktivität. Hierbei stellen Inamine mit R^1 = H die reaktivsten Derivate dar, gefolgt von alkyl-, aryl-, triorganosilyl- und acylsubstituierten Spezies[1)].

Der polare Charakter der C/C-Dreifachbindung, wie er in der Ketenimmoniumform **B** zu Ausdruck kommt, erklärt die hohe Bereitschaft von Inaminen und Inhydrazinen zu Additions- und Cycloadditionsreaktionen mit elektrophilen Reagenzien.

1.1.1 Inamine

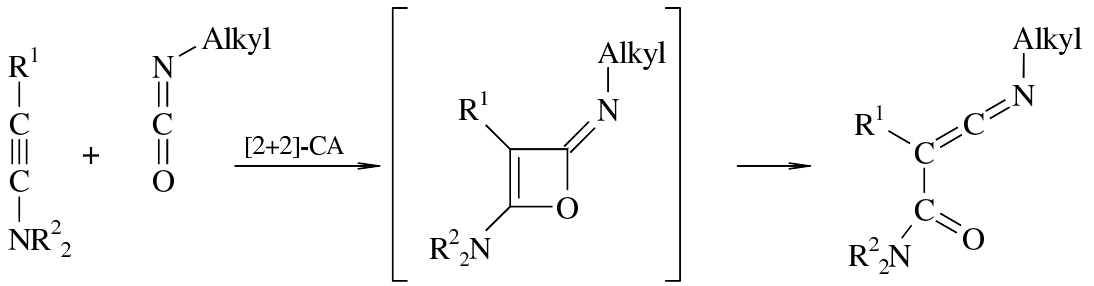
Die 1958[2)] zufällig entdeckten Inamine **2** können 1960 durch *Wolf* und *Kowitz*[3)] erstmals gezielt hergestellt werden. Die hohe Zahl der Publikationen über Synthesewege[4-6)] und Reaktivität[1,6)] der Inamine sind ein Zeichen für deren große Anwendungsvielfalt in der organischen Chemie.

1.1.1.1 Reaktionen der Inamine mit Isocyanaten

Bei der Betrachtung des Reaktionsverhaltens von Inaminen **2** gegenüber Isocyanaten **3** fällt dessen Abhängigkeit von der Art der Substituenten auf. So ergeben die Umsetzungen von Inaminen mit den reaktiveren Arylisocyanaten **3b** im Vergleich zu denen mit Alkylisocyanaten **3a** völlig verschiedene Produkte**.**

Setzt man Alkylisocyanate **3a** mit Inaminen **2** um, so können Carbamoylketenimine **5** isoliert werden[7-9]. Eine plausible Erklärung liefert das Oxet **4**, das durch eine [2+2]-Cycloaddition der C/C-Dreifachbindung des Inhydrazins mit der C/O-Doppelbindung des Isocyanats entsteht und das anschließend elektrocyclisch den Ring öffnet. Man erhält die Carbamoylketenimine **5** , die häufig zu den entsprechenden Malonsäurediamidderivaten hydrolysieren.

Schema 3

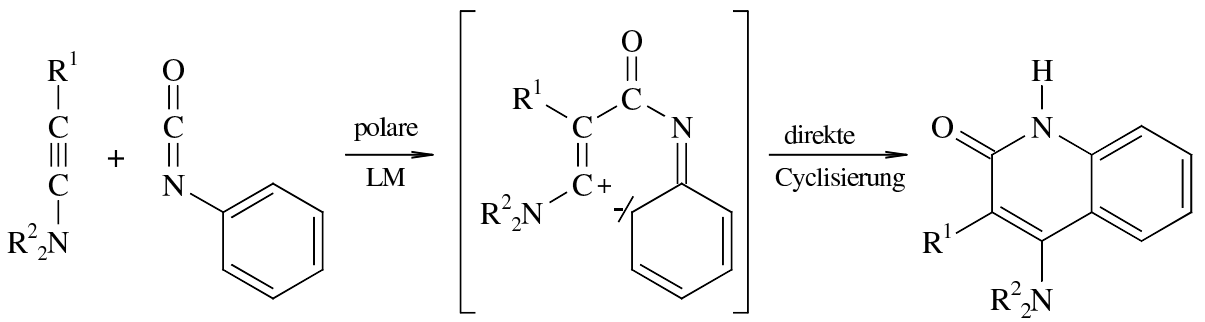


2 **3a** **4** **5**

Die Betrachtung der Umsetzungen von Inaminen **2** mit Arylisocyanaten **3b** zeigt dagegen ein abweichendes Produktbild. Die Auswahl des Lösungsmittels übt hier einen großen Einfluß auf das Produktbild aus.

Verwendet man für die Umsetzungen der Verbindungen **2** und **3b** polare Solventien, werden durch direkte Cyclisierung des primär gebildeten Zwitterions **6** nur die 4-Amino-2-chinolone **7** hergestellt[1,10].

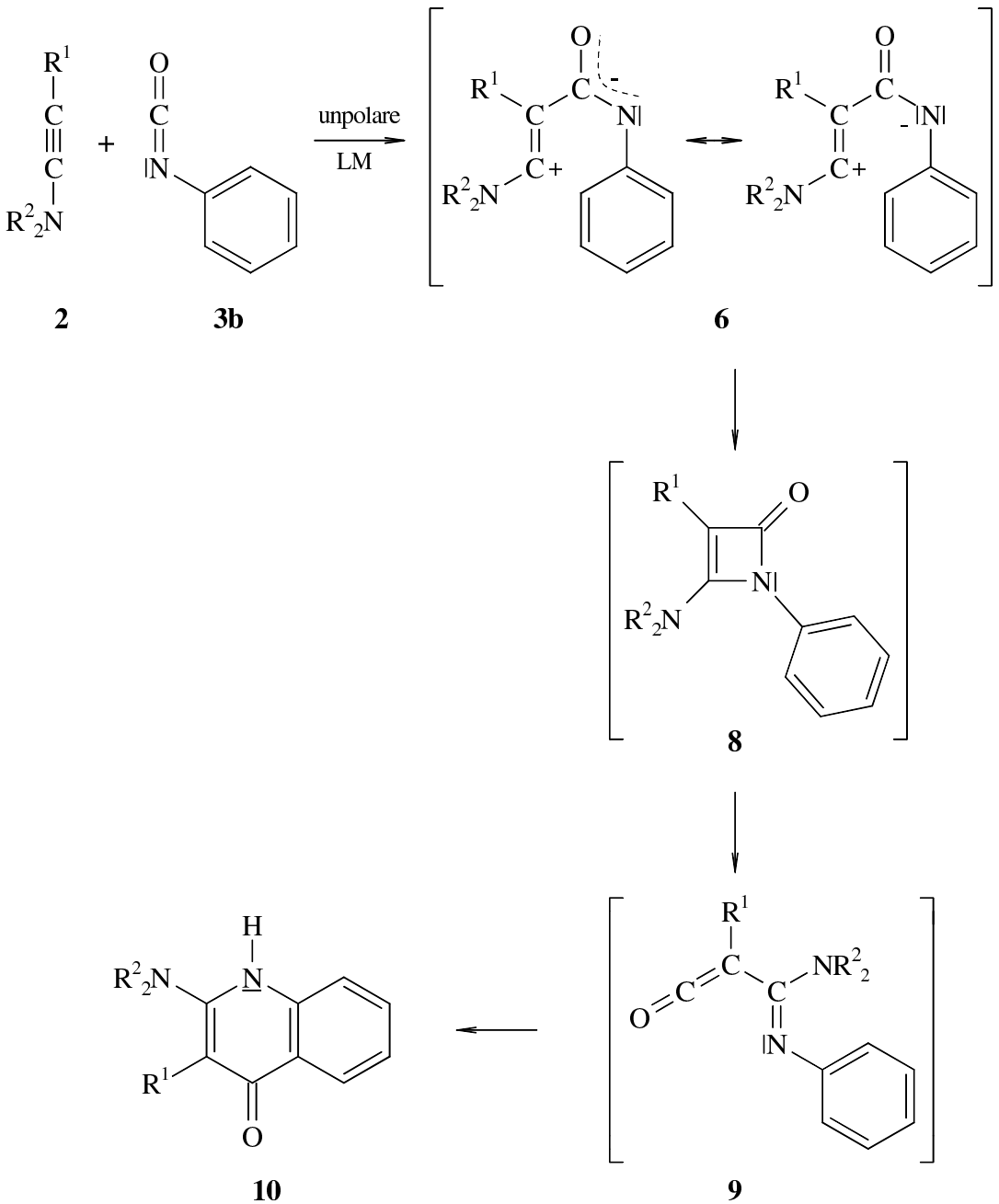
Schema 4



2 **3b** **6** **7**

Der Einsatz unpolarer Lösungsmittel ermöglicht neben der Herstellung der 4-Amino-2-chinolone **7** zusätzlich einen Zugang zu den 2-Amino-4-chinolonen **10**[1,10-12)].

Schema 5



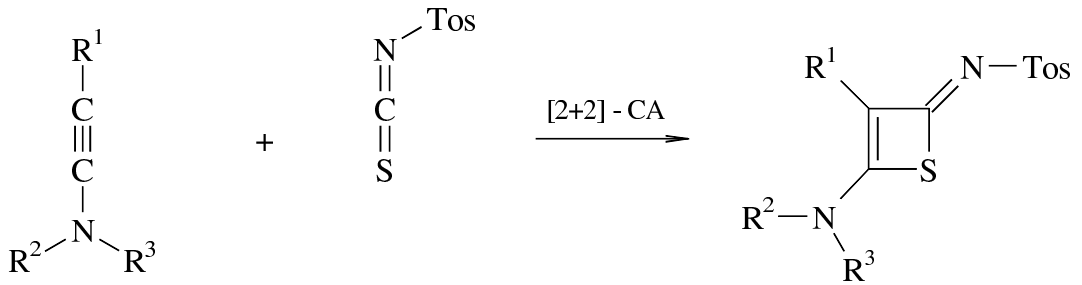
2 **3b** **6** **8** **9** **10**

Der mechanistische Verlauf zur Bildung der Chinolone kann, wie Schema 5 zeigt, ausgehend von der bereits diskutierten Zwischenstufe **6** erklärt werden. Das Zwitterion **6** macht einen 1,4-Ringschluß zum Azetinon **8**, welches aufgrund seines antiaromatischen Charakters eine spontane, elektrocyclische Ringöffnung zum Ketenderivat **9** vollzieht. Die anschließende Cyclisierung über eine ortho-Position des Phenylkerns liefert die 2-Amino-4-chinolone **10**.

1.1.1.2 Reaktionen der Inamine mit Isothiocyanten

Bisher sind nur wenige Reaktionen von Inaminen **28** mit Isothiocyanaten publiziert.
Bei den Umsetzungen des 1-Diethylamino-propins (**11**) bzw. des N-Methyl-N-(methylthio-ethinyl)-anilins (**12**) mit Tosylisothiocyanat (**13**) erhalten *Schaumann et al.* die 2*H*-Thiete **14**[13)]. Mechanistisch handelt es sich bei beiden Reaktionen um [2+2]-Cycloadditionen zwischen der jeweiligen C/C-Dreifach- und der C/S-Doppelbindung des Tosylisothiocyanats[13-15)].

Schema 6



11 : R^1 = Me, R^2 = R^3 = Et **13** **14**

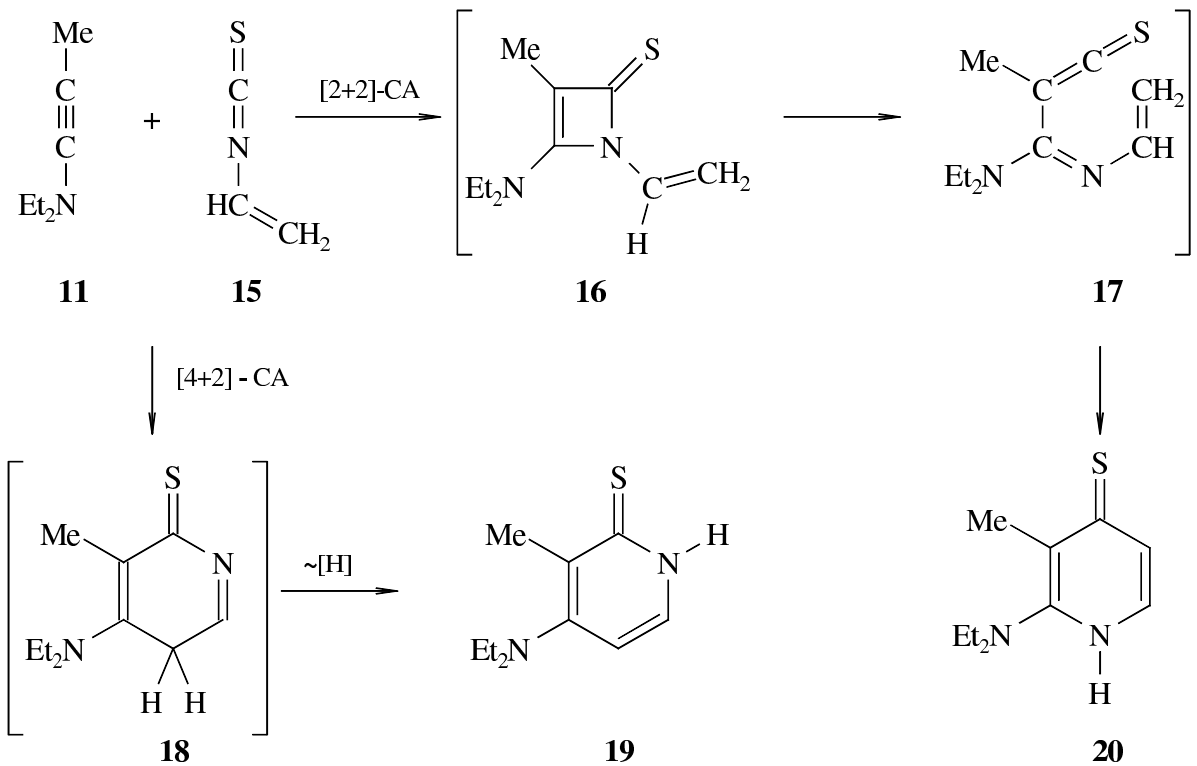
12 : R^1 = SMe, R^2 = Me, R^3 = Ph

1982 beschreiben *Dondoni et al.* die Umsetzung von Vinylisothiocyanat (**15**) mit 1-Diethyl-amino-propin (**11**). Sie isolieren zwei unterschiedliche Dihydropyridine, das 4-(Diethylamino)-3-methyl-2-thioxo-1,2-dihydro-pyridin (**19**) und das 2-Diethylamino-3-methyl-4-thioxo-1,4-dihydro-pyridin (**20**) [16)].
Die Synthese von Verbindung **20** verläuft - gemäß den Vorstellungen der Autoren - in einem dreistufigen Prozeß. Im ersten Schritt erfolgt eine [2+2]-Cycloaddition zwischen der N/C-

Doppelbindung des Isothiocyanats und der acetylenischen C/C-Dreifachbindung unter Bildung des 2-Thioxo-1-azetin-Derivats **16.** Dieses unterliegt einer Ringöffnung zum Thioketen-Derivat **17**. In einer sich anschließenden elektrocyclischen Ringschlußreaktion erhält man das das Pyridin-Derivat **20**.

Die Entstehung des 1,2-Dihydropyridins **19** wird über eine [4+2]-Cycloaddition zum Intermediat **18** erklärt, wobei das Vinylisocyanat **15** als Dienkomponente fungiert. Die anschließende Protonenverschiebung liefert das 4-(Diethylamino)-3-methyl-2-thioxo-1,2-dihydro-pyridin (**19**)[16].

Schema 7

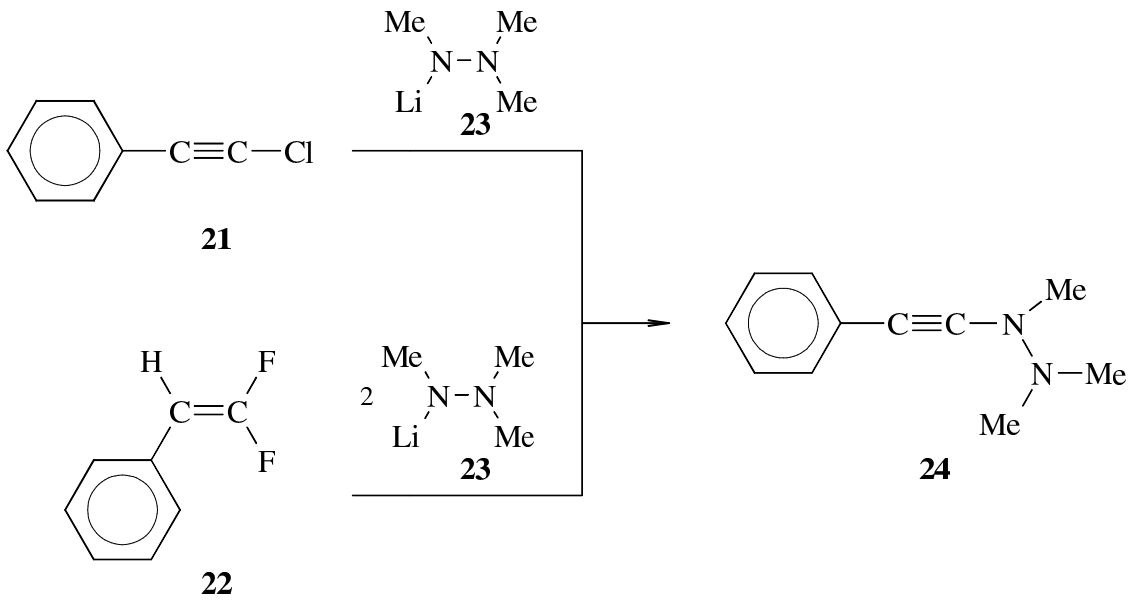


1.1.2 Inhydrazine

1.1.2.1 Synthesen der Inhydrazine

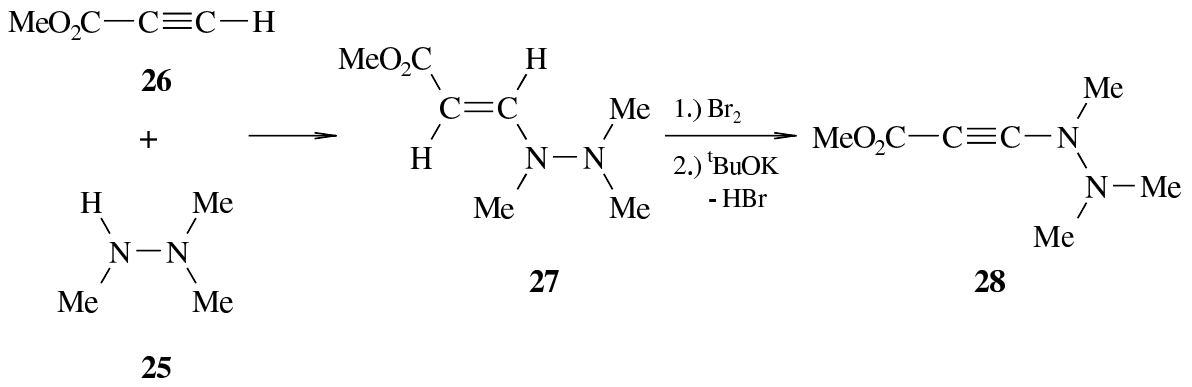
Die Herstellung des ersten 1-Alkinylhydrazins[17] gelingt *Viehe et al.* 1990. Die Metall-Halogen-Austauschreaktionen zwischen dem 1-Chlor-2-phenylacetylen (**21**) bzw. dem β,β-Difluor-styrol (**22**) mit einem bzw. zwei Äquivalenten Lithiumhydrazid **23** liefern das N'-(Phenylethinyl)-N',N,N-trimethylhydrazin (**24**) in Ausbeuten um 50 %.

Schema 8



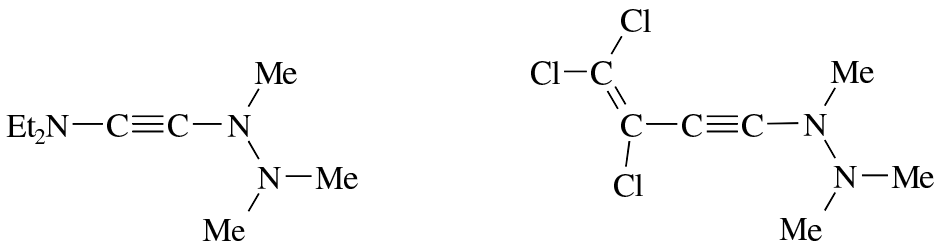
Viehe beschreibt einen zweiten Zugang: Das Trimethylhydrazin (**25**) addiert sich an die C/C-Dreifachbindung des Acetylen-Derivats **26** unter Bildung von Verbindung **27**, die in einer Bromierungs-/Dehydrobromierungs-Folge zum *push-pull*-Inhydrazin **28** umgewandelt wird.[17].

Schema 9



Alle nachfolgenden Synthesen von 1-Alkinylhydrazinen, wie z.B. des N'-(Diethylamino-ethinyl)-N',N,N-trimethylhydrazins **29**[20] oder des N'-(3,4,4-Trichlor-3-buten-1-inyl)-N',N,N-trimethylhydrazins **30**[19], sind im Arbeitskreis *Himbert* realisiert worden[18-23].

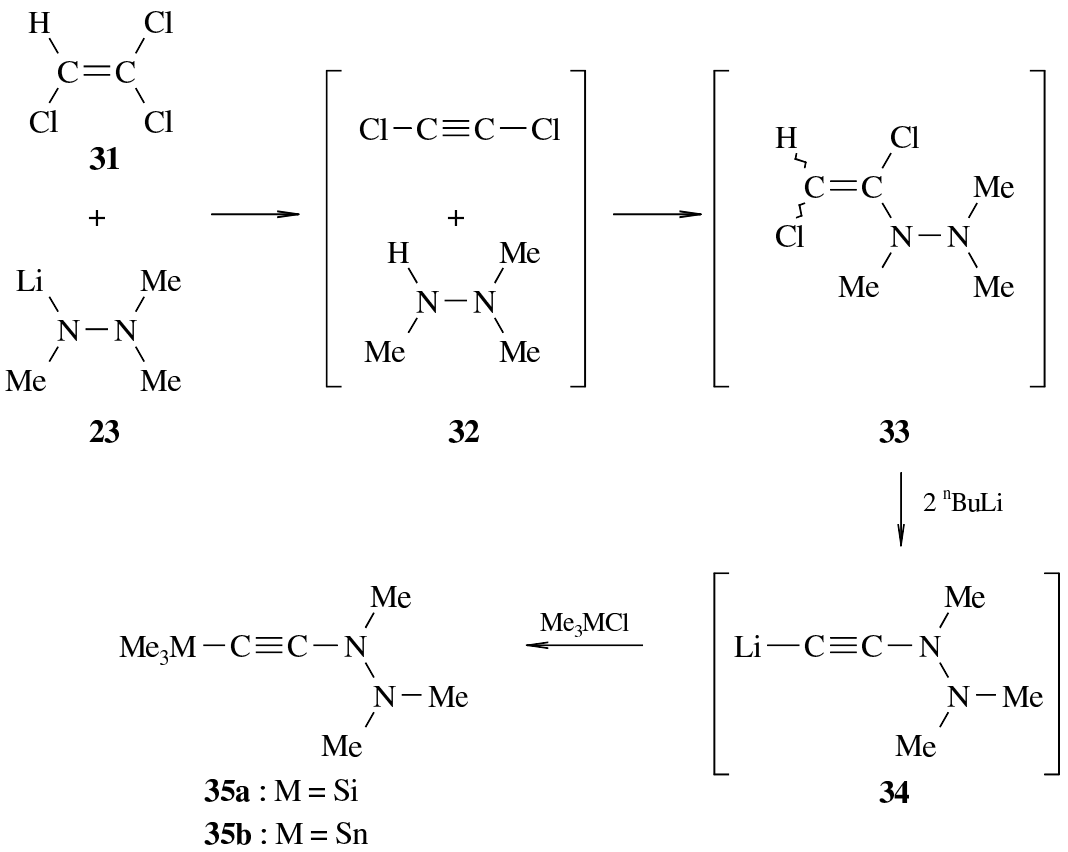
Schema 10



So gelingt es *Naßhan* und *Gerulat* mit einer Eintopfsynthese-Methodik den Zugang zu den β-metallierten Inhydrazinen **35a,b** zu eröffnen[20-22].

Sie behandeln Trichlorethylen **31** mit frisch hergestelltem Lithium-trimethylhydrazid **23** und erhalten in einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus über „Zwischenstufe" **32** das Dichlor-vinylhydrazin **33**. Mit zwei Äquivalenten ^{n}Butyllithium wird aus Verbindung **33** durch Dehydrochlorierung und anschließendem Halogen-Metall-Austausch das Lithiumacetylid **34** in Lösung erzeugt, welches mit Trimethylchlorsilan bzw. Trimethylchlorstannan zu den β-metallierten Inhydrazinen **35a,b** reagiert.

Schema 11



1.1.2.2 Reaktionsverhalten der Inhydrazine

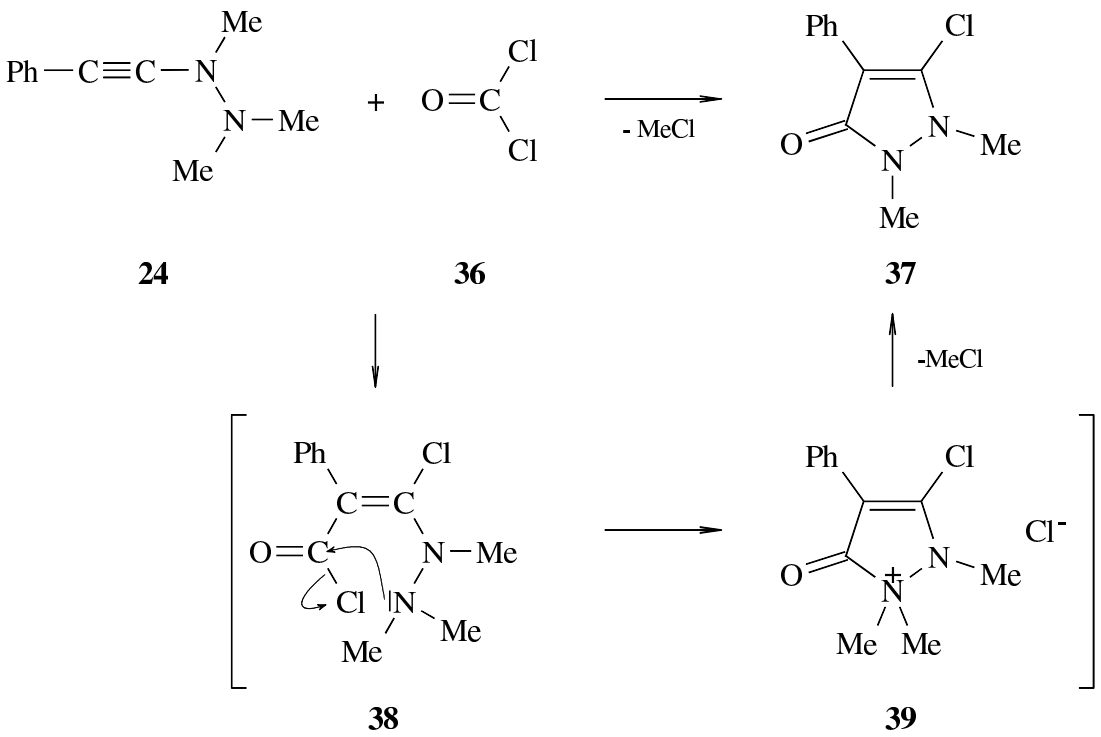
Wie bereits in Kap. 1.1 gezeigt ist die Reaktivität der Inhydrazine **1** aufgrund ihrer zusätzlichen Aminofunktion (–I/+M-Effekt) am „acetylenischen“ Stickstoffatom gegenüber den Inaminen **2** vermindert. Die Reaktionsprodukte der Inhydrazine **1** sind jedoch mit denen der Inamine **2** vergleichbar. Sie zeigen analog den Inaminen sowohl 1,2-Additions- als auch Cycloadditionsverhalten an ihrer C/C-Dreifachbindung[17-20,23].

Einzig bei der Umsetzung von N-Phenylethinyl-N,N',N'-trimethylhydrazin (**24**) mit Phosgen (**36**) zum Pyrazol-3-on **37** findet *Viehe* eine Abweichung im Reaktionsverhalten der Inhydrazine von dem der Inamine. Erstmals tritt ein spezifischer Einfluß der Trimethylhydrazin-Gruppe auf den Reaktionsverlauf in Erscheinung[17].

Im ersten Reaktionsschritt addiert das Phosgen (**36**) an die C/C-Dreifachbindung des Hydrazinacetylens **24** unter Bildung der Verbindung **38.** Es folgt eine intramolekulare

Acylierung an das endständige Hydrazin-N-Atom und es entsteht das Chlorammoniumsalz **39.** Die anschließende Abspaltung von Methylchlorid liefert das Pyrazol-3-on **37.**

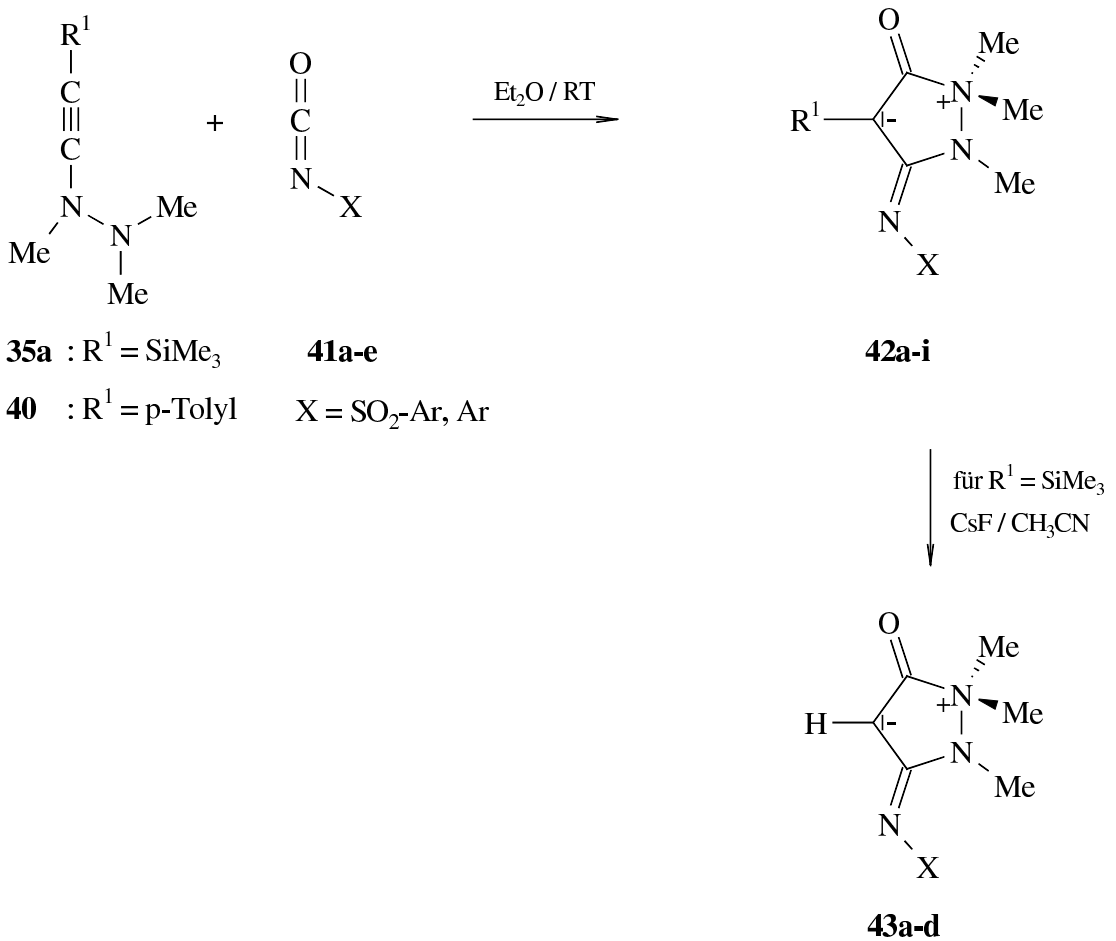
Schema 12



1.1.2.3 Reaktionen von Inhydrazinen mit Isocyanaten

Durch die regioselektiv verlaufende Reaktion der Inhydrazine **35a** bzw. **40** mit verschiedenen Aryl- **41a-c** bzw. Arylsulfonylisocyanaten **41d,e** kann *Gerulat* die neuartigen 3-Arylimino-5-oxo-pyrazolidinium-4-ide **42a-i** herstellen. Die Desilylierung der Verbindungen **42a-c** mittels Caesiumfluorid in Acetonitril (0.1 % Wasseranteil) führt zu den luftstabilen 3-Arylimino-5-oxo-pyrazolidinium-4-iden **43a-d**[23].

Schema 13



35a : $R^1 = SiMe_3$ **41a-e** **42a-i**

40 : R^1 = p-Tolyl X = SO_2-Ar, Ar

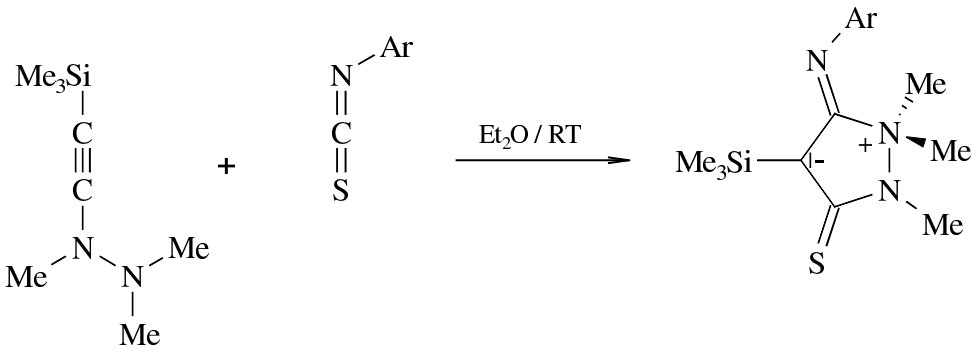
43a-d

1.1.2.4 Reaktionen von Inhydrazinen mit Isothiocyanaten

Die Umsetzungen des Inhydrazins **35a** mit Arylisothiocyanaten **44a-c** liefern die zwitterionischen 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide **45a-c**[23].

Auch hier wird ein regioselektiver Reaktionsverlauf postuliert, jedoch nehmen die Heterosubstituenten in den Positionen drei und fünf (Iminoaryl- bzw. die zur Oxo-analoge Thioxo-Gruppe) im Gegensatz zu den Arylisocyanatumsetzungen (Schema 13) vertauschte Positionen ein[23].

Schema 14



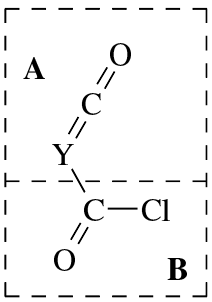
35a **44a-c** **45a-c**

Ar	p-Cl-C_6H_4	p-NO_2-C_6H_4	p-Me-C_6H_4
44/45	**a**	**b**	**c**

1.2 Chlorcarbonyl-Heterokumulensysteme

Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, stellen Chlorcarbonylheterokumulene wichtige Bausteine zur Synthese zwitterionischer Heterocyclen dar.

Schema 15



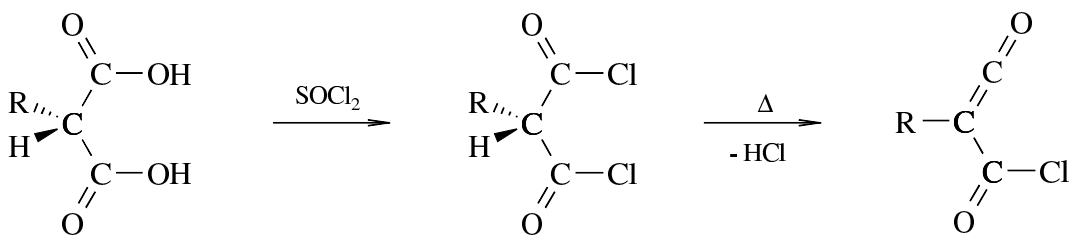
Y = N, CR

Charakteristisch für Chlorcarbonyl-Heterokumulene sind die beiden reaktiven funktionellen Gruppen **A** und **B**. Während sich die Kumuleneinheit **A** zur Addition und Cycloaddition eignet, kann die Säurechlorid-Gruppe **B** mit den unterschiedlichsten protonentragenden Nukleophilen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagieren.

1.2.1 Chlorcarbonylketene

1.2.1.1 Synthese

Schema 16



46a : R = Ph
46b : R = Bn
46c : R = CH_2Bn

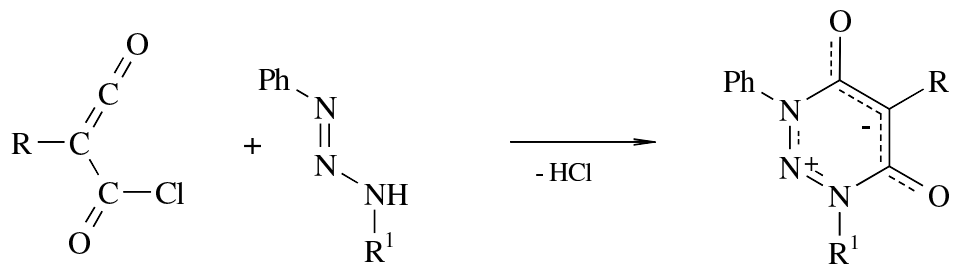
Nakanishi und *Butler*[24,25] gelingt 1972 die Herstellung der sehr reaktiven Chlorcarbonylketene **46.** Sie behandeln verschiedene Malonsäurederivate mit 3 Äquivalenten Thionylchlorid und erhalten die jeweiligen Malonsäuredichloride. Eine anschließende thermische 1,2-HCl-Eliminierung ergibt die Ketene **46a-c** in sehr guten Ausbeuten.

1.2.1.2 Reaktionen der Chlorcarbonylketene

Aufgrund ihrer bifunktionalen Reaktivität stellen die Chlorcarbonylketene **46a-c** einen wichtigen Synthesebaustein in der organischen Chemie dar. Sie dienen in erster Linie zur Herstellung zwitterionischer 5- bzw. 6-Ring-Heterocyclen[26-31] durch Umsetzung mit monoprotischen 1,2- bzw. 1,3-Binukleophilen.

Kappe et al. synthetisieren 1978 ausgehend von den Chlorcarbonylketenen **46a,b** mit verschiedenen Triazen-Derivaten **47a,b** die zwitterionischen 1,2,3-Triazine **48a-d**[26].

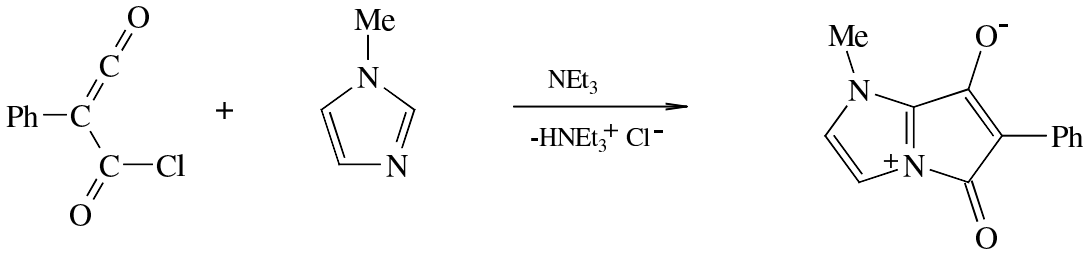
Schema 17



46a,b **47a** : R^1 = Ph; **47b** : R^1 = Bn **48a-d**

Ein weiteres Beispiel für die Herstellung zwitterionischer Heterocyclen durch den Einsatz von Chlorcarbonylketenen beschreiben *Potts* und *Kuehnling*[27] 1984. Sie setzen das Phenylchlorcarbonylketen **46a** mit 1-Methylimidazol **49** in Anwesenheit von Triethylamin um und erhalten unter HCl-Kondensation das bicyclische Imidazolium-olat-System **50.**

Schema 18



46a **49** **50**

Schema 19 (s.S.16) zeigt die Herstellung fünfgliedriger zwitterionischer Heterocyclen aus Phenylchlorcarbonylketen (**46a**) mit den unterschiedlichsten monoprotischen 1,2-Bi-nukleophilen.

Setzt man Aldoxime bzw. Ketoxime **51** oder Hydroxylamine **52** mit dem Keten-Derivat **46a** um, so können die Isoxazolidinium-Betaine **53a,b** isoliert werden [32-38].

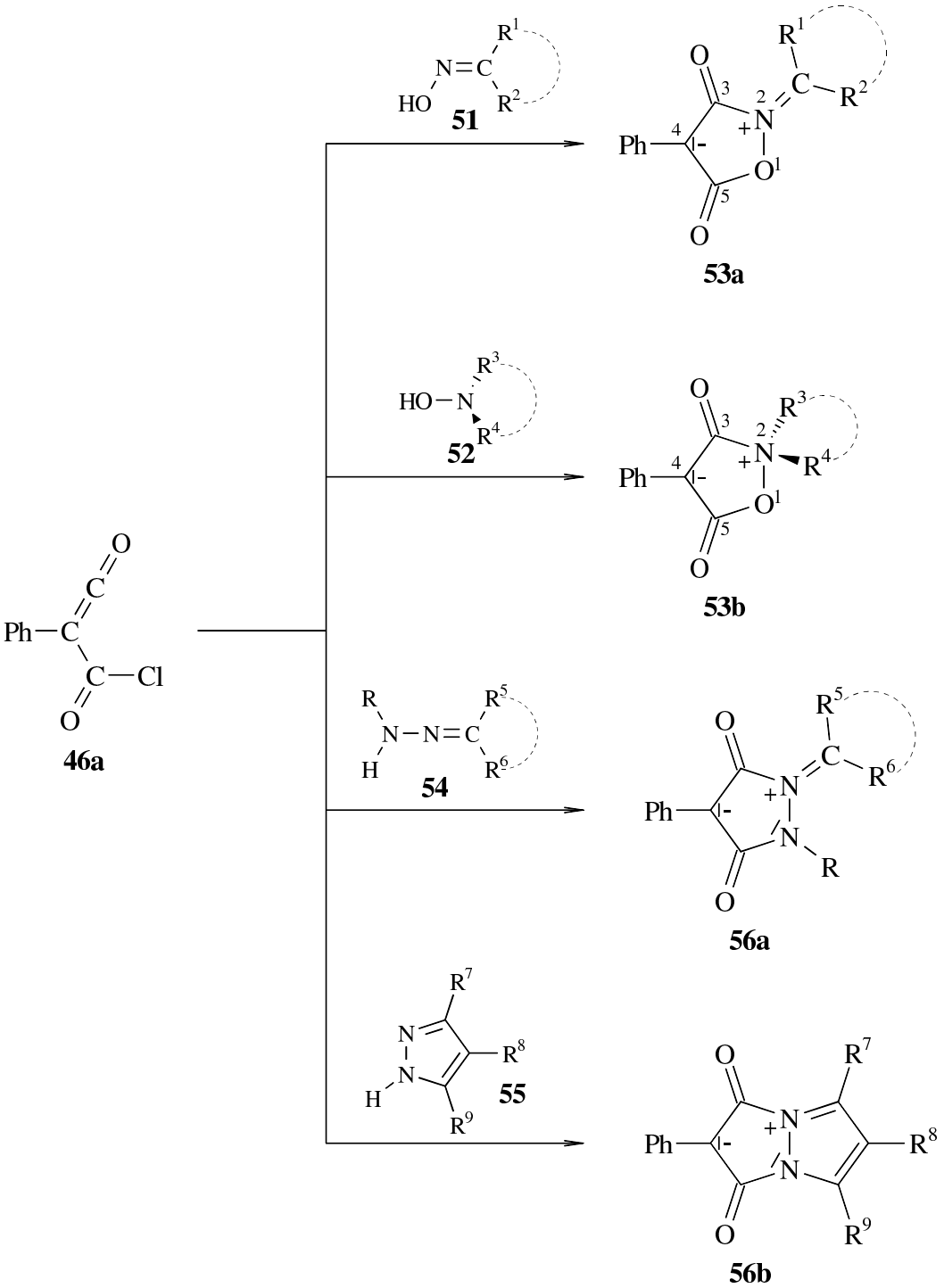
Man differenziert zwischen den Typen **53a** und **53b**, die sich in der Anzahl der Bindungspartner ihrer N(2)-Gerüstatome unterscheiden. Während Typ **53a** durch sein quarternäres σ^3,λ^4-N(2)-Gerüstatom („Imino-Charakter“) charakterisiert wird, ist **53b** durch ein σ^4,λ^4-N(2)-Strukturinkrement („Amino-Charakter“) gekennzeichnet.

Die Ausbeuten an Verbindungen des Typs **53a** erreichen Werte von 75 bis 91 % [38]. Die Ausbeuten an Isoxazolidinium-Betainen mit einem σ^4,λ^4-N(2)-Gerüstatom **53b** sind jedoch sehr gering. Sie liegen z.T. weit unter 50 % [33,34,36b].

Tabelle 1) Ausbeuten an 3,5-Dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-iden (Typ **53b**).

R^3	**R^4**	**Ausbeuten [%]**
$-(CH_2)_5-$		34 [36b]
Bn	Bn	30 [34]
Et	Et	25 [34]
Me	Me	48 [33]

Schema 19



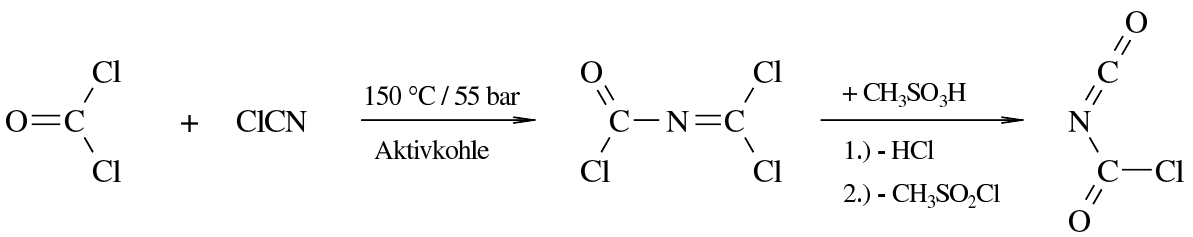
3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-ide **56a,b** werden erstmals 1980 beschrieben[38]. Auch hier ermöglicht das Phenylchlorcarbonylketen (**46a**) durch Reaktion mit monoprotischen Hydrazonen **54** bzw. Pyrazolen **55** einen einfachen Zugang zu den monocyclischen 4π Pyrazolidinium-4-id-Betainen **56a** bzw. den bicyclischen 8π-Heteropentalensystemen **56b**[38-45].

1.2.2 N-Chlorcarbonylisocyanat

1.2.2.1 Synthese

Hagemann[46] publiziert 1968 die zweistufige Synthese von N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) (CCI). Phosgen (**36**) und Chlorcyan (**57**) bilden an einem Aktivkohlekontakt bei 55 bar und 150 °C das N-Chlorcarbonylisocyaniddichlorid (**58**). Durch die anschließende partielle Verseifung mit Methansulfonsäure wird das N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) in 90 % Ausbeute hergestellt.

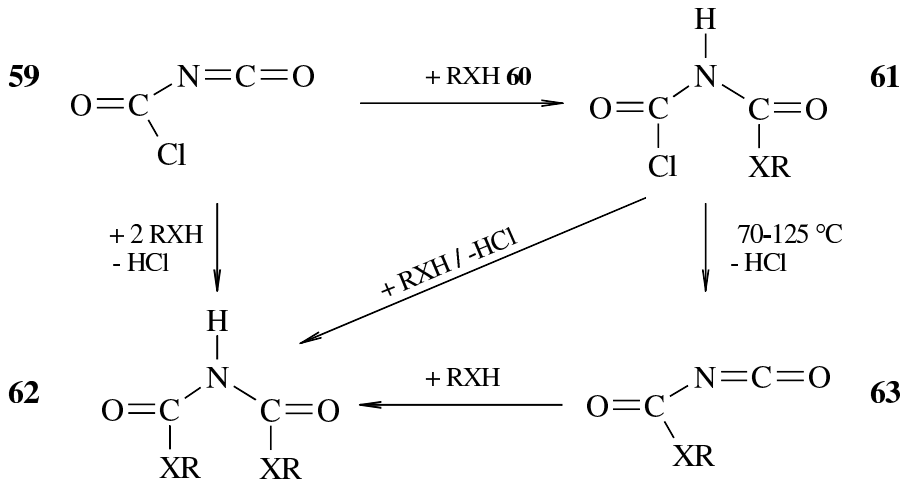
Schema 20



36 **57** **58** **59**

Analog zu den Chlorcarbonylketenen **46** besitzt das N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) ein Kumulensystem, die Isocyanat-Einheit, und eine Chlorcarbonyl-Einheit.

Schema 21



für RX = RO, RS, R_2N

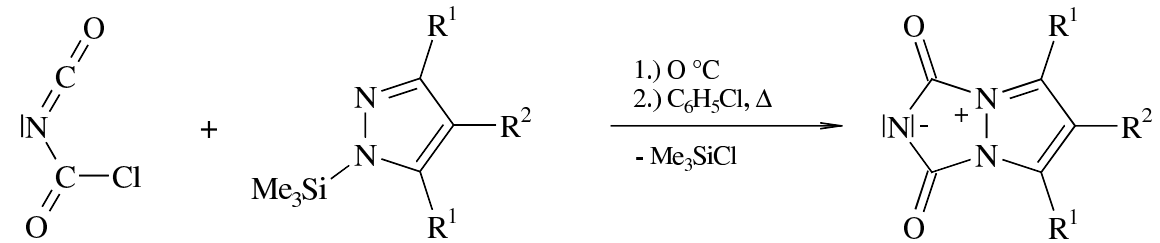
Mit monoprotischen Nukleophilen **60**, wie z.B. Alkoholen, Thiolen oder sek. Aminen, reagiert N-Chlorcarbonylisocyanat **59** zu den Carbamidsäurechlorid-Derivaten **61**. Diese gehen bei 70-125 °C unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in die entsprechenden Isocyanate **63** über. Die Addition eines weiteren Nukleophils ermöglicht die Herstellung der entsprechenden Verbindungen des Typs **62**, die auch aus den Verbindungen **61** bzw. **59** zugänglich sind.

1.2.2.2 Reaktionen des N-Chlorcarbonylisocyanates

Aufgrund der beiden reaktiven Zentren besitzt das N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) in der präperativen Chemie große Bedeutung. Neben der Herstellung neutraler Heterocyclen wird es bevorzugt zur Synthese mesoionischer Verbindungen genutzt[46-48].

Die Arbeitsgruppe um *Friedrichsen*[49,50] stellt 1983 durch die Umsetzung des N-Chlorcarbonylisocyanats (**59**) mit dem trimethylsilylaktivierten 3,4,5-Trimethylpyrazol **64** und anschließender Thermolyse in Chlorbenzol den zwitterionischen 4nπ-Heterocyclus **65** her.

Schema 22



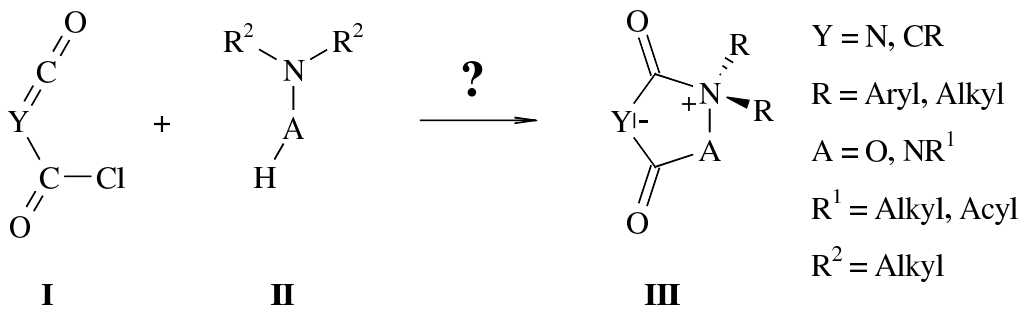
59 **64a** : R^1 = Me, R^2 = H; **64b** : R^1 = R^2 = Me; **64c** : R^1 = R^2 = H **65a-c**

2 Aufgabenstellung

Einen Forschungsschwerpunkt im Arbeitskreis von *Himbert* bildet die Synthese zwitterionischer Pyrazolidin-1-ium-4-ide[23,51,52]. Im Mittelpunkt meiner Arbeit stehen Synthesen neuer fünfgliedriger, heterocyclischer Betaine und die Durchführung anschließender Reaktivitäts-untersuchungen.

Im ersten Teil sollte ich die Reaktionen von Chlorcarbonylkumulensystemen **I** mit monoprotischen 1,2-binukleophilen Verbindungen **II** untersuchen, die uns die Zwitterionen **III** liefern sollten.

Schema 23



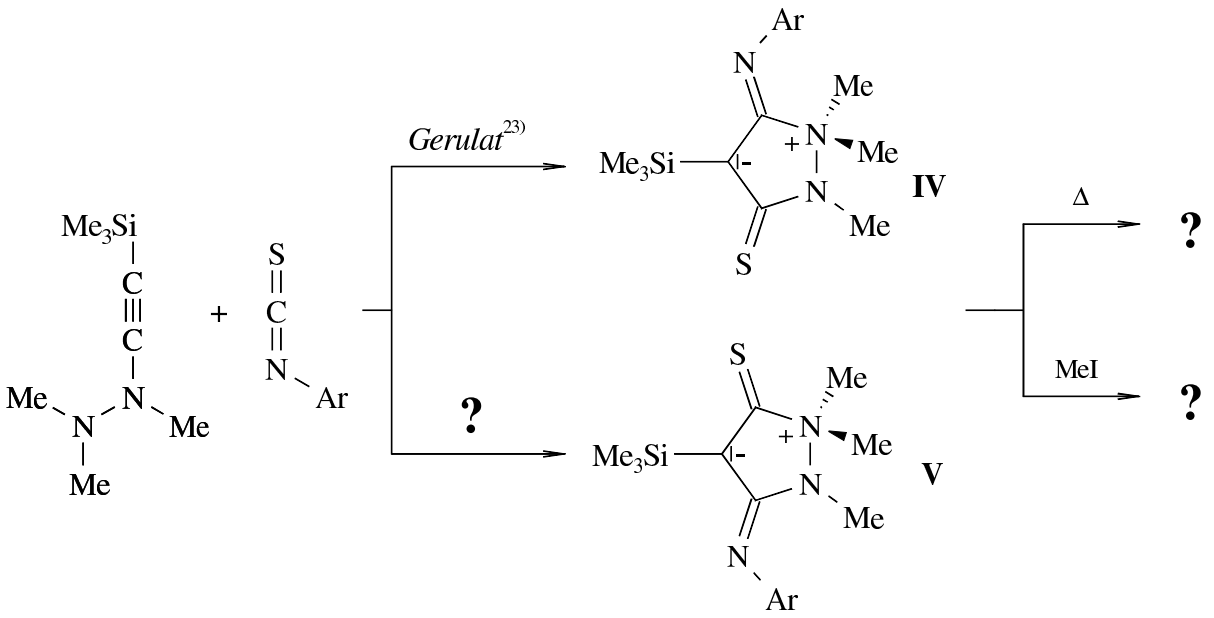
I **II** **III**

Als 1,3-Bielektrophile **I** sollten verschiedene Chlorcarbonylketene (Y = CR) (Fortführung der Diplomarbeit *Pierron*[52]) und das N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) (Y = N) eingesetzt werden. Als monoprotische Binukleophile **II** sollten N,N-Dialkylhydroxylamine und N,N,N'-trisubstituierte Hydrazinderivate dienen.

Im zweiten Teil sollte ich in Fortführung der Arbeit von *Gerulat*[23] die Herstellung der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-id-Betaine **IV** (**45**) auf eine breitere Basis stellen. Neben der Desilylierung der bekannten und neuen Derivate sollte überprüft werden, ob als Nebenprodukt die regioisomeren 3-Iminoaryl-5-thioxo-pyrazolidinium-4-ide **V** entstehen. Es gab bis dato nicht reproduzierbare Hinweise auf deren Bildung!

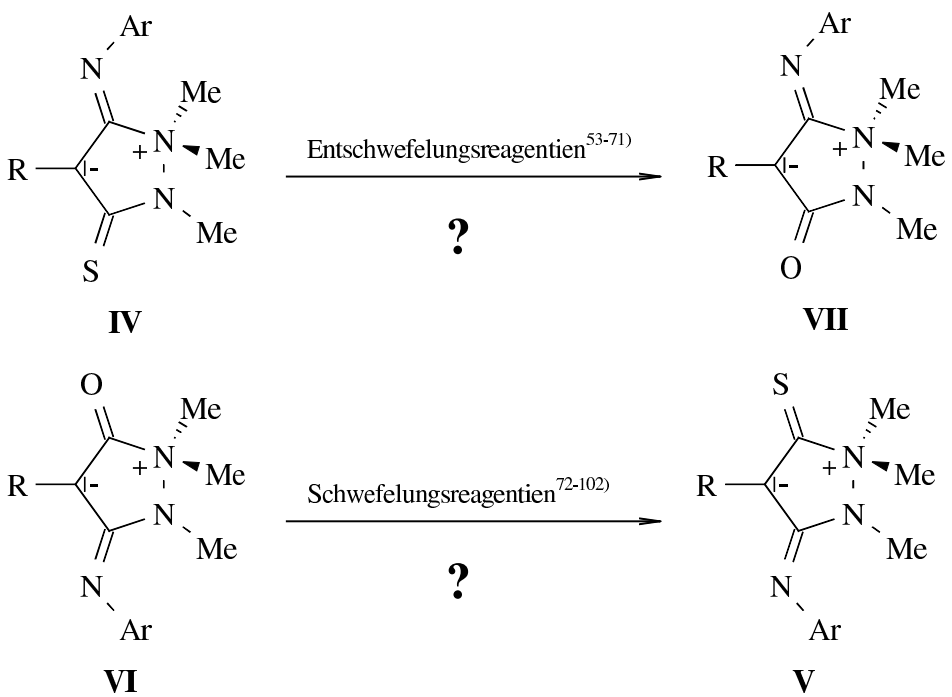
Zusätzlich sollten an den erhaltenen 5-Iminoaryl-3-thioxo- **IV** bzw. 3-Iminoaryl-5-thioxo-Betainen **V** einige Folgereaktionen, wie z.B. Alkylierungen oder thermische Umwandlungen, durchgeführt werden.

Schema 24



Den Abschluß meiner Arbeit sollte die Untersuchung der Betaine **IV** bzw. **VI** mit bekannten Entschwefelungs-[53-71)] bzw. Schwefelungsreagentien[72-102)] bilden. Wir wollten so den Zugang zu den Regioisomeren **V** und **VII** unserer Betaine eröffnen. Bei erfolgreichem Verlauf dieser Umwandlungen sollten dann noch einige Folgereaktionen mit den neuen Betainen durchgeführt werden.

Schema 25



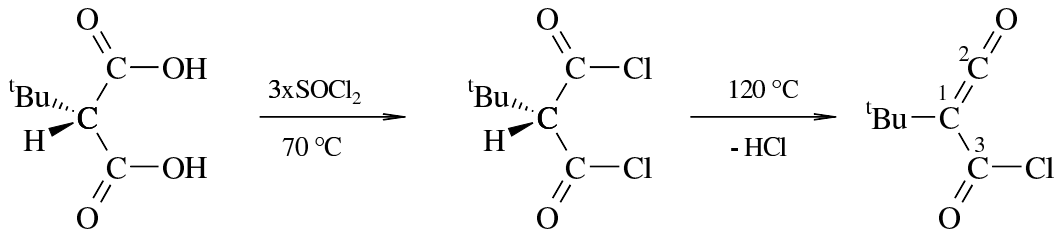
3 Eigene Ergebnisse

3.1 ^{t}Butylchlorcarbonylketen

Die beiden von *Nakanishi* und *Butler*[24,25] hergestellten Alkyl-Chlorcarbonylketene **46b,c** (Kap.1.2.1) besitzen jeweils eine Arylgruppe in ihrem „Alkyl"-Rest. Daher habe ich ein „reines" Alkylchlorcarbonylketen hergestellt. Ich habe den ^{t}Butylrest ausgewählt, da er mit seinem tertiären Kohlenstoffatom und der damit verbundenen kinetischen Stabilisierung für die geplanten Umsetzungen mit den monoprotischen 1,2-Binukleophilen sehr interessant ist.

Ausgehend von ^{t}Butylmalonsäure in Toluol wurde analog der bekannten Synthese[24,25] bei 70 °C mittels 3 Äquivalenten Thionylchlorid das Malonsäuredichlorid hergestellt. Die anschließende intramolekulare HCl-Abspaltung bei 120 °C über einen Zeitraum von 24h ergibt das ^{t}Butylchlorcarbonylketen als farblose Flüssigkeit in Ausbeuten um 30 %.

Schema 26



46d

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Für die spektroskopische Strukturaufklärung von Ketenen liefern IR-Spektren die aussagekräftigsten Informationen. Die Entstehung des Chlorcarbonylketen-Derivates **46d** wird anhand der sehr starken Keten-Bande bei 2132 cm^{-1} angezeigt. Vergleicht man die Literatur-Werte des Phenyl- **46a** (2128 cm^{-1}) bzw. des Benzyl-Derivates **46b** (2105 cm^{-1}) mit der Absorption von Keten **46d**, so ist eine Übereinstimmung erkennbar. Die Carbonylvalenzschwingung von Ver-

bindung **46d** erscheint mit 1754 cm^{-1} um 30 cm^{-1} bei höherer Frequenz als die vergleichbare Carbonylschwingung des Phenyl-Derivats **46a**.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum bestätigt die Bildung des Ketens **46d.** Als einziges Signal ist das Singulett der neun Protonen des ^{t}Butylrestes bei 1.59 ppm zu erkennen.

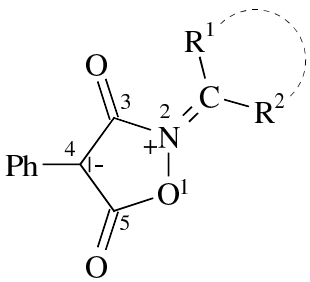
Ein weiteres Indiz für die Entstehung des Ketens ist das Fehlen des C^{1}-H-Singuletts bei 4.26 ppm im ^{1}H-NMR-Spektrum und des C^{1}-Dubletts bei 82.6 ppm ($^{1}J_{C,H}$ = 139.6 Hz) im ^{13}C-NMR-Spektrum. Diese angegebenen Signale findet man in den NMR-Spektren des ^{t}Butylmalondichlorids.

3.2 Synthese von mesoionischen 3,5-Dioxo-Fünfring-Heterocyclen aus Chlorcarbonylketenen

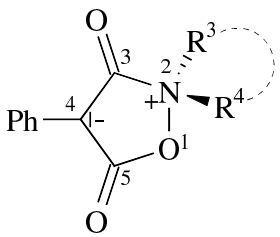
3.2.1 3,5-Dioxo-isoxazolidinium-4-ide

3,5-Dioxo-isoxazolidinium-4-ide sind seit 1972 bekannt (s. Kap. 1.2.1.1) [103].

Schema 27



53a



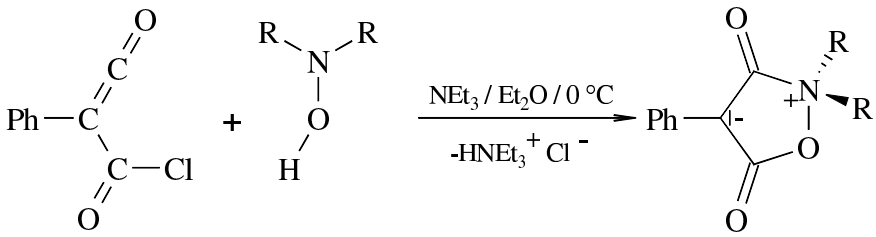
53b

Bis dato sind Verbindungen des Typ **53b** in maximal 50 % Ausbeute zugänglich und somit für industrielle Anwendungen nicht zu nutzen[33,34,46]. Das Ziel meiner Umsetzungen des Phenylchlorcarbonylketens (**46a**) mit den verschiedenen N,N-Dialkylhydroxylaminen ist es, eine Optimierung der Ausbeuten an 2,2-Dialkyl-isoxazolidinium-4-iden zu erzielen.

3.2.1.1 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-ide

Die Umsetzungen des Phenylchlorcarbonylketens (**46a**) mit N,N-Dialkylhydroxylaminen **52a-c** in Anwesenheit des „HCl-Abfängers“ Triethylamin bei 0 °C liefern die 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-ide **66a-c** als farblose bzw. gelbliche , kristalline Feststoffe. Die Aufarbeitung erfolgt nach zwei unterschiedlichen Methoden (s. experimenteller Teil Kap. 5.5), die beide die Produkte **66a-c** in Ausbeuten von 53 % bis 61 % liefern.

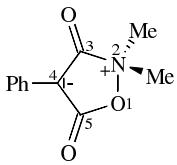
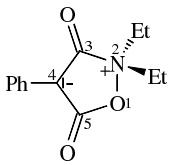
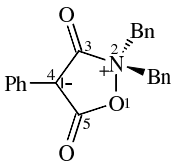
Schema 28



46a **52a-c** **66a-c**

R	52/66
- Me	**a**
- Et	**b**
- Bn	**c**

Tabelle 2) Ausgewählte spektroskopische Daten der Betaine **66a-c.**

Betain 66	 **a**	 **b**	 **c**
$\nu^{a)}$ / **$C^{3,5}$=O**	1797, s 1698, vs, br	1785, s 1710, vs, br	1790, s 1708,vs, br
$\delta^{b)}$ / **$C^{3,5}$=O**	167.45, s 168.41, s	165.22, s 168.65, s	166.23, s 167.83, s
$\delta^{b)}$ / **C^{4}**	68.90, s	74.65, s	75.23, s
$\delta^{b)}$ / **$[N^+](C\underline{H}_2R)_2$**	50.19, q, $J_{C,H}$ = 145.7 Hz R = H	56.28, q, $J_{C,H}$ = 144.6 Hz R = Me	63.99, q, $J_{C,H}$ = 145.0 Hz R = Ph

a) IR (KBr), ν in cm^{-1}; b) ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ in ppm

Die Herstellung der Betaine **66a-c** ist durch Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Sie stimmen sowohl in NMR- als auch IR-spektroskopischen Daten mit den Ergebnissen der literaturbekannten Betaine überein[33,34)].

In Tabelle 2 sind die wichtigsten spektroskopischen Daten zusammengefaßt (vollständige Zuordnung ist dem experimentellen Teil in Kap. 5.5 zu entnehmen).

Abbildung 1 zeigt das protonen-breitbandentkoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum des 2,2-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinum-4-ids **66a**. Charakteristische ^{13}C-NMR-Daten der 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-phenylisoxazolidinium-4-ide **66a-c** sind die Singuletts der Ringkohlenstoffe C(3), C(4) und C(5), sowie die Signale der α-Kohlenstoffe der N(2)-Substituenten.

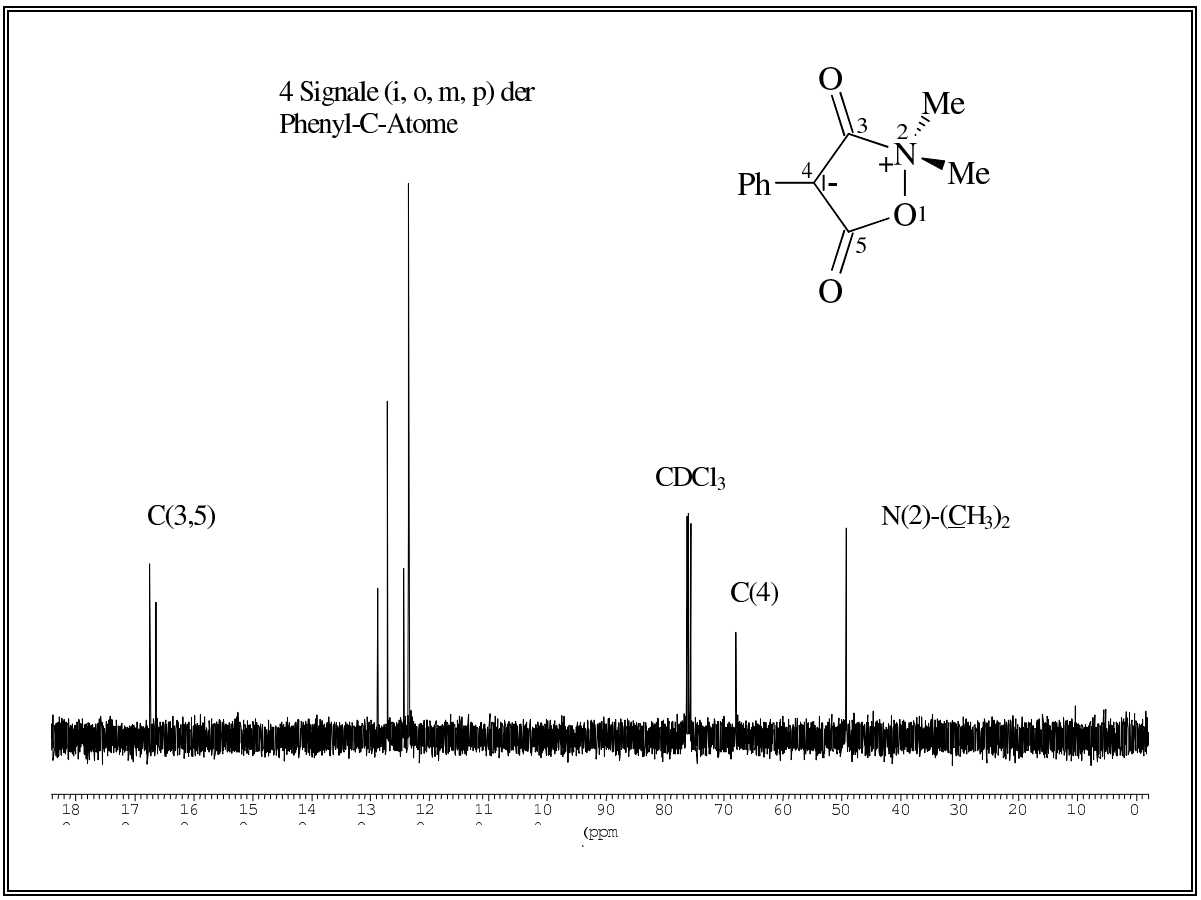
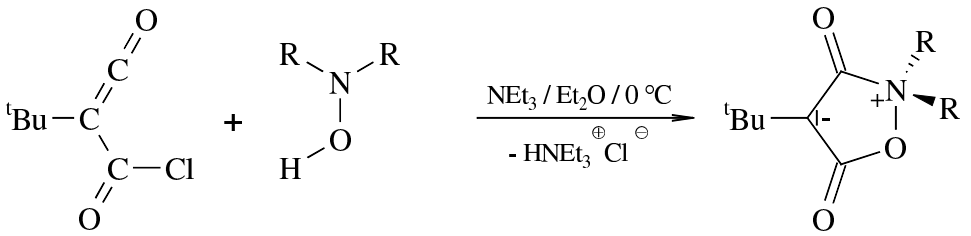


Abbildung 1) Protonen-breitbandentkoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) des 2,2-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-ids **66a**.

3.2.1.2 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-isoxazolidinium-4-ide

Analog können durch den Einsatz des Keten-Derivates **46d** die 4-^{t}Butyl-isoxazolidin-2-ium-4-ide **66d,e** in guten Ausbeuten (bis zu 66 %) synthetisiert werden. Die Aufarbeitung erfolgt analog dem in Kap. 5.5 beschriebenen Weg B.

Schema 29



46d **52b,c** **66d** : R = Et

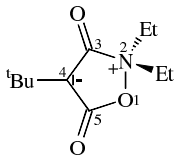
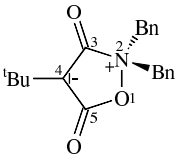
66e : R = Bn

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Die Signale der Betaine **66d,e** zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum die zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster. Die Singuletts bei 1.24 (**66d**) bzw. bei 0.84 ppm (**66e**) sind den neun Protonen der ^{t}Butylsubstituenten in 4-Position der Heterocyclen zuzuordnen. Die Methylenprotonen in α-Position des σ^4,λ^4-N(2)-Ringstickstoffatoms erscheinen wie erwartet als ABX_3- (**66d**) bzw. AB-Systeme (**66e**) mit den charakteristischen $^2J_{H,H}$-Kopplungs-konstanten von ca. 13 Hz.

Die ^{13}C-NMR-Spektren zeigen das Vorliegen der erwarteten Struktur auf. Kennzeichnend sind die drei Singuletts der Ringkohlenstoffatome C(3), C(4) und C(5). Während die Carbonyl-kohlenstoffe der Betaine **66d** und **66e** bei den von den Phenylderivaten **66b,c** bekannten Signallagen in Resonanz treten, erfahren die durch ihren sp^2-Charakter typisierten C(4)-Atome eine Verschiebung um durchschnittlich 4 ppm zu tieferem Feld. Die $^1J_{C,H}$-Kopplungen der zum N(2)-Ringstickstoffatom benachbarten Methylensubstituenten liegen mit 144.0-145.0 Hz im typischen Bereich dieser Verbindungen.

Tabelle 3) Ausgewählte spektroskopische Daten der 4-^{t}Butyl-isoxazolidium-4-ide.

Betain **66**	$\nu^{a)}$ / **C(3,5)=O**	$\delta^{b)}$ / **C(3,5)=O**	$\delta^{b)}$ / **C(4)**	$\delta^{b)}$ / **[N$^{\oplus}$](CH$_2$R)$_2$**
d 	1804, w 1696, vs, br	170.16, s 165.63, s	80.01, s	55.67, t, $^1J_{C,H}$ = 144 Hz, R = Me
e 	1812, w 1695, vs, br	169.18, s 166.28, s	80.45, s	63.47, t, $^1J_{C,H}$ = 145 Hz, R = Ph

a) IR (KBr), ν in cm^{-1}; b) ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ in ppm

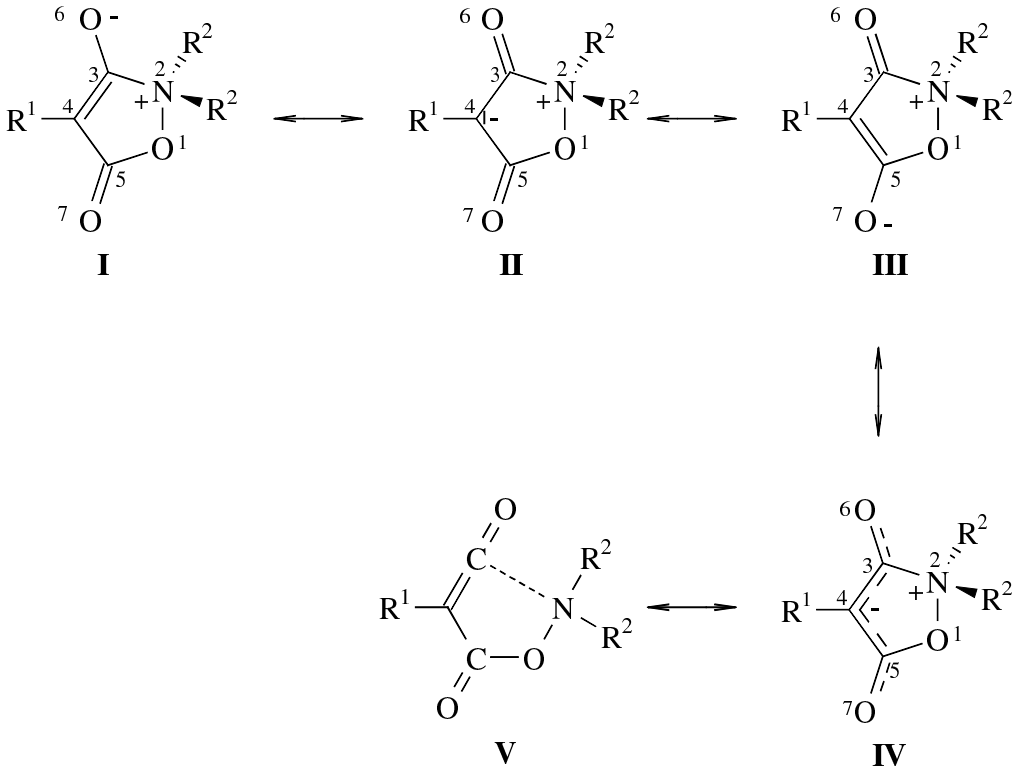
IR-spektroskopisch werden die Verbindungen **66d,e** durch die Carbonyl-Banden bei 1800 cm^{-1} bzw. 1695 cm^{-1} charakterisiert. Vergleicht man die IR-Spektren der Betaine **66a-c** ist auffällig, daß die hochfrequenten CO-Absorptionen hier nur als Banden mittelstarker Intensität auftreten.

3.2.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Struktur der Isoxazolidin-2-ium-4-id-Betaine **66a-e** kann unabhängig von der Art der Substituenten am N(2)-Ringatom durch eine Strukturformel nur unzureichend dargestellt werden. Daher müssen mehrere mesomere Grenzformeln diskutiert werden:

Während die positive Ladung eindeutig dem quarternären Ringstickstoff N(2) zuzuordnen ist, erweist sich die Lokalisierung der negativen Ladung bedeutend schwieriger (s. Schema 30). Betrachtet man die mesomeren Grenzformeln **I-IV**, so kann die negative Ladung vom Sauerstoffatom O(6) über die sp^2-hybridisierten Ringkohlenstoffatome C(3), C(4) und C(5) bis hin zum Sauerstoff O(7) delokalisiert werden.

Schema 30



Zvilichovsky und *Potts* bezeichnen entsprechend der mesomeren Formel **I**, die Betaine als N,N-disubstituierte 5-Oxo-2,5-dihydro-isoxazol-2-ium-3-enolate[33,34]. Sie diskutieren auch das Vorliegen eines sogenannten „no bond Resonance"-Hybrids[33,34], welches durch die ladungs-freie mesomere Grenzstruktur **V** zum Ausdruck gebracht wird. Der Beitrag der Grenzform **V** zur tatsächlichen Struktur der Betaine **66a-e** kann nicht exakt angegeben werden, jedoch sind die hochfrequenten Carbonylbanden um 1800 cm^{-1} aller Isoxazolidinium-4-id-Derivate **66a-e** ein deutlicher Hinweis für den Beitrag einer ladungsfreien mesomeren Genzformel.

Die Abtrennung des bei den Reaktionen zwischen Chlorcarbonylketenen **46** und N,N-Dialkyl-hydroxylaminen **52** gebildeten Triethylammoniumhydrochlorids kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Sowohl durch die von mir analog den Arbeiten *Zvilivchovskys*[33,34] durchgeführte phasentransferkatalytische Aufarbeitung (Weg A), als auch durch meine neue Methode, Weg B (siehe experimenteller Teil Kap. 5.5), gelingt es mir, die Ausbeuten an Isoxazolidinium-4-id-Betainen **66** deutlich zu steigern.

Tabelle 4) Erzielte Ausbeuten an Isoxazolidinium-4-id-Betainen **66** in Abhängigkeit von der Aufarbeitungsmethode.

	Phasentransferkatalyse		
66	*Zvilichovsky*	Weg A	Weg B
a / R^1 = Me	48[33)]	51	58
b / R^2 = Et	25[34)]	55	52
c / R^3 = Bn	30[34)]	57	53

Die Gegenüberstellung der beiden Aufarbeitungsverfahren erfordert eine Unterscheidung nach folgenden Kriterien:

Ausbeute: Das phasentransferkatalytische Verfahren analog Literatur 33,34) liefert bei zeitaufwendiger Aufarbeitung geringfügig größere Mengen an Betain. Die Entfernung des Produkts aus der $NaHCO_3$-Lösung muß sehr langsam durchgeführt werden, um die angegebenen Ausbeuten zu erzielen.

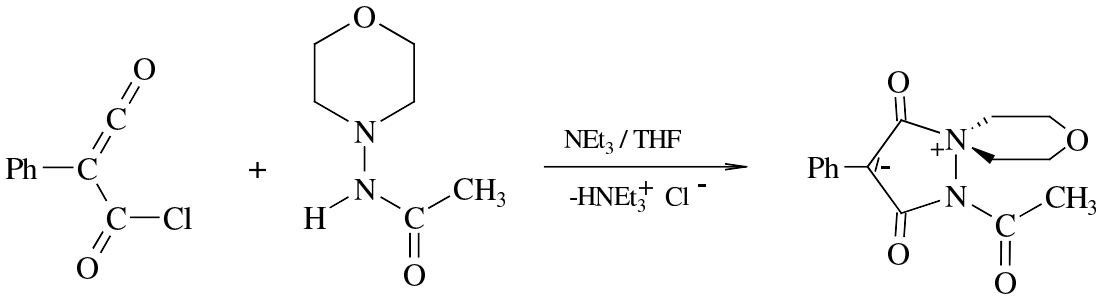
Durchführung: Der neue Aufarbeitungsweg B ist mit einem deutlich geringeren Arbeits- und Zeitaufwand verbunden. Durch das Herauslösen des Betains in abs. Diethylether aus dem Reaktionsgemisch erhält man jedoch durch-schnittlich 5 % geringere Mengen an Betain.

Der geringere Zeitaufwand und die präperativ einfache Durchführung sprechen deutlich für meine neue Aufarbeitungsmethode (Weg B). Sie ist gegenüber der von *Zvilichovsky*[34)] beschriebenen und von mir auch durchgeführten Phasentransferkatalyse zu bevorzugen. Um auf phasentransferkatalytischem Weg die Ausbeuten an Isoxazolidinium-4-iden **66a-c** auf über 50 % steigern zu können, muß die dreifache Zeit aufgewendet werden. Die durchschnittlich 5 % größere Mengen an Betain stehen in keinem Verhältnis zum erheblich größeren Zeit- und Chemikalienaufwand.

3.2.2 Neue 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-id-Betaine

Zvilichovsky et al.[36] beschreiben die Umsetzung von Phenylchlorcarbonylketen (**46a**) mit dem monoprotischen Hydrazin-Derivat **67**, die unter Abscheidung von Triethylammoniumchlorid das 2-Acetyl-3,5-dioxo-1,1-[3-oxapentamethylen]-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id (**68**) in 35 % Ausbeute liefert.

Schema 31



46a **67** **68**

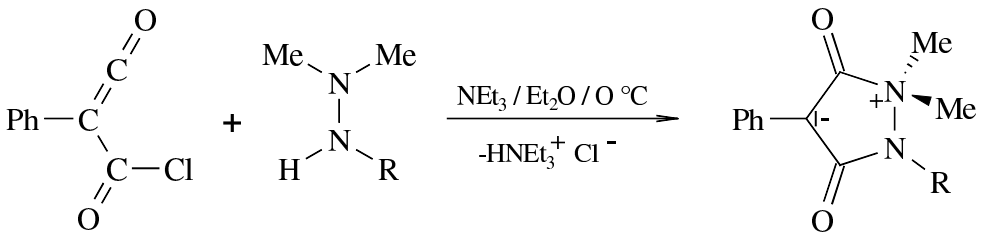
Bei Verbindung **68** handelt es sich um das erste und bisher einzige beschriebene 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-id-Betain mit einem quarternären σ^4,λ^4-Sticktoffatom. Die anderen bisher bekannten 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-ide besitzen jeweils ein σ^3,λ^4-N(1)-Ringstickstoffatom[38-45].

Diese Erkenntnis diente als Anregung für die von mir durchgeführten Untersuchungen der Reaktionen zwischen den Chlorcarbonylketenen und den N'-substituierten-N,N-Dimethylhydrazinen.

3.2.2.1 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-ide

Die Umsetzungen des Phenylchlorcarbonylketens (**46a**) mit den monoprotischen N'-Alkyl-N,N-dimethylhydrazinen **69a,b** bzw. den N'-Acyl-N,N-dimethylhydrazin-Derivaten **69c,d** bei 0 °C liefern die 2-Alkyl- bzw. 2-Acyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-ide **70a-d** als farblose bzw. blaßgelbliche kristalline Feststoffe. Durch Einsatz des basischen Triethylamins ist der entstehende Chlorwasserstoff sehr leicht als Triethylammoniumhydrochlorid abzufangen und aus der Reaktionslösung abzutrennen.

Schema 32



46a **69a-d** **70a-d**

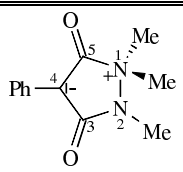
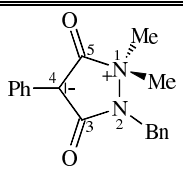
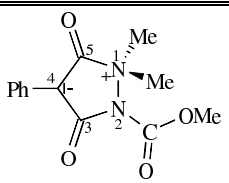
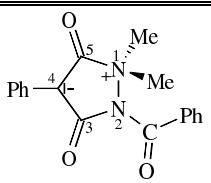
R	Me	Bn	COOMe	C(O)Ph
69/70	**a**	**b**	**c**	**d**

Die Aufarbeitung erfolgt analog der Synthese der Isoxazolidinium-Betaine **66** nach zwei unterschiedlichen Methoden (siehe Kap. 5.6) und liefern Ausbeuten weit über 50 %.

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Betaine **70a,b** sind neben den Aromaten-Signalen die Signale der sechs Methylprotonen am N(1)-Ringatom charakteristisch. Sie erscheinen als Singuletts bei 3.09 (**a**) und 2.98 (**b**) ppm. Die entsprechenden Protonensignale der Derivate **70c,d** bei 3.46 (**c**) bzw. 3.58 (**d**) sind aufgrund des Anisotropieeffektes der benachbarten Carbonylgruppen der N(2)-Substituenten zu tieferem Feld verschoben.
Die Struktur der Pyrazolidinium-4-ide **70a-d** ist sehr gut anhand der ^{13}C-NMR-Signale belegbar. Den Singuletts zwischen 73.5 und 74.5 ppm können die C(4)-Ringatome, an welchen die negative Ladung „lokalisiert“ ist, zugeordnet werden. Die Quartetts der 1,1-Dimethyl-Kohlenstoffe erscheinen zwischen 46.85 und 49.29 ppm mit $^{1}J_{C,H}$-Kopplungskonstanten von 141.5 bis 146.4 Hz. Die Singuletts der beiden Gerüstkohlenstoffatome (C3,5) treten im erwarteten Bereich zwischen 162.8 und 170.2 ppm in Erscheinung. Eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Carbonyl-C-Ringatomen ist nicht möglich. Jedoch dürften die in α-Position zum quarternären Stickstoff N(1) benachbarten Carbonyl-Kohlenstoffe C(5) aufgrund der positiven Ladung gegenüber den C(3)-Atomen zu höherem Feld verschoben sein. Bei den zusätzlichen Singuletts in den ^{13}C-NMR-Spektren der Derivate **70c** (150.05 ppm) bzw. **70d** (163.36 ppm) handelt es sich um die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffe der Acylsubstituenten am N(2)-Ringstickstoffatom.

Tabelle 5) Ausgewählte spektroskopische Daten der Betaine **70a-d.**

Betain **70**	 **a**	 **b**	 **c**	 **d**
$\nu^{a)}$ / **C(3,5)=O**	1753, vs 1663, vs	1762, vs 1653, vs	1795, vs 1703, vs	1795, vs 1699, vs
$\delta^{b)}$ / **C(3,5)=O**	168.08, s 170.04, s	168.33, s 170.18, s	162.81, s 166.35, s	165.52, s 166.47, s
$\delta^{b)}$ / **C(4)**	73.71, s,	73.47, s,	74.33, s	74.50, s
$\delta^{b)}$ / **N^+(1)(CH_3)$_2$**	46.85, q, $J_{C,H}$ = 143.8 Hz	48.71, q, $^1J_{C,H}$ = 141.5 Hz	48.49, q, $^1J_{C,H}$ = 146.4 Hz,	49.29, q, $^1J_{C,H}$ = 146.4 Hz,
$\delta^{c)}$ / **N^+(1)(CH_3)$_2$**	3.09, s	2.98, s	3.46, s	3.58, s

a) IR (KBr), ν in cm^{-1}; b) ^{13}C-NMR($CDCl_3$), δ in ppm; c) ^{1}H-NMR($CDCl_3$), δ in ppm

Die Auswertung der IR-Spektren unterstreicht die interpretierten NMR-Spektren. So erkennt man für alle vier Derivate der Betaine **70** zwei starke Banden im Carbonylbereich (s. Abb.2). Während die Signale um 1650 cm^{-1} im erwarteten Bereich erscheinen, liegen die zweiten sehr starken Signale bei für Carbonylverbindungen sehr hohen Wellenzahlen. Diese Tatsache liegt in den zwitterionischen Ladungsverhältnissen des heterocyclischen Ringes begründet. Eine exakte Zuordnung der Absorptionen ist auch hier nicht möglich, jedoch sind die Signale bei hohen Wellenzahlen vermutlich den Carbonylen in 5-Position zuzuschreiben (s. Kap. 3.2.2.3). Die Derivate **70c,d** zeigen eine zusätzliche Bande bei ≈ 1730 cm^{-1} für ihre N(2)-Carbonylgruppen.

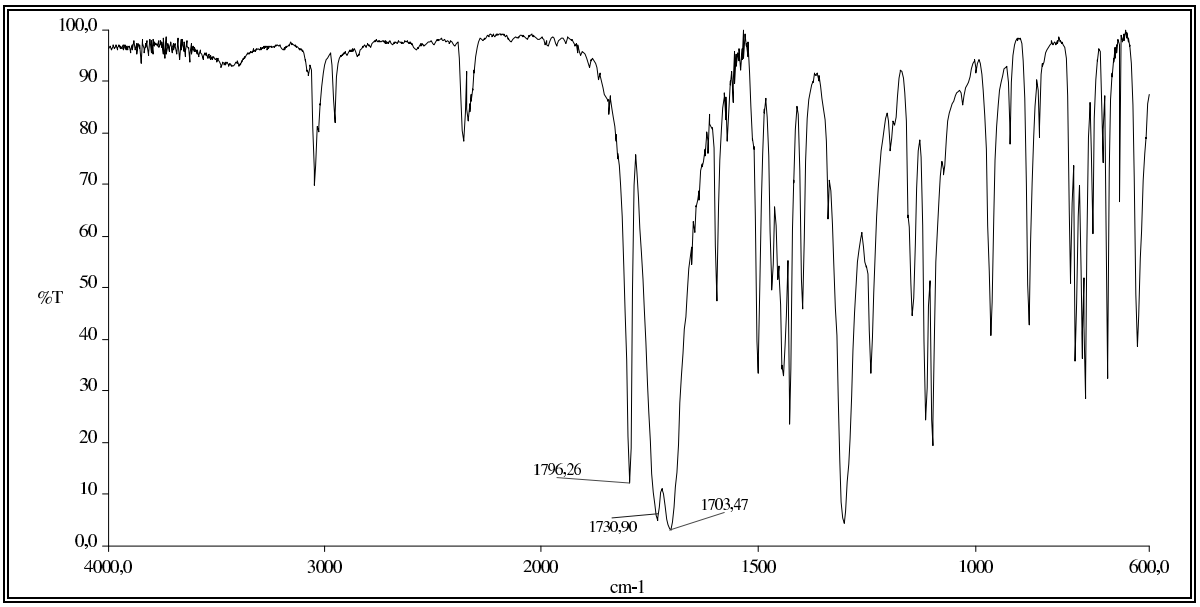


Abbildung 2) Infrarot-Spektrum des Betains **70c**.

• *Kristallstrukturanalyse des 3,5-Dioxo-4-phenyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids* (**70a**)

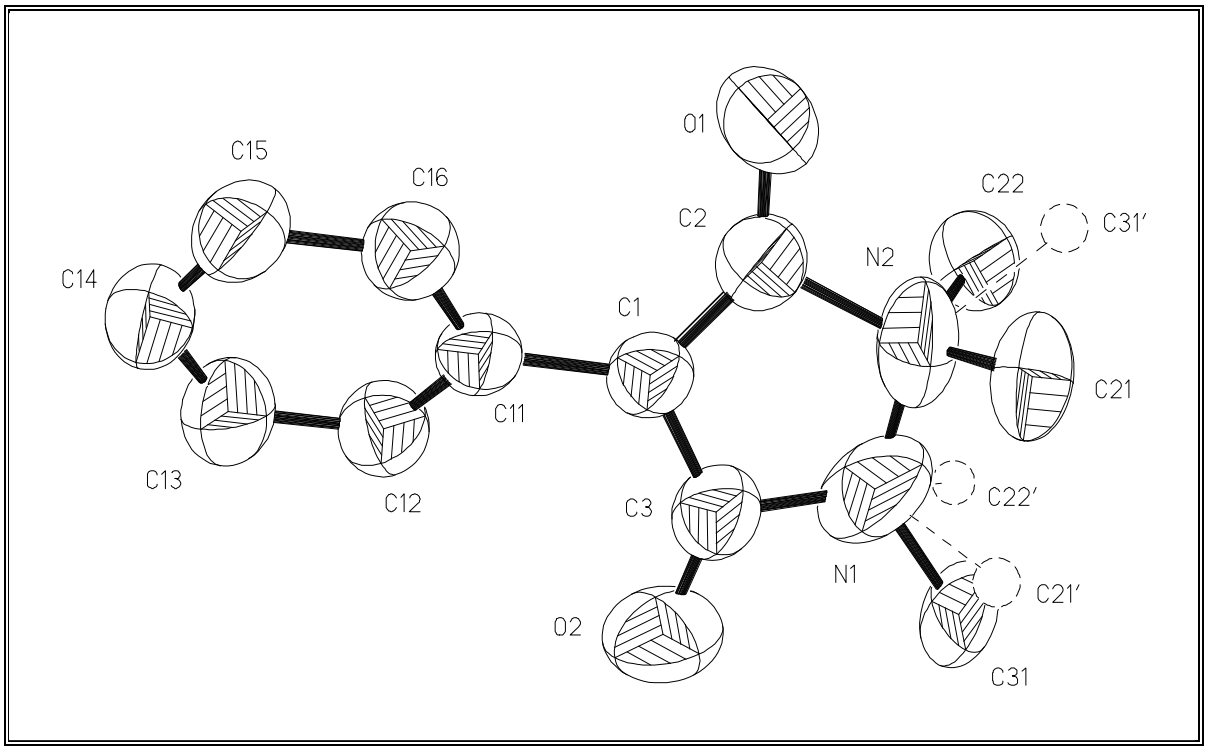


Abbildung 3) ORTEP-Plot des Betains **70a**.

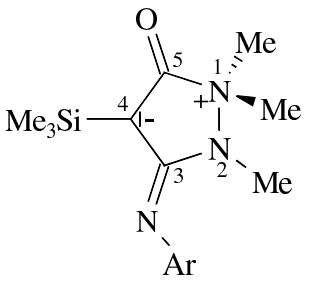
* Die Bezeichnung im RSA-Plot weicht von der IUPAC-Nomenklatur ab.

Die aus den NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse über die Struktur der Betaine **70** werden anhand der von *Bergsträßer* angefertigten Röntgenstrukturanalyse des Pyrazolidinium-4-id-Derivates **70a** gefestigt. Obwohl im orthorombischen Kristall eine Fehlordnung an den Ringstickstoffatomen N(1) und N(2) vorliegt, werden eindeutige Aussagen über die Struktur der Betaine **70** erhalten.

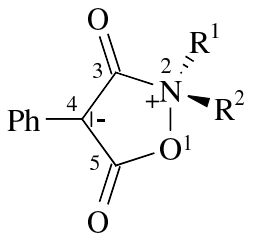
Der durch die Atome N(1)-N(2)-C(2)-C(1)-C(3) aufgespannte Pyrazolidiniumring zeigt eine nahezu planare Anordnung des Rings (durchschnittliche max. Abweichung 1.05 pm). Der Winkel zwischen dem Phenylsubstituenten am C(2)-Ringatom und dem heterocyclischen Fünf-ring beträgt 29.8 °.

Von großem Interesse sind die Bindungslängen und Bindungswinkel im planaren Fünfring. Die Bindung zwischen dem positiv geladenen N(2)-Atom und dem sp^2-hybridisierten C(2) ist mit 156.9 pm für eine C-N-Einfachbindung sehr lang (s. Tab. 6).

Schema 33



42



66b : R^1, R^2 = Et
66f : R^1, R^2 = -$(CH_2)_4$-

Vergleichbare Röntgenstrukturdaten eines Pyrazol-Derivates mit quarternärem σ^3,λ^4-N(1)-Gerüstatom liefert das von *Gerulat* hergestellte 3-(p-Chlor-phenylimino)-5-oxo-1,2-trimethyl-4-(trimethylsilyl)-pyrazolidinium-4-id (**42**)[23,51] (Schema 33). Die Länge der N(1)-C(5)-Bindung ist in Betain **42** mit 161.8 pm um 3 % größer als die der Verbindung **70a**. Die C-N-Einfachbindungsparameter vergleichbarer Verbindungen, wie z.B. von Lactamen (133.0-138.0 pm), Carboxylamiden (132.2-134.6 pm) oder Ammoniumsalzen (148.0-151.0 pm), sind alle deutlich kleiner[104-106].

Die C-N-Bindungslängen der von *Zvilichovsky*[36b] untersuchten Isoxazolidinium-Betaine zeigen mit 157.0 pm (**66b**) und 154.5 pm (**66f**) Übereinstimmung mit den Daten der Verbindung **70a**.

Die N(1)-C(3)-Bindungslänge des Betains **70a** ist mit 143.5 pm um 4.8 pm größer als die vergleichbare Bindung des 3-Iminoaryl-5-oxo-pyrazolidinium-4-ids **42**.

Die Bindungsabstände C(1)-C(3) in Verbindung **70a** sind mit 142.0 pm für eine C-C-Einfachbindung sehr kurz, jedoch stimmen sie mit denen der Betaine **66b,f** (141.0 bzw. 142.0 pm) und **42** (142.4 pm) überein. Die zweite C-C-Bindung des planaren Heterocyclus C(1)-C(2) besitzt mit 138.8 pm Doppelbindungscharakter (**66b** 138.0 / **66f** 138.7). Sie ist um 4.3 pm länger als die des Betains **42** (134.5).

Die C-O-Bindungen sind mit 121.6 pm [C(2)-O(1)] bzw. 123.3 pm [C(3)-O(2)] kürzer als in „amidischen" Doppelbindungen, die Abstände bis zu 124.0 pm aufweisen. Zieht man die von *Zvilichosky* bzw. *Gerulat* veröffentlichten Abstände (120.0-121.8 pm (**66b,f**)[43b] bzw. 120.5 pm (**42**)[23]) zum Vergleich heran, wird eine Übereinstimmung zu den Werten von Verbindung **70a** deutlich.

Tabelle 6) Ausgewählte Kristallstruktur-Daten des 3,5-Dioxo-4-phenyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-2-ids (**70a**) (Standardabweichung in Klammern).

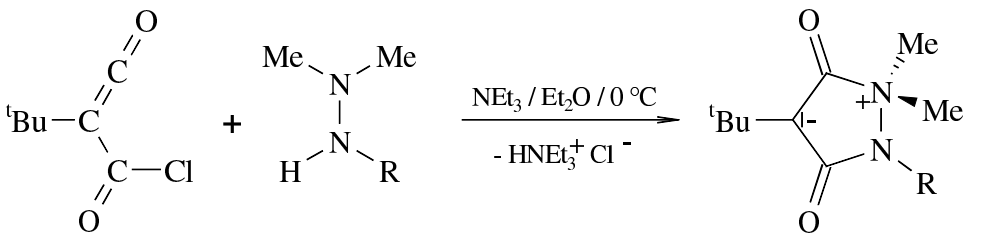
Bindungslänge [pm]			
N(1)-N(2)	139.4 (5)	C(1)-C(3)	142.0 (4)
N(1)-C(3)	143.5 (4)	C(2)-O(1)	121.6 (3)
N(2)-C(2)	156.9 (4)	C(3)-O(2)	123.3 (4)
C(1)-C(2)	138.8 (4)		
Bindungswinkel [°]			
N(1)-C(3)-C(1)	108.7 (3)	N(2)-N(1)-C(3)	109.2 (2)
C(3)-C(1)-C(2)	110.8 (2)	C(1)-C(3)-O(2)	132.5 (3)
N(2)-C(2)-C(1)	105.0 (2)	C(1)-C(2)-O(1)	136.7 (2)
N(1)-N(2)-C(2)	106.2 (2)	O(1)-C(2)-N(2)	118.2 (2)

Der Winkel C(1)-C(2)-O(1) von 136.7 ° zeigt Übereinstimmung mit den analogen Winkeln der *Zvilichovsky*-Betaine **66b,f** (138.6 bzw. 137.7 °)[36b]. Stellt man jedoch einen Vergleich mit dem Winkel eines sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatoms (120.0 °) an, ist er um über 16 ° vergrößert. Der vergleichbare Winkel im 3-Imino-5-oxo-pyrazolidinium-4-id **42** ist mit 140.9 ° noch größer[23].

3.2.2.2 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-4-^{t}butyl-pyrazolidinium-4-ide

Die äquimolaren Umsetzungen von ^{t}Butylchlorcarbonylketens (**46d**) mit den monoprotischen Hydrazinen **69a,d** liefert bei 0 °C das 4-^{t}Butyl-1,1,2-trimethyl-3,5-dioxo-pyrazolidinium-4-id (**70e**) bzw. das 2-Benzoyl-4-^{t}butyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-pyrazolidinium-4-id (**70f**) als kristalline Pulver. Zur Abtrennung des enstehenden Chlorwasserstoffs gibt man dem Reaktionsgemisch die 1.5 äquimolare Menge Triethylamin zu. Die Aufarbeitung erfolgt nach Methode B (s. Kap. 5.6). Das farblose Betain **70e** wird in 66 % und das hellgelbe Derivat **70f** in 58 % Ausbeute hergestellt.

Schema 34



46d **69a,d**

70e : R = Me

70f : R = COPh

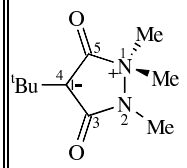
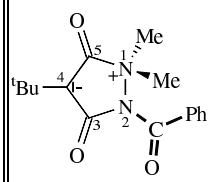
Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Die Protonenspektren zeigen jeweils zwei charakteristische Singuletts. Während die neun Protonen der ^{t}Butyl-Substituenten bei ≈ 1.25 ppm in Resonanz treten, erscheinen die sechs Protonen der Dimethylaminogruppen mit 2.97 ppm (**70e**) und 3.48 ppm (**70f**) im für Aminoalkylsubstituenten erwarteten Bereich.

Bei Betrachtung der ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten werden viele Gemeinsamkeiten zu den Betainen **70a-d** deutlich. Einzig die Singuletts der C(4)-Ringkohlenstoffe sind gegenüber den 4-Phenyl-pyrazolidin-2-ium-4-iden **70a-d** zu tieferem Feld verschoben. Die C(3)- und C(5)-Ringkohlenstoffe der Produkte **70e,f** treten als Singuletts im erwarteten Bereich zwischen 165.6 und 172.7 ppm in Resonanz.

Die aus den ^{13}C-NMR-Spektren erhaltenen Informationen werden durch die Infrarot-Spektren, die neben der erwarteten Carbonylabsorption (1640 cm^{-1} und 1670 cm^{-1}) eine hochfrequente Carbonylbande bei 1800 cm^{-1} aufweisen, gefestigt. Für Derivat **70f** ist eine weitere Carbonylabsorption [N(2)(C=O)Ph] bei 1667 cm^{-1} zu erkennen.

Tabelle 7) Ausgewählte spektroskopische Daten der 4-^{t}Butylpyrazolidium-4-ide **70**.

Betain 70	$\nu^{a)}$ / **C(3,5)=O**	$\delta^{b)}$ / **C(3,5)=O**	$\delta^{b)}$ / **C(4)**	$\delta^{b)}$ / **N$^+$(1)(C$\underline{H}_3$)$_2$**	$\delta^{c)}$ / **N$^+$(1)(C$\underline{H}_3$)$_2$**
 **e**	1779, vs 1641, vs	169.47, s 172.73, s	77.88, s	46.40, q, $^1J_{C,H}$ = 143 Hz	2.97, s
 **f**	1810, vs 1683, vs$^{d)}$	165.62, s 167.37, s	78.93, s	48.58, q, $^1J_{C,H}$ = 145.5 Hz	3.48, s

a) IR (KBr), ν in cm^{-1}; b) ^{13}C-NMR($CDCl_3$), δ in ppm; c) ^{1}H-NMR($CDCl_3$), δ in ppm; d) ν = 1667 cm^{-1} CO-Absorption der Bz-Gruppe

3.2.2.3 Diskussion der Ergebnisse

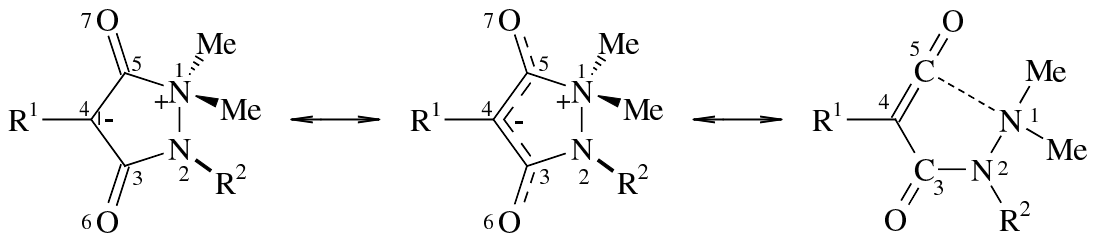
Die durch ihr σ^4,λ^4-N(1)-Strukturinkrement gekennzeichneten 3,5-Dioxo-1,1,2-trialkyl-pyrazolidinium-4-ide bzw. die 2-Acyl-1,1-dialkyl-3,5-dioxo-pyrazolidinium-4-ide **70a-f** sind durch die Umsetzung der jeweiligen monoprotischen Hydrazin-Derivate **69a-d** mit Chlorcarbonylketenen **46a,d** leicht zugänglich. Die bei der Herstellung der durch ein σ^3,λ^4-

N(1)-Gerüstatom charakterisierten Pyrazolidinium-Betaine erzielten Ausbeuten (bis zu 90 %[38]) werden jedoch mit maximal 77 % an Betain nicht erreicht.

Analog der Synthese der Isoxazolidinium-4-ide **66** zeigt sich auch hier meine neue Aufarbeitungsmethode (Weg B/ Herauslösen des Produktes aus dem Triethylammoniumhydrochlorid/Betain-Gemisch mit warmem abs. Diethylether) der phasentransferkatalytischen Methode (Weg A) überlegen. Weg A liefert zwar größere Mengen an Betain, ist aber mit einem viel größeren Arbeits- und Zeitaufwand sowie einem größeren Chemikalieneinsatz verbunden.

Die Struktur der 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-ide **70a-f** kann anhand der spektroskopischen Untersuchungen und der für Betain **70a** durchgeführten Röntgenstrukturanalyse als gesichert gelten.
Analog den Isoxazolidinium-4-id-Betainen müssen für die mesoionischen Pyrazolidinium-Verbindungen **70a-f** die mesomeren Grenzstrukturen **I-III** diskutiert werden.
Die positive Ladung ist eindeutig dem quarternären Ringstickstoffatom N(1) zuzuordnen. Die Delokalisierung der negativen Ladung kann sowohl im (C(4)-Ringatom), als auch außerhalb des Fünfrings über die Carbonyl-Sauerstoffe [O(6) und O(7)] formuliert werden.

Schema 35



I **II** **III**

Den Anteil der ladungsfreien Grenzformel **III** zur tatsächlichen Struktur der Betaine **69a-f** zu beschreiben erweist sich als sehr schwierig. Die für Derivat **70a** angefertigte Röntgenstruktur liefert in diesem Zusammenhang wichtige Informationen. Die für eine C-N-Einfachbindung sehr große C(5)-N(1)-Bindungslänge von 156.9 pm und der Doppelbindungscharakter aufweisende C(4)-C(5)-Abstand von 138.8 pm sind deutliche Anzeichen für einen Beitrag der

mesomeren Grenzformel **III** zur Struktur der Betaine **70.** Als weiteres Indiz für den Beitrag von **III** ist der für ein sp^2-hybridisiertes Kohlenstoffatom stark aufgeweitete C(4)-C(5)-O(7)-Winkel von 136.7 ° anzuführen.

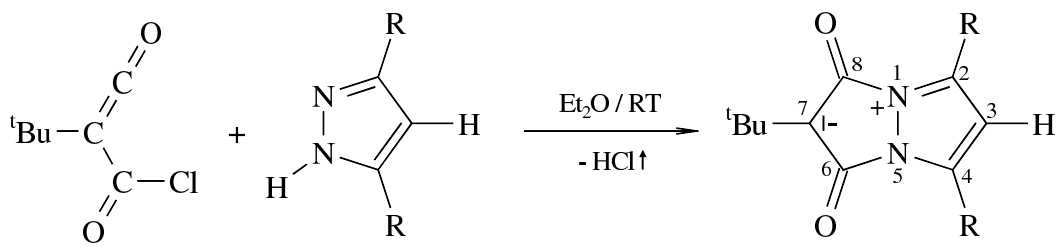
Die für alle Betaine **70a-f** auftretenden, stark hochfrequenten IR-Carbonylschwingungen [C(5)-O(7)] um 1800 cm^{-1} (starke Verschiebung in Richtung des Ketenbereiches) sprechen auch für den Beitrag des „no bond Resonance"-Hybrids **III** zur tatsächlichen Struktur der Betaine **69**.

3.2.3. 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene-7-ide

Die Herstellung von planaren 8π-Heteropentalensystemen wird 1980 von *Friedrichsen* veröffentlicht[39]. Alle Verbindungen des Typs **71**, die in 7-Position alkylsubstituiert sind, werden durch Umsetzung der entsprechenden Malonyldichloride (Et, Bn) mit Pyrazolen in Anwesenheit des katalytisch wirkenden Triethylamins erhalten.

Die Reaktionen des von mir erstmals hergestellten ^{t}Butylchlorcarbonylketens **46d** in abs. Diethylether mit den Pyrazolen **55a,b** liefern die 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene **71a** und **71b** als orangefarbene Feststoffe in Ausbeuten über 80 %. Das entstehende Chlorwasserstoffgas entweicht bei den schwach exothermen Reaktionen.

Schema 36



46d **55a,b** **71a** : R = H
71b : R = Me

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erkennt man neben den Protonen der Pyrazole im aromatischen Bereich für Derivat **71a** nur das Singulett des ^{t}Butylsubstituenten in 7-Position des zwitterionischen Ringsystems. Die sechs Protonen der beiden Methylsubstituenten in Derivat **71b** treten bei 2.53 ppm in Resonanz.

Auch die ^{13}C-NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster für die Betaine **71**. Kennzeichnend ist die Isochronie (s. Abb. 4) der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, wie sie von den bisher publizierten Derivaten bekannt ist.[45)] Sie treten als Singuletts bei 158.86 (**71a**) und 160.35 (**71b**) ppm in Resonanz.

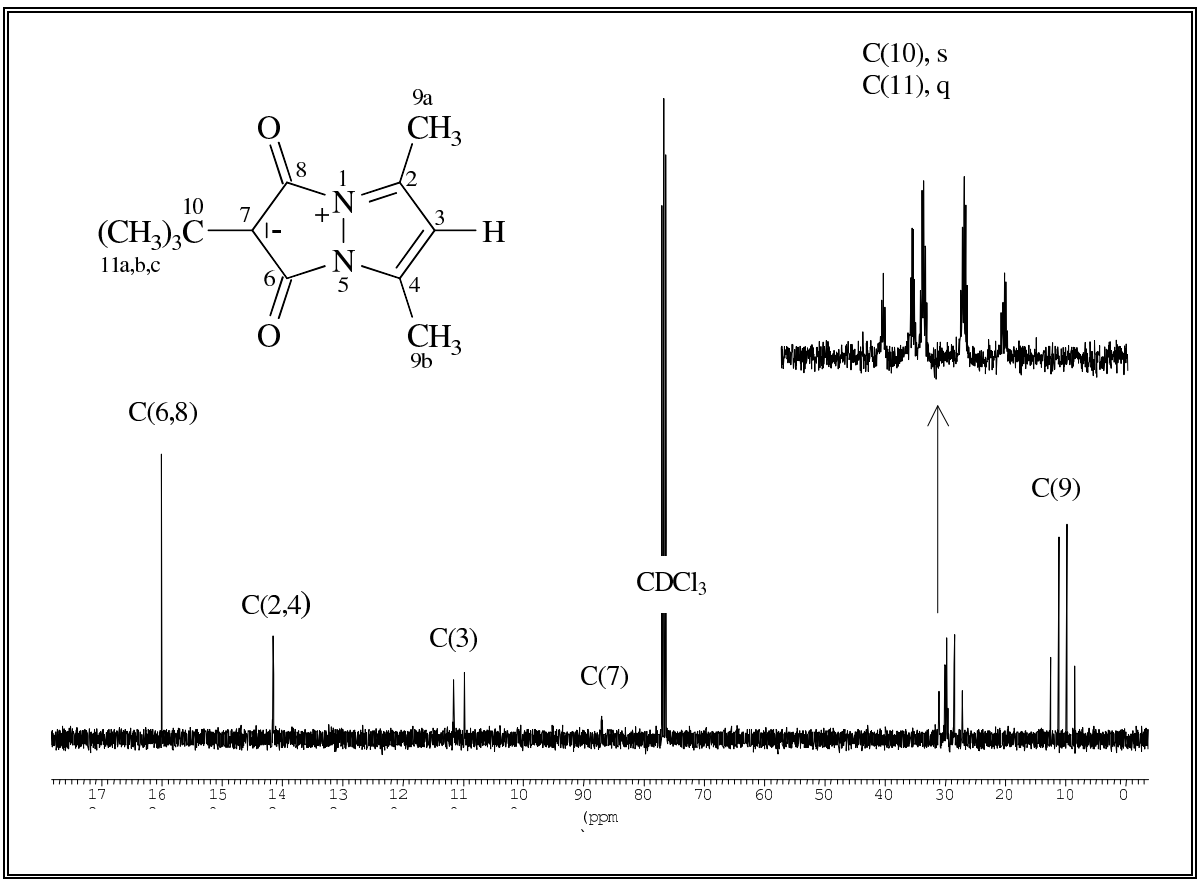
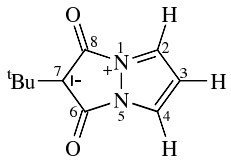
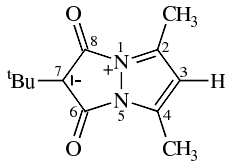


Abbildung 4) ^{13}C-NMR-Spektrum von Betain **71b** ($CDCl_3$).

Die IR-Spektren der Systeme **71a,b** zeigen im Carbonylabsorptionsbereich nur ein intensitätsstarkes, verbreitertes Signal um 1670 cm^{-1} für die Valenzschwingungen beider Carbonylgruppen. Eine hochfrequente Carbonyl-Bande, wie sie von allen monocyclischen 3,5-Dioxo-Betainen bekannt ist, ist nicht zu erkennen.

Tabelle 8) Ausgewählte spektroskopische Daten der Bicyclen **71.**

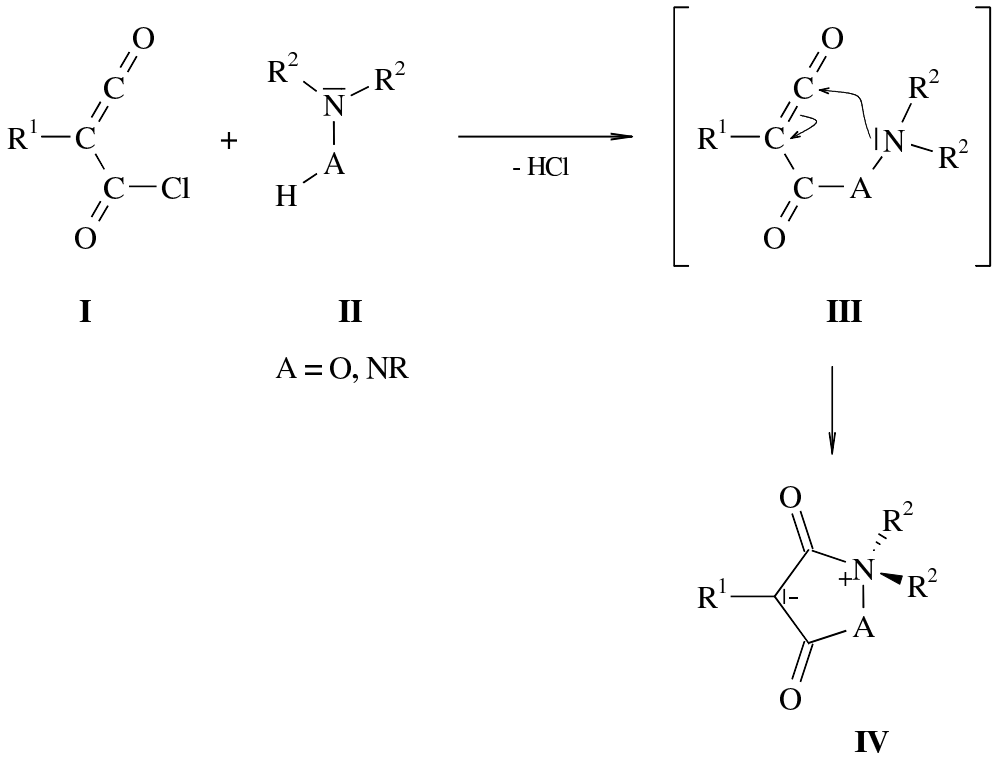
Betaine **71**	 **a**	 **b**
$\nu^{a)}$ **/ C(6,8)=O**	1667, vs, br	1677, vs, br
$\delta^{b)}$ **/ C(6,8)=O**	158.86, s	160.35, s
$\delta^{b)}$**/ C(7)**	85.10, s	87.28, s

a) IR (KBr), ν in cm^{-1}; b) ^{13}C-NMR ($CDCl_3$), δ in ppm

3.2.4 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.2

Sowohl die Bildung der zwitterionischen Betaine **66** und **70** als auch die Bildung der bicyclischen Systeme **71** ist über einen zweistufigen Reaktionsmechanismus zu erklären.
Im ersten Reaktionsschritt findet eine HCl-Kondensation zwischen der Chlorcarbonyleinheit des Ketens **I** und dem Proton des entsprechenden 1,2-Binukeophils **II** statt. Als Zwischenstufe entstehen die Hydroxylamid- bzw. Hydrazinamid-Ketenderivate **III**, deren Isolierung nicht gelingt. Der anschließende Ringschluß zu den mesoionischen Betainen erfolgt durch einen schnellen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars der Dialkylaminogruppe an die Keteneinheit.

Schema 37

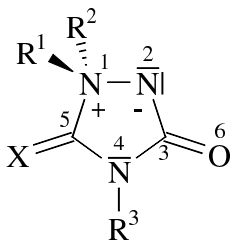


Setzt man als monoprotisches 1,2-Binukleophil das N-Methyl-N,N-diphenylhydrazin ein, erhält man anstelle eines cyclischen Betains nur das entsprechende Phenylmalonsäure-bis-hydrazid[52)]. Neben sterischen Aspekten dürfte die Nukleophilie der endständigen Diphenylaminogruppe nicht ausreichen, um eine stabile Bindung mit dem sp^2-hybridisierten C-Atom des Ketens auszubilden (R^2 = Ph **III**).

3.3 Synthese von mesoionischen 3,5-Dioxo-Fünfring-Heterocyclen aus N-Chlorcarbonylisocyanat

Lwowski et al. gelingt es 1971 durch die Umsetzungen von *in situ* erzeugten Aminoisocyanaten mit verschiedenen Heterokumulenen erstmals 5-(Oxo, thioxo, imino)-3-oxo-1,2,4-triazolidin-1-ium-2-id-Betaine **72** herzustellen[107,108]. Die positive Ladung ist bei Verbindungen des Typs **72** am Ringstickstoff N(1) lokalisiert. Die negative Ladung des heterocyclischen Fünfringes kannvom Sauerstoffatom O(6) übernommen werden.

Schema 38

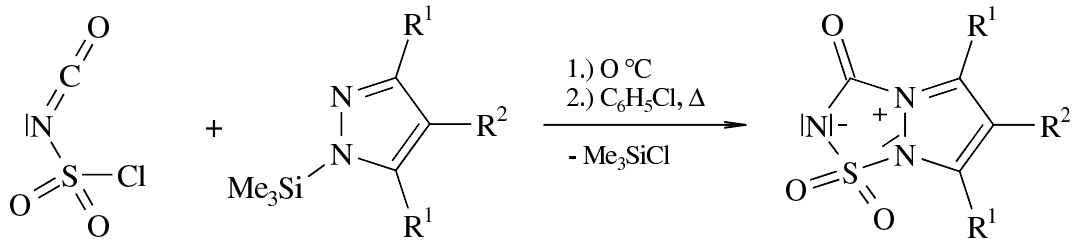


R^1, R^2 : Et, Me
R^3 : $NAlkyl_2$, Alkyl
X : O, S, NR^4

72

In der Literatur sind zwei bicyclische, zwitterionische Triazolidinium-Verbindungen beschrieben. Es handelt sich um die im Arbeitskreis von *Friedrichsen* synthetisierten Bicyclen **65** (siehe Kap. 1.1.2.1) und **74**[49,50,109].

Schema 39

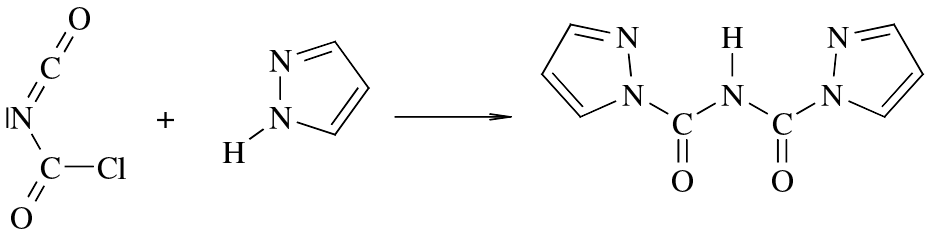


73 **63a** : R^1 = Me, R^2 = H
63b : R^1 = R^2 = Me
74a,b

Beide 4nπ-Heteropentalensysteme **65** bzw. **74** sind nur über die trimethylsilylaktivierten Pyrazol-Derivate **64** zugänglich. Setzt man das N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) mit

monoprotischen Pyrazolen **55** um, enstehen keine bicylischen Betaine des Typs **65.** Es werden Bis-amide **75** und weitere Produkte isoliert[50].

Schema 40

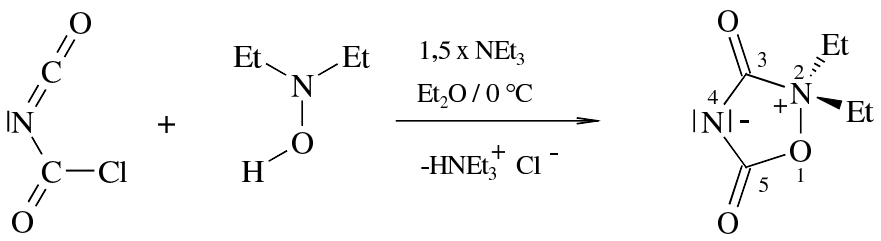


59 **55** **75**

3.3.1 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id

Durch Zutropfen von N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) in ein auf 0 °C abgekühltes Gemisch bestehend aus der äquimolaren Menge Diethylhydroxylamin (**52b**), 1.5 Äquivalenten Triethylamin und abs. Diethylether gelingt es das 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id (**76**) herzustellen. Nach der in Kap. 5.7 beschriebenen Aufarbeitung können 45 % des neuartigen Betains **76** als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert werden.

Schema 41



59 **52b** **76**

Die Identifikation des erhaltenen Produkts **76** ist durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen, sowie eine CHN-Analyse abgesichert.

Durch die Anwesenheit von 1.5 Äquivalenten Triethylamin in der Reaktionslösung wird vermutlich die Addition des Hydroxylaminprotons an das Stickstoff-Lonepair der Isocyanat-

einheit unterbunden und gleichzeitig die Chlorwasserstoff-Kondensation zwischen diesem Proton und der Chlorcarbonylgruppe des N-Chlorcarbonylisocyanats (**59**) eingeleitet.

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Betrachtet man das ^{1}H-NMR-Spektrum des Betains **76** (s. Abb. 5), so ist eine Aufspaltung der Methylenprotonen der beiden Ethylgruppen zu ABX_3-Systemen bei 3.54 ppm und 3.66 ppm zu erkennen. Einen guten Vergleich für das beobachtete Aufspaltungsmuster der Methylengruppen im Betain **76** liefert das 2,2-Diethyl-isoxazolidinium-4-id-Betain **66b**. Die aus den ^{1}H-NMR-Spektren der Betaine **66b** und **76** ermittelten Kopplungskonstanten der ABX_3-Systeme stimmen mit Werten von $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz und $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz eindeutig überein. Das Triplett bei 1.36 ppm ist den sechs Methyl-Protonen der beiden Ethylsubstituenten zuzuordnen.

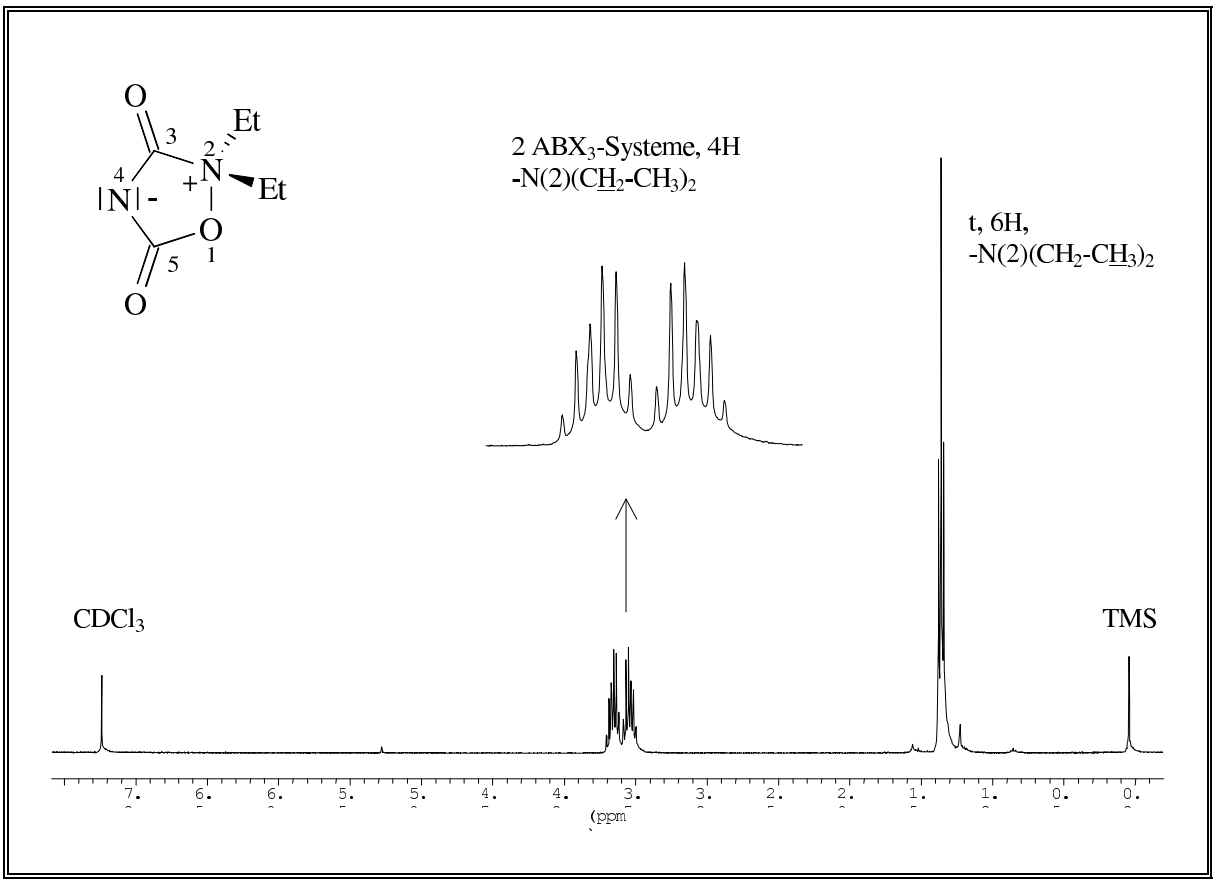


Abbildung 5) ^{1}H-NMR Spektum des 1,2,4 Oxadiazolinium-4-ids **76** ($CDCl_3$).

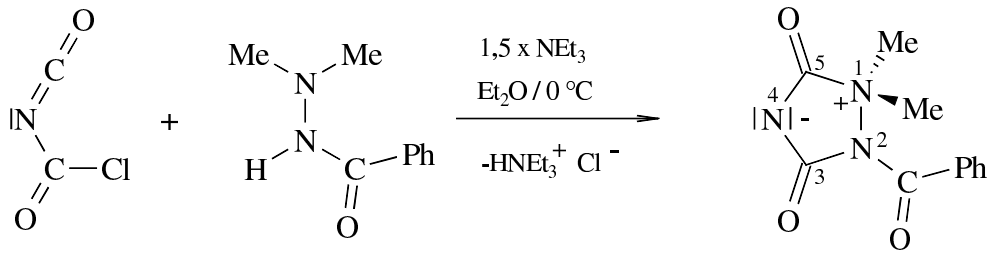
Das ^{13}C-NMR-Spektrum des Betains **76** zeigt erwartungsgemäß vier charakteristische Signale. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome [C(3), C(5)] treten als Singuletts bei 155.97 und 159.15 ppm in Resonanz. Den Methylen-Kohlenstoffen der Ethylsubstituenten wird das Triplett bei 55.06 ppm ($^1J_{C,H}$-Kopplungskonstante von 143.7 Hz) zugeordnet. Die C-Atome der entständigen Methylgruppen der N(2)-Ethyl-Substituenten treten als Quartett bei 6.97 ppm mit der charakteristischen $^1J_{C,H}$-Kopplung von 129.8 Hz in Resonanz.

Die IR-spektroskopische Untersuchung bestätigt die aus dem ^{13}C-Spektrum erhaltenen Erkenntnisse. Es sind zwei Carbonylabsorptionen zu erkennen, eine hochfrequente bei 1865 cm^{-1} und eine sehr intensitätsstarke, breite Bande bei 1748-1782 cm^{-1}.

3.3.2 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-1,2,4-triazolidinium-4-id

Die durch 1.5 Äquivalente Triethylamin induzierte Umsetzung des N-Chlorcarbonyl-isocyanats (**59**) mit der äquimolaren Menge N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69d**) in abs. Diethylether liefert das 1,2,4-Triazolidin-1-ium-4-id **77**.

Schema 42



59 **69d** **77**

Nach der in Kap. 5.8 beschriebenen Aufarbeitung kann das 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-1,2,4-triazolidinium-4-id (**77**) als farbloser Feststoff in 40 % Ausbeute isoliert werden.

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Betains **77** ist neben den drei Signalen des Phenylrestes (zwei Dubletts der o- und m-Protonen und ein Singulett des p-Protons im Tieffeld-Bereich) nur ein

Singulett bei δ = 3.54 ppm zu erkennen. Es wird den sechs Protonen der Methylgruppen am N(1)-Ringstickstoff zugeordnet.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum weist drei charakteristische Singuletts zwischen 154.63 und 166.19 ppm auf. Bei dem 166.19 ppm-Signal handelt es sich um das Carbonyl-C-Atom der Benzoylgruppe am N(2)-Ringstickstoffatom. Eine genaue Zuordnung der beiden Resonanzen der Ringcarbonylkohlenstoffatome C(3) und C (5) ist nicht möglich. Dem Quartett bei 48.61 ppm ($^1J_{C,H}$ = 145.1 Hz) sind die Kohlenstoffe der beiden Methylsubstituenten zuzuordnen.

Im IR-Spektrum sind drei intensitätsstarke Carbonylschwingungen zu erkennen. Analog den Pyrazolidinium-Betainen **70a-d** zeigt das Spektrum eine hochfrequente Carbonylresonanz bei 1867 cm^{-1} und eine weitere IR-Bande im Carbonylbereich bei 1747 cm^{-1}. Die dritte intensitätsstarke Bande ist der Carbonylgruppe des Benzoylsubstituenten zuzuordnen und tritt mit 1687 cm^{-1} im für Carbonamide erwarteten Bereich auf.

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

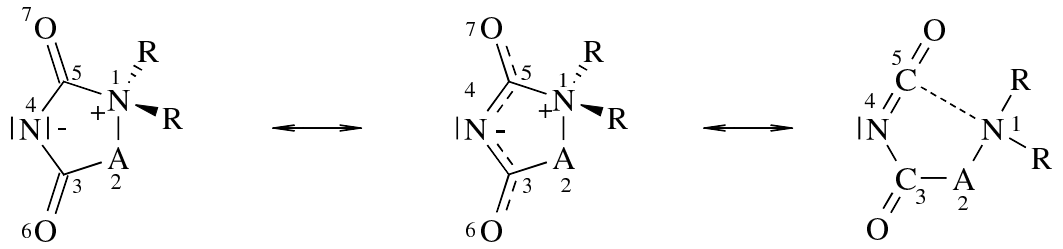
Anhand ihrer spektroskopischen Daten sind die neuen Betaine **76** und **77** sehr gut zu identifizieren. Sie zeigen sowohl in ihren chemischen Verschiebungen als auch in ihren Kopplungsmustern sehr gute Übereinstimmung mit ihren Isoxazolidinium-4-id- **66b** bzw. Pyrazolidinium-4-id-Analoga **70d**. Als weiteres Indiz für die Entstehung der cyclischen, zwitterionischen Verbindungen können ihre IR-Spektren herangezogen werden. Sie zeigen charakteristische hochfrequenten Carbonylvalenzschwingungen bei ca. 1860 cm^{-1}.

Aus Zeitgründen konnten die Umsetzungen mit dem N-Chlorcarbonylisocyanat **59** nicht weiter untersucht werden. Es wäre von großem Interesse eine Generalisierung durch Variation der monoprotischen 1,2-Binukleophile durchzuführen und somit weitere charakteristische Daten (spektroskopische bzw. kristallographische) der Betaine des Typs **76** und **77** zu erhalten.

Analog den in Kapitel 3.2 beschriebenen Betainen sind die neuen zwitterionischen Heterocyclen **76** und **77** nur ungenügend durch kovalente Bindungen mit einer Strukturformel darzustellen.

Wie die mesomeren Grenzformeln **I** und **II** zeigen (Schema 43), kann die negative Ladung sowohl im Ring am N(4)-Stickstoffatom als auch außerhalb des Rings über die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome O(6) und O(7) delokalisiert werden. Die positive Ladung ist dem quarternären Ringstickstoff-Atom N(1) (**77**) bzw. N(2) (**76**) zuzuordnen.

Schema 43



Die bei sehr hohen Wellenzahlen absorbierenden C(5)-Carbonyle der Betaine **76** (1865cm^{-1}) bzw. **77** (1867 cm^{-1}) können als Hinweis für den Beitrag eines „no bond Resonance"-Hybrides **III** zur tatsächlichen Struktur gewertet werden.

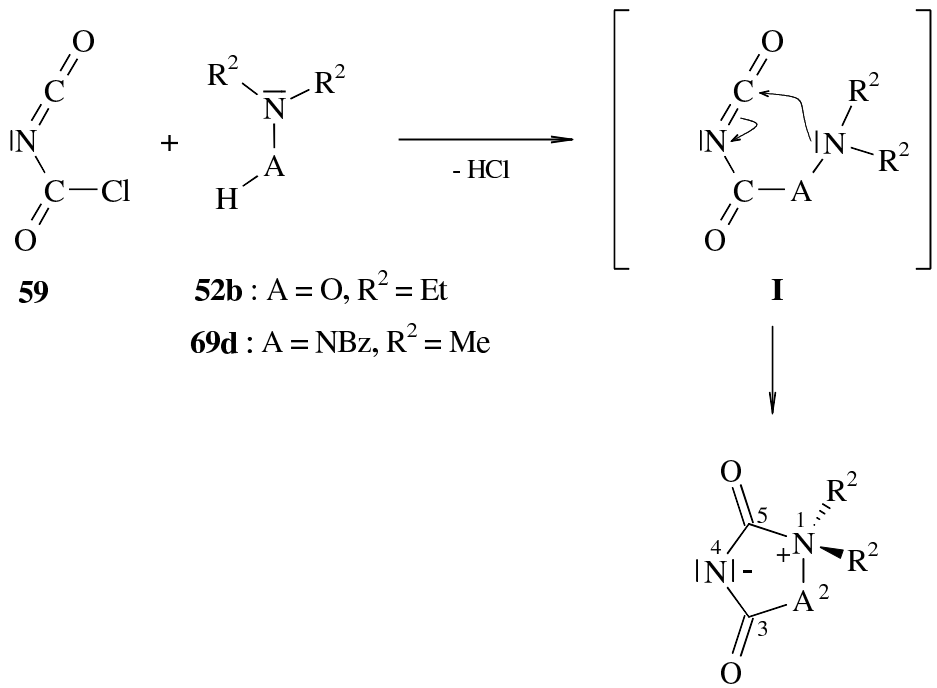
3.3.4 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.3

Die Entstehung der neuen cyclischen Betaine **76** bzw. **77** wird, wie in Schema 44 dargestellt, über einen zweistufigen Mechanismus erklärt.

Im ersten Reaktionsschritt findet eine baseninduzierte HCl-Kondensation zu Zwischenstufe **I** statt. Anschließend erfolgt der direkte 1,5-Ringschluß durch einen schnellen, nukleophilen Angriff des Stickstoff-Lonepairs der Dialkylaminogruppe in die Isocyanateinheit.

Der vorgeschlagene Mechanismus stimmt mit dem der Bildung der Betaine **66** und **70** überein. Während das Triethylamin bei der Herstellung der Verbindungen **66a-e** und **70a-f** nur als Abfangreagenz des entstehenden Chlorwasserstoffs dient, initiiert es bei der Bildung der neuen Betaine **76/77** die HCl-Kondensation zwischen dem Hydroxylamin- bzw. dem Hydrazin-Proton und dem Säurechlorid-Rest des N-Chlorcarbonylisocyanats (**59**).

Schema 44



59 **52b** : A = O, R^2 = Et

69d : A = NBz, R^2 = Me

I

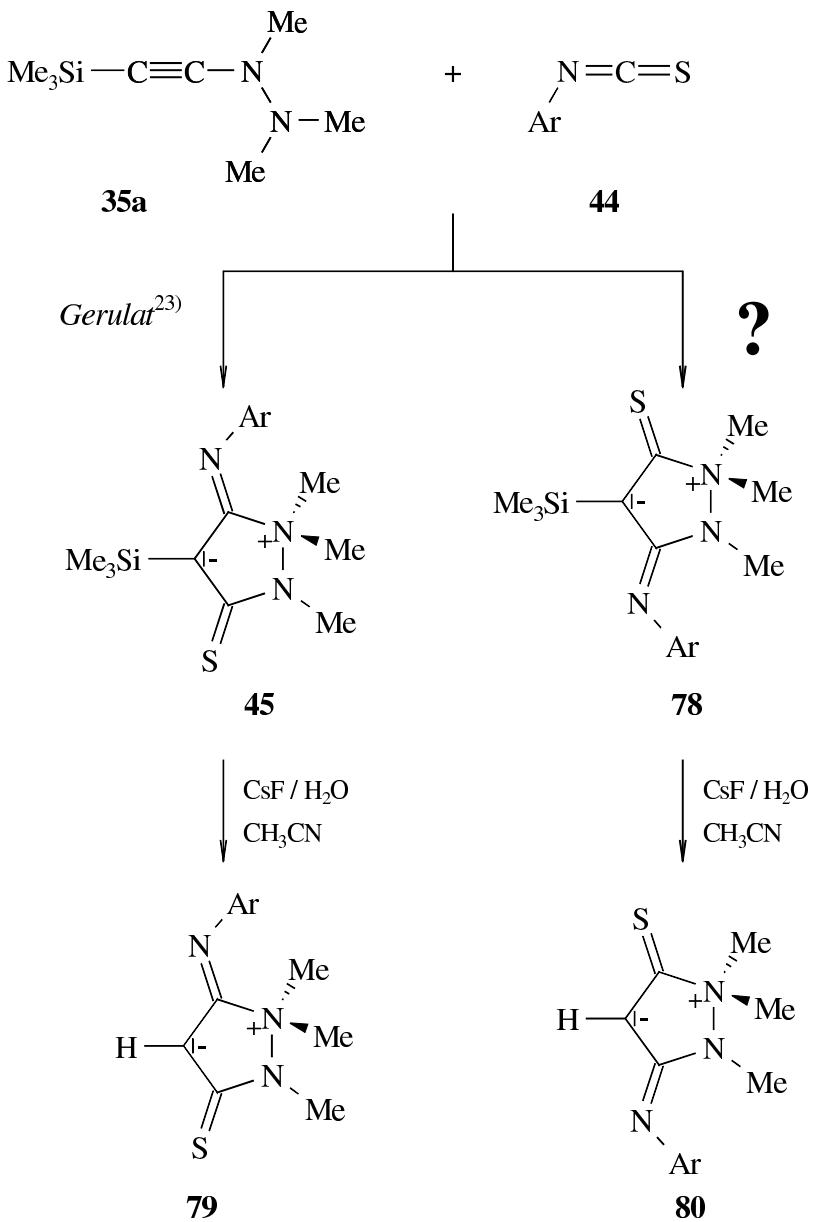
76 : A = O, R^2 = Et

77 : A = NBz, R^2 = Me

3.4 Umsetzungen des N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazins 35a mit Arylisothiocyanaten

Gerulat stellt 1997 durch Umsetzungen des Inhydrazins **35a** mit verschiedenen Arylisothiocyanaten **44** die 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide **45** her.

Schema 45



Während bei der Bildung der Betaine **45** eine [2+2]-Cycloaddition zwischen der C/C-Dreifachbindung und der C/S-Doppelbindung den für die Regiochemie entscheidenden Reaktionsschritt darstellt[23], würde über eine [2+2]-Cycloaddition der kumulenischen C/N-Doppelbindung mit der Acetyleneinheit des Inhydrazins das zwitterionische Derivat **78** entstehen. Die Arbeiten der Arbeitsgruppe um *Dondoni*, die eine [2+2]-Cycloaddition eines Inamins mit der C/N-Doppelbindung von Vinylisothiocyanat beobachten (s. Kap.1.1.1.2)[16], und die Unklarheiten bei der Desilylierung des p-Tolylderivates **45** (angeblich zwei Derivate) lassen Zweifel an der Regioselektivität der von *Gerulat* beschriebenen Reaktion aufkommen. Die Untersuchungen der Umsetzungen zwischen den Arylisothiocyanaten und dem Inhydrazin **35a** ist in zwei Teilbereiche untergliedert:

I Die Bildung der regiosiomeren Betaine **78** nachzuweisen und weitere Aryl-isothiocyanate mit Inhydrazin **35a** umzusetzen.

II Desilylierung der Betaine **45** bzw. **78.**

3.4.1 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit in para-Position substituierten Arylisothiocyanaten

Die Reaktionen der para-substituierten Arylisothiocyanate **44a-d** mit dem β-metallierten Inhydrazin **35a** in abs. Diethylether bei Raumtemperatur liefern als einziges Produkt die feuchtigkeitsempfindlichen 5-Iminoaryl-3-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-pyrazolidinium-4-ide **45a-d** in guten Ausbeuten[113].

Schema 46

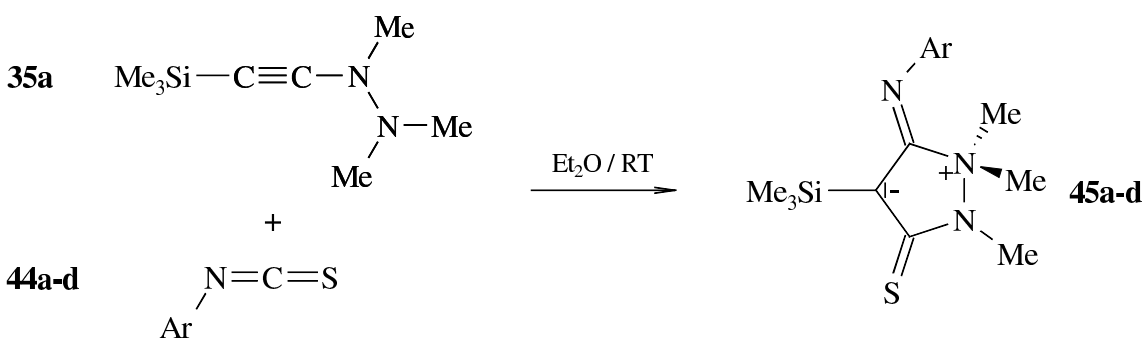


Tabelle 9) Ausbeuten an 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-iden **45a-d.**

45	**a**	**b**	**c**	**d**
Ar	p-Cl-C_6H_4	p-NO_2-C_6H_4	p-Tolyl	p-OMe-C_6H_4
Ausbeute [%]	56	53	47	42

Die Betaine **45a** und **b** fallen nach Zugabe von abs. n-Pentan direkt als voluminöse gelbe Niederschläge aus der Reaktionslösung aus. Beim Iminotolyl- **45c** bzw. dem Imino-methoxyphenyl-Derivat **45d** hingegen erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels zähflüssige orangefarbene Öle, die durch Ausfrieren in einem Chloroform / n-Pentan-Gemisch (Mischungsverhältnis 1:1) nach 2-3 Tagen ausfallen. Auch die spektroskopischen Untersuchungen der zurückbleibenden Mutterlaugen geben keine Hinweise auf die Entstehung eines regioisomeren Betains. Die „erwartete“ Bildung der regioisomeren 3-Iminoaryl-5-thioxo-pyrazolidinium-4-id-Betaine**78** muß ausgeschlossen werden.

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Das neue 5-[(p-Methoxyphenyl)-imino]-3-thioxo-pyrazolidinium-4-id **45d** zeigt in seinen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren die erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungsmuster.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum des fünfgliedrigen zwitterionischen Betains **45d** sind neben dem AA'BB'-System der vier Aromatenprotonen bei 7.07 und 6.79 ppm ($^3J_{H,H}$ = 9.0 Hz) vier Singuletts zu erkennen. Dem Signal bei 0.20 ppm sind die neun Protonen der Trimethylsilylgruppe zuzuordnen. Die sechs Protonen des Dimethylammoniuminkrements erscheinen bei 2.57 ppm, die drei Protonen des N(2)-Methylsubstituenten bei 3.34 ppm. Das bei tiefstem Feld auftretende Singulett bei 3.72 ppm ist der p-Methoxygruppe des Arylsubstituenten zuzuordnen.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt das Betain **45d** drei charakteristische Singuletts für seine Ringkohlenstoffatome bei 67.63 [C(4)], 167.88 [C(5)] und 196.69 [C(3)] ppm. Die Trimethylsilylgruppe erscheint bei 0.47 ppm als Quartett mit einer $^1J_{C,H}$-Kopplungskonstante von 119.7 Hz. Während im ^{1}H-NMR-Spektrum die Zuordnung der Methylprotonen der Ringstickstoffatome N(1) und N(2) aufgrund der Integrationsverhältnisse eindeutig ist, erweist sich die

Zuordnung der Methyl-C-Atome zu den N(1) bzw. N(2)-Ringatomen als schwierig. Durch das in Kap. 3.4.4.2 beschriebene Einstrahlungsexperiment kann die Zuordnung der Methyl-C-Atome jedoch eindeutig abgesichert werden.

Das im Protonen-Spektrum bei höherem Feld in Resonanz tretende Signal der Dimethylammoniumgruppe ($\delta(^1H)$ = 2.57 ppm) entspricht im ^{13}C-NMR-Spektrum dem bei tieferem Feld erscheinenden Quartett ($\delta(^{13}C)$ = 44.24 ppm/$^1J_{C,H}$ = 138.7 Hz). Umgekehrt ist dem Tieffeld-^1H-NMR-Singulett (δ= 3.34 ppm) das Quartett des N(2)-Methylsubstituenten ($\delta(^{13}C)$ = 29.74 ppm/$^1J_{C,H}$ = 140.0 Hz) zuzuordnen. Dem Signal bei 55.29 ppm (q, $^1J_{C,H}$ = 144.0 Hz) ist die Methylgruppe des Methoxyphenylsubstituenten zuzuordnen.

Die Aussagekraft der IR-Spektren ist für die Strukturaufklärung der Betaine **45** aufgrund des Fehlens einer charakteristischen Schwingungsbande sehr gering. Den sehr starken Absorptionen zwischen 1580 und 1660 cm^{-1} können die C(5)-N- und die aromatischen C/C-Doppelbindungen zugeordnet werden. Eine exakte Zuordnung der Thioxocarbonylschwingung ist nicht möglich, da im erwarteten Bereich zwischen 1000-1200 cm^{-1} mehrere Banden mittlerer Intensität zu erkennen sind.

Die NMR- und IR- spektroskopischen Untersuchungen der bekannten zwitterionischen 4-Trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-ide **45a-c** stimmen mit den von *Gerulat*[23] ermittelten Daten überein.

3.4.2 Versuche zur Darstellung des 3-[(p-Chlorphenyl)-imino]-5-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids (78a)

Unterschiedliche Reaktionstemperaturen und die Polarität der eingesetzten Lösungsmittel nehmen häufig großen Einfluß auf das Produktbild chemischer Reaktionen (siehe Schema 17 und 18)[1,10-12].

Daher habe ich versucht das Produktbild der Umsetzungen zwischen dem Hydrazinoacetylen **35a** und dem p-Chlorphenylisothiocyanat (**44a**) durch Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur (s. Tabelle 10) zu verändern.

Es wird immer nur das 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-id **45a** gebildet. Weder die Polarität des Lösungsmittels, noch die Variation von Reaktionstemperatur und / oder der

Reaktionszeit bewirken bei der Reaktion des β-metallierten Hydrazinoacetylens **35a** mit dem p-Chlorphenylisothiocyanat (**44a**) eine Änderung des Produktbilds. Sie nehmen lediglich Einfluß auf die Ausbeuten des hergestellten Betains.

Tabelle 10) Variation der Reaktionsbedingungen.

Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen		Ausbeute
	Temperatur [°C]	Zeit [h]	[%]
abs. Diethylether	-40	12	35
Acetonitril	RT(~ 26)	12	43
feuchtes Acetonitril	70	4	23
abs. Diethylether	45	4	39

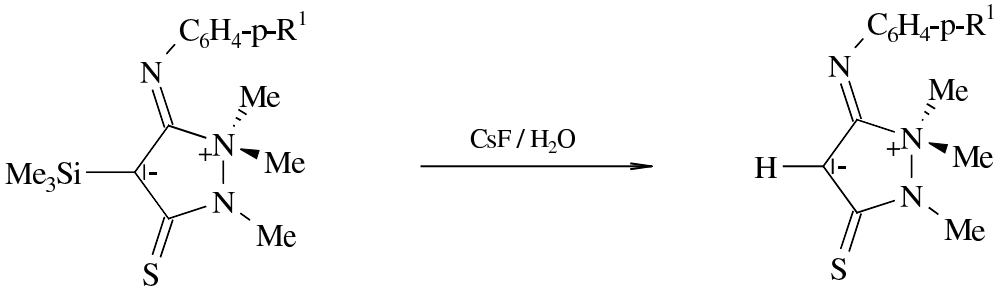
3.4.3 Desilylierung der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide

Gerulat beschreibt einzig die Desilylierung des p-Tolyl-Betains **45c**, wobei sich uns aufgrund seiner Versuche die Frage nach der Bildung eines „zweiten Isomeren“ stellte[23)].

Diese Unklarheiten versuche ich mit den durchgeführten Desilylierungen aller Derivate **45a-d** auszuräumen. Desweiteren soll der Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen das als NMR-Sonde dienende Wasserstoffatom neue charakteristische spektroskopische Daten liefern.

Durch die Reaktion der Betaine **45a-d** mit der 1.5 äquimolaren Menge Caesiumfluorid in „feuchtem“ Acetonitril (0.1 % Wasseranteil) erhält man die desilylierten Pyrazolidinium-4-ide **79a-d**. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel) isoliert man die protonierten Betaine als gelbe bis orangefarbene kristalline Feststoffe in Ausbeute von 63 bis 83 %. Die Charakterisierung ist durch NMR- bzw. IR-spektroskopische Untersuchungen sowie CHN-Analysen eindeutig abgesichert[110)].

Schema 47



45a-d **79a-d**

45/79	**a**	**b**	**c**	**d**
R^1	Cl	NO_2	Me	OMe
Ausbeute[%]	78	67	79	83

Die von *Gerulat*[23)] beschriebene Aufarbeitung des p-Tolyl-Derivates **79b** kann das in der Reaktionslösung verbleibende Caesium nicht vollständig abtrennen. Er erhält zwar eindeutige NMR-Spektren, jedoch wirkt sich das Caesium negativ auf seine CHN-analytische Untersuchung aus (Abweichung des Kohlenstoffwertes über 5 %).

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Die NMR-Spektren der Pyrazolidinium-4-ide **79a-d** zeigen die erwarteten chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist das Fehlen der Singuletts zwischen 0.01-0.22 ppm der Trimethylsilylgruppen und das Auftreten eines Singuletts für die C(4)-Protonen im Bereich von 5.33-5.48 ppm ein eindeutiges Zeichen der erfolgreichen Desilylierungen. Die Signale der vier Aromatenprotonen der jeweiligen AA'BB'-Systeme werden durch den Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen das Proton fast nicht beeinflußt und erscheinen im von den Betainen **45a-d** bekannten Bereich mit nahezu unveränderten Kopplungskonstanten. Die neun Methylprotonen der Ringsubstituenten an N(1) und N(2) sind den zwei Singuletts bei 3.33-3.45 ppm [6H, N(1)] bzw. 3.50-3.61 [3H, N(2)] zuzuordnen. Die Methylprotonensignale der Betaine **79a-d** erfahren im Vergleich zu den silylierten Verbindungen **45** durch die Einführung des Protons eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld.

Vor allem die Dubletts der jeweiligen C(4)-Ringkohlenstoffatome im Bereich von 84.92-86.30 ppm der ^{13}C-NMR-Spektren sind ein eindeutiges Zeichen für den erfolgreichen Austausch der Trimethylsilylgruppe gegen ein Proton. Die $^{1}J_{C,H}$-Kopplungskonstanten der sp^2-Hybrid-charakter aufweisenden C(4)-Atome sind von einer Größe von 184.7 bis 185.4 Hz. Die Ringkohlenstoffatome treten jeweils als Singuletts im Bereich von 187.73-190.76 ppm [C(3)] und 162.25-164.40 ppm [C(5)] in Resonanz. Sie liegen damit bei höherem Feld als die analogen C-Atome der silylierten Produkte **45**. Die Methylkohlenstoffe an N(1)-sind für das Auftreten der Quartetts zwischen 50.70 und 51.19 ppm mit Kopplungskonstanten von 145.6 bis 146.0 Hz verantwortlich.

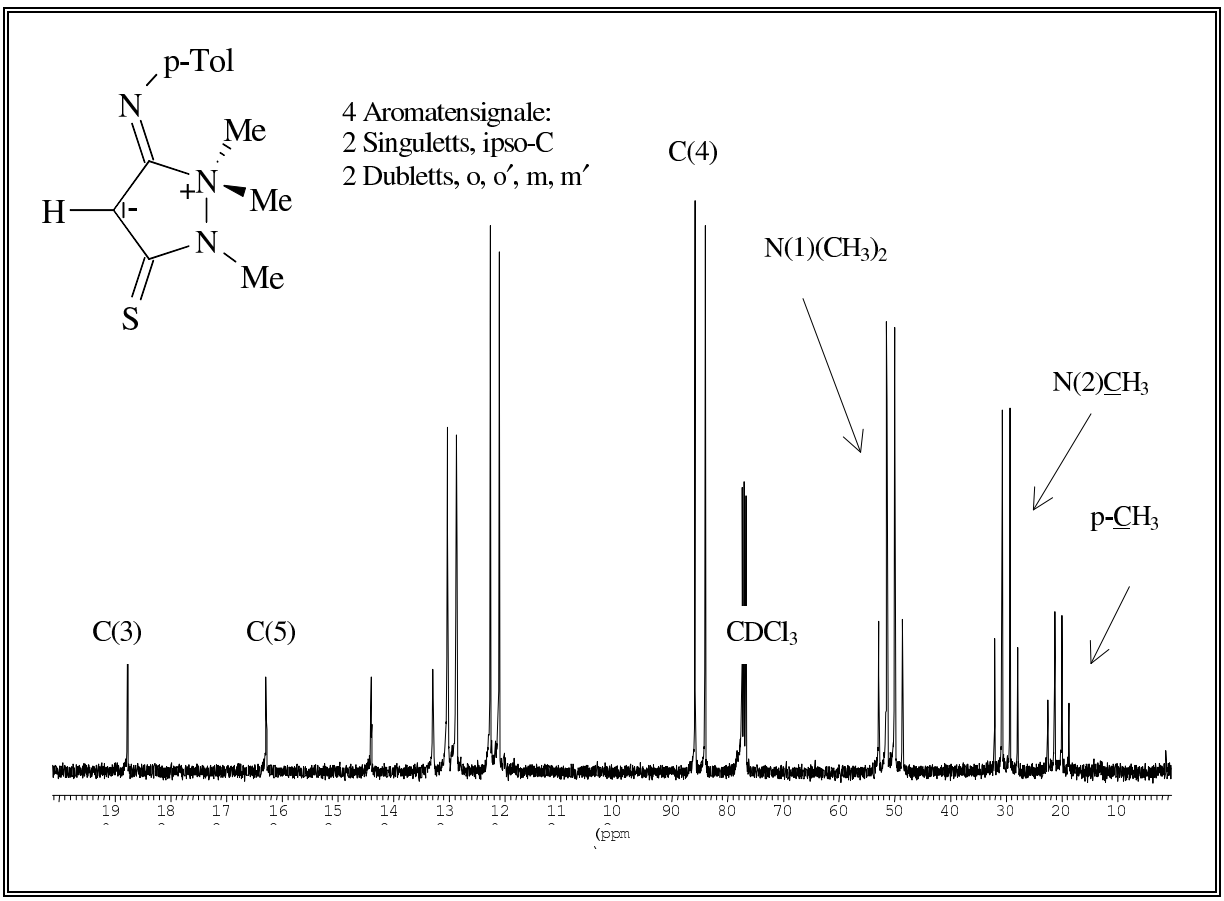
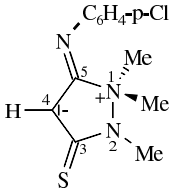
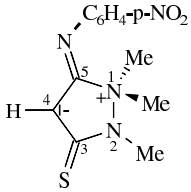
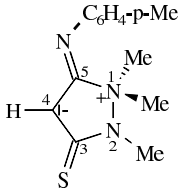
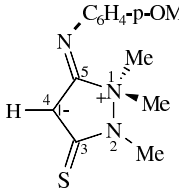


Abbildung 6) ^{13}C-NMR-Spektrum der Verbindung **79d.**

Die aus den IR-Spektren gewonnenen Informationen sind, wie in Kap. 3.4.1 bereits diskutiert, von geringer Aussagekraft. Einzig die intensitätsstarken Resonanzen im Bereich von 1631-

1658 cm^{-1} können den C/N-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Charakteristisch für die C/S-Doppelbindung sind die starken Absorptionen bei 1130 cm^{-1} (**79a,c,d**). Die C/S-Valenzschwingung des p-Nitro-Derivates **79b** erscheint mit kleineren Wellenzahlen (1102 cm^{-1}).

Tabelle 11) Ausgewählte NMR-Daten der Betaine **79a-d** ($CDCl_3$).

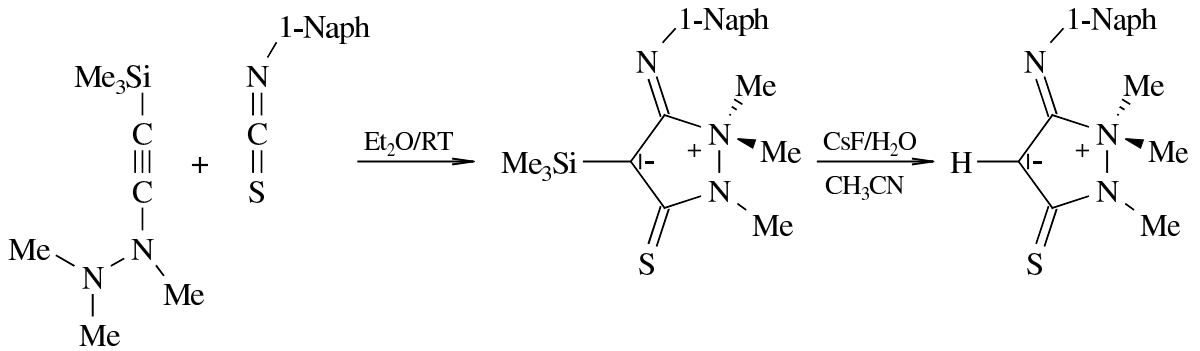
Betain **79**	 **a**	 **b**	 **c**	 **d**
$\delta^{a)}$ **/ C(3)**	188.82, s	190.76, s	187.73, s	187.89, s
$\delta^{a)}$ **/ C(5)**	163.45, s	164.40, s	162.88, s	162.25, s
$\delta^{a)}$ **/ C(4)**	84.97, d, $^1J_{C,H}$ = 184.7 Hz	86.30, d, $^1J_{C,H}$ = 185.4 Hz	84.92, d $^1J_{C,H}$ = 184.6 Hz	84.89, d $^1J_{C,H}$ = 184.6 Hz
$\delta^{a)}$ / **N^+(1)(CH_3)$_2$**	50.92, q, $^1J_{C,H}$ = 145.8 Hz	51.19, q, $^1J_{C,H}$ = 146.0 Hz	50.72, q, $^1J_{C,H}$ = 145.6 Hz,	50.70, q, $^1J_{C,H}$ = 146.4 Hz,
$\delta^{a)}$ / **N(2)(CH_3)**	30.00, q, $^1J_{C,H}$ = 140.5 Hz	29.88, q, $^1J_{C,H}$ = 141.1 Hz	30.02, q, $^1J_{C,H}$ = 140.6 Hz,	30.05, q, $^1J_{C,H}$ = 140.6 Hz,
$\delta^{b)}$ / **N^+(1)(CH_3)$_2$**	3.37, s	3.45, s	3.34, s	3.33, s
$\delta^{b)}$ / **N(2)(CH_3)**	3.53, s	3.61, s	3.50, s	3.49, s

a) ^{13}C-NMR, δ in ppm; b) ^{1}H-NMR, δ in ppm

3.4.4 Umsetzung des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat 44e

Durch die Reaktion zwischen 1-Naphthylisothiocyanat (**44e**) und N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazin (**35b**) kann das 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-4-trimethylsilyl-4-pyrazolidinium-4-id (**45e**) in 69 % Ausbeute als gelber, kristalliner Feststoff isoliert werden. Auch hier liefert die Desilylierung von Verbindung **45e** mit Caesiumfluorid in „feuchtem" Acetonitril nach säulenchromatographischer Aufarbeitung einzig das Betain **79e** in 71 % Ausbeute.

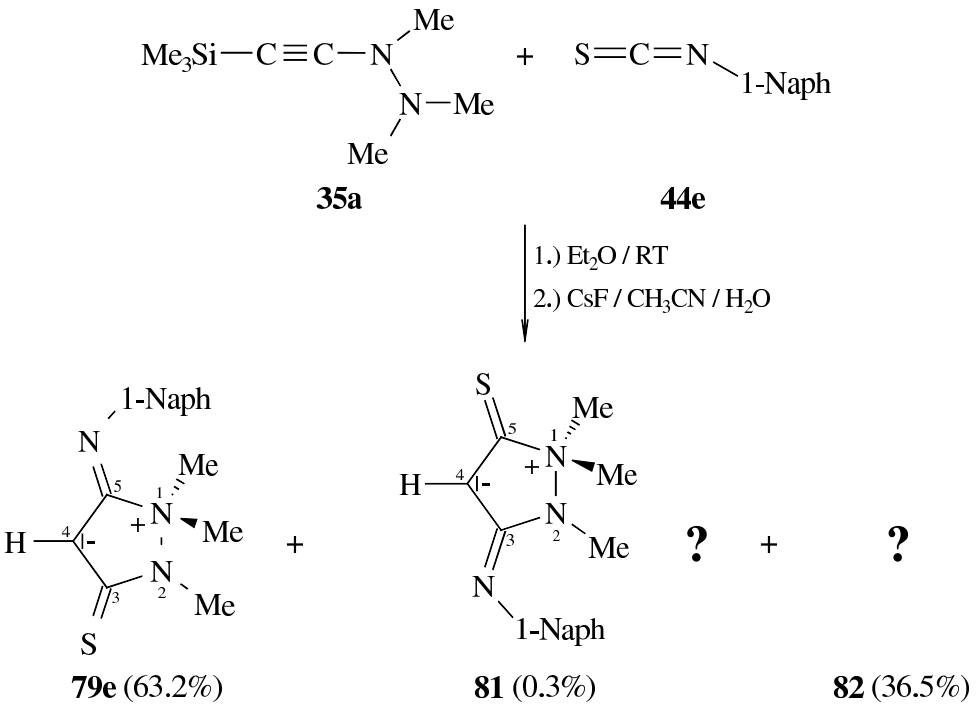
Schema 48



35a **44e** **45e** **79e**

Führt man ohne Isolierung des trimethylsilylsubstituierten Betains **45e** direkt die Desilylierung mit Caesiumfluorid durch, so können neben dem Hauptprodukt **79e** nach der in Kap. 5.9.5.3 beschriebenen Aufarbeitung zwei Nebenprodukte isoliert werden. Während einem Neben-0produkt aufgrund der NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Struktur des zu **79e** regio-isomeren 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-pyrazolidinium-4-ids **81** zugeordnet werden kann, ist die zweite Verbindung **82** nicht eindeutig zu charakterisieren. Es könnte sich sowohl um das 2-(N',N',N-Trimethylhydrazino)-benzo[*h*]-chinolin-4-(1*H*)-thion (**82a**) als auch um das 4-(N',N',N-Trimethylhydrazino)-benzo[*h*]-chinolin-2-(1*H*)-thion (**82b**) handeln.

Schema 49



79e (63.2%) **81** (0.3%) **82** (36.5%)

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Betaine **45e/79e**

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Betaine **45e** und **79e** zeigen neben den Signalen der Naphthyl-Aromatenprotonen zwischen 7.10-8.15 ppm jeweils drei charakteristische Singuletts. Die neun Protonen der Trimethylsilygruppe von Verbindung **45e** sind für das Signal bei 0.02 ppm verantwortlich. Die neun Aminoprotonen der Ringstickstoffmethylsubstituenten erscheinen im erwarteten charakteristischen Bereich bei 2.98 ppm [6H, 2 Me an N(1)] bzw. 3.50 ppm [3H, Me an N(2)]. In Verbindung **79e** treten die sechs Dimethylammonium-Protonen des N(1)-Ringstickstoffs um 0.55 ppm zu tieferem Feld verschoben bei 3.53 ppm in Resonanz. Die Tieffeld-Verschiebung der drei N(2)-Methylprotonen (3.59 ppm) beträgt gegenüber dem vergleichbaren Singulett des Betains **45e** nur 0.09 ppm. Das Singulett, welches dem Proton am sp^2-hybridisierten Ringkohlenstoffatom C(4) zuzuordnen ist, tritt bei 5.44 ppm auf.

Die Zuordnung der ^{13}C-NMR-Signale für die Betaine **45e** bzw. **79e** stimmt vollständig mit den Ergebnissen ihrer Analoga **45a-d/79a-d** überein. Die C(3)-Ringkohlenstoffe sind den Singuletts bei 196.65 (**45e**) und 189.06 ppm (**79e**) zuzuordnen. Die C(5)-Ringatome treten bei 167.59 (**45e**) bzw. 163.67 (**79e**) ppm als Singuletts in Resonanz. Der C(4)-Ringkohlenstoff erscheint für das Betain **45e** als Singulett bei 74.60 ppm und bei der desilylierten Verbindung **79e** als Dublett mit einer $^{1}J_{C,H}$-Kopplungskonstante von 186.0 Hz bei 85.40 ppm. Den Kohlenstoffen der aromatischen Naphthylreste beider Betaine **45e/79e** können jeweils 10 Signale zugeordnet werden. Man erkennt jeweils drei Singuletts und sieben Dubletts, die die typischen $^{1}J_{C,H}$-Kopplungen um 160.0 Hz aufweisen. Die drei Methyl-C-Atome des Trimethyl-silylsubstituenten am C(4)-Ringatom (**45e**) erscheinen als Quartett bei 0.41 ppm ($^{1}J_{C,H}$ = 120.1 Hz). Die drei ringständigen Methyl-Kohlenstoffe der Betaine **45e/79e** verursachen zwei Quartetts mit den für Methylaminokohlenstoffe charakteristischen Verschiebungen und Kopplungen. Den Hochfeld-Absorptionen sind die Methylgruppen am N(2)-Ringatom [30.08 (**45**) bzw. 30.11 (**79**) ppm, $^{1}J_{C,H} \approx$ 140.0 Hz], den Quartetts bei 46.90 (**45e**) bzw. 51.11 ppm (**79e**) sind die Methylkohlenstoffe der Dimethylammonium-Gruppen zuzuordnen.

In den IR-Spektren beider Betaine sind jeweils zwei intensitätsstarke Absorptionen um 1650 bzw. 1530 cm^{-1} zu erkennen, denen die C/N-Valenzschwingungen bzw. die C/C-Ringschwingungen der Naphthylreste zugeordnet werden können. Charakteristisch für die C/S-Doppelbindungen sind die intensitätsstarken Signale um 1150 (**45e**) bzw. 1135 cm^{-1}(**79e**).

3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-pyrazolidinium-4-id **81**

Die Entstehung des zu Verbindung **79e** regioisomeren Betains **81** kann anhand dreier charakteristischer Protonensignale im ^{1}H-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Erstmals treten die Protonen des N(2)-Ringsubstituenten, im Gegensatz zu den entsprechenden Signalen von Verbindung **79e**, mit 3.64 ppm (3H) bei höherem Feld in Resonanz als die sechs Methylprotonen des N(1)-Dimethylammonium-Strukturinkrementes (s, 3.69 ppm / 6H). Sie erscheinen analog den beiden Singuletts ihres Regioisomeren **79e** mit einer Differenz von 0.05 ppm. Abbildung 7 zeigt für Betain **81** bei 5.19 ppm ein Singulett, dem das 4-ständige-Proton zuzuordnen ist. Die sieben Protonen des 1-

Naphthyliminosubstituenten treten in den erwarteten Signallagen [vier Dubletts (jeweils 1H) und ein Multiplett (3H)] mit den nahezu identischen $^{3}J_{H,H}$-Kopplungen wie in Betain **79e** in Resonanz.

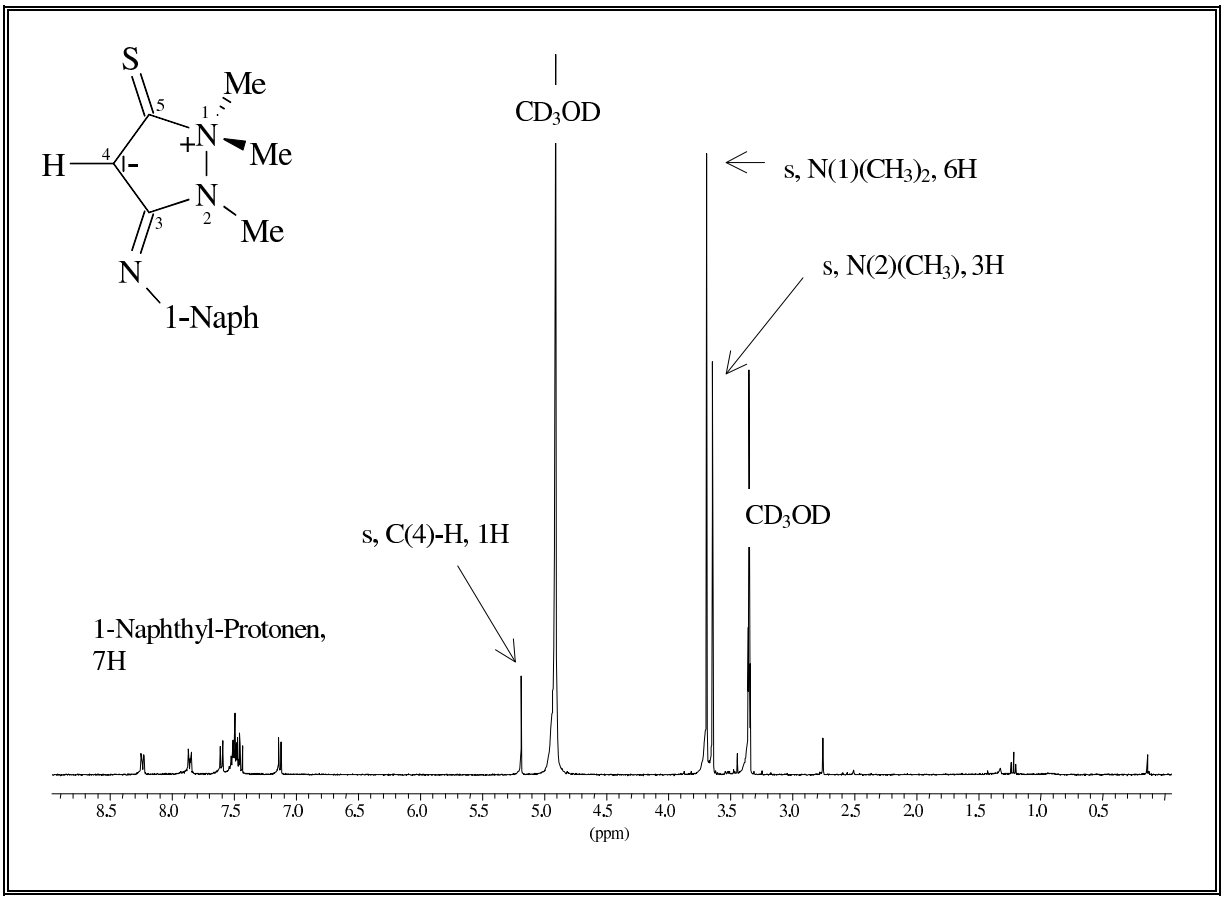
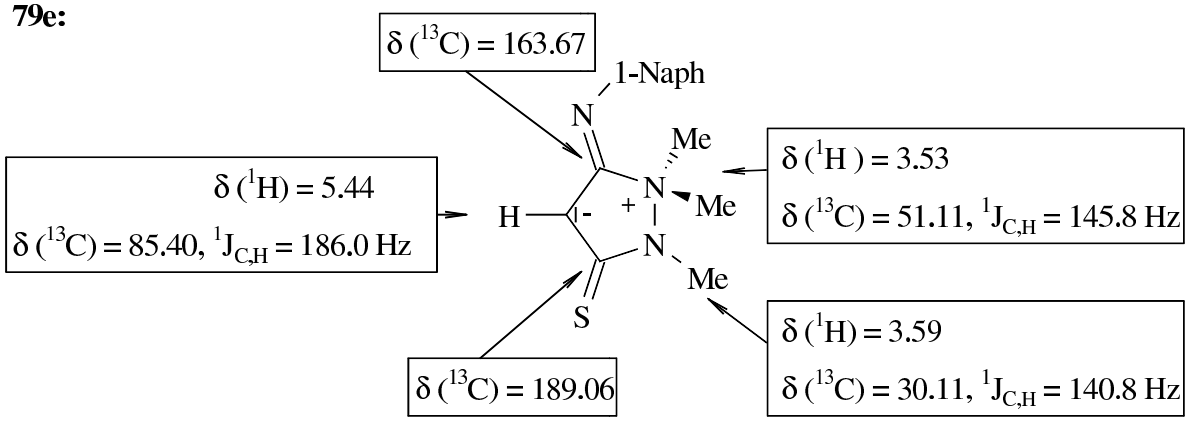


Abbildung 7) ^{1}H-NMR-Spektrum von Betain **81** (CD_3OD).

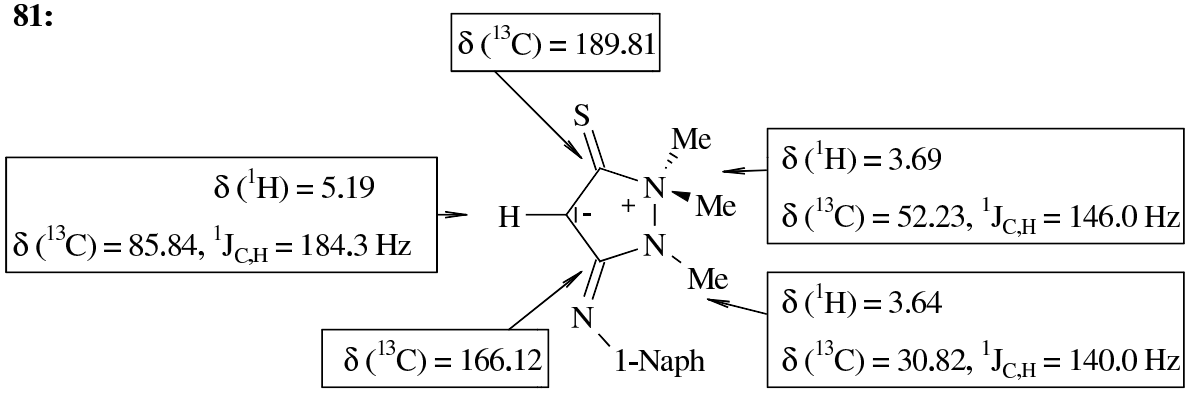
Das ^{13}C-NMR-Spektrum des 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids (**82**) zeigt nahezu identische Signallagen und Kopplungskonstanten wie sein regioisomeres Derivat **79e.** Bei höchstem Feld treten die Methylkohlenstoffe als Quartetts bei 30.82 [N(2)] und 52.23 ppm [N(1)] in Resonanz. Das C(4)-Ringatom bewirkt das Auftreten des Dublett bei 85.84 ppm mit der charakteristischen $^{1}J_{C,H}$-Kopplung von 184.3 Hz.
Neben den Signalen des 1-Naphthylsubstituenten im für Aromaten typischen Bereich von 116-145 ppm treten die beiden Ringkohlenstoffe C(3) bei 166.12 ppm und C(5) bei 189.81 ppm als Singuletts in Resonanz.

Schema 50 Vergleich ausgewählter NMR-Daten (δ in ppm) der regioisomeren Betaine **79e** ($CDCl_3$) und **81** (CD_3OD).

79e:



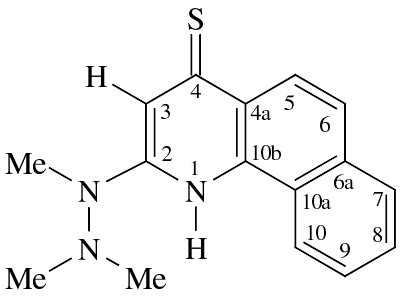
81:



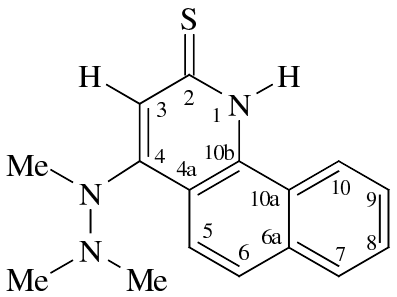
Vergleicht man die NMR-Daten der Regioisomere **79e** und **81** in Schema 50, so ist auffällig, daß die ^{13}C-Resonanzen beider Verbindungen kaum voneinander abweichen. Die sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonensignale, besonders die der neun Methylprotonen, dienen als eindeutiger Beleg für das Vorliegen des zu Betain **79e** regioisomeren 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-pyrazolidinium-4-ids **81**.

Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-(1*H*)-thion **82**

Schema 51



82a



82b

Die spektroskopischen Daten der Verbindung **82** reichen aufgrund fehlender Referenzspektren nicht aus, um sie einer der beiden vermuteten Strukturen eindeutig zuordnen zu können. Einzig die von *Moussounga* veröffentlichten Daten der bicyclischen 4-Thiochinolon-Derivate können zum Vergleich herangezogen werden[111)].

Für das Vorliegen einer Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-thion-Struktur können die in Tabelle 12 zusammengefaßten spektroskopischen Daten angeführt werden.

Tabelle 12) Spektroskopische Daten des Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-thions **82**.

IR (KBr) / [cm^{-1}]		**NMR ($CDCl_3$) / [ppm]**			
		$\delta(^1H)$		**$\delta(^{13}C)$**	
3453	N-H	2.66	s, $N^+(C\underline{H}_3)_2$, 6H	27.3	q, $N(\underline{C}H_3)$,
1516	C=C	3.41	s, $N(C\underline{H}_3)$, 3H		$^1J_{C,H}$ = 139.7 Hz
1147	C=S	7.46-7.48	m, 7H	42.4	q, $N^+(\underline{C}H_3)_2$,
		9.23	s, br, N<u>H</u>, 1H		$^1J_{C,H}$ = 136.0 Hz
				181.0	s, <u>C</u>=S

Das breite Singulett bei 9.23 ppm ist dem Proton am N(1)-Ringatom zuzuordnen. Die Hydrazinomethylprotonen treten mit 2.66 ppm (6H) und 3.41 ppm (3H) als Singuletts in

Resonanz. Diese Absorptionen erscheinen im Bereich der vergleichbaren Methylhydrazino-Signale der von *Gerulat* beschriebenen 2-Trimethylhydrazino-4-chinolone[23].
Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist bei 181.01 ppm ist ein Singulett zu erkennen, welches einem C/S -Ringkohlenstoffatom zugeordnet werden kann. Im aromatischen Resonanzbereich sind neun Signale zu erkennen. Die vier Brückenkopf-C-Atome [C(4a,6a,10a,10b)], sowie das hydrazintragende Ringkohlenstoffatom [C(2) oder C(4)] können den fünf Singuletts zugeordnet werden. Desweiteren sind drei Doppel-Dubletts der protonentragenden Ringkohlenstoffe C(5-10) und ein Dublett des C(3)-Ringatoms zu erkennen. Sowohl die drei Doppel-Dubletts als auch das Dublett bei 125.3 3ppm weisen die für aromatische C-H-Bindungen charakteristische $^1J_{C,H}$-Kopplungen um 160 Hz auf. Für die Methylkohlenstoffe findet man zwei Quartetts: δ = 42.40 ($^1J_{C,H}$ = 163.0 Hz, NMe_2) und δ = 27.28 ($^1J_{C,H}$ = 163.0 Hz, NMe).

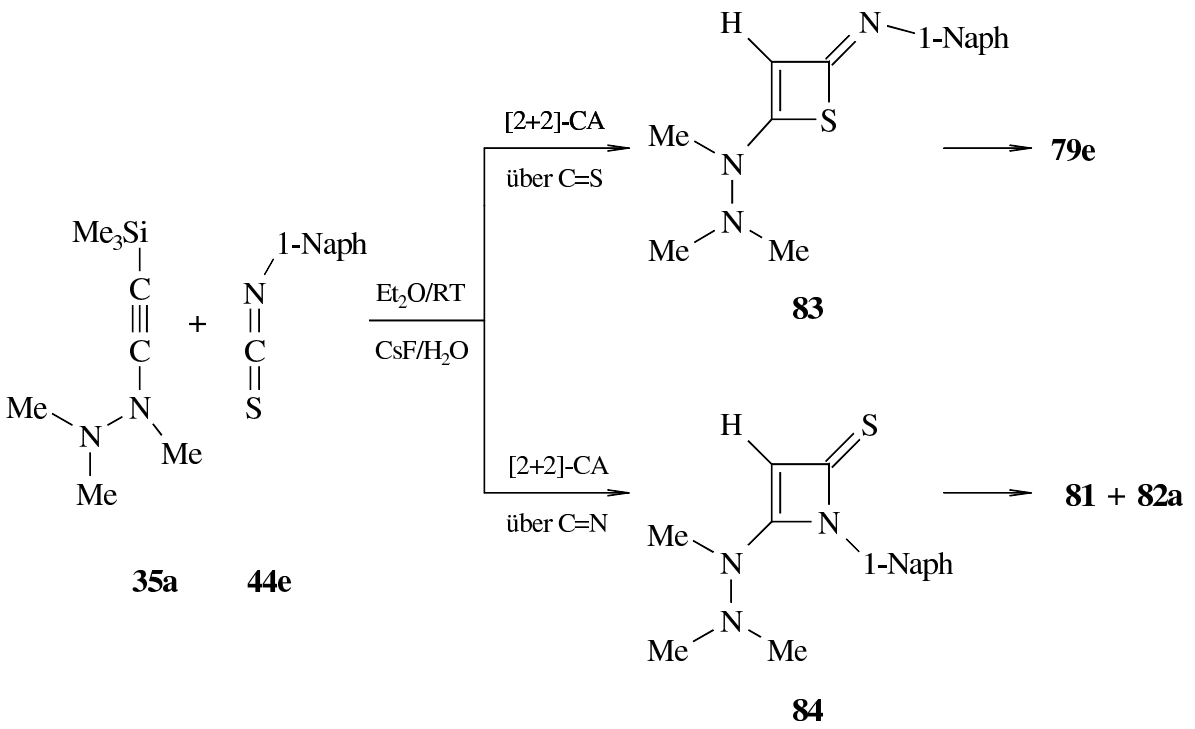
Besonders die breite Absorption mittlerer Intensität bei 3453 cm^{-1} stellt eine gute IR-Sonde für die erwartete Struktur da. Sie ist der N(1)-H-Valenzschwingung zuzuordnen. Des weiteren sind im IR-Spektrum intensitätsstarke Absorptionen bei 1516 cm^{-1} (aromatische C/C-Ringschwingungen) und 1147 cm^{-1} (C/S-Valenzschwingung) zu beobachten.

3.4.4.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.4.4

Die mechanistische Betrachtung der Umsetzung des 1-Naphthylisothiocyanats (**44e**) mit dem Hydrazinacetylen **35a** und der anschließenden Desilylierung mit Caesiumfluorid muß in drei Teile untergliedert werden.

Erstmals muß neben der [2+2]-Cycloaddition mit der C/S-Doppelbindung zum Thiet **83** eine konkurrierende [2+2]-Cycloaddition der C/N-Doppelbindung mit der C/C-Dreifachbindung zum Azetin-2-thion **84** diskutiert werden.

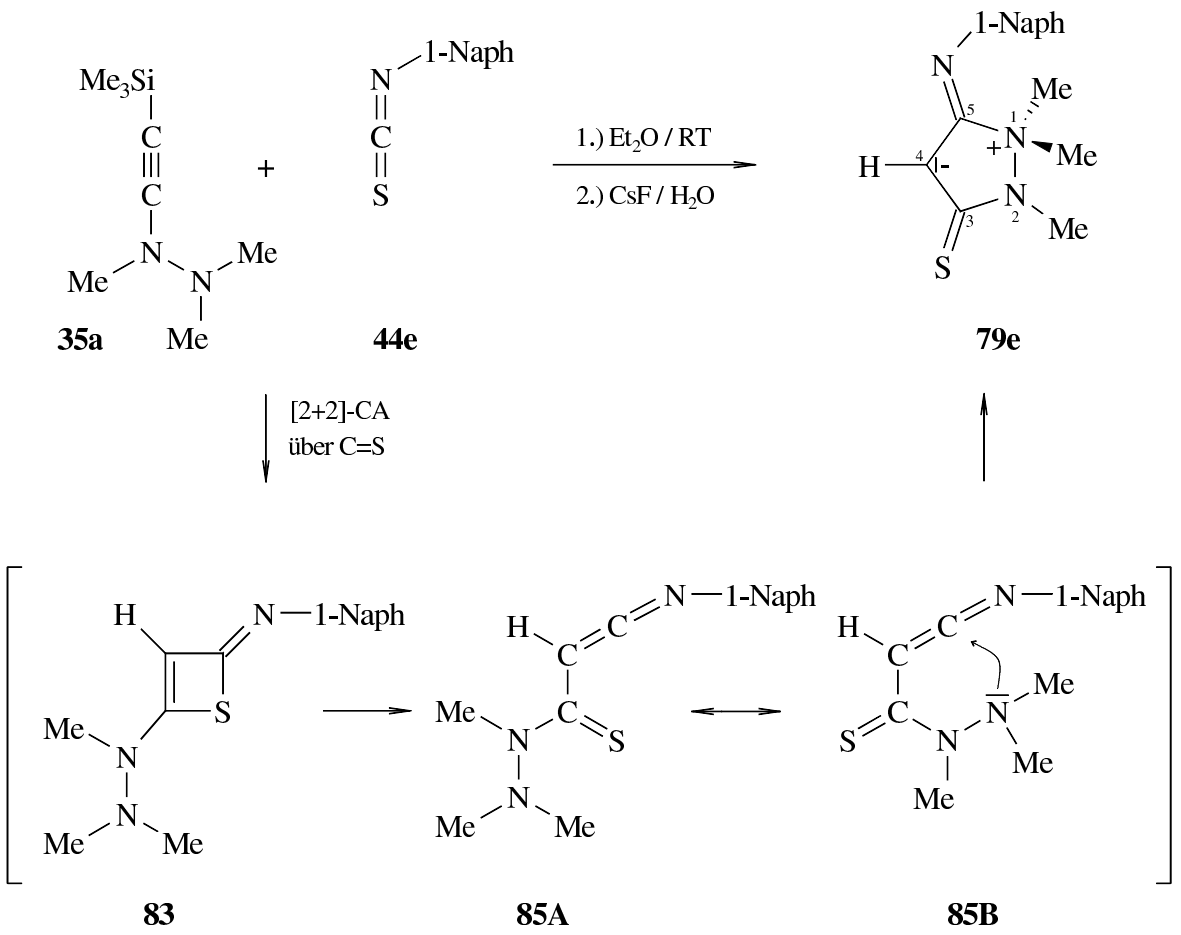
Schema 52



Als Nebenprodukt zum Thiet **83**, welches zum Betain **79e** weiter reagiert, muß das Azetin-2-thion **84** gebildet werden. Es muß als Zwischenstufe zur Bildung des Betains **81** angesehen werden. Ebenso könnte es einen Zugang zum 2-Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-4-(1*H*)-thion **82a** plausibel erklären.

Wie Schema 53 zeigt, kann die Bildung des Betains **79e** ausgehend vom Thiet **83** über den bereits diskutierten Mechanismus[23,110)] erklärt werden. Das durch Ringöffnung des Thiets **83** enstehende Ketenimin-Derivat **85A** kann aufgrund der freien Drehbarkeit um die C/C-Einfachbindungsachse zum Rotamer **85B** umlagern. Durch einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares der Dimethylaminogruppe kommt es zur Bildung des Betains **79e**.

Schema 53

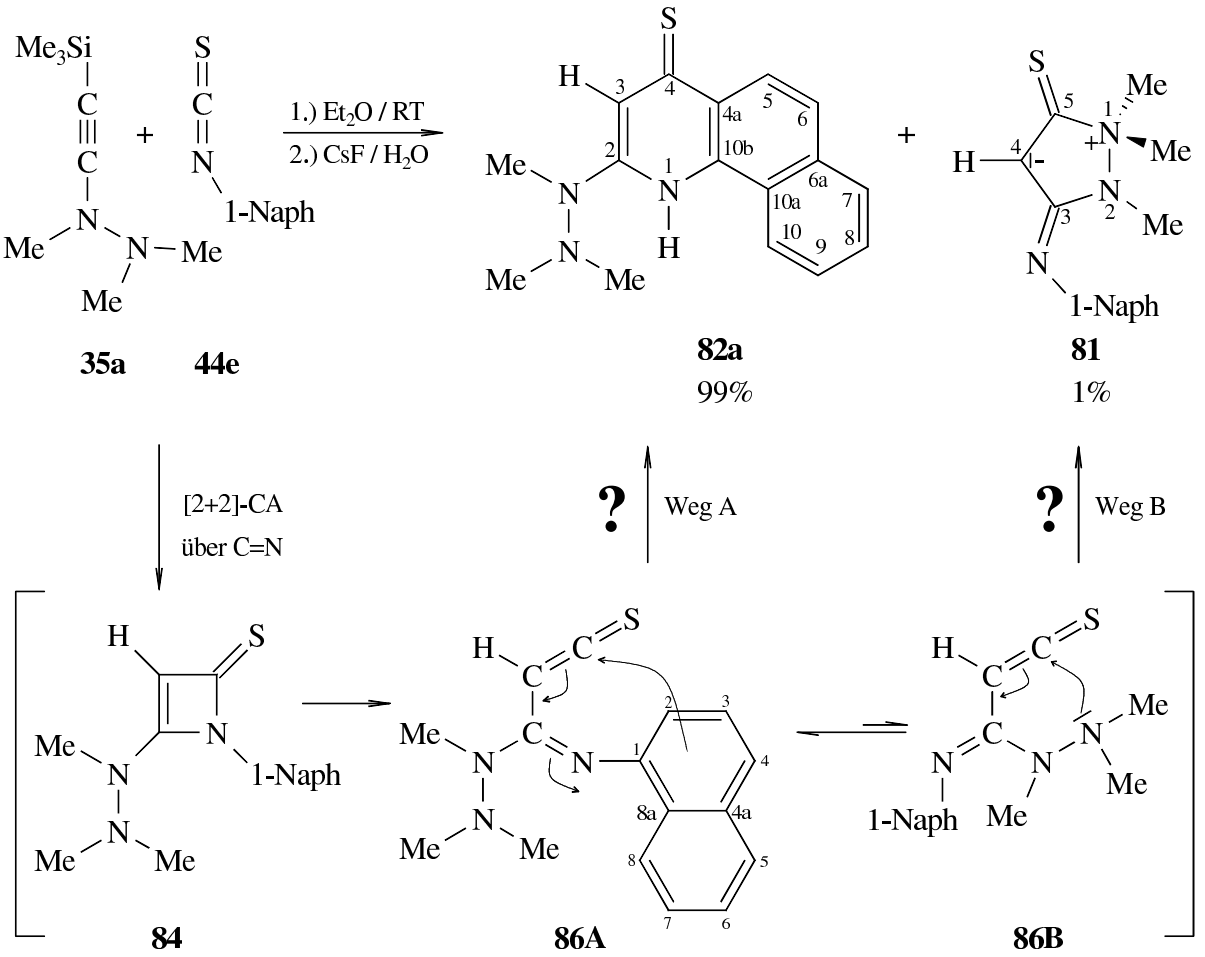


Die Entstehung der Verbindung **81** und die nicht völlig auszuschließende Bildung des Benzo[*h*]chinolin-thions **82a** können über einen ähnlichen Mechanismus beschrieben werden (s. Schema 54). Die [2+2]-Cycloaddition zwischen der C/C-Dreifachbindung des Hydrazino-acetylens **35a** mit der C/N-Doppelbindung des Isothiocyanats **44e** zum Azetin-2-thion **84** bildet den für die Regiochemie des entstehenden Produktbildes entscheidenden Schritt. Gefolgt von einer spontanen Ringöffnung des Vierrings (antiaromatischen Charakter) kommt es zur Bildung der Thioketenderivate **86A** und **86B**. Es bestehen nun zwei Möglichkeiten zur intramolekularen Stabilisierung der Thioketen-Rotamere:

Ausgehend von Rotamer **86A** kann eine Cyclisierung über die 2-Position des Naphthylsystems mit anschließender Protonenwanderung formuliert werden. Man könnte somit die mögliche Entstehung des 2-Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-4(1*H*)-thions (**82a**) erklären (Weg A).

Ausgehend von Thioketenderivat **86B** erfolgt analog zur Bildung der 5-Imino-aryl-3-thioxo-betaine **79a-e** ein nukleophiler Angriff des freien Stickstoffelektronenpaars der Dimethyl-aminogruppe an die Thioketeneinheit unter Bildung des 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidium-4-ids (**81**) (Weg B).

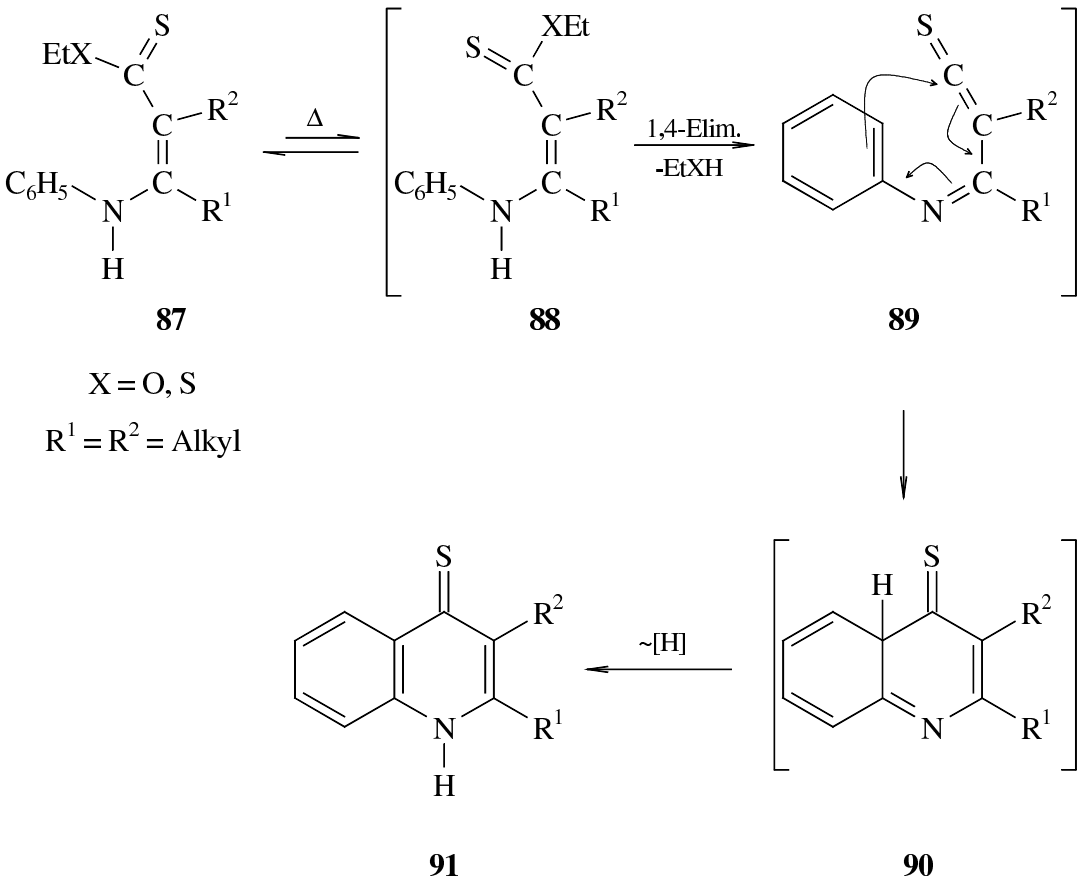
Schema 54



1995 publizieren *Moussounga et al.* eine Cyclisierung zu 4-Thiochinolonen **91**[111], ähnlich der in Schema 55/ Weg A für das Benzo[*h*]chinolin-4(1*H*)-thion beschriebenen. Sie fomulieren als Intermediate ihrer Synthesen die Thioketen-Derivate **89**, welche sie unter thermolytischen Bedingungen aus N-Phenyl-N-enaminthioestern **87** unter 1,4-Eliminierungen von Thiolen bzw. Alkoholen erzeugen. Ausgehend von den Iminoketen-

Verbindungen **89** diskutieren sie eine Cyclisierung über die ortho-Position des Phenylkerns mit anschließender Protonenwanderung zu den 4-Thiochinolonen **91**.

Schema 55

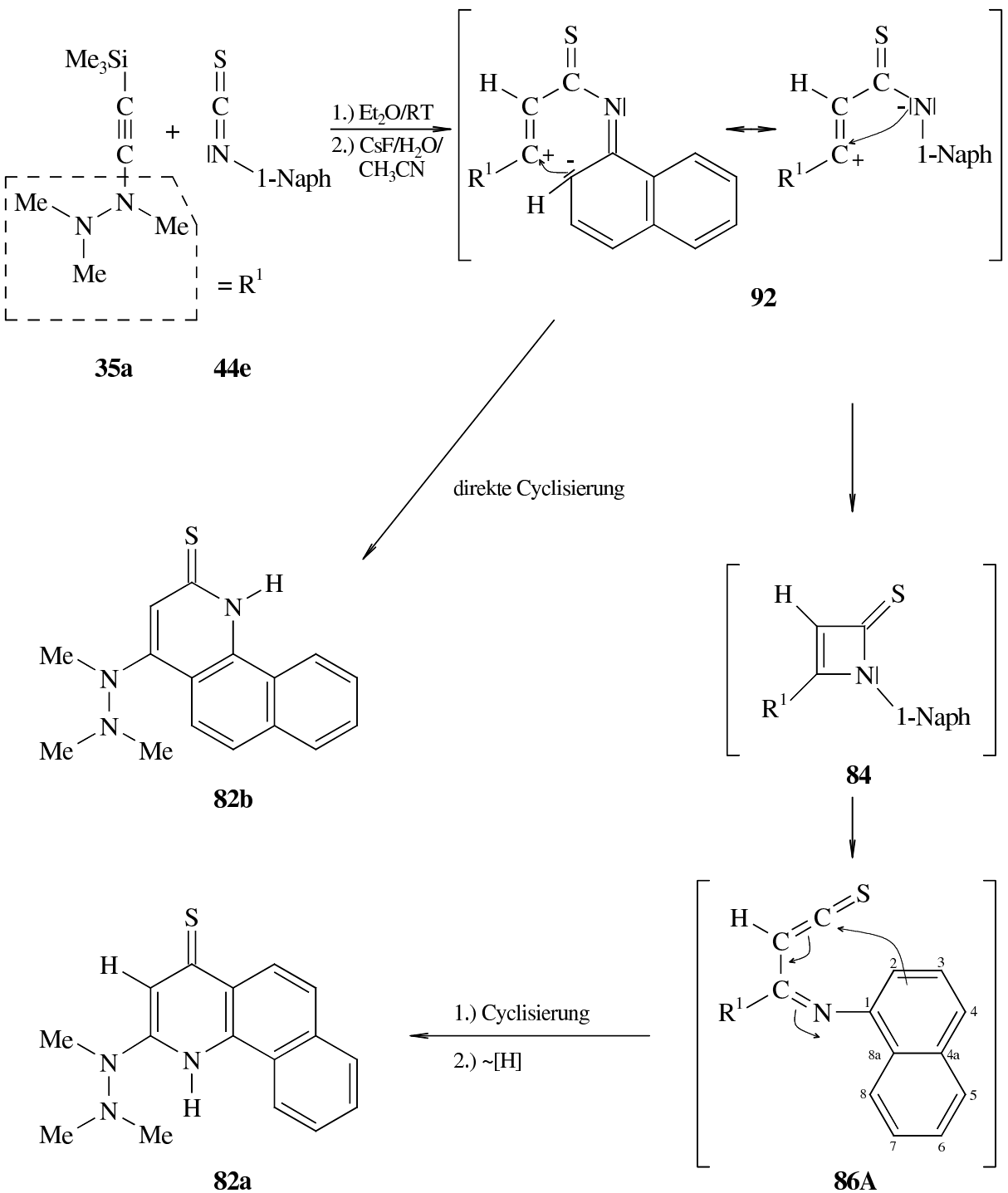


Analog den Reaktionen von Inaminen mit Arylisocyanaten (auch 1-Naphthyl), wie in Schema 4 bzw. 5 der Einleitung aufgezeigt, kann die erwartete Bildung eines der beiden Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-(1*H*)-thione **82a** bzw. **82b** plausibel erklärt werden[1,10-12]:

Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Bildung eines Zwitterions vom Typ **92.** Ausgehend von Verbindung **92** würde man durch direkte Cyclisierung das 4-Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-2(1*H*)-thion **82b** erhalten. Die Entstehung des Derivats **82a** kann ebenfalls über das primär gebildete Zwitterion **92** plausibel erklärt werden. Es macht einen 1,4-Ringschluß zum Azetin-2-thion **84**, welches aufgrund seines antiaromatischen Charakters eine spontane, elektrocyclische Ringöffnung zum Thioketen **86A** vollzieht. Eine Cyclisierung über die 2-

Position des Naphthylsubstituenten mit anschließender Protonenwanderung würde zum 2-Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-4(1*H*)-thion **82a** führen.

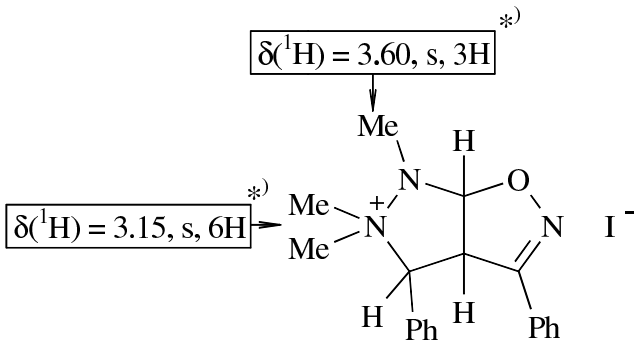
Schema 56



3.4.4.2 Selektive C,H-Entkopplung am Betain 79e

Wie bereits in den Kap. 3.4.1 erörtert, stützt sich die bisherige Zuordnung der Methylkohlenstoffatome der N(1)- und N(2)-Ringsubstituenten lediglich auf z.T. minimale Intensitätsunterschiede der ^{13}C-NMR-Signale.
Auch die Referenzspektren von Verbindungen, die ein ähnliches Trimethylhydrazinium-Strukturinkrement besitzen, können meine Zuordnung nicht absichern. Entweder ist keine Zuordnung der NMR-Signale erfolgt[112)] oder es sind nur ^{1}H-NMR-Daten, wie bei dem bicyclischen Iodsalz **93**[113)] (s. Schema 57), publiziert.

Schema 57



93

*) D6-DMSO

Um meine Zuordnung der Methylsubstituenten an den Ringstickstoffen N(1) und N(2) abzusichern, habe ich für das Betain **79e** eine selektive C,H-Entkopplung durchgeführt[114-116)]. Es soll gezeigt werden, daß die im ^{1}H-NMR bei höherem Feld auftretenden 6H-Singuletts der Methylprotonen der Dimethylammoniumgruppe den bei tieferem Feld auftretenden Quartetts in den ^{13}C-NMR-Spektren entsprechen.

Strahlt man mit der Resonanzfrequenz der sechs Dimethylammoniumprotonen (höheres Feld im ^{1}H-NMR-Spektrum) selektiv in die ^{13}C-NMR-Probe ein, so werden zwei Veränderungen deutlich. Es findet eine vollständige Entkopplung des bei tieferem Feld (51.0 ppm) in Resonanz tretenden N(1)-Methyl-C-Quartetts zum Singulett statt. Die Intensität des Singuletts wird durch den NOE-Effekt[115)] erheblich erhöht. Wie in Abbildung 8/Teil A ersichtlich ist,

bleibt beim Hochfeld-N-Methylkohlenstoffsignal (30.0 ppm) die Quartett-Struktur eindeutig erhalten, die Kopplungskonstanten (4.8 Hz) werden jedoch deutlich verkleinert.

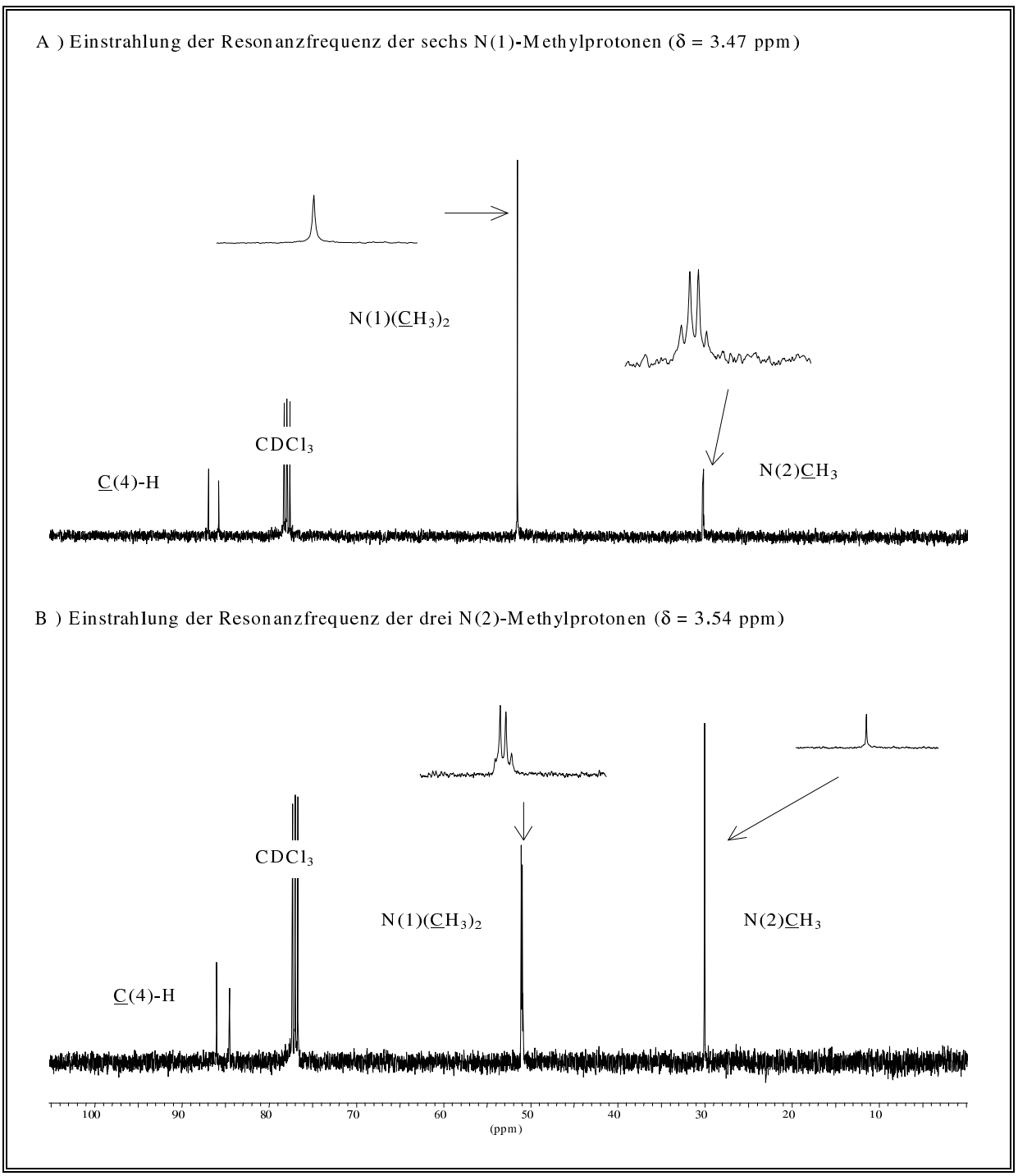
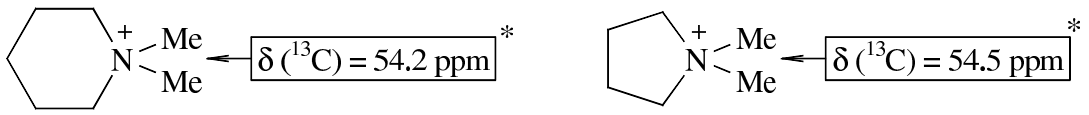


Abbildung 8) Selektive C,H-Entkopplungsexperimente zur Zuordnung der Methylkohlenstoff-Signale am Betain **79e** (Teilspektren/$CDCl_3$).

Führt man eine selektive C,H-Entkopplung mit der Absorptionsfrequenz der Tieffeld-Protonen durch, ist eine Umkehrung der zuvor beobachten Veränderungen erkennbar (s. Abb.8/Teil B). Die Quartettstruktur bei 51.0 ppm bleibt mit veränderten Kopplungen von 8.4 Hz erhalten und bei 30.0 ppm erscheint ein Singulett mit deutlich gesteigerter Intensität.

Somit ist die Zuordnung der Signale der Methylkohlenstoffe an den N(1) und N(2)-Ringstickstoffen eindeutig abgesichert. Die N(1)-Dimethylammonium-C-Atome der 5-Iminoaryl-3-thioxo-Betaine **45** bzw. **79** treten bei tieferem Feld (44.4-51.2 ppm) in Resonanz als ihre benachbarten N(2)-Methylkohlenstoffe (29.8-30.1 ppm). Die Tieffeld-Verschiebung der N(1)-Methylkohlenstoffe um bis zu 20 ppm ist durch die positive Ladung erklärbar. Als Referenzspektren können die ^{13}C-NMR-Daten der Dimethyl-Ammonium-Bromide **94/95** herangezogen werden. Auch hier treten, wie die Beispiele in Schema 58 zeigen, die Methyl-C-atome am positiven Stickstoff bei über 50 ppm in Resonanz.

Schema 58



Br^- Br^-

94 **95**

* (D_2O)

3.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktionen der para-substituierten Phenylisothiocyanate **44a-d** mit dem Inhydrazin **35a** liefern einzig die 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide **45a-d**. Durch die Umsetzung mit Caesiumfluorid in „feuchtem“ Acetonitril können die Betaine **45a-d** mühelos in ihre desilylierten Derivate **79a-d** umgewandelt und mit Hilfe der säulenchromatographischen

Aufarbeitung gereinigt werden. Eine Konkurrenzreaktion, die zur Bildung der regioisomeren Betaine **80** führt, kann durch Variation der Reaktionsbedingungen nicht eingeleitet werden.
Ein Einfluß der p-Phenylsubstituenten der Isothiocyanate auf die Menge der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide **45a-d** ist eindeutig zu beobachten. Die reaktiveren p-Chlor- und p-Nitro-Phenylisothiocyanate **44a,b** liefern größere Mengen an Betain als das p-Tolyl- bzw. das p-Methoxyphenyl-Isothiocyanat **44c,d**[118].

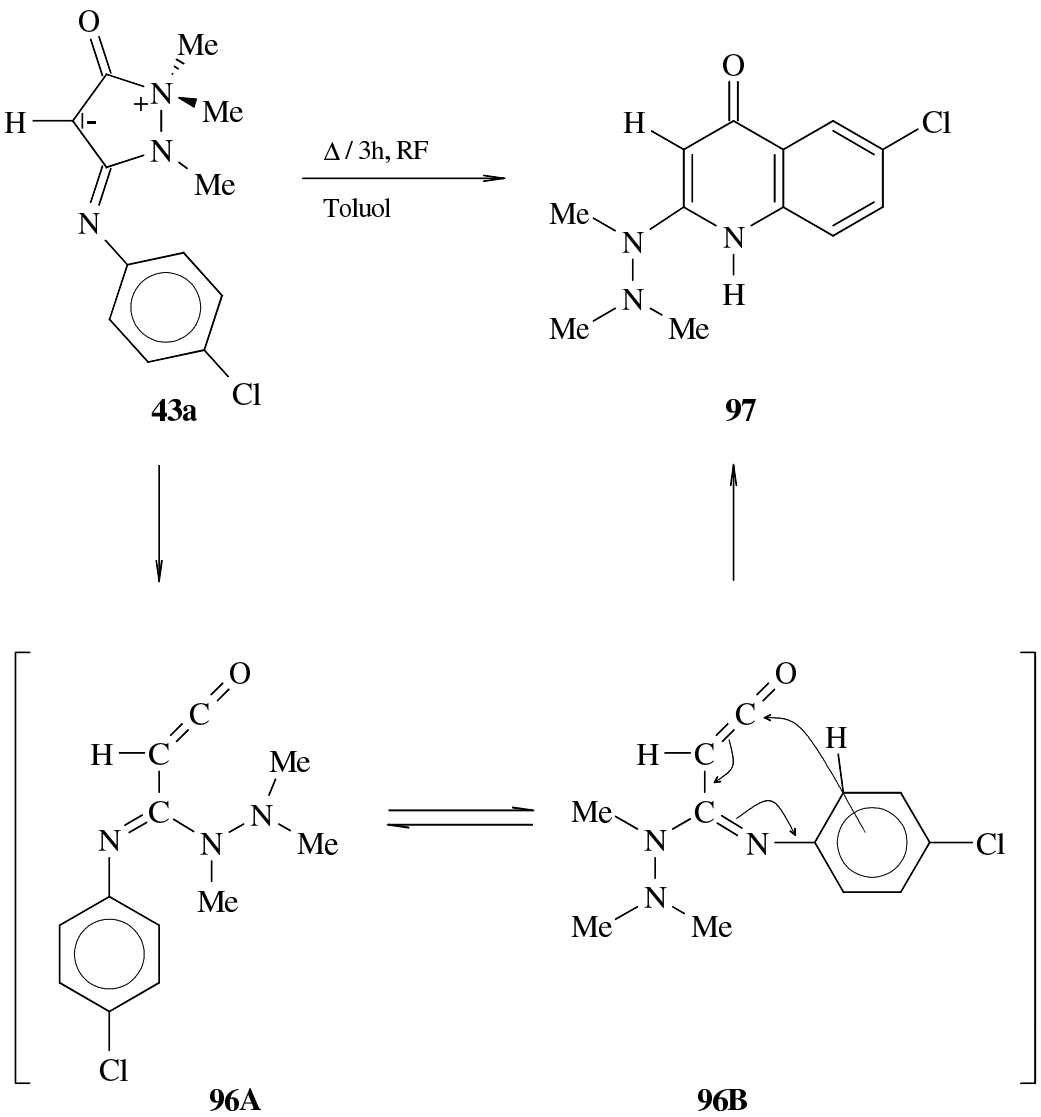
Die Umsetzung des mit einem kondensierten Aromaten substituierten Isothiocyanats, dem 1-Naphthylisothiocyanat (**44e**), mit dem Hydrazinoacetylen **35a** und der anschließenden Desilylierung liefert neben dem erwarteten 5-Iminoaryl-3-thioxo-Betain **79e** zwei weitere desilylierte Verbindungen, **81** bzw. **82a/82b**. Die Bildung des zu Verbindung **79e** regioisomeren 3-Iminonaphthyl-5-thioxo-Betains **81** kann anhand der NMR-spektroskopischen Daten nachgewiesen werden. Die spektroskpischen Daten der Verbindungen **82a/b** (s. Schema 52) reichen anhand fehlender Referenzspektren nicht aus, die exakte Struktur anzugeben. Sowohl die Bildung des 2-Hydrazino-4-thiochinolon-Derivats **82a** als auch die des 4-Hydrazino-benzo[*h*]chinolin-2(1*H*)-thions **82b** ist denkbar.

3.5 Reaktionen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide 79

3.5.1 Thermisch induzierte Umwandlung

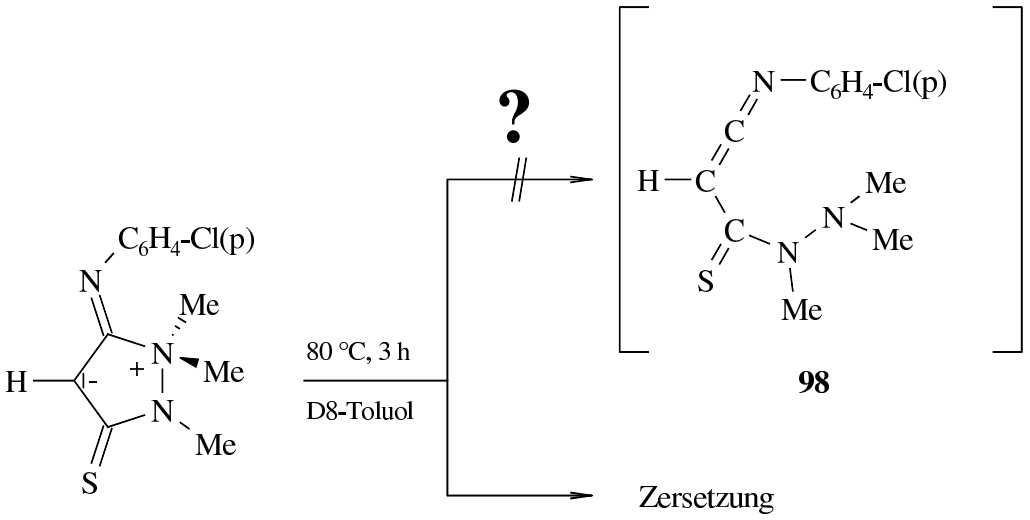
Das längere Erhitzen einer Lösung von 3-[(p-Chlorphenyl)-imino]-5-oxo-pyrazolidinium-Betain **43a** in Toluol liefert über die Ketenzwischenstufen **96A** und **96B** das 2-Hydrazino-4-chinolon-Derivat **97**[23].

Schema 59



Erhitzt man das 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-pyrazolidinium-4-id **79a** in D8-Toluol auf 80 °C, so kann das eingesetzte Betain nach 180 min nicht mehr identifiziert werden. Die von der Isomerisierung der 3-Iminoaryl-5-oxo-pyrazolidinium-Betaine **43a** bekannte Ringöffnung, die bei **79a** in analoger Weise formal zum Ketenimin-Derivat **98** führen sollte, ist auf das Betain **79a** jedoch nicht übertragbar. Das vermutete Ketenimin **98** kann mit Hilfe der spektroskopischen ^{1}H-NMR-Reaktionskontrollen nicht nachgewiesen werden. Man beobachtet stattdessen nur die Zersetzung des Betains **79a**.

Schema 60

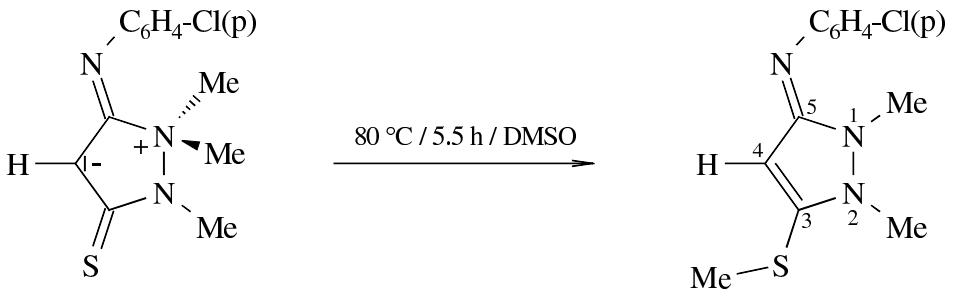


79a

Da der Einfluß des Lösungsmittels auf das Produktbild chemischer Reaktionen großen Einfluß nehmen kann, habe ich die Polarität des Lösungsmittels von Toluol über Chloroform zum Dimethylsulfoxid gesteigert.

Ersetzt man das unpolare Toluol durch das aprotisch dipolare Dimethylsulfoxid so können bereits nach 30 Minuten die ersten Anzeichen einer thermischen Isomerisierung des Betains **79a** im ^{1}H-NMR Spektrum beobachtet werden. Nach 315 min ist das Betain **79a** spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen. Man erkennt nur die Signale des neuen 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazols (**99a**).

Schema 61



79a **99a**

Zuordnung der spektroskopischen Daten:

Die Zuordnung der NMR-Signale gelingt mit Hilfe des Vergleichs mit den Eduktspektren (s. Abb.9).

Das Singulett bei 2.45 ppm, welches den drei Thiomethylprotonen zugeordnet wird, ist ein eindeutiges Anzeichen für die erfolgreiche Isomerisierung des Betains **79a**. Die Aminoprotonen der N(1) und N(2)-Methylsubstituenten treten als Singuletts bei 3.18 und 3.26 ppm in Resonanz. Ein weiteres Indiz für die Bildung des 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazols (**99a**) ist die Verschiebung des C(4)-Protonensinguletts um 0.49 ppm zu tieferem Feld gegenüber dem vergleichbaren Singulett des Betains **79a**. Die Tieffeld-Verschiebung kann durch die nun vollständige sp^2-Hybridisierung des C(4)-Ringatoms begründet werden. Das AA'BB'-System der vier Aromatenprotonen, die mit nahezu identischer $^3J_{H,H}$-Kopplung von 8.6 Hz in Resonanz treten, erfährt aufgrund seiner veränderten elektronischen Umgebung ebenso ein leichte Verschiebung zu tieferem Feld.

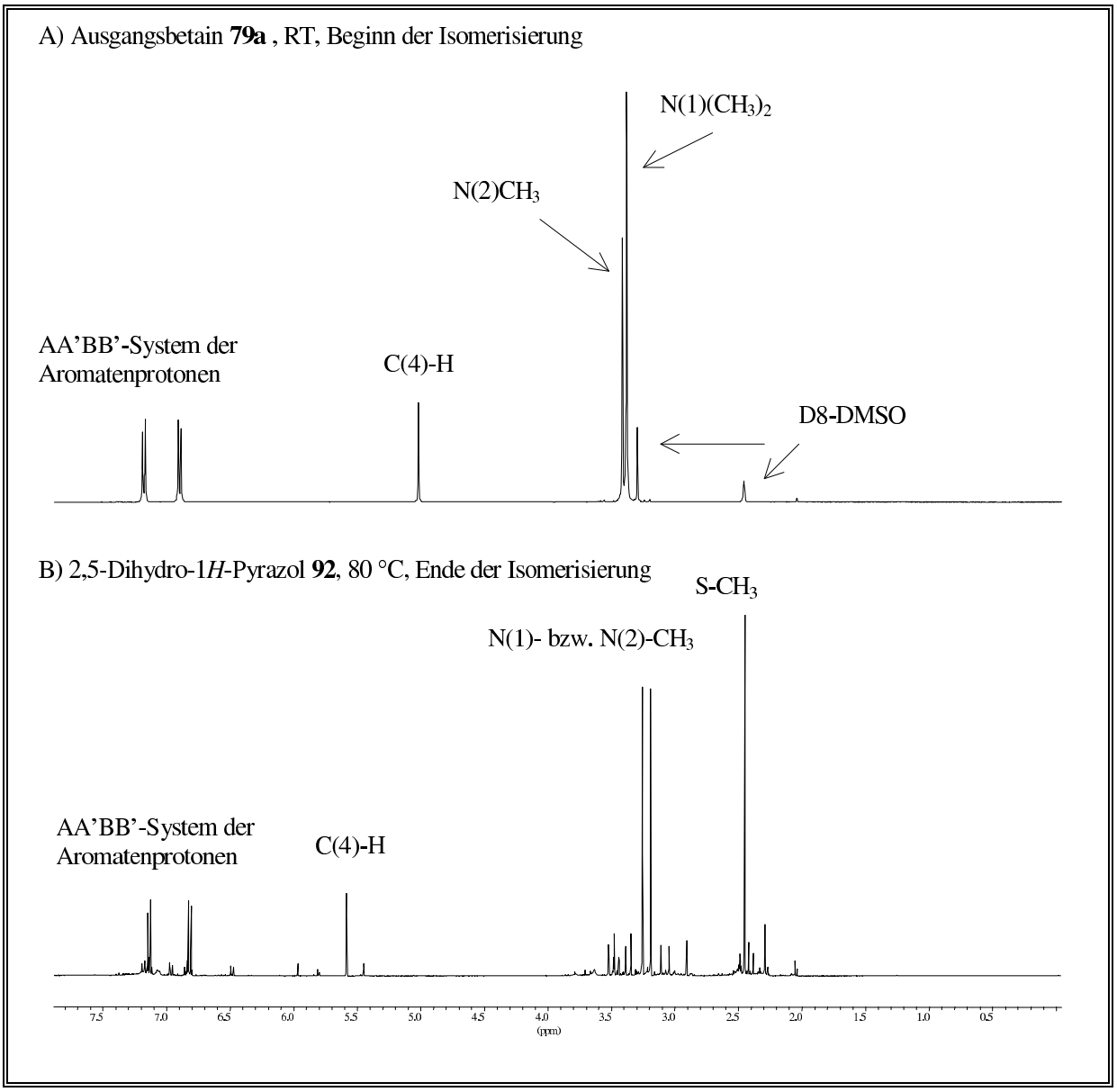


Abbildung 9) ^{1}H-NMR-Spektren des Betains **79a** und des Pyrazols **99a** (D6-DMSO).

Tabelle 13) ^{1}H-NMR-Werte der Verbindungen **79a** und **99a** (δ in ppm /D6-DMSO).

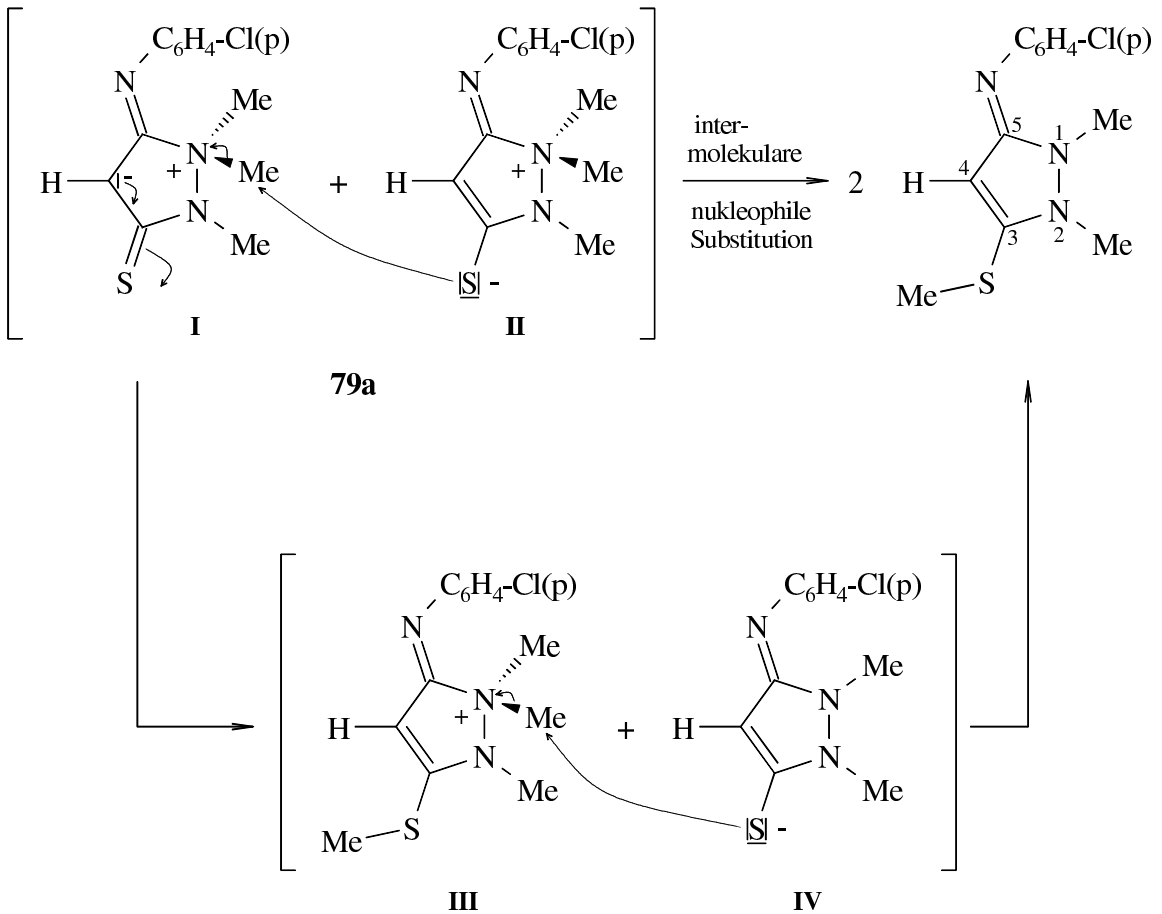
	79a	**99a**
SCH_3	-	2.45, s
$N(1)(CH_3)_n$	3.43, s (n=2)	3.26, s (n=1)
$N(2)CH_3$	3.46, s	3.18, s
C(4)-H	5.09,s	6.82, s

Die für die erfolgreiche Isomerisierung aussagekräftigsten Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum von Verbindung **99a** sind das neue Quartett des Thiomethylkohlenstoffes bei 14.83 ppm ($^1J_{C,H}$ = 142.4 Hz) und die Tieffeldverschiebung des C(4)-Ringkohlenstoff-Dubletts um ≈ 6 ppm zu 91.09 ppm ($^1J_{C,H}$ = 182.4 Hz). Die Kohlenstoffe der Aminomethylgruppen [N(1), N(2)] erscheinen bei 31.92 und 35.90 ppm als Quartetts mit $^1J_{C,H}$-Kopplungskonstanten von 139.9 Hz. Die Aromaten-C-Atome treten in den erwarteten Signallagen mit den charakteristischen Kopplungen zwischen 122.89 und 151.67 ppm in Resonanz. Den Singuletts bei 156.93 bzw. 158.66 ppm sind die Ringkohlenstoffe C(3) bzw. C(5) zuzordnen.

3.5.1.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.5.1

Mechanistisch kann die Isomerisierung als intermolekulare S_N-Reaktion am Schwefel betrachtet werden.

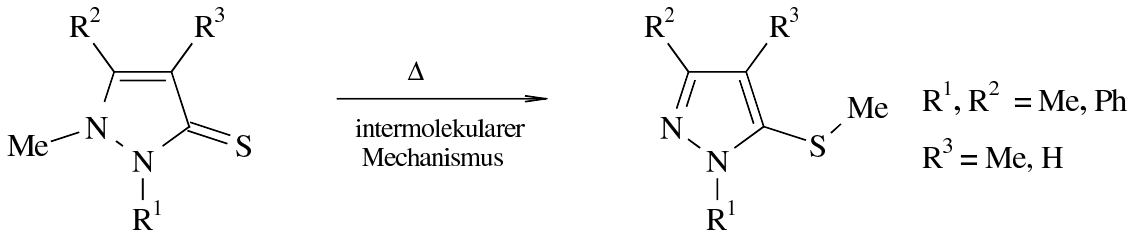
Schema 62



Betain **79a** kann durch die mesomeren Grenzformeln **I** und **II** dargestellt werden. Ausgehend von Struktur **II** greift das nukleophile Schwefelanion mit einem freien Elektronenpaar eine Methylgruppe am N(1)-Ringatom an. Man erhält als Zwischenstufen formal die Verbindungen **III** und **IV**. Der negativierte Schwefel in **IV** greift die Methylgruppe an **III** in einer Substitutionsreaktion an.
Die Reaktionsbedingungen (DMSO) deuten auf einem S_N2-Mechanismus hin.

Maquestiau et al. [119], sowie eine kanadische Arbeitsgruppe[120], beschreiben 1977 eine ähnliche thermische Isomerisierung, die gemäß der Autoren einen intermolekularen Mechanismus befolgt. Sie wandeln die Pyrazolin-5-thione **100** zu den 5-Methylthio-pyrazolen **101** um.

Schema 63



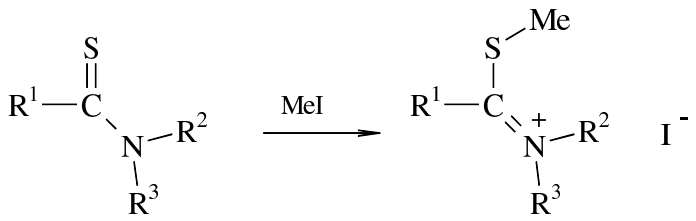
100 **101**

3.5.2 Methylierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide

Man unterscheidet zwischen nukleophiler und elektrophiler Methylierung[121]. Bei den nukleophilen Methylierungen besitzt das Methylierungsreagenz [Metallalkyle wie z.B. MeLi, MeMgHal oder $Li(CuMe_2)$] Carbanionen-Charakter[122,123]. Der Einsatz elektrophiler Methylierungsreagentien, die „$^{+}CH_3$“-Charakter aufweisen, besitzt in der präperativen Chemie eine große Anwendungbreite. Beispiele solcher Methylierungsreagentien sind Methyljodid, Dimethylsulfat, Fluorschwefelsäuremethylester („magisches Methyl“)[124-126] oder Trimethyloxoniumtetrafluorborat (sog. *Meerwein*- bzw. Oxonium-Salz)[127-130].

Alkylierungen von Verbindungen des Typs **102**, die ein „Thiocarbonamid"-Strukturinkrement besitzen, mit Methyljodid zu den entsprechenden Iminiumjodid-Salzen **103** sind schon seit längerer Zeit bekannt[131-134].

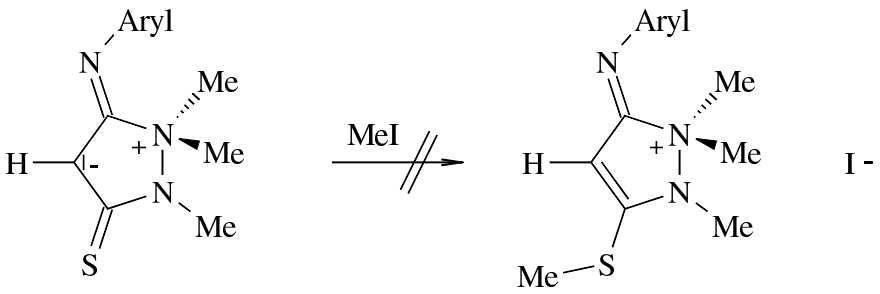
Schema 64



102 **103**

Das Ziel der Umsetzungen zwischen den 5-Iminoaryl-3-thioxo-betainen **79** und Methyljodid ist die Herstellung von Ammoniumjodidsalzen des Typs **104** (s. Schema 65).

Schema 65

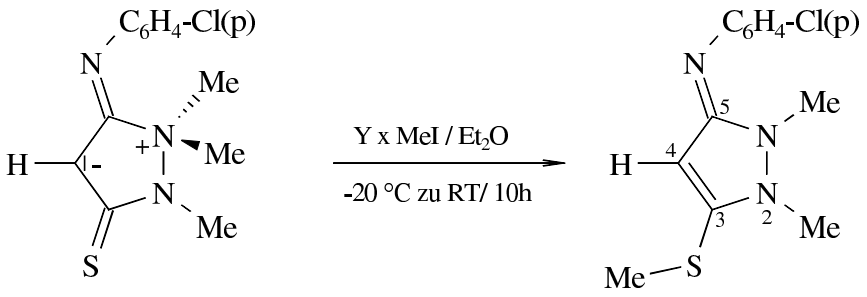


79 **104**

Setzt man das 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-Betain **79a** mit 5 (Ansatz A) bzw. 10 Äquivalenten (Ansatz B) Methyljodid in abs. Diethylether bei RT um, so erhält man keine Alkylierungsprodukte, sondern nur das Isomerisierungsprodukt 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) und große Anteile von Edukt **79a.** Während beim 5-fachen Überschuß an Methyljodid nur 16 % (Ansatz A) des Betains **79a** zu Verbindung **99a** umgesetzt werden, entstehen beim Einsatz von 10 Äquivalenten des

Methylierungsmittels unter den gleichen Reaktionsbedingungen 65 % (Ansatz B) des 2,5-Dihydro-1*H*-pyrazols **99a.**

Schema 66



79a **99a**

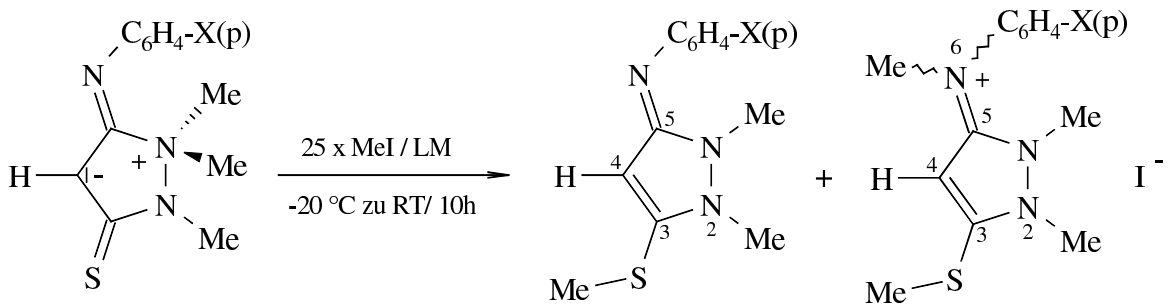
Ansatz A: Für Y = 5 16%

Ansatz B: Für Y = 10 65%

Durch die Erhöhung auf 25 Äquivalente Methyljodid (Ansatz C) sollte unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen das Betain **79a** vollständig zum Isomeren **99a** umgesetzt werden. Man isoliert jedoch neben dem Isomeren **99a** erstmals das 5-[(p-Chlorphenyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105a**) im Verhältnis 3:1 (**99**:**105**). Die Variation des Lösungsmittels vom unpolaren Diethylether zum polareren Acetonitril verschiebt die Mengenverhältnisse bei den Umsetzungen der Betaine **79a,b** mit 25 Äquivalenten Methyljodid (Ansätze D bzw. E) von den Isomerisierungsprodukten **99a,c** deutlich zu den Alkylierungsprodukten **105a,c**. (s. Schema 67)

Durch säulenchromatographische Aufarbeitung kann aus Ansatz D das 5-[(p-Chlorphenyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105a**) als gelber, kristalliner Feststoff abgetrennt und nachgewiesen werden.

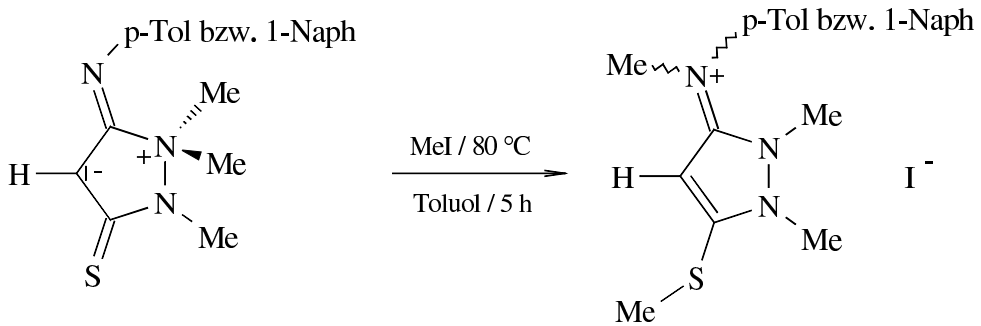
Schema 67



79a,c	Ansatz C: Für X = Cl (Et_2O)	**99a** (75%)	**105a** (25%)
	Ansatz D: Für X = Cl (CH_3CN)	**99a** (16%)	**105a** (84%)
	Ansatz E: Für X = Me (CH_3CN)	**99c** (17%)	**105c** (84%)

Einen weiteren Zugang zu den Alkylierungsprodukten **105c,e** stellen die thermisch katalysierten Umsetzungen der Betaine **79c,e** mit der äquimolaren Menge an Methyljodid in Toluol (5h/80 °C) dar. Man isoliert nach der Entfernung des Lösungsmittels die Iminionojodidsalze als gelbe (**105c**) bzw. orangegelbe (**105e**) Feststoffe in nahezu quantitativer Ausbeute.

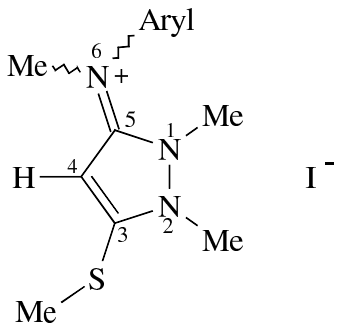
Schema 68



79c,e **105c,e**

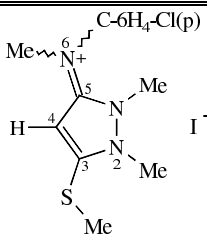
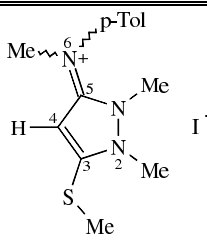
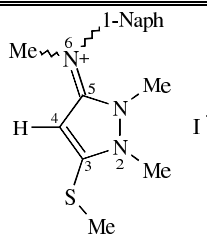
Zuordnung der spektroskopischen Daten der Verbindungen **105a,c,e**

Schema 69



Charakteristisch für die Iminionium-Jodid-Salze sind die C(4)-Protonensinguletts bei 6.32 (**105a**), 6.23 (**105c**) und 6.40 ppm (**105e**). Sie erscheinen zu den vergleichbaren Signalen ihrer Edukte **79** um mehr als 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Verschiebung ist in der Ausbildung der C(3)-C(4)-Doppelbindung begründet. Das zuvor mit sp^2-Hybridcharakter diskutierte C(4)-Ringkohlenstoffatom ist nun vollständig sp^2-hybridisiert. Die Thiomethylprotonen der Verbindungen **105a,c,e** treten jeweils als Singuletts zwischen 2.70 und 2.75 ppm in Resonanz. Die drei Singuletts im Aminoalkyl-Bereich aller drei Derivate sind den Methylprotonen der N(1), N(2) und N(6)-Stickstoffsubstituenten zuzuordnen. Mit Hilfe der durchgeführten selektiven C,H-Entkopplung des Derivates **105e**, den ^{13}C-NMR-Daten und den Vergleichsdaten der Betaine **79** können die Methylprotonen der N(1), N(2) und N(6)-Stickstoffsubstituenten mit großer Wahrscheinlichkeit wie folgt zugeordnet werden:
Während bei tiefstem Feld jeweils die Protonen der N(1)-Methylsubstituenten (3.87-4.06 ppm) in Resonanz treten, erscheinen die Singuletts der neu eingeführten Methylgruppen am N(6)-Atom zwischen 3.44 und 3.71 ppm. Die Methylprotonen der N(2)-Ringstickstoffsubstituenten können den Aminoalkyl-Signalen bei 3.21 (**105e**), 3.41 (**105c**) und 3.43 ppm (**105a**), also bei höchstem Feld, zugeordnet werden. Sie erfahren im Gegensatz zu den Protonen der N(1)-Methylsubstituenten die geringsten Verschiebungen. Die Signale der Protonen der N(6)-Arylsubstituenten erfahren eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld.

Tabelle 14) Ausgewählte NMR-Daten der Iminiono-Jodide **105a,c,e** (δ in ppm / $CDCl_3$).

Verbindungen **105**	 **a**	 **c**	 **e**
δ / C(5)	δ(^{13}C): 151.90, s	δ(^{13}C): 153.08, s	δ(^{13}C): 154.49, s
δ / C(3)	δ(^{13}C): 150.04,s	δ(^{13}C): 150.05, s	δ(^{13}C): 150.69, s
δ / C(4)	δ(^{1}H): 6.31, s δ(^{13}C): 98.72, d, $^{1}J_{C,H}$ = 187.5 Hz	δ(^{1}H): 6.23, s δ(^{13}C): 96.93, d, $^{1}J_{C,H}$ = 188.0 Hz	δ(^{1}H): 6.40, s δ(^{13}C): 94.93, d $^{1}J_{C,H}$ = 188.7 Hz
δ / N^{+}(1)CH_3	δ(^{1}H): 4.06, s δ(^{13}C): 36.52, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.6 Hz	δ(^{1}H): 4.02, s δ(^{13}C): 36.40, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.73 Hz	δ(^{1}H): 3.87, s δ(^{13}C): 37.21, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.7 Hz,
δ / N(2)CH_3	δ(^{1}H): 3.43, s δ(^{13}C): 36.33, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.8 Hz	δ(^{1}H): 3.41, s δ(^{13}C): 36.29, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.5 Hz	δ(^{1}H): 3.21, s δ(^{13}C): 34.33, q, $^{1}J_{C,H}$ = 144.5 Hz,
δ / N(6)CH_3	δ(^{1}H): 3.71, s δ(^{13}C): 42.53, q, $^{1}J_{C,H}$ = 140.2 Hz	δ(^{1}H): 3.60, s δ(^{13}C): 43.09, q, $^{1}J_{C,H}$ = 139.9 Hz	δ(^{1}H): 3.44, s δ(^{13}C): 43.72, q, $^{1}J_{C,H}$ = 140.3 Hz,
δ / SCH_3	δ(^{1}H): 2.70, s δ(^{13}C): 17.00, q, $^{1}J_{C,H}$ = 143.3 Hz	δ(^{1}H): 2.70, s δ(^{13}C): 16.91, q, $^{1}J_{C,H}$ = 143.3 Hz	δ(^{1}H): 2.78, s δ(^{13}C): 16.83, q, $^{1}J_{C,H}$ = 143.4 Hz,

Die Zuordnung der ^{13}C-NMR-Signale der Iminionojodide **105a,c,e** ist mit Hilfe der selektiven C,H-Entkopplung des Derivats **105e** und den Literatur-NMR-Vergleichswerten[131-135)] eindeutig. Die Ringkohlenstoffe C(3) erscheinen als Singuletts bei 151.90 (**105a**), 153.08

(**105c**) und 154.49 ppm (**105e**). Die C(5)-Atome sind den Singuletts bei 150 ppm zuzuordnen. Bei den Dubletts zwischen 94.93 und 98.72 ppm mit $^{1}J_{C,H}$-Kopplungskonstanten von ≈ 188 Hz handelt es sich um die Signale der C(4)-Ringatome der Verbindungen **105a,c,e**. Die Methyliminiono-C-Atome sind den Quartetts über 42.53 ppm ($^{1}J_{C,H}$ ≈ 140 Hz) zuzuorden. Die Methylkohlenstoffe der N(1) und N(2)-Ringsubstituenten treten zwischen 34.33 und 37.21 ppm als Quartetts mit $^{1}J_{C,H}$-Kopplungskonstanten von ≈ 145 Hz in Resonanz. Die Thiomethyl-C-Atome erscheinen im ^{13}C-NMR-Spektrum als Quartetts um ≈ 17.00 ppm ($^{1}J_{C,H}$ ≈ 143.0 Hz).

3.5.2.1 Mechanistische Betrachtung zu Kap. 3.5.2

Bei der mechanistischen Betrachtung muß man zwischen den bei Raumtemperatur durchgeführten und den thermisch unterstützten Umsetzungen unterscheiden.
Bei Raumtemperatur findet bei den Reaktionen mit bis zu 10 Äquivalenten Methyljodid lediglich die in Kap. 3.5.1.1 beschriebene durch die intermolekulare nukleophile Substitution hervorgerufene Isomerisierung zum 2,5-Dihydro-1*H*-pyrazol **99a** statt (siehe Schema 62).

Die Erhöhung auf 25 Äquivalente Methyljodid liefert neben den Isomerisierungsprodukten die Alkylierungsprodukte **105a,c**. Nach Beendigung der intermolekularen nukleophilen Substi-tution alkyliert das in der Reaktionslösung im Überschuß vorhandene Methyljodid das Iminoaryl-Strukturinkrement. Ein synchroner Ablauf von Isomerisierung und Methylierung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

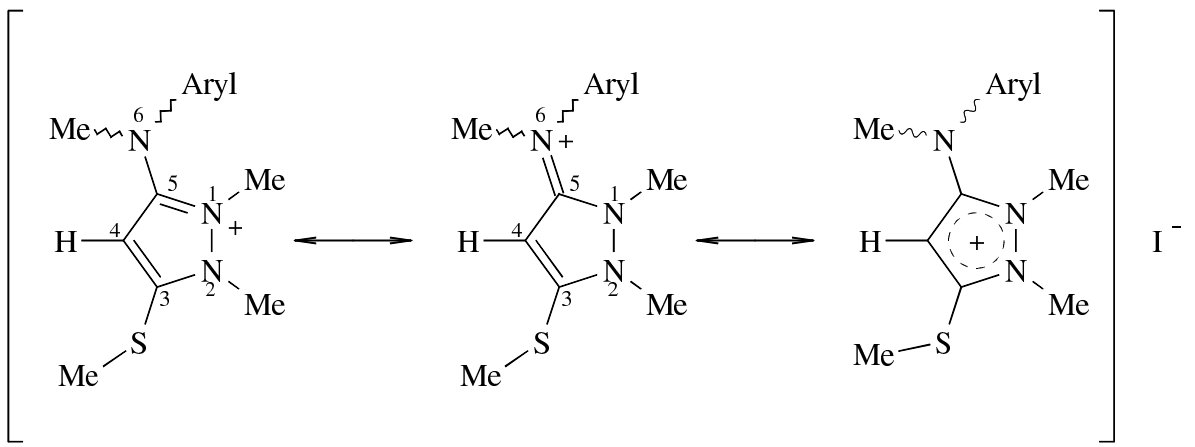
Die thermisch unterstützten Methylierungen führen ausschließlich zu den Iminionojodiden **105c,e**. Die intermolekulare S_N-Reaktion wird hier sowohl durch die Anwesenheit des Methyljodids als auch durch die zugefügte Energie initiiert. Vermutlich findet auch hier die Alkylierung erst im Anschluß an die Isomerisierung ausgehend von Verbindung des Typs **99** statt.

3.5.3 Diskussions der Ergebnisse

Die Isomerisierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide **79a,c** in die 5-(Iminoaryl)-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazole **99a,c** können sowohl thermisch (5 h/DMSO/80 °C) als auch durch Zugabe von 10 Äquivalenten Methyljodid (10 h/ abs. Diethylether/RT) initiiert werden. Mechanistisch sind sie durch intermolekulare S_N-Reaktionen zu erklären.

Anstelle der erwarteten Ammoniumjodidsalze **104** erhält man bei den Methylierungen der Betaine **79a,c,e** mit Methyljodid sowohl bei Raumtemperatur (großer Überschuß an Methylierungsmitteln), als auch bei den Alkylierungen in siedendem Toluol die 5-(Aryl-methyl-iminiono)-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid-Salze **105a,c,e**. Da die Struktur der Verbindungen **105a,c,e** einzig anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen gesichert ist, können mehrere mesomere Grenzstrukturen diskutiert werden (s. Schema 70).

Schema 70

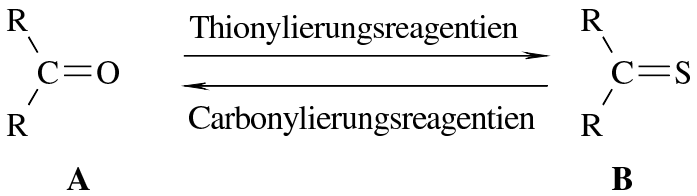


I **II** **III**

Eine sichere Strukturzuordnung der Iodsalze **105** könnte auch hier nur eine Röntgenstrukturanalyse eines der beschriebenen Derivate liefern. Die bisher erhaltenen Kristalle sind jedoch für röntgenspektroskopische Untersuchungen nicht geeignet.

3.6 Schwefelungs- und Entschwefelungs-Reaktionen der Pyrazolidinium-Betaine

Schema 71

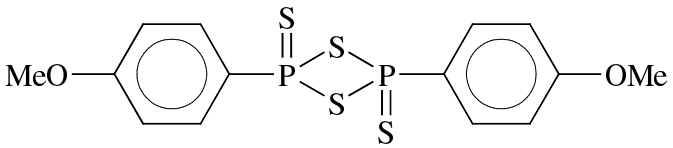


A **B**

Seit Beginn des 20. Jahrhunderts ist eine große Anzahl an Reagentien, wie z. B. Wasserstoffperoxid[53)] oder Dibenzoylperoxid[54)], zur Umwandlung von C/S- in C/O-Doppelbindungen bekannt. Immer noch werden aber neue Reagentien, wie z.B. Iod/Kaliumbutanolat[55)], Bis(p-Methoxyphenyl)-telluroxid[56,57)], Singulett-Sauerstoff[58,59)], Diarylselenoxid[60)] u.v.a.[61-71)], zur CS-CO-Umwandlung vorgestellt.

Bereits 1869 berichten *Henry*[73)] und *Wislicenus*[74)] vom Einsatz des Phosphorpentasulfids P_2S_5 zur Thionylierung von Carbonylverbindungen mittels Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln. Bis heute wird diese Schwefelungs-Reaktion auf die unterschiedlichsten Carbonylverbindungen angewandt[74-78)]. Auf der Suche nach Alternativen zum Phosphorpentasulfid werden z.B. die O,O-Diethyldithiophosphorsäure[79)], das Bor-[80)] oder das Silikondisulfid[81)] eingesetzt, jedoch erst die von *Lecher et al.*[82)] beschriebenen Arylthionophospinsulfide erreichen eine mit dem P_2S_5 vergleichbare Anwendungsbreite.

Schema 72



106

Das gebräuchlichste Thionylierungsreagenz, das 2,4-Bis-(p-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-dithion (**106**) (*Lawesson*-Reagenz) erweist sich in den von *Lawesson et al.* durchgeführten Studien als sehr vielseitig anwendbar[83,84)]. Es ermöglicht neben der Umwandlung von Ketonen, Estern, Lactonen und einer großen Anzahl weiterer Carbonyl-

Verbindungen[83-97)] den Zugang zu deren Thioanaloga. Da jedoch fast alle CO/CS-Umwandlungen mit *Lawesson*-Reagenz **106** bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden müssen, kann es für thermisch instabile Verbindungen nicht eingesetzt werden. Daher beginnt die Suche nach Reagentien die unter milderen Bedingungen den CO/CS-Austausch ermöglichen können.

Neben dem *Belleau's*-Reagenz[98)], dem 2,4-Bis-(p-phenoxyphenyl)-1,3,2,4-dithia-diphosphetan-2,4-dithion, das zur Thionylierung von Oligopeptiden eingesetzt wird, ist es das Ziel aller Untersuchungen das P_2S_5 katalytisch zu aktivieren.

Bereits 1973 publizieren *Scheeren et al.* die Umwandlung unterschiedlichster Carbonylverbindungen mit einem $P_2S_5/NaHCO_3$-Gemisch. Durch die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat soll die thermische P_2S_5-Aktivierung ersetzt werden. Sie diskutieren ein reaktives SPS_2-Anion, das nicht isoliert werden kann[99)]. Weitere P_2S_5-*in situ*-Reagentien können durch den Einsatz von Natriumcarbonat/Trifluorsulfonsäuremethylester, Triethylamin oder ^{n}Butyl-Lithium hergestellt werden[100-102)].

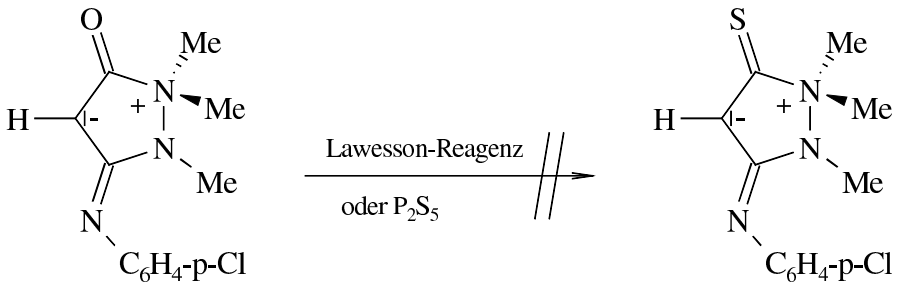
3.6.1 Versuche zur Schwefelung des 5-Oxo-3-[(p-Chlor-phenyl)-imino]-pyrazozolidinium-4-ids 43a

Die Umwandlung des 5-Oxo-3-iminoaryl-Betains **43a** in sein 5-Thioxoanaloga **107** gelingt unter den von mir gewählten Reaktionsbedingungen nicht.

Die Umsetzungen bei hohen Temperaturen, wie sie für die meisten *Lawesson*- und P_2S_5-Reaktionen benötigt werden, führen entweder zum Zerfall des Betains **43a** oder zu dem von *Gerulat*[23)] beschriebenen Chinolonderivat **97**.

Unter milderen Reaktionsbedingungen mit „aktiviertem" P_2S_5[99-102)] oder *Lawesson*-Reagenz **106** (CH_2Cl_2/40 °C) gelingt der CO-CS-Austausch auch nicht. Es findet keine Reaktion zwischen den Schwefelungsreagentien und dem eingesetzten Betain **43a** statt.

Schema 73



43a **107**

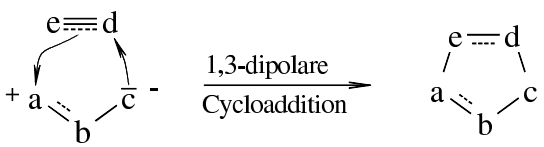
Die Herstellung des 5-Thioxo-3-[(p-chlorphenyl)-imino]-1,1,2-trimethylpyrazolidinium-4-ids (**107**) durch Schwefelung der Carbonylgruppe des Betains **43a** gelingt unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit den bekannten Schwefelungsreagentien nicht.

3.6.2 Schwefel/Sauerstoff-Austausch bei 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-iden mittels Mesitylnitriloxid

3.6.2.1 Nitriloxide

Synthesen und Umwandlungen instabiler Nitriloxide sind seit der Jahrhundertwende bekannt. Die ersten stabilen Derivate, die nicht zu Furoxanen dimerisieren, erhalten *Grundmann et al.* 1964 durch die Variation des Restes zu in ortho- und ortho'-Position substituierten Aromaten. Die starke Additionsfähigkeit gegenüber Doppelbindungssystemen geht durch die sterisch anspruchsvollen Reste nicht verloren[136-141].

Schema 74

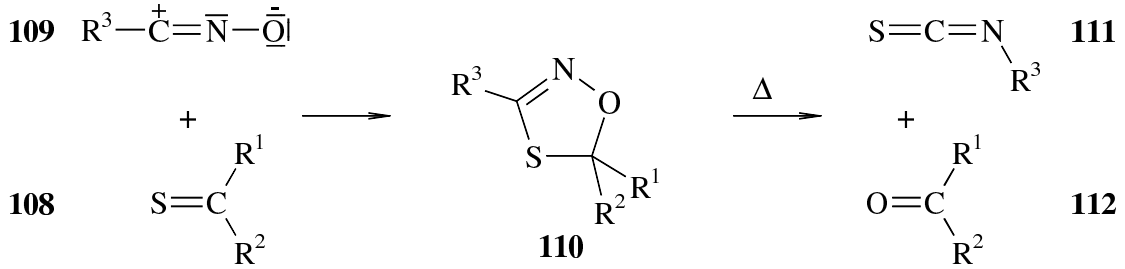


Aufgrund ihres 1,3-dipolaren Charakters werden Nitriloxide (sowohl stabile, als auch *in situ* erzeugte) in der präperativen organischen Chemie bevorzugt zur Synthese fünfgliedriger

Heterocyclen eingesetzt. Sie reagieren als 1,3-Dipole mit den unterschiedlichsten Mehrfachbindungssystemen in Cycloadditionen z.B. zu 1,2-Oxazol- (mit C/C-Mehrfachbindungen), 1,3,4-Dioxazol- (mit C/O-Doppelbindungen) oder 1,2,4-Oxadiazol-Derivaten (mit C/N-Doppelbindungen)[138-143].

Neben der Herstellung fünfgliedriger Heterocyclen können Nitriloxide zur Umwandlung von C/S- in C/O-Doppelbindungen eingesetzt werden. Bereits 1961 beschreiben *Huisgen et al.* die Umsetzungen verschiedener Thioxoverbindungen **108**, wie z.B. Thioketonen oder Thiocarbonsäurederivaten, mit *in situ* erzeugten Nitriloxiden **109** (Sextettformel), die in 1,3-dipolaren Cycloadditionen zu den stabilen 1,4,2-Oxathiazol-Verbindungen **110** führen. Durch thermisch induzierte Fragmentierungen können neben den entsprechenden Senfölen **111** die Oxoanaloga **112** der Edukte isoliert werden[144].

Schema 75



Analog der Arbeiten von *Huisgen* werden eine Vielzahl weiterer Umwandlungen von Thioxo-Verbindungen zu ihren Oxoanaloga publiziert[16,138-140,144-146].

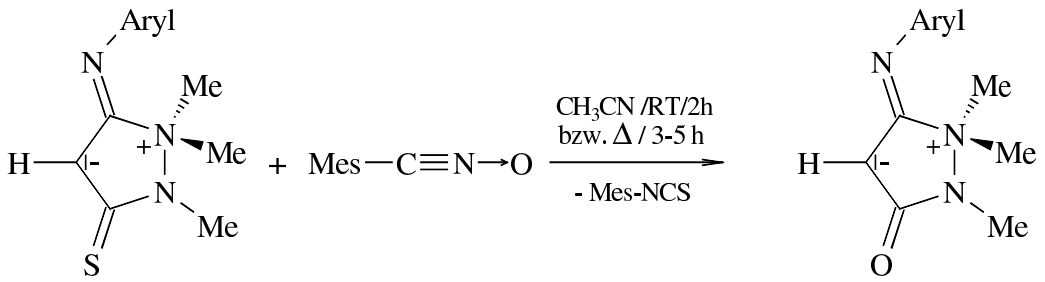
3.6.2.2 5-Iminoaryl-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide

Bei den von *Gerulat*[23] durchgeführten Reaktionen zwischen Inhydrazinen und Arylisocyanaten werden in einer regioselektiven Reaktion die 5-Iminoaryl-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazo-lidinium-4-ide **43** isoliert (s. Einleitung).

Das Ziel meiner Umsetzungen ist es, durch die Wahl des geeigneten Entschwefelungsmittels die 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide **79** in die zu den *Gerulat*-Betainen **43** regioisomeren 5-Iminoaryl-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide umzuwandeln.

Setzt man die 5-Iminoaryl-3-thioxo-Betaine **79a,c,e** mit der äquimolaren Menge Mesitylnitriloxid **113** in abs. Acetonitril um, können die 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-ide **114** isoliert werden. Während die Umsetzung des 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-Derivates **79a** bereits bei Raumtemperatur nach 2h zum 3-Oxo-Analoga **114a** führt, muß bei den Derivaten **79c,e** das Reaktionsgemisch aus Betain **79** und Nitriloxid **113** über den Zeitraum von 2 h (**79e**) bzw. 5 h (**79c**) bei 80 °C unter Rückfluß erhitzt werden. Man erhält farblose (**114c**) bzw. blaßgelbe (**114a,e**) kristalline Feststoffe in guten Ausbeuten (s. Schema 76). Mit zunehmender Reaktionsdauer nehmen die Ausbeuten der 5-Iminoaryl-3-oxo-Betaine **114** vom p-Chlorphenyl- **114a** über das 1-Naphthyl- **114e** hin zum p-Tolyl-Derivat **114c** ab.

Schema 76



79a,c,e **113**

114a Aryl = C_6H_4-Cl(p) (79%)

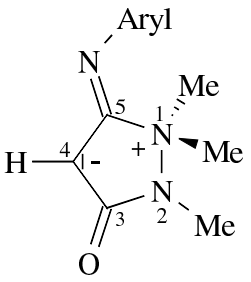
114c Aryl = p-Tolyl (62%)

114e Aryl = 1-Naphthyl (71%)

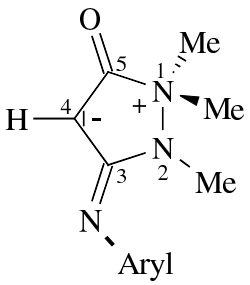
Zuordnung der spektoskopischen Daten:

Bei der Zuordnung der spektroskopischen Daten der neuen 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-id-Betaine **114** bietet sich der direkte Vergleich mit den regioisomeren *Gerulat*[23] Betainen **43a,c** an.

Schema 77



114



43

Bei der Gegenüberstellung der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten der Betaine **43** und **108** ist die Vertauschung der chemischen Verschiebungen der Protonensignale der N(1)- und N(2)-Methylsubstituenten sehr auffällig (s. Abb. 10).

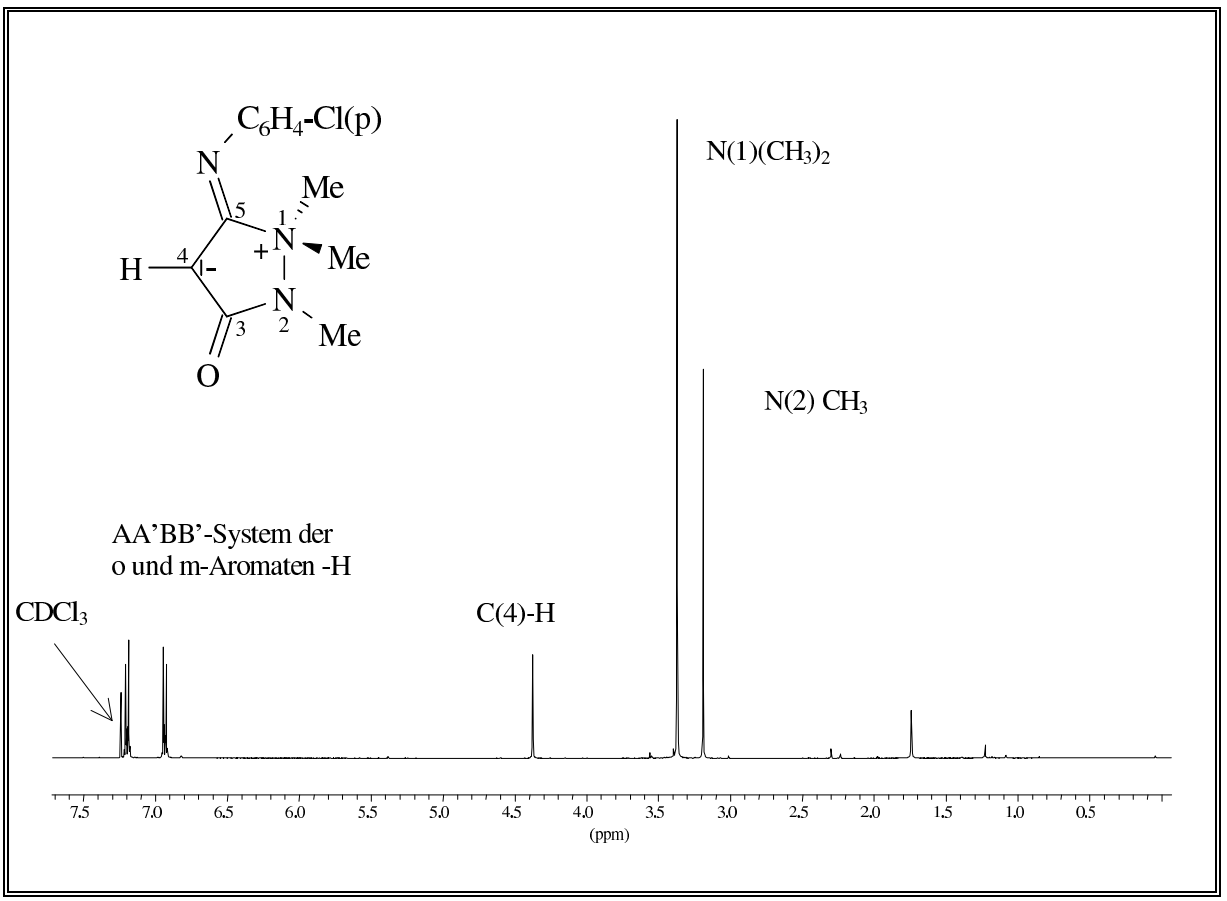


Abbildung 10) ^{1}H-NMR-Spektrum des Betains **114a** ($CDCl_3$).

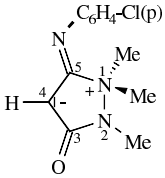
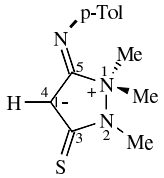
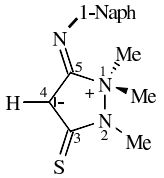
Während bei den 3-Iminoaryl-5-oxo-Betainen **43** die sechs Dimethylammoniumprotonen verglichen jeweils mit dem Signal der N(2)-Methylprotonen als Singuletts bei höherem Feld ($\delta \approx 3$ ppm) in Resonanz treten, finden sie sich in den ^{1}H-NMR-Spektren der Regioisomeren **114** bei tieferem Feld (**a** 3.37/**c** 3.36/**e** 3.48 ppm). Die drei Protonen der N(2)-Methyl-substituenten der neuen Verbindungen erscheinen zwischen 3.18 und 3.20 ppm als Singuletts (s. Tab. 14). Die jeweiligen Signale der C(4)-Protonen der Verbindungen **114** sind im Vergleich zu den analogen Singuletts der Betaine **43** um ≈ 0.40 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die als AA'BB'-System in Resonanz tretenden Protonen der p-substituierten Phenylsubstituenten (**114a,c**) bzw. die Signale des 1-Naphthylsubstituenten in Derivat **114e** erscheinen mit den erwarteten Kopplungsmustern und den für aromatische Protonen üblichen chemischen Verschiebungen.

Anhand der ^{13}C-NMR-Daten wird die erfolgreiche Umwandlung der Thioxocarbonylgruppen zu den Carbonylgruppen in 3-Position des heterocyclischen Fünfringes dokumentiert. Die Singuletts der C(3)-Carbonyl-Kohlenstoffatome aller drei Derivate **114** treten bei ≈ 171 ppm in Resonanz. Sie erfahren, wie alle Ringskohlenstoffatome der 3-Oxo-Regioisomeren, im Vergleich zu den Carbonyl-Kohlenstoff-Signalen der 5-Oxo-pyrazolidinium-Betaine **43** eine Verschiebung zu tieferem Feld. Die Singuletts der C(5)-Ringkohlenstoffe der Betaine **114** treten bei ≈ 166 ppm als Singuletts in Resonanz. Die C(4)-Ringkohlenstoffe treten als Dubletts bei ≈ 64 ppm ($^1J_{C,H}$-Kopplungen ≈ 187 Hz) in Resonanz. Während die jeweiligen Quartetts der beiden N(1)-Methyl-Kohlenstoffe (≈ 51 ppm / 145 Hz) mit einer Tieffeldverschiebung von ≈ 5 ppm gegenüber den vergleichbaren Signalen der Regioisomeren **43** in Resonanz treten, ist bei den jeweiligen N(2)-Methyl-Kohlenstoffatomen keine Verschiebung zu erkennen. Sie erscheinen als Quartetts mit $^1J_{C,H}$-Kopplungskonstanten von ≈ 140 Hz unverändert um 27 ppm. Die Aromaten-Kohlenstoffe treten mit den erwarteten chemischen Verschiebungen zwischen 121 und 145 ppm (**114a,c**) bzw. 114 und 144 ppm (**114e**) in Resonanz und zeigen die für Aromatenkohlenstoffe charakteristischen $^1J_{C,H}$-Kopplungen.

IR-spektroskopisch werden die Verbindungen **114a,c,e** durch ihre starken Carbonyl-Banden um 1700 cm^{-1} charakterisiert. Vergleicht man die IR-Spektren der Betaine **114a,c,e** mit denen der regioisomeren Betaine **43** (langwellige CO-Absorptionen um 1790 cm^{-1}) ist auffällig, daß

die Carbonylgruppen der neuen Verbindungen **114** bei erheblich kleineren Wellenzahlen absorbieren. Diese Abweichung der Wellenzahl kann durch die unterschiedlichen elektronischen Umgebungen an den Carbonyl-Kohlenstoffatomen erklärt werden.

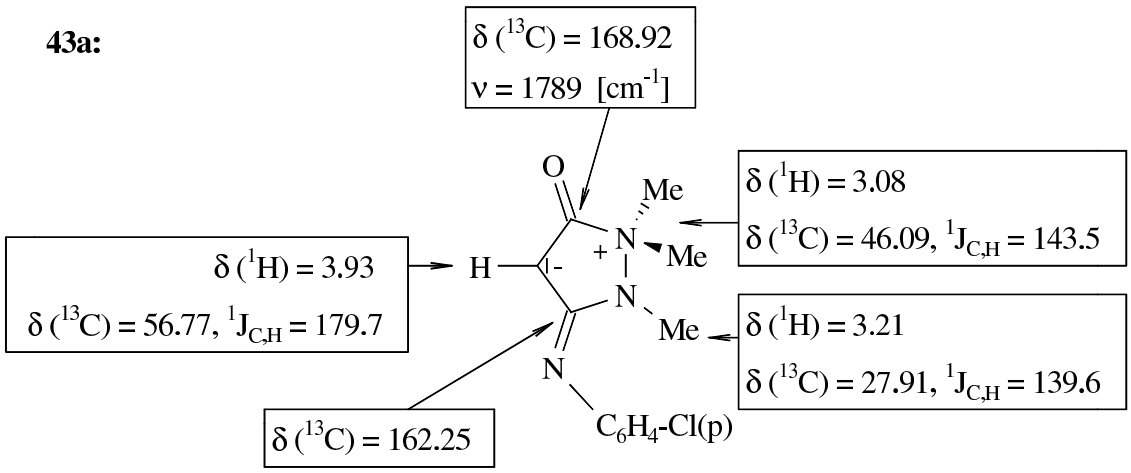
Tabelle 15) Charakteristische spektroskopische Daten der 5-Iminoaryl-3-oxo-Betaine **114**.

Betaine **114**	 **a**	 **c**	 **e**
IR[a] / **C(3)=O**	1701 (s)	1703 (s)	1691 (s)
δ[b] / **C(3)**	171.10, s	171.30, s	171.31, s
δ[b] / **C(5)**	166.59, s	166.34, s	166.20, s
δ[b] / **C(4)**	64.22, d, $^1J_{C,H}$ = 181.0 Hz	63.36, d, $^1J_{C,H}$ = 180.3 Hz	64.42, d $^1J_{C,H}$ = 181.8 Hz
δ[b] / **N^+(1)($\underline{C}H_3$)$_2$**	50.86, q, $^1J_{C,H}$ = 145.1 Hz	50.63, q, $^1J_{C,H}$ = 145.2 Hz	50.97, q, $^1J_{C,H}$ = 145.8 Hz,
δ[b] / **N(2)$\underline{C}H_3$**	26.94, q, $^1J_{C,H}$ = 139.8 Hz	26.99, q, $^1J_{C,H}$ = 139.4 Hz	29.67, q, $^1J_{C,H}$ = 139.4 Hz,
δ[c] / **C(4)-$\underline{H}$**	4.38, s	4.39, s	4.48, s
δ[c] / **N^+(1)($C\underline{H}_3$)$_2$**	3.37, s	3.36, s	3.48, s
δ[c] / **N(2)$C\underline{H}_3$**	3.19, s	3.18, s	3.20, s

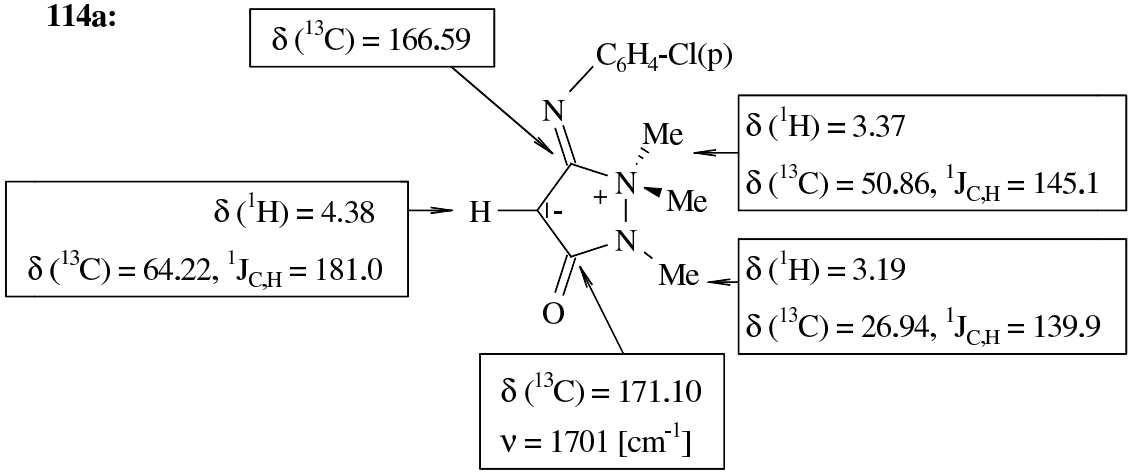
a) IR (KBr), ν in cm^{-1};b) ^{13}C-NMR, δ in ppm ($CDCl_3$); c) ^{1}H-NMR, δ in ppm ($CDCl_3$)

Schema 78 Vergleich ausgewählter spektroskopischer Daten der Betaine **43a/114a** (δ in ppm / $^1J_{C,H}$ in Hz / $CDCl_3$)

43a:



114a:

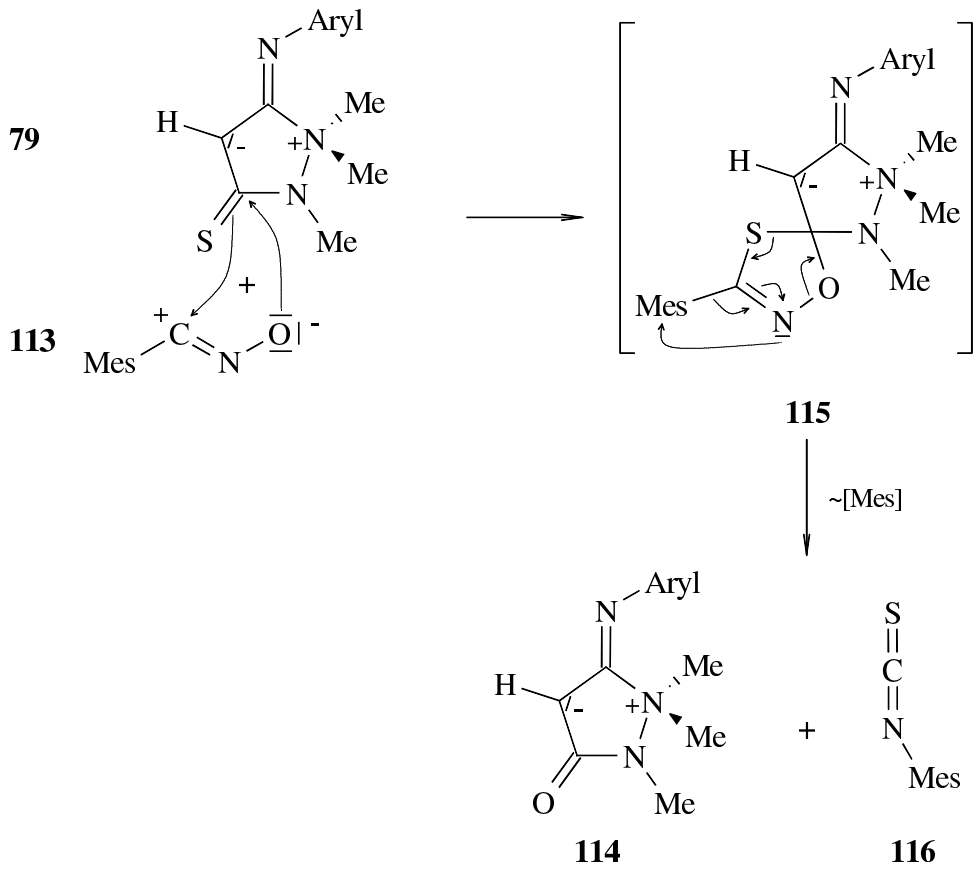


In Schema 78 sind die charakteristischen spektroskopischen Daten der regioisomeren Betaine **43a** und **114a** noch einmal direkt gegenübergestellt. Während die ^{13}C-NMR-Signale nur geringe Abweichungen zwischen den Betainen **43a** und **114a** zeigen, kann anhand der ausgewählten Protonen-Singuletts [$N^+(1)Me_2$, N(2)Me, C(4)-H] die abweichende Regiochemie eindeutig dokumentiert werden. Die unterschiedlichen IR-Carbonylbanden [1701 (**114a**) bzw. 1789 (**43a**) cm^{-1}] bekräftigen die aus den NMR-Resonanzen gewonnen Aussagen.

3.6.2.3 Mechanistische Betrachtung

Die Bildung der 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-ide **114a,c,e** kann über einen zweistufigen Mechanismus erklärt werden.

Schema 79



Im ersten Reaktionsschritt findet eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Mesitylnitriloxides **113** (Sexettform) an die C/S-Doppelbindung des entsprechenden Betains **79** zum 1,4,2-Oxathiazol-Derivat **115**, welches nicht isoliert werden kann, statt. Die anschließende Ringöffnung liefert direkt die 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-ide **114a,c,e**.

Das bei der Reaktion enstehende Mesitylisothiocyanat (**116**) dürfte über eine zur Oxathiazolringöffnung synchron verlaufende Wanderung des Mesitylrestes zum Stickstoff entstehen.

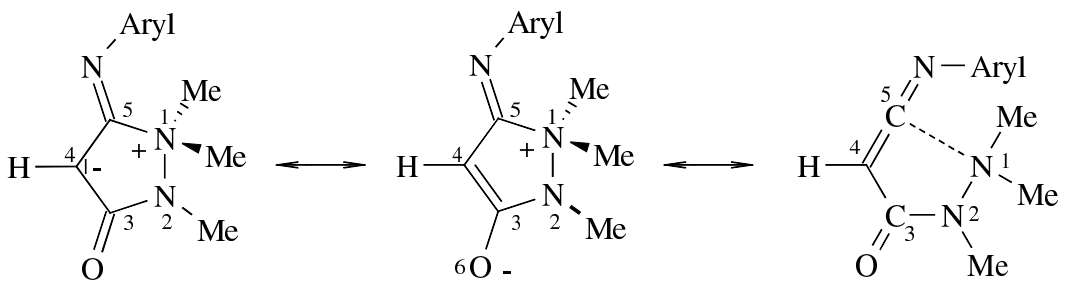
3.6.3 Diskussion der Ergebnisse

Während die Herstellung der 3-Iminoaryl-5-thioxo-Betaine **101** durch Schwefelung der Betaine **43** mit den üblichen Thionylierungsreagentien (P_2S_5 bzw. Lawesson-Reagenz) unter den von mir gewählten Bedingungen nicht gelingt, kann der Zugang zu den zu **43a** regioisomeren 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-iden **114a,c,e** ermöglicht werden. Die Umwandlung der C/S- in eine C/O-Doppelbindung der Betaine **79** mit Mesitylnitriloxid **113** in Acetonitril verläuft in guten Ausbeuten.

Die bisher erhaltenen Kristalle der Verbindungen **114a,c,e** sind für röntgenspektroskopische Untersuchungen nicht zu verwenden. Somit ist ein Vergleich der kristallographischen Daten zwischen den regioisomeren Betainen **43** und **108** nicht möglich.

Die Lokalisierung der positiven Ladung ist analog den Strukturen der zuvor diskutierten fünfgliedrigen Betaine nur am N(1)-Ringstickoff möglich. Die negative Ladung kann, wie in den mesomeren Grenzformeln **I** und **II** angedeutet, sowohl über das C(4)-Ringkohlenstoffatom (sp^2-Hybridcharakter) als auch über das Sauerstoffatom O(6) delokalisiert werden. Aussagen über den Beitrag eines ladungsfreien „non bond resonance"-Hybrids (**III**), wie es für fünfgliedrige Betaine dieses Typs oft diskutiert wird[33,34], sind aufgrund fehlender Röntgenstrukturdaten nicht möglich.

Schema 80

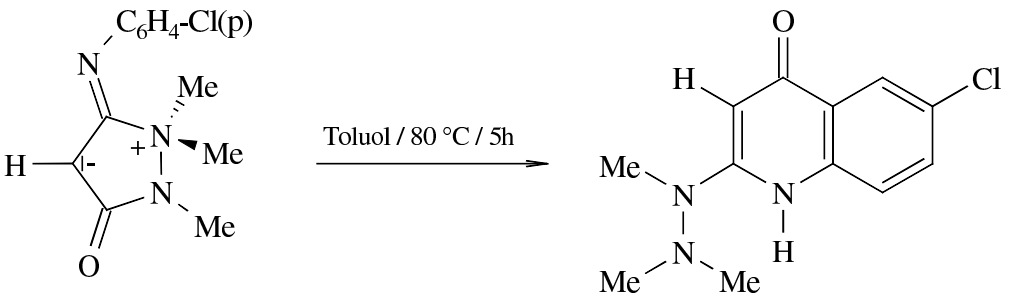


I **II** **III**

3.7 Thermische Isomerisierung des 5-[(p-Chlorphenyl) imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids

Erhitzt man das 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**114a**) über den Zeitraum von 5h in siedendem Toluol, kann nach Entfernung des Lösungsmittels ein schwerlöslicher, farbloser, kristalliner Feststoff in 76 % Ausbeute isoliert werden. Anhand der IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen kann der erhaltene Feststoff als das 2-(N',N',N-Trimethyl-hydrazino)-6-chlor-4-chinolon (**97**) identifiziert werden.

Schema 81



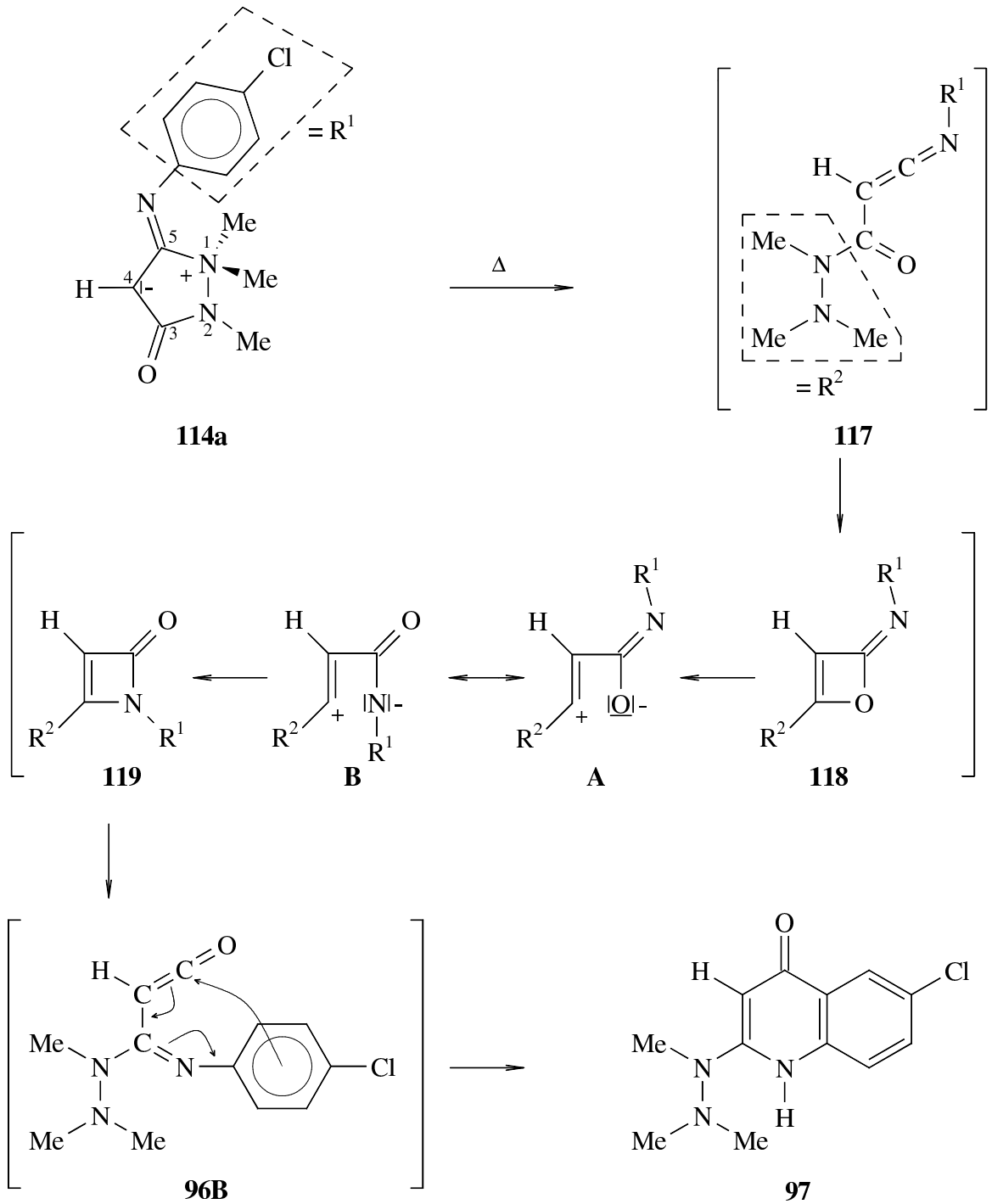
114a **97**

Die durch die thermischen Umwandlungen der Regioisomeren 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo- (**114a**) bzw. des 3-[(p-Chlorphenyl)-imino]-5-oxo-pyrazolidinium-4-ids (**43a**) erhaltenen Produkte sind identisch (s. Schema 60/Kap. 3.5.1). Sowohl die IR- als auch die NMR-spektroskopischen Daten der Isomerisierungsprodukte **97** stimmen miteinander überein.

3.7.1 Mechanistische Betrachtung

Mechanistisch muß die Isomerisierung des 5-Iminoaryl-3-oxo-Betains **114** über die gleichen Zwischenstufen verlaufen, wie sie bei der Umwandlung des Regioisomeren **43a** beschrieben werden. Daher kann die Bildung des Produktes **97** nach folgendem Mechanismus erklärt werden.

Schema 82



Die thermisch zugeführte Energie führt zu einer Ringöffnung der σ-Bindung zwischen dem N(1)- und dem C(5)-Ringatom. Über das entstandene Keteniminderivat **117** kommt es vermutlich zur Bildung des instabilen Oxets **118**, welches über die Zwischenstufen **A** bzw. **B**

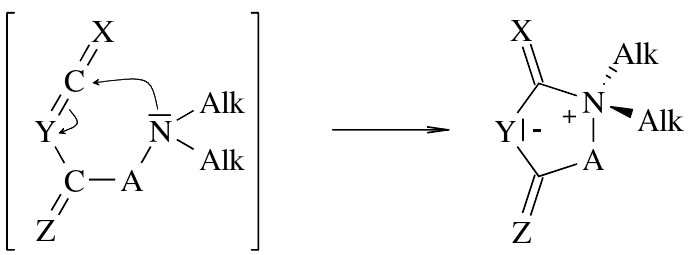
eine Isomerisierung zum 2-Azetinon **119** durchläuft. Verbindung **119** öffnet aufgrund ihres antiaromatischen Charakters zum Hydrazinoketen **96B** (s. Schema 60). Die Cyclisierung über die o-Position des Chlorphenyl-Substituenten mit anschließender Rearomatisierung liefert das 2-N,N'N'-Trimethylhydrazino-4-chinolon **97**.

4 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation stehen Synthesen neuer fünfgliedriger, heterocyclischer Betaine und die Durchführung anschließender Reaktivitätsstudien.

Der Zugang zu heterocyclischen Betainen kann auf zwei unterschiedlichen Reaktionswegen realisiert werden. Dabei müssen jeweils als direkte Vorläufer der neuen fünfgliedrigen Betaine **I** Heterocumulen-Derivate des Typs **II** diskutiert werden, die in γ-Position zu ihrer Isocyanat-, Keten-, Ketenimin- bzw. Thioketen-Einheit eine Dialkylaminogruppe besitzen (s. Schema 83). Die direkte Cyclisierung zu den neuen Betainen erfolgt dann über einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars der Dialkylaminogruppe an das Heterocumulensystem.

Schema 83



II **I**

Der erste Teil meiner Arbeit beschreibt die Herstellung heterocumulenischer Systeme vom Typ **II** durch die Umsetzungen von Chlorcarbonyl-Heterocumulenen (Chlorcarbonylketenen bzw. Chlorcarbonylisocyanaten) mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen (Hydroxylaminen, Hydrazinen und Pyrazolen). Im zweiten Teil werden die neuen Betaine **I** durch Umsetzungen des N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazins mit Arylisothiocyanaten realisiert.

Im dritten Teil der Arbeit beschäftige ich mich mit der Umwandlung der hergestellten Thioxo-Betaine in ihre Oxo-Analoga mit Hilfe von Entschwefelungsreagentien.

Das vierte Arbeitsfeld befaßt sich schließlich mit Isomerisierungs- und Alkylierungsreaktionen an ausgewählten Pyrazolidinium-4-id-Betainen.

4.1 Reaktionen von Chlorcarbonyl-Heterocumulenen mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen

4.1.1 Umsetzungen von Chlorcarbonylketenen mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen

Die Umsetzungen der Chlorcarbonylketene **46a,d** mit den N,N-Dialkylhydroxylaminen **52a-c** in abs. Diethylether in Anwesenheit von 1.5 Äquivalenten Triethylamin als Abfangreagenz liefern wie erwartet die 2,2-Dialkyl-3,5-dioxo-isoxazolidin-2-ium-4-ide **66a-e.** Zwei Aufarbeitungsmethoden werden angewandt; beide können die Ausbeuten an Betainen des Typs **66a-e** um über 50 % verbessern. Der geringere Zeitaufwand und die präparativ einfache Durchführung sind deutliche Vorteile der neuen Aufarbeitungsmethode (Weg B: Herauslösen des Betains aus dem Reaktionsgemisch in warmen Diethylether) verglichen mit der beschriebenen Phasentransferkatalyse[34)] (Weg A).

Die Herstellung der neuen 3,5-Dioxo-pyrazolidinium-4-ide **70a-f** in Ausbeuten über 60 % gelingt durch die Reaktionen der Chlorcarbonylketene **46a,d** mit den trisubstituierten Hydrazin-Derivaten **69a-d** unter analogen Reaktionsbedingungen. Auch hier ist das neue Aufarbeitungsverfahren der phasentransferkatalytischen Methode überlegen.

Das erstmals synthetisierte ^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**) bildet mit den Pyrazolderivaten **55a,b** bei Raumtemperatur auch in Abwesenheit von Triethylamin die bicyclischen zwitterionischen 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene-7-ide **71a,b.** Die schwach exothermen Reaktionen liefern die intensiv orangefarbenen zwitterionischen Bicyclen **71a,b** in Ausbeuten um 80 %.

Schema 84

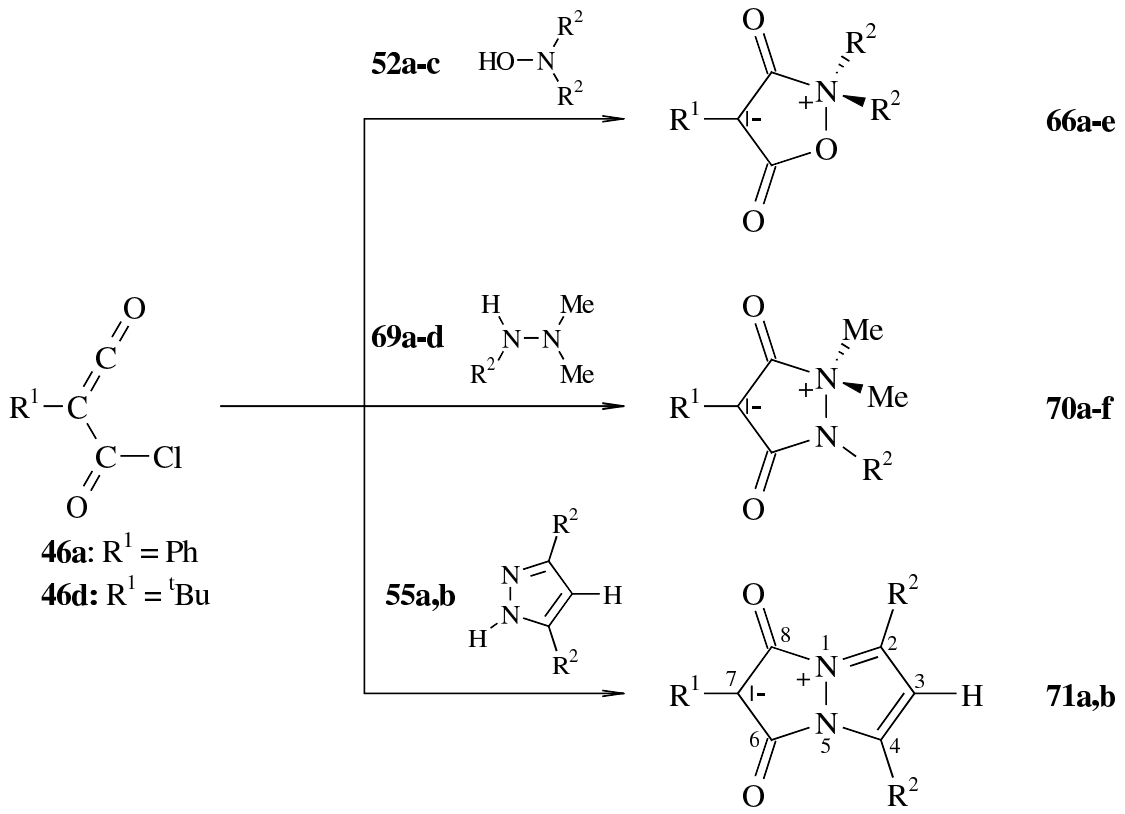


Tabelle 16) Substituentenvariationen der 3,5-Dioxo- (**66/70**) bzw. 6,8-Dioxo-Betaine (**71**) mit Ausbeuten (Abhängigkeit von der Aufarbeitungsmethode).

Betain	**66**					**70**						**71**	
	a	**b**	**c**	**d**	**e**	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**a**	**b**
R^1	Ph	Ph	Ph	^{t}Bu	^{t}Bu	Ph	Ph	Ph	Ph	^{t}Bu	^{t}Bu	^{t}Bu	^{t}Bu
R^2	Me	Et	Bn	Et	Bn	Me	Bn	COOMe	Bz	Me	Bz	H	Me
Weg A [a)]/[%]	58	55	57	-	-	77	-	65	74	-	-	84[c)]	79[c)]
Weg B [b)]/[%]	51	52	53	66	51	61	73	59	61	66	58	-	-

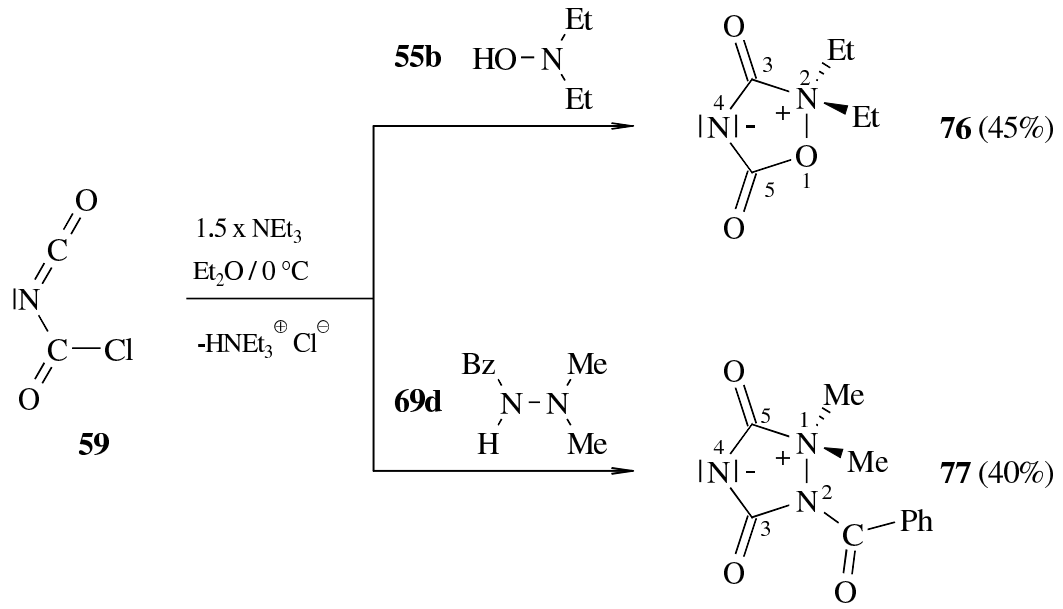
a) Phasentransferkatalytische Aufarbeitung; b) Neue Aufarbeitungsmethode siehe Kap.5.5 und 5.6;

c) Aufarbeitung siehe Kap.5.8

4.1.2 Umsetzungen von N-Chlorcarbonylisocyanat mit monoprotischen 1,2-Binukleophilen

Durch die Umsetzungen von N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**) mit dem N,N-Diethylhydroxylamin (**52b**) bzw. dem N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69d**) in Anwesenheit von 1.5 Äquivalenten Triethylamin können die zwitterionischen Heterocyclen **76** bzw. **77** hergestellt werden. Man erhält sowohl das 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id (**76**) als auch das 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-1,2,4-triazolidinium-4-id (**77**) als farblose, hygroskopische Kristalle in Ausbeuten um 40 %.

Schema 85



4.1.3 Mechanistische Betrachtung

Für die Umsetzungen der Chlorcarbonylketene **46a,d** und des N-Chlorcarbonylisocyanats (**59**) kann jeweils ein zweistufiger Reaktionsmechanismus diskutiert werden.

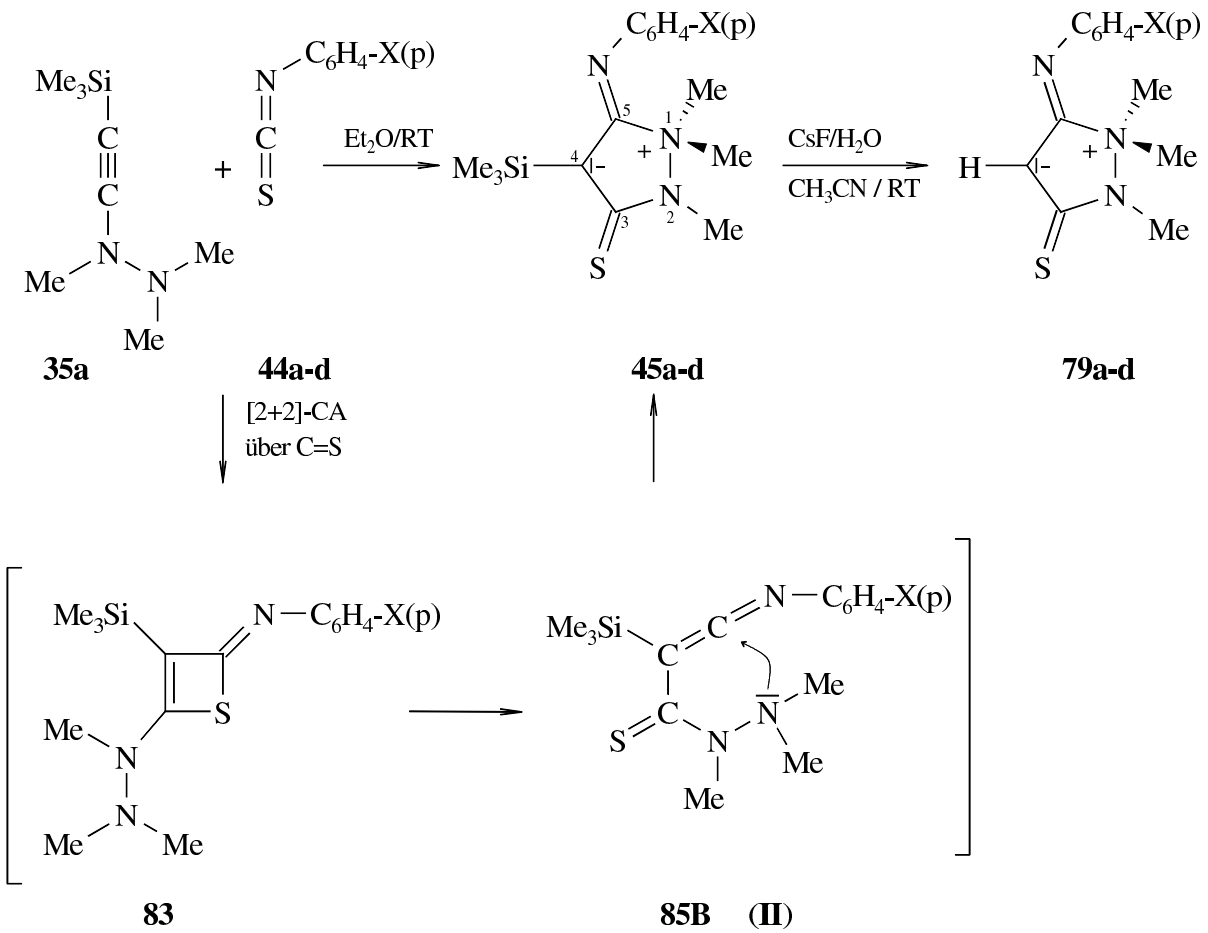
Im ersten Reaktionsschritt findet eine Acylierung des protonentragenden Atoms im Binukleophil statt. Als Zwischenstufe entstehen die Hydroxylamid- bzw. Hydrazinamid-Derivate vom Typ **II** (Schema 83), deren Isolierung nicht gelingt. Der anschließende Ringschluß zu den Betainen **I** erfolgt durch einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars der Dialkylaminogruppe an die Keten-bzw. Isocyanat-Einheit.

4.2 Umsetzungen des N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazins mit Arylisothiocyanaten

Bei den Umsetzungen des Hydrazinoacetylens **35a** mit Arylisothiocyanaten ist eine Abhängigkeit des Produktbildes von der Art der Arylsubstituenten zu erkennen.

4.2.1 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit in para-Position substituierten Arylisothiocyanaten und anschließende Desilylierung

Schema 86



Die Umsetzungen des Inhydrazins **35a** mit den p-substituierten Arylisothiocyanaten **44a-d** verlaufen regioselektiv zu den 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-id Betainen **45a-d** in guten Ausbeuten (s. Tab. 17). Die anschließende Desilylierung mit Caesiumfluorid in Acetonitril liefert nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die Betaine **79a-d** [113].

Tabelle 17) Substituentenvariation und Ausbeuten der Betaine **45/79.**

X	Cl	NO_2	Me	OMe
Betaine	**a**	**b**	**c**	**d**
45 [%]	56	53	477	42
79 [%]	78	67	79	83

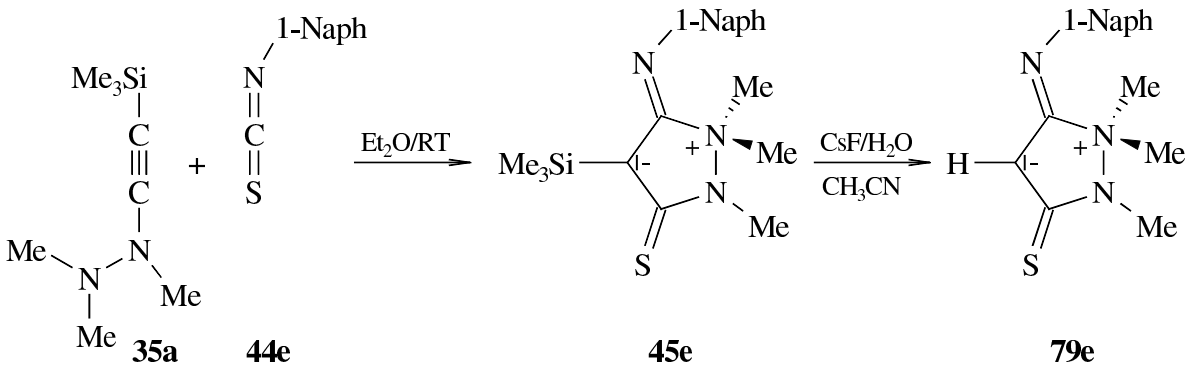
Die mechanistische Betrachtung (Schema 86) zeigt, daß der für die Regiochemie entscheidende Reaktionsschritt eine [2+2]-Cycloaddition der C/C-Dreifachbindung des Inhydrazins **35a** mit der C/S-Doppelbindung des Arylisothiocyanates **44** sein muß. Man erhält ein Thiet **83**, welches aufgrund seines antiaromatischen Charakters direkt eine Ringöffnung zu einem Thioacylhydrazin-Ketenimin **85b** (entspricht **II**) vollzieht. Der Angriff dessen entständiger Dimethylaminogruppe in der passenden Konformation **85b** an die Ketenimineinheit liefert die Betaine **45a-d**[113].

Die durch Variation der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel/Reaktionstemperatur) erwartete Einflußnahme auf die Regiochemie der Umsetzungen wird nicht beobachtet.

4.2.2 Umsetzungen des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat

Bei den Umsetzungen des Hydrazinoacetylens **35a** mit dem 1-Naphthylisothiocyanat **44e** kann ebenfalls das entsprechende 3-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45e**) isoliert werden, das sich zum Betain **79e** desilylieren läßt.

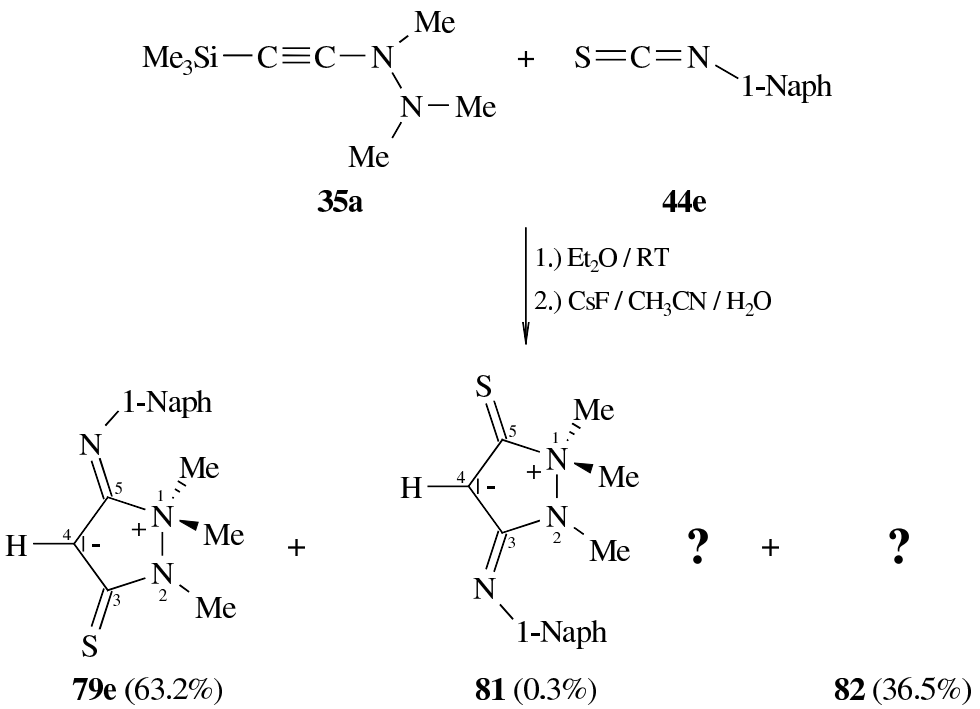
Schema 87



35a **44e** **45e** **79e**

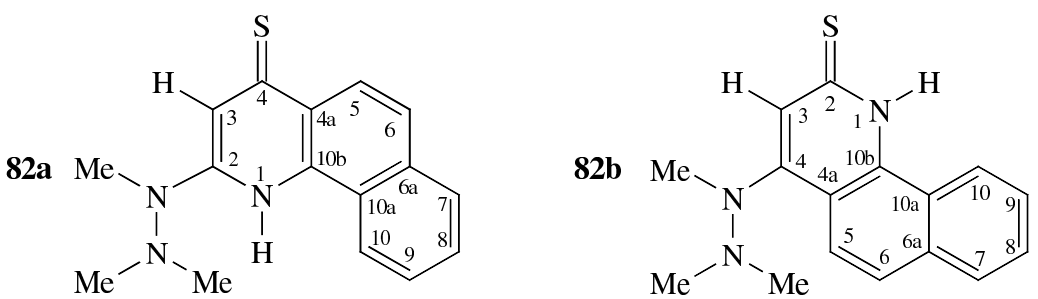
Führt man ohne Isolierung des trimethylsilylsubstituierten Betains **45e** direkt die Desilylierung mit Caesiumfluorid durch, so können neben der erwarteten Verbindung **79e** zwei weitere desilylierte Produkte **81** und **82a/b** isoliert werden.

Schema 88



Während Verbindung **81** aufgrund der NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Struktur des zu **79e** regioisomeren 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-pyrazolidinium-4-ids **81** zugeordnet werden kann, ist die zweite Verbindung **82** nicht eindeutig zu charakterisieren. Es könnte sich sowohl um das 2-(N',N',N-Trimethylhydrazin)-benzo[*h*]-chinolin-4-(1*H*)-thion (**82a**) als auch um das 4-(N',N',N-Trimethylhydrazin)-benzo[*h*]-chinolin-2-(1*H*)-thion (**82b**) handeln.

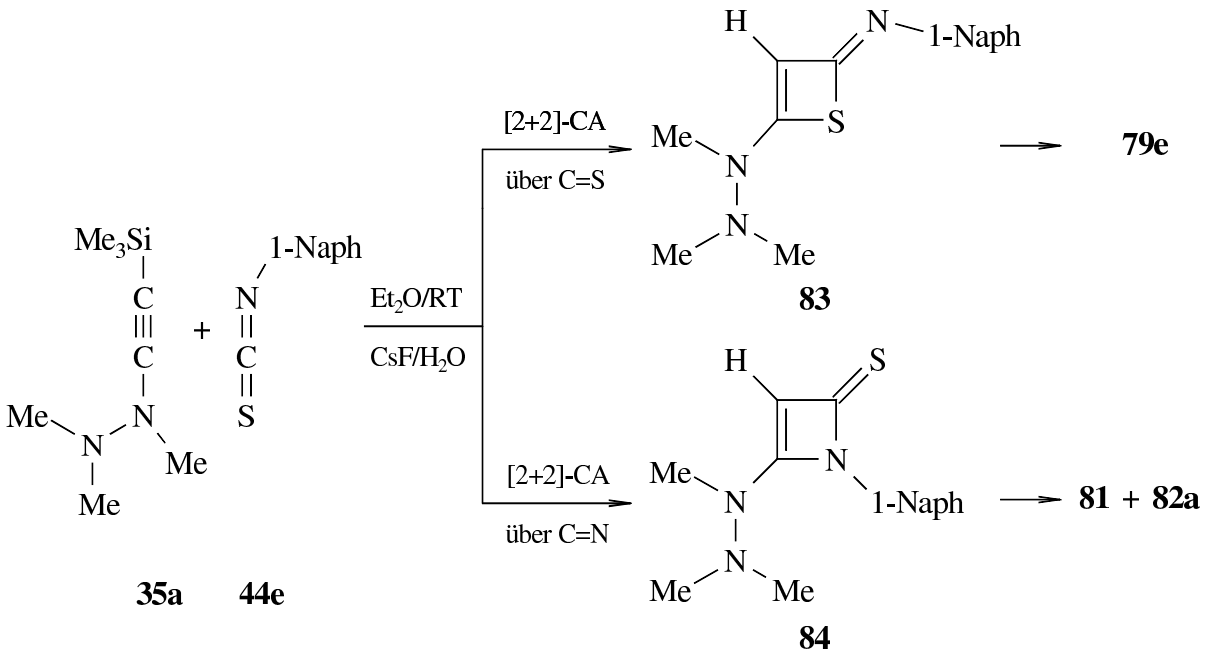
Schema 89



Erstmals muß neben der [2+2]-Cycloaddition mit der C/S-Doppelbindung zum Thiet **83** eine konkurrierende [2+2]-Cycloaddition der C/N-Doppelbindung mit der C/C-Dreifachbindung zum Azetin-2-thion **84** diskutiert werden.

Als Nebenprodukt zum Thiet **83**, welches zum Betain **79e** analog Schema 86 weiter reagiert, muß das Azetin-2-thion **84** gebildet werden. Es muß als Zwischenstufe zur Bildung des Betains **81** angesehen werden. Ebenso könnte es einen Zugang zum 2-Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-4-(1*H*)-thion **82a** plausibel erklären.

Schema 90

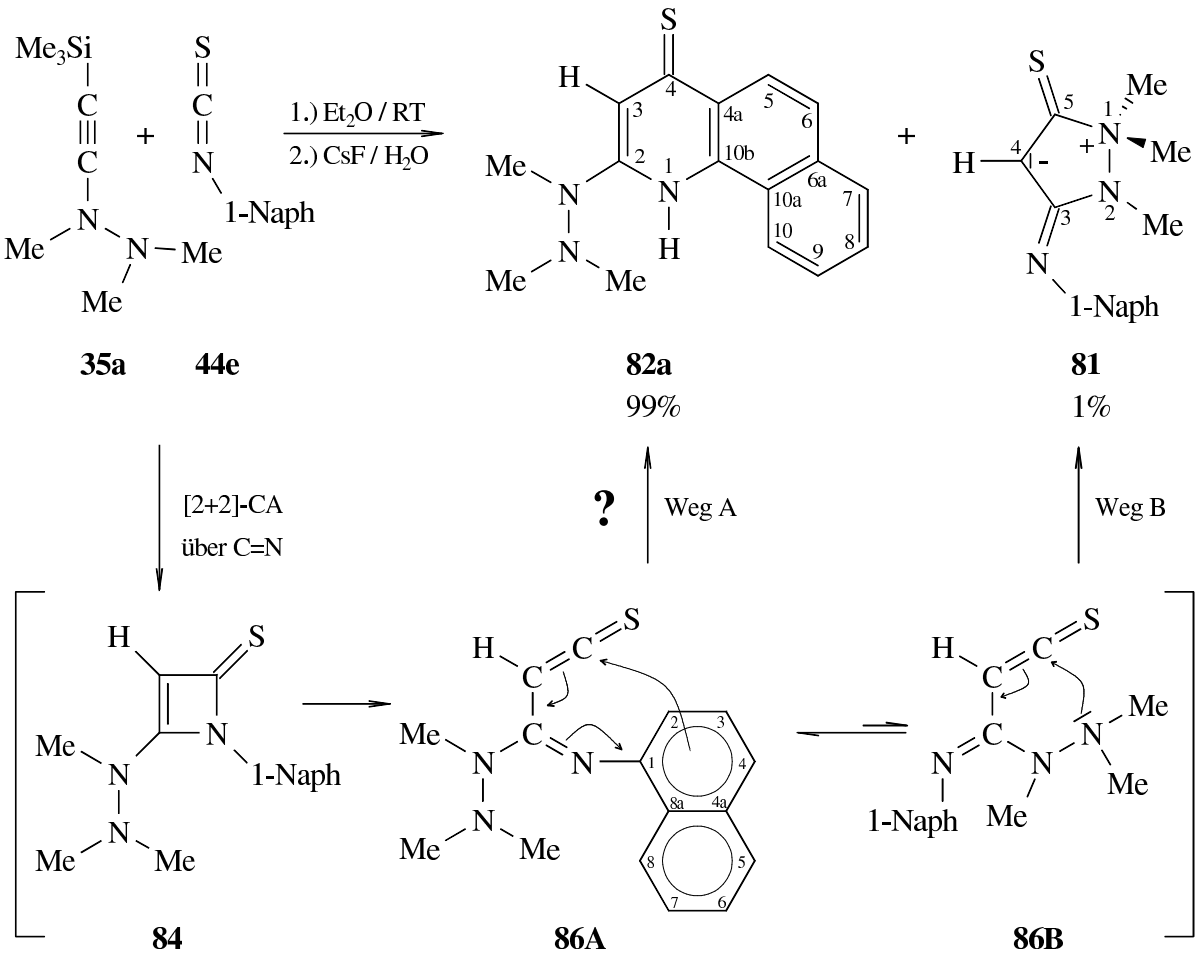


Die [2+2]-Cycloaddition zwischen der C/C-Dreifachbindung des Hydrazinoacetylens **35a** mit der C/N-Doppelbindung des Isothiocyanats **44e** zum Azetin-2-thion **84** (s. Schema 91) bildet den für die Regiochemie des entstehenden Produktbildes entscheidenden Schritt. Gefolgt von einer spontanen Ringöffnung des Vierrings kommt es zur Bildung der Thioketenderivate **86A** und **86B**. Ausgehend von Rotamer **86A** kann eine Cyclisierung über die 2-Position des Naphthylsystems mit anschließender Protonenwanderung formuliert werden. Man könnte damit die mögliche, und meiner Meinung nach wahrscheinliche, Entstehung des 2-Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-4(1*H*)-thions (**82a**) erklären (Weg A).

Ausgehend von Thioketenderivat **86B** erfolgt analog zur Bildung der 5-Imino-aryl-3-thioxo-betaine **79a-e** ein nukleophiler Angriff des freien Stickstoffelektronenpaars der Dimethyl-

aminogruppe an die Thioketeneinheit unter Bildung des 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidium-4-ids (**81**) (Weg B).

Schema 91



Die nicht auszuschließende, jedoch eher unwahrscheinliche Bildung des 4-Hydrazino-2-thiochinolon-Derivats **82b** könnte analog der Reaktion von Arylisocyanaten mit Inaminen formuliert werden[1,10-12].

4.3 Schwefel/Sauerstoff-Austausch bei den 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-iden 79

Die Reaktionen zwischen den 5-Iminoaryl-3-thioxo-Betainen **79a,c,e** und äquimolaren Mengen Mesitylnitriloxid **113** (Sextett-Grenzstruktur) in abs. Acetonitril liefern die entsprechenden 5-Iminoaryl-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide **114a,c,e**.

Schema 92

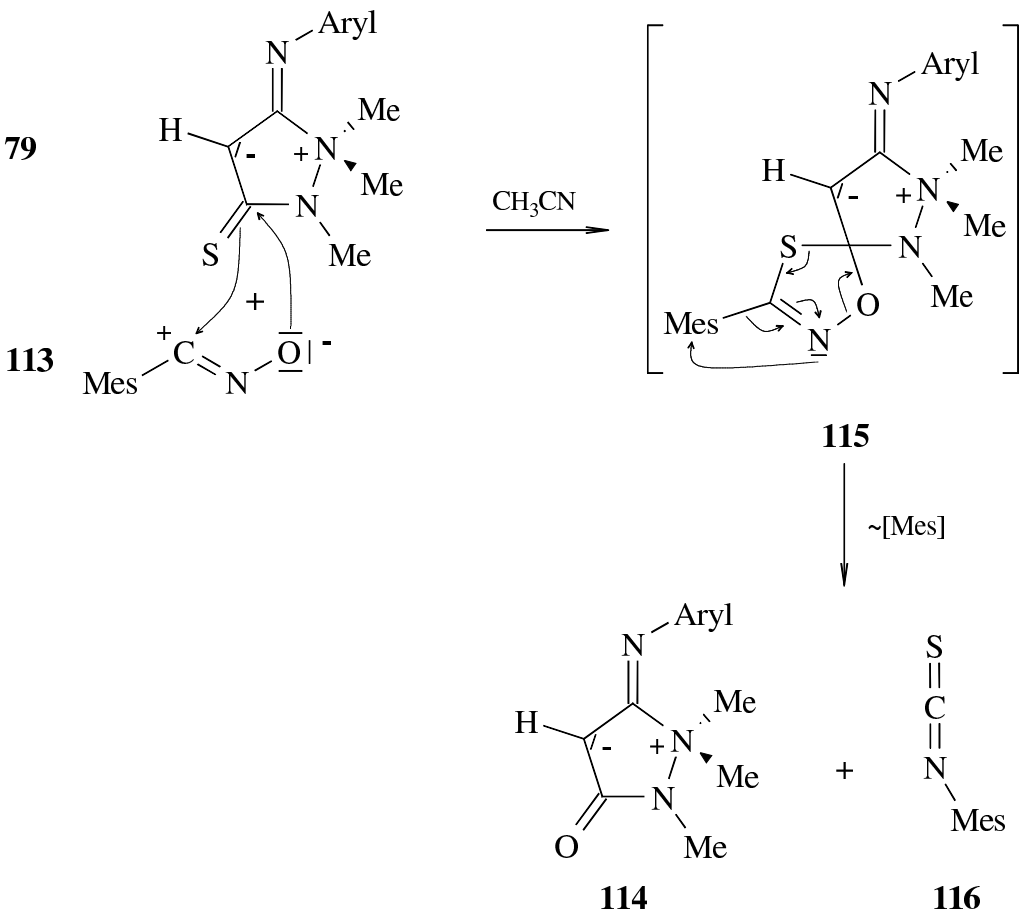


Tabelle 18) Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Betaine **114**.

Betaine **114**	Aryl	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Ausbeute [%]
a	p-Chlorphenyl	RT	2	79
c	p-Tolyl	80 / RF	5	62
e	1-Naphthyl	80 / RF	2	71

Die Bildung der 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-ide **114a,c,e** kann über folgenden zweistufigen Mechanismus erklärt werden: Im ersten Reaktionsschritt findet eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Mesitylnitriloxids **113** (Sextett-Grenzformel) an die C/S-Doppelbindung des entsprechenden Betains **79** zum 1,4,2-Oxathiazol-Derivat **115**, das nicht isoliert werden kann, statt. Die anschließende Ring-öffnung liefert direkt die 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-ide **114a,c,e**. Das bei der Reaktion enstehende Mesitylisothiocyanat **116** dürfte über eine zur Oxathiazolringöffnung synchron verlaufende Wanderung des Mesitylrestes zum Stickstoff entstehen.

4.4 Reaktionsstudien ausgewählter Pyrazolidinium-4-ide

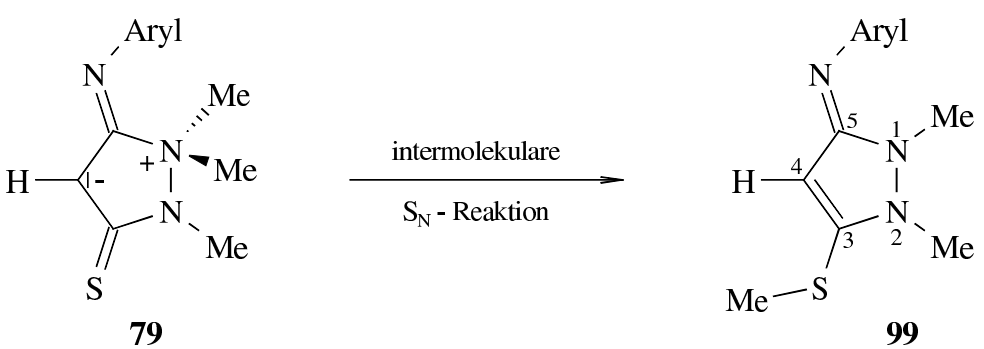
4.4.1 Isomerisierungsreaktionen

4.4.1.1 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide 79

Die Isomerisierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide **79a,c** zu den 5-(Iminoaryl)-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazolen **99a,c** können sowohl thermisch (5 h/DMSO/80 °C) auch durch Zugabe von 10 Äquivalenten Methyljodid (10 h/abs. Diethylether/RT) initiiert werden.

Mechanistisch ist die Bildung der 2,5-Dihydro-1*H*-pyrazole **99** über eine intermolekulare nukleophile Substitution zu erklären. Anhand der Reaktionsbedingungen (DMSO) dürfte es sich um einen S_N2-Mechanismus handeln.

Schema 93

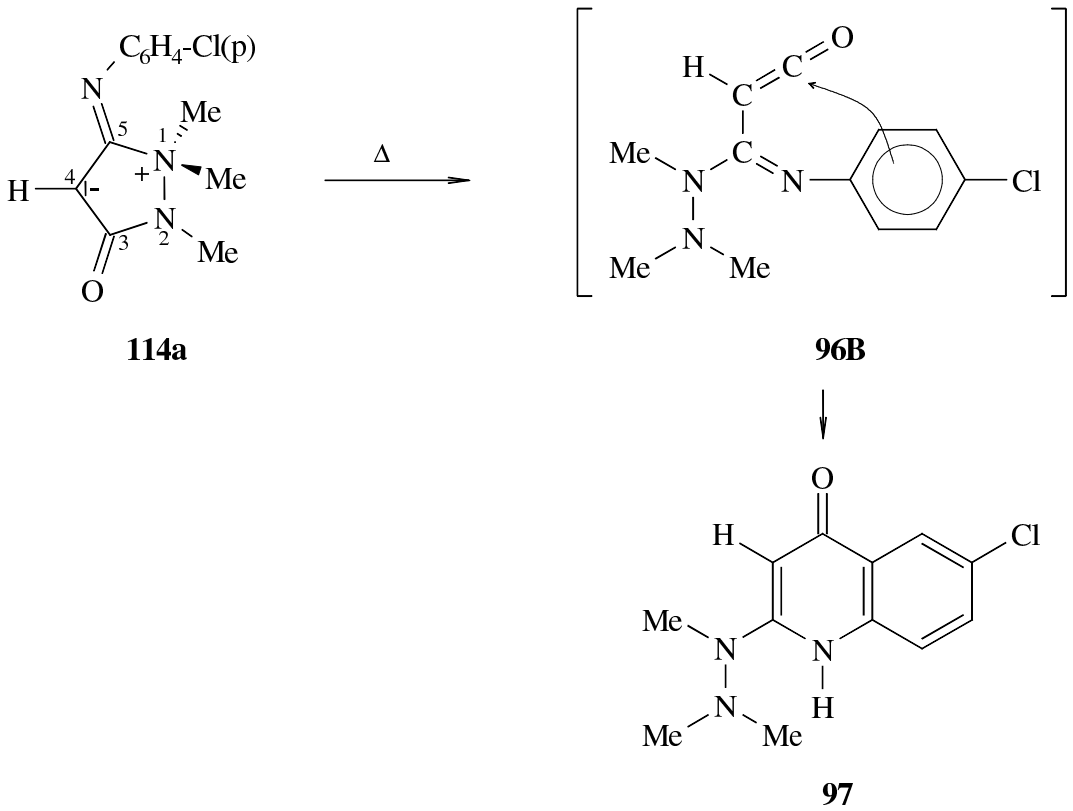


79 **99**

4.4.1.2 5-Iminoaryl-3-oxo-pyrazolidinium-4-id 114a

Die thermische Behandlung des 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-pyrazolidinium-4-ids (**114a**) in siedendem Toluol führt überraschenderweise zum 2-(N',N',N-Trimethylhydrazino)-6-chlor-4-chinolon (**97**). Es ist identisch mit dem Isomerisierungsprodukt des 3-[(p-Chlorphenyl)-imino]-5-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids (**43a**), dem Regioisomeren von Verbindung **114a**[23].

Schema 94



Mechanistisch muß die Isomerisierung des 5-Iminoaryl-3-oxo-Betains **114a** über die gleichen Zwischenstufen verlaufen, wie sie bei der Umwandlung des Regioisomeren **43a** beschrieben werden[23].

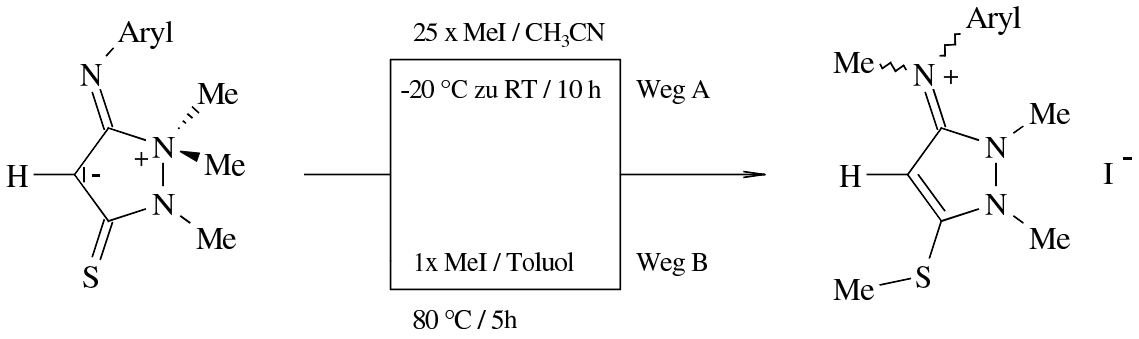
Die thermisch zugeführte Energie führt zur Öffnung der σ-Bindung zwischen dem N(1)- und dem C(5)-Ringatom. Über mehrere Zwischenstufen muß über das Keten-Derivat **96B** eine Cyclisierung über die *ortho*-Position der Chlorphenylimino-Gruppe mit anschließender Rearomatisierung zum 2-(N,N'N'-Trimethylhydrazino)-4-chinolon **97** erfolgen (s. Schema 94).

4.4.2 Methylierungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ide

Anstelle der erwarteten Ammoniumjodidsalze **104** erhält man bei den Methylierungen der Betaine **79a,c,e** mittels Methyljodid unter den angegebenen Reaktionsbedingungen die 5-[Aryl-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid-Salze **105a,c,e**.

Während die thermisch unterstützten Alkylierungen (Weg B) mit einem Äquivalent Methyljodid fast quantitativ zu den Iminiono-Jodiden **105** führen, enstehen bei Raumtemperatur mit einem großen Überschuß an Methyljodid (Weg A) als Nebenprodukte die von den thermischen Isomerisierungen her bekannten 2,5-Dihydro-1*H*-pyrazole **99**.

Schema 95



79 **105**

Mechanistisch dürfte die Alkylierung im Anschluß an die Isomerisierung (intermolekulare S_N-Reaktion) stattfinden. Ein synchroner Reaktionsverlauf von Isomerisierung und Methylierung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Diethylether und THF wurden über Natrium, Chloroform über Calciumchlorid, Methylenchlorid und Acetonitril über Phosphorpentachlorid getrocknet und direkt nach der Destillation eingesetzt.
Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Korngröße 0.0063-0.2 mm der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden mit Polygram DC-Folien Sil G/UV_{254} durchgeführt.

5.2 Analysemethoden

5.2.1 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden an einem Perkin-Elmer Elementar Analyzer 240 bzw. einem Elementar Analyzer 2400 durchgeführt.

5.2.2 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden am Kupferblock bestimmt. (Unkorrigierte Werte)

5.2.3 Spektroskopische Methoden

Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Geräte benutzt.

IR-Spektroskopie: Perkin Elmer 1000 Infrared Spectrophotometer

Die Lage der Absorptionsbanden ist in reziproken Wellenlängen angegeben. Für die Signalintensitäten gelten folgende Abkürzungen:
w=schwach, m=mittel, s=stark, vs=sehr stark, br=breit, sh=Schulter

^{1}H-NMR: Bruker AM/AMX 400 (400 Mhz)
Als interner Standard dienen die Lösungsmittelsignale:$CDCl_3$ bei δ = 7.24 ppm, D6-DMSO bei δ = 2.49 ppm, D8-$C_6H_5CH_3$ bei δ = 2.30 ppm, D4-CH_3OH bei δ = 3.35 ppm, D3-CH_3CN bei δ = 1.93 ppm.

^{13}C-NMR: Bruker AM/AMX 400 (199,61 Mhz)
Als Standard dienen auch hier die Signale des Lösungsmittels: $CDCl_3$ bei δ = 77.0 ppm, D6-DMSO bei δ = 66.5 ppm, D4-CH_3OH bei δ = 49.3 ppm.

Die Angaben der chemischen Verschiebungen erfolgt in der δ-Skala [ppm]. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Die NMR-Spektren wurden, wenn nicht gesondert vermerkt, in Deutero-Chloroform aufgenommen. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:
s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, dd=Doppeldublett, m=Multiplett, br=breit

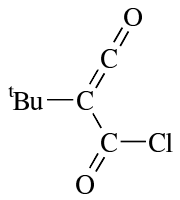
5.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:
Phenyl- bzw. Benzylchlorcarbonylketen (**1a,b**)[1)], ^{t}Butylmalonsäure[147)], N,N-Dibenzyl-hydroxylamin (**22c**)[148)], N,N-Dimethylhydroxylamin [149)], N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69d**)[150)], N,N',N'-Trimethylhydrazin (**69a**)[151)], N-Benzyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69b**)[152)], 3-(p-Chlorphenylimino)-5-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**43a**)[23)], Mesitylaldehyd-oxim[153)], Mesitylnitriloxid (**107**)[135)].

Die restlichen eingesetzten Edukte waren entweder im Arbeitskreis vorrätig oder wurden im Chemikalien-Handel erworben.

5.4 ^{t}Butylchlorcarbonylketen (1d)

Zu einer Lösung von 10 g (62.5 mmol) ^{t}Butylmalonsäure in 100 ml Toluol tropft man unter ständigem Rühren 3 Äquivalente (22.32 g / 14.7 ml / 187.5 mmol) an frisch destilliertem Thio-nylchlorid zu. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 75 °C und läßt es bei dieser Temperatur über den Zeitraum von 3 h unter Rückfluß kochen. Anschließend wird die Temperatur auf 120 °C erhöht und weitere 21 h unter einem schwachen Stickstoffstrom unter Rückfluß gekocht. Nachdem das überschüßige Thionylchlorid und der größte Teil des Lösungsmittels am Vakuum entfernt ist, destilliert man den Rückstand bei 61 °C / 0.5 mbar. Die anschließende Redestillation ergibt 3.26 g (20.31 mmol / 32.5 %) des Ketens **46d** als eine klare, leicht rosa gefärbte Flüssigkeit.



Ansatz: 10 g (62.5 mmol) ^{t}Butylmalonsäure
22,32 g (187.5 mmol) Thionylchlorid

Ausbeute: 3.26 g (20.3 mmol; 33 %) als rosa-farbene, klare Flüssigkeit

Siedepunkt: 61 °C / 0.5 mbar

Summenformel: $C_7H_9ClO_2$ Molmasse :160.57 g / mol

Elementaranalysen: Flüssigkeiten bzw: ölige Substanzen werden von der analytischen Abteilung der Universität Kaiserslautern nicht bearbeitet.

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR 1.22 s, 9H, $C(C\underline{H}_3)_3$

IR (Film) 2972 (m), 2132 (vs), 1754 (vs), 1469 (m), 1375 (m), 1157 (w), 998 (s), 726 (s)

5.5 N,N-Dialkyl-isoxazolidin-2-ium-4-ide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 5 mmol des entsprechenden N,N-disubstituierten Hydroxylamins und 0.76 g (7.5 mmol) Triethylamin in 50 ml abs. Diethylether tropft man bei 0 °C langsam unter Rühren die äquimolare Menge (5 mmol) des entsprechenden Chlorcarbonylketens in 20 ml abs. Diethylether zu. Man rührt weitere 60 Minuten und filtriert den ausgefallenen Niederschlag, bestehend aus Triethylammoniumhydrochlorid und dem entsprechenden Betain, ab. Das Filtrat wird aufbewahrt.

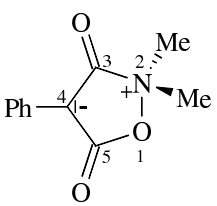
Aufarbeitung A:

Die vereinigten Niederschläge werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und anschließend drei mal mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) gewaschen. Hierbei ist für die Ausbeute ausschlaggebend, daß man genügend Zeit zur Phasentrennung verwendet. Die vereinigte org. Phase und das aufbewahrte Filtrat werden zusammen über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend abfiltriert. Das Lösungsmittelgemisch wird unter Vakuum entfernt. Anschließend wird der dabei erhaltene Feststoff aus n-Pentan umkristallisiert.

Aufarbeitung B:

Der Feststoff wird in 30-35 °C warmem Diethylether aufgenommen. Der zurückbleibende Rückstand wird abfiltriert und die organische Flüssigkeit mit dem aufbewahrten Filtrat vereinigt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der entstandene Feststoff, wenn nötig, aus n-Pentan umkristallisiert.

5.5.1 2,2-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidin-2-ium-4-id (66a)



Ansätze: 0.90 g (5.0 mmol) Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)

0.31 g (5.0 mmol) N,N-Dimethylhydroxylamin (**52a**)

Aufarbeitung: **Weg A**

Ausbeute: 0.60 g (2.9 mmol; 58 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 98 °C

Summenformel: $C_{11}H_{11}NO_3$ Molmasse : 205.21 g / mol

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.39	s, 6H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	7.18	t, 1H, *p*-H
	7.35	t, 2H, *m*-H
	7.98	d, 2H, *o*-H
^{13}C-NMR	50.19	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.7 Hz
	68.90	s, <u>C</u>(4)
	124.49	d, *m*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 159.6 Hz
	125.36	d, *p*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 162.8 Hz
	128.74	d, *o*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 160.8 Hz
	129.74	s, *ipso*-<u>C</u>
	167.45	s, <u>C</u>(3)
	168.41	s, <u>C</u>(5)
IR (KBr)	3038 (m), 2676 (w), 1797 (vs), 1698 (vs, br), 1596 (s), 1448 (s), 1425 (m), 1396 (s), 1291 (w), 1241 (m), 921 (s), 862 (s)	

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.52 g (2.6 mmol; 51 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 96 °C

Summenformel: $C_{11}H_{11}NO_3$ Molmasse : 205.21 g / mol

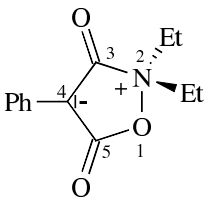
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	64.38	5.40	6.83
gefund.	63.13	5.46	6.97

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.32	s, 6H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	7.14	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.32	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	7.96	d, 2H, *o*-H
^{13}C {^{1}H}-NMR	45.62	s, N(2)(<u>C</u>H$_3$)$_2$
	68.94	s, <u>C</u>(4)
	124.48	s, *m*-<u>C</u>
	125.38	s, *p*-<u>C</u>
	128.14	s, *o*-<u>C</u>
	129.74	s, *ipso*-<u>C</u>
	167.47	s, <u>C</u>(3)-Ringatom
	168.42	s, <u>C</u>(5)

5.5.2 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidin-2-ium-4-id (66b)



Ansätze: 0.90 g (5.0 mmol) Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)

0.45 g (5.0 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin (**52b**)

Aufarbeitung: **Weg A**

Ausbeute: 0.64 g (2.3 mmol; 55 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 112 °C

Summenformel: $C_{13}H_{15}NO_3$ Molmasse : 233.27 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	66.94	6.48	6.01
gefund.	65.88	6.77	5.62

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	1.29	t, 6H, N(2)(CH_2-C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.49, 3.70	AB-Teil des ABX_3-System, je 2H, N(2)(C<u>H</u>$_2$-CH_3)$_2$, $^{3}J_{H,H}$ = 6.9 Hz, $^{2}J_{H,H}$ = 12.9 Hz
	7.16	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.35	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	8.02	d, 2H, *o*-<u>H</u>
^{13}C -NMR	7.57	q, N(2)(CH_2-<u>C</u>H_3)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 129.8 Hz
	56.28	t, N(2)(<u>C</u>H_2-CH_3)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 144.6 Hz
	74.65	s, <u>C</u>(4)
	124.35	d, *o*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 160.3 Hz
	125.32	d, *p*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 162.5 Hz
	128.14	d, *m*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 160.6 Hz
	129.96	s, *ipso*-<u>C</u>
	165.22	s, <u>C</u>(3)
	168.65	s, <u>C</u>(5)
IR (KBr)	3086 (w), 2985 (w),2360 (w), 1785 (m), 1710 (vs, br), 1601 (s), 1509 (s), 1498 (s), 1450 (s), 1400 (s), 1339 (m), 1245 (m), 1125 (s), 768 (s)	

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.60 g (2.6 mmol; 52 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 112 °C

Summenformel: $C_{13}H_{15}NO_3$ Molmasse : 233.27 g / mol

Elementaranalyse:

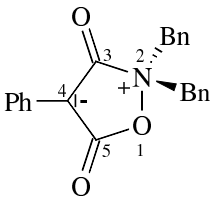
	C	**H**	**N**
berech.	66.94	6.48	6.01
gefund.	64.90	6.45	5.70

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	1.26	t, 6H, N(2)(CH_2-C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.46, 3.67	AB-Teil des ABX_3-System, je 2H, N(2)(C<u>H</u>$_2$-CH_3)$_2$, $^{3}J_{H,H}$ = 6.9 Hz, $^{2}J_{H,H}$ = 13.0 Hz
	7.16	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.35	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	8.02	d, 2H, *o*-<u>H</u>

^{13}C {^{1}H}-NMR	7.48	s, N(2)(CH_2-$\underline{C}H_3$)$_2$
	56.21	s, N(2)($\underline{C}H_2$-CH_3)$_2$
	74.53	s, $\underline{C}$(4)
	124.25	s, *o*-$\underline{C}$
	125.24	s, *p*-$\underline{C}$
	128.06	s, *m*-$\underline{C}$
	129.92	s, *ipso*-$\underline{C}$
	165.14	s, $\underline{C}$(3)
	168.59	s, $\underline{C}$(5)

5.5.3 2,2-Dibenzyl-3,5-dioxo-4-phenyl-isoxazolidinium-4-id (66c)



Ansätze:	0.90 g (5.0 mmol)	Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)
(in THF)	1.07 g (5.0 mmol)	N,N-Dibenzylhydroxylamin (**52c**)

Aufarbeitung: **Weg A**

Ausbeute: 1.02 g (2.9 mmol; 57 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 172 °C

Summenformel: $C_{23}H_{19}NO_3$ Molmasse : 357.41 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	77.29	5.36	3.92
gefund.	76.60	5.19	3.94

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	4.54, 4.79	AB-System, je 2H, N(2)($C\underline{H}_2$-Ph)$_2$, $^{2}J_{H,H}$ = 13.0 Hz
	7.05	t, 1H, *p*-$\underline{H}$
	7.20	t, 2H, *m*-$\underline{H}$

	7.51	d, 4H, *m*-H. der beiden Bn-Gruppen
	7.32-7.38	m, 6H, restliche Protonen der Bn-Gruppe
	7.60	d, 2H, *o*-H
^{13}C-NMR	63.99	t, N(2)-$\underline{C}H_2$-$C_6H_5)_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.0 Hz.
	75.23	s, C(4)
	123.80-133.97	Aromaten C-Atome der drei Phenylringe
	166.23	s, C(3)
	167.83	s, C(5)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.94 g (2.7 mmol; 53 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 173 °C

Summenformel: $C_{23}H_{19}NO_3$ Molmasse : 357.41 g / mol

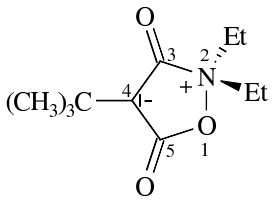
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	77.29	5.36	3.92
gefund.	76.68	5.13	4.18

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	4.53, 4.78	AB-System, je 2H, N(2)($C\underline{H}_2$-Ph)$_2$, $^2J_{H,H}$ = 13.0 Hz
	7.06	t, 1H, *p*-H
	7.21	t, 2H, *m*-H
	7.28	d, 4H, *o*-H der Bn-Gruppe
	7.31 -7.40	m, 6H, restliche Protonen der beiden Bn-Gruppen
	7.62	d, 2H, *o*-H
^{13}C {^{1}H}-NMR	64.07	t, N(2)($C\underline{H}_2$-C_6H_5), $^1J_{C,H}$ = 145.0 Hz
	75.26	s, C(4)-C_6H_5
	124.67-132.12	Aromaten C-Atome der drei Phenylringe
	166.2	s, C(3)
	167.8	s, C(5)
IR (KBr)	3046 (w), 2360 (m), 1959 (w), 1790 (s), 1708 (vs, br), 1599 (s), 1496 (s), 1452 (s), 1411 (m), 1326 (m), 1127 (m), 1048 (w)	

5.5.4 4-^{t}Butyl-2,2-diethyl-3,5-dioxo-isoxazolidinium-4-id (66d)



Ansatz: 0.81 g (5.0 mmol) ^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**)

0.45 g (5.0 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin (**52b**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.70 g (3.3 mmol; 66 %) als gelbliche Kristalle

Schmelzpunkt: 98 °C

Summenformel: $C_{11}H_{19}NO_3$ Molmasse : 213.28 g / mol

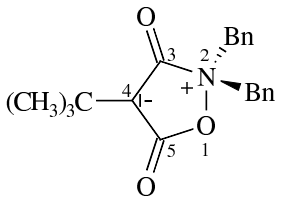
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	61.95	8.98	6.57
gefund.	57.11	9.03	5.60

Spektroskopische Daten :

^{1} H-NMR	1.24	t, 6H, N(2)(CH_2-C<u>H</u>$_3$)$_2$, $^{2}J_{H,H}$ = 7.2 Hz
	1.25	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	3.34, 3.57	AB-Teil des ABX_3-System, je 2H, N(2)(C<u>H</u>$_2$-CH_3)$_2$, $^{2}J_{H,H}$ = 12.9 Hz, $^{3}J_{H,H}$ = 7.1 Hz
^{13} C-NMR	7.52	q, N(2)(CH_2-<u>C</u>H_3)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 129.4 Hz
	28.94	q, C(<u>C</u>H_3)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 126.2 Hz
	29.71	s, <u>C</u>(CH_3)$_3$
	55.67	t, N(2)(<u>C</u>H_2-CH_3)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 143.9 Hz
	80.01	s, <u>C</u>(4)
	165.63	s, <u>C</u>(3)
	170.16	s, <u>C</u>(5)
IR (KBr)	2965 (s), 2360 (w), 1804 (s), 1696 (vs, br), 1450 (s), 1364 (s), 1284 (m), 1165 (m), 1021 (m), 928 (s)	

5.5.5 4-^{t}Butyl-2,2-dibenzyl-3,5-dioxo-oxazolidin-2-ium-4-id (66e)



Ansatz: 0.81 g (5.0 mmol) ^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**)

1.07 g (5.0 mmol) N,N-Dibenzylhydroxylamin (**52c**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.86 g (2.6 mmol; 51 %) als gelbes Pulver

Schmelzpunkt: 87 °C

Summenformel: $C_{21}H_{23}NO_3$ Molmasse : 337.42 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	74.75	6.87	4.15
gefund.	73.77	6.94	4.35

Spektroskopische Daten :

^{1} H-NMR	0.84	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	4.45, 4.72	AB-System, je 2H, N(2)(C<u>H</u>$_2$-Ph)$_2$, $^{2}J_{H,H}$ = 13.0 Hz
	7.31-7.52	m, 10 H, Protonen der zwei Bn-Gruppen
^{13} C-NMR	28.28	q, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 126.0 Hz
	29.66	s, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$
	63.47	t, N(2)(<u>C</u>H$_2$-Ph), $^{1}J_{C,H}$ = 145.0 Hz
	80.45	s, <u>C</u>(4)
	126.60-132.17	Aromaten <u>C</u>-Atome der zwei Bn-Gruppen
	166.3	s, <u>C</u>(3)
	169.2	s, <u>C</u>(5)
IR (KBr)	3012 (w), 2950 (w), 1812(w), 1695 (vs, br), 1456 (m), 1365 (m), 1348 (m), 1212 (w), 701 (s)	

5.6 1,1,2-Trisubstituierte-pyrazolidinium-4-ide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 5 mmol des entsprechenden Hydrazins und 0.76 g (7.5 mmol) Triethyl-amin in 50 ml abs. Diethylether tropft man bei 0 °C langsam unter ständigem Rühren die äquimolare Menge (5 mmol) des entsprechenden Phenylchlorcarbonylketens in 20 ml abs. Diethylether zu. Man rührt weitere 30-60 min.

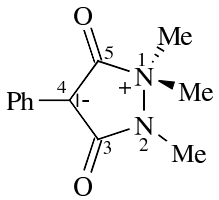
Aufarbeitung A

Der ausgefallenen Niederschlag, bestehend aus Triethylammoniumhydrochlorid und dem entsprechenden Betain, wird abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockene am Rotationsverdampfer eingeengt und das erhaltene Pulver am Vakuum getrocknet. Die vereinigten Niederschläge werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und anschließend drei mal mit einer gesättigten, wäßrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (150 ml) gewaschen. Hierbei ist für die Ausbeute ausschlaggebend, daß man genügend Zeit zur Phasentrennung verwendet. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Magnesiumsulfat abfiltriert und das Methylenchlorid am Vakuum entfernt. Anschließend wird aus einem Diethyl-ether/Dichlormethan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

Aufarbeitung B

Nach Beendigung der Reaktion gibt man weitere 30 ml abs. Diethylether hinzu und erwärmt unter ständigem Rühren für 20 min auf 30-35 °C. Der zurückbleibende Niederschlag wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird das erhaltene Pulver aus einem Diethylether/Dichlormethan-Gemisch (1:1) umkristallisiert.

5.6.1 4-Phenyl-1,1,2-trimethyl-3,5-dioxo-pyrazolidinium-4-id (70a)



Ansatz: 0.90 g (5.0 mmol) Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)
0.37 g (5.0 mmol) N,N',N'-Trimethylhydrazin (**69a**)

Aufarbeitung: **Weg A**

Ausbeute: 0.84 g (3.6 mmol; 77 %) , als hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 117 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}N_2O_2$ Molmasse : 218.26 g / mol

Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	66.04	6.47	12.84
gefund.	62.03	6.03	12.05

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	3.09	s, 6H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.17	s, 3H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)
	7.09	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.31	t, 2H, m-<u>H</u>
	8.07	d, 2H, *o*-<u>H</u>
^{13}C-NMR ($CDCl_3$)	25.38	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.4 Hz
	46.85	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 143.8 Hz
	73.71	s, <u>C</u>(4)
	124.16	d, *p*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 156.0 Hz
	124.50	d, *o*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 160.5 Hz
	127.72	d, *m*-<u>C</u>, $^1J_{C,H}$ = 157,8 Hz
	131.92	s, *ipso*-<u>C</u>
	168.08	s, <u>C</u>(3)
	170.04	s, <u>C</u>(5)

IR (KBr) 3033 (w), 1753 (vs), 1663 (vs), 1598 (m), 1502 (s)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.67 g (3.05 mmol; 61 %) , gelbliche Kristalle

Schmelzpunkt: 127 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}N_2O_2$ Molmasse : 218.26 g / mol

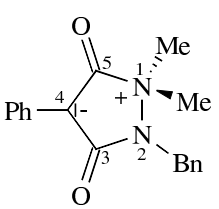
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	66.04	6.47	12.84
gefund.	65.51	6.32	12.65

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	3.02	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	3.10	s, 3H, N(2)($C\underline{H}_3$)
	7.02	t, 1H, *p* -<u>H</u>
	7.29	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	8.04	d, 2H, *o*-<u>H</u>
^{13}C{^{1}H}-NMR	25.59	s, N(2) ($C\underline{H}_3$)
	47.07	s, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	73.81	s, <u>C</u>(4)
	124.38	s, *p*-<u>C</u>
	124.65	s, *o*-<u>C</u>
	127.91	s, m-<u>C</u>
	131.96	s, *ipso*-<u>C</u>
	168.29	s, <u>C</u>(3)
	170.26	s, <u>C</u>(5)-Ringatom

5.6.2 2-Benzyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id (70b)



Ansatz:	0.90 g (5.0 mmol)	Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)
	0.75 g (5.0 mmol)	N-Benzyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69b**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 1.07 g (3.7 mmol; 73 %) als gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 173 °C

Summenformel: $C_{18}H_{18}N_2O_2$ Molmasse : 218.26 g / mol

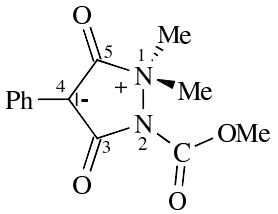
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	73.45	6.16	9.52
gefund.	68.69	5.68	8.71

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	2.98	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	5.10	s, 2H, N(2)($C\underline{H}_2$-Ph)
	7.12	t, 1H, *p*-$\underline{H}$
	7.14-7.36	m, 7 H, *m*-$\underline{H}$ und 5 Protonen der Bn-Gruppe
	8.14	d, 2H, *o*-$\underline{H}$
^{13}C-NMR	43.94	t, N(2)($\underline{C}H_2$-Ph), $^1J_{C,H}$ = 141.1 Hz
	48.71	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 141.5 Hz
	73.47	s, $\underline{C}$(4)-C_6H_5
	124.62-136.35	Aromaten $\underline{C}$-Atome der Ph-/Bn-Gruppen
	168.3	s, $\underline{C}$(3)
	170.2	s, $\underline{C}$(5)
IR (KBr)	3027 (w), 2363 (w), 1762 (vs), 1659 (vs), 1496 (s), 1411 (s), 1336 (m), 1172 (m), 924 (m)	

5.6.3 1,1-Dimethyl-3,5-dioxo-2-methoxycarbonyl-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id (70c)



Ansatz:	0.90 g (5.0 mmol)	Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)
	0.59 g (5.0 mmol)	N,N-Dimethyl-N'-methoxy-carbonyl-hydrazin (**69c**)

Aufarbeitung: **Weg A**

Ausbeute: 0.85 g (3.3 mmol; 65 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 159 °C

Summenformel: $C_{13}H_{14}N_2O_4$ Molmasse : 262.27 g / mol

Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	59.54	5.38	10.69
gefund.	59.96	5.17	10.65

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	3.46	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	3.95	s, 3H, N(2)(COOC$\underline{H}_3$)
	7.14	t, 1H, *p*-$\underline{H}$
	7.33	t, 2H, *m*-$\underline{H}$
	8.05	d, 2H, *o*-$\underline{H}$
^{13}C-NMR	48.49	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 146.4 Hz
	54.37	q, N(2)(COO$\underline{C}H_3$), $^1J_{C,H}$ = 149.1 Hz
	74.33	s, $\underline{C}$(4)
	125.16	d, *p*-$\underline{C}$, $^1J_{C,H}$ = 161.0 Hz
	125.27	d, o-$\underline{C}$, $^1J_{C,H}$ = 159.8 Hz
	128.08	d, *m*-$\underline{C}$, $^1J_{C,H}$ = 159.8 Hz
	130.56	s, *ipso*-C_6H_5

	150.05	s, N(2)(<u>C</u>OOCH$_3$)
	162.81	s, <u>C</u>(3)
	166.35	s, <u>C</u>(5)
IR (KBr)	3047 (w), 2958(w) 2306 (w), 1795 (vs), 1732 (vs), 1702 (vs), 1597 (s), 1500 (s), 1302 (vs), 1100 (s)	

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.77 g (3.0 mmol; 59 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 171 °C

Summenformel: $C_{13}H_{14}N_2O_4$ Molmasse : 262.27 g / mol

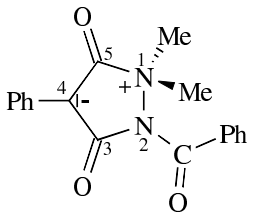
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	59.54	5.38	10.69
gefund.	59.26	5.17	10.57

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	3.44	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.92	s, 3H, N(2)(COOC<u>H</u>$_3$)
	7.13	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.32	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	8.04	d, 2H, *o*-<u>H</u>
^{13}C {^{1}H}-NMR	48.93	s, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$
	54.29	s, N(2)(COO<u>C</u>H$_3$)
	74.29	s, <u>C</u>(4)
	125.12	s, *o*-<u>C</u>
	125.22	s, *p*-<u>C</u>
	127.98	s, *m*-<u>C</u>
	130.53	s, *ipso*-<u>C</u>
	149.90	s, N(2)(<u>C</u>OOCH$_3$)
	162.75	s, <u>C</u>(3)
	166.26	s, <u>C</u>(5)

5.6.4 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-pyrazolidinium-4-id (70d)



Ansatz:	0.90 g (5.0 mmol)	Phenylchlorcarbonylketen (**46a**)
	0.82 g (5.0 mmol)	N-Benzoyl-N',N'-dimethyl-hydrazin (**69d**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.94 g (3.1 mmol; 61 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 184 °C

Summenfromel: $C_{18}H_{16}N_2O_3$ Molmasse : 308.34 g / mol

Elementaranalyse:

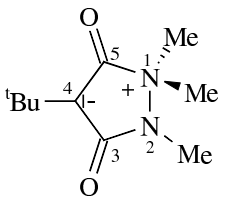
	C	H	N
berech.	70.12	5.23	9.08
gefund.	69.88	5.16	9.18

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	3.58	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	7.17	t, 1H, *p*-$\underline{H}$
	7.34	t, 2H, *m*-$\underline{H}$
	7.46	t, 2H, N(2)[(C=O)-$C_6\underline{H}_5$] $^3J_{H,H}$= 7.6 Hz
	7.61-7.54	m, 3H, N(2)[(C=O)-$C_6\underline{H}_5$]
	8.06	d, 2H, *o*-$\underline{H}$
^{13}C-NMR	49.3	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$
	74.5	s, $\underline{C}$(4) -C_6H_5
	125.17-133.79	Aromaten $\underline{C}$-Atome der Ph-/Bz-Gruppe
	163.36	s, N(2)[($\underline{C}$=O)-Ph]
	165.52	s, $\underline{C}$(3)
	166.47	s, $\underline{C}$(5)

IR (KBr) 2958 (w), 2360 (w), 1987 (w), 1795 (vs), 1699 (vs), 1627 (vs), 1596 (s), 1501 (s), 1447 (s), 1287 (vs), 1147 (s)

5.6.5 4-^{t}Butyl-3,5-dioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium -4-id (70e)



Ansatz: 0.81 g (5.0 mmol) ^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**)

0.37 g (5.0 mmol) N,N',N'-Trimethylhydrazin (**69a**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.65 g (3.3 mmol; 66 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 143 °C

Summenformel: $C_{10}H_{18}N_2O_2$ Molmasse : 198.27 g / mol

Elementaranalyse:

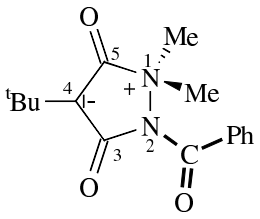
	C	**H**	**N**
berech.	60.58	9.15	14.13
gefund.	60.00	9.20	14.13

Spektroskopische Daten :

^{1} H-NMR	1.25	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	2.97	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.08	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
^{13} C-NMR	25.51	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 139.9 Hz
	29.19	q, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 126.6 Hz
	29.50	s, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$
	46.40	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 143.0 Hz,
	77.88	s, <u>C</u>(4)
	169.48	s, <u>C</u>(3)

	172.37	s, C(5)
IR (KBr)	2972 (m), 1779 (vs), 1641 (vs), 1458 (m), 1409 (s), 1378 (s), 1362 (s), 1261 (m), 1188 (w), 945 (m), 788 (w)	

5.6.6 2-Benzoyl-4-^{t}butyl-3,5-dioxo-1,1-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (70f)



Ansatz: 0.81g (5.0 mmol) ^{t}Butyl-chlorcarbonylketen (**46d**)

0.82 g (5 mmol) N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69d**)

Aufarbeitung: **Weg B**

Ausbeute: 0.84 g (2.9 mmol; 58 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 206 °C

Summenformel: $C_{16}H_{20}N_2O_3$ Molmasse : 288.35 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	66.65	6.99	9.72
gefund.	65.56	6.91	9.47

Spektroskopische Daten :

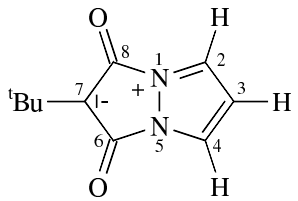
^{1}H-NMR	1.26	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	3.48	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	7.38-7.50	m, 5H,N(2)[(C=O)-C$_6$<u>H</u>$_5$]
^{13}C-NMR	29.98	q, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 126.1 Hz
	30.04	s, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$
	48.58	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 145.5 Hz

	78.93	s, C(4)
	126.93-133.02	Aromaten C-Atome der Bz-Gruppe
	164.91	s, N(2)[(C=O)-Ph]
	165.52	s, C(3)
	167.37	s, C(5)
IR (KBr)	3035 (w), 2966 (s), 1810 (vs), 1683 (vs), 1667 (vs), 1447 (s), 1447 (s), 1355 (s), 1283 (vs), 1203 (m), 1146 (s), 1110 (m), 1065 (m), 851 (s)	

5.7 6,8-Dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-diene-7-ide

Zu einer Lösung von 5 mmol des entsprechenden Pyrazol-Derivates in 30 ml abs. Diethylether tropft man bei 0 °C langsam unter Rühren die äquimolare Menge (5 mmol) ^{t}Butylchlorcarbonylketen in 15 ml abs. Diethylether zu. Man rührt weitere 60 min bis das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum bis Niederschlag ausfällt. Das Gemisch wird über Nacht bei -78 °C aufbewahrt. Man filtriert den Feststoff ab, trocknet am Vakuum und kristallisiert aus Dichlormethan um.

5.7.1 7-^{t}Butyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo[3.3.0]octa-1,3-dien-7-id (71a)



Ansatz:	0.81 g (5.0 mmol)	^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**)
	0.34 g (5.0 mmol)	Pyrazol (**55a**)
Ausbeute:	0.81 g (4.2 mmol; 84 %) als orange-rote Kristalle	
Schmelzpunkt:	196 °C	

Summenformel: $C_{10}H_{22}N_2O_2$ Molmasse : 192.22 g / mol

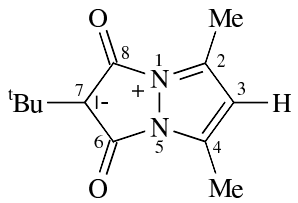
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	62.49	6.29	14.57
gefund.	61.75	6.14	14.26

Spektroskopische Daten :

^{1}H-NMR	1.31	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	6.61	s, 1H, C(3)-<u>H</u>
	7.72	s, 2H, C(2)-<u>H</u>, C(4)-<u>H</u>
^{13}C-NMR	29.39	q, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, $^1J_{C,H}$ = 123.5 Hz
	30.38	s, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$
	85.10	s, <u>C</u>(7)
	110.19	d, <u>C</u>(3), $^1J_{C,H}$ = 186.0 Hz
	125.92	d, <u>C</u>(2), <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 199.6 Hz
	158.86	s, <u>C</u>(6), <u>C</u>(8)
IR (KBr)	3128 (s), 2950 (s),2361 (w), 1667 (vs, sh), 1488 (s), 1460 (m), 1421(m), 1359 (s), 1215(s), 1103 (m), 1052 (s), 943 (m), 807 (s)	

5.7.2 7-^{t}Butyl-2,4-dimethyl-6,8-dioxo-7-dehydro-1-azonia-5-azabicyclo [3.3.0]octa-1,3-dien-7-id (71b)



Ansatz: 0.81 g (5.0 mmol) ^{t}Butylchlorcarbonylketen (**46d**)

0.48 g (5.0 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol (**55b**)

Ausbeute: 0.87 g (4.0 mmol; 79 %) als orangene Kristalle

Schmelzpunkt: 137 °C

Summenformel: $C_{12}H_{16}N_2O_2$ Molmasse : 220.27 g / mol

Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	65.43	7.32	12.72
gefund.	64.66	7.48	12.35

Spektroskopische Daten :

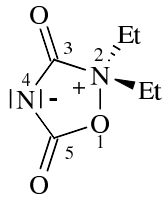
^{1} H-NMR	1.26	s, 9H, C(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	2.53	s, 6H,C(2)(C<u>H</u>$_3$), C(4)(C<u>H</u>$_3$)
	6.04	s, 1H, C(3)-<u>H</u>
^{13} C-NMR	10.81	q, C(2)(<u>C</u>H$_3$), C(4)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 131.6 Hz
	29.39	q, C(<u>C</u>H$_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 125.0 Hz
	31.36	s, <u>C</u>(CH$_3$)$_3$
	87.28	s, <u>C</u>(7)
	110.79	d, <u>C</u>(3) $^{1}J_{C,H}$ = 180.0 Hz
	141.82	qi, <u>C</u>(2), <u>C</u>(4), $^{2}J_{C,H}$ = 7.1 Hz
	160.35	s, <u>C</u>(6), <u>C</u>(8)
IR (KBr)	3154 (m), 2946 (s), 2361 (w), 1678 (vs, br, sh), 1483 (m), 1387 (m), 1362 (s), 1297 (s), 1103 (s), 888 (m), 768 (m)	

5.8. Umsetzungen mit N-Chlorcarbonylisocyanat

5.8.1 2,2-Diethyl-3,5-dioxo-1,2,4-oxadiazolidin-2-ium-4-id (76)

Zu einer Lösung von 0.45 g (5 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin (**55b**) und 0.76 g (7.5 mmol) Triethylamin in 30 ml abs. Diethylether tropft man bei 0 °C über den Zeitraum von einer Stunde unter Rühren die äquimolare Menge (0.45 g / 5 mmol) des N-Chlorcarbonylisocyanates (**59**) in 20 ml abs. Diethylether zu. Man rührt weitere 90 Min. ohne Kühlung und filtriert anschließend den ausgefallenen Niederschlag, bestehend aus Triethylammoniumhydrochlorid und dem entsprechenden Betain, ab. Den Niederschlag nimmt man in abs. Diethylether (40 ml) auf. Die entstandene Suspension wird unter Rühren langsam auf 30-35 °C erwärmt. Hierbei ist eine Abnahme des Feststoffes zu beobachten. Der Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält

einen farblosen Feststoff. Anschließend wird aus einem Diethylether/Dichlormethan-Gemisch (1:3) umkristallisiert.



Ansatz: 0.53 g (5.0 mmol) N-Chlorcarbonylisocyanat (**59**)
0.45 g (5.0 mmol) N,N-Diethylhydroxylamin (**55b**)
0.76 g (7.5 mmol) Triethylamin

Ausbeute: 0.36 g (2.3 mmol; 45 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 133 °C

Summenformel: $C_6H_{10}N_2O_3$ Molmasse : 158.16g / mol

Elementaranalyse:

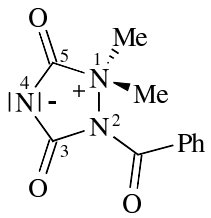
	C	**H**	**N**
berech.	45.57	6.37	17.71
gefund.	45.01	6.43	17.20

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	1.36	t, 6H, N(2)(CH_2-$C\underline{H}_3$)$_2$, $^2J_{H,H}$ = 7.0 Hz
	3.54, 3.66	AB-Teil des ABX_3-System, je 2H, N(2)($C\underline{H}_2$-CH_3)$_2$, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, $^2J_{H,H}$ = 13.2 Hz
^{13}C -NMR	6.97	q, N(2)(CH_2-$\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 143.0 Hz
	55.06	t, N(2)($\underline{C}H_2$-CH_3)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 142.8 Hz
	155.97	s, $\underline{C}$(3)
	159.15	s, $\underline{C}$(5)
IR (KBr)	3589 (w), 2990 (m), 2948 (w),1865 (s), 1779 (vs), 1751 (vs, br, sh), 1517(w), 1457 (s), 1265 (s), 1214 (vs), 1165 (vs), 1145 (s), 1011 (m), 958 (s), 828 (vs)	

5.8.2 2-Benzoyl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazoldin-2-ium-4-id (77)

Zu einer Lösung von 0.82 g (5 mmol) N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin und 0.76 g (7.5 mmol) Triethylamin in 30 ml abs. Diethylether tropft man bei 0 °C langsam (40 min) unter Rühren die äquimolare Menge N-Chlorcarbonylisocyanat (5 mmol) in 20 ml abs. Diethylether zu. Man rührt weitere 60 min und filtriert den ausgefallenen Niederschlag, bestehend aus Triethylammoniumhydrochlorid und dem Betain, ab. Den Niederschlag nimmt man in abs. Diethylether (40 ml) auf und rührt die entstandene Suspension unter langsamer Erwärmung auf 30-35 °C. Hierbei ist eine Abnahme des Feststoffes zu beobachten. Der Rückstand wird abgetrennt und die organische Phase am Vakuum vom Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird aus einem Diethylether/Dichlormethan-Gemisch (1:3) umkristallisiert.



Ansatz: 0.53 g (5.0 mmol) N-Chlorcarbonylisocyanat(**59**)
0.82 g (5.0 mmol) N-Benzoyl-N',N'-dimethylhydrazin (**69d**)

Ausbeute: 0.47 g (2.0 mmol; 40 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 162 °C

Summenformel: $C_{11}H_{11}N_3O_3$ Molmasse : 233.23 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	56.56	4.75	18.02
gefund.	56.82	4.64	18.17

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.54	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	7.41	t, 2H, *m*-<u>H</u>
	7.55	t, 1H, *p*-<u>H</u>
	7.59	d, 2H, *o*- <u>H</u>
^{13}C -NMR	48.61	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 145.1 Hz
	127.74	d, *p*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 164.2 Hz
	128.59	d, *o*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 163.6 Hz
	132.72	s, *ipso*-<u>C</u>
	133.17	d, *m*-<u>C</u>, $^{1}J_{C,H}$ = 164.2 Hz
	154.63	s, <u>C</u>(3)
	156.84	s, <u>C</u>(5)
	166.19	s, N(2)[(<u>C</u>=O)-C$_6$H$_5$]
IR (KBr)	2966 (w), 2361 (m), 1867 (vs), 1747 (vs), 1687 (vs), 1598 (m), 1449 (s), 1428 (s), 1400 (m), 1303 (s), 1267 (vs), 1192 (s)	

5.9 Umsetzungen von N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazin mit Arylisothiocyanaten

5.9.1 Herstellung von N,N',N'-Trimethyl-N-(trimethylsilylethinyl)-hydrazin als Variation der bekannten Eintopfsynthese [23)]

Zu einer Lösung von 3.71 g (50 mmol) Trimethylhydrazin in 20 ml abs. Diethylether tropft man bei -70 °C die 1.1 äquimolare Menge n-BuLi (35 ml/15 %-Lösung in n-Hexan) langsam zu. Man entfernt das Eisbad und läßt die Lösung bis zur Raumtemperatur unter starkem Rühren auftauen(ca. 3 h). Die erhaltene trüblich weiße Suspension wird zu einer gerührten Lösung von Trichlorethylen (50 mmol / 6.57 g in 50 ml abs. Ether) bei -70 °C zugetropft. Man läßt das Aceton/Trockeneisbad über Nacht auftauen und beobachtet eine Farbveränderung der Suspension von weiß nach beige.

Nach Abkühlung des Gemisches auf -70 °C ab und gibt man tropfenweise die 2.2 äquimolare Menge n-BuLi (100 mmol / 70 ml) langsam hinzu. Nach 30 Minuten wird das Eisbad entfernt und eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt.

Im fünften Schritt werden zu der auf -78 °C abgekühlten Mischung 5.43 g Chlortrimethylsilan (50mmol) in 40 ml abs. Diethylethertropfenweise zugeben und das Gemisch im Eisbad langsam über Nacht bis zur Raumtemperatur erwärmt. Die festen

Rückstände werden abzentrifugiert, der Feststoff nochmals mit abs. Diethylether gewaschen und die vereinigten Etherphasen am Rotationsverdampfer entfernt (in einer Stickstoffatmosphäre).
Die abschließende Vakuumdestilation (15 Torr) ergibt 5.44 g (32 %) einer klaren Flüssigkeit bei 59-62 °C. Je dunkler (braun bis schwarz) das Reaktionsgemisch nach dem Zutropfen des Lithiumhydrazids zur Diethylether/Trichlorethylen-Lösung ist, desto geringer wird die Ausbeute an Inhydrazin.

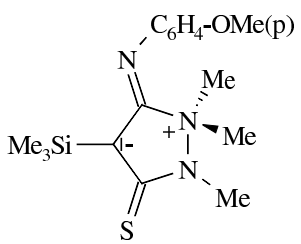
5.9.2 5-Iminoaryl-3-thioxo-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-ide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Analog der von *Gerulat* [23)] beschriebenen Arbeitsvorschrift tropft man bei Raumtemperatur jeweils 5 mmol des Isothiocyanates in 10 ml abs. Diethylether zu einer Lösung von 5 mmol N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazin in 10 ml abs. Diethylether langsam zu. Man rührt zwei Stunden und engt die Lösung am Vakuum ein. Erkennt man einen Niederschlag, so wird dieser abfiltriert, mit kaltem Diethylether gewaschen und aus Pentan umkristallisiert.

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Derivate **45a-c** können den Literaturstellen 23) oder 110) entnommen werden.

5.9.2.1 5-[(p-Methoxyphenyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-id (45d)



Ansatz:	0.85 g (5.0 mmol)	N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N', N'-trimethylhydrazin (**35a**)
	0.83 g (5.0 mmol)	p-(Methoxy)-phenylisothiocyanat (**44d**)

Ausbeute: 0.65 g (2.1 mmol ; 42 %), als blaßgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 113-116 °C

Summenformel: $C_{16}H_{25}N_3OSSi$ Molmasse : 307.46 g / mol

Bemerkung: man erhält nach der Entfernung des Lösungsmittels anstelle eines Feststoffs ein orangefarbenes Öl, das aus einem Pentan/ Chloroform-Gemisch (3:1) bei -78 °C über Nacht auskristallisiert.

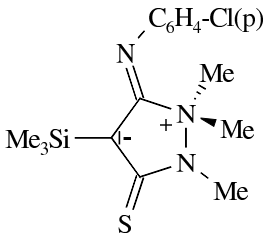
Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	0.20	s, 9H, Si(C$\underline{H}_3$)$_3$
	2.56	s, 6H, N(1)(C$\underline{H}_3$)$_2$
	3.34	s, 3H, N(2)(C$\underline{H}_3$)
	3.72	s, 3H, C_6H_4(OC$\underline{H}_3$)
	6.79, 7.07	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-$\underline{H}$, $^3J_{H,H}$ = 9.0 Hz
^{13}C -NMR ($CDCl_3$)	0.47	q, Si($\underline{C}H_3$)$_3$, $^1J_{C,H}$ = 119.7 Hz
	29.74	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.0 Hz
	44.44	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 138.7 Hz
	55.29	q, C_6H_4(O$\underline{C}H_3$), $^1J_{C,H}$ = 144.0 Hz
	67.63	s, $\underline{C}$(4)-Ringatom
	114.59, 126.64	2d, *o/m*-$\underline{C}$ des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 161.0 bzw. 163.0 Hz
	133.5, 155.5	2s, *ipso*-$\underline{C}$ des Arylkerns
	167.88	s, $\underline{C}$(5)
	196.69	s, $\underline{C}$(3)
IR (KBr)	3340 (w,br), 3135(w), 2959 (w), 2107 (m), 1659 (vs), 1603(s), 1505 (vs), 1434 (vs), 1332 (s), 1271 (s), 1239 (s), 1178 (s), 1127 (vs), 1048 (s), 1028 (s), 831 (s)	

5.9.3 Versuche zur Darstellung des 3-[(p-Chlorphenyl)-imino]-5-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id-Betains 45a durch Variation der Reaktionsbedingungen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 0.85 g (5 mmol) N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N',N'-trimethylhydrazin in 15 ml des entsprechenden Lösungsmittels tropft man bei der angegebenen Reaktionstemperatur 0.85 g p-Chlorphenylisothiocyanat (5 mmol) in 10 ml des gleichen Solvens zu. Man läßt die unten angegebene Zeit rühren, entfernt das Lösungsmittel am Vakuum und kristallisiert aus einem Chloroform/Acetonitril-Gemisch (1:1) um. Isoliert wird einzig das 5-Iminoaryl-3-thioxo-Derivat **45a**.



Ansatz: 0.85 g (5.0 mmol) N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N', N'-trimethylhydrazin (**35a**)

0.85 g (5.0 mmol) p-Chlorphenylisothiocyanat (**44a**)

Tabelle 19) Reaktionsbedingungen

Ansatz	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen Zugabe / Nachrühren	Smp. [°C]	Ausbeute [g / mmol / %]
A	Diethylether	30 min bei -40 °C/ 12 h bei RT	114	0.59 / 1.75 / 35
B	Acetontril	12 h bei RT	112	0.73 / 2.15 / 43
C	„naßes"Acetontril	4 h bei 70 ° C	102	0.31 / 1.15 / 23
D	Diethylether	4 h bei 45 ° C	119	0.66 / 1.95 / 39

Analytische Daten : der **Ansätze A, B, D**

Schmelzpunkt: 119 °C

Summenformel: $C_{15}H_{22}ClN_3OSSi$ Molmasse : 339.94 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	53.00	6.52	12.36
gefund.	53.05	6.55	12.23

Spektrokopische Daten:

^{1} H-NMR	0.12	s, 9H, Si(C$\underline{H}_3$)$_3$
	2.91	s, 6H, N(1)(C$\underline{H}_3$)$_2$
	3.47	s, 3H, N(2)(C$\underline{H}_3$)
	6.96	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-$\underline{C}$, $^{3}J_{H,\ H}$ = 8.9 Hz
^{13} C-NMR	0.48	q, Si($\underline{C}H_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 120.0 Hz
	30.09	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.3 Hz
	47.66	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 142.9 Hz
	77.20	s, $\underline{C}$(4)
	123.86, 129.63	2d, *o/m*-$\underline{C}$ desArylkerns, $^{1}J_{C,H}$ = 161.4 Hz bzw. 164.6 Hz
	129.63, 143.67	2s, *ipso*-$\underline{C}$ des Arylkerns
	169.28	s, $\underline{C}$(5)
	196.71	s, $\underline{C}$(3)
IR (KBr)	2955 (w), 1654 (vs), 1585 (s), 1484 (m), 1458 (m), 1402 (w), 1349 (s), 1307 (s), 1238 (s), 1212 (m), 1157 (s), 1090 (m), 1050 (m), 1007 (m), 903 (w), 835 (s), 781 (m), 761 (m), 696 (m), 616 (w), 504 (w), 463(w)	

Ansatz C:

Isoliert wird das desilylierte Betain. Analytische Daten siehe 5.9.4.4.

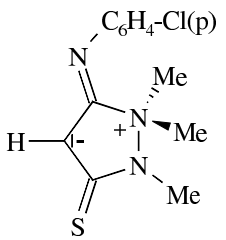
5.9.4 Desilylierung der 5-Iminoaryl-3-thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer stark gerührten Lösung des eingesetzten Betains in feuchtem Acetonitril gibt man die 1.5 äquimolare Menge an Caesiumfluorid. Das Gemisch wird über Nacht gerührt und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Anschließend wird das Feststoffgemisch säulenchromatographisch aufgetrennt.

		Eluent bzw. Lösungsmittelgemisch	
Derivat	Säulenmaterial	Chloroform	Acetonitril
p-Chlorphenyl	Kieselgel	1	0
p-Nitrophenyl	Kieselgel	1	3
p-Tolyl	Kieselgel	1	1
p-Methoxyaryl	Kieselgel	1	1

5.9.4.1 5-(p-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79a)



Ansatz: 0.92 g (2.7 mmol) 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3 thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45a**)

0.62 g (4.1 mmol) Caesiumfluorid

Ausbeute: 0.56 g (2.1 mmol; 78 %) als gelb-orangene Kristalle

Schmelzpunkt: 103 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}ClN_3S$ Molmasse : 267.76 g / mol

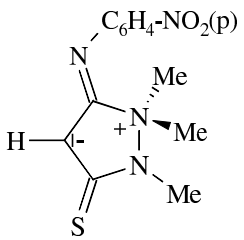
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	53.83	5.27	15.69
gefund.	53.08	5.51	16.63

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.37	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.53	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	5.33	s, 1H, C(4)
	6.92, 7.19	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 7.8 Hz
^{13}C -NMR	30.00	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.5 Hz
	50.92	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.8 Hz
	84.97	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 184.7 Hz
	123.39, 128.98	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 160.2 Hz bzw. 163.8 Hz
	128.24, 145.48	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	163.45	s, <u>C</u>(5)
	188.82	s, <u>C</u>(3)
IR (KBr)	3012(w), 1655(vs), 1580(s), 1421(vs), 1349(m), 1285(m), 1133(s), 1062 (m), 855 (m), 837 (s)	

5.9.4.2 5-(p-Nitrophenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79b)



Ansatz:	0.63 (2.0 mmol)	5-[(p-Nitrophenyl)-imino]-3-thio-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45b**)
	0.62 g (3.0 mmol)	Caesiumfluorid

Ausbeute: 0.37 g (2.1 mmol; 67 %) als gelb-orangene Kristalle

Schmelzpunkt: 124 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}N_4O_2S$ Molmasse : 278.34 g / mol

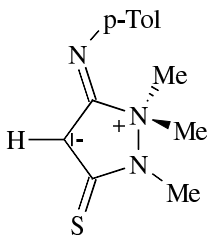
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	51.78	5.07	20.13
gefund.	50.91	4.91	20.15

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.45	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.61	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	5.48	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	7.08, 8.12	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 9.2 Hz
^{13}C -NMR	29.88	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 141.1 Hz
	51.19	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 146.0 Hz
	86.30	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 185.4 Hz
	122.35, 125.12	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 163.3 Hz bzw. 167.1 Hz
	142.47, 153.72	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	164.40	s, <u>C</u>(5)
	190.76	s, <u>C</u>(3)
IR (KBr)	3022 (w), 2360 (w), 1631 (vs), 1567 (vs), 1492 (m), 1392 (s), 1295 (vs), 1128 (s), 1102 (vs), 975 (w), 866 (m), 840 (m), 807 (m), 752 (w)	

5.9.4.3 5-(p-Tolyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79c)



Ansatz: 1.25 g (4.3 mmol) 5-[(p-Tolyl)-imino]-3 thioxo-4-trimethyl-silyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45c**)

0.98 g (6.5 mmol) Caesiumfluorid

Ausbeute: 0.84 g (3.4 mmol; 79 %) als gelb-orangene Kristalle

Schmelzpunkt: 109 °C

Summenformel: $C_{13}H_{17}N_3S$ Molmasse : 247.37 g / mol

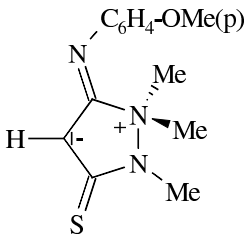
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	63.12	6.93	16.99
gefund.	62.49	6.78	16.80

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	2.24	s, 3H,-C_6H_4-C<u>H</u>$_3$
	3.34	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.50	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	5.33	s, 1H, C(4)
	6.88, 7.04	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 8.2 Hz
^{13}C -NMR	20.67	q, -C_6H_4-<u>C</u>H$_3$, $^1J_{C,H}$ = 126.4 Hz
	30.0	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.6 Hz
	50.7	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.5 Hz
	84.9	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 184.6 Hz
	121.81, 129.51	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 159.5 Hz bzw. 157.6 Hz
	132.88, 144.01	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	162.88	s, <u>C</u>(5)
	187.73	s, <u>C</u>(3)
IR (KBr)	3009 (w), 2360 (m), 1654 (vs), 1599 (s), 1504 (s), 1426 (vs), 1344 (m), 1272 (s), 1207 (m), 1128 (s), 1065 (s), 961 (m), 851 (m), 792 (w), 672(w), 520 (m), 495 (m)	

5.9.4.4 5-(p-Methoxyphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79d)



Ansatz:	1.0g (3.0 mmol)	5-[(p-Methoxyphenyl)-imino]-3 thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45d**)
	0.68 g (4.5 mmol)	Caesiumfluorid
Ausbeute:	0.65 g (2.5 mmol; 83 %) als gelb-orangenes Kristalle	
Schmelzpunkt:	110 °C	
Summenformel: $C_{13}H_{17}N_3OS$		Molmasse : 263.37 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	59.29	6.51	15.96
gefund.	60.20	6.90	15.44

Spektroskopische Daten :

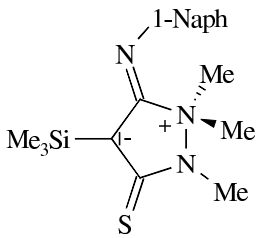
^{1}H -NMR	3.33	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.49	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.71	s, 3H,-C$_6$H$_4$(OC<u>H</u>$_3$)
	5.34	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	6.77, 6.93	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 9.0 Hz
^{13}C -NMR	30.05	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.6 Hz
	50.70	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 146.0 Hz
	55.32	q, C$_6$H$_4$(O<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 143.7 Hz
	84.89	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 184.6 Hz
	114.19, 122.99	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 159.8 Hz bzw. 159.8 Hz
	132.97, 155.80	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns

	162.25	s, C(5)
	187.89	s, C(3)
IR (KBr)	3135 (w), 2921 (m), 1657 (vs), 1510 (s), 1432 (vs), 1330 (m), 1271 (s), 1238 (w), 1178 (m), 1126 (vs), 1049 (m), 1025 (m), 831 (m), 752 (m), 695 (w), 607 (m), 518 (m)	

5.9.5 Umsetzung des Inhydrazins 35a mit 1-Naphthylisothiocyanat

Sowohl die Herstellung des Derivates **45e** als auch die Desilylierung zum Betain **79e** verlaufen analog der in Kap. 5.9.2 und 5.9.4 beschriebenen Vorschriften.

5.9.5.1 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-4-trimethylsilyl-pyrazolidinium-4-id (45e)



Ansatz:	0.85 g (5.0 mmol)	N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N', N'-trimethylhydrazin (**35a**)
	1.07 g (5.0 mmol)	1-Naphthylisothiocyanat (**44e**)

Ausbeute: 1.23 g (3.5 mmol ; 69 %), als hellgelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 105-107 °C

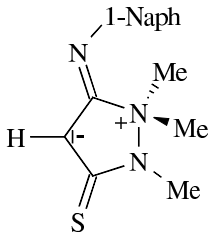
Summenformel: $C_{19}H_{25}N_3SSi$ Molmasse : 355.58 g / mol

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	0.19	s, 9H, Si(C<u>H</u>$_3$)$_3$
	2.98	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.50	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)

	7.41	d, 1H, H-Naphthylsystem ,$^{3}J_{H,H}$ = 7.4 Hz
	7.35-7.49	m, 3H, H-Naphthylsystem
	7.59	d, 1H, H-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz
	7.81	d, 1H, H-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz
	8.14	d, 1H, H-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.7 Hz
^{13}C -NMR	0.41	q, Si(CH$_3$)$_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 120.1 Hz
	30.08	q, N(1)(CH$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.1 Hz
	46.90	q, N(2)(CH$_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 141.3 Hz
	74.60	s, C(4)
	117.01	d, C-Naphthylsystem, $^{1}J_{C,H}$ = 156.8 Hz
	122.61-128.66	m, C-Naphthylsystem,
	134.39, 140.58	2s, C-Naphthylsystem
	167.59	s, C(5)
	196.65	s, C(3)
IR (KBr)	3017 (w), 2948 (w), 2361 (w), 1956(w), 1626 (vs), 1567(vs), 1504 (m), 1455 (s), 1349 (vs), 1303 (vs), 1245 (vs), 1192 (s), 1150 (s), 1090 (s), 1008 (m), 904 (w), 836 (s), 770 (s), 629 (w)	

5.9.5.2 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79e)



Ansatz:	0.85 g (3.0 mmol)	5-[(1-Naphthyl)-imino]-3 thioxo-4-trimethylsilyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**45e**)
	0.68 g (4.5 mmol)	Caesiumfluorid

Ausbeute: 0.60 g (2.1 mmol; 71 %) als gelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 110 °C

Summenformel: $C_{16}H_{17}N_3S$ Molmasse : 283.40 g / mol

Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	67.81	6.05	14.83
gefund.	67.18	6.11	14.79

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.53	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.59	s, 3H, N(2) (C<u>H</u>$_3$)
	5.44	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	7.10	d, 1H, <u>H</u>-Naphthylsystem ,$^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz
	7.36-7.47	m, 3H, <u>H</u>-Naphthylsystem
	7.53	d, 1H, <u>H</u>-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.2 Hz
	7.80	d, 1H, <u>H</u>-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz
	8.15	d, 1H, <u>H</u>-Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz
^{13}C -NMR	30.11	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.8 Hz
	51.11	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 145.6 Hz
	85.40	d, <u>C</u>(4), $^{1}J_{C,H}$ = 185.9 Hz
	115.41	d, <u>C</u>-Naphthylsystem, $^{1}J_{C,H}$ = 157.4 Hz
	122.63-128.64	m, Naphthylsystem
	134.43, 143.13	s, Naphthylsystem
	163.67	s, <u>C</u>(5)
	189.06	s, <u>C</u>(3)
IR (KBr)	2360 (w), 1636 (vs), 1561 (s), 1503 (m), 1418 (vs), 1383 (vs), 1287 (s), 1248 (m), 1135 (m), 1088 (vs), 1072 (m), 960 (m), 839 (m), 800 (m), 777 (w), 737 (m)	

5.9.5.3 Isomerengemisch der Verbindungen 79e, 81, 82

Zu 3.40 g (20.0 mmol) N',N,N-Trimethyl-N'-(Trimethylsilylethinyl)-hydrazin (**35a**) in 30 ml abs. Diethylether tropft man die äquivalente Menge 1-Naphylisothiocyanat (4.28 g) in 40 ml des gleichen Solvens bei RT zu. Man läßt drei Stunden bei RT rühren, entfernt das Lösungsmittel am Vakuum und isoliert ohne weitere Purifikation 4.78 g (13.41 mmol / 67 %) eines gelben kristallinen Feststoffes.

In einen 100 ml Dreihalskolben gibt man die 4.78 g des gelben Kristalles, 3.04 g (19.97 mmol) Caesiumfluorid und 40 ml feuchtes Acetonitril, rührt 5 h bei RT und gibt anschließend 30 ml abs. n-Pentan hinzu. Nach weiteren 30 min Rühren fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus, der durch Filtration abgetrennt und am Vakuum

getrocknet wird. Man isoliert 1.94 g (6.89 mmol / 41%) des durch NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig als 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79e**) charakterisierten gelben Kristalles.

Das zurückbleibende Filtrat engt man am Vakuum zu einem gelben zähflüssigen Öl ein, gibt 10 ml eines Gemisches aus Chloroform/n-Pentan zu und bewahrt es bei -78 °C auf. Nach zwei Tagen ist ein gelber Feststoff im Kolben zu erkennen. Er wird abfiltriert und am Vakuum getrocknet. Mittels Dünnsschichtchromatographie [CH_3CN/Et_2O(1:6)] sind zwei unterschiedliche Substanzen zu erkennen. Der Großteil des Feststoffes wird in Chloroform gelöst, abpipetiert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält 1.12 g (3.98 mmol / 24 %) eines gelben Feststoffes, der als das Trimethyl-Hydrazino-benzo[*h*]-chinolin-(1*H*)-thion (**82**) charakterisiert werden kann.

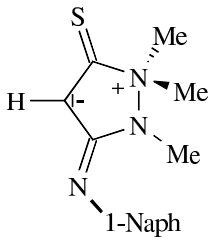
Der zurückbleibende Feststoff wird mit kaltem Diethylether gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält 0.01 g (0.04 mmol / 0.21 %) eines hellgelben Kristalles, das anschließend in CD_3OD NMR-spektroskopisch als das 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**81**) charakterisiert wird.

Ansatz:	Teil A)	3.40 g (20.0 mmol)	N-(Trimethylsilylethinyl)-N,N', N'-trimethylhydrazin (**35a**)
		4.28 g (20.0 mmol)	1-Naphthylisothiocyanat (**44e**)
	Teil B)	4.78 g (13.4 mmol)	gelbe Kristalle
		2.72 g (4.5 mmol)	Caesiumfluorid
Ausbeute:	Teil A)	4.78 g (13.4 mmol; 67 %) als gelbe Kristalle	
	Teil B)	3.07 g (10.9 mmol; 65 %) als gelbe Kristalle	

5.9.5.3.1 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (79e)

Die analytischen Daten der Verbindung **79e** sind in Kap. 5.9.5.2 aufgeführt

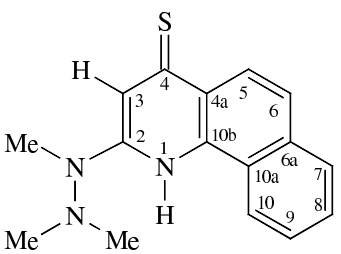
5.9.5.3.2 3-[(1-Naphthyl)-imino]-5-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (81)



Spektroskopische Daten :

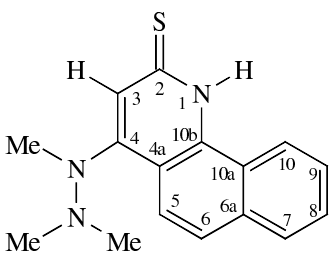
^{1}H-NMR (CD_3OD)	3.64	s, 3H, N(2)($C\underline{H}_3$)
	3.69	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)
	5.19	s, 1H, C(4)-$\underline{H}$
	7.13	d, 1H, Naphthylsystem , $^{3}J_{H,H}$ = 7.3 Hz
	7.43-7.52	m, 3H, Naphthylsystem
	7.60	d, 1H, Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz
	7.86	d, 1H, Naphthylsystem, $^{3}J_{H,H}$ = 7.0 Hz
	8.24	d, 1H, Naphthylsystem , $^{3}J_{H,H}$ = 8.1 Hz
^{13}C -NMR (CD_3OD)	30.82	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.0 Hz
	52.23	q, N(1)($\underline{C}H_3)_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 146.4 Hz
	85.84	d, $\underline{C}$(4), $^{1}J_{C,H}$ = 184.3 Hz
	1-Naphthylsystem:	10 Signale bei 116.89, 124.71, 124.98, 126.58, 127.27, 127.40, 129.18, 130.54, 136.34, 145.54
	166.12	s, $\underline{C}$(3)
	189.81	s, $\underline{C}$(5)

5.9.5.3.3 N',N',N-Trimethylhydrazin)-benzo[*h*]chinolin-(1*H*)-thion (82a oder 82b)



82a

oder



82b

Schmelzpunkt: 108-110 °C

Summenformel: $C_{16}H_{17}N_3S$ Molmasse : 283.40 g / mol

Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	67.81	6.05	14.83
gefund.	55.82	5.42	12.57

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR

2.66	s, 6H, N'($C\underline{H}_3$)$_2$
3.41	s, 3H, N ($C\underline{H}_3$)
7.46-7.51, 7.74-7.79, 7.83-7.86	3 m, 7H, Gerüstprotonen
9.93	s,br, 1H, N(1)-$\underline{H}$

^{13}C -NMR

27.28	q, N ($\underline{C}H_3$), $^1J_{C,H}$ = 139.6 Hz
42.40	q, N'($\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 136.0 Hz
134.77, 134.16, 129.84, 126.2, 125.90	5 s, $\underline{C}$(2), $\underline{C}$(11), $\underline{C}$(12), $\underline{C}$(13),$\underline{C}$(14)
125.33	d, $\underline{C}$(3), $^1J_{C,H}$ = 160.2 Hz
121.86, 125.86, 126.22	3 dd, $\underline{C}$(5-6), $\underline{C}$(7-8), $\underline{C}$(9-10) $^1J_{C,H}$ = 157.7 Hz,$^1J_{C,H}$ = 160.2 Hz $^1J_{C,H}$ = 160.3 Hz
181.01	s, C(4)

IR (KBr) 3453 (m), 3205 (vs), 3059 (w), 2957 (w), 2850 (w), 2360 (w), 2082 (w), 1594 (m), 1516 (vs), 1309 (vs), 1147 (m), 1085 (s), 1016 (m)

5.10 Reaktionen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide 79

5.10.1 Thermisch induzierte Umwandlungen des 5-(p-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-pyrazolidinium-4-ids (79a)

Die thermischen Umwandlung des 5-[(Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids (**79a**) wurden im NMR-Gerät AMX 400 der Firma Bruker durchgeführt. In ein NMR-Röhrchen (5 mm Durchmesser) wurden je Versuch 40 mg des Betains **79a** eingewogen

und in 2.2 ml des angegebenen deuterierten Lösungsmittels gelöst. Die Messungen werden bei Raumtemperatur von 23 °C (296 K) gestartet. Anschließend wird über den unten angegebenen Zeitraum bis auf 80 °C (353 K) erwärmt und in den angegebenen Zeitintervallen vermessen.

5.10.1.1 In Deutero-Toluol bis zur Zersetzung

Das Betain **79a** wurde alle 60 min ^{1}H-NMR-spektroskopisch vermessen. Nach 180 min konnte das eingesetzte Betain nicht mehr identifiziert werden. Den erhaltenen Resonanzen konnte keine neue Verbindung zugeordnet werden.

5.10.1.2 In Deutero-Dimethylsulfoxid zu 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (99a)

Der Heizmantel wird über den Zeitraum von 30 min bis 80 °C aufgeheizt. Anschließend werden in 15 minütigem Zeitintervall ^{1}H-NMR-Messungen durchgeführt. Die vollständige Isomerisierung zum 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) ist nach 345 Minuten beendet. In Tabelle 20 ist das Verhältnis zwischen Ausgangsbetain **79a** und dem Isomerisierungsprodukt **99a** angeführt.

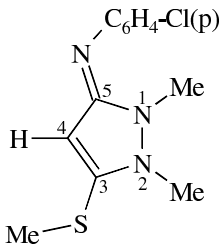


Tabelle 20) Verhältnis zwischen Ausgangsbetain **79a** und Verbindung **99a.**

	Massenverhältnis [%]	
Zeit [min]	Betain **79a**	Isomerisierungsprodukt **99a**
30	99	1
60	98	2
90	93	7
120	83	17
150	63	37
165	50	50
210	18	82
240	8	92
300	2	98
315	2	98

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR (D_6-DMSO)	2.45	s, 3H, S($C\underline{H}_3$)
	3.18	s, 3H, N(2)($C\underline{H}_3$)
	3.26	s, 3H, N(1)($C\underline{H}_3$)
	5.58	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	6.82, 7.13	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^{3}J_{H,H}$ =8.7 Hz
^{13}C -NMR ($CDCl_3$)	14.83	q, S($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 142.4 Hz
	31.92	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 139.9 Hz
	35.90	q, N(1)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 139.9 Hz
	91.09	d, <u>C</u>(4), $^{1}J_{C,H}$ = 182.4 Hz
	122.89, 151.67	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	123.06, 128.18	2d, *o/m*- <u>C</u> des Arylkerns, $^{1}J_{C,H}$ = 159.1 Hz bzw. $^{1}J_{C,H}$ = 162.3 Hz
	156.93	s, <u>C</u>(3)
	158.66	s, <u>C</u>(5)

5.10.2 Methylierungen der 5-Arylimino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide

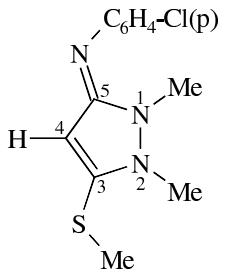
5.10.2.1 Methylierung bei Raumtemperatur

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des entsprechenden 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids **79** im angegebenen Solvens gibt man die x-fache äquimolare Menge an Jodmethan bei -20 °C zu und rührt nach bis sich das Eisbad auf Raumtemperatur erwärmt hat. Man entfernt das überschüßige Jodmethan und das Lösungsmittel am Vakuum und kristallisiert aus einem Chloroform/n-Pentan-Gemisch (3:1) um.
Um eine vollständige analytische Aufklärung durchführen zu können, wurde das bei Ansatz D erhaltene Produktgemisch säulenchromatogaphisch (Kieselgel/$CHCl_3$) aufgetrennt.

5.10.2.1.1 Umsetzungen des 5-(p-Chlorphenyl)-imino-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids **79a**

a) Mit 5 bzw. 10 Äquivalenten Methyljodid in abs. Diethylether



99a

Ansatz A:	0.27g (1.0 mmol)	5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79a**)
	0.14 g (5.0 mmol)	Methyljodid

Spektroskopisch kann ein Produktgemisch bestehend aus 16 % 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) und 84 % des Eduktes **79a** nachgewiesen werden.

Spektroskopische Daten : von Verbindung **99a**

^{1}H -NMR	2.39	s, 3H, S(C<u>H</u>$_3$)
	3.20	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.42	s, 3H, N(1) C<u>H</u>$_3$)
	5.48	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	6.94, 7.17	AA'BB'-System, 4H, *o*/*m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz

Ansatz B: 0.27g (1.0 mmol) 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79a**)

1.40 g (10.0 mmol) Methyljodid

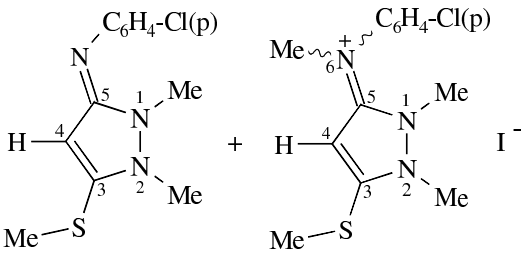
Spektroskopisch kann ein Produktgemisch bestehend aus 65 % 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) und 35 % des Eduktes **79a** nachgewiesen werden.

Spektroskopische Daten : von Verbindung **99a**

^{1}H -NMR	2.34	s, 3H, S(C<u>H</u>$_3$)
	3.15	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.35	s, 3H, N(1) (C<u>H</u>$_3$)
	5.44	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	6.90, 7.16	AA'BB'-System, 4H, *o*/*m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz
^{13}C {^{1}H}-NMR	15.41	S(<u>C</u>H$_3$)
	33.26	N(2)(<u>C</u>H$_3$)
	36.91	N(1)(<u>C</u>H$_3$)
	92.01	<u>C</u>(4)
	121.90-145.53	4 <u>C</u> des Arylkerns
	150.36	<u>C</u>(3)
	157.80	<u>C</u>(5)-Ringatom

b) Mit 25 Äquivalenten Methyljodid in abs. Diethylether

Spektroskopisch kann ein Produktgemisch bestehend aus 60 % 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) und 40 % 5-[(p-Chlorphenyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105a**) nachgewiesen werden.



99a (75%) **105a** (25%)

Ansatz C: 0.27 g (1.0 mmol) 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-4-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79a**)

3.47 g (25.0 mmol) Methyljodid

Spektroskopische Daten des Produktes **105a:**

^{1}H -NMR	2.69	s, 3H, S(C<u>H</u>$_3$)
	3.42	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.72	s, 3H, N(6)(C<u>H</u>$_3$)
	4.06	s, 3H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)
	6.31	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	7.07, 7.32	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^{3}J_{H,\ H}$ = 9.0 Hz
^{13}C -NMR	16.85	q, S(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 143.6 Hz
	36.37	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.3 Hz
	36.63	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 140.3 Hz
	42.40	q, N(6)(<u>C</u>H$_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 144.8 Hz
	98.60	s, <u>C</u>(4), $^{1}J_{C,H}$ = 189.4 Hz
	121.76, 129.97	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^{1}J_{C,H}$ = 160.7 Hz bzw. $^{1}J_{C,H}$ = 164.7 Hz
	129.57, 143.27	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	149.82	s, <u>C</u>(3)
	151.64	s, <u>C</u>(5)

c) Mit 25 Äquivalenten Methyljodid in abs. Acetonitril

Spektroskopisch kann ein Produktgemisch bestehend aus 16 % 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99a**) und 84 % 5-[(p-Chlorphenyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105a**) nachgewiesen werden. Produkt **105a** wird durch säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/$CHCl_3$) isoliert.

Ansatz D:	0.54 g (2.0 mmol)	5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-thioxo-4-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79a**)
	6.94 g (50.0 mmol)	Methyljodid

Analyltische Daten des 5-[(p-Chlorphenyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodids (**105a**)**:**

Ausbeute: 0.63 g (1.6 mmol; 78 %) als gelb-orangene Kristalle

Schmelzpunkt: 106 °C

Summenformel: $C_{13}H_{17}ClIN_3S$ Molmasse : 406.70 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	38.39	4.21	10.33
gefund.	34.38	3.65	9.00

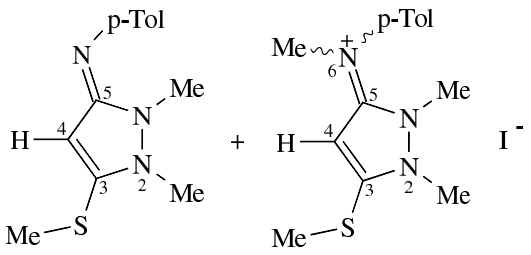
Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	2.70	s, 3H, S(C<u>H</u>$_3$)
	3.43	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.71	s, 3H, N(6)(C<u>H</u>$_3$)
	4.06	s, 3H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)
	6.32	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	7.09, 7.32	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz
^{13}C -NMR	17.00	q, S(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 143.4 Hz
	36.33	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 144.8 Hz
	36.52	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 144.6 Hz
	42.53	q, N(6)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.2 Hz
	98.72	d, <u>C</u>(4)-Ringatom, $^1J_{C,H}$ = 187.5 Hz
	121.93, 130.15	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns,

		$^1J_{C,H}$ = 160.6 Hz bzw. $^1J_{C,H}$ = 165.3 Hz
	129.92, 143.34	2s, *ipso*-C des Arylkerns
	150.04	s, C(3)
	151.90	s, C(5)
IR (KBr)	3428 (m), 3128 (m), 2963 (m), 2916 (m), 2361 (s), 1552 (vs), 1495 (vs), 1426 (vs), 1262 (vs), 1096 (vs), 803 (vs), 659 (w), 469 (w)	

5.10.2.1.2 Umsetzungen des 5-(p-Tolylimino)-3-thioxo-1,1,2-trimethylpyrazolidinium-4-ids **79c** mit 25 Äquivalenten Methyljodid in Acetonitril bei RT

Spektroskopisch kann ein Produktgemisch bestehend aus 17 % 5-[p-Tolylimino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (**99c**) und 83 % {5-[(p-Tolyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodids} (**105c**) nachgewiesen werden.



99c (17%) **105c** (83%)

Ansatz:	0.27g (1.2 mmol)	5-[(p-Tolyl)-imino]-3-thio-4-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79c**)
	3.47 g (25.0 mmol)	Methyljodid

Spektroskopische Daten des 5-[p-Tolylimino]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazols (**99c**):

^{1}H -NMR	2.26	s, 3H, $C_6H_5(CH_3)$
	2.38	s, 3H, $S(CH_3)$
	3.22	s, 3H, N(2)(CH_3)
	3.45	s, 3H, N(1) (CH_3)
	5.51	s, 1H, C(4)-H

6.92, 7.03	AA'BB'-System, 4H, *o*/*m*-H, $^3J_{H,H}$ = 8.24 Hz

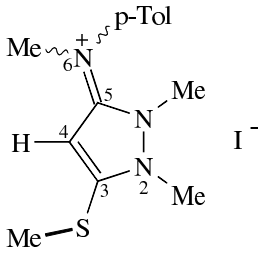
Die spektroskopischen Daten des 5-[(p-Tolyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodids (**105c**) werden in Kap. 5.10.2.2.1 beschrieben.

5.10.2.2 Methylierungen in siedendem Toluol

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Suspension bestehend aus 2 mmol des entsprechenden Betains **79** und 20 ml abs. Toluol wird unter ständigem Rühren erwärmt. Sobald der Feststoff vollständig gelöst ist, tropft man 2 mmol (0.28 g) Methyljodid zu und kocht für 5h unter Rückfluß bei 80 °C. Anschließend kühlt man das Gemisch auf RT ab, entfernt das Lösungsmittel am Vakuum zu einem Feststoff und kristallisiert aus Chloroform/n-Pentan (1:1) um.

5.10.2.2.1 5-[(p-Tolyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105c**)



Ansatz:	0.57 g (2.0 mmol)	5-[(p-Tolyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79c**)
	0.28 g (2.0 mmol)	Methyljodid
Ausbeute:	0.69 g (1.8 mmol; 89 %) als gelbe Kristalle	
Schmelzpunkt:	87 °C	

Summenformel: $C_{14}H_{20}IN_3S$ Molmasse : 386.31 g / mol

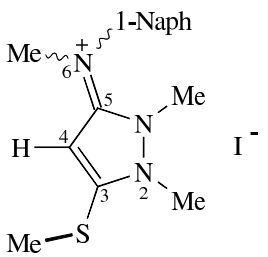
Elementaranalyse:

	C	H	N
berech.	45.53	5.22	10.88
gefund.	41.26	4.58	9.89

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	2.30	s, 3H,-C_6H_4-p-$C\underline{H}_3$
	2.70	s, 3H, S($C\underline{H}_3$)
	3.41	s, 3H, N(2)($C\underline{H}_3$)
	3.60	s, 3H, N(6)($C\underline{H}_3$)
	4.02	s, 3H, N(1)($C\underline{H}_3$)
	6.23	s, 1H, C(4)-H
	7.01, 7.17	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-H, $^{3}J_{H,H}$ = 8.0 Hz
^{13}C -NMR	16.91	q, S($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 143.3 Hz
	20.80	q, -C_6H_4-p-$\underline{C}H_3$, $^{1}J_{C,H}$ = 126.9 Hz
	36.29	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 144.5 Hz
	36.40	q, N(1)($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 144.7 Hz
	43.09	q, N(6)($\underline{C}H_3)_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 139.8 Hz
	96.93	d, C(4), $^{1}J_{C,H}$ = 187.9 Hz
	121.99, 130.88	2d, *o/m*-C des Arylkerns, $^{1}J_{C,H}$ = 160.6 Hz bzw. 160.9 Hz
	135.68, 142.33	2s, *ipso*-C des Arylkerns
	150.05	s, C(3)
	153.08	s, C(5)
IR (KBr)	3418 (w), 3140 (w), 2913 (m), 2360 (w), 1732 (w), 1557 (vs), 1513 (vs), 1493 (s), 1430 (m), 1321 (m), 1267 (m), 1207 (m), 1131(m), 1058 (w), 996 (w), 868 (m), 819 (s), 755 (s), 672 (w), 523 (m)	

5.10.2.2.2 5-[(1-Naphthyl)-methyl-iminiono]-1,2-dimethyl-3-methylthio-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol-jodid (**105e**)



Ansatz: 0.57 g (2.0 mmol) 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-tri-methyl-pyrazolidinium-4-id (**79e**)

0.28 g (2.0 mmol) Methyljodid

Ausbeute: 0.73 g (1.72 mmol; 86 %) als orangegelbe Kristalle

Schmelzpunkt: 78 °C

Summenformel: $C_{17}H_{20}IN_3S$ Molmasse : 422.34 g/mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	48.35	4.77	9.95
gefund.	44.76	4.41	8.80

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR

2.75	s, 3H, S(C<u>H</u>$_3$)
3.21	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
3.44	s, 3H, N(6)(C<u>H</u>$_3$)
3.87	s, 3H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)
6.40	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
1-Naphthylsystem:	
7.34	d, 1H, $^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz
7.45	t, 1H, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz
7.53-7.61	m, 2H
7.80	d, 1H, $^3J_{H,H}$ = 8.4 Hz
7.90	d, 1H, $^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz
7.96	d, 1H, $^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz

^{13}C -NMR

16.83	q, S(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 143.4 Hz
34.33	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 144.5 Hz
37.21	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 144.7 Hz
43.72	q, N(6)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 140.3 Hz
94.93	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 188.7 Hz
1-Naphthylsystem:	
128.58, 134.72, 140.81	3s
128.85, 128.14, 127.78, 126.99, 126.02, 123.36, 121.75	7d, $^1J_{C,H}$ = 160.2 Hz, $^1J_{C,H}$ = 161.0 Hz, $^1J_{C,H}$ = 161.2 Hz, $^1J_{C,H}$ = 160.5 Hz, $^1J_{C,H}$ = 163.1 Hz, $^1J_{C,H}$ = 160.3 Hz, $^1J_{C,H}$ = 160.1 Hz
150.69	s, <u>C</u>(3)
154.49	s, <u>C</u>(5)

IR (KBr) 3342 (s), 3048 (w), 2963 (w), 2363 (w), 1724 (w), 1558 (vs), 1494 (s), 1429 (vs), 1390 (s), 1317 (m), 1274 (m), 1138(m), 1087 (m), 1013 (m), 990 (m), 808 (s), 779 (vs), 741 (vs), 657 (m), 440 (m)

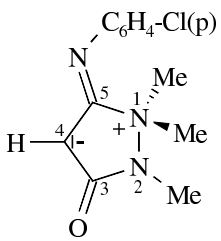
5.11 Umsetzungen der 5-Iminoaryl-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ide mit Mesitylnitriloxid

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer stark gerührten Lösung von x mmol des eingesetzten Betains in abs. Acetonitril tropft man die äquimolare Menge Mesitylnitriloxid im gleichen Solvens langsam zu. Anschließend läßt man das Gemisch für 2 h bei RT rühren, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und trocknet am Vakuum.

Fällt kein Niederschlag aus, so wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt und mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle die Reaktionszeit bestimmt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum und kristallisiert den erhaltenen Feststoff aus einem Chloroform/Pentan-Gemisch (1:3) um. Das bei der Reaktion entstehende Mesityl-isothiocyanat bleibt in Lösung und kann mit dem Lösungsmittelgemisch abpipetiert werden.

5.11.1 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (114a)



Ansatz:	0.76 g (3.0 mmol)	5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3 thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79a**)
	0.48 g (3.0 mmol)	Mesitylnitriloxid (**113**)

Ausbeute: 0.60 g (2.4 mmol; 79 %) als farblose Kristalle

Reakt.-Bed.: 2h / RT

Schmelzpunkt: 153-156 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}ClN_3O$ Molmasse : 251.69 g / mol

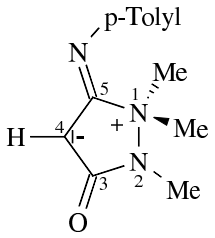
Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	57.27	5.61	16.70
gefund.	56.73	5.69	16.31

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.19	s, 3H, N(2)($C\underline{H}_3$)
	3.37	s, 6H, N(1)($C\underline{H}_3$)$_2$
	4.38	s, 1H, C(4)-$\underline{H}$
	6.93. 7.20	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-$\underline{H}$, $^3J_{H,H}$ = 8.8 Hz
^{13}C -NMR	26.94	q, N(2)($\underline{C}H_3$), $^1J_{C,H}$ = 139.9 Hz
	50.86	q, N(1)($\underline{C}H_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.1 Hz
	64.22	d, $\underline{C}$(4)-Ringatom, $^1J_{C,H}$ = 181.0 Hz
	123.30, 128.94	2d, *o/m*-$\underline{C}$ des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 159.5 Hz bzw. $^1J_{C,H}$ = 163.7 Hz
	126.84, 146.91	2s, *ipso*-$\underline{C}$ des Arylkerns
	166.59	s, $\underline{C}$(5)
	171.10	s, $\underline{C}$(3)
IR (KBr)	3033 (w), 1892 (w), 1701 (s), 1614 (vs, sh), 1574 (vs), 1485 (vs), 1411 (vs), 1329 (s), 1252 (s), 1206 (s), 1096 (s), 1004 (m), 833 (vs), 745 (s)	

5.11.2 5-(p-Tolyl)-imino-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (114c)



Ansatz: 0.23 g (1.0 mmol) 5-[(p-Tolyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79c**)

0.16 g (1.0 mmol) Mesitylnitriloxid (**113**)

Ausbeute: 0.14 g (0.6 mmol; 62 %) als farblose Kristalle

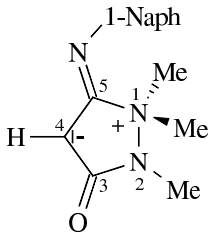
Reakt.-Bed.: 5h / 80 °C

Summenformel: $C_{13}H_{17}N_3O$ Molmasse : 231.30 g / mol

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	2.28	s, 3H, C_6H_4-C<u>H</u>$_3$(p)
	3.18	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)
	3.36	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	4.39	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	6.93, 7.07	AA'BB'-System, 4H, *o/m*-<u>H</u>, $^3J_{H,H}$ = 8.4 Hz
^{13}C -NMR	20.80	q, C_6H_4-p-<u>C</u>H$_3$, $^1J_{C,H}$ = 126.2 Hz
	26.99	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 139.4 Hz
	50.63	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 145.2 Hz
	63.36	d, <u>C</u>(4)-Ringatom, $^1J_{C,H}$ = 180.3 Hz
	121.92, 129.56	2d, *o/m*-<u>C</u> des Arylkerns, $^1J_{C,H}$ = 158.1 Hz bzw. $^1J_{C,H}$ = 156.7 Hz
	131.71, 145.38	2s, *ipso*-<u>C</u> des Arylkerns
	166.34	s, <u>C</u>(5)
	171.30	s, <u>C</u>(3)
IR (KBr)	3034 (w), 1703 (m), 1621 (vs), 1572 (vs), 1485 (vs), 1412 (s), 1330 (s), 1253 (s), 1208 (s), 1121 (m), 1082 (s), 888 (s), 833 (s), 745 (s), 668 (m)	

5.11.3 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (108e)



Ansatz: 0.57 g (2.0 mmol) 5-[(1-Naphthyl)-imino]-3-thioxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**79e**)

0.32 g (2.0 mmol) Mesitylnitriloxid (**113**)

Ausbeute: 0.36 g (1.4 mmol ; 71 %) , als blaßgelbe Kristalle

Reakt.-Bed.: 2h / 80 °C

Schmelzpunkt: 147 °C

Summenformel: $C_{16}H_{17}N_3O$ Molmasse : 267.33 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	71.89	6.41	15.72
gefund.	68.73	6.35	14.16

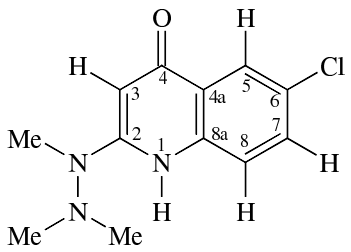
Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR	3.20	s, 3H, N(2)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	3.48	s, 6H, N(1)(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	4.48	s, 1H, C(4)-<u>H</u>
	7.10	d, 1H, Naphthylsystem ,$^3J_{H,H}$ = 7.4 Hz
	7.37-7.48	m, 4H, Naphthylsystem
	7.78	d, 1H, Naphthylsystem ,$^3J_{H,H}$ = 7.6 Hz
	8.26	d, 1H, Naphthylsystem ,$^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz
^{13}C -NMR	26.97	q, N(2)(<u>C</u>H$_3$), $^1J_{C,H}$ = 139.4 Hz
	50.97	q, N(1)(<u>C</u>H$_3$)$_2$, $^1J_{C,H}$ = 144.9 Hz
	64.42	d, <u>C</u>(4), $^1J_{C,H}$ = 181.8 Hz
	1-Naphthylsystem:	10 Signale von 114.71-144.27 ppm
	166.20	s, <u>C</u>(5)
	171.31	s, <u>C</u>(3)

IR (KBr) 2954 (m), 2109 (m), 1691 (s), 1626 (vs), 1560 (vs), 1499 (s), 1455 (s), 1393 (s), 1264 (s), 1117 (m), 1037 (m), 1014 (m), 888 (m), 776 (m), 743 (m), 683 (m), 620 (m)

5.12 Thermische Isomerisierung des 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-pyrazolidinium-4-ids 97

Man löst 0.6 g des Betains **114a** in 10 ml abs. Toluol und siedet die Lösung 5 h unter Rückfluß. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Vakuum. Man erhält ein farblosen kristallinenFeststoff.



Ansatz: 0.60 g (2.4 mmol) 5-[(p-Chlorphenyl)-imino]-3-oxo-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-id (**114a**)

Ausbeute: 0.52 g (2.1 mmol; 87 %) als farblose Kristalle

Schmelzpunkt: 230 °C

Summenformel: $C_{12}H_{14}ClN_3O$ Molmasse : 251.69 g / mol

Elementaranalyse:

	C	**H**	**N**
berech.	57.27	5.61	16.70
gefund.	47.75	4.86	13.09

Spektroskopische Daten :

^{1}H -NMR (CD_3OD)	2.64	s, 6H, N'($C\underline{H}_3$)$_2$
	3.06	s, 3H, N($C\underline{H}_3$)
	4.66	s,br, 1H, N(1)-$\underline{H}$
	5.64	s, 1H, C(3)-$\underline{H}$
	7.56	d, 1H, C(5)-$\underline{H}$, $^{3}J_{H,H}$ = 9.12 Hz
	7.72	d, 1H, C(7)-$\underline{H}$, $^{3}J_{H,H}$ = 8.77 Hz
	8.08	d, 1H, C(8)-$\underline{H}$, $^{3}J_{H,H}$ = 2.10 Hz
^{13}C -NMR (CD_3OD)	26.54	q, N($\underline{C}H_3$), $^{1}J_{C,H}$ = 139.3 Hz
	42.67	q, N'($\underline{C}H_3$)$_2$, $^{1}J_{C,H}$ = 135.7 Hz
	89.73	d, $\underline{C}$(3), $^{1}J_{C,H}$ = 163.4 Hz
	120.46	d, $\underline{C}$(8), $^{1}J_{C,H}$ = 166.6 Hz
	125.08	s, $\underline{C}$(6)
	125.16	d, $\underline{C}$(5), $^{1}J_{C,H}$ = 167.4 Hz
	129.74	s, $\underline{C}$(10)
	132.78	d, $\underline{C}$(7), $^{1}J_{C,H}$ = 167.7 Hz
	138.52	s, $\underline{C}$(9)
	155.81	s, $\underline{C}$(2)
	177.83	s, $\underline{C}$(4)
IR (KBr)	3066 (s, br), 2953 (m), 1621 (vs), 1576 (vs), 1491 (s), 1460 (s), 1374 (m), 1331 (w), 1286 (s), 1232 (m), 1172 (w), 1152 (s)	

5.13 Kristallstruktur-Daten des 3,5-Dioxo-4-phenyl-1,1,2-trimethyl-pyrazolidinium-4-ids 70a

Ortep-Plot: siehe Abbildung 3 (S. 31), Diffraktometer STOE-IPDS. Strukturauflösung: direkte Methoden [154]und Strukturverfeinerung nach [155].

Summenformel: $C_{12}H_{14}N_2O_2$; Molmasse: 218.25; Temperatur: 293 K; Wellenlänge: 71.073 pm; Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: $P2_12_12_1$; Zelldimensionen: a = 1025.4 pm, α = 90°, b = 1155.4 pm, β = 90°, c = 984 pm, γ = 90°; Zellvolumen: 116.58 nm^3; Formeleinheit pro Zelle Z: 4; berechnete Dichte: 1.244 Mg/m^3; Absorptionskoeffizient: 0.086 mm^{-1}; F(000): 464; Kristallgröße: 0.3 x 0.2 x 0.2 mm; θ-Breich: 2.66-26.03 °; Indexbereich: $-12 \le h \le 12$, $-14 \le k \le 14$, $-12 \le l \le 12$; Anzahl der gemessenen Reflexe: 8778; unabhängige Reflexe: 2293 (R_{int} = 0.0573); Strukturverfeinerung: Vollmatrix least-squares on F^2; Goodness-of-fit: 1.283; endgültige R-Werte: R1 = 0.0539, wR2 = 0.1496; R-Gesamtwerte: R1 = 0.0659, wR2 = 0.1577; größtes Maximum und Minimum: 24.3 und -18.2 e/pm^3.

Bindungslängen [pm]

C(1)-C(2)	138.8 (4)	C(1)-C(3)	142.0 (4)
C(1)-C(11)	147.2 (3)	C(11)-C(12)	139.4 (4)
C(11)-C(16)	139.6 (4)	O(1)-C(2)	121.6 (3)
C(2)-N(2)	156.9 (4)	O(2)-C(3)	123.3 (4)
C(12)-C(13)	138.0 (4)	C(16)-C(15)	137.7 (4)
C(3)-N(1)	143.4 (4)	C(15)-C(14)	136.7 (4)
C(14)-C(13)	137.3 (5)	N(1)-N(2)	139.4 (5)
N(1)-C(22')	141.9 (10)	N(1)-C(31)	145.2 (6)
N(1)-C(21')	167.3 (10)	N(2)-C(21)	145.1 (6)
N(2)-C(22)	149.0 (5)	N(2)-C(31')	160.6 (10)

Bindungsabstände [°]

C(2)-C(1)-C(3)	110.8 (2)	C(2)-C(1)-C(11)	125.1 (2)
C(3)-C(1)-C(11)	124.2 (2)	C(12)-C(11)-C(16)	117.6 (2)
C(12)-C(11)-C(1)	121.0 (2)	C(16)-C(11)-C(1)	121.4 (2)
O(1)-C(2)-C(1)	136.7 (2)	O(1)-C(2)-N(2)	118.2 (2)
C(1)-C(2)-N(2)	105.0 (2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7 (3)
C(15)-C(16)-C(11)	120.7 (2)	O(2)-C(3)-C(1)	132.5 (3)
O(2)-C(3)-N(2)	118.8 (3)	C(1)-C(3)-N(1)	108.7 (3)
C(14)-C(15)-C(16)	121.0 (3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.3 (3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7 (3)	N(2)-N(1)-C(22')	98.2 (8)
N(2)-N(1)-C(3)	109.2 (2)	C(22')-N(1)-C(3)	130.3 (6)
N(2)-N(1)-C(31)	132.8 (4)	C(3)-N(1)-C(31)	117.5 (4)
N(2)-N(1)-C(21')	89.8 (5)	C(22')-N(1)-C(21')	104.0 (10)
C(3)-N(1)-C(21')	116.3 (5)	N(2)-N(1)-C(21)	103.9 (4)
N(1)-N(2)-C(22)	106.5 (3)	C(21)-N(2)-C(22)	116.3 (4)
N(1)-N(2)-C(2)	106.2 (2)	C(21)-N(2)-C(2)	111.4 (3)
C(22)-N(2)-C(3)	111.5 (3)	N(1)-N(2)-C(31')	143.6 (5)
C(2)-N(2)-C(31')	109.8 (5)		

6 Literaturverzeichnis

1) J. Ficini, *Tetrahedron*, **32**, 1449 (1967)

2) E. H. Zaug, L. R. Swett, G. R. Stone, *J. Org. Chem.*, **23**, 1389 (1958)

3) V. Wolf, F. Kowitz, *Liebigs Ann. Chem.*, **638**, 33 (1960)

4) H.G. Viehe in *„Chemistry of Acetylenes“*, 861ff., H.G.Viehe (Hrsg.), Marcel Dekker, New York (1969)

5) J. Collard-Motte, Z. Janzousek, *Top. Curr. Chem:*, **130**, 898 (1985)

6) G. Himbert in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **E15/3**, Thieme, Stuttgart (1993)

7) J. U. Piper, M. B. Allard, V. Lee, *Abstracts,* **162nd**, *Nat.Meet. Am. Chem. Soc.*, ORGN 103.Washington, D.C. (1971)

8) J. Ficini, J. Pouliquen, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 1139

9) J. U. Piper, M. B. Allard, M. Faye, L. Hamel, V. Chow, *J. Org. Chem.*, **42**, 4261 (1977)

10) M. E. Kuehne,P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.*, **33**, 4406 (1968)

11) M. E. Kuehne,H. Linde, *J. Org. Chem.*, **37**, 1846 (1972)

12) A. Bouvy, Z. Janzousek, H. G. Viehe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **94**, 869 (1985)

13) E. Schaumann, J Lindstaedt, W.-R. Förster, *Chem. Ber.*, **116**, 509 (1983)

14) B. Wetzel, Dissertation Universität München (1970)

15) H.-G. Bäuch, Dissertation Universität Hamburg (1980)

16) A. Dondoni, L. Kniezo, A. Medici, *J. Org. Chem.*, **47 (20)**, 3994 (1982)

17) H. de Croutte, Z. Janzousek, I. Pongo, R. Merényi, H. G. Viehe, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, 745 (1990)

18) A. Löffler, G. Himbert, *Synthesis*, **1994**, 383

19) A. Löffler, Dissertation Universität Kaiserslautern (1992)

20) H. Naßhan, Dissertation Universität Kaiserslautern (1994)

21) O. Gerulat, Diplomarbeit Universität Kaiserslautern (1993)

22) G. Himbert, O. Gerulat, H. Naßhan, *Synthesis*, **1997**, 293

23) O. Gerulat, Dissertation Universität Kaiserslautern (1997)

24) S. Nakanishi, K. Butler, *Org. Prep. and proc. int.*, **7,** 155 (1975)

25) Ch. Pfizer and Co (Erf. K. Butler), *Union of South Africa Pat*., 6900059 (1969)

26) Th. Kappe, W. Golser, W. Stadelbauer,
Chem. Ber., **109** (7), 2173-2178 (1978)

27) K. T. Potts, W. R. Kuehnling, *J. Org. Chem.*, **49**, 3673-3674 (1984)

28) K. T. Potts, R. Ehlinger, S. Kanemasa, *J. Org. Chem.*, **45**, 2474-2479 (1980)

29) W. Friedrichsen, A. Böttcher, T. Debardemaker,
Heterocycles, **20** (7), 1271-1274 (1983)

30) H. Gotthardt, C. Flosbach, *Chem. Ber.*, **121**, 951-960(1988)

31) S. Burner, R. Canesso, U. Widmer, *Heterocycles*, **37** (1), 239-243 (1994)

32) G. Zvilichovsky, M. David , *Heterocycles.*, **26** (4), 961 (1987)

33) G. Zvilichovsky, *J. Heterocyclic Chem.*, **24**, 465 (1987)

34) G. Zvilichovsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1988**, 2015

35) G. Zvilichovsky, *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 1307 (1988)

36) G. Zvilichovsky, V. Gurvich, S. Cohen;
a) *J. Chem. Research (S)*, **1994**, 335 ;
b) *J. Chem. Research (M)*, **1994**, 1801-1812

37) G. Zvilichovsky, V. Gurvich, *J. Heterocyclic Chem*, **31**, 1267 (1994)

38) K. T. Potts, S. Kanemasa, G. Zvilichovsky;
J. Am. Chem. Soc., **102**, 3971 (1980)

39) W. Friedrichsen, *Z. Naturforsch.*, **35b**, 1002-1008 (1980)

40) G. Zvilichovsky, M. David, *J. Org. Chem.*, **47**(2), 295 (1982)

41) G. Zvilichovsky, M. David ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1983**, 2015

42) K. T. Potts, P. Murphy; *J. Chem. Soc.*(*Chem. Commun.*), **1986**, 144

43) K. T. Potts, P. Murphy, W. R. Kuehnling; *J. Org. Chem.*, **53**, S.2889 (1988)

44) K. T. Potts, P. Murphy, M. R. DeLuca, W. R. Kuehnling;
J. Org. Chem., **53**, 2898 (1988)

45) G. Zvilichovsky; *J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 1301 (1988)

46) H. Hagemann, *Angew. Chem.*, **89**, 789-796 (1977)

47) A. Kamal, *Heterocycles*, **31**(7), 1377-1391 (1990)

48) V. I. Gorbatenko, L. F. Lur'e, *Synthesis*, **1980**, 112

49) W. Friedrichsen, A. Böttcher, T. Debardemaker, *Heterocycles*, **20**, 23 (1983)

50) W. Friedrichsen, A. Böttcher, T. Debardemaker, J. G. Radziszewki, *Chem. Ber.*, **121**, 895-907 (1988)

51) G. Himbert, O. Gerulat, U. Bergsträßer, *Synlett*, **1995**, 835-836

52) E. Pierron, Diplomarbeit Universität Kaiserslautern (1996)

53) R. Kitamura, *J. of Pharmac. Soc. of Japan*, **54**, 1 (1934)

54) L. Vaino, A. Schinuer, *Chem. Ber.*, **47**, 699 (1914)

55) H. Singh, P. Singh, N. Malhotra, *Synth. Comm.*, **10**(8), 591 (1980)

56) D. H. R. Barton, S. V. Ley, C. A. Meerholz, *J. Chem. Soc.* (*Chem. Comm.*), **1979**, 755

57) D. H. R. Barton, S. V. Ley, C. A. Meerholz, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1785 (1980)

58) J. E. Gano, S. Atik, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4635 (1979)

59) R. Rajee, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5127 (1978)

60) M. Mikolajczyk, J. Liczak, *J. Org. Chem.*, **43**(11), 2132 (1978)

61) M. T. M. El-Wassimy, K. A. Jorgensen, *Tetrahedron*, **39**(10), 1729 (1983)

62) K. S. Kochhar, D. A. Cottrell, H. W. Pinnick, *Tetrahedron Lett.*, **24**(13), 1323 (1983)

63) G. A. Olah, M. Arvanaghi, L. Ohannesian, G. K. S. Prakash, *Synthesis*, **1984**, 785

64) N. Narasimhamurthy, A.G. Samuelson, *Tetrahedron Lett.*, **27**(33),3911 (1986)

65) N.J. Cussans, S. V. Ley, D.H.R. Barton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1980**, 1650

66) S. Chalais, A. Cornelis, P. Laslo, A. Marthy, *Tetrahedron Lett.*, **26**(19), 2327 (1985)

67) M.J. Kalm, *J. Org. Chem.*, **26**, 2925 (1961)

68) H. Singh, P. Singh, N. Malhotra, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1981**, 2647

69) R. Masuda, M. Hojo, T. Ichi, S. Sasano, T. Kobayashi, C. Kuroda, *Tetrahedron Lett.*, **32**(9), 1195 (1991)

70) K. A. Jorgensen, A.-B. A. G. Ghattas, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron*, **38**(9), 1163 (1982)

71) K. A. Jorgensen, M. T. M. El-Wassimy, S.-O. Lawesson,
Tetrahedron, **39**(3), 469 (1983)

72) L. Henry, *Ann. Chem. Pharm.*, **152**, 148 (1869)

73) J. Wislicenus, *Z. Chem.*, 324 (1869)

74) A. T. Coscia, S. C. Dickermann , *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 3098

75) D. Dhif, J.-P. Galy, J. Barbe , *Heterocycles*, **31**(6), 1059 (1990)

76) R. R. Smolders, J. Hannise, R. Coomans, V. Proietto, N. Voglet, A.Waefelear,
Synthesis, **1982**, 493

77) A. Schönberg, M. M. Sidky, G. Aziz,
J. Am. Chem. Soc., **1954**, 5115

78) F. Eiden, *Arch. der Pharm.*, **292**(64), 153 (1959)

79) S. Oae, A. Nakanishi, N. Tsujimoto, *Chem. Ind.*, 575 (1972)

80) F. M. Dean, J. Goodchild, A. W. Hill, *J. Chem. Soc. (C)*, 2192 (1969)

81) F.M. Dean, J. Goodchild, A. W. Hill, *J. Chem. Soc. (C)*, 12 (1969)

82) H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Withehouse, T. H. Chao,
J. Am. Chem. Soc., **78**, 5018 (1956)

83) B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson,
Bull. Soc. Chim. Belg., **87**, 223 (1978)

84) M. P. Cava, M. I. Levinson, *Tetrahedron*, **41**(22), 5061 (1985)

85) R. Shabana, S. Scheibye, C. Roemming, S.-O. Lawesson,
Tetrahedron, **38**(7), 993 (1982)

86) S. Scheibye, S.-O. Lawesson, C. Romming
Acta Chem. Scand, **B35**, 239 (1981)

87) S. Scheibye, J. Kristensen, S.-O. Lawesson; *Tetrahedron*, **35**, 1339 (1979)

88) L. Engman, M.-P. Cava; *J. Org. Chem.*, **46**(21), 4194 (1981)

89) G. L'Abbe, J. Flemal, J. P. Declerq, G. Germain, M. Van Meerssche;
Bull. Soc. Chim. Belg., **88**(9), 737 (1979)

90) K. Clausen, M. Thorsen, S.-O. Lawesson; *Tetrahedron*, **37**(21), 3635 (1981)

91) K. Clausen, S.-O. Lawesson; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **88**(5), 305 (1979)

92) J. B. Jepson, A. Lawson, V. D. Lawton; *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1791

93) B. S. Pedersen, S.-O. Lawesson; *Tetrahedron*, **35**(20), 2433 (1979)

94) A. A. El- Barbary; K. Clausen, S.-O. Lawesson;
Tetrahedron, **36**, 3309 (1980)

95) B. S. Pedersen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson,
Bull. Soc. Chim. Belg., **87**, 229 (1978)

96) S. Raucher, P. Kein; *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4061 (1980)

97) A. A. El-Barbary, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, H. Fritz;
Acta Chem. Scand., **B 34,** 597 (1980)

98) G. Lajoie, F. Lépine, L. Maziak, B. Belleau;
Tetrahedron Lett., **24**(36)**,** 3815 (1983)

99) J. W. Scheeren, P. H. J.Ooms, R. J. F. Nivard; *Synthesis*, **1973,** 149

100) D. Brillon, *Synth. Comm.*, **20**(19), 3085 (1990)

101) B. Dash, E. K. Dora, C. S. Panda, *Heterocycles*, **19**(11), 2093 (1982)

102) O. P. Goel, U. Krolls, *Synthesis*, **1987**, 162

103) G. Zvilichovsky; *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 2351

104) L. Nordkov-Lauritzen, H.-B. Bürgi, P. Hofmann, H. R. Schmidt,
Helv. Chim. Acta, **68**, 76 (1985)

105) P. Chakrabarti, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1555 (1982)

106) F: H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor,
J. Chem. Soc. Perkin Trans II., **1987**, Supl. 1-15

107) W. Lwowski, R. A. de Mauriac, R. A. Murray, L. Lünow,
Tetrahedron Lett., **5**, 425 (1971)

108) W. Lwowski, W. J. S. Lockley, *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4263 (1974)

109) W. Friedrichsen, A. Böttcher, T. Debaerdemaeker,
Heterocycles, **20**(5), 845 (1983)

110) G. Himbert, O. Gerulat, S. Matheis, U. Bergsträßer,
Tetrahedron Lett., **39**, S.6671 (1998)

111) J. E. Moussounga, J. Bouquant, J. Chuche,
Bull. Soc. Chim. Fr., **132**, 249 (1995)

112) R. Askani, T. Andermann, K. M. Müller, *Chem. Ber.*, **125**, 1927 (1992)

113) J. P. Gibert, R. Jacquier, C. Petrus, *J. Heterocyclic Chem.*, **13**, 1173 (1976)

114) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)

115) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie,* 256; Verlag Chemie, Weinheim (1974)

116) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1983)

117) M. J. Taylor, D. J. Calvert, C. M. Hobbis,
Magn. Resonance in org. Chem., **26**, 619 (1988)

118) A. Dondoni, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2397 (1967)

119) A. Maquestiau, Y. van Haverbeke, J. T. Vanovervelt,
Bull. Soc. Chim. Belg., **86**(12), 961 (1977)

120) C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *Can. J. Chem.*, **61**; 1197 (1983)

121) M. Regitz , J. Falbe (Hrsg),
Römpp Chemie Lexikon, 2753, Thieme Verlag Stuttgart (1992)

122) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 31-46, 55-62, 216, Teubner Verlag Stuttgart (1990)

123) K. Nützel in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **13/2a**, S.46-527, Thieme, Stuttgart (1973)

124) R. W. Alder, *Chem. Ind.*, **1973**, 983 (London)

125) R. D. Howell, J. D. Mc Cown, *Chem. Rev.*, **77**, 69 (1977)

126) P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis*, **1982**, 85

127) D. M. W. van der Har, D. van der Mer,
Chem. Ind., **1976**, 782 (London)
Chem. Br., **12**, 362 (1976)

128) H. Meerwein in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **6/3**, S.325-365, Thieme, Stuttgart (1965)

129) H. Perst, *Oxonium ions in organic chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim (1971)

130) G. A. Olah, P. von R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Bd. **5**, 1961, Wiley (1976)

131) R. Gompper, W. Elser, *Liebigs Ann. Chem.*, **725**, 64 (1969)

132) W. Walter, C. O. Meese, *Chem. Ber.*, **109**, 947 (1976)

133) K. T. Potts, J. Baum, S. K. Lara, E. Houghton,
J. Org. Chem., **41**(5), 813 (1976)

134) S. F. Chen, R. P. Panzica, *J. Org. Chem.*, **46**, 2467 (1981)

135) X. P. Popp, *Archiv d. Pharm. (Weinheim)*, **327**, 385 (1994)

136) Ch. Grundmann, M. J. Dean, *Angew. Chem.*, **76**, 682 (1964)

137) Ch. Grundmann, M. J. Dean, *J. Org. Chem.*, **1965**, 2809

138) Ch. Grundmann in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **10/3**, 837-871, Thieme, Stuttgart (1965)

139) Ch. Grundmann in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **E5/2**, 1585ff., Thieme, Stuttgart (1985)

140) Ch. Grundmann, *Synthesis*, **1970**, S.344

141) K. B. G. Torsell, *Nitriloxides, nitrones and nitronates in org. synthesis*, VCH-Verlag Weinheim (1988), 55ff.

142) R. Huisgen, *Angew. Chem.*, **75**, 604 ff, 742 (1963)

143) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, **41**, 403 (1976)

144) R. Huisgen, W. Mack, E. Anneser, *Angew. Chem.*, **73**, 656 (1961)

145) A. Battaglia, A. Dondoni, G. Mazzanti, *Synthesis*, **1971**, 378

146) L. Kniezo, P. Kristian, A. Dondoni, P. Pedrini, G. D. Andreetti, F. Ugozzoli, *J. Chem. Research*, **1986**, (S) 40-41
J. Chem. Research, **1986**, (M) 0537-0578

147) C. Homberg, *Liebigs Ann. Chem.*¸**1981**, 784

148) J. H. Hall, M. R. Gisler , *J. Org. Chem.*, **42**, 1133 (1977)

149) B. Zeeh, H. Metzger in Houben-Weyl *„Methoden der Org. Chemie“*, Bd. **10/1**, 1098, Thieme, Stuttgart (1971)

150) R. F. Smith, A. C. Bates, A. J.Basttisti, P. G. Byrnes, C. T. Mroz, T. J. Smearing, F. X. Albrecht, *J. Org. Chem.*, **33**, S.851 (1968)

151) J. B. Class, J. G. Aston, T. S. Oakwood,
J. Am. Chem. Soc., **75**, 2937 (1953)

152) K. H. König, B. Zeeh, *Chem. Ber.*, **103**, 2052 (1970)

153) K. C. Liu, B. R. Shelton, R. K. Howe, *J. Org. Chem.*, **45**, 3916 (1980)

154) G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen (1986)

155) G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen (1993)

Dank

Mein Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders erwähnen möchte ich:

- Herrn Dr. O. Gerulat für die gute Zusammenarbeit im Labor und die freundliche Hilfe bei anfänglichen präperativen Schwierigkeiten.
- Den Herren Dr. N. Padeken, Dr. M. Müller, Priv.-Doz. Dr. T. Becker und meinem Onkel Herrn P. Küntzler für die sorgfältige Korrektur der vorliegenden Arbeit.
- Herrn Dr. U. Bergsträßer für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse.
- Frau M. Alester, Frau B. Burger und Frau T. Schaible für die Anfertigung der Elementaranalysen.
- Frau H. Ruzek, Frau Dr. K. Fröhlich, sowie Herrn Dr. O. Gerulat für die Messung zahlreicher NMR-Spektren.
- Den Herren M. Rhedi, F. Rozario, A. Noll und F. Zimmer für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen des OC-II/2- Praktikums.
- Frau Dr. K. Fröhlich und den Herren Dr. T. Goerz, R. Milosavljevic und Dr. N. Padeken für die Zerstreuung in den Mittags-und Kaffeepausen, sowie für die nette Gesellschaft bei abendlichen Meßeinsätzen.
- Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.
- Herrn Prof. Dr. M. Regitz für die Übernahme des Koreferates.
- Herrn Dr. F.-G. Wittmer für die Hilfe bei der „elektronischen“ Publikation der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt:

Meiner Mutter und Annette für Ihr unerschöpfliches Verständnis und Ihre fortwährende Unterstützung während Studium und Promotion.
Meiner und Annettes Familie für ihr Wohlwollen und ihre Unterstützung.
Meinem Freund Niels und Karin, die mir die „Einsamkeit“ im Labor erträglicher gestaltet haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Steffen-Paul Matheis
Geburtsdatum:	27.11.1967
Geburtsort:	Pirmasens
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Marie-Magarete Matheis, geb. Majer
	Theodor Matheis

Schulbildung:

1974 - 1978	Mozart-Grundschule Rodalben
1978 - 1987	Immanuel Kant-Gymnasium Pirmasens
16.06.1987	Abitur

Studium:

Okt. 1988 - Aug. 1995	Studiengang Chemie-Diplom, Universität Kaiserslautern
Nov.1995 - Juni 1999	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Himbert, Universität Kaiserslautern